

# THÈSE

PRÉSENTÉE À

L'UNIVERSITÉ DE PAU  
ET DES PAYS DE L'ADOUR

École Doctorale Sciences Exactes et leurs Applications

Par

**Saphir VENET**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

Spécialisé

CHIMIE

---

Stockage du CO<sub>2</sub> et séparation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> par des matériaux de silice à  
porosité et fonctionnalité contrôlées :  
étude expérimentale et modélisation de dynamique moléculaire

---

Soutenue le 12 décembre 2018 devant la commission d'examen formée de :

Isabelle BEURROIES, Maître de conférence, Aix-Marseille Université	Examineur
Ross BROWN, Directeur de recherche, CNRS	Encadrant
Guillaume GALLIERO, Professeur des Universités, UPPA	Président du jury
Manuel M PIÑEIRO, Professeur des Universités, Vigo	Rapporteur
Thierry PIGOT, Professeur des Universités, UPPA	Co-directeur de thèse
Jean-Marc SIMON, Maître de Conférence, Université de Bourgogne	Rapporteur



# TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
ÉTAT DE L'ART	4
<b>I. LES GAZ À EFFET DE SERRE (GES) ET LE RÉCHAUFFEMENT CLIMATIQUE</b>	<b>7</b>
I.1. Définition.....	7
I.2. Activités humaines : un rôle perturbateur.....	8
<b>II. LES TECHNIQUES DE PIÉGEAGE DU CO<sub>2</sub> UTILISÉES EN INDUSTRIE.....</b>	<b>12</b>
II.1. Le piégeage post-combustion du CO <sub>2</sub> .....	14
II.2. Le piégeage pré-combustion du CO <sub>2</sub> .....	15
II.3. Le piégeage par oxycombustion du CO <sub>2</sub> .....	15
<b>III. CAPTAGE DU CO<sub>2</sub> EN POST-COMBUSTION.....</b>	<b>15</b>
III.1. Les adsorbants physiques.....	18
III.1.1. Les matériaux carbonés.....	18
III.1.2. Matériaux non carbonés.....	22
III.2. Les adsorbants chimiques.....	24
III.2.1. Les carbonates de métaux alcalins.....	25
III.2.2. Les carbonates de métaux alcalino-terreux.....	25
III.2.3. Les amines immobilisées sur un support.....	26
III.3. Matériaux à base de silice poreuse.....	29
<b>I. L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>32</b>
<b>II. LA DIFFUSION DU CO<sub>2</sub> SONDÉE PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.....</b>	<b>35</b>
<b>MATÉRIEL &amp; MÉTHODES</b>	<b>38</b>
<b>I. SYNTHÈSES DES MATÉRIAUX DE SILICE POREUSE.....</b>	<b>41</b>
I.1. Rappels sur la synthèse sol-gel.....	41
I.2. Synthèses de monolithes par voie sol-gel.....	43
<b>II. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX DE SILICE POREUSE.....</b>	<b>47</b>
II.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT).....	48
II.2. Porosimétrie.....	50
II.2.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	51
II.2.2. Méthodes de traitement des données.....	52
II.2.3. Post-traitement des isothermes.....	53
II.2.4. Porosimétrie à l'azote.....	55
II.2.5. Porosimétrie à l'argon et au CO <sub>2</sub> .....	56
II.3. Spectroscopie Proche infra-rouge (PIR).....	56
II.3.1. Déconvolution des spectres.....	59

II.3.2. Suivi cinétique de réhydratation des matériaux.....	60
II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	61
II.5. Spectroscopie de fluorescence.....	62
II.5.1. Étude préliminaire en solution.....	62
II.5.2. Étude du monolithe.....	62
II.6. Microscopie de fluorescence.....	63
II.6.1. Les principaux types de microscopie.....	64
II.6.2. Acquisition des données.....	65
II.7. Isothermes d'adsorption des gaz sous pression.....	66
II.7.1. Gaz purs.....	66
II.7.2. Mélanges CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	72
<b>III. GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES DE SIMULATION MOLÉCULAIRE....</b>	<b>73</b>
III.1. La simulation moléculaire.....	74
III.1.1. La physique statistique.....	74
III.2. L'exploration de l'espace des phases.....	76
III.3. La méthode de Monte-Carlo.....	77
III.3.1. Les ensembles statistiques.....	77
III.3.2. Les isothermes d'adsorption.....	77
III.4. La dynamique moléculaire.....	78
III.4.1. L'algorithme de Verlet.....	78
III.4.2. Les potentiels d'interactions : champ de force.....	79
III.4.3. Approximations et notions associées à la dynamique moléculaire.....	83
III.5. Détails computationnels.....	86
III.6. Systèmes modélisés.....	89
III.7. Procédure d'exploitation des résultats.....	89

## RÉSULTATS

91

### I. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE APPROFONDIE DU MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE

<b>S1.....</b>	<b>93</b>
I.1. Caractérisation.....	93
I.1.1. Spectroscopie infra-rouge (DRIFT) : nature chimique du matériau.....	93
I.1.2. Analyse thermogravimétrique : eau, hydroxyles et précurseur.....	96
I.1.3. Proche infra-rouge : eau libre et eau liée.....	99
I.1.4. Porosimétrie : structure du matériau.....	101
I.1.5. Etude de l'accessibilité de la porosité par microscopie de fluorescence.....	103
I.1.6. Etude de la diffusion du CO <sub>2</sub> dans les monolithes.....	104
I.1.7. Étude corrélée.....	109
I.1.8. Étude de la reprise en eau du matériau par PIR.....	110
I.2. Isothermes d'adsorption.....	112
I.2.1. Isothermes d'adsorption du CO <sub>2</sub> pur et CH <sub>4</sub> pur.....	113
I.2.2. Isothermes d'adsorption des mélanges.....	116
<b>II. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES MATÉRIAUX MODIFIÉS.....</b>	<b>120</b>
II.1. Caractérisation.....	120
II.1.1. Spectroscopie infra-rouge (DRIFT) : nature chimique du matériau.....	120
II.1.2. Analyse thermogravimétrique : eau, hydroxyles et précurseur.....	123
II.1.3. Proche infra-rouge : eau libre et eau liée.....	125
II.1.4. Porosimétrie : structure des matériaux.....	126
II.2. Isothermes d'adsorption.....	127

II.2.1. Isothermes d'adsorption des gaz purs.....	127
<b>III. APPROCHE THÉORIQUE.....</b>	<b>129</b>
III.1. Surface de cristobalite hydroxylée.....	130
III.1.1. Adsorption des composés purs.....	131
III.1.2. Adsorption des mélanges de gaz CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	139
III.1. Surface de cristobalite partiellement méthylée.....	142
III.1.1. Étude comparative entre surface méthylée et hydroxylée.....	142
III.1.2. Étude de l'influence du taux de méthylation.....	145
<b>CONCLUSION GÉNÉRALE &amp; PERSPECTIVES</b>	<b>149</b>
<b>BIBLIOGRAPHIE</b>	<b>153</b>
Index des figures.....	161
Index des tableaux.....	164

# Introduction générale

Le réchauffement climatique est une problématique mondiale et l'un des défis du XXI<sup>e</sup> siècle. L'effet de serre, à l'origine du réchauffement climatique, est causé par les gaz à effet de serre tels que le dioxyde de carbone, les oxydes d'azote, le méthane et la vapeur d'eau. En mai 2013, des organisations environnementales mondiales ont déclaré qu'un seuil critique de concentration de dioxyde de carbone de 400 ppm avait été atteint. Il est alors entré dans la majeure partie des consciences qu'il était nécessaire de prendre des mesures importantes concernant les émissions de gaz à effet de serre et plus particulièrement, celles de dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>). Les combustibles fossiles sont la principale réponse à la demande mondiale d'énergie primaire et malgré des avancées dans le domaine des énergies renouvelables, le resteront encore pour quelques décennies. Cependant, ces combustibles sont à l'origine d'une grande majorité des émissions de gaz à effet de serre.

La technologie de capture et de stockage du CO<sub>2</sub> (Carbon Capture and Storage CCS) suscite un intérêt grandissant pour réduire cette quantité de CO<sub>2</sub>, en hausse constante, libérée dans l'atmosphère. La capture du CO<sub>2</sub> est la technologie de base et représente entre 70 et 80 % du coût des technologies du CCS. Différentes catégories de capture du CO<sub>2</sub> peuvent être distinguées : la capture post-combustion, pré-combustion et oxycombustion. Parmi ceux-ci, les procédés de capture du CO<sub>2</sub> après combustion sont considérés comme « verts » et économiques et pouvant être ajoutées à n'importe quelle installation existante. Parmi les principales sources d'émissions de CO<sub>2</sub>, le transport routier représente environ 25 % des émissions de CO<sub>2</sub>, et les productions industrielles représentent 26 % des émissions totales. Ainsi, les émissions de CO<sub>2</sub> provenant de sources fixes et mobiles doivent être considérablement réduites par le biais de procédés de capture post-combustion.

Par conséquent, il est nécessaire de développer de nouveaux matériaux adsorbants, les plus efficaces possibles pour obtenir des systèmes économiques pour la capture du CO<sub>2</sub> en post-combustion. Des recherches ont lieu dans le monde entier pour relever les problématiques techniques, tels que l'amélioration de l'efficacité et de la sélectivité (adsorption préférentielle du CO<sub>2</sub> dans un mélange gazeux) et la réduction des coûts de capture du dioxyde de carbone.

De nombreux adsorbants ont été étudiés, modifiés, améliorés, tels que des composés non carbonés (zéolithes, silice, MOFs...) et carbonés (charbons actifs, carbones poreux ordonnés, fibres de charbon actif...).

Dans le cadre de ce travail, nous avons voulu explorer les potentialités de stockage de CO<sub>2</sub> par des monolithes de silice amorphe et poreuse. Ces matériaux sont synthétisés au laboratoire depuis une dizaine d'années pour des applications sans lien avec la capture du CO<sub>2</sub> et plus particulièrement la photo-oxydation à l'interface gaz/solide. Ces matériaux incluant des photosensibilisateurs organiques se sont révélés être de bons producteurs d'oxygène singulet sous

irradiation et se sont avérés, lors d'expériences préliminaires d'adsorption du CO<sub>2</sub> plutôt prometteurs à la fois pour la capture du CO<sub>2</sub> et la séparation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. C'est ainsi qu'est né le projet d'étudier ces matériaux faciles à préparer pour des applications de capture du dioxyde de carbone. Ce travail se propose de mener deux approches complémentaires :

- une approche expérimentale permettant de :
  - caractériser le matériau synthétisé au laboratoire par une approche multi-technique,
  - déterminer et optimiser sa capacité d'adsorption et sa sélectivité au CO<sub>2</sub>,
- une approche théorique de dynamique moléculaire visant à :
  - construire un modèle reproduisant les tendances observées expérimentalement,
  - permettre de prédire l'influence de différents paramètres sur le matériau (hydrophilie, porosité...).

La première partie de ce manuscrit est un état de l'art où sont abordés une étude non exhaustive des systèmes de capture du CO<sub>2</sub> étudiés expérimentalement et par le biais de simulations numériques. Les synthèses, les méthodologies et les appareillage utilisés pour la caractérisation, l'étude de l'adsorption des gaz ou encore les méthodes utilisées pour traiter ces données ou créer le modèle numérique sont développés dans le second chapitre. Enfin, l'ensemble des résultats sont regroupés en dernière partie, s'intéressant tout d'abord au matériau dit « de référence » synthétisé au laboratoire depuis des années puis aux différents matériaux modifiés avant d'analyser l'ensemble des grandeurs d'adsorption obtenue par dynamique moléculaire.

# PARTIE 1.

## État de l'art

# TABLE DES MATIÈRES

## PARTIE 1. ETAT DE L'ART

Le CO <sub>2</sub> , un gaz à effet de serre: problématiques et solutions.....	6
<b>I. LES GAZ À EFFET DE SERRE (GES) ET LE RÉCHAUFFEMENT CLIMATIQUE</b>	<b>7</b>
.....	
I.1. Définition.....	7
I.2. Activités humaines : un rôle perturbateur.....	8
<b>II. LES TECHNIQUES DE PIÉGEAGE DU CO<sub>2</sub> UTILISÉES EN INDUSTRIE.....</b>	<b>12</b>
II.1. Le piégeage post-combustion du CO <sub>2</sub> .....	14
II.2. Le piégeage pré-combustion du CO <sub>2</sub> .....	15
II.3. Le piégeage par oxycombustion du CO <sub>2</sub> .....	15
<b>III. CAPTAGE DU CO<sub>2</sub> EN POST-COMBUSTION.....</b>	<b>15</b>
III.1. Les adsorbants physiques.....	18
<i>III.1.1. Les matériaux carbonés.....</i>	<i>18</i>
a) Les charbons actifs.....	18
b) Les charbons poreux ordonnés.....	20
c) Les fibres de carbone activées.....	21
d) Les graphènes.....	22
<i>III.1.2. Matériaux non carbonés.....</i>	<i>22</i>
a) Les zéolithes.....	22
b) Le MOFs.....	23
III.2. Les adsorbants chimiques.....	24
<i>III.2.1. Les carbonates de métaux alcalins.....</i>	<i>25</i>
<i>III.2.2. Les carbonates de métaux alcalino-terreux.....</i>	<i>25</i>
<i>III.2.3. Les amines immobilisées sur un support.....</i>	<i>26</i>
III.3. Matériaux à base de silice poreuse.....	29
Étude théorique de l'adsorption et de la diffusion du CO <sub>2</sub> dans divers matériaux.....	31
<b>I. L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU CO<sub>2</sub>.....</b>	<b>32</b>
<b>II. LA DIFFUSION DU CO<sub>2</sub> SONDÉE PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE.....</b>	<b>35</b>

# Chapitre 1.

Le CO<sub>2</sub>, un gaz à effet de serre: problématiques et solutions

## I. LES GAZ À EFFET DE SERRE (GES) ET LE RÉCHAUFFEMENT CLIMATIQUE

### I.1. Définition

Sur Terre l'atmosphère est majoritairement constituée de diazote (N<sub>2</sub>) et de dioxygène (O<sub>2</sub>), comme le montre le tableau 8 page suivante, qui répertorie les principales molécules gazeuses présentes dans l'atmosphère. On retrouve d'autres composés en faible quantité que l'on nomme « gaz traces » (< 1 % volumique), tels que le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) ou la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), qui ont la capacité particulière de « piéger » l'énergie solaire. Ils absorbent une fraction des rayonnements infra-rouges provenant du Soleil et réémis par la Terre comme le montre la figure 1. Ces gaz sont appelés gaz à effet de serre (GES) puisque leur accumulation provoque un « effet de serre » naturel augmentant la température moyenne terrestre estimée à -18 °C en l'absence de cette couche, à +15 °C. Ainsi, l'effet de serre est nécessaire à la vie sur Terre [1,2]

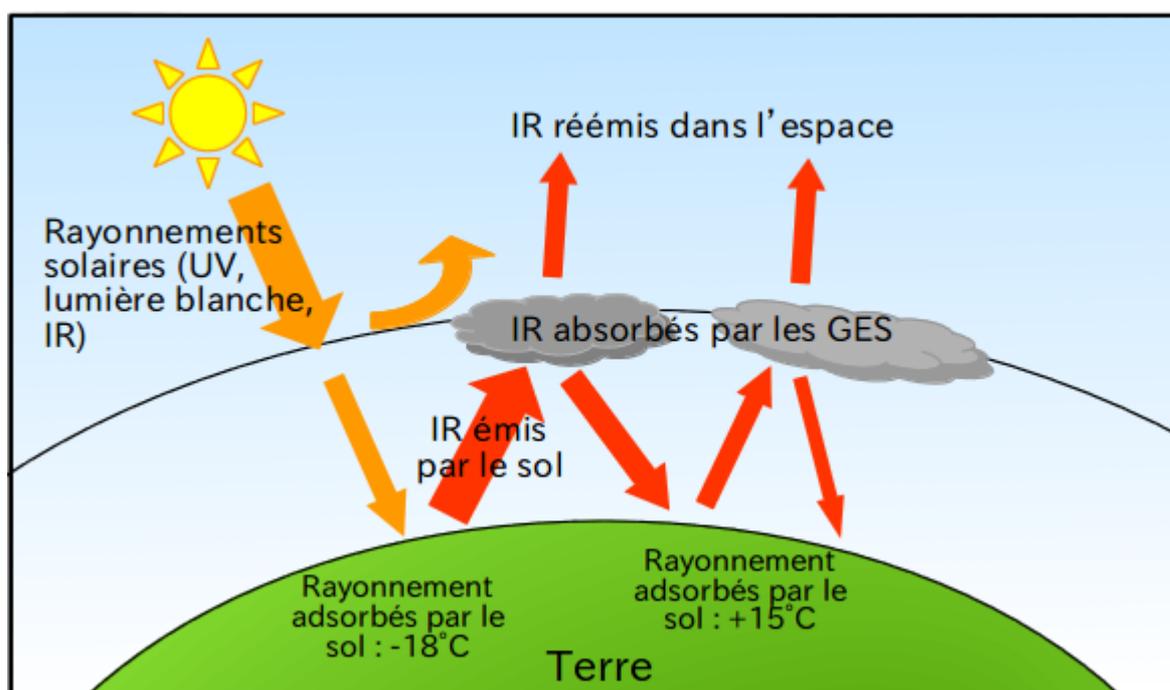


Figure 1: Rôle incontournable des gaz à effet de serre sur la température terrestre.  
Mécanisme de l'effet de serre et réchauffement climatique.

Les principaux gaz à effet de serre naturels sont :

- la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O), provenant de l'évaporation des mers, des lacs, des rivières et de la terre humide,
- le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>), issu des échanges entre l'océan et l'atmosphère ou encore de la respiration animale et végétale,
- le méthane (CH<sub>4</sub>), produit par les micro-organismes et la matière organique dans les zones anaérobies (zones humides ou au fond des océans),

- le protoxyde d'azote ou oxyde nitreux (N<sub>2</sub>O), venant des sols sous la végétation lors du cycle de transformation de l'azote,
- l'ozone (O<sub>3</sub>), issu de la réactivité photochimique des gaz atmosphériques.

A ces gaz naturels, s'ajoutent des gaz d'origine anthropique, identiques ou différents de ceux présents naturellement, augmentant alors leur concentration. Parmi ces gaz, on retrouve ceux cités précédemment mais également des gaz fluorés (hydrofluorocarbures (HFC), hydrocarbures perfluorés (PFC) ...). C'est l'accumulation de ces gaz dans l'atmosphère qui est devenue une problématique mondiale, leurs proportions dans l'air (sec) sont répertoriées dans le tableau 1. La température moyenne mondiale a augmenté de 0,74 °C au cours des 100 dernières années et devrait encore augmenter de 1,7 °C d'ici la fin du XXI<sup>e</sup> siècle [3,4].

Constituant	Formule	Proportion dans l'air sec
Vapeur d'eau	H <sub>2</sub> O	-
Azote	N <sub>2</sub>	78,084 %
Oxygène	O <sub>2</sub>	20,948 %
Argon	Ar	0,934 %
Dioxyde de carbone	CO <sub>2</sub>	400 ppmv
Néon	Ne	18,18 ppmv
Hélium	He	5,24 ppmv
Méthane	CH <sub>4</sub>	1,7 ppmv
Hydrogène	H <sub>2</sub>	550 ppbv
Oxyde nitreux	N <sub>2</sub> O	310 ppbv
Monoxyde de carbone	CO	50-200 ppbv
Ozone	O <sub>3</sub>	50-200 ppbv
Halocarbures		3,8 ppbv

Tableau 1: Principales espèces gazeuse dans l'atmosphère. [5]

## 1.2. Activités humaines : un rôle perturbateur

Le carbone circule sur Terre sous forme gazeuse, dissoute dans l'eau ou encore solide. Le dioxyde de carbone est prélevé par les plantes, les bactéries et le plancton qui absorbent le carbone et rejettent du dioxygène. On observe le processus inverse lors de la respiration ou de la décomposition de la matière organique. Si la biomasse n'évolue pas et sans l'intervention de l'homme, ce cycle du carbone représenté figure 2 permet de maintenir l'équilibre entre la

quantité de CO<sub>2</sub> absorbée et celle rejetée. Un échange avec les océans est également constaté par dissolution du CO<sub>2</sub> dans l'eau et dégazage vers l'atmosphère. La température des océans doit rester stable pour que dissolution et dégazage s'équilibrent.

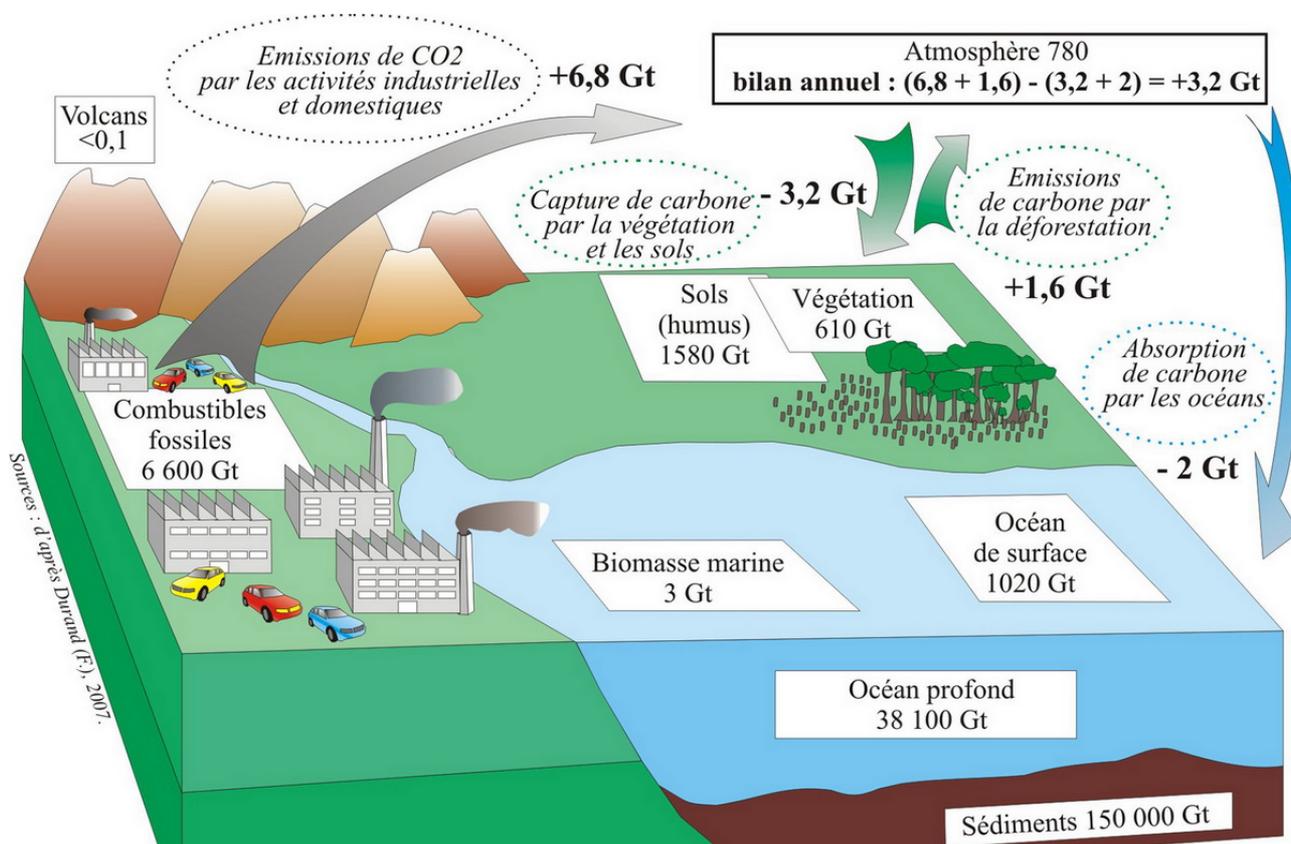


Figure 2: **Influence de l'activité humaine sur l'équilibre émission-adsorption du carbone sur terre.** Schéma du cycle du carbone et des échanges entre atmosphère-biosphère-lithosphère-hydrosphère dans les années 2000 ainsi que l'influence de l'activité humaine (en gras).  
Source : F. Durand 2007

Le CO<sub>2</sub> est un gaz à effet de serre majeur et la principale cause du réchauffement climatique. Il représente à lui seul plus de 75 % des émissions de GES [2]. Les principales sources d'émissions de CO<sub>2</sub> sont les centrales thermoélectriques et les installations industrielles (aciérie, raffineries ...), qui représentent environ 45 % des émissions mondiales de CO<sub>2</sub>. Selon le rapport publié en 2013 par l'Agence Internationale de l'Energie (AIE), la concentration atmosphérique mondiale de CO<sub>2</sub> est passée d'une valeur de 280 ppm avant l'ère industrielle à 394 ppm en 2012 [4]. Bien que les chiffres ne soient pas récents, la figure 2 montre bien l'influence des activités humaines sur le cycle de carbone et donc sur le réchauffement climatique.

En effet, suite à la révolution industrielle, où le charbon est devenu, avant le pétrole, la première source d'énergie, la concentration de CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère a augmenté

considérablement entraînant une augmentation moyenne de 0,6 °C de la température sur Terre [6,7]. On constate sur la figure 3 que l'augmentation de la concentration en CO<sub>2</sub> dans l'atmosphère et l'augmentation de la température suivent la même tendance.

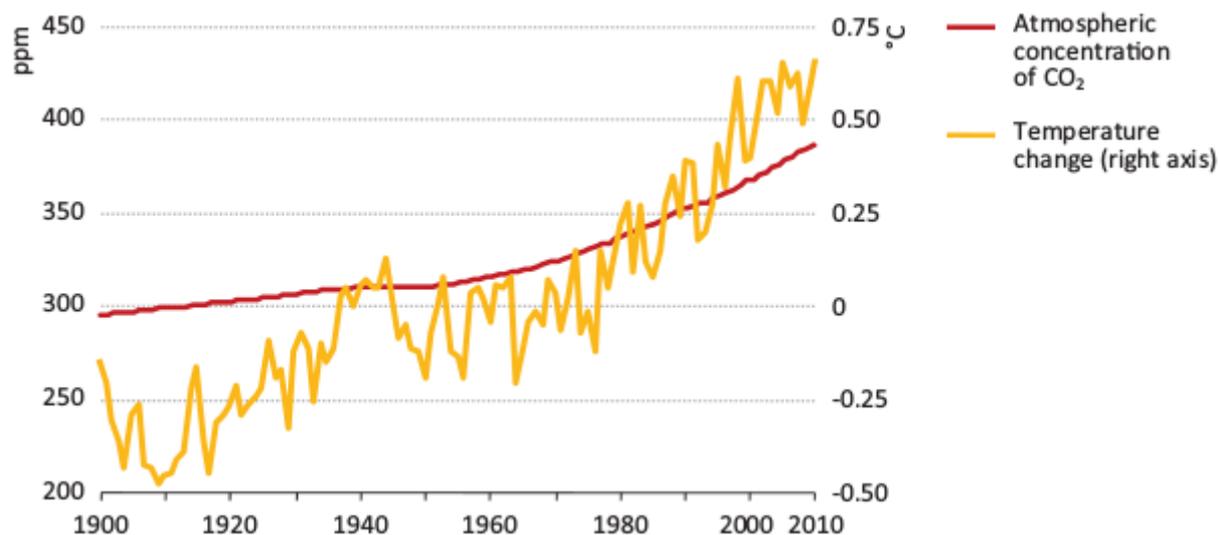


Figure 3: **Corrélation entre la concentration mondiale en CO<sub>2</sub>** (ppm, NOAA Earth System Research Laboratory) **et le réchauffement climatique** (°C, NASA 2013)  
Source : Rapport International Energy Agency (AEI), France, 2013

Après plusieurs années de controverse, un consensus s'est opéré auprès de la communauté internationale pour conclure que c'est l'augmentation de l'effet de serre, censé réguler la température, qui est à l'origine de ce réchauffement rapide. Le GIEC (Groupe d'experts Intergouvernemental sur l'Evolution du Climat) a fait la prédiction que si rien n'est mis en œuvre pour limiter les activités humaines à l'origine des émissions de GES, la concentration en CO<sub>2</sub> est susceptible de dépasser 1000 ppm d'ici la fin du XXI<sup>ème</sup> siècle [6]. Le niveau sécuritaire de concentration de CO<sub>2</sub> qui serait d'après Wannersten et al. inférieur à 350 ppm est actuellement déjà dépassé mais ce n'est rien comparativement à ces prédictions [8]. Cela mènerait à une augmentation de la température pouvant aller jusqu'à 6 °C. Ainsi, ces émissions mettent en danger la santé humaine, les cultures agricoles, les forêts, divers écosystèmes et l'environnement dans son ensemble [5].

Auparavant, l'élimination du CO<sub>2</sub> de l'atmosphère était principalement réalisée via la photosynthèse, au cours de laquelle les plantes consomment naturellement du CO<sub>2</sub> (et du rayonnement solaire) pour libérer de l'oxygène [9]. Ceci n'étant plus suffisant pour réguler émissions et consommation, les spécialistes du climat ont tenté d'établir des règles afin de limiter les émissions de CO<sub>2</sub> au cours de multiples conférences internationales. Parmi celles-ci, la conférence de Kyoto en 1997 avait pour objectif une réduction de 5,2 % des émissions de 6 gaz

à effet de serre entre 1990 et 2012 [10]. Selon des données des Nations unies, les pays signataires du protocole de Kyoto ont réduit de 24 % les émissions de GES entre 1990 et 2012. Cependant, ces chiffres ne traduisent pas tout, trois données faussent les résultats :

- l'économie des États de l'ancien bloc de l'Est s'est effondré dans les années 1990 et une chute drastique, de 40,6 % entre 1990 et 2012, de leurs émissions de GES s'en est suivie. Ces états à eux seuls tirent à la baisse la moyenne de tous les pays signataires et faussent les données ;
- les États-Unis n'ayant jamais ratifié le protocole de Kyoto ne sont pas inclus dans ce bilan. Ils étaient pourtant les plus grands émetteurs de GES de la planète et ont augmenté leurs émissions de 4,3 % sur cette période ;
- le Canada s'est retiré du protocole de Kyoto peu de temps avant la fin de la période. Ottawa a augmenté ses émissions de GES de 18,2 % sur la période 1990-2012.

Ces trois facteurs faussent les résultats. Cependant, en les excluant, le protocole de Kyoto donne malgré tout des résultats non négligeables, les émissions des pays signataires ont baissé de 4 %, ce qui est à peine en deçà de l'objectif fixé de 5,2 %. Une seconde période d'engagement du protocole a été fixée lors du sommet de Doha en décembre 2012 allant de 2013 à 2020. Pour cette période, un 7<sup>ème</sup> gaz à effet de serre est ajouté, le NF<sub>3</sub>, et la réduction globale à atteindre monte à 18 % par rapport à 1990. A présent, la quasi totalité des pays ont adhéré au protocole de Kyoto à l'exception notable des Etats-Unis et du Canada. Parallèlement, le 12 décembre 2015, la COP21 se déroulant à Paris a permis de conclure un accord historique qui prévoit de limiter l'augmentation de la température à 2 °C par rapport à l'ère pré-industrielle. Cet accord contient des engagements de la part de chaque pays pour réduire les GES.

Les origines des émissions de CO<sub>2</sub> anthropique sont nombreuses, la première d'entre elles est la production d'énergie au travers des centrales thermiques (30 %), les procédés industriels sont sources de 21 % des émissions, 14 % résultent des transports, 13 % proviennent du secteur tertiaire, 9 % ont sont issues de l'exploitation agricole et enfin 8 % concernent l'extraction et la distribution des énergies fossiles [11]. Pour endiguer ces émissions de CO<sub>2</sub>, diverses stratégies peuvent être mises en place :

- diminuer la consommation énergétique,
- améliorer l'efficacité énergétique,
- favoriser les énergies renouvelables et nucléaire, non émettrices de CO<sub>2</sub>,
- recycler et transformer le CO<sub>2</sub> (dans ce cas, le CO<sub>2</sub> devient une ressource de carbone immédiate),
- capter et stocker le CO<sub>2</sub> (soit de façon définitive soit en vue d'une utilisation ultérieure).

C'est cet aspect qui sera développé dans paragraphe suivant.

## II. LES TECHNIQUES DE PIÉGEAGE DU CO<sub>2</sub> UTILISÉES EN INDUSTRIE

Le CO<sub>2</sub> rejeté dans l'air par les installations industrielles pourrait être maîtrisé par captage et stockage géologique du CO<sub>2</sub> c'est le processus dit « Carbon Capture and Storage » (CCS) [5]. Cependant deux difficultés entravent le développement à l'échelle industrielle d'une chaîne de captage : il s'agit du transport et du stockage du CO<sub>2</sub>. Le coût d'un tel dispositif est le premier obstacle à son développement à grande échelle (50 à 100 €.t<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> évité) [12]. Sachant que traditionnellement une centrale au charbon émet approximativement une tonne de CO<sub>2</sub> par MWh, le coût de production d'électricité est alors quasiment multiplié par deux. Il est donc nécessaire de trouver des solutions pour réduire le coût et accroître la performance de cette chaîne de capture-transport-stockage présentée sur la figure 4, sachant que la capture représente à elle seule entre 60 et 80 % du coût total [6]

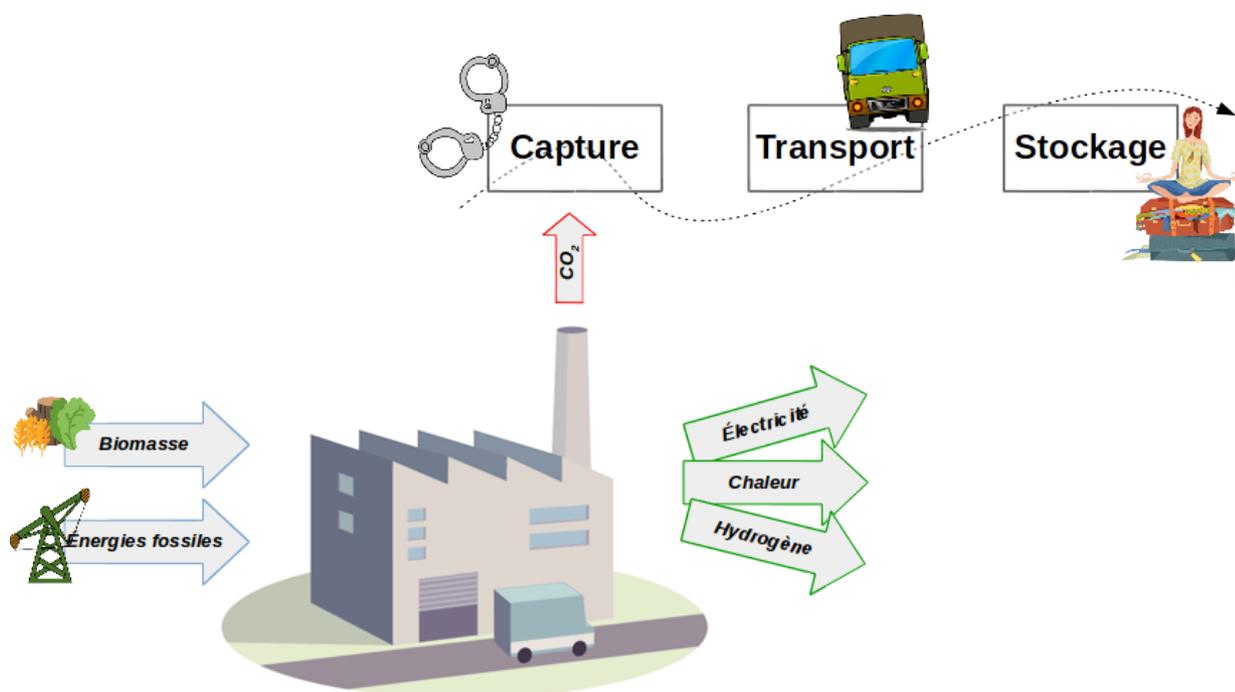


Figure 4: Schéma simplifié du principe du procédé CCS.

Quatre procédés sont d'ores et déjà mis en œuvre pour capter et séparer le CO<sub>2</sub> à la source :

- l'absorption : le biogaz ou mélange de gaz est mis en contact à contre-courant avec une solution dit « de lavage » (souvent des amines). Le liquide dissout ou réagit avec le CO<sub>2</sub> et laisse circuler le reste du mélange.
- l'adsorption : le mélange de gaz est mis au contact d'un matériau présentant une affinité particulière pour le composé à séparer, les molécules de gaz se fixent alors à sa surface (physiquement ou chimiquement).

- la séparation cryogénique : le mélange gazeux est comprimé et décomprimé rapidement, il est alors refroidi et se liquéfie. Le gaz devenu liquide est réchauffé progressivement en jouant sur les températures d'ébullition différentes, les différents composés gazeux sont alors séparés.
- les membranes : la séparation du CO<sub>2</sub> du biogaz ou mélange gazeux quel qu'il soit est due à la différence de perméabilité des membranes vis-à-vis des différents composés gazeux : le dioxyde de carbone traverse plus rapidement la membrane que le méthane, ce qui permet de concentrer le CO<sub>2</sub> d'un côté du module et le méthane de l'autre.

La teneur en dioxyde de carbone dépendant du type d'industrie, en effet, d'autres gaz, tels que l'oxygène, la vapeur d'eau ou le méthane sont présents dans les effluents. Il est impossible de compresser l'ensemble de ces gaz pour les stocker. Il est alors indispensable de mettre en place des méthodes de séparation afin de ne capter que le CO<sub>2</sub>. On recense de nombreux procédés industriels de piégeage spécifiques à la nature des fumées à traiter (composition, température, pression). Ils appartiennent tous à l'une de ces catégories dont le principe est représenté figure 5 [5,13]:

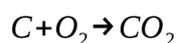
- la capture avant la combustion : précombustion,
- la capture après une combustion classique (à l'air) : postcombustion,
- la capture après une combustion à l'oxygène pur : oxycombustion.

Le CO<sub>2</sub> issu de ces procédés est obtenu sous forme gazeuse ou liquide et est généralement mélangé à d'autres espèces gazeuses, souvent minoritaires.

De manière générale, une combustion est une réaction exothermique faisant intervenir :

- un combustible faisant office de réducteur (charbon, fioul, gaz, biomasse, etc.),
- un comburant jouant le rôle de l'oxydant (généralement l'oxygène contenu dans l'air).

Le combustible est composé de chaînes carbonées et la réaction de combustion s'écrit de la manière simplifiée suivante :



Suite à cette combustion, le CO<sub>2</sub> est contenu dans les gaz d'échappement en tant qu'espèce minoritaire.

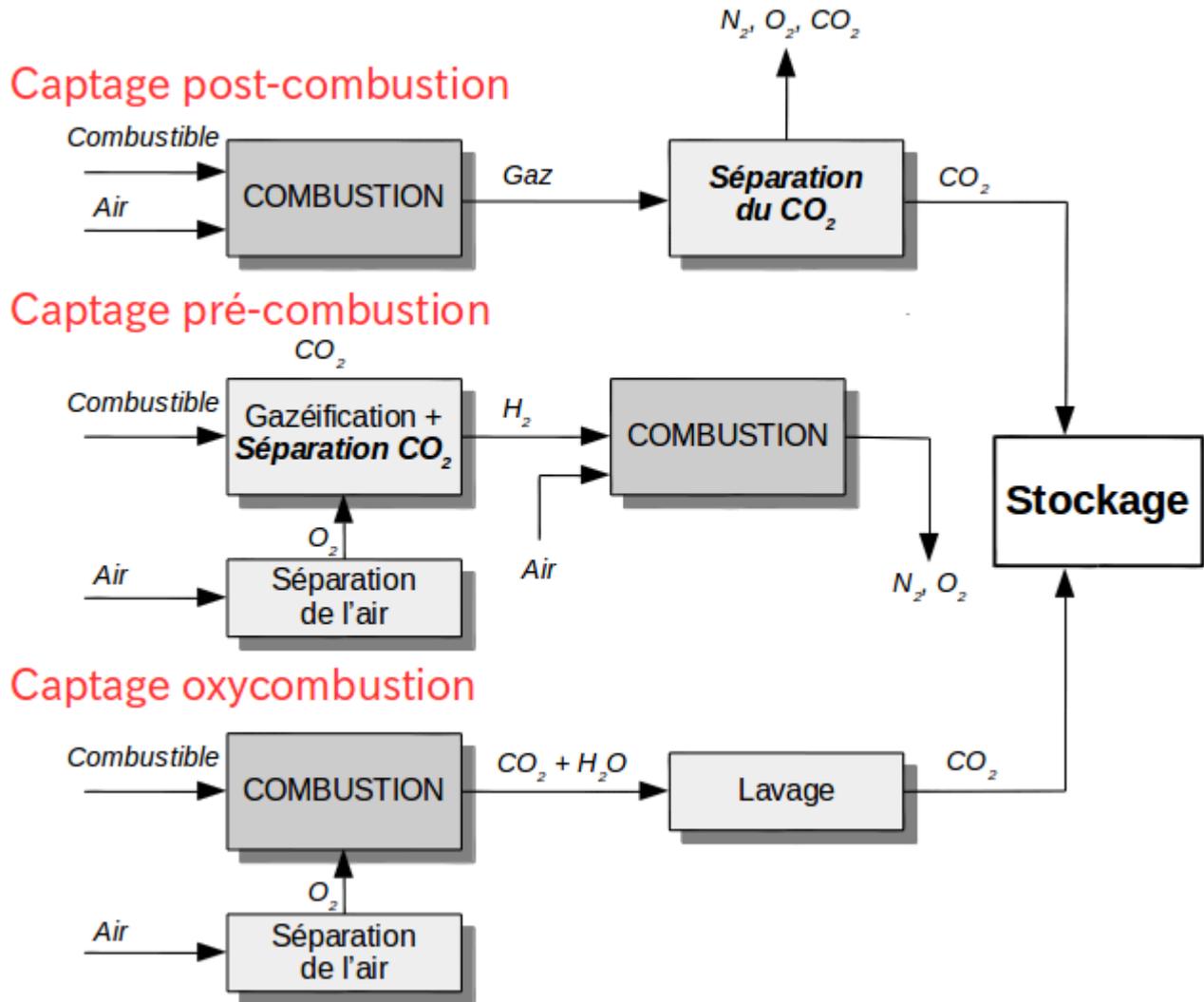


Figure 5: Schéma des différentes méthodes de piégeage du CO<sub>2</sub>.

## II.1. Le piégeage post-combustion du CO<sub>2</sub>

Ce type de procédé vise à extraire le CO<sub>2</sub> présent dans les fumées résultant de la combustion. Simple à mettre en place, il s'ajoute aux installations existantes sans nécessiter d'importantes modifications [7]. La technique la plus courante est le piégeage du CO<sub>2</sub> par le biais d'un solvant présentant une affinité particulière pour les molécules de CO<sub>2</sub>, généralement une amine. La séparation du CO<sub>2</sub> des autres gaz peut avoir lieu au contact d'un adsorbant solide ou encore au travers d'une membrane [13]. Le reste du gaz de combustion, appauvri en CO<sub>2</sub>, est libéré dans l'atmosphère. C'est ce piégeage post-combustion qui est le plus utilisé dans l'industrie.

## II.2. Le piégeage pré-combustion du CO<sub>2</sub>

La capture du CO<sub>2</sub> en précombustion est une technologie qui nécessite de modifier l'ensemble du procédé de combustion. Le combustible primaire est transformé en gaz en le chauffant au moyen de vapeur d'eau et d'air ou d'oxygène. Il résulte un gaz constitué principalement d'hydrogène et de CO<sub>2</sub>. Le dioxyde de carbone est séparé à cette étape à l'aide d'un solvant. Suite à l'étape de purification séparant le CO<sub>2</sub> du dihydrogène, ce dernier peut être utilisé pour la production d'énergie (électricité ou chaleur), c'est à ce moment qu'à lieu la combustion sans la moindre émission de CO<sub>2</sub> comme représenté sur la figure 5 [6,13].

## II.3. Le piégeage par oxycombustion du CO<sub>2</sub>

L'oxycombustion, similaire au captage post-combustion, consiste à injecter de l'oxygène pur (et non pas de l'air) au cours de la combustion. Cela évite d'introduire du diazote dans le foyer de combustion que l'on retrouve dans les gaz de combustion. Ensuite, des étapes de lavage et de déshydratation des fumées sont suffisantes pour isoler le CO<sub>2</sub> [13]. Pour mettre en œuvre cette technologie la production de grandes quantités d'oxygène extrêmement pur est nécessaire. Il est obtenu par séparation de l'oxygène de l'air, par exemple par cryogénie, qui est coûteuse et consommatrice d'énergie.

Ces trois procédés permettent d'atteindre des taux de capture du CO<sub>2</sub> importants, de l'ordre de 80 à 95% et même 98% de taux de capture dans certains cas d'oxycombustion [7].

## III. CAPTAGE DU CO<sub>2</sub> EN POST-COMBUSTION

La capture du CO<sub>2</sub> après la combustion à partir des gaz de combustion est l'une des principales options technologiques pour réduire les gaz à effet de serre, car elle peut être aménagée dans le parc existant de centrales à charbon. La classification des technologies de capture du CO<sub>2</sub> après la combustion est illustrée figure 6, elles se divisent entre l'absorption, l'adsorption, des technologies membranaires et la cryogénie [14].

Les procédés les plus utilisés sont l'adsorption et l'absorption en raison de leur facilité de mise en œuvre. L'adsorption utilisant des adsorbants solides capables de capturer le CO<sub>2</sub> à partir des flux de gaz de combustion a montré de nombreux avantages par rapport à d'autres procédés de capture de CO<sub>2</sub> utilisant des solvants aqueux à base d'amines. C'est la raison pour laquelle, ces dernières années, de nombreux groupes de recherche ont été impliqués dans le développement de nouveaux adsorbants solides pour la capture du CO<sub>2</sub> des gaz de combustion avec des performances toujours meilleures et si possible une réduction des coûts.

Une grande variété d'adsorbants prometteurs a été étudiée pour la capture et la séparation du CO<sub>2</sub> des effluents de combustion. On peut citer en particulier les charbons actifs, la silice ou les zéolithes (microporeuses et/ou mésoporeuses), les carbonates ou encore les structures organométalliques (metal organic frameworks MOFs) [14]. Des méthodes d'imprégnation de groupes fonctionnels, des techniques de greffage et de modification de matériaux de support, ont été mises en place pour optimiser les performances.

La notion de performance des adsorbants est caractérisée par divers paramètres en fonction des attributs souhaités, tels que :

- la capacité d'adsorption à l'équilibre : quantité de gaz adsorbée dans des conditions de température et pression spécifiques,
- la sélectivité : capacité à adsorber un gaz vis-à-vis d'un autre dans un mélange gazeux,
- les cinétiques d'adsorption et de désorption : la vitesse maximale d'adsorption à une interface gaz-solide est la vitesse de collision des molécules gazeuses avec la surface,
- la stabilité chimique liée à l'environnement de l'application : capacité du matériau à conserver ses propriétés dans les conditions de pression et température de travail,
- la chaleur d'adsorption : énergie libérée lors de l'immobilisation de la molécule sur l'adsorbant,
- la régénéralité : capacité du matériau à libérer le gaz pour permettre un nouveau cycle d'adsorption,
- le coût.

Gérard Férey, résume assez bien l'intérêt des adsorbants dans La Lettre de l'Académie des sciences n°23 : *« L'énergie, le développement durable et la santé sont au cœur des préoccupations actuelles de la planète. La disparition inéluctable des énergies fossiles, les conséquences graves des émissions de gaz carbonique et de méthane sur l'environnement et la santé appellent des solutions rapides et efficaces pour suppléer aux premières et minimiser les autres. L'utilisation des solides poreux se révèle être une de ces solutions. Ces solides ont une particularité unique dans le monde de l'état solide. Ils sont en effet les seuls à présenter à l'échelle atomique des arrangements tridimensionnels et périodiques d'atomes (la charpente). où apparaissent de manière ordonnée des cages ou des tunnels de taille nanométrique (les pores), et, par là même, une surface interne où des réactions de surface pourront intervenir. [...] »*. Bien qu'en relation avec des solides poreux ordonnés, cette citation peut-être élargie à l'ensemble des adsorbants poreux.

Les adsorbants sont des solides poreux à grande surface spécifique (de 100 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à plus de 2000 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) pour optimiser la capacité d'adsorption. La norme IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) introduit un classement de ces matériaux en fonction des diamètres

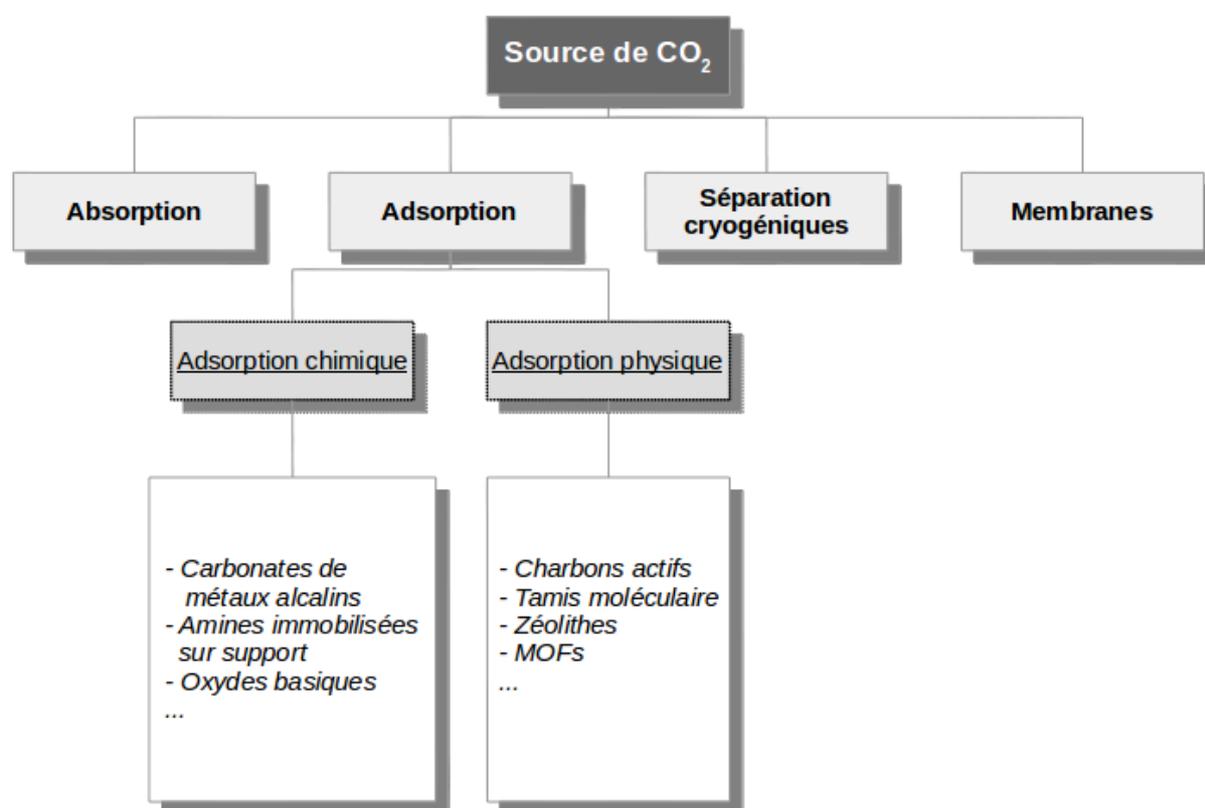


Figure 6: Classification des technologies de post-combustion et principaux adsorbants.

des pores internes : macroporeux ( $d > 50$  nm), mésoporeux ( $2 \text{ nm} < d < 50$  nm) et microporeux ( $d < 2$  nm) (Yang, 1997). Il existe de nombreux adsorbants avec des caractéristiques chimiques et structurales différentes.

Le processus de capture du CO<sub>2</sub> par le biais d'un adsorbant implique la séparation sélective du CO<sub>2</sub> sur la base des interactions gaz-solide. Ce processus nécessite une répétition de cycles d'adsorption et de désorption (régénération) pour permettre un usage multiple de l'adsorbant. Il existe différents procédés d'adsorption parmi lesquels les plus courants sont :

- Adsorption par inversion de pression (Pressure Swing Adsorption : PSA) où l'adsorption se fait à une pression donnée et la pression est diminuée pour permettre la desorption,
- Adsorption par inversion de température (Temperature Swing Adsorption : TSA) l'adsorption se fait à basse température suivie d'une régénération du matériau en le chauffant.

Comme cité précédemment, il existe de nombreux adsorbants. Ils peuvent être catégorisés en deux catégories:

- les adsorbants physiques, qui vont piéger le CO<sub>2</sub> par physisorption : aucune liaison chimique ne se crée entre adsorbant et adsorbat, seules des interactions faibles permettent au gaz de s'adsorber,

- les adsorbants chimiques qui eux, captureront le CO<sub>2</sub> par chimisorption : il y a création d'une liaison entre la molécule de gaz et les atomes à la surface de l'adsorbant.

La partie qui suit présente de façon non exhaustive divers adsorbants physiques et chimiques ainsi que les évolutions apportées à ces différents adsorbants.

### III.1. Les adsorbants physiques

Avec les adsorbants physiques, c'est le phénomène de physisorption qui régit l'adsorption du CO<sub>2</sub> sur l'adsorbant par l'intermédiaire de forces intermoléculaires faibles : les forces de Van der Waals et les interactions électrostatiques. Il s'agit d'un phénomène peu énergétique, rapide et réversible.

On trouve un large choix d'adsorbants physiques capables de capter le CO<sub>2</sub>. Ils sont de nature chimique et de structure très variées (composés à base de carbone ou autre, structure cristalline ou amorphe...).

#### III.1.1. Les matériaux carbonés

Les matériaux carbonés sont constitués d'un seul élément, le carbone, mais ils présentent de réels avantages tels que des stabilités thermique et chimique, des conductivités électriques et thermiques, des résistances, des élasticités et enfin des bio-compatibilités élevées [15–18]. Ils sont de plus, particulièrement adaptés pour les applications d'adsorption et de stockage de gaz du fait de leur légèreté, de leurs surfaces spécifiques très élevées et de leurs grands volumes de pores [19–21]. Ils présentent également des avantages pour la capture du CO<sub>2</sub> :

- ils ne sont pas ou peu sensibles à l'humidité,
- le coût des matériaux à base de carbone est généralement raisonnable,
- les températures d'adsorption/désorption sont inférieures à 373 K,
- ils peuvent être utilisés à la pression atmosphérique,
- la consommation d'énergie est faible pour les régénérer,

L'ensemble de ces caractéristiques font des matériaux carbonés un sujet d'étude attractif visant leur optimisation.

##### a) *Les charbons actifs*

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus fabriqués et utilisés par à l'échelle industrielle en raison de leur faible coût. Ils sont obtenus à partir de divers matériaux carbonés (bois, charbon, coques de noix de coco, noyaux d'olives...) et soumis à des processus de carbonisation et d'activation très contrôlés. La matière initiale est carbonisée à température élevée, entre 600 et

900 °C en absence d'oxygène. Ensuite, la phase d'activation permettant de créer les pores pour augmenter la surface d'adsorption est réalisée en portant à nouveau la matière carbonisée à haute température en présence de vapeur d'eau, de gaz oxydant ou d'air.



*Figure 7: Taille de pores polydispense des charbons actifs.  
Image de microscopie électronique à balayage d'un charbon actif. [23]*

La capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> est très sensible aux propriétés texturales et aux groupements fonctionnels de surface des adsorbants à base de carbone [21,22]. Les charbons actifs présentent une large distribution de taille des pores qui varient du micropore au macropore comme le montre la figure 7 [23]. Cette caractéristique fait de ces matériaux des candidats inappropriés pour l'adsorption sélective d'un gaz spécifique. Les adsorbants à base de carbone non modifiés ont peu d'affinité pour le CO<sub>2</sub>, en effet, les chaleurs d'adsorption sont souvent inférieures à 25 kJ/mol [24]. Typiquement, un charbon actif peut adsorber environ 5 % en poids de CO<sub>2</sub> à 298 K et 1 bar soit 1 mmol.g<sup>-1</sup> [25]. Pour avoir une idée, le charbon actif ATS-4-700 présente la meilleure capacité des charbons actifs étudiés par Sevilla [25] avec 1,2 mmol.g<sup>-1</sup> d'adsorbant à 298 K et 1 bar.

Il est possible de contrôler les structures des pores des charbons actifs en adaptant les conditions de préparation et d'activation des charbons actifs [26,27]. L'ajout de groupes fonctionnels sur la surface du charbon actif a été largement étudié et est facilement contrôlé [28,29]. L'incorporation de divers groupes basiques sur le charbon actif a été étudiée pour améliorer l'affinité du CO<sub>2</sub>, augmentant alors la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> [29,30].

Zhao et al. [31] ont élaboré il y a quelques années un nouveau matériau de carbone microporeux (KNC-A-K), dopé avec une concentration élevée d'azote. L'azote est présent à plus

de 10,5 % en poids, de plus des cations K<sup>+</sup> ont été intégrés au matériau et lui ont donné des performances de capture de CO<sub>2</sub> de 0,6 mmol.g<sup>-1</sup> à 0,1 bar et 298 K. Ils présentent de plus une sélectivité (rapport des quantités adsorbées) CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> très intéressante de 44 (déterminée en utilisant la méthode IAST [32]). Bien que n'ayant pas étudié la sélectivité CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>, l'excellente capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> à basse pression fait de ce charbon microporeux un matériau encourageant pour la capture sélective du CO<sub>2</sub> à partir des gaz de combustion. L'ajout des ions K<sup>+</sup> est essentiel à l'amélioration de la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> via les interactions électrostatiques mises en jeu.

Balsamo et al. ont synthétisé un charbon actif nommé le F50 en utilisant un mélange de goudron de houille et de furfural (50/50 % massique) et une activation à la vapeur. Ce matériau est microporeux et la majorité des pores sont accessibles au dioxyde de carbone. Ce charbon actif F50 présente un caractère basique du à la présence de groupements à base d'oxygènes basiques, il convient donc à la capture du CO<sub>2</sub> à caractère acide. Le F50 présente une capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> de 0,6 mmol.g<sup>-1</sup> à 303 K dans des conditions de gaz de combustion typiques (0,15 bar) [33].

Ainsi, les charbons actifs sont des matériaux plutôt simples à synthétiser et issus en général de la biomasse. Ils sont relativement bon marché avec des capacités d'adsorption intéressantes mais leur structure peu ordonnée ne leur confère pas une bonne sélectivité. Ils peuvent être fonctionnalisés aisément afin d'optimiser capacité et sélectivité. Cependant, ils perdent à ce moment leur avantage principal vis-à-vis des autres type de matériau qui est la facilité de synthèse.

#### *b) Les charbons poreux ordonnés*

Les matériaux à structure carbonée ordonnée et poreuse ont eux aussi suscité un grand intérêt de recherche en raison de leurs applications répandues dans le stockage de gaz ou encore comme catalyseurs [32–34]. Il existe plusieurs méthodes de synthèse de charbons poreux ordonnés :

- la synthèse directe par auto-assemblage organique-organique, impliquant une combinaison de précurseurs de carbone et des copolymères à bloc comme template [34]
- la méthode « nanocasting » utilisant des matériaux de silice en guise de moule au sein desquels un précurseur de carbone polymérise en tapissant la surface [35]

De la même manière que pour les charbons actifs, les carbones poreux ordonnés à l'état « brut » donnent de mauvaises performances de capture du CO<sub>2</sub>, que ce soit en termes de capacité d'adsorption ou de sélectivité. Il est essentiel de modifier la nature chimique de la surface et la taille des pores pour optimiser la capture du CO<sub>2</sub>.

Yuan et al. ont étudié un matériau carboné mésoporeux ordonné synthétisé via la première méthode. Ce matériau présente une capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> de 2,7 mmol.g<sup>-1</sup> et une sélectivité par rapport à l'azote de 12 et de 3 par rapport au CH<sub>4</sub> à 278 K et 1 bar [36]. Le

carbone poreux dopé à l'azote synthétisé en utilisant la méthode d'auto-assemblage de Ma et al. possède une capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> de 3,9 mmol.g<sup>-1</sup> et une sélectivité CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> de 30 à 298 K et 1 bar [37].

De manière générale, qu'il s'agisse de charbon actifs ou de charbons poreux ordonnés, ces quelques exemples montrent que la présence de micropores et de groupes fonctionnels permet d'augmenter les performances des matériaux carbonés poreux.

#### *c) Les fibres de carbone activées*

Les fibres de carbone activées (ACFs pour Activated Carbon Fibers) peuvent être obtenues à partir de n'importe quel fil organique : fil de coton, de jute... Néanmoins, les matériaux précurseurs à l'origine des fibres de carbone sont principalement le polyacrylonitrile, les fibres de rayonne et le brai (issu de résidus de houille ou de pétrole). Ces fibres sont, tout comme les charbons actifs, soumises à des processus de carbonisation et d'activation. Les ACFs, sont nanostructurées et constituées de porosités micrométriques abondantes, de surfaces spécifiques élevées et de distributions de taille de pores étroites. Ce sont des matériaux prometteurs pour les problématiques d'adsorption car plus faciles à manipuler et à mettre en oeuvre que les adsorbants réduits en poudre.

Lee et al. ont modifié des ACFs commerciales par une méthode d'activation chimique afin d'augmenter leur capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> quasiment d'un facteur 2. Ils ont mis en évidence que la structure des pores peut être modifiée en contrôlant la concentration de KOH intercalée dans le réseau graphitique afin d'optimiser la capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub>. La capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> la plus élevée obtenue par Lee et al. est de 5,2 mmol.g<sup>-1</sup> en poids à 298 K et 1 bar. Pour obtenir une telle valeur, ils ont utilisé une fibre traitée thermiquement avec un ratio KOH/ACF de 3 pour 1. Ils ont démontré que la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> dans ces matériaux est liée à la distribution de taille des micropores plutôt qu'à la surface spécifique ou encore au volume microporeux. Ceci s'explique par le fait que les ultra-micropores (< 0.7 nm) ont un fort potentiel d'adsorption [38].

#### *d) Les graphènes*

L'oxyde de graphène (GO) est un dérivé du graphène, un matériau bidimensionnel cristallin constitué de « feuilles » de carbones reliés les uns aux autres de façon hexagonale comme le montre la figure 8. Il peut être synthétisé avec différents groupes fonctionnels sur les plans et les bords du matériau [39]. Ce type de synthèse demande de nombreuses étapes [40].

Par exemple, Lee et Park ont préparé un oxyde de graphène avec une surface spécifique de 547 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et un volume poreux total de 2,468 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>, ce qui lui confère une capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> de 5,9 mmol.g<sup>-1</sup> en poids à 298 K et 30 bars [41].

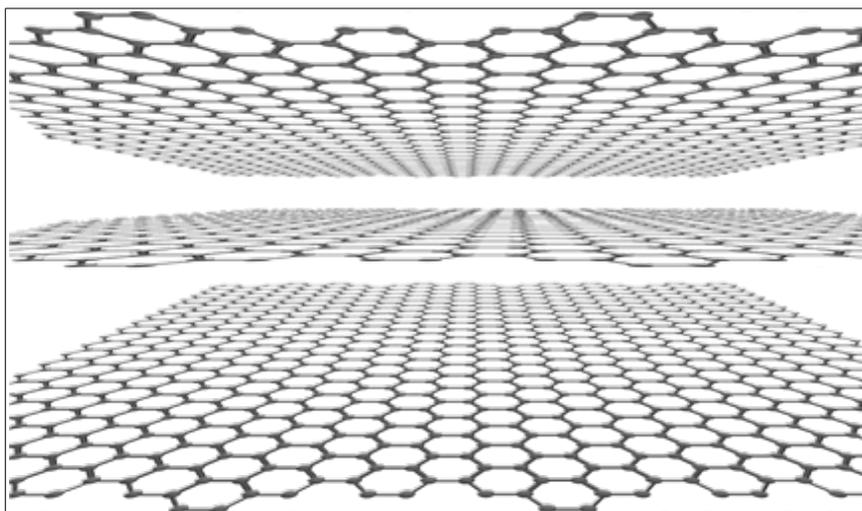


Figure 8: **Structure lamellaire du graphène.**

Source : <http://mstnano.com>

### III.1.2. Matériaux non carbonés

#### a) Les zéolithes

Les zéolithes sont des matériaux cristallins micro-poreux d'aluminosilicates qui ont pour formule générale :



où x, y et z varient en fonction du type de zéolithe et en fonction de la valence du (ou des) cation(s) M.

Le cation M, généralement un élément alcalin ou alcalino-terreux comme Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, K<sup>+</sup> et Ca<sup>+</sup>, compense la charge négative présente sur l'aluminium. Parfois un simple proton H<sup>+</sup> joue le rôle de cation. L'eau est éliminée par déshydratation du matériau.

Une zéolithe est formée d'un réseau ordonné de tétraèdres de SiO<sub>4</sub> et AlO<sub>4</sub>. Les atomes d'oxygène servent d'intermédiaires afin de former une structure secondaire en forme de cubes ou d'octaèdres et sont donc partagés par deux tétraèdres. L'assemblage de ces unités secondaires est fait de tel sorte que la structure cristalline finale est régulière. Les zéolithes ont des tailles de pores uniformes de 0,5 à 1,2 nm constituant des réseaux de canaux ou de cages interconnectés permettant de capturer les molécules de gaz [42,43]. Un exemple de structure est représenté sur la figure 9, où l'on distingue bien les tétraèdres et les cages à l'origine de la porosité. Ces matériaux sont intéressants pour la capture du CO<sub>2</sub> en raison de leur rôle de tamis moléculaire et des fortes interactions électrostatiques entre le CO<sub>2</sub> et les cations du réseau zéolitique [44]. Les cations dans les zéolithes, tels que Li, Na et Al, influencent la chaleur d'adsorption du CO<sub>2</sub>.

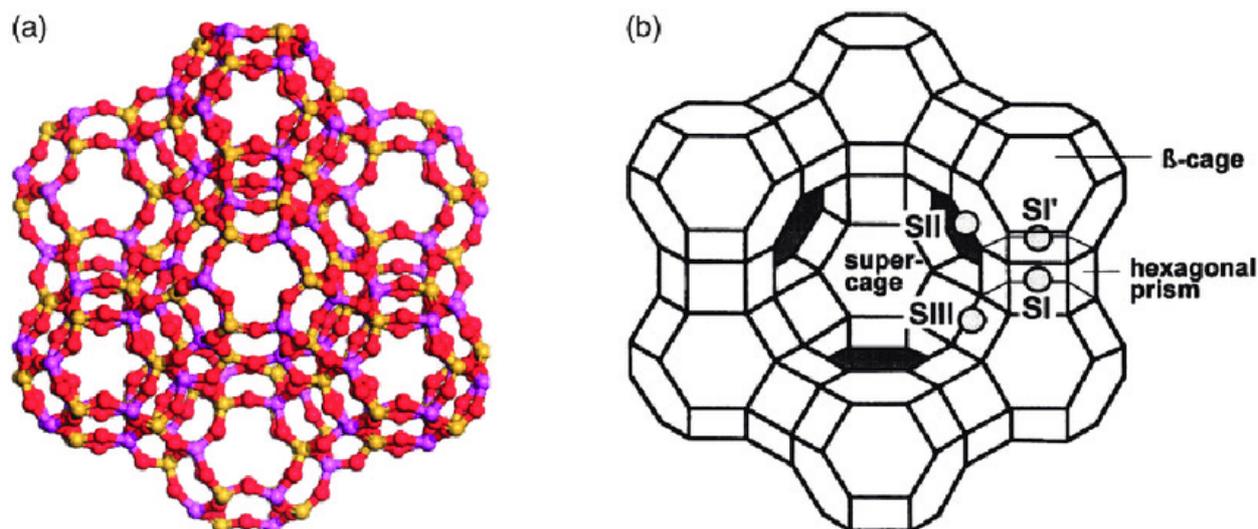


Figure 9: Exemple de structure de zéolithe (zéolithe 13X) [126].

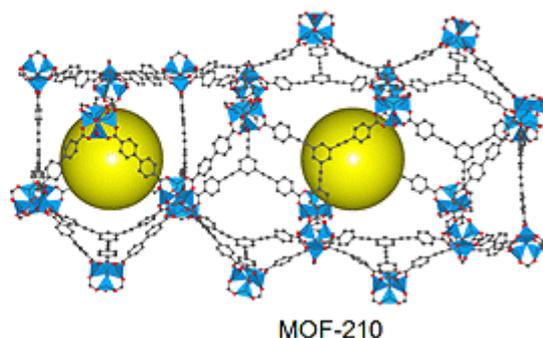
Les zéolites ont été largement étudiées pour la capture du CO<sub>2</sub>, en particulier les zéolites 13X et 5A, qui ont donné des performances de capture du CO<sub>2</sub> allant de 3 à 25 % en poids soit 0,6 à 5,2 mmol.g<sup>-1</sup> à température ambiante et 1 bar [45,46]; ils ont également donné une performance de capture de CO<sub>2</sub> de 2 à 12 % en poids soit 0,4 à 2,5 mmol.g<sup>-1</sup> à température ambiante et une pression partielle de CO<sub>2</sub> de 0,15 bar [47,48].

En 2013, Yu a étudié des microsphères de zéolithe NaX de taille uniforme d'environ 1,3 mm, de surface spécifique de 931 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> dont les capacités d'adsorption de CO<sub>2</sub> sont de 4,7 et 6,5 mmol.g<sup>-1</sup> à 1 et 10 bars, respectivement, à 298 K [49].

Une infinité de zéolites peuvent être synthétisées en jouant sur la taille des pores, le type de connexion des réseaux poreux ou les cations. Ainsi, une large gamme de propriétés peut être obtenue en fonction des conditions d'application (pression, nature du gaz à séparer ou à stocker). La synthèse des zéolites souvent coûteuse, limite leur utilisation à grande échelle.

#### b) Le MOFs

Depuis une quinzaine d'années, de nouveaux matériaux hybrides ont été développés avec un intérêt croissant. Ces solides, communément appelés Metal-Organic Frameworks (MOFs), sont issus de l'assemblage d'unités inorganiques (composées de cations métalliques) et d'entités organiques appelées ligands. Le résultat de cette combinaison, dont un exemple est donné sur la figure 10, donne des cristaux poreux dont la variation des ligands organiques permet de contrôler la taille et la forme des pores et par conséquent la sélectivité, la cinétique et la capacité d'adsorption.



MOF-210

Figure 10: Exemple de structure de MOF (MOF-210). (Les sphères jaunes représentent l'espace vide dans la structure).

De nombreuses structures ont déjà été étudiées pour le captage de CO<sub>2</sub> et autres gaz. Sumida et al. exposent dans leur publication les résultats de capacité d'adsorption et de sélectivité pour plusieurs MOFs [50]. Les surfaces spécifiques élevées de ces matériaux fournissent une opportunité pour atteindre de grandes quantités de CO<sub>2</sub> capturé dans des conditions spécifiques. Par exemple, la MOF-210 peut adsorber jusqu'à 15,4 mmol.g<sup>-1</sup> de son poids de CO<sub>2</sub> à 50 bars et 298 K.

Andirova et al. ont fait le point sur les effets des constituants structurants des MOFs sur la capture du CO<sub>2</sub> [51]. Les MOFs présentant une densité élevée de sites métalliques insaturés (qui peut encore recevoir des ligands) donnent des capacités d'adsorption de CO<sub>2</sub> intéressantes. La nature des métaux joue également un rôle. Un ligand organique avec des groupements amine ou encore des groupements contenant de l'azote augmente significativement les interactions avec le CO<sub>2</sub> et permet d'adsorber quantitativement et sélectivement le CO<sub>2</sub>.

Les MOFs présentent des performances intéressantes pour la capture du CO<sub>2</sub> mais présentent pour la plupart des coûts de synthèses élevés [49] ce qui limite considérablement le changement d'échelle.

### III.2. Les adsorbants chimiques

Les adsorbants chimiques captent le CO<sub>2</sub> par chimisorption, c'est-à-dire via la formation d'une liaison chimique. Pour donner lieu à ce type de phénomènes, il est nécessaire d'avoir une surface fonctionnalisée. Par exemple, imprégner ou oxyder le support permet d'augmenter la quantité de fonctions. La chimisorption présente cependant deux inconvénients majeurs, il s'agit d'une part d'un phénomène ne favorisant pas la désorption et d'autre part il est lent et très coûteux en énergie. En effet, les chaleurs d'adsorption des adsorbants chimiques sont souvent supérieures à 50 kJ.mol<sup>-1</sup> [52].

### III.2.1. Les carbonates de métaux alcalins

Les carbonates de métaux alcalins M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (où M = K, Na, Li) sont capables de capturer le CO<sub>2</sub> en post-combustion. L'adsorption du dioxyde de carbone se fait par une réaction de carbonatation en milieu humide (M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub> = 2MHCO<sub>3</sub>) et la désorption par décarbonatation, la réaction inverse (2MHCO<sub>3</sub> = M<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + H<sub>2</sub>O + CO<sub>2</sub>). Ces adsorbants sont imprégnés sur des supports et la nature de ces supports influencera l'efficacité du matériau à capter le CO<sub>2</sub>. [53]

Le matériau Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> a été largement étudié pour la capture du CO<sub>2</sub> [54,55]. Kato et al. ont étudié les capacités d'adsorption du CO<sub>2</sub> des matériaux Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> et Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> à de faibles concentrations de CO<sub>2</sub>, Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> adsorbe 30 fois plus le CO<sub>2</sub> que Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> (Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> + CO<sub>2</sub> ↔ Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> et Li<sub>2</sub>ZrO<sub>3</sub> + CO<sub>2</sub> ↔ Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + ZrO<sub>2</sub>)[55]. D'autre part, les matériaux à base de silice sont moins chers que les matériaux à base de zircone. Plus récemment, Seggiani et al. ont rapporté que Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> additionné de 30 % en poids de K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ou Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> présentait une capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> de 4,8 mmol.g<sup>-1</sup>, à une température de sorption optimale de 853 K et une faible pression partielle de CO<sub>2</sub> de 0,04 bar, correspondant à une conversion de Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub> d'environ 80 % [56]. Durán-Muñoz et al. ont proposé Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub> comme un adsorbant sec alternatif pour la capture du CO<sub>2</sub>, ils ont montré une capacité de sorption très élevée d'environ 10,8 mmol.g<sup>-1</sup> sur une large plage de température [57].

Ces matériaux à base de métaux alcalins sont techniquement et économiquement intéressants pour la capture du CO<sub>2</sub> post-combustion à des températures élevées et à de faibles concentrations, car ils n'ont pas besoin de processus de refroidissement supplémentaires. Cependant, les problèmes de stabilité à long terme et de performances soutenues de ces adsorbants dans des conditions de gaz de combustion réelles dans des applications de post-combustion doivent être résolus. Ces adsorbants en plus d'avoir un coût raisonnable, ont de bonnes capacités d'adsorption et de régénération du CO<sub>2</sub> aux températures usuelles des procédés d'adsorption PSA et TSA.

### III.2.2. Les carbonates de métaux alcalino-terreux

La carbonatation utilise souvent comme matériau de base des oxydes métalliques tels que CaO et MgO. Une réaction chimique fixe le dioxyde de carbone sur le matériau [58,59]



Le MgO semble, sur le plan théorique, être un candidat raisonnable pour la capture du CO<sub>2</sub> en raison de son faible coût, de son abondance et de sa faible toxicité. Cependant, le MgO a une très faible capacité d'adsorption, seulement 0,12 mmol.g<sup>-1</sup> à des températures modérées dans des environnements secs.

Néanmoins, de nouveaux matériaux de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopés en MgO fabriqués par Han et al. donnent des résultats intéressants à haute température. Les capacités d'adsorption de CO<sub>2</sub> sont 1,6 et 2,7 mmol.g<sup>-1</sup> en l'absence ou en présence de vapeur d'eau, respectivement, à 473 K. La température de régénération est de 873 K ce matériau présente une adsorption stable au cours des différents cycles [60].

La réaction chimique est lente et nécessite une grande consommation d'énergie et le processus de régénération est effectué sur une gamme de température allant de 673 à 1073 K. Malgré un volume de CO<sub>2</sub> capté non négligeable, cette technologie n'est pas appropriée pour la capture du CO<sub>2</sub>.

### III.2.3. Les amines immobilisées sur un support

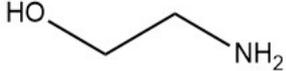
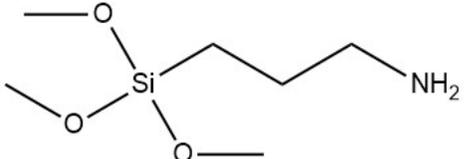
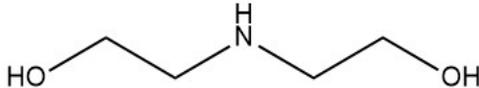
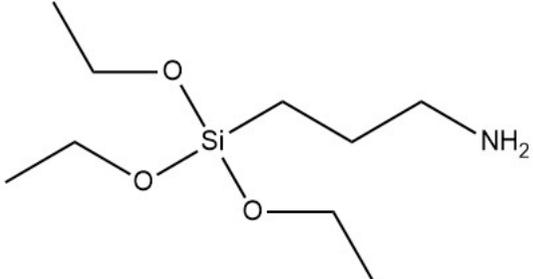
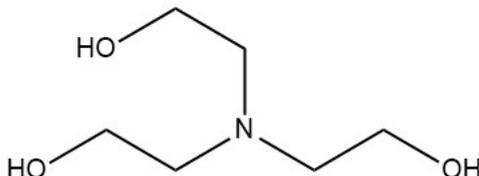
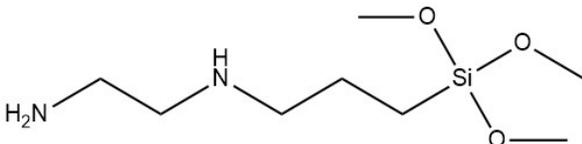
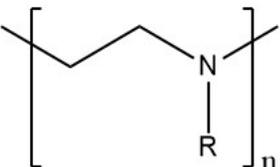
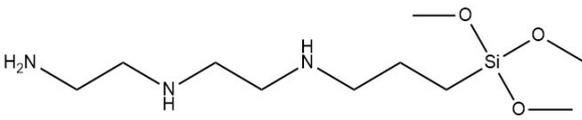
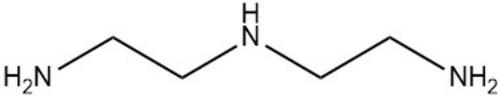
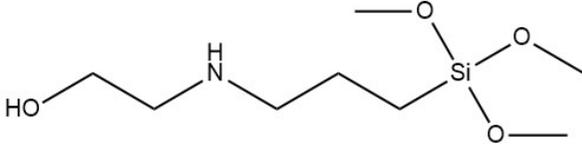
Depuis quelques années, les amines immobilisées sur un support sont des adsorbants très répandus en matière de capture du CO<sub>2</sub>. Ces adsorbants peuvent être apparentés à la chimie des amines en solution. En effet, le CO<sub>2</sub> est ici chimisorbé sur les fonctions amines et la formation, d'un carbamate (RNHCOO<sup>-</sup>) ou d'un bicarbonate (HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) garantit une forte sélectivité pour le CO<sub>2</sub> via des réactions du type :



En conditions humides :



Les supports d'immobilisation peuvent être des matériaux carbonés [61], matériaux à base de zéolite [53], alumine [62] ou encore silice [53,63]. Les amines greffées ou imprégnées sur ces supports sont aussi très variées. Cela peut être des amines linéaires ou ramifiées, des amines cycliques ou des aminosilanes. Les amines utilisées le plus souvent sont répertoriées sur le tableau 2 [53].

NOM		STRUCTURE	
		<i>AMINES</i>	
Monoethanolamine (MEA)		3-aminopropyltrimethoxysilane (APTS)	
Diethanolamine (DEA)		3-aminopropyltriethoxysilane (APTES)	
Triethanolamine (TEA)		N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]- ethylenediamine (AEAPTS)	
Polyéthylèneimine (PEI)		N-[3-(trimethoxysilyl)propyl]- diethylenediamine (DAEAPTS)	
Diéthylènetriamine (DETA)		Ethylhydroxyl-aminopropyl- trimethoxysilane (DAEAPTS)	

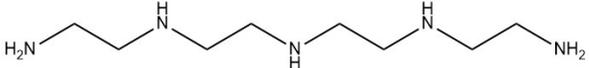
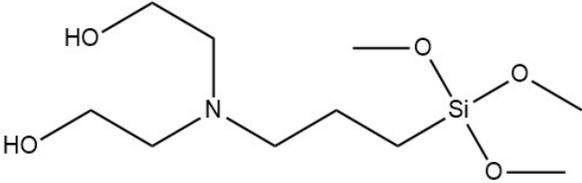
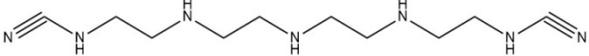
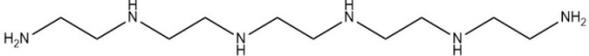
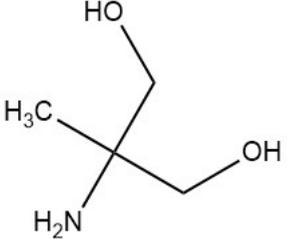
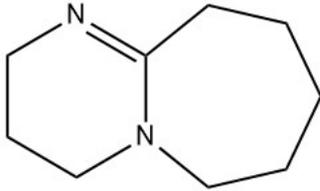
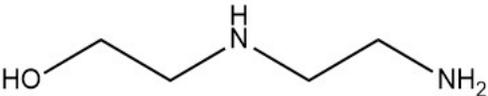
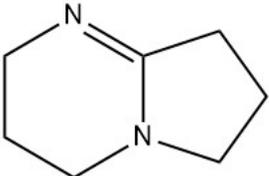
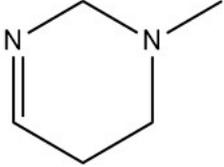
Tetraéthylènepentamine (TEPA)		Diethylhydroxyl-aminopropyl-triméthoxysilane (DAEAPTS)	
Tetraéthylènepentamine-acrylonitrile (TEPAN)		<b>CYCLIQUES</b>	
Pentaéthylènehexamine (PEHA)		Aziridine	
2-amino-2-méthyl-1,3-propanediol (AMPD)		1,8-diazabicyclo[5,4,0]undec-7-ene (DBU)	
2-(2-aminoéthylamino)- éthanol (AEAE)		1,5-diazabicyclo[4,3,0]non-5-ene (DBN)	
		N-méthyltetrahydropyrimidine (MTHP)	

Tableau 2: Amines fréquemment utilisées pour l'immobilisation sur un support [53].

### III.3. Matériaux à base de silice poreuse

Parmi tous les adsorbants cités précédemment, nombreux sont ceux à base de silice SiO<sub>2</sub> ou de silicates combinant la silice à d'autres oxydes métalliques. Les matériaux à base de silice poreuse présentent une diversité de taille de pores ou encore de groupements/polymères greffés à la surface pour modifier les propriétés en fonction de la problématique (capture/stockage du CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>...).

Des silices mésoporeuses issues d'une synthèse relativement simple, dotées d'une taille de pores d'environ 4 nm, vont posséder des avantages différents qu'elles soient hydroxylées ou post-greffées par des amines. La première sera avantageuse pour l'adsorption de pigments cationiques et la seconde pour l'adsorption de CO<sub>2</sub> [64]. Dans le cas d'une silice non modifiée, c'est-à-dire hydroxylée, l'adsorption est due aux interactions de physisorption entre les molécules de CO<sub>2</sub> et la surface et est dépendante de la structure du matériau (diffusion dans les pores, sites d'adsorption spécifiques...). Cependant si des amines sont greffées sur la silice, la capacité d'adsorption du matériau est augmentée par le phénomène de chimisorption mis en jeu (formation de carbamates :  $\text{CO}_2 + \text{RNH}_2 \rightarrow \text{RNHCOO}^- + \text{H}^+$ ). Mais l'intérêt tout particulier de cette étape de greffage est l'augmentation considérable de la sélectivité. Youssef Belmabkhout a montré que la sélectivité pouvait passer de 12 à l'infini par rapport au diazote dans le cas d'un mélange à 20 % de CO<sub>2</sub> et de 5 à l'infini par rapport au méthane dans le cas d'un mélange à 50:50 [63]. De la même manière, une nanoparticule de silice peut voir sa capacité d'adsorption de CO<sub>2</sub> doubler en lui greffant un groupement mercaptopropyle permettant de lier chimiquement diverses particules métalliques [65].

De nombreuses membranes à base de silice permettant la séparation du CO<sub>2</sub> d'un mélange gazeux, nécessitent d'être réalisées par dip-coating ou dépôt chimique en phase vapeur (CVD), ce qui augmente le coût de production et limite le passage à l'échelle industrielle [66]. Certains auteurs se sont intéressés de près à la capacité de régénération des matériaux, par exemple une silice mésoporeuse étudiée par Chao Chen [67] possède initialement une meilleure capacité de stockage si elle présente de courtes ramifications polyéthylèneimine (PEI) mais cette capacité est perdue après plusieurs cycles d'adsorption/désorption. En revanche si les PEI greffés sont plus longs, la capacité initiale diminue mais reste quasiment inchangée après les cycles d'adsorption/désorption.

De manière générale, la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> pour les matériaux de silice sont de quelques millimoles par gramme d'adsorbant pour des synthèses plus ou moins complexes. La taille des pores ne semble pas avoir d'influence cruciale sur la capacité d'adsorption contrairement à la nature de la surface [68]. En effet, une forte densité d'hydroxyles de surface ou le greffage de diverses entités en particulier aminées favorise l'adsorption du CO<sub>2</sub>, soit par

meilleure affinité soit par réaction de chimisorption. Titinchi et al. ont pu augmenter la capacité d'adsorption de 3 matériaux de silice : gel, SBA-15 et MCM-41 de 50, 80 et 117  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  à 697, 553 et 503  $\mu\text{mol.g}^{-1}$  respectivement, après greffage d'APTS à 273 K et 1 bar [69]. Des silices amorphes ont déjà été étudiées pour l'adsorption du CO<sub>2</sub> mais la synthèse est généralement complexifiée pour optimiser le processus. Par exemple, Morishige a fabriqué des tamis moléculaires à base de copolymères à bloc servant de template pour structurer la mésoporosité afin de capter et séparer les mélanges CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Il obtient par exemple, une capacité 2 mmol.g<sup>-1</sup> pour le CO<sub>2</sub> et 0,3 mmol.g<sup>-1</sup> pour le CH<sub>4</sub> à 283 K et 8 bars [70].

*Cette étude non exhaustive des divers adsorbants solides montre la diversité de matériaux disponibles pour la capture du CO<sub>2</sub>. Nous avons pu constater que quel que soit le type d'adsorbant, la modification chimique de la surface est souvent nécessaire pour obtenir de bonnes capacités d'adsorption. Peu d'études portent sur les mélanges de gaz et bien souvent les sélectivité vis-à-vis du CO<sub>2</sub> restent faibles.*

*L'objectif de cette thèse est d'optimiser des matériaux de silice poreuse pour obtenir sensiblement les mêmes capacités d'adsorption avec une synthèse simple, peu coûteuse et potentiellement transférable à l'échelle industrielle tout en conservant une bonne sélectivité pour le CO<sub>2</sub> vis-à-vis du CH<sub>4</sub>. Pour cela des études expérimentales et théoriques ont été menées de front afin d'identifier les paramètres à modifier pour obtenir un matériau optimal.*

## Chapitre 2.

Étude théorique de l'adsorption et de la diffusion du  
CO<sub>2</sub> dans divers matériaux

La compréhension de l'adsorption de CO<sub>2</sub> dans les matériaux poreux implique des études à plusieurs échelles via différentes méthodes de simulation numérique. Le niveau électronique sonde les interactions des molécules de gaz avec les atomes du réseau de l'adsorbant via les interactions électron-électron ou électron-noyau, elles sont responsables de leur affinité mutuelle et ne permettent pas d'étudier l'influence de l'environnement puisque seuls de petits systèmes peuvent être simulés. Ces problématiques sont souvent modélisées par de la chimie computationnelle *ab-initio* ou la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT). L'effet de la structure des pores, de l'agencement des atomes du réseau hôte et des interactions gaz-gaz à l'échelle atomique sont aussi responsables de l'adsorption et régissent le phénomène de diffusion du gaz dans les matériaux poreux. Ces phénomènes de diffusion ne peuvent être étudiés que par le biais de la dynamique moléculaire (MD). Les isothermes d'adsorption sont prédites à l'aide de techniques de simulation moléculaires (Monte-Carlo ou dynamique moléculaire).

Cette partie, a pour objectif d'avoir un aperçu, non-exhaustif des études réalisées par dynamique moléculaire ou simulation Monte-Carlo sur les thématiques d'adsorption du dioxyde de carbone.

## I. L'ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU CO<sub>2</sub>

L'étude de l'adsorption d'un gaz sur un solide quel qu'il soit se fait usuellement par simulation Monte-Carlo (MC). Le principe de simulations par la méthode Monte-Carlo sera présenté dans le chapitre suivant (page 77), il s'agit de la méthode la plus adaptée à ce type d'étude puisqu'elle permet de travailler dans l'ensemble grand canonique (GC) qui met alors en relation avec le système un réservoir infini de molécules. On appelle cette méthode GCMC (Grand Canonique Monte Carlo). Nalaparaju et al. ont étudié l'adsorption du CO<sub>2</sub> dans plusieurs MOFs composées de cations différents [71]. La méthode GCMC leur a permis d'obtenir les isothermes d'adsorption du CO<sub>2</sub> et du N<sub>2</sub> ainsi que celles des mélanges dans les 3 MOFs étudiées. Ils obtiennent des capacités de l'ordre de quelques millimoles pour le CO<sub>2</sub> et inférieures à la millimole pour le diazote.

Huang et al. ont eux aussi étudié l'adsorption du CO<sub>2</sub> dans une MOF, aminée cette fois-ci [72]. Les capacités d'adsorption ont été calculées par GCMC. Ces matériaux modifiés peuvent atteindre tout de même une capacité d'adsorption d'environ 3 mmol.g<sup>-1</sup> pour une pression de 1 bar seulement. Cette étude met en évidence l'influence de l'imprégnation de quantités différentes de tetraethylenepentamine (TEPA) sur la capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub>. Le système étudié est relativement simple puisqu'il s'agit d'un adsorbant de structure périodique et d'un seul adsorbat. La sélectivité vis-à-vis d'un autre gaz n'est pas sondée.

Des études portent sur la compétitivité de l'adsorption entre le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> dans divers adsorbant tels que divers charbons [73,74] des zéolites ou des silices poreuses [75]. Les isothermes d'absorption obtenues par Dang et al. du CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> purs présentent une influence négative de la température. Ils se sont également intéressés à un mélange 1:1 CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Le charbon étudié présente une sélectivité extrêmement élevée (jusqu'à 160) du CO<sub>2</sub> par rapport au CH<sub>4</sub> à des pressions inférieures à 2 bars, qui diminue ensuite rapidement et tend finalement vers une constante avoisinant 30, lorsque la pression augmente. Dans ce cas précis, l'adsorption très compétitive du CO<sub>2</sub> provient de différents effets :

- les importantes contributions électrostatiques,
- l'environnement microporeux favorable avec des tailles de pores inférieures à 0,56 nm
- les groupes fonctionnels contenant de l'oxygène, de la pyridine et du thiophène, à l'origine de sites d'adsorption forts pour le CO<sub>2</sub> [73].

Gardons à l'esprit que les simulations numériques ne sont pas des outils exacts, il s'agit d'une accumulation d'approximations plus ou moins importante. Le choix du champ de force est crucial et modifiera les valeurs absolues de capacités et donc de sélectivité. Les résultats obtenus donnent surtout des tendances, seul le couplage avec une expérience donnera des valeurs absolues fiables. Il revient assez régulièrement dans les études mettant en parallèle les deux gaz, que le CO<sub>2</sub> est représenté par le modèle EPM2 et le CH<sub>4</sub> par le modèle TraPPE [75,76]. Ce sont ces modèles qui sont utilisés dans ce travail, comme développé dans le paragraphe III.5 du chapitre suivant (page 86).

D'autre part, Chialvo et al. ont sondé, par dynamique moléculaire et non par GCMD, l'influence de la nature d'une surface de silice (hydrophile/hydrophobe) ainsi que le confinement (espacement des surfaces) sur le comportement de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau [77]. On constate clairement que l'eau joue un rôle sur l'adsorption du CO<sub>2</sub> à la surface de la silice, elle joue le rôle d'intermédiaire. Dans le cas d'une surface hydrophile, l'eau s'adsorbe préférentiellement au gaz, elle s'approche alors considérablement de la surface et garde ainsi le CO<sub>2</sub> à une distance plus importe de la surface. Dans le cas contraire, si la surface est hydrophobe, l'eau ne s'approche pas et le CO<sub>2</sub> peut diffuser jusqu'à la surface. On observe un phénomène de strates jusqu'à 6 ou 7 Å de la surface qui met en interaction directe avec la surface soit l'eau soit le CO<sub>2</sub> selon que la surface soit hydroxylée ou non. Des comportement intermédiaires serait sûrement obtenus en faisant varier la densité d'hydroxyles de surface pour faire varier le taux d'hydrophilie/hydrophobie. Dans cette étude, le CO<sub>2</sub> est encore décrit avec le modèle EPM2 et l'eau avec le modèle SPC/E. La méthodologie utilisée est proche de celle que nous avons mis en place dans le cadre de ce travail à l'exception près que les auteurs n'ont pas déterminé les isothermes à l'aide des données récoltées. En revanche l'étude menée par Khanniche et al.

permet d'obtenir les isothermes d'adsorption non pas du CO<sub>2</sub> mais du diazote grâce à des simulations de dynamique moléculaire par l'intermédiaire de profils de densité [78]. Nous reviendrons plus en détail sur la méthodologie utilisée dans le chapitre Matériel & Méthodes.

La littérature présente de nombreux travaux relatifs à l'étude de l'adsorption de CO<sub>2</sub> dans différents matériaux à base de silice, tout particulièrement des adsorbants cristallins à porosité spécifique tels que les MOFs et les zéolithes. Certains s'interrogent sur la sélectivité de ces matériaux au CO<sub>2</sub> vis-à-vis d'autre gaz tels que le méthane, le diazote... Enfin, un petit nombre d'études cherche à évaluer l'effet de l'eau dans les systèmes. En revanche, aucune étude ne porte sur un matériau de silice poreuse amorphe, plus ou moins gorgé d'eau censé être sélectif au CO<sub>2</sub> par rapport au CH<sub>4</sub>.

L'étude de Sizova [79] se rapproche des objectifs fixés dans le cadre de ce travail à l'adsorbant modélisé près. En effet, les auteurs s'intéressent par GCMC à l'influence de l'eau sur l'adsorption et la sélectivité de deux matériaux, une silice mésoporeuse hydrophile (SBA-15) et un charbon mésoporeux hydrophobe (CMK-5). Pour cela, ils effectuent des simulations GCMC avec des mélanges équimolaires CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> à 298 K avec des taux d'humidité différents. Une première série de simulations est faite sans eau pour avoir une référence, puis deux autres avec 3,5 et 11,1 mmol d'eau par gramme d'adsorbant. Dans ce travail, l'eau a un effet négatif sur l'adsorption et la sélectivité de SBA-15 mais augmente la capacité et la sélectivité du matériau carboné. Les auteurs ont distingué l'adsorption dans les mésopores de l'adsorption dans les micropores. Sachant que les micropores sont très minoritaires en termes de volume dans une silice de type SBA-15, ils ont pu mettre en évidence que la région microporeuse de ces matériaux n'avait quasiment aucune influence sur la capacité d'adsorption du gaz. En effet, la quantité de gaz adsorbée dans les micropores ne dépend que faiblement de la pression du gaz, c'est-à-dire que même à basse pression les micropores du SBA-15 sont déjà presque totalement remplis. En revanche, en présence de 11,1 mmol.g<sup>-1</sup> d'eau, les micropores sont remplis d'eau, ce qui rend l'adsorption de gaz presque impossible, réduisant la capacité d'adsorption de gaz presque à zéro. Cependant, pour l'adsorbant sec, l'effet des micropores sur la sélectivité est loin d'être négligeable. Leur contribution peut augmenter jusqu'à 25 % la sélectivité globale du SBA-15. Dans le cas où les micropores sont remplis, la sélectivité totale est déterminée par la région mésoporeuse du matériau. De la même manière, la capacité d'adsorption du CMK-5 est principalement régie par les mésopores mais la région inter-pore peut augmenter jusqu'à 18 % la sélectivité globale.

Pour résumer les résultats de cette dernière référence, l'eau agit comme un modificateur efficace des propriétés d'adsorption, améliorant ou altérant la capacité d'adsorption et la sélectivité du matériau. La présence d'eau dans une SBA-15 hydrophile entraîne une diminution des interactions gaz-solide ainsi qu'une diminution de la capacité d'adsorption et de la sélectivité au CO<sub>2</sub>. La présence d'eau forme une couche dense sur la surface de silice, les molécules sont

fortement liées à l'adsorbant. Dans le CMK-5 hydrophobe, l'eau forme des amas près des sites actifs. Les interactions entre ces amas d'eau et la surface carbonée sont relativement faibles, ainsi la pression du gaz peut modifier de manière significative la distribution de l'eau, car les molécules de gaz adsorbées éloignent l'eau de la surface poreuse. Les interactions dans le cas de CO<sub>2</sub>/CMK-5 humide sont plus favorables qu'avec le matériau sec. Le CMK-5 humide présente une augmentation de la capacité de gaz et de la sélectivité par rapport à l'adsorbant sec. Enfin, le comportement de la capacité d'adsorption pour les deux adsorbants est principalement régi par l'adsorption du gaz dans les mésopores, les contributions des autres régions de l'espace poreux (micropores et espace inter-pores) sont plus faibles. La sélectivité quant à elle dans ces régions est plus élevée que dans les mésopores. La contribution des micropores SBA-15 et de l'espace inter-pores de la CMK-5 à la sélectivité globale du matériau poreux augmente respectivement la sélectivité de 25 % et 18 %.

Ces études nous donnent des pistes quant à l'influence de la nature de la surface du matériau poreux (hydrophile/hydrophobe), la présence d'eau, la taille des pores. Cependant, l'ensemble des matériaux étudiés sont des matériaux cristallins, à porosité contrôlée et connue. La difficulté de notre étude se trouve dans la structure aléatoire des monolithes de silice fabriqués expérimentalement.

Notons d'autre part que la majorité des calculs menés pour évaluer adsorption et sélectivité sont réalisées par GCMC. Comme expliqué dans le chapitre précédent, cette méthode permet d'obtenir directement les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un solide. Cependant, un certain nombre d'informations, notamment temporelles, n'est pas accessible : le temps de résidence des molécules de gaz à la surface ou la vitesse de diffusion des particules dans l'adsorbat. Seule la dynamique moléculaire permet d'obtenir ce type de renseignements.

## **II. LA DIFFUSION DU CO<sub>2</sub> SONDÉE PAR DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE**

La dynamique moléculaire est une technique de simulation numérique utilisée pour obtenir des données reliées au temps. Dans la problématique d'adsorption de gaz dans une matrice poreuse, c'est la diffusion des espèces qui est tout particulièrement étudiée. Nalaparaju [71] a couplé GCMC et dynamique moléculaire, pour calculer la diffusion dans les micropores des MOFs étudiées. Les diffusivités dans les trois MOFs augmentent d'abord avec l'augmentation de la quantité de cations, puis diminuent à une charge élevée. Ceci est lié au fait que le CO<sub>2</sub> est fortement adsorbé à proximité du cations à faible charge, puis localisé sur un site d'adsorption faible au fur et à mesure que le chargement en cation augmente et avant d'être finalement saturé. Wu et al. [76] ont calculé les coefficients de diffusion du CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> et N<sub>2</sub> d'une part pour voir l'influence de la quantité de gaz sur la diffusion mais surtout pour déterminer la perméabilité (et

perméabilité sélective) de la membrane étudiée via les lois de Fick de la diffusion. Wang et al. [80] ont étudié un système plus complexe, comprenant 2 surfaces d' $\alpha$ -quartz distantes de 6 nm, du CO<sub>2</sub> et de l'huile modélisée par du n-décane. Ils constatent entre autres, que l'augmentation de la quantité de CO<sub>2</sub> dans le système diminue sa diffusion. Cette tendance est différente pour le n-décane, lorsque la quantité de CO<sub>2</sub> augmente, le n-décane diffuse mieux, jusqu'à un seuil où son coefficient de diffusion diminue. En effet, l'adsorption du CO<sub>2</sub> étant plus forte que celle du n-décane, le déplacement du n-décane sur la surface poreuse est favorisée jusqu'à un certain point. Zhang [81] aussi a étudié la diffusion du CO<sub>2</sub> et la perméabilité dans des charbons, toujours de la même manière. Les déplacements quadratiques moyens permettent de calculer les coefficients de diffusion, qui permettent eux-même d'obtenir les valeurs de la perméabilité, en fonction de la pression (en faisant varier le nombre de molécules de gaz).

La diffusion du mélange CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> en l'absence et en présence d'eau à été étudiée par dynamique moléculaire très récemment par Sizova et al [82]. Ils ont pour but d'explicitier les effets du chargement des pores et de les quantités d'eau dans les pores sur la diffusion des gaz en milieu hydrophile et hydrophobe. Pour cela, ils se sont intéressés comme pour l'adsorption à deux matériaux poreux, l'un hydrophile, la SBA-15 et l'autre hydrophobe, le CMK-5 dans lesquels ils ont fait varier la quantité d'eau et de gaz injectées. Des comportements de diffusion différents en fonction de la pressions ont été observés. Les résultats observés pour un système particulier sont déterminés par la structure locale du fluide adsorbé. En présence d'eau, les coefficients de diffusion peuvent être à la fois plus élevés ou plus faibles que dans les adsorbants secs. Une plus grande mobilité des molécules de gaz est due au déplacement du gaz de la surface vers le centre du pore. En effet, l'eau s'adsorbe à la surface et le gaz ne dispose plus d'espace à la surface de l'adsorbant, la distance entre le gaz et la surface augmente et les interaction entre les deux entités sont plus faibles, la diffusion est donc plus importante. D'autre part, la présence d'eau diminue le volume poreux effectif et augmente la densité d'adsorbat. Cela conduit à haute pression, à des coefficients de diffusion plus faibles que dans l'adsorbant sec. Cette observation est d'autant plus prononcée pour le CMK-5, car les amas d'eau qui se forment proche des sites actifs sur la surface hydrophobe occupent plus d'espace qu'une simple couche d'eau adsorbée sur les parois hydrophiles de la SBA-15. La localisation des amas d'eau dans le CMK-5 est dépendante de la teneur en gaz (elle diffuse de la surface au centre des pores lorsque la pression augmente), alors que le film d'eau dans la SBA-15 n'est pas influencé par la présence du gaz. Malgré le déplacement des amas d'eau dans les pores du CMK-5, la mobilité de l'eau reste faible dans toute la gamme des pressions de gaz considérée. Les auteurs constatent que la contribution des micropores de la SBA-15 sur les coefficients de diffusion totaux des gaz est faible. La mobilité globale du CO<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> dans l'adsorbant est très proche de celle dans les mésopores. En revanche, les espaces inter-pores du CMK-5 ont un impact significatif sur les coefficients de diffusion totaux, en particulier aux basses pressions.

*La dynamique moléculaire apporte des informations complémentaires à la méthode GCMC. Elle permet d'obtenir des informations sur la mobilité des particules. Comme on a vu dans le paragraphe sur l'adsorption, la dynamique moléculaire peut également permettre de déterminer les isothermes d'adsorption en mettant en place une méthodologie spécifique. La dynamique moléculaire est donc un outil puissant avec lequel l'ensemble des informations recherchées peut être évalué, c'est pourquoi nous avons utilisé cette méthode de simulation numérique.*

*Des études du comportement du CO<sub>2</sub> ont été réalisées depuis les années 2000 sur différents matériaux tels que des silices (surfaces ou poreuses), des MOFs, des nanotubes de carbones ... Cependant, aucune étude ne porte sur l'adsorption et la diffusion du CO<sub>2</sub> sur une surface de silice en présence d'eau et de CH<sub>4</sub> dans un matériau assimilé à une silice amorphe à porosité non contrôlée.*

# Partie 2.

## Matériel & méthodes

# TABLE DES MATIÈRES

## PARTIE 2. MATERIEL & METHODES

<b>I. SYNTHÈSES DES MATÉRIAUX DE SILICE POREUSE .....</b>	<b>41</b>
I.1. Rappels sur la synthèse sol-gel.....	41
I.2. Synthèses de monolithes par voie sol-gel.....	43
<b>II. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX DE SILICE POREUSE .....</b>	<b>47</b>
II.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT).....	48
II.2. Porosimétrie.....	50
II.2.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	51
II.2.2. Méthodes de traitement des données.....	52
II.2.3. Post-traitement des isothermes.....	53
II.2.4. Porosimétrie à l'azote.....	55
II.2.5. Porosimétrie à l'argon et au CO <sub>2</sub> .....	56
II.3. Spectroscopie Proche infra-rouge (PIR).....	56
II.3.1. Déconvolution des spectres.....	59
II.3.2. Suivi cinétique de réhydratation des matériaux.....	60
II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	61
II.5. Spectroscopie de fluorescence.....	62
II.5.1. Étude préliminaire en solution.....	62
II.5.2. Étude du monolithe.....	62
II.6. Microscopie de fluorescence.....	63
II.6.1. Les principaux types de microscopie.....	64
a) Microscopie en champ large.....	64
b) Microscopie confocale.....	65
II.6.2. Acquisition des données.....	65
II.7. Isothermes d'adsorption des gaz sous pression.....	66
II.7.1. Gaz purs.....	66
a) Notion de quantité d'excès.....	66
b) Gravimétrie.....	67
c) Manométrie : dispositif élaboré au LFC-R.....	69
d) Préparation des échantillons.....	71
II.7.2. Mélanges CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	72
<b>III. GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES DE SIMULATION MOLÉCULAIRE ...</b>	<b>71</b>
III.1. La simulation moléculaire.....	74
III.1.1. La physique statistique.....	74
III.2. L'exploration de l'espace des phases.....	75
III.3. La méthode de Monte-Carlo.....	77
III.3.1. Les ensembles statistiques.....	77
III.3.2. Les isothermes d'adsorption.....	77
III.4. La dynamique moléculaire.....	78
III.4.1. L'algorithme de Verlet.....	78
III.4.2. Les potentiels d'interactions : champ de force.....	79
a) Interactions intramoléculaires.....	80

b) Interactions intermoléculaires.....	81
III.4.3. <i>Approximations et notions associées à la dynamique moléculaire</i> .....	83
a) Les conditions aux limites périodiques.....	83
b) La troncature des interactions.....	84
c) Les interactions longue portée : méthode du champ de réaction.....	84
d) Thermostat Nosé-Hoover.....	84
III.5. Détails computationnels.....	86
III.6. Systèmes modélisés.....	88
III.7. Procédure d'exploitation des résultats.....	89

## I. SYNTHÈSES DES MATÉRIAUX DE SILICE POREUSE

### I.1. Rappels sur la synthèse sol-gel

La synthèse sol-gel consiste en la préparation d'un matériau amorphe, à température ambiante, à partir de précurseurs moléculaires (alcoxydes souvent métalliques). Elle se déroule en plusieurs étapes : hydrolyse, gélification, vieillissement et séchage [83]. Ce procédé permet la synthèse de différents matériaux inorganiques et en particulier la silice SiO<sub>2</sub> qui est le composé d'intérêt de cette étude.

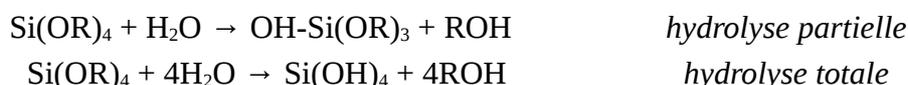
L'expression « sol-gel » provient des étapes successives au cours de ce type de synthèse :

- « sol » fait référence à la suspension colloïdale de particules solides ou de molécules de taille comparable à un colloïde (1-100 nm) au sein du liquide qui peut être de l'eau, un alcool ou autre solvant ou un mélange.

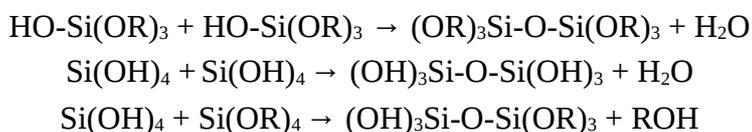
- « gel » définit le système colloïdal formant un réseau, au sein duquel la phase encore liquide constituée de petites particules colloïdales peut pénétrer.

Il s'agit d'un processus réalisé dans des conditions dites de « chimie douce », c'est-à-dire qu'elle se déroule à pression atmosphérique et faible température (au plus 80 °C). Le principe est le suivant : il s'agit de former un réseau d'oxyde par condensation d'un précurseur moléculaire. Ce précurseur est généralement un alcoxyde M(OR)<sub>x</sub>, où le métal M peut être un métal de transition (tel que le titane ou le vanadium) ou un semi-métal (tel que le silicium) et R un groupement alkyle (CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, etc). Les alcoxydes métalliques ont une capacité importante à être hydrolysés, c'est pourquoi ce sont les précurseurs les plus utilisés. Dans le cadre des matériaux étudiés dans ce travail, le précurseur utilisé est le tétraméthoxyorthosilicate (TMOS, Si(OCH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>). Le schéma général de la réaction sol-gel est présenté dans la figure 11.

La première étape, est l'**hydrolyse** du précurseur alcoxyde qui permet de remplacer totalement ou partiellement en fonction des proportions eau/alcoxyde les groupements -OR par des groupements -OH :



L'étape suivante est l'étape de **polymérisation** (souvent appelée **condensation** lors des synthèses de matériaux inorganiques) des molécules hydrolysées. Cette étape entraîne la formation d'oxygènes pontants et l'élimination de molécules d'eau ou d'alcool en fonction des réactions qui ont lieu :



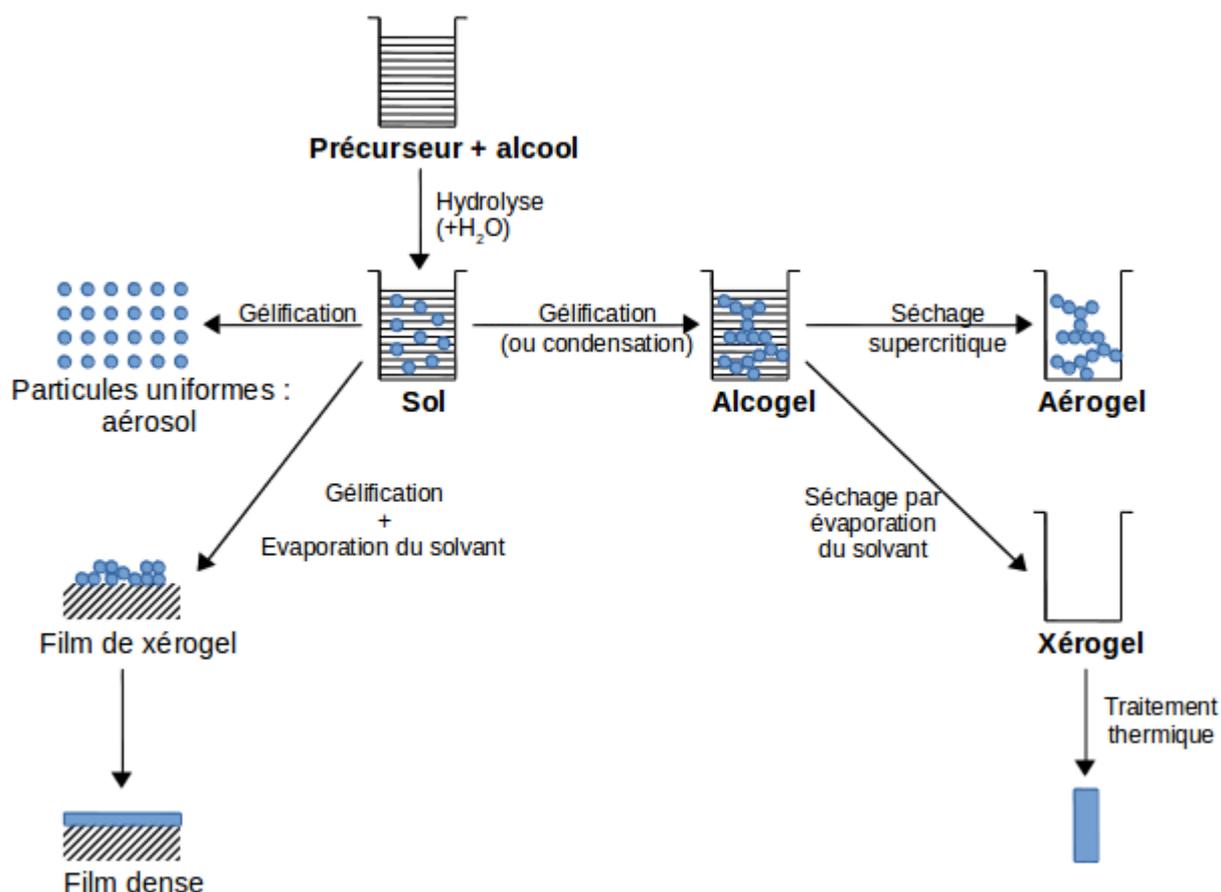
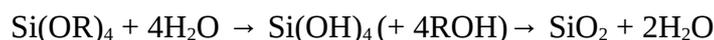


Figure 11: Principe de la méthode sol-gel.

Dans des conditions idéales, à la fin de cette réaction, tous les atomes d'oxygène deviennent pontants et permettent l'obtention d'un réseau tridimensionnel, selon la réaction globale :



Les alcoxydes n'étant pas miscibles à l'eau, il est nécessaire de réaliser ces réactions dans un co-solvant qui est généralement l'alcool ROH formé lors de l'hydrolyse. Il s'agit donc du méthanol (CH<sub>3</sub>OH) pour les synthèses réalisées dans le cadre de cette étude.

Ces deux premières étapes dépendent de nombreux paramètres :

- la nature chimique et la concentration du précurseur,
- le rapport molaire eau/précurseur,
- la nature du solvant,
- la température,
- le pH.

Le pH a une forte influence sur la nature du matériau synthétisé. En effet, à pH acide, l'étape d'hydrolyse est privilégiée, elle est plus rapide que l'étape de condensation. Ainsi, on observe la

formation de chaînes linéaires, menant à un gel dense à faible volume poreux. Au contraire, à pH basique, l'hydrolyse devient plus lente que la condensation et des amas ramifiés sont formés. Le gel est alors moins dense et présente des pores de diamètre plus importants [83].

La gélification caractérise le passage du sol au gel, elle est constatée lorsque le réseau formé ne permet plus d'écoulement de matière. Le gel obtenu est composé d'un squelette de silice ramifiée interpénétré par une phase liquide, on parle de gel humide ou d'alcogel.

Une fois le gel obtenu, il subit une étape de **vieillissement** qui permet de stabiliser le gel à une température proche de la température ambiante. Cette étape regroupe divers processus :

- la polymérisation, poursuite des réactions de condensation qui permet l'augmentation de la connectivité du réseau,
- la synérèse : contraction du réseau et expulsion du liquide contenu dans les pores,
- le mûrissement : dissolution et reprécipitation augmentant la force et la rigidité du gel.

Enfin, la dernière étape correspond au **séchage** des gels à température modérée. Le liquide (eau ou eau/alcool) encore présent dans le réseau de silice est alors éliminé sans modifier la structure du matériau. Lors d'un séchage par évaporation dans des conditions « normales », la pression capillaire provoque la contraction du réseau. Le gel sec obtenu nommé xérogel présente un volume jusqu'à 10 fois plus petit que le gel humide. Pour pallier à ce rétrécissement de structure, il est possible de placer le gel humide dans un autoclave et de le sécher sous conditions supercritiques, on obtient alors un aérogel qui n'a pas subi de contraction en raison de l'absence de pression capillaire. Cet aérogel se caractérise par une porosité très élevée (souvent supérieure à 90 % du volume total), l'inconvénient de ce type de matériau étant sa plus grande fragilité mécanique.

Accessoirement, un **traitement thermique** peut être réalisé en dernier lieu. Il s'agit d'un séchage à température plus élevée (entre 80 et 160 °C) afin d'éliminer au maximum l'eau et les résidus organiques et d'augmenter la densité du réseau.

## 1.2. Synthèses de monolithes par voie sol-gel

Les monolithes sol-gels ont été synthétisés à base du précurseur tétraméthoxyorthosilicate (TMOS), ainsi le solvant commun au TMOS et à l'eau est le méthanol. Les rapports molaires sont 1/5/4 pour l'alcoxyde, le méthanol et l'eau respectivement.

Le protocole de synthèse général est le suivant :

- mélange de l'alcoxyde et du méthanol sous agitation magnétique pendant deux minutes à température ambiante dans un bécher,
- ajout de l'eau et mélange sous agitation magnétique pendant deux minutes (début de la réaction d'hydrolyse),
- prélèvement de 1 mL de sol dans des microtubes Eppendorf®,
- stockage des Eppendorfs® fermés dans une étuve à 60 °C pendant 10 jours pour la condensation (ou gélification) des matériaux,
- ouverture des microtubes pour le vieillissement 10 jours à 30 °C,
- séchage en deux temps, 6 heures à 60 °C et 2 jours à 80 °C.

A titre d'exemple, le tableau ci-dessous récapitule les quantités massiques et volumiques pour la synthèse de 25 monolithes (soit environ 22,5 g de matériaux avant séchage).

	CH <sub>3</sub> OH	H <sub>2</sub> O	TMOS
Volume (mL)	12	4,25	8,75
Masse (g)	9,5	4,25	8,95

Tableau 3: Quantités massiques et volumiques pour la synthèse de 25 monolithes de type S1.

Dans ces conditions, on obtient des monolithes qui épousent la forme du moule (conique si le moule est un Eppendorf ③ de la figure 12, parallélépipédique si c'est une cuve de spectroscopie en polystyrène ① et ②). La majorité des synthèses a été réalisée dans des Eppendorf, les monolithes obtenus dans ce cas pèsent environ 0,150 g chacun et mesurent approximativement 1 cm de longueur et 3 mm de largeur pour les matériaux. Les matériaux parallélépipédiques ont été synthétisés spécifiquement pour certaines techniques de caractérisation. Tous les matériaux sont parfaitement transparents et sont représentés sur la figure 12.

Si une molécule fluorescente est incluse dans le matériau, la spectroscopie ou la microscopie de fluorescence peuvent être utilisées pour sonder l'homogénéité locale des matériaux (intensité de fluorescence) ou la connectivité de la porosité des monolithes. C'est dans ce cas particulier que les moules utilisés pour les synthèses ne sont pas les Eppendorfs coniques, mais des cuves de spectroscopies, représentées en ① et ② sur la figure 12, afin d'obtenir des matériaux avec des surfaces planes et des angles droits, ce qui limite la dégradation des signaux (ou images) par la réfraction de la lumière à la surface de l'échantillon.

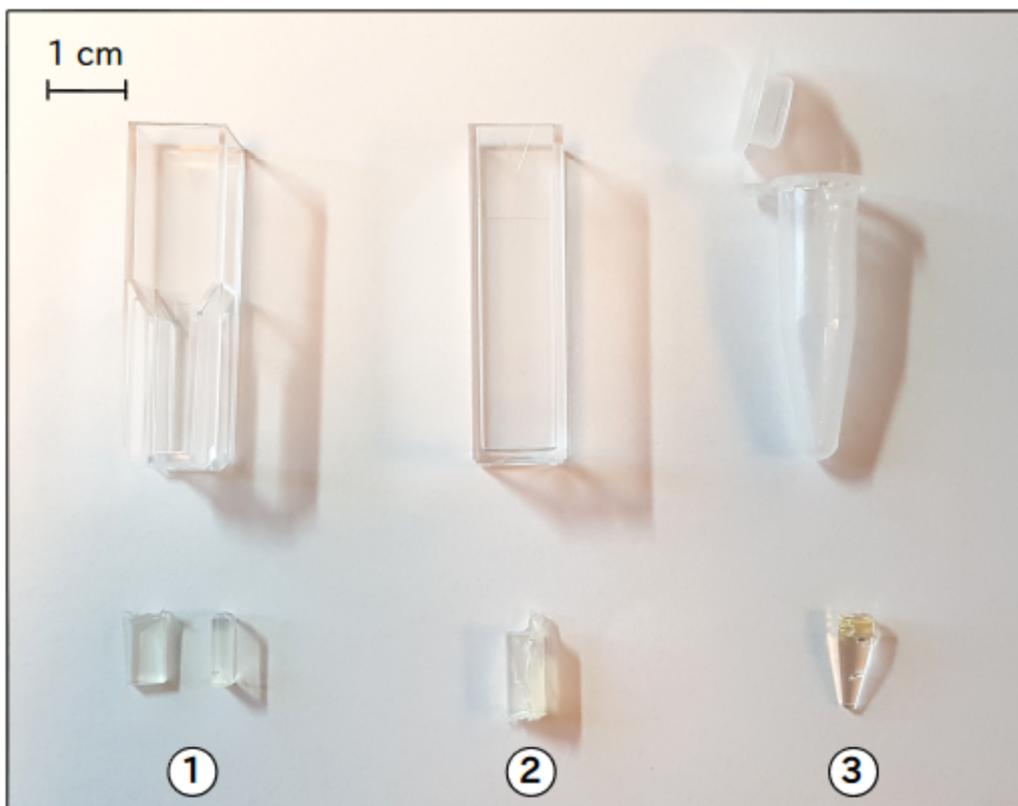


Figure 12: *Formes des monolithes synthétisés en fonction des moules utilisés.*

Des synthèses de matériaux contenant une sonde fluorescente, la fluorescéine [84] ont donc été réalisées. En effet, la fluorescéine est connue pour être sensible à l'acidité du milieu (figure 13) et on pouvait penser que cette dernière pouvait être modifiée par la présence de  $\text{CO}_2$  qui est fréquemment utilisée pour sonder les sites acides d'une surface [85]. La fluorescéine peut être présente sous des formes différentes selon l'acidité du milieu, il existe la forme cationique, neutre, anionique et le dianion. Elle passe de la forme cationique à la forme neutre lorsque le pH augmente et ainsi de suite. Les valeurs de pH d'existence ou de coexistence des différentes formes sont connues dans l'eau [84] et ont servi de point de départ pour les études de fluorescence.

Pour obtenir un signal de fluorescence optimal, il faut que celui obtenu en absorption ne dépasse pas une absorbance de 0,1. Pour déterminer cette gamme de concentration, une étude en solution a été préalablement réalisée : une solution initiale de fluorescéine, obtenue par la dissolution de quelques grains de fluorescéine, a été diluée de telle sorte que l'absorbance soit inférieure à 1. Dans l'eau, la fluorescéine est sous la forme du dianion noté  $\text{F}^{2-}$ . Le coefficient d'absorption étant connu ( $\epsilon_{490}(\text{F}^{2-}) = 76900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ), la concentration a ainsi pu être déterminée à l'aide de la loi de Beer-Lambert, aux environs de  $10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ . Nous avons donc choisi de répartir la fluorescéine dans le monolithe après séchage à des concentrations variant de  $10^{-5}$  à  $10^{-7}$

$10^{-11}$  mol.L<sup>-1</sup> afin d'être sûrs de disposer de matériaux analysables en fluorescence. La fluorescence étant une technique sensible et les synthèses sol-gel très dépendantes de l'opérateur et des conditions, nous avons préféré encadrer lors d'une seule et même synthèse la concentration théoriquement adaptée. Pour cela, la fluorescéine est diluée dans de l'eau distillée qui entre dans la synthèse. Pour déterminer les concentrations de la fluorescéine dans l'eau, nous avons estimé la quantité de matière perdue au cours du processus de synthèse, il se trouve qu'en moyenne 1 mL de sol introduit dans un support pèse environ 0,900 g et on constate qu'une constriction de volume d'un facteur 3 au cours du processus sol-gel se produit dans le matériau final. Ainsi, la fluorescéine dans le matériau est 3 fois plus concentrée que dans le sol. Sachant que dans 1 mL de sol, il y a 0,177 mL d'eau nous pouvons déterminer la concentration nécessaire de la fluorescéine dans l'eau. Celles-ci sont répertoriées dans le Tableau 4.

Concentration en fluorescéine dans le monolithe (mol.L <sup>-1</sup> )	$10^{-5}$	$10^{-6}$	$10^{-7}$	$10^{-9}$	$10^{-11}$
Concentration en fluorescéine dans l'eau (mol.L <sup>-1</sup> )	$1,9 \cdot 10^{-5}$	$1,9 \cdot 10^{-6}$	$1,9 \cdot 10^{-7}$	$1,9 \cdot 10^{-9}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$

Tableau 4: Concentrations en fluorescéine dans les matériaux

Cette gamme de concentration a été utilisée pour trouver les matériaux répondant le mieux aux analyses de fluorescence. Les manipulations préliminaires ont permis de définir le matériau dopé à  $10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup> de fluorescéine comme étant le plus approprié, c'est donc celui-ci qui est utilisé pour l'ensemble des analyses de fluorescence (spectroscopie et microscopie).

A l'origine, ces matériaux poreux et transparents contenaient un photo-sensibilisateur organique et avaient pour objet l'étude de réactions de photo-oxydation à l'interface gaz-solide [86–88]. Cependant, compte tenu de leur grande porosité observée pour ces matériaux (plusieurs centaines de m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>), il nous a semblé intéressant et pertinent d'étudier leur capacité de stockage du CO<sub>2</sub> et leur sélectivité CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. C'est pourquoi cette synthèse standard a été adaptée pour obtenir une variété matériaux, avec une porosité différente ou des groupements de surface variés en modifiant le précurseur par un précurseur méthylé (tableau 5).

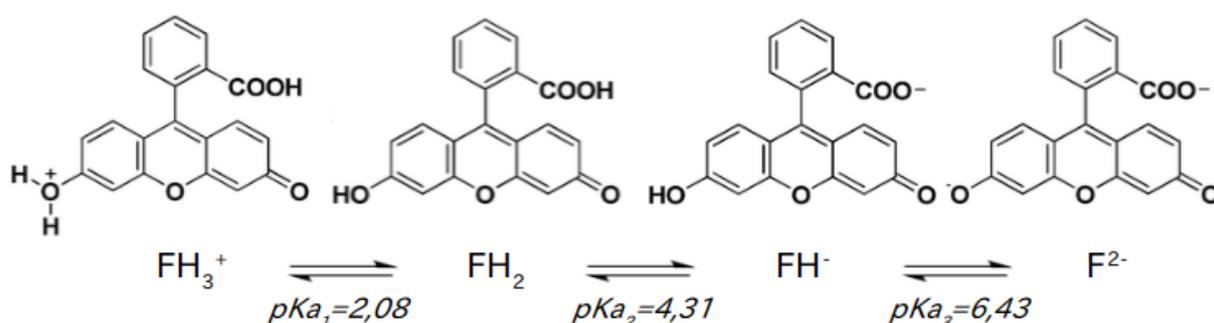


Figure 13: Formes de la fluorescéine en fonction du pH.



**Tétraméthylorthosilicate (TMOS)**

**Triméthoxyméthylsilane**

Tableau 5: Précurseurs utilisés lors des différentes synthèses sol-gel

L'ensemble de ces synthèses et des caractéristiques attendues pour les monolithes sont répertoriées dans le tableau suivant :

Nom du matériaux	S1	S4	S5	S13	SF
Précurseur	TMOS	80 % TMOS + 20 % méthylé	60 % TMOS + 40 % méthylé	TMOS	TMOS
Température et durée de gélification	60°C 10 jours	60°C 10 jours	60°C 10 jours	60°C 10 jours	60°C 10 jours
Température et durée de vieillissement	30°C 10 jours	30°C 10 jours	30°C 10 jours	30°C 10 jours	30°C 10 jours
pH	~6 (eau distillée)	~6 (eau distillée)	~6 (eau distillée)	9	~6 (eau distillée)
Caractéristique attendue	Standard avec surface hydroxylée	Surface méthylée à 20 %	Surface méthylée à 40 %	Matériau plus mésoporeux	Standard dopé en fluorescéine à différentes concentrations

Tableau 6: Conditions de synthèses et caractéristiques recherchées pour les différents matériaux synthétisés.

## II. CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX DE SILICE POREUSE

Afin de caractériser les divers matériaux synthétisés, une approche multitechnique a été utilisée. Il s'agit de donner des informations sur la composition du matériau (analyse thermogravimétrique, données sur la structure (DRIFT, proche IR) et la porosité (porosimétrie à l'azote et/ou à l'argon et/ou au CO<sub>2</sub>, microscopie de fluorescence). Certaines de ces techniques ont été croisées afin d'amener un éclairage plus complet des matériaux étudiés. Enfin, des isothermes d'adsorption des gaz d'intérêt sous pression ont été réalisées pour déterminer les capacités de stockage et sélectivités des matériaux.

## II.1. Spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier en réflexion diffuse (DRIFT)

L'analyse DRIFT des matériaux nécessite que les monolithes soient broyés en poudre préalablement et mélangés à environ 7 % massique dans du KBr. Ces analyses sont réalisées à l'aide d'un spectromètre infra-rouge à transformée de Fourier Magna 500 Nicolet disposant d'une cellule thermostatée étanche permettant de chauffer l'échantillon jusqu'à 500 °C sous vide primaire (environ  $5.10^{-2}$  mbar) représentée sur la figure 14.

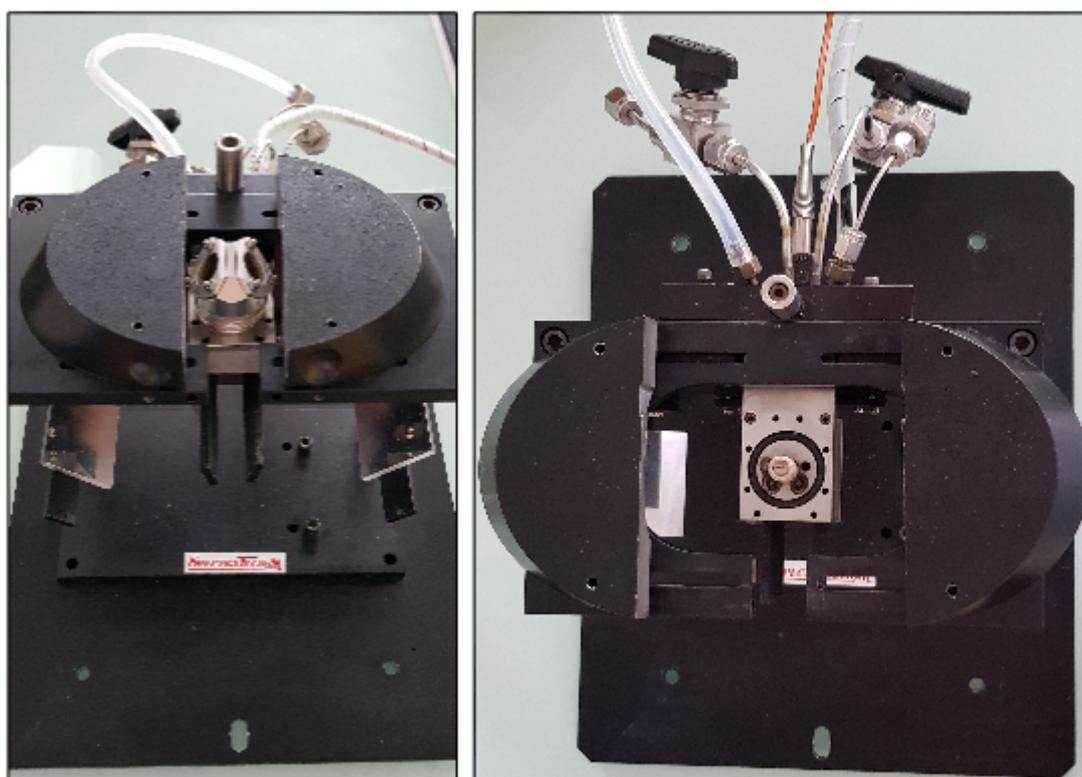


Figure 14: **Montage utilisé pour réaliser les mesures de spectroscopie infra-rouge, sous-vide primaire en chauffant l'échantillon.**

*Dispositif équipé d'une capsule hermétique thermostatée, une entrée et sortie de gaz, une entrée et sortie d'eau pour la régulation de la température.*

Les spectres sont enregistrés sous vide primaire à différentes températures s'échelonnant entre 20 et 400 °C et peuvent être directement convertis en fonction de Kubelka-Munk depuis le logiciel OMNIC, théorie qui sera présentée dans le paragraphe II.3. Cette théorie, appliquée à la propagation de la lumière en milieu solide permet de comparer les spectres en relatif. En normant sur une bande, à priori fixe en longueur d'onde et en intensité, on peut ainsi visualiser l'influence du traitement thermique sur le matériau à travers l'augmentation ou la diminution des autres bandes.

Les vibrations caractéristiques des matériaux de type silice sont répertoriées dans le tableau 7. La figure 15 représente le schéma simplifié d'une surface de silice et illustre la distinction entre les différents groupements de surface. La notion de silanols libres correspond à des silanols qui ne sont pas en interactions entre eux, en revanche ils peuvent créer ou non des liaisons hydrogènes avec l'eau alors physisorbée à la surface. Les silanols dits liés, sont issus de liaison hydrogène entre deux silanols qui eux-mêmes peuvent être en interaction ou non avec l'eau. Enfin, un pont siloxane correspond à un oxygène lié à deux siliciums. D'autre part, on peut distinguer sur ce schéma deux types d'eau. Une eau en interaction avec la surface par le biais des liaisons hydrogène avec les silanols, elle sera appelée eau liée ou encore eau adsorbée et une eau qui n'est pas en interaction avec la surface, créant uniquement des liaisons hydrogènes avec les autres molécules d'eau, appelée eau libre ou eau mobile.

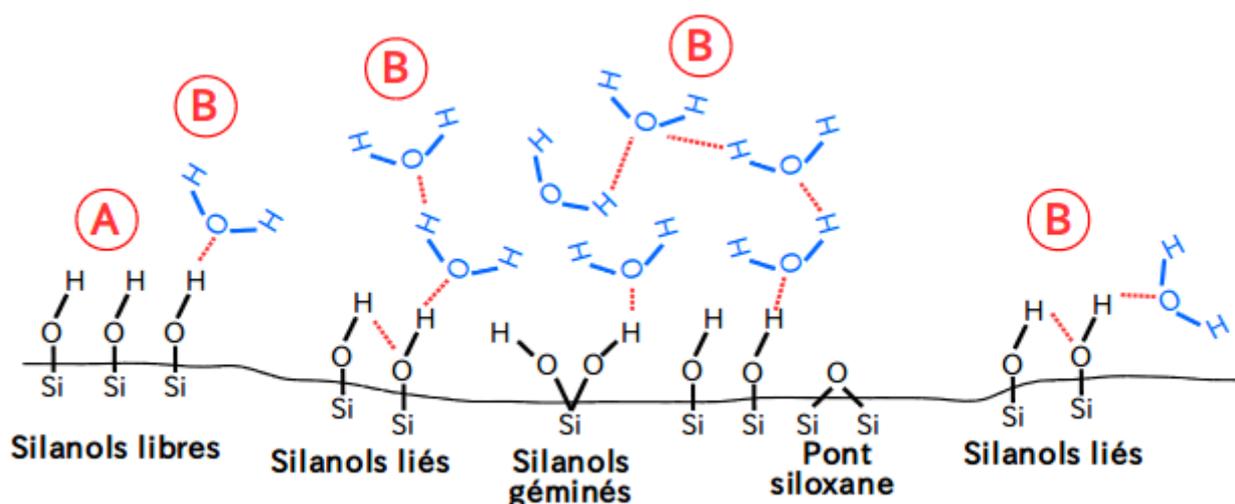


Figure 15: *Différence entre les différents hydroxyles de surface.*  
Schéma simplifié de la surface d'un gel de silice.

NOMBRE D'ONDE (CM <sup>-1</sup> )	TYPE DE VIBRATION
800	Elongation symétrique Si-O-Si
830	Elongation symétrique Si-C
940	Elongation Si-OH liés
1085 + épaulement à 1200	Elongation antisymétrique Si-O-Si
1380-1370	Déformation symétrique Si-CH <sub>3</sub>
1470-1430	Déformation antisymétrique Si-CH <sub>3</sub>
1645	Déformation symétrique H <sub>2</sub> O
2870	Elongation symétrique -CH <sub>3</sub>
2960	Elongation antisymétrique -CH <sub>3</sub>
3600-3100	Elongation H <sub>2</sub> O liées
3500-3740	Elongation -OH liés
3747	Elongation -OH libres

Tableau 7: *Bandes caractéristiques des spectres IR enregistrés [89–94].*

A titre d'exemple, la figure 16, représente un spectre obtenu et des attributions réalisées à partir de la littérature dans la zone 800-4000  $\text{cm}^{-1}$ . Cette technique a été utilisée pour caractériser la nature du matériau obtenu en identifiant les vibrations. Par exemple, l'apparition de vibrations caractéristiques des groupements méthyles confirme que le précurseur méthylé a bien polymérisé même si la quantification exacte reste délicate. Elle a également été utilisée pour voir l'influence du traitement thermique, en particulier sur la déshydratation et la deshydroxylation dans la zone à 3000-3600  $\text{cm}^{-1}$  (élongation du vibrateur OH) et autour de 1645  $\text{cm}^{-1}$  (vibration de déformation de l'eau).

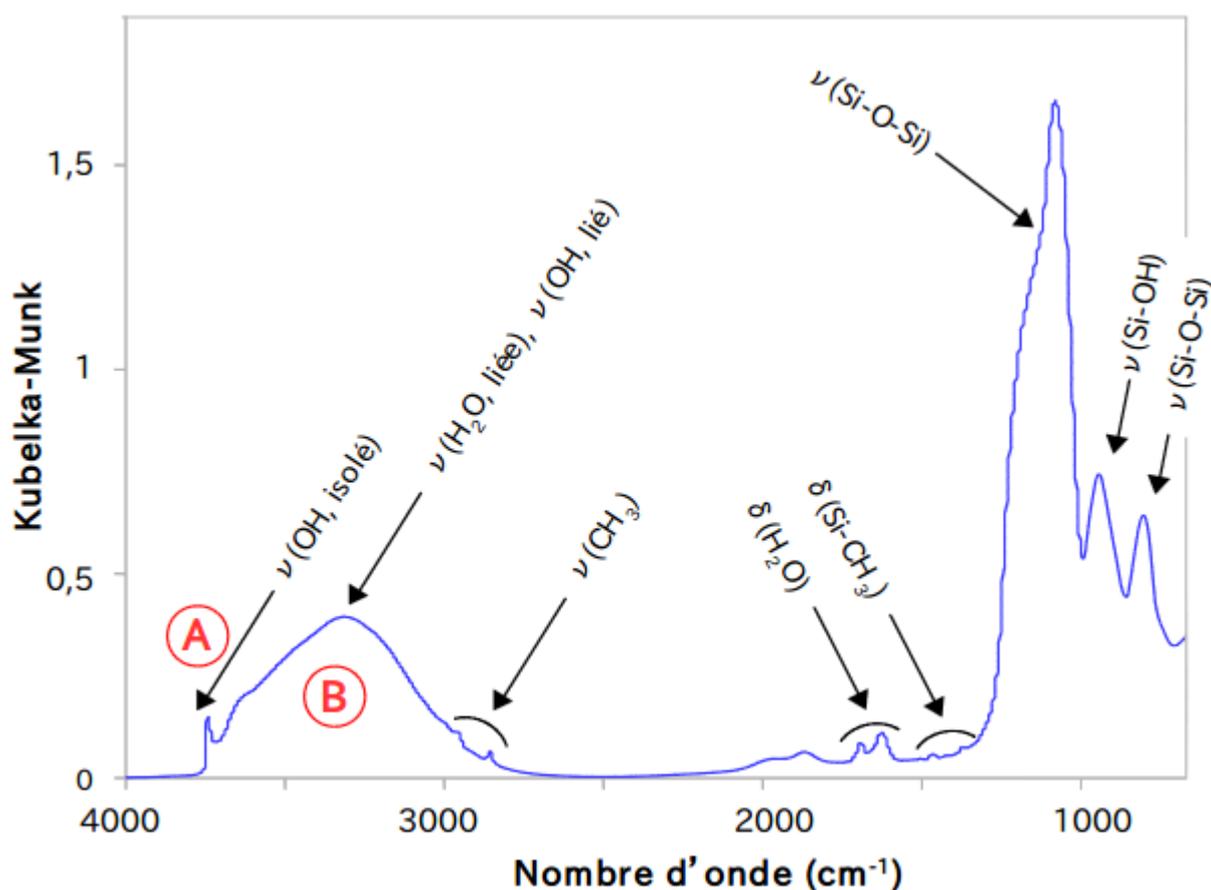


Figure 16: Spectre IR d'un des matériaux synthétisés et attribution des bandes de vibrations.

## II.2. Porosimétrie

Les isothermes d'adsorption peuvent permettre, comme présenté dans le paragraphe II.7, la détermination de la capacité d'adsorption d'un gaz, mais également l'obtention d'informations sur la structure du matériau : surface spécifique ou taille de pores. Pour obtenir ces informations, des modèles ont été mis en place et implémentés dans le logiciel de mesure afin d'obtenir directement ces grandeurs. Cependant, une isotherme d'adsorption présente une signature qui

permet de caractériser des familles d'adsorbant. La forme de l'isotherme permet de connaître une partie des caractéristiques structurales. L'allure de l'isotherme en fonction de la pression diffère selon la nature du solide étudié.

### II.2.1. Classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes peuvent être classées selon huit types d'après la nouvelle classification IUPAC introduite en 2015 (International Union of Pure and Applied Chemistry) [95]. Ces types sont représentés sur la figure 17.

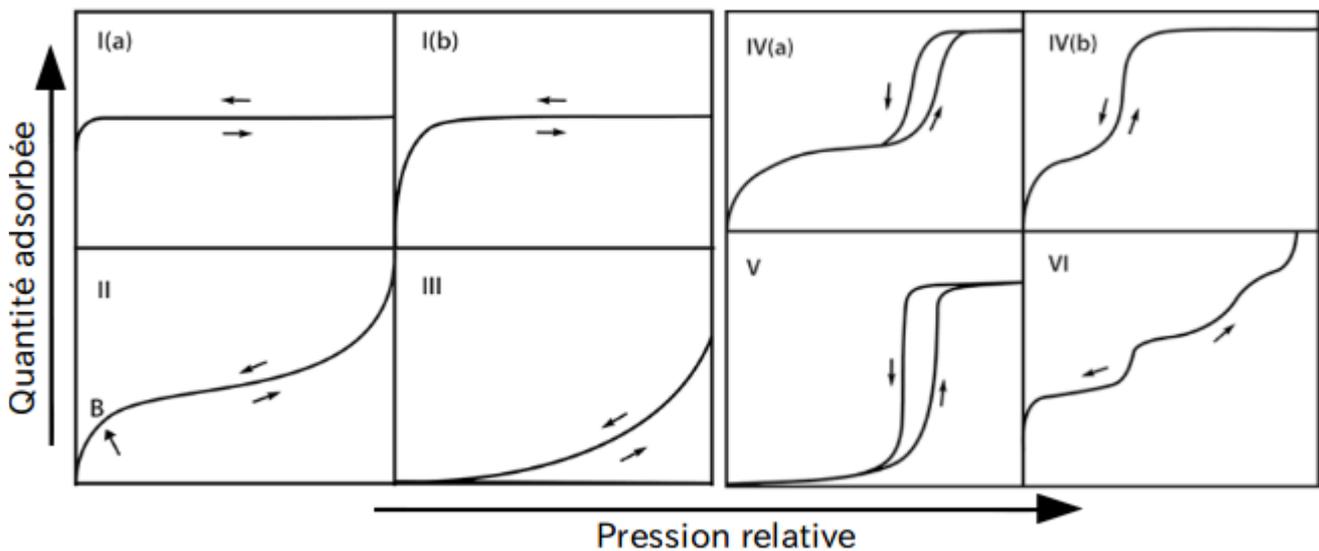


Figure 17: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.

- Isothermes de type I : adsorbants microporeux, la quantité adsorbée augmente assez rapidement aux basses pressions puis atteint un plateau.
  - type I(a) : matériaux microporeux ayant principalement des micropores étroits (de largeur  $< 1$  nm).
  - type I(b) : matériaux ayant des distributions de tailles de pores sur une gamme plus large incluant des micropores plus larges et éventuellement des mésopores étroits ( $< 2,5$  nm).
- Isothermes de type II : adsorbants non poreux ou macroporeux, variation progressive de l'épaisseur de la couche adsorbée, on observe une transition continue de l'adsorption monocouche à l'adsorption multicouche,
- Isothermes de type III : rares, indiquent de fortes interactions adsorbant-adsorbat.
- Isothermes de type IV : adsorbant mésoporeux,
  - type IV(a) : la condensation capillaire s'accompagne d'une hystérésis. Cela se produit lorsque la largeur des pores dépasse une certaine largeur critique, qui dépend du système d'adsorption et de la température.

- type IV(b) : isotherme complètement réversible. Caractéristique des adsorbants ayant des mésopores de plus petite largeur.
- Isothermes de type V : adsorbant mésoporeux, rares et indiquent de fortes interactions adsorbat-adsorbant,
- Isothermes de type VI : adsorbant non poreux à surface uniforme, isotherme à paliers.

Cette étude peut se faire à partir de l'adsorption de différents gaz en fonction du type de matériau à étudier et des interactions gaz-solide afin d'optimiser la diffusion du gaz dans le matériau afin de sonder la totalité de la porosité. Généralement, ce sont des isothermes à l'azote qui sont réalisées.

### 11.2.2. Méthodes de traitement des données

La porosité et la surface spécifique de la majorité des monolithes de silice synthétisés ont été obtenues à partir d'isothermes d'adsorption à l'azote à 77 K sur les silices réduites en poudre sur l'appareil TriStar II 3020 (Micromeritics) pour sonder la mésoporosité et sur l'appareil ASAP 2020 (Micromeritics) pour sonder la microporosité de certains échantillons. Ces deux appareillages sont représentés sur la figure 18. De plus, les appareils ASAP 2020 et Autosorb iQ (Quantachrome) ont été utilisés pour étudier la porosité de certains échantillons à partir d'autres gaz de sorption, respectivement le CO<sub>2</sub> et l'argon.

Comme énoncé en début de partie, la surface spécifique et la distribution en taille des pores sont déduites de la mesure de l'isotherme d'adsorption par application de théories ou de méthodes directement implémentées dans le logiciel. Les méthodes sont choisies en fonction des caractéristiques de l'adsorbant.

La méthode communément appliquée pour estimer la surface spécifique est basée sur la théorie BET [96]. Les hypothèses principales sont :

- la surface est homogène, tous les sites possèdent alors la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles,
- l'adsorption est multicouche, les molécules de la première couche deviennent les sites d'adsorption pour celles de la deuxième couche,
- l'existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celles qui s'en désorbent.

Dans le cas des systèmes étudiés, l'estimation de la distribution en taille de pores repose sur la méthode BJH [97] pour les systèmes mésoporeux. Elle est essentiellement basée sur la présence d'un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Cette méthode repose sur de nombreuses hypothèses :

- la texture est poreuse, supposée indéformable, constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie,

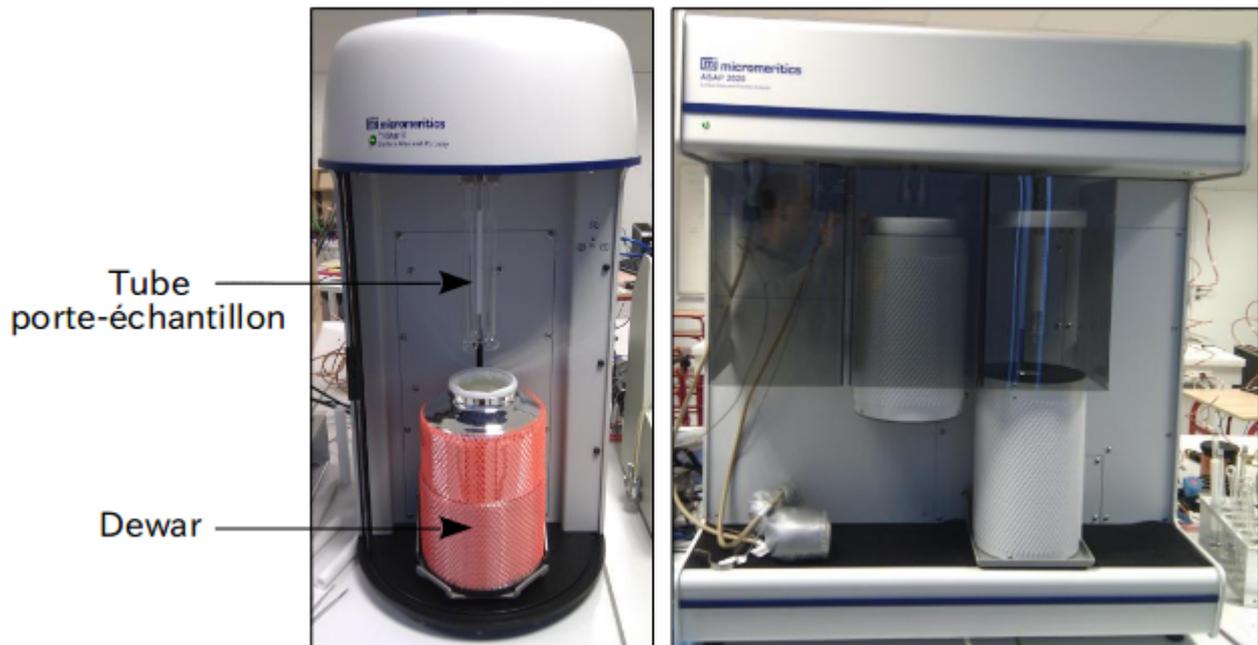


Figure 18: Photographies des porosimètres à gaz TRISTAR II et ASAP 2020 (Micromeritics).

- l'adsorption est multi-moléculaire et se produit sur les parois des mésopores de manière identique à celle sur une surface plane,
- la loi de Kelvin (permettant de relier la pression  $P$  à laquelle se condense le gaz dans un tube capillaire au rayon de courbure du ménisque formé) est supposée applicable dans les mésopores,
- l'épaisseur de la couche multi-moléculaire adsorbée dépend de la pression d'équilibre selon une loi empirique,
- la surface de l'adsorbant recouverte de gaz adsorbé est supposée parfaitement mouillante.

Enfin, l'estimation de la distribution en taille de pores pour les systèmes microporeux est basée sur la méthode de Horvath et Kawazoe [98]. Il s'agit d'un modèle thermodynamique permettant de relier la pression relative de remplissage des micropores à la largeur de ces pores à partir de la description des interactions entre les molécules de gaz et le substrat.

### II.2.3. Post-traitement des isothermes

Les valeurs des surfaces spécifiques déterminées par le logiciel de l'appareil d'après la méthode BET sont à prendre avec précaution. En effet, la détermination de la surface BET passe par le calcul d'un coefficient, parfois évalué comme négatif par le traitement du logiciel, or ce coefficient ne peut être négatif puisqu'il s'agit d'une exponentielle. Le document publié dans la ressource documentaire Technique de l'Ingénieur [99] détaille la méthodologie à suivre pour

déterminer la valeur de la surface spécifique d'après la méthode BET. Cette méthodologie a été suivie pour vérifier et corriger les valeurs obtenues sur l'ensemble des matériaux étudiés et est développée ci-dessous et présente comme point de départ l'équation BET :

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a C} + \frac{C-1}{n_m^a C} \frac{p}{p_0}$$

La figure 19 présente le principe de la mesure de l'aire spécifique.

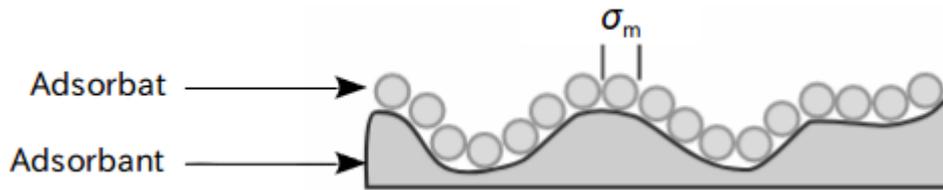


Figure 19: Principe de mesure d'une surface spécifique par la formation d'une monocouche de gaz à la surface du matériau.

Connaissant :

- la quantité de gaz  $n_m^a$  nécessaire pour recouvrir toute la surface de l'adsorbant d'une monocouche moléculaire
- l'aire  $\sigma_m$  occupée par une molécule d'adsorbat à la surface du solide

on peut alors connaître l'aire (ou surface) spécifique du matériau considéré grâce à la formule :

$$a = \left( \frac{n_m^a}{m^s} \right) N_A \sigma_m$$

avec  $m_s$  la masse de l'adsorbant,  $N_A$  la constante d'Avogadro.

La seule inconnue est ici  $n_m^a$ , c'est cette grandeur que l'on peut déterminer à partir des isothermes. L'aire occupée par la molécule de gaz est tabulée (elle est par exemple de 0,162 nm<sup>2</sup> pour le diazote), la masse d'adsorbant est mesurée avant l'expérience et la constante d'Avogadro est connue.

L'acquisition des données permet d'obtenir, la quantité adsorbée (en mmol.g<sup>-1</sup> ou cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>) en fonction de la pression relative  $p/p_0$ . Or si l'on trace en fonction de  $p/p_0$ , l'évolution de l'équation BET transformée :

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{\frac{n^a}{m^s} \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)}$$

on constate que pour des pressions relatives comprises en 0,05 et 0,30 la courbe donne une droite du type  $y=sx+b$ . Ainsi, par analogie avec l'équation précédente, on constate que l'équation BET est vérifiée dans cette gamme de pression. L'ordonnée à l'origine  $b$  s'exprime en  $\text{g.mmol}^{-1}$  et la pente  $s$  en  $\text{mmol}^{-1}$  et donne directement accès au coefficient  $C$  et enfin à la valeur de  $n_m^a$  via :

$$C = \frac{s}{b} + 1 \quad \text{et} \quad \frac{n_m^a}{m^s} = \frac{1}{bC}$$

C'est ce coefficient  $C$ , qui est forcément positif puisqu'il s'exprime selon l'exponentielle (toujours positive) suivante :

$$C \approx \exp\left(\frac{E_1 - E_l}{RT}\right)$$

avec  $E_1$ , l'énergie d'adsorption de la première couche,  
 $E_l$ , l'énergie de liquéfaction de l'adsorbable,  
 $T$ , la température de l'adsorption,  
 $R$ , a constante universelle des gaz parfaits

#### II.2.4. Porosimétrie à l'azote

En pratique, des masses de l'ordre de 40 mg de monolithes broyés sont placées dans les tubes d'analyse représentés figure 20. Les échantillons sont alors chauffés à 80 °C sous vide primaire pendant 24 heures afin d'éliminer eau et impuretés (solvant de synthèse essentiellement) dans le dispositif représenté également sur la figure 20.

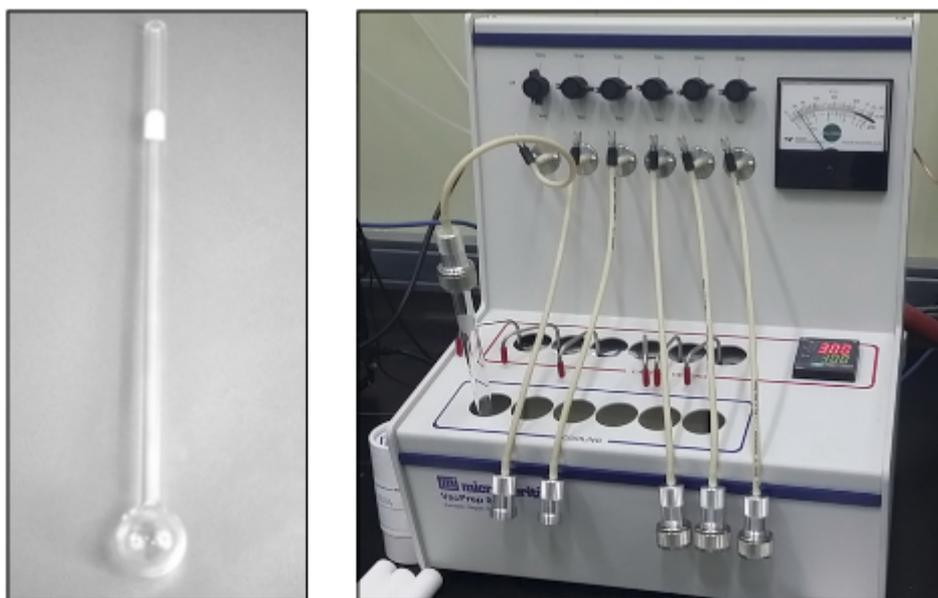


Figure 20: Photographie des tubes et de l'appareil de traitement thermique VacPrep Degasser (Micrometrics).

Ils sont ensuite placés au sein de l'appareillage comme illustré sur la photographie de la figure 18. L'adsorption est ensuite réalisée sur 60 points et la désorption sur 35 points dans le cas des analyses réalisées sur le TriSTAR II et l'ASAP 2020. Les doses de gaz injectées ne sont pas des volumes fixes, mais elles sont reliées à la pression cible de  $p/p_0=1$ . La quantité adsorbée est déduite de la pression résiduelle après adsorption du gaz, par rapport à la pression initiale connaissant le volume.

### II.2.5. Porosimétrie à l'argon et au CO<sub>2</sub>

Pour le matériau S5 méthylé à 40 % les isothermes d'adsorption ont également été réalisées avec du CO<sub>2</sub> à 273 K et de l'argon à 87 K afin de vérifier que l'ensemble de la porosité avait été sondé lors de l'étude à l'azote. En effet, la valeur de la surface spécifique obtenue à l'azote semblait très faible, ce point sera discuté dans la partie résultats.

Comme précédemment les échantillons sont purifiés, les porosités sondées sur l'ASAP 2020 présentent 60 points d'adsorption et 35 de désorption. Pour les analyses faites à partir d'argon sur l'Autosorb iQ seule l'adsorption est réalisée sur 57 points.

## II.3. Spectroscopie Proche infra-rouge (PIR)

Les spectres proche infra-rouge des échantillons étudiés ont été réalisés à l'aide spectrophotomètre UV-visible proche infra-rouge Varian-Cary 5000 dont la gamme spectrale s'échelonne de 1250 à 3300 nm. Cet instrument doté d'un double faisceau possède une lampe au deutérium pour le domaine UV et une lampe à filament de tungstène pour le visible et le proche infra-rouge (PIR). Il est équipé d'un photomultiplicateur R928 pour la détection UV/VIS (175-850 nm) et d'un détecteur PbS refroidi pour le PIR (800-3300 nm). Une sphère d'intégration de 11 cm de diamètre dont la surface interne est recouverte d'une couche de 4 mm de Polytétrafluoroéthylène (TEFLON, 2 g.cm<sup>-3</sup>) permet de mesurer la réflectance diffuse et spéculaire d'échantillons solides tels que les monolithes de silice broyés. La gamme de longueurs d'onde de cet accessoire va de 250 à 2500 nm et les détecteurs dont la surface est de 95 mm<sup>2</sup> sont un photomultiplicateur PMT R280 et un détecteur PbS. Le diamètre du port échantillon est de 16 mm.

Le proche infra-rouge, permet de détecter les harmoniques ou les combinaisons des fréquences correspondantes aux différentes vibrations du vibrateur OH présents au sein d'un matériau (hydroxyles de surface, eau physisorbée, eau libre). Le matériau est placé sous forme de poudre dans le porte-échantillon représenté figure 21. Les spectres sont enregistrés entre 2500 et 1250 nm avec une vitesse de 100 nm par minute. Les abscisses sont ensuite converties en cm<sup>-1</sup>.

La procédure détaillée ci-dessous a été développée au laboratoire et permet une exploitation semi-quantitative des spectres. Il faut dans un premier temps mesurer le spectre d'un composé de référence qui réfléchit 100% du rayonnement (le téflon),  $R_{100}$  et celui qui absorbe tout,  $R_{zéro}$ , obtenu en laissant l'emplacement du porte-échantillon vide. Ceci a pour but d'effectuer une correction sur les valeurs de réflectance ( $R$ ) mesurées pour chaque échantillon, on obtient alors une valeur de la réflectance corrigée :  $R_{corrigée}$ . Cette correction permet d'ajuster au mieux les valeurs de réflectance mesurées par rapport aux valeurs de référence du téflon. Cette correction se fait de la manière suivante [100] :

$$R_{corrigé} = \frac{R_{teflon,ref} \times (\%R_{ech} - \%R_{zéro})}{(\%R_{100} - \%R_{zéro})}$$

La théorie de Kubelka-Munk peut ensuite être utilisée pour obtenir les spectres finaux selon les hypothèses suivantes :

- l'échantillon ne doit pas être fluorescent
- avoir une épaisseur dite infinie (4 mm)
- ne doit pas être trop absorbant.

La fonction de Kubelka-Munk  $F(R)$  appelée aussi fonction de rémission, est obtenue de la façon suivante :

$$F(R) = \frac{(1 - R_{corrigé})^2}{2 \times R_{corrigé}} \quad \text{proportionnel à} \quad \frac{\varepsilon \times C}{S}$$

avec  $\varepsilon$  le coefficient d'absorption molaire,  $C$  la concentration et  $S$  le coefficient de diffusion qui est une constante fonction de la longueur d'onde. Cette fonction  $F(R)$  est donc proportionnelle à la concentration et est souvent utilisée pour la représentation des spectres, car elle se rapproche de la visualisation d'un spectre en absorbance et permet de faire des analyses semi-quantitatives. La figure 22 montre un exemple de spectre obtenu par cette technique qui s'avère très intéressante pour préciser la nature de l'eau présente dans les matériaux.



Figure 21: Photographie du porte-échantillon pour solides. (diamètre de la coupelle : 16 mm).

Le tableau 8 récapitule les différents signaux présents sur un spectre et l'attribution des bandes associées. Cette attribution se base en particulier sur les travaux de Christie [101–103] et sera largement utilisée et discutée dans la partie résultats.

NOMBRE D'ONDE (CM <sup>-1</sup> )	TYPE DE VIBRATION
5135	Combinaisons de l'élongation et de la déformation des molécules d'eau liées entre elles
5270	Combinaisons de l'élongation et de la déformation des molécules d'eau liées aux silanols vicinaux
5311	Combinaisons de l'élongation et de la déformation des molécules d'eau liée à des silanols libres
6861	Harmonique de l'élongation des molécules d'eau liées entre elles
7121	Harmonique de l'élongation des molécules d'eau liées aux silanols
7225	Harmonique de l'élongation des silanols liés à des molécules d'eau
7316	Harmonique de l'élongation des silanols libres

Tableau 8: Bandes caractéristiques des matériaux de silice en PIR [101–103]

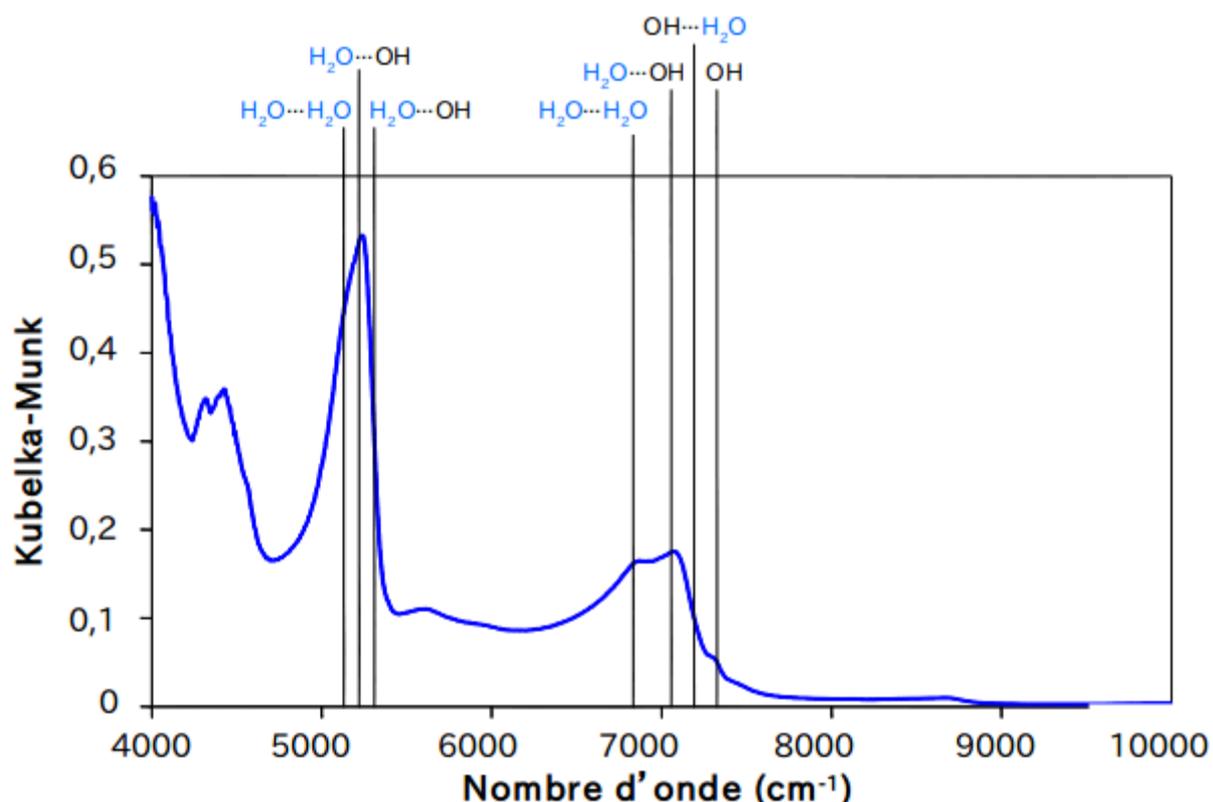


Figure 22: Position des différentes vibrations relatives à l'eau et aux silanols dans le PIR. Spectre PIR d'un matériau de silice et attribution des composantes.

### II.3.1. Déconvolution des spectres

Les spectres  $F(R)$  obtenus étant proportionnels à la concentration des oscillateurs, ils peuvent nous permettre de déterminer les proportions d'eau libre et liée dans le matériau. Pour cela, il est possible de déconvoluer les spectres par des gaussiennes. On estime que sur la gamme de nombre d'onde étudiés, le spectre peut être décrit de façon approximative comme la somme de gaussiennes de la forme :

$$g(x) = h \times \exp\left(\frac{-(x - x_0)^2}{2 * \sigma^2}\right) + b$$

où  $h$  est la hauteur de la gaussienne,  $\sigma$  la largeur de la gaussienne,  $x_0$  la position (fréquence) et  $b$  la ligne de base.

Certains logiciels permettent directement de faire cette déconvolution, plusieurs fonctions peuvent être utilisées en fonction du degré de précision recherché. La fonction gaussienne est suffisante et relativement simple à manipuler.

La figure 23 illustre la déconvolution de l'un des spectres dans la zone 4800-5400  $\text{cm}^{-1}$ . En noir est représenté le spectre enregistré expérimentalement, en rouge et pointillés le fit obtenu à partir des deux gaussiennes représentées en bleu.

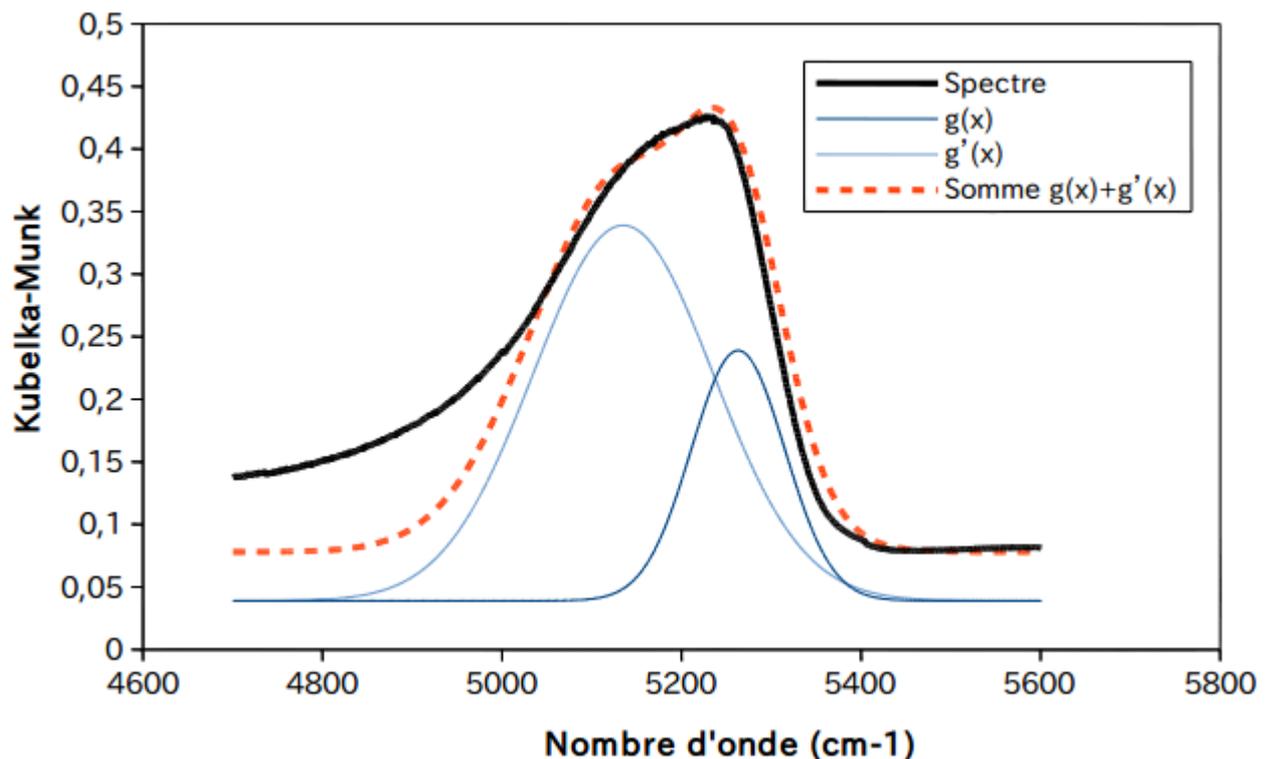


Figure 23: Déconvolution de la bande à 5200  $\text{cm}^{-1}$  d'un spectre PIR par des gaussiennes.

La courbe en pointillés rouges de la figure 23, est la somme des deux fonctions gaussiennes  $g(x)$  et  $g'(x)$ . Des ajustements sont réalisés afin que la courbe  $f(x)$  se rapproche au maximum du spectre expérimental. Les fonctions gaussiennes ont été choisies sur la base des analyses en PIR de silices faites par Christy [101] ainsi que sur l'étude du spectre de l'eau dans cette zone. Un spectre typique des matériaux de silice synthétisés est représenté figure 22, on constate, comme évoqué par Christy deux bandes caractéristiques de l'eau dans le matériau. Cependant, comme énuméré dans le Tableau 8, la bande aux environs de  $7000\text{ cm}^{-1}$  ne correspond pas qu'à des vibrations de l'eau, mais également à celles des silanols contrairement à la bande aux environs de  $5200\text{ cm}^{-1}$  qui correspond uniquement aux vibrations de l'eau dans différents environnements. Nous avons choisi de travailler sur la bande centrée dur  $5200\text{cm}^{-1}$  car elle permet de différencier plus facilement l'eau libre et l'eau liée aux hydroxyles.

En déconvoluant à partir de deux gaussiennes bien définies comme illustré sur la figure 23, on obtient une composante associée à l'eau liée et l'autre à l'eau libre. Le choix des positions  $x_0$  associées aux nombres d'ondes des vibrations sera discuté dans la partie résultat.

Une fois les paramètres des gaussiennes ajustés pour représenter au mieux la bande infrarouge, les aires de ces gaussiennes permettent une évaluation quantitative des proportions d'eau libre et d'eau adsorbée au sein du matériau. Pour déterminer ces proportions, on calcule l'aire de chaque gaussienne de la manière suivante :

$$A_i = \int_{-\infty}^{+\infty} h_i \times \exp\left(\frac{-(x - x_i)^2}{2 \times \sigma_i^2}\right) dx = h_i \times \sigma_i \times \sqrt{2 \times \Pi}$$

Enfin, la proportion de chaque composante est donnée par :  $\frac{A_i}{A_{tot}} \times 100$

où  $A_{tot}$  est la somme des aires des deux composantes.

### II.3.2. Suivi cinétique de réhydratation des matériaux

La majeure partie des analyses de caractérisation ont été réalisées sur les matériaux séchés (monolithe ou poudre). Compte tenu du caractère hygroscopique des matériaux, il nous est apparu pertinent d'étudier la cinétique de réhydratation des matériaux. Pour cela, les matériaux ont été réduits en poudre puis une acquisition du spectre du matériau a été réalisée comme décrit précédemment. La poudre a ensuite été séchée pendant 4 heures à  $120\text{ °C}$  sous vide primaire, puis des acquisitions à différents temps ont été réalisées afin de voir l'évolution des bandes à  $5200$  et  $7000\text{ cm}^{-1}$ .

La bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  a été déconvoluée comme précédemment afin de distinguer eau libre et eau adsorbée. Les aires des gaussiennes obtenues, notées  $A_i$  à chaque instant  $t$  et  $A_{i_{ref}}$  avant chauffage ont ensuite été utilisées dans un modèle cinétique d'ordre 0, 1 ou 2.

## II.4. Analyse thermogravimétrique (ATG)

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées sur les matériaux synthétisés. Cette technique a permis de déterminer la quantité d'eau présente dans le matériau (eau physisorbée), la densité d'hydroxyles de surface (eau chimisorbée) et la présence de résidus organiques dans les matériaux, liés par exemple à une hydrolyse incomplète.

D'un point de vue pratique, l'ATG donne la perte de masse d'un échantillon en fonction de la température appliquée. Ces analyses ont été réalisées sur l'appareil SETSYS Evolution DTA/DSC. Quelques dizaines de milligrammes de l'échantillon broyé sont placées dans une nacelle en graphite suspendue à la balance dans un four à triple enveloppe revêtu de graphite dont la température augmente de 10 °C par minute entre la température ambiante et 800 °C. La balance SETSYS haute précision permet alors de suivre la perte de masse en fonction de la température. Les données recueillies sont alors la perte de masse en fonction de la température, ainsi que sa dérivée. Un exemple de thermogramme obtenu sur les matériaux de silice est donné sur la figure 24, ainsi que les zones approximatives de perte d'eau (1), d'hydroxyles (2-3) et de matière organique (3). Notons que ce dispositif peut être couplé à un analyseur de masse.

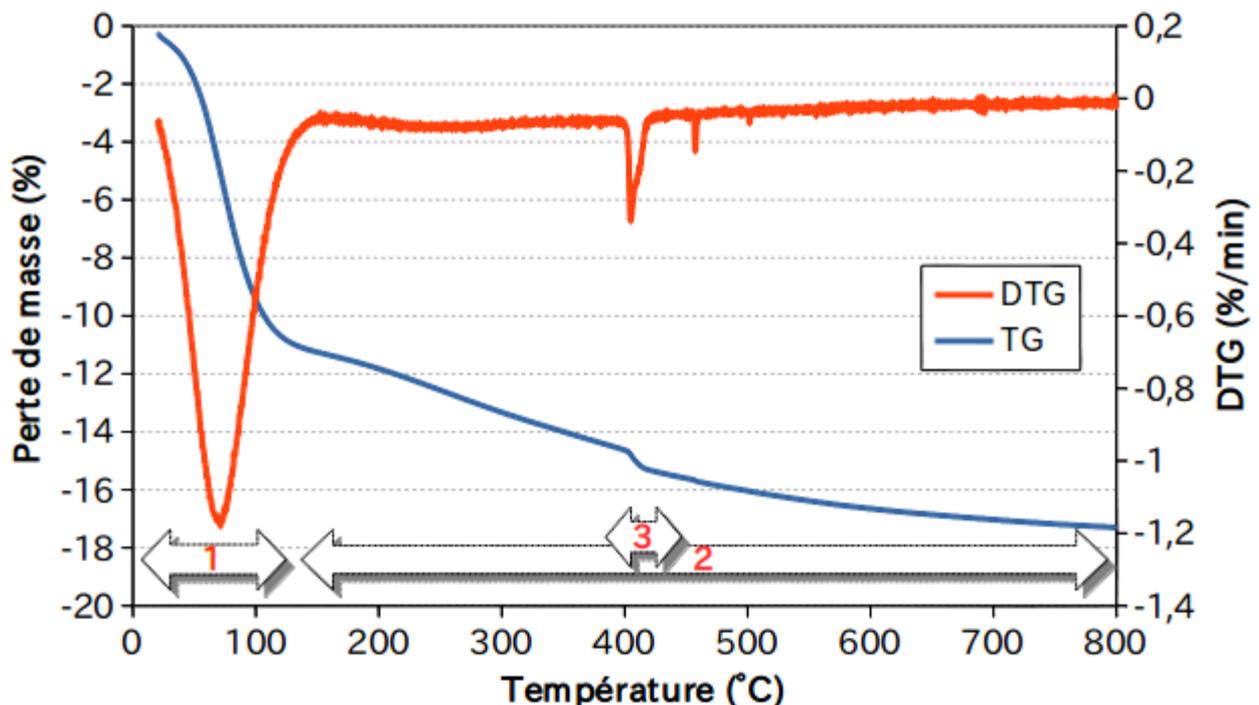


Figure 24: *Thermogramme d'un matériau de silice et sa dérivée.*

## II.5. Spectroscopie de fluorescence

Les études de spectroscopie d'émission de fluorescence ont été effectuées sur un appareil Edinburgh Instruments FL920 équipé d'une lampe Xe haute pression 450 W et d'un double monochromateur en émission et en excitation de résolution 0,05 nm. La plage spectrale s'étend de 200 à 850 nm. La détection se fait grâce à un photomultiplicateur sensible dans le rouge refroidi par effet Peltier. L'acquisition est réalisée par comptage des photons arrivant sur le photomultiplicateur d'émission avec un courant d'obscurité d'environ 15 coups/seconde.

### II.5.1. Étude préliminaire en solution

Après avoir déterminé la concentration en fluorescéine optimale pour étudier sa fluorescence (I.2), nous avons réalisé une étude préliminaire en solution afin de vérifier que la fluorescéine reproduisait le comportement relaté dans la littérature [84] et si le CO<sub>2</sub> induisait des variations de pH et donc de spectre dans l'eau dans un premier temps.

Pour cela, le pH de l'eau a été modifié d'une part par ajout de la soude ou d'acide chlorhydrique et d'autre part par bullage du CO<sub>2</sub> dans l'eau plus ou moins longtemps. Dans le cas de l'ajout de soude ou d'acide chlorhydrique, les résultats sont identiques à ceux mentionnés par Sjöback et al [84]. Dans les conditions de bullage de CO<sub>2</sub>, les spectres ont été enregistrés entre un pH de 8 et de 3,8, la solubilité du CO<sub>2</sub> dans l'eau ne permettant pas d'atteindre de pH plus bas. Les résultats seront présentés dans le chapitre suivant (page 105).

### II.5.2. Étude du monolithe

Les analyses ont ensuite été réalisées sur les monolithes de silice dopés à la fluorescéine à 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> (page 43). Pour cela, l'échantillon est placé dans une cuve en quartz, fermée hermétiquement par un bouchon qui a été modifié afin de pouvoir rendre le monolithe immobile. Il est nécessaire d'avoir un porte-échantillon hermétique puisque l'objectif de ces manipulations est d'enregistrer des spectres d'excitation-émission de la fluorescéine au sein du monolithe et d'étudier l'influence de la présence de CO<sub>2</sub> sur les spectres obtenus, l'idée étant d'utiliser la fluorescéine comme sonde potentiellement sensible à son environnement. Il faut donc pouvoir mettre l'échantillon sous atmosphère de CO<sub>2</sub> et réaliser l'acquisition sans transfert du matériau pour éviter tout contact avec l'air ambiant comme représenté dans la figure 25.

Afin de déterminer les variations sur le spectre de fluorescence du monolithe dopé à la fluorescéine, plusieurs acquisitions sont réalisées :

- avant tout traitement de l'échantillon,
- après l'avoir chauffé sous vide primaire à 80 °C pendant 4 heures afin de désorber l'eau,

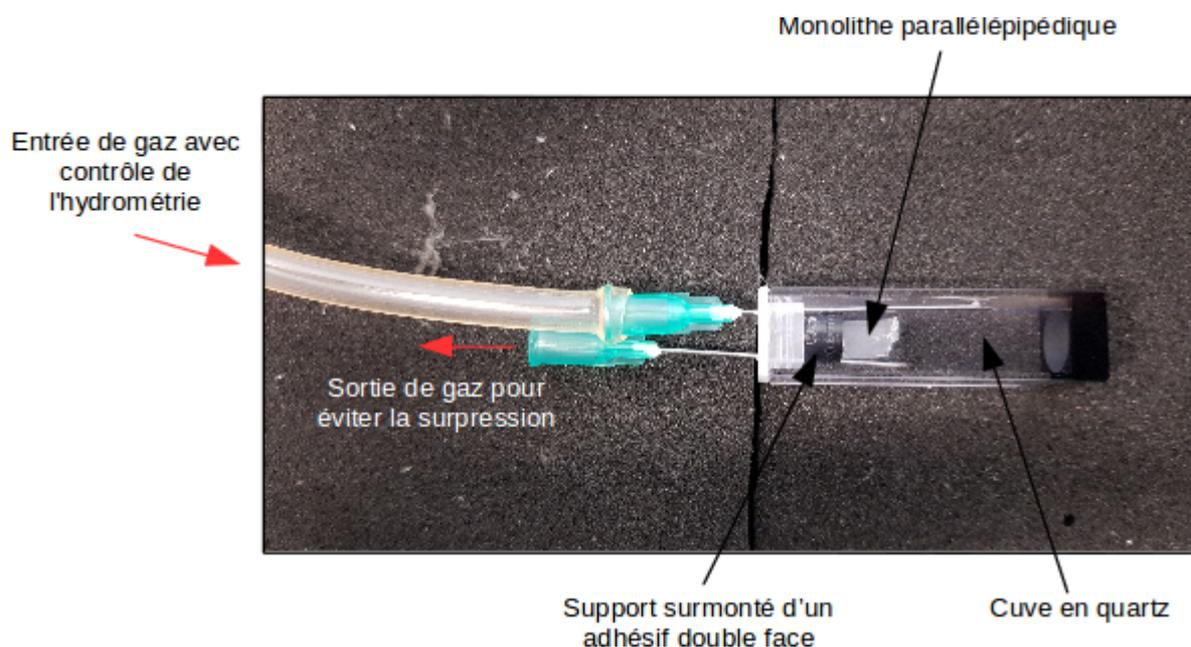


Figure 25: Montage réalisé pour l'adsorption de gaz pour les analyses de spectroscopie de fluorescence.

- après l'avoir laissé le monolithe sous flux de  $\text{CO}_2$  pendant 24 heures.

Les acquisitions sont réalisées avec des fentes d'entrée et de sortie du faisceau réglées à 1 nm à différentes longueurs d'onde d'excitation et d'émission avec un pas de 1 nm et une durée de temporisation de 0,5 s/point. Afin de comparer l'évolution des spectres en fonction du traitement réalisé, ceux-ci sont normés à leur maximum d'excitation et d'émission.

## II.6. Microscopie de fluorescence

Les monolithes contenant la fluorescéine ont également été analysés par microscopie de fluorescence. L'objectif de cette approche locale est d'obtenir des informations sur l'accessibilité de la porosité des matériaux par différentes approches qui sont décrites ci-dessous.

Les monolithes ont été broyés puis passés au tamis afin de ne garder que les éclats mesurant entre 90 et 250  $\mu\text{m}$ . Les éclats sont ensuite placés dans des capillaires de verre borosilicate carrés de 500  $\mu\text{m}$  de côté et 100  $\mu\text{m}$  d'épaisseur de verre. Ce sont ces éclats de monolithes qui seront analysés.

Les études microscopiques ont été réalisées sur un modèle Ti-Eclipse de Nikon. Cet appareillage permet de travailler dans différentes configurations :

- transmission : permet d'obtenir l'image d'un objet qui absorbe ou diffuse la lumière de façon non homogène,

- contraste de phase de Nomarski (dit couramment contraste de phase différentiel, ou DIC d'après son acronyme en anglais) : permet d'obtenir l'image d'un objet transparent dit objet de phase, car on joue sur la phase de l'onde,
  - épifluorescence : fluorescence en champ large, présente l'avantage d'obtenir des images rapidement et donc de faire de la vidéo, mais l'échantillon doit être fin éviter le flou dû aux plans hors du plan focal,
  - fluorescence confocale : permet de regarder la fluorescence de différentes sections optiques d'un objet épais,
  - réflectance confocale : permet de cartographier une surface, utile pour les objets opaques.
- Les principes du champ large et du confocal sont brièvement décrits ci-après.

### II.6.1. Les principaux types de microscopie

#### a) Microscopie en champ large

En microscopie conventionnelle, dite à champ large, les faisceaux ne sont pas filtrés, l'image observée est rendue floue par la lumière émise par les plans situés en dehors du plan focal comme illustré sur la figure 26. L'image obtenue est alors construite du plan focal mais également l'accumulation de plans situés au-dessus et en dessous.

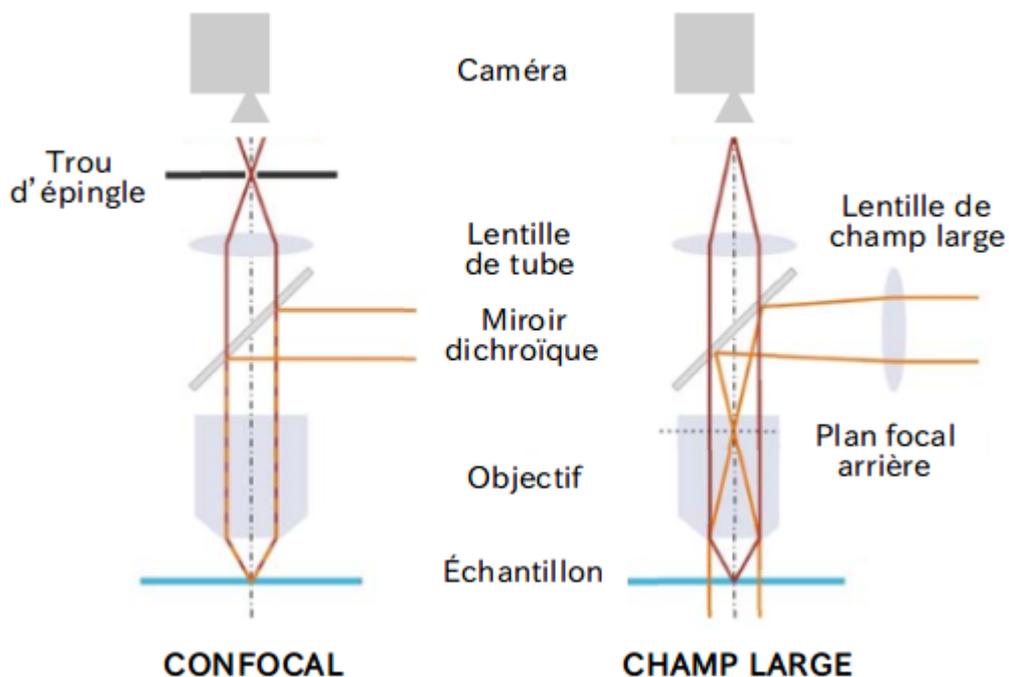


Figure 26: Observation du plan focal dans le cas du microscope confocal et d'une somme de plans dans le cas de la microscopie en champ large.

Principe des microscope à champ large et confocal.[104]

### *b) Microscopie confocale*

La microscopie confocale a la faculté de délivrer des images plus nettes de « sections optiques » comme visible sur la figure 26 [104]. Par le biais d'un trou d'épingle, seuls les faisceaux provenant du plan focal sont analysés et convertis en image. En modifiant la position du plan focal de l'objectif dans l'échantillon, on obtient une représentation de l'objet à différentes profondeurs, on peut alors avoir une représentation tridimensionnelle de l'échantillon étudié.

#### II.6.2. Acquisition des données

En champ large, nous avons principalement utilisé la transmission comme mode de contraste, l'enregistrement se fait à l'aide d'une caméra monochrome à haute résolution (ORCA 4.0 Hamamatsu). La plupart des résultats sont cependant enregistrés en mode confocal, pour lesquels l'observation est en mode épi-éclairage (du même côté que l'excitation) comme en champ large. Notons cependant que la lumière laser traversant l'échantillon (soit la majeure partie) peut être collectée par le condenseur servant au champ large. Un miroir (escamotable) la dirige sur un photomultiplicateur (R928) afin de former une image en transmission, dite pseudo-confocale car elle n'est pas filtrée spatialement par un trou d'épingle (pinhole). Ce canal est précieux pour corrélérer l'image en fluorescence avec la structure de l'échantillon.

Dans le montage utilisé, le signal de fluorescence ou de réflexion confocale peut être dirigé par fibre optique multi-mode vers trois types de détection :

- Une détection multi-spectrale à base de photomultiplicateurs (R928, Hamamatsu) permettant ici d'enregistrer simultanément la réflectance en prélevant une faible partie du faisceau à l'aide d'une lame de verre et la fluorescence, à travers un filtre barrière (500 nm) ;
- Une chaîne de comptage de photons uniques (TCSPC - Time Correlated Single Photon Counting) à base de photodiodes à avalanche (SPADS - Single Photon Avalanche Diode) associée à des diodes laser continues ou pulsées, qui permet des mesures quantitatives d'intensité de fluorescence, comme des mesures de sa durée de vie (Pico-Quant). Dans le cas des mesures de durée de vie, l'impulsion laser déclenche un chronomètre électronique de précision picoseconde, chronomètre arrêté par le premier photon détecté après l'impulsion. La distribution des temps d'arrivée correspond au déclin de la fluorescence, à un décalage près dû aux temps de propagation électrique dans les câbles, décalage qui peut être éliminé par un changement de l'origine des temps. Comme l'ordinateur de pilotage reçoit également des impulsions de synchronisation du balayage du faisceau laser sur l'échantillon, il est possible de constituer une image en durée de vie de l'émission de l'échantillon.

Le signal confocal peut également être dirigé vers un spectrographe de 30 cm de focale (Acton300, Roper Scientific) muni d'un réseau 600 traits/mm blasé à 500 nm et d'une caméra (Proem-512B) à multiplication de gain (EMCCD - Electron Multiplying Charge Coupled Device), afin d'enregistrer le spectre d'émission en tout point de l'échantillon.

La fluorescéine a été excitée à l'aide d'un laser diode à 405 nm (impulsions d'environ 100 ps de largeur à mi-hauteur), un miroir dichroïque adapté (Nikon) et un filtre créneau (notch filter, Semrock) sur le SPAD pour faire barrière à la lumière d'excitation rétro-diffusée. Un filtre passe ondes-courtes coupant au-delà de 840 nm (Semrock) élimine la pollution du signal par un fond dû à une diode émettant vers 900 nm dans la tête de balayage confocale.

## **II.7. Isothermes d'adsorption des gaz sous pression**

### **II.7.1. Gaz purs**

Dans le domaine de l'adsorption sous pression, il existe deux principales techniques expérimentales afin de mesurer les quantités de matière adsorbées : la technique manométrique et la technique gravimétrique. Les expériences d'adsorption de gaz ont été réalisées sur des montages développés par Frédéric Plantier du Laboratoire des Fluides Complexes et leurs Réservoirs (LFC-R UMR 5150 CNRS-UPPA-TOTAL). La technique gravimétrique est la plus précise, mais n'est pas automatisée et ne permet pas l'étude de mélanges, la technique manométrique a été automatisée et est reliée à un chromatographe permettant l'étude de mélanges. Il est important de noter que ces deux techniques mesurent des quantités d'excès dont la notion est définie ci-après.

#### *a) Notion de quantité d'excès*

La figure 27 représente la concentration de l'adsorbable en fonction de la distance par rapport à la surface de l'adsorbat. Le gaz étant adsorbé à la surface du matériau, la concentration est élevée en surface puis diminue progressivement jusqu'à atteindre une concentration fixe correspondant à la concentration en phase gaz dite « bulk ». Ce que l'on souhaiterait connaître c'est la quantité (ou concentration) de la phase adsorbée (zones 1+2). Lorsque la pression est mesurée après adsorption, il s'agit de la pression de la phase bulk représentée en bleue (1+3). D'autre part, nous connaissons la quantité totale de gaz injectée avant adsorption (1+2+3). Cependant, il est impossible de connaître l'épaisseur (ou le volume de la couche adsorbée), nous ne pouvons alors pas distinguer les zones (1) et (3), il est donc impossible de connaître la quantité adsorbée (1+2). Ce qui est mesurable c'est la quantité de gaz excédentaire en surface (2) par rapport à la quantité présente en phase gaz en faisant l'opération suivante :  $(2) = (1+2+3) - (1+3)$ .

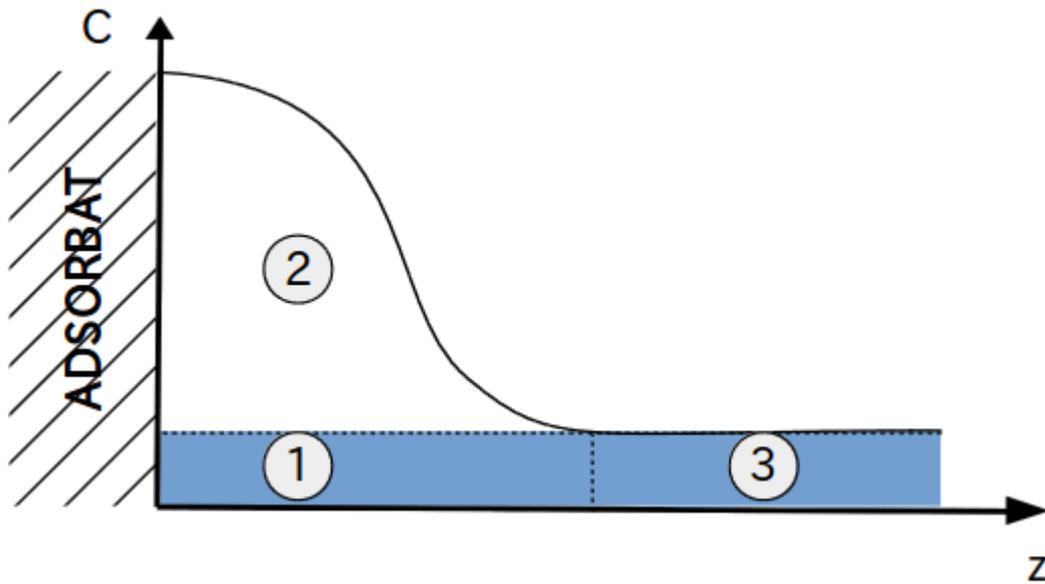


Figure 27: *Notion de quantité d'excès.*

*b) Gravimétrie*

Dans un premier temps, les isothermes d'adsorption des gaz purs ont été réalisées par gravimétrie à l'aide d'une balance à suspension magnétique Rubotherm représentée figure 28.

La balance à suspension magnétique permet de suivre les variations de masse d'un échantillon



Figure 28: *Balance à suspension magnétique Rubotherm.*

placé dans un creuset en contact avec le gaz à adsorber. Ce creuset est couplé à un aimant permanent et un électroaimant est placé à l'extérieur de la cellule de mesure afin de maintenir

l'échantillon en suspension par le biais d'une unité de contrôle électronique. La température de la cellule de mesure peut être contrôlée. La position de l'aimant permanent est maintenue constante et des bobines contrôlent le courant qui circule dans l'électro-aimant afin de compenser les forces mises en jeu. Le creuset et les aimants permanents se trouvent dans la chambre d'adsorption, dans laquelle l'échantillon est soumis aux conditions expérimentales de température et de pression. La masse de gaz adsorbée est donnée par un jeu de pesées et d'équations qui sont explicitées ci-après. La mesure se base sur l'équilibre mécanique de l'ensemble des forces agissant sur le système placé dans la chambre d'adsorption, celles-ci sont représentées sur la figure 29. Le système correspond à une combinaison des éléments suivants : (tige, aimant permanent), creuset, adsorbant, gaz adsorbé et le corps étalon.

En projetant les forces suivant la verticale, la condition d'équilibre mécanique conduit à la relation suivante :

$$\frac{FM}{g} + \rho_{gaz} V_{syst} - m_{syst} = 0$$

où  $\frac{FM}{g}$ ,  $\rho_{gaz}$ ,  $V_{syst}$  et  $m_{syst}$  sont homogènes à des masses et représentent respectivement le signal mesuré, la masse volumique du gaz qui surnage, le volume total du système et la masse du système considéré.

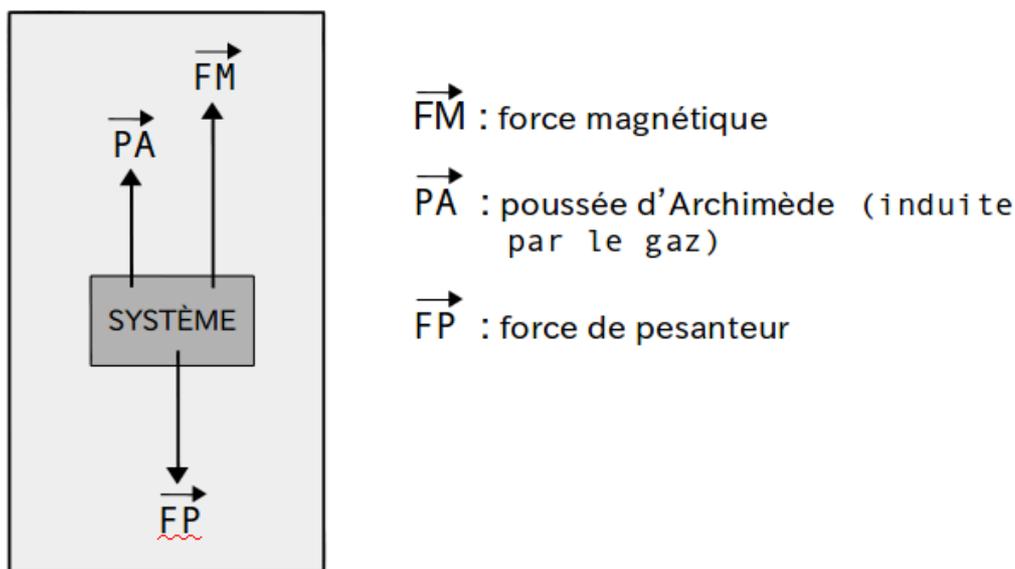


Figure 29: Principe de la balance à suspension magnétique et équilibre des forces.

Cette balance permet de réaliser trois mesures différentes en pesant des parties différentes du système. En appliquant la relation précédente pour chacune des positions considérées et en appelant  $ZP$ ,  $MP1$  et  $MP2$  la masse lue sur l'unité d'acquisition pour les différentes positions, on obtient les équations suivantes :

- En position ZP : uniquement la tige est suspendue et pesée ( $m_t$  et  $V_t$  désignent la masse et le volume de la tige).

$$ZP = m_t - \rho_{\text{gaz}} V_t$$

- En position MP1 : la tige et le creuset sont rendus solidaires par un système de couplage ( $m_c$  et  $V_c$  désignent la masse et le volume du creuset).

$$MP1 = (m_t + m_c + m_{\text{adsorbant}} + m_{\text{adsorbée}}) - \rho_{\text{gaz}} (V_t + V_c + V_{\text{adsorbant}} + V_{\text{adsorbée}})$$

- En position MP2 : un deuxième système de couplage rend solidaires la tige, le creuset et le corps étalon ( $m_{et}$  et  $V_{et}$  désignent la masse et le volume du corps étalon).

$$MP2 = (m_t + m_c + m_{\text{adsorbant}} + m_{\text{adsorbée}} + m_{et}) - \rho_{\text{gaz}} (V_t + V_c + V_{\text{adsorbant}} + V_{\text{adsorbée}} + V_{et})$$

Les quantités de matière adsorbées sont déterminées en déposant un substrat (ou adsorbant) dans le creuset. En intégrant l'équation *MP1* ou *MP2*, les masses et les volumes de l'adsorbant et du gaz adsorbé ( $m_{\text{adsorbant}}$ ,  $m_{\text{adsorbée}}$ ,  $V_{\text{adsorbant}}$ ,  $V_{\text{adsorbée}}$ ), la masse de gaz adsorbée à la surface du substrat ( $m_{\text{ads}}$ ) s'exprime de la façon suivante :

$$m_{\text{adsorbée}} = (MP1 - ZP) + \rho_{\text{gaz}} (V_c + V_{\text{adsorbant}} + V_{\text{adsorbée}}) - (m_c + m_{\text{adsorbant}})$$

Or il est impossible d'obtenir la masse adsorbée, car le volume de la masse adsorbée n'est pas mesurable, on obtient alors la quantité d'excès  $m_{\text{ex}}$  par la relation suivante :

$$m_{\text{ex}} = m_{\text{adsorbée}} - \rho_{\text{gaz}} V_{\text{adsorbée}} = (MP1 - ZP) + \rho_{\text{gaz}} (V_c + V_{\text{adsorbant}}) - (m_c + m_{\text{adsorbant}})$$

où  $\rho_{\text{ads}}$  est défini par une équation d'état connue ou bien déterminé expérimentalement via l'équation  $\rho_{\text{ads}}(p, T) = \frac{m_{\text{ét}} - (MP2 - MP1)}{V_{\text{ét}}}$ , les autres termes sont obtenus via une calibration à l'hélium en faisant toujours *MP1* - *ZP*.

Rappelons qu'avant toute mesure, l'échantillon doit être traité dans des conditions déterminées de vide et température afin d'éliminer eau et impuretés. Pour cela l'échantillon est mis sous pression d'hélium de manière rapide puis le vide est fait, ces purges ont été répétées plusieurs fois d'affilée.

Les pressions maximales atteintes avec ce dispositif sont pour le CO<sub>2</sub>, la pression de la bouteille soit 50/60 bars et pour le CH<sub>4</sub> jusqu'à environ 200 bars. Les temps d'équilibre ne sont pas fixes, l'acquisition est réalisée à la main lorsque le signal ne varie plus.

c) *Manométrie : dispositif élaboré au LFC-R*

Dans un second temps, les isothermes d'adsorption ont été réalisées sur un montage automatisé développé au sein du LFC-R visible sur la figure 30.

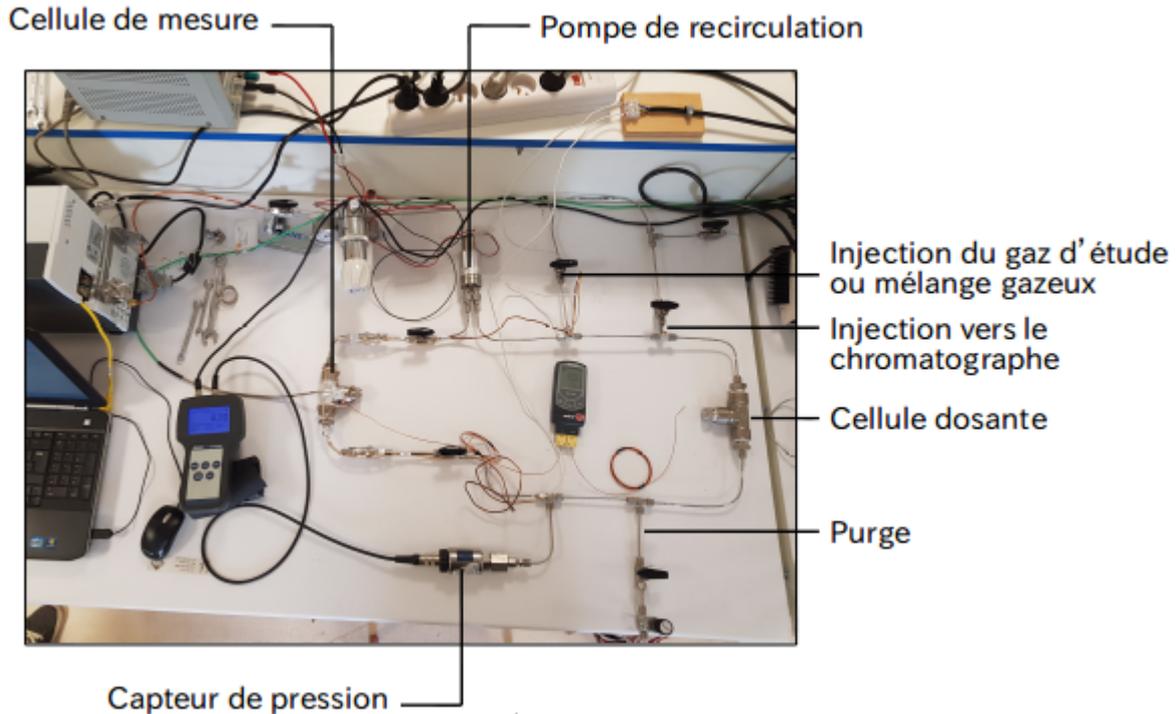


Figure 30: *Montage manométrique fabriqué au LFC-R d'Anglet.*

Pour déterminer les quantités de matière adsorbées par technique manométrique il faut connaître la pression du fluide adsorbable, à une température expérimentale constante. De manière générale, un dispositif expérimental manométrique possède une cellule de référence, avec volume dosant  $V_D$  calibré et une cellule de mesure dans laquelle est placé l'échantillon à caractériser dont le volume accessible au gaz est noté  $V_M$ . Expérimentalement, une dose de gaz est introduite dans la cellule de référence. En relevant la pression et la température et connaissant le volume injecté, on peut alors déterminer la quantité de matière  $n_i$  présente dans cette cellule. Cette quantité de matière initiale est envoyée dans la cellule de mesure où se trouve l'adsorbant par le biais de vannes afin d'homogénéiser le gaz dans le dispositif plus rapidement une pompe de recirculation est mise en marche. Les molécules de gaz s'adsorbent alors au sein de la porosité du matériau. En relevant la pression et la température du fluide non adsorbée dans le volume total, il est possible de calculer la quantité de matière non-adsorbée restée en phase gazeuse  $n_f$ .

Lorsque la première dose d'adsorbat est introduite dans la cellule dosante la pression  $P_D^1$  est relevée. La densité associée  $\rho_D^1$  est déterminée à l'aide des équations d'état spécifiques au CO<sub>2</sub> [105], au CH<sub>4</sub> [106] ou encore au mélange de gaz [107]. Au premier pas, la quantité de molécules initiale est donnée par la relation suivante :

$$n_i^1 = \frac{P_D^1 V_D}{M}$$

Cette quantité initiale est injectée dans la cellule de mesure. Au contact du matériau poreux, le gaz s'adsorbe et on observe une diminution de la pression « bulk ». C'est lorsque la pression mesurée ne varie plus que la pression d'équilibre est relevée, elle est notée  $P_B^1$ . La quantité finale de gaz non-adsorbée,  $n_f^1$  dans le volume total ( $V_t = V_D + V_m$ ) est déterminée en fonction de sa densité  $\rho_B^1$  qui est donnée comme précédemment avec les équations d'état et la pression  $P_B^1$ . Enfin par simple bilan matière il est possible d'estimer la quantité adsorbée :

$$n_{ads}^1 = n_i^1 - n_f^1$$

On réitère ce processus le nombre de fois désiré et ainsi on obtient pas à pas l'isotherme d'adsorption du gaz dans le matériau poreux. De manière générale, la quantité adsorbée peut être exprimée selon l'expression :

$$n_{ads}^i = n_{ads}^{i-1} + \frac{V_D}{M} (\rho_D^i - \rho_B^i) + \frac{V_M}{M} (\rho_D^{i-1} - \rho_B^{i-1})$$

où  $n_{ads}^i$  est la quantité adsorbée au pas  $i$ ,  $\rho_D^i$  et  $\rho_B^i$  sont respectivement la densité du fluide dans la cellule dosante et la densité du fluide à l'état « bulk » dans le volume total au pas  $i$ .

Dans le cas de l'étude des mélanges de gaz, une étape supplémentaire est nécessaire pour traiter les données collectées.

Les volumes doivent être préalablement calibrés à l'hélium qui est un gaz non adsorbable.

#### *d) Préparation des échantillons*

Un traitement des échantillons est réalisé sous vide primaire afin d'éliminer les impuretés (solvant de synthèse) et l'eau adsorbée dans le matériau. Dans un premier temps, plusieurs essais ont été réalisés sur le matériau standard S1 afin de déterminer l'influence de la purification. Les isothermes d'adsorption et de désorption du CO<sub>2</sub> ont été réalisées à 30 °C sur des poudres non purifiées et purifiées à 30, 80 et 120 °C pendant 24 heures. L'influence de ce traitement sera discutée dans le paragraphe I.2.1.a de la partie résultats.

Ensuite, l'ensemble des isothermes a été réalisé à 30 °C sur des poudres purifiées à 80 °C pendant 24 heures. Pour obtenir des valeurs fiables, il est nécessaire d'utiliser une quantité suffisante de matériau, variable selon la nature et la capacité d'adsorption des matériaux. Pour les silices poreuses utilisées, 2 grammes de poudre sont recommandés.

### II.7.2. Mélanges CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Le principe est globalement le même que précédemment pour la manipulation manométrique. Pour chaque point de l'isotherme, une dose de gaz est envoyée dans le volume dosant pour obtenir le mélange de gaz CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> aux proportions voulues, ici 25:75, 50 :50 et 75:25. La vanne d'accès au volume de mesure est ouverte. La pompe à recirculation est activée pour homogénéiser le fluide gazeux et éviter l'apparition de gradients en composition. Lorsque l'équilibre est atteint, une petite quantité de gaz est extraite et détendue puis analysée par un chromatographe en phase gazeuse MicroGC Agilent 490 (la colonne utilisée de 20 mètres est référencée "PPU" (Agilent), l'appareil est équipé d'un détecteur TCD, le temps d'ouverture de la vanne d'injection est de 5 ms, le temps de rétention du CH<sub>4</sub> est de 64 s et celui du CO<sub>2</sub> de 76 s, la température de la colonne est de 75 °C et de 70 °C pour l'injecteur). Une différence importante avec la procédure pas à pas employée dans le cas des corps purs est à noter, le volume dosant est à nouveau placé sous vide de manière à purger le système. Il ne s'agit pas dans le cas des mélanges d'un processus cumulatif. Le point suivant de l'isotherme est ensuite déterminé en envoyant une nouvelle dose de gaz plus importante cette fois-ci pour obtenir une pression supérieure.

De la même manière que précédemment pour chaque pas de l'isotherme, la quantité totale adsorbée est calculée grâce à un bilan matière et aux équations d'état :

$$n_{ads}^{tot} = n_i^{tot} - n_f^{tot}$$

Chacun des termes des phases gazeuses finale et adsorbée est issu des contributions de chaque constituant du mélange de gaz :

$$n_{ads}^{tot} = n_{ads}^{CO_2} + n_{ads}^{CH_4}$$

$$n_f^{tot} = n_f^{CO_2} + n_f^{CH_4}$$

Pour déterminer les quantités adsorbées de chaque constituant, il faut déterminer les fractions molaires  $y_{CO_2}$  et  $y_{CH_4}$  de chaque constituant de la phase gazeuse. Ce ratio est obtenu grâce à la mesure analytique réalisée avec le chromatographe gaz et définie de la manière suivante :

$$y_{CO_2} = \frac{n_f^{CO_2}}{n_f^{CO_2} + n_f^{CH_4}}$$

Une fraction molaire  $x_{CO_2}$  relative à la phase adsorbée est définie de façon similaire :

$$x_{CO_2} = \frac{n_{ads}^{CO_2}}{n_{ads}^{CO_2} + n_{ads}^{CH_4}}$$

avec :

$$x_{CO_2} + y_{CO_2} = 1$$

Ainsi, à chaque dose de gaz envoyée dans la cellule de mesure, la quantité de chaque constituant adsorbé est :

$$n_{ads}^{CO_2} = n_{ads}^{tot} (1 - y_{CO_2}) \text{ et } n_{ads}^{CH_4} = n_{ads}^{tot} (1 - y_{CH_4})$$

### III. GÉNÉRALITÉS SUR LES MÉTHODES DE SIMULATION MOLÉCULAIRE

La simulation numérique est apparue simultanément à l'informatique au cours de la seconde guerre mondiale, par exemple dans le cadre du projet Manhattan. Le développement des ordinateurs au cours de cette période était surtout pour le décryptage de messages codés et la mise au point d'armes nucléaires, ils n'étaient initialement disponibles que pour des applications militaires. La simulation par ordinateur a pu prendre son essor au début des années 50 lorsque ces ordinateurs sont devenus accessibles pour des applications civiles. La simulation numérique est devenue une discipline de recherche à part entière, qui a pour objectif l'étude et la compréhension des phénomènes physiques et chimiques à différentes échelles.

Les méthodes de simulation moléculaire représentent une approche complémentaire aux études expérimentales. Expérimentalement, on mesure des observables macroscopiques qui peuvent être difficiles à interpréter. La complexité des phénomènes microscopiques mis en jeu nécessite l'intervention de ces simulations. En général, les simulations numériques sont utilisées en guise de complément pour l'interprétation de résultats expérimentaux. Elles peuvent également servir de modèle prédictif. En effet, elles permettent d'étudier l'effet de différents paramètres expérimentaux (température, pression, quantité de matière...) sur les phénomènes étudiés et ainsi déterminer les conditions optimales à tester expérimentalement. D'autre part, il est possible d'effectuer toujours à but prédictif, des expériences *in silico* dans des conditions qui peuvent être extrêmes (température et pression) ou dangereuses qui seraient très difficiles à mettre en œuvre expérimentalement.

L'ensemble des méthodes de simulation numérique procure plusieurs niveaux d'étude et de description d'un système, de l'échelle microscopique à l'échelle mésoscopique voire même macroscopique. Par le biais des lois de la physique statistique, les mesures des observables

microscopiques peuvent ensuite être reliées aux grandeurs macroscopiques et ainsi permettre une confrontation entre données numériques et expérimentales. Cette confrontation permet entre autre de valider ou non un modèle numérique. Une description électronique des système peut être réalisée à l'aide de simulation de chimie quantique, mais elle ne permet que l'étude d'un système relativement petit : quelques dizaines voire centaines d'atomes tandis que la résolution de simulations moléculaires classique permet d'étudier des systèmes de plusieurs milliers d'atomes.

Dans cette partie, seront présentés deux méthodes de simulation moléculaire : la dynamique moléculaire et la méthode Monte-Carlo qui peuvent être utilisées pour l'étude des processus étudiés dans ce travail. Ce qui suit n'est pas exhaustif sur le sujet, il s'agit des informations essentielles à la compréhension du travail mené. Pour aller plus loin, les ouvrages de Jones et Allen sont de bons supports [108,109].

### III.1. La simulation moléculaire

La simulation moléculaire se décompose en plusieurs méthodes parmi lesquelles la méthode Monte-Carlo ou la dynamique moléculaire classique. Pour chacune de ces méthodes, le système d'intérêt est décrit de manière discrète comme un ensemble de particules. Ces particules peuvent être de taille variable, atome, groupe d'atomes, molécules ou macro-molécules en fonction des informations recherchées, de la précision souhaitée et des capacités de calcul. Ainsi, les différentes méthodes de simulation se distinguent par le niveau de description du système.

Les lois de la physique statistique, sont à la base des simulations moléculaires, ce sont elles qui permettent de relier les grandeurs microscopiques calculées aux observables macroscopiques mesurées expérimentalement. Le calcul des propriétés d'un système réside en l'exploration de l'espace des phases de ce système simulé.

#### III.1.1. La physique statistique

Un fluide ou un solide, peut être assimilé, à l'échelle microscopique, à un système de  $N$  particules ponctuelles. A chaque instant, chacune des particules d'indice  $i$  est caractérisée par sa position  $q_i$  et sa quantité de mouvement  $p_i$ . Un espace à  $6N$  dimensions regroupe la totalité des états microscopiques possibles du système. Chaque point de cet espace nommé espace des phases est associé à un microétat  $j$  du système. Afin de déterminer la valeur d'une observable  $A$  il faut pondérer la moyenne de la grandeur microscopique  $a_j$  associée à  $A$  dans l'état  $j$  par la probabilité d'occupation  $P_j$ , appelée probabilité de Boltzmann :

$$\langle A \rangle = \sum_j a_j P_j$$

La thermodynamique statistique introduite au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle et formalisée entre autres par Gibbs en 1902, donne accès à l'étude de systèmes physico-chimiques par le biais d'ensembles statistiques. Un ensemble statistique est défini comme une infinité de copies d'un système identique mais dans des états microscopiques différents. C'est la notion d'ensemble statistique qui permet de faire le lien entre cette infinité de microétats du système et les observables macroscopiques mesurées expérimentalement. L'expression de la probabilité de Boltzmann d'un microétat est dépendante de l'ensemble statistique utilisé pour l'étude du système. Un ensemble statistique est défini par les conditions thermodynamiques. Par exemple, l'ensemble canonique décrit un système dit fermé, il présente une quantité de matière  $N$  constante dans un volume  $V$  constant en équilibre avec un thermostat  $T$ , il est alors noté  $(N, V, T)$ . Dans ce cas précis, la probabilité  $P_j$  de trouver le système dans un microétat  $j$  donnée est :

$$P_j = \frac{\exp(-\beta E_j)}{\sum_j \exp(-\beta E_j)} = \frac{\exp(-\beta E_j)}{Q}$$

avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ , où  $k_B$  représente la constante de Boltzmann et  $Q$  la fonction de partition du système.

Connaître la fonction de partition d'un système permet de prédire l'ensemble de ses propriétés thermodynamiques. Déterminer de façon analytique cette fonction de partition n'est possible que pour les systèmes simples. Numériquement, il s'agit d'effectuer la moyenne des grandeurs microscopiques dans l'ensemble statistique de travail, ceci contourne le calcul explicite de la fonction de partition. Concrètement, la valeur moyenne  $\langle A \rangle$  de la grandeur macroscopique  $A$  peut être calculée à partir d'un ensemble de  $M$  configurations  $C_i$  et des grandeurs microscopiques  $a(C_i)$  associées grâce à la formule suivante :

$$\langle A \rangle = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M a(C_i)$$

En pratique, il est impossible de tenir compte de l'ensemble des configurations accessibles du système. Il faut donc générer un échantillon représentatif de l'ensemble statistique.

### III.2. L'exploration de l'espace des phases

Comme expliqué précédemment, d'après les principes de la thermodynamique statistique, pour déterminer la valeur d'une observable macroscopique il est possible de calculer la moyenne des valeurs prises par son équivalent microscopique dans différents microétats. Chaque microétat du système représente un point particulier de l'espace des phases. Pour déterminer la valeur d'une observable macroscopique il faut alors explorer l'espace des phases du système de manière à

accéder à un ensemble de points qui soit représentatifs du système, cela revient à « échantillonner l'espace des phases ». A chaque point est associé une probabilité d'occurrence. Cet échantillon doit être généré de manière à être suffisamment représentatif de l'ensemble de l'espace des phases pour bien décrire le système sans être trop coûteux en temps de calcul.

Deux grandes méthodes d'échantillonnage de l'espace des phases sont utilisées et représentée sur la figure 31 : la dynamique moléculaire et la méthode Monte-Carlo. La dynamique moléculaire consiste à suivre l'évolution des particules du système dans le temps. Les observables macroscopiques sont dans ce cas déterminées à partir des moyennes temporelles.

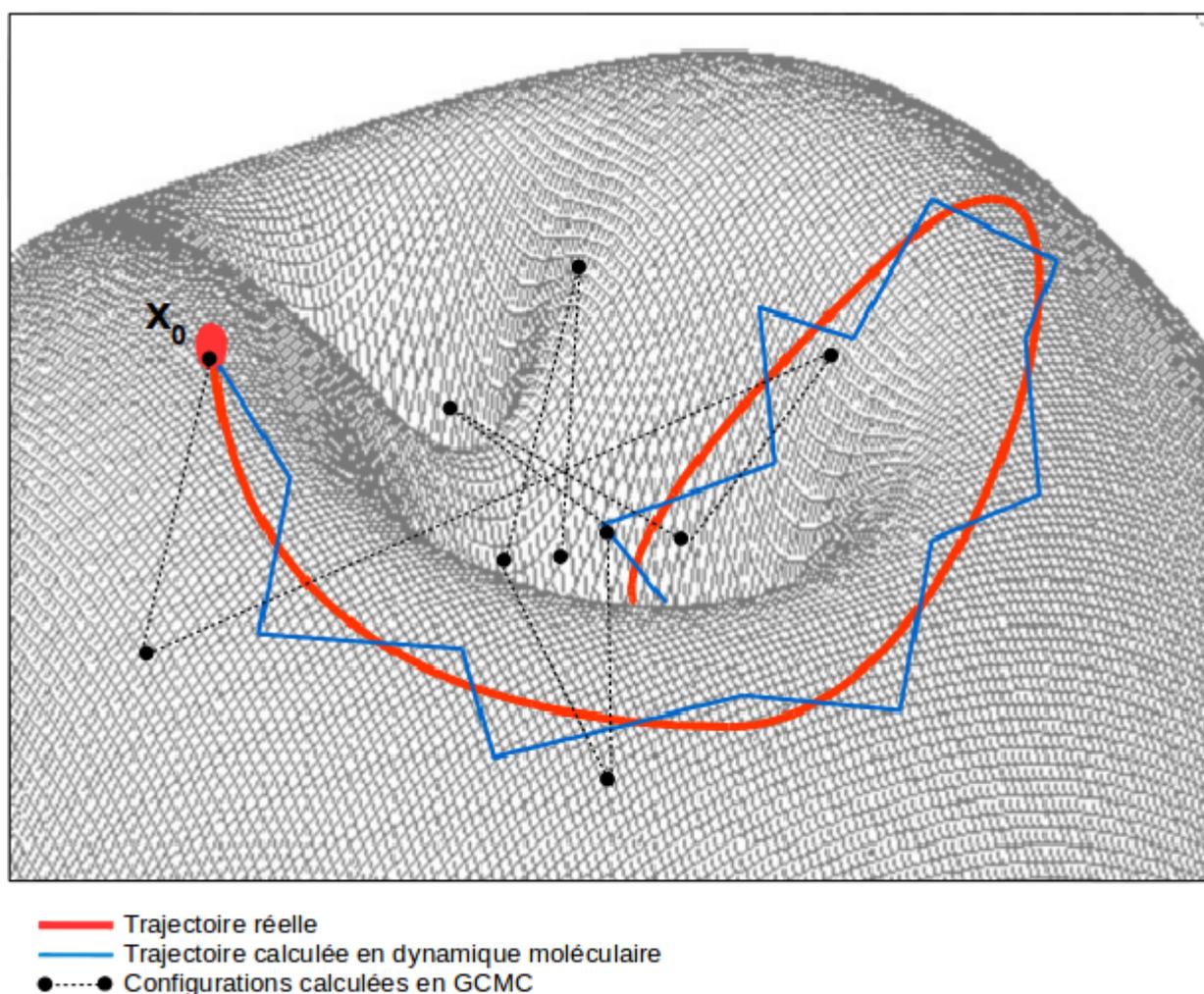


Figure 31: Schéma de l'exploration de l'espace des phases selon les différentes méthodes de simulation.

D'autre part, la méthode Monte-Carlo est une méthode stochastique d'exploration de l'espace des phases. Cette fois, ce sont des moyennes d'ensemble qui permettent de déterminer les observables macroscopiques. Selon l'hypothèse ergodique, moyenne d'ensemble et moyenne temporelle sont identiques. Bien que l'algorithme permettant d'échantillonner l'espace des phases soit différent il mène aux mêmes valeurs moyennes des observables macroscopiques.

### III.3. La méthode de Monte-Carlo

La méthode de Monte-Carlo permet d'explorer de façon stochastique l'espace des configurations afin d'obtenir un échantillon de configurations représentatif. La génération de chaque configuration est réalisée à partir de la précédente en appliquant des mouvements aléatoires qui peuvent être des translations de petite ou grande portée ou des rotations. Dans ce cas, le temps n'est pas une variable, est explorée uniquement la partie configurationnelle de l'espace des phases. Il n'est alors possible de remonter qu'aux propriétés statiques et thermodynamiques. Cette méthode est particulièrement utilisée pour déterminer les propriétés d'adsorption d'un système. Plusieurs exemples seront présentés dans le chapitre 3 de cet état de l'art.

#### III.3.1. Les ensembles statistiques

Différents ensembles statistiques peuvent être utilisés pour les simulations moléculaires. Le choix se fait en fonction des informations recherchées et de la problématique expérimentale à simuler.

L'ensemble microcanonique  $(N,V,E)$  représente un système isolé (sans échange d'énergie  $E$ ), fermé (sans échange de matière  $N$ ) et de volume ( $V$ ) constant. Si le système à décrire doit être fermé à volume constant et à température constante, il sera décrit dans l'ensemble canonique noté  $(N,V,T)$ . L'ensemble isobare  $(N,P,T)$  permet décrire un système fermé à pression constante ( $P$ ) en équilibre avec un thermostat ( $T$ ). Pour un système en équilibre avec un réservoir de molécules de potentiel chimique  $\mu$  donné, de volume constant et à température constante, c'est l'ensemble grand-canonique  $(\mu,V,T)$  qui est utilisé. Cet ensemble est très utile pour calculer les isothermes d'adsorption.

Chaque ensemble statistique, possède sa propre expression de la probabilité de trouver le système dans une configuration  $C_i$  donnée.

#### III.3.2. Les isothermes d'adsorption

L'étude par simulation moléculaire des propriétés d'adsorption d'un matériau est tout à fait réalisable grâce à la simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique  $(\mu,V,T)$ . En effet, dans ce cas de figure, le nombre de particules varie, il est possible de déterminer la quantité de molécules adsorbées à l'équilibre thermodynamique. À une température  $T$  définie initialement, le nombre de molécules adsorbées dans un volume donné  $V$  est alors calculée en fonction du potentiel chimique  $\mu$ . Une simulation correspond donc à un point de l'isotherme pour une certaine valeur du potentiel chimique.

Notons qu'expérimentalement, les isothermes d'adsorption sont mesurées en fonction de la pression extérieure de gaz. Il est donc nécessaire pour comparer les résultats théoriques et expérimentaux d'établir la relation entre le potentiel chimique du gaz et sa pression.

Dans le cas d'un gaz parfait ou d'un gaz réel dans le domaine de validité de l'approximation des gaz parfait, la relation s'écrit :

$$\mu = \mu_0 + RT \ln\left(\frac{P}{P_0}\right)$$

où  $\mu$  est le potentiel chimique du gaz dans les conditions expérimentales,  $\mu_0$  le potentiel chimique du gaz dans les conditions de référence,  $R$  la constante universelle des gaz parfait,  $P$  la pression partielle du gaz et  $P_0$  la pression standard ( $10^5$  Pa).

### III.4. La dynamique moléculaire

En dynamique moléculaire l'échantillonnage de l'espace des phases du système se fait à partir d'une configuration initiale  $(r(t_0), v(t_0))$ . Des trajectoires sont générées par intégration discrète des équations du mouvement de Newton. Calculer les grandeurs macroscopiques du système revient à moyenner au cours du temps de simulation la grandeur microscopique associée.

#### III.4.1. L'algorithme de Verlet

L'algorithme de Verlet [110], sur lequel se base le logiciel de simulation DL\_POLY\_classic utilisé dans le cadre de ce travail, permet d'intégrer numériquement les équations du mouvement de Newton.

Dans un référentiel galiléen (référentiel où le principe d'inertie est vérifié), la trajectoire d'une particule est définie par les équations du mouvement de Newton :

$$\sum_i F_i^{ext} = m_i \frac{\partial v_i}{\partial t} = m_i a_i$$

où  $t$  représente le temps,  $m_i$  la masse de la particule  $i$ , et  $F_i^{ext}$  les forces extérieures qui s'exercent sur la particule  $i$ .

L'évolution du système au cours du temps est calculée par intégration numérique des équations à partir d'une position initiale  $r_i$  et une vitesse initiale  $v_i$ . Pour intégrer les équations il faut définir le pas de temps  $\Delta t$ . On obtient alors la position de la particule autour du temps sous la forme d'un développement limité :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t) \Delta t + \frac{F_i(t)}{2m_i} \Delta t^2 + \frac{\partial^3}{\partial t^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + O(\Delta t^4)$$

De la même façon :

$$r_i(t-\Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 - \frac{\partial^3}{\partial t^3} \frac{\Delta t^3}{3!} + O(\Delta t^4)$$

En se limitant à l'ordre 3, on obtient :

$$r_i(t+\Delta t) + r_i(t-\Delta t) = 2r_i(t) + \frac{F_i(t)}{m_i}\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

Enfin, on peut déterminer la nouvelle position comme :

$$r_i(t+\Delta t) \approx 2r_i(t) - r_i(t-\Delta t) + \frac{F_i(t)}{m_i}\Delta t^2 + O(\Delta t^4)$$

Cette nouvelle position est obtenue avec une erreur de l'ordre de  $\Delta t^4$ . Dans un second temps, il faut calculer la nouvelle vitesse de la particule à partir de sa trajectoire :

$$v_i(t) = \frac{r_i(t+\Delta t) - r_i(t-\Delta t)}{2\Delta t} + O(\Delta t^2)$$

La précision des résultats de la simulation dépend de la valeur attribuée au pas de temps  $\Delta t$ . Cet intervalle est défini en fonction du phénomène étudié, il doit être nettement plus petit que le plus petit temps caractéristique, par exemple la période de vibration la plus courte. Typiquement, le pas de temps est de l'ordre de la femtoseconde et le temps total d'une simulation est de quelques nanosecondes.

### III.4.2. Les potentiels d'interactions : champ de force

Au cours des simulations numériques classiques, les interactions entre les constituants sont décrites de façon empirique par des potentiels d'interaction classiques. Cela signifie que l'on ne tient pas compte de la nature quantique des électrons, ils sont décrits implicitement.

Les forces intermoléculaires peuvent être considérées comme une simple perturbation des forces intramoléculaires. Par exemple, l'enthalpie de formation d'une liaison C-C du méthanol est de l'ordre de 300 kJ/mol tandis que l'enthalpie de sublimation n'est que de 35 kJ/mol, ce qui est très nettement inférieur. La molécule garde son identité, l'environnement agit comme une perturbation de l'énergie intrinsèque à la molécule. L'énergie intermoléculaire peut donc être calculée numériquement par le biais de la théorie des perturbations, ce qui justifie la décomposition de l'énergie potentielle totale comme suit :

$$E = E_{inter} + E_{intra}$$

- l'énergie intermoléculaire  $E_{inter}$  : elle caractérise les interactions entre deux particules du système [111].
- l'énergie intramoléculaire  $E_{intra}$  : elle décrit les interactions présentes au sein d'une molécule du système.

L'ensemble de ces interactions constitue le « champ de force » du système dont les paramètres peuvent être déterminés :

- théoriquement, par un calcul de chimie quantique,
- de manière empirique, en ajustant les données expérimentales.

#### a) *Interactions intramoléculaires*

L'énergie intramoléculaire permet d'assurer la cohésion des atomes afin de former une molécule, elle se divise en 3 composantes :

$$E_{intra} = E_{liaisons} + E_{angles} + E_{dihèdres}$$

Le champ de force utilisé dans le cadre de ce travail est basé sur une description harmonique des liaisons et des angles et une série de Fourier tronquée pour la description des torsions. D'autres modèles existent.

#### • Potentiel de liaison

$$E_{liaisons} = k_l (l - l_0)^2$$

$k_l$  : constante de force de liaison

$l$  : distance à l'instant  $t$

$l_0$  : distance d'équilibre

Notons que cette description rend impossible l'étude de la réactivité puisque la présence de termes intramoléculaires harmoniques ne permet pas de briser les liaisons.

#### • Potentiel d'angle

$$E_{angles} = k_\theta (\theta - \theta_0)^2$$

$V_\theta$  : constante de force de liaison

$\theta$  : angle à l'instant  $t$

$\theta_0$  : angle d'équilibre

Les variations d'angle sont également décrites par un potentiel harmonique.

- Potentiel des dièdres

Le terme énergétique de déformation des dièdres  $\phi$  concerne trois liaisons et donc quatre atomes A, B, C et D consécutifs. L'angle dièdre  $\phi$  correspond à l'angle entre les plans ABC et BCD, donc à la rotation autour de la liaison BC. Ce terme contribue à la barrière d'énergie lors de la rotation d'une liaison et peut s'exprimer selon une série de Fourier :

$$E_{\text{dièdres}} = \frac{V_1}{2}(1 + \cos(\phi)) + \frac{V_2}{2}(1 - 2\cos(\phi)) + \frac{V_3}{2}(1 + 3\cos(\phi))$$

$V_1, V_2, V_3$  : coefficients de la série de Fourier

$\phi$  : angle de torsion

A titre d'exemple, la gêne stérique entre groupements  $\text{CH}_2$  dans une chaîne aliphatique sera représentée par ce type de modèle.

### *b) Interactions intermoléculaires*

Les interactions intermoléculaires concernent les atomes qui appartiennent à des molécules différentes ou qui sont liés par plus de trois liaisons covalentes. Les interactions intermoléculaires résultent de quatre contributions principales, correspondant aux interactions de répulsion et dispersion, électrostatiques et d'induction (ou polarisation):

$$E_{\text{inter}} = E_{\text{rep}} + E_{\text{disp}} + E_{\text{elec}} + E_{\text{ind}}$$

- Le terme de répulsion empêche la superposition des centres de force. Il augmente rapidement lorsque la distance entre les molécules diminue, ceci traduit l'impossibilité d'interpénétration de deux nuages électroniques.
- Le terme dispersif, est lui toujours attractif, il représente les interactions dipôle instantané-dipôle induit entre les moments électriques instantanés des molécules. L'attraction entre 2 molécules décroît lorsque la distance augmente.
- Le terme d'induction (ou polarisation), est lui aussi toujours attractif et représente les interactions entre les moments permanents d'une molécule et les moments induits par polarisation d'une autre molécule.
- Le terme électrostatique rend compte des interactions coulombiennes entre les moments électriques permanents des molécules.

- Interactions de Lennard-Jones

L'une des formes les plus utilisées pour représenter l'énergie de répulsion et dispersion est celle du potentiel de Lennard-Jones 12-6 [112]:

$$E_{LJ}(r) = 4 \varepsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r} \right)^6 \right]$$

où  $\varepsilon$  représente la profondeur du puits de potentiel et  $\sigma$  distance à laquelle le potentiel est nul (où forces répulsives et attractives sont identiques) comme représenté sur la figure 33.

Cette expression est une forme simplifiée des potentiels agissants sur le système. Elle cache un terme d'attraction qui décroît en  $1/r^6$  et un terme de répulsion qui est important à courte distance et diminue rapidement en  $1/r^{12}$  comme illustré sur la figure 32. En effet, les atomes trop proches les uns des autres se repoussent, en raison de l'impénétrabilité des atomes, formulée par Pauli dont le principe d'exclusion interdit le recouvrement des orbitales occupées.

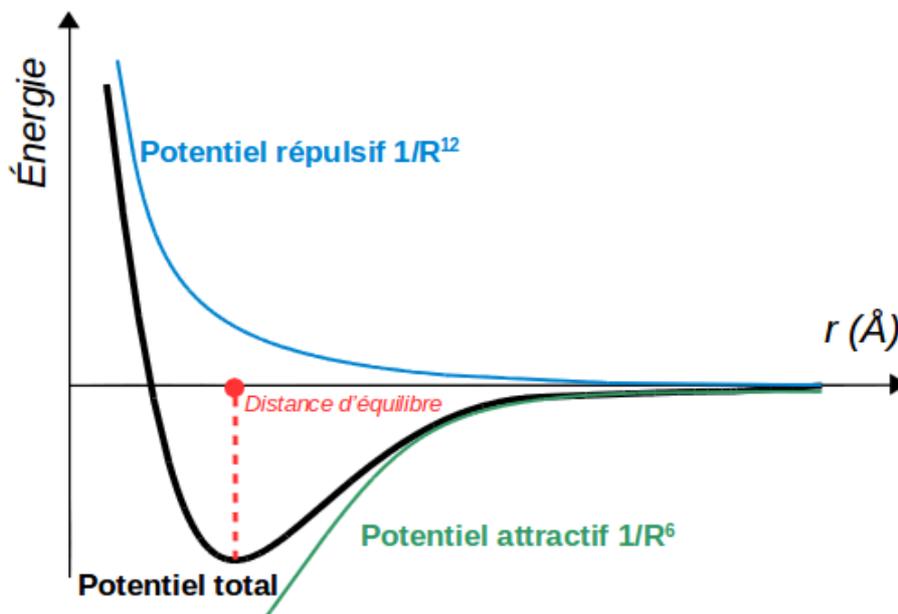
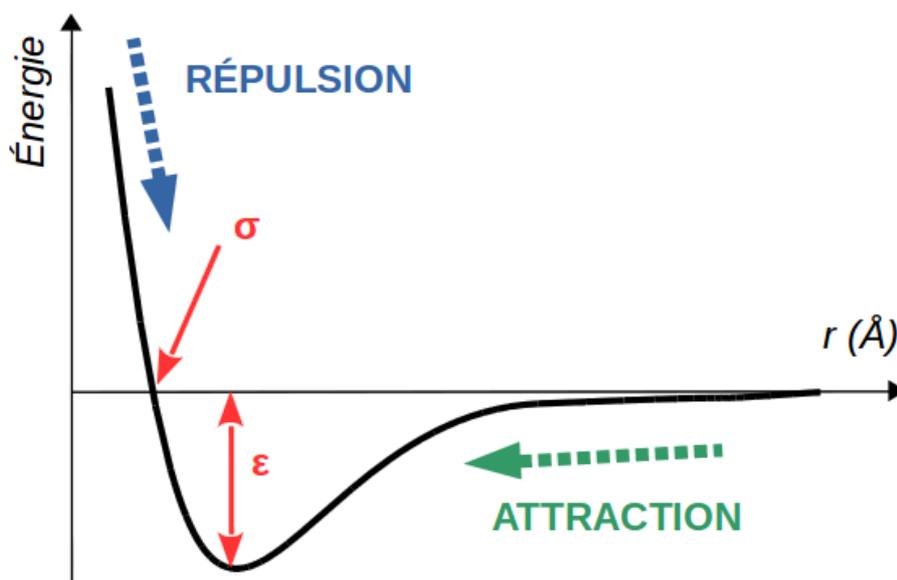


Figure 32: Décomposition du potentiel de Lennard-Jones.

Pour deux atomes  $i$  et  $j$  différents, on applique les règles de mélange de Lorentz-Berthelot [113] :

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2}$$

Figure 33: *Potentiel de Lennard-Jones.*

- Interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques décrites par la loi de Coulomb, expriment la force de l'interaction électrique entre deux particules chargées électriquement:

$$E_{coul}(r) = \frac{q_i q_j}{4 \pi \epsilon_0 r}$$

où  $q_i$  et  $q_j$  sont les charges des particules  $i$  et  $j$  situées à une distance  $r$  l'une de l'autre et  $\epsilon_0$  est une constante universelle (permittivité du vide).

### III.4.3. Approximations et notions associées à la dynamique moléculaire

#### a) Les conditions aux limites périodiques

En pratique, l'étude d'une phase condensée par simulation moléculaire est réduite à la mise en place d'un nombre fini de  $N$  particules dans une boîte de simulation de volume  $V$ . Ainsi, le système décrit explicitement est de l'ordre de quelques milliers d'atomes car limitée par la capacité de calcul. Il faut savoir que le calcul numérique des interactions intermoléculaires d'un système varie en  $N^\alpha$ , où  $\alpha$  est supérieur ou égal à 2.

Or, un petit système présente de nombreuses particules en surface de la boîte de simulation. Les effets de bord ne sont alors pas négligeables. Pour remédier à ce problème, il existe une méthode qui consiste à appliquer des conditions périodiques aux limites. Il s'agit en fait d'imaginer la boîte de simulation plongée dans une infinité de répliques dans les trois directions

de l'espace (figure 34). Ainsi, une molécule donnée de la boîte de simulation initiale est en interaction avec les autres molécules de la même boîte, mais également avec celles des boîtes répliquées. On obtient ainsi un système périodique infini. Il faut noter que la périodicité obtenue n'est pas représentative du système expérimental et peut influencer sur les résultats de la simulation.

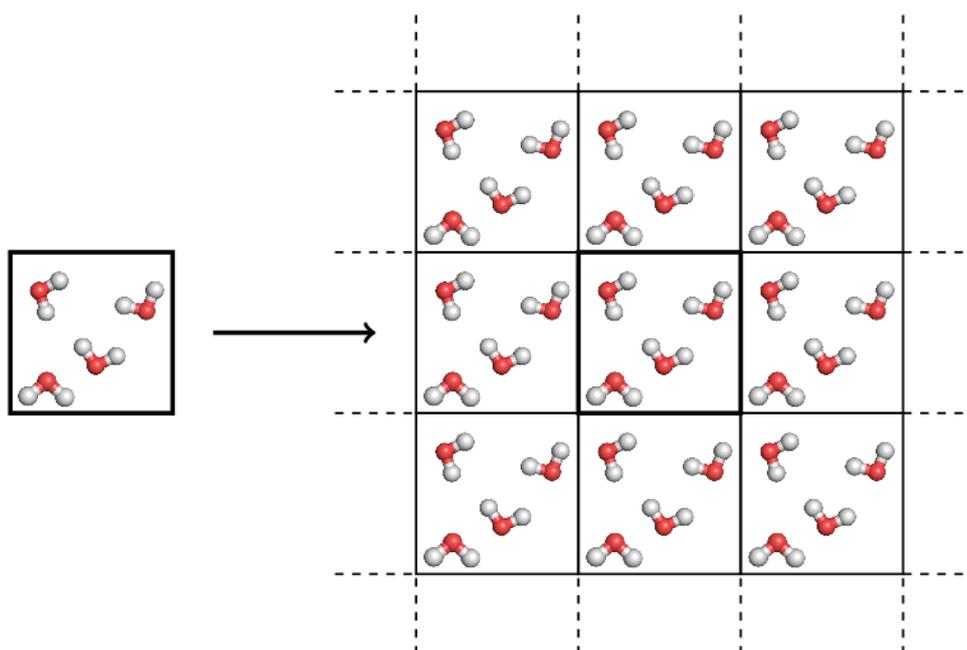


Figure 34: **Représentation schématique des conditions périodiques aux limites selon deux directions.**

La boîte de simulation construite initialement (en gras) est répliquée dans toutes les directions de l'espace.

Pour résumer, par le biais de cette approximation, les surfaces libres artificielles sont supprimées et une corrélation est introduite par bouclage périodique.

#### *b) La troncature des interactions*

En simulation moléculaire, le plus coûteux en terme de temps calcul est le calcul des énergies relatives aux interactions intermoléculaires. La quantité de liaisons intramoléculaires (liaisons, angles, torsions) varie proportionnellement au nombre d'atomes du système mais le nombre d'interactions intermoléculaires augmente proportionnellement au carré du nombre d'atomes (s'il s'agit uniquement de potentiels de paire). Sans approximation il faudrait calculer les interactions pour chaque paire d'atomes du système. Cela revient à calculer les interactions entre chaque particule et les  $(N-1)$  autres particules de la boîte mais également les  $N$  répliqués de chaque boîte. Cela revient à déterminer une quantité infinie d'interactions. Toutefois, certaines

interactions décroissent rapidement lorsque la distance intermoléculaire augmente, c'est pourquoi il est acceptable de ne calculer les interactions que dans un certain rayon autour de chaque particule. Pour ce faire, on utilise usuellement un rayon de coupure (cutoff), au-delà de cette limite, les interactions avec les particules sont ignorées. Ce rayon ne doit pas permettre à une particule de voir sa propre image. Pour avoir une idée, le rayon de coupure dans le cas de l'étude de molécules est généralement de l'ordre de 10 Å.

*c) Les interactions longue portée : méthode du champ de réaction*

Une partie des interactions dites interactions longue portée ne décroissent pas suffisamment rapidement avec la distance, il est donc nécessaire d'en tenir compte au-delà du rayon de coupure. Il existe plusieurs méthodes adaptées à un type de système plutôt qu'un autre (périodique, ionique, polaire, apolaire ...). La méthode du champ de réaction est une méthode peu coûteuse en temps de calcul et suffisante pour notre problématique. Cette méthode présente le même principe que le rayon de coupure. En effet, les interactions avec les molécules à l'intérieur d'une sphère prédéfinie sont calculées de manière explicite. Le milieu extérieur à la sphère de coupure est considéré comme un milieu diélectrique continu de constante diélectrique  $\epsilon_s$ . La molécule étudiée ressent donc un champ électrostatique dont l'expression est donnée par :

$$E_i = \frac{2(\epsilon_s - 1)}{\epsilon_s + 1} \frac{1}{r_c^3} \sum_{j; r_j \leq r_c} \mu_j$$

Les moments dipolaires  $\mu_j$  représentent les molécules dans le rayon de coupure  $r_c$  autour de la molécule  $i$  étudiée. L'énergie d'interaction entre la molécule  $i$  et le champ électrostatique  $-E_i \cdot \mu_i$  est sommé aux interactions courte portée.

*d) Thermostat Nosé-Hoover*

Afin de limiter les dérives de température liées à l'intégration pas à pas des équations de Newton au cours de la relaxation du système, il existe plusieurs solutions telles que le couplage au bain Nosé-Hoover utilisé pour les simulations dans l'ensemble canonique. Le thermostat Nosé-Hoover consiste en l'introduction d'une particule fictive de masse  $Q$  définie de manière à absorber les chocs avec les particules réelles du système. Celle-ci ne doit être ni trop légère pour ne pas atteindre une énergie cinétique incontrôlable à l'issue des chocs ni trop lourde pour ne pas juste faire rebondir les autres particules. Ainsi avec une masse bien choisie, l'énergie cinétique des particules du système est absorbée et diminuée, on a donc une régulation de la température du système. En pratique, c'est la constante de relaxation  $f$  qui est définie au cours de la dynamique moléculaire. Elle est directement liée à la masse de la particule.

Les équations de Newton sont alors modifiées et peuvent s'écrire :

$$\frac{dr(t)}{dt} = v(t)$$

$$\frac{dv(t)}{dt} = \frac{f(t)}{m} - \chi(t)v(t)$$

Le coefficient de friction,  $\chi$  est donné par l'équation suivante :

$$\frac{d\chi(t)}{dt} = \frac{N_f k_B}{Q} (T(t) - T_{ext})$$

où  $Q = N_f k_B T_{ext} \tau_T^2$  est la masse effective du thermostat,  $\tau_T$  la constante de temps,  $N_f$  le nombre de degré de liberté du système et  $T(t)$  la température du système au temps  $t$ .

### III.5. Détails computationnels

La dynamique moléculaire a été réalisée avec le logiciel DL-POLY classic [114]. Pour étudier l'adsorption de gaz sur silice, nous sommes partis d'un pavé mince (49x49 Å) de silice cristalline (plan (100) de  $\alpha$ -cristobalite) de 20 Å d'épaisseur déjà construite et optimisée lors de travaux précédents [115]. Ensuite, les oxygènes pendants de chacune des deux surfaces ont été comblés avec des atomes d'hydrogène formant alors des silanols de surface. Cette procédure mène à une densité de groupes hydroxyle de 5,08 OH.nm<sup>-2</sup>. Cette quantité d'hydroxyles de surfaces est assez proche de celle déterminée par Zhuravlev dans les silices amorphes (4,6 ou 4,9 OH.nm<sup>-2</sup> selon la méthode de calcul) [116]. Notons que cette surface ne possède que des siliciums de type Q3 ou Q4 (figure 35), elle pourrait être encore complexifiée pour approcher au mieux les silices amorphes en incluant des siliciums de type Q2 (19%) et Q1 (1%) comme l'a fait Khanniche [78]. A cette surface de cristobalite a été ajoutée une boîte d'eau de 49x49x35 Å d'une densité proche de 1 avec 3017 molécules d'eau. Ce système a été relaxé. A cela ont été ajoutées 486 molécules de CO<sub>2</sub> et ce système cristobalite/H<sub>2</sub>O/CO<sub>2</sub> a été optimisé. Ce système possède une surface spécifique d'environ 50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et est le point de départ de l'ensemble des systèmes modélisés et décrits dans la partie suivante.

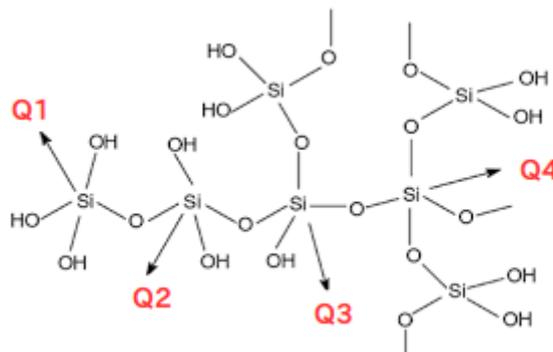


Figure 35: Définition des différents types de silicium.

Le champ de force [115] utilisé pour décrire le monolithe de silice autorise la flexibilité de l'ensemble du solide. C'est-à-dire qu'il permet les élongations des liaisons et la rotation des angles. Ce champ de force a été spécialement conçu pour l'étude de systèmes mixtes organiques/inorganiques. Ses paramètres sont répertoriés dans le Tableau 9 et les formes des potentiels compatibles avec le logiciel DL\_POLY classic sont exprimées ci-dessous :

Liaisons :

◦ Morse 
$$E(r) = E_0 \left[ \left( 1 - \exp(-k(r_{ij} - r_0)^2) \right) - 1 \right]$$

Angles :

◦ Harmonique 
$$E(r) = \frac{1}{2} k (\Theta_{ij} - \Theta_0)^2$$

Van der Walls :

◦ Lennard-Jones 
$$E(r) = 4\epsilon \left[ \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right]$$

Les paramètres sont donnés dans l'ordre suivant  $E_0(kcal.mol^{-1}), k(\text{\AA}^{-1}), r_0(\text{\AA})$  pour les potentiels de type Morse,  $k(kcal.mol^{-1}.degré^{-1}), \Theta_0(degré)$  pour le potentiel harmonique des angles et enfin  $\epsilon(kcal.mol^{-1}), \sigma(\text{\AA})$  pour les potentiels de Lennard-Jones.

Afin de modéliser correctement la dynamique des silanols isolés, nous avons optimisé un nouveau champ de force compatible avec le champ de force [115] utilisé pour représenter une silice bulk. Les paramètres sont donnés dans le tableau 9.

Atomes	Si	Os, O	H	
Charge (e)	1.6	-0.8	0.4	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	28,0860	15,9990	1,00782	
Liaisons				
Os-H, O-H	Morse	64.864	0.97080	2.8900
Si-Os, Si-O	Morse	176.736	1.39912	1.9697
Angles				
Si-Os-H	Harm	86.43	125.3	
vdW				
Si·O	Morse	64.864	0.9708	2.890
O·Os, O·Os, O·O, Os·Os	Morse	0.224	4.3100	1.2823
Os·Ow, O·Ow	LJ	0.1554	3.1660	

Tableau 9: Paramètres du champ de force utilisé pour modéliser la silice. Os est un atome d'oxygène de surface lié à un atome d'hydrogène. Une fonction Morse est utilisée à la place d'une fonction de Buckingham dans le champ de force original pour représenter les interactions vdW. [115]

L'eau et le CO<sub>2</sub> sont considérés comme des unités rigides utilisant les modèles SPC/E [117] et EPM2 [118], respectivement.

Le modèle SPC/E est relativement simple, il comporte trois sites d'interaction, correspondant aux trois atomes de la molécule d'eau. Chaque atome possède une charge ponctuelle et l'atome d'oxygène se voit aussi doté de paramètres de Lennard-Jones (vdW). Il présente un angle  $\widehat{HOH}$  idéal de 109,47° au lieu de la valeur observée de 104,5° et la distance R(OH) est de 1 Å. Ce modèle présente une correction de polarisation par rapport au modèle SPC afin reproduire mieux la densité et la constante de diffusion. Ses paramètres sont répertoriés dans le tableau 88.

Atomes	H	Ow	
Charge (e)	0,42	-0,84	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	1,00782	15,9990	
vdW		$\epsilon$ (kcal)	$\sigma$ (Å)
Ow-Ow	LJ	0,1554	3,1660

Tableau 10: Paramètres du modèle SPC/E de l'eau.

Le modèle EPM2 est un modèle rigide à trois centres. Comme pour l'eau, chaque atome présente une charge ponctuelle ainsi qu'un potentiel de Lennard-Jones. L'angle  $\widehat{OCO}$  est évidemment de 180° et la distance R(OC) est de 1,163 Å.

Atomes	Cc	Oc	
Charge (e)	0,6512	-0,3256	
Masse molaire (g.mol <sup>-1</sup> )	12,0115	15,9990	
vdW		$\epsilon$ (kcal)	$\sigma$ (Å)
Cc-Cc	LJ	0,0559	2,895
Cc-Oc	LJ	0,0932	2,8950
Oc-Oc	LJ	0,1600	3,0330

Tableau 11: Paramètres du modèle EPM2 du CO<sub>2</sub>.

Enfin, le champ de force d'atomes unifiés TraPPE [119] a été choisi pour modéliser le CH<sub>4</sub>. Il s'agit d'un modèle d'atomes unifiés. Cela signifie que les quatre atomes constituant le méthane sont assimilés à une grosse boule de masse molaire 16,04278 g.mol<sup>-1</sup> et de charge nulle. Le potentiel Lennard-Jones associé présente les caractéristiques suivantes :  $\epsilon= 0,2941$  kcal et  $\sigma=3,73$  Å.

Les règles de mélange de Lorentz-Berthelot [113] ont été appliquées pour les interactions croisées sauf pour les atomes d'oxygène de la silice avec l'oxygène de l'eau pour lesquels la fonction Lennard-Jones du champ de force SPC/E a été utilisée.

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées dans un ensemble canonique NVT avec des conditions aux limites périodiques de sorte que la distance entre les deux surfaces de silice soit d'environ 35 Å. La température est fixée à 300 K avec une constante de couplage au thermostat Nose-Hoover de 0,1 ps. Le pas de temps est de 0,5 fs et le temps de simulation est de 2 ns (soit 4000000 de pas). Le rayon de coupure est de 15 Å. Les interactions électrostatiques sont calculées avec la méthode du champ de réaction en utilisant une permittivité diélectrique de 80. Enfin, les configurations sont collectées tous les 500 pas.

### III.6. Systèmes modélisés

Nous avons effectué des simulations sur un grand nombre de systèmes :

- 10 chargements en gaz : 4, 12, 20, 32, 52, 76, 100, 200, 300 et 486 molécules de gaz (purs ou mélanges) assimilables à des pressions différentes afin de tracer l'isotherme comme l'a fait Khanniche [78].
- 5 compositions de gaz : CO<sub>2</sub> pur, 25/75 (CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>), 50/50, 75/25 et CH<sub>4</sub> pur.
- 5 teneurs en eau : densité de l'eau liquide ( $\rho=1 \text{ g.cm}^{-3}$ ),  $\rho=0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ , 2 films d'eau de 3 et 5 Å d'épaisseur et pas d'eau ( $\rho=0 \text{ g.cm}^{-3}$ ).

Pour créer ces systèmes, nous n'avons pas tout reconstruit à chaque fois, le système de départ cristobalite/3017 H<sub>2</sub>O/486 CO<sub>2</sub> a été adapté. Par exemple, pour un système de densité 0,5, seules 1500 molécules d'eau ont été conservées ; pour les films nous ne conservons que les molécules d'eau dont les coordonnées sont situées en deçà du seuil défini ; pour les mélanges le nombre souhaité de molécules de CO<sub>2</sub> a été substitué par des pseudo-atomes de CH<sub>4</sub>. Ainsi, 250 simulations ont été réalisées pour obtenir 25 isothermes.

Dans un second temps, l'effet de l'hydrophobie de la surface a été étudié en substituant une partie des hydroxyles de surface par des groupements méthyles. Des substitutions de 20, 50 et 70 % ont été réalisées de façon aléatoire, ainsi que 50 % de manière ordonnée soit, un hydroxyle sur deux. Les simulations sur les systèmes méthylés aléatoirement n'ont été réalisées que sur les systèmes avec  $d=1$  et un film de 5 Å avec 200, 100 et 50 molécules pour avoir une tendance. Cela mène à un total 318 simulations. Il s'agit d'un travail beaucoup plus long par rapport à la méthode Monte-Carlo où un système peut fournir une isotherme, mais cela permet d'obtenir d'autres types d'informations comme la vitesse de diffusion du gaz.

### III.7. Procédure d'exploitation des résultats

Afin d'analyser les quantités adsorbées d'espèces gazeuses ou liquide sur la surface de silice, nous avons calculé la densité de probabilité de présence de molécules de gaz,  $P(z)$ , en fonction de  $z$ , la distance par rapport à la surface de la silice. On obtient alors un profil de densité comme

ceux représenté sur la figure 36. La distance entre les deux surfaces de silice est de 35 Å et pour des raisons de symétrie, nous calculons la moyenne de  $P(z)$  sur les deux demi-tailles du pore de telle sorte que :

$$\int_0^{15} P(z) dz = 1$$

En intégrant ces courbes jusqu'à une valeur limite  $z_{up}$  au-delà de laquelle le gaz n'est plus considéré comme adsorbé, on peut alors définir la quantité adsorbée de l'espèce  $X$  par la relation suivante, où  $N(X)$  est le nombre de molécules total du composé  $X$  et  $P(X,z)$  la probabilité de présence des ces molécules à la distance  $z$  :

$$Q_{ads}(x) = N(X) \int_0^{z_{up}} P(X, z) dz$$

La limite supérieure  $z_{up}$  à été choisie comme la distance maximale au-delà de laquelle on n'observe plus des profils caractéristiques d'une adsorption. Cette limite supérieure dépend de la nature de la surface, du gaz et de la présence d'eau, mais nous avons choisi une valeur unique de 5 Å pour une comparaison cohérente des différents systèmes étudiés. En effet, l'étude d'un grand nombre de profils de densité tend à montrer un plateau au-delà de 5 Å. Nous avons testé différentes valeurs de  $z_{up}$ , cela change la quantité adsorbée évidemment et ainsi les capacités déterminées mais cela ne modifie pas les tendances lorsque l'on compare les systèmes entre eux (meilleure capacité, meilleure sélectivité).

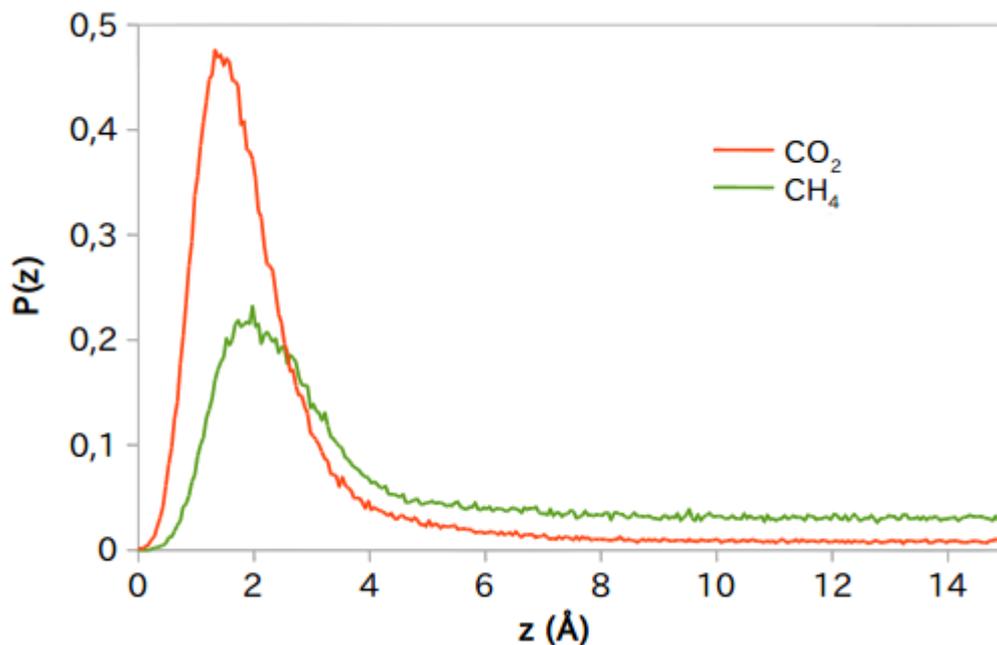


Figure 36: Exemple de profil de densité des gaz obtenus sur une surface sèche avec 100 molécules de gaz.

# PARTIE 3.

## Résultats

# TABLE DES MATIÈRES

## PARTIE 3. RESULTATS

<b>I. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE APPROFONDIE DU MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE S1</b>	<b>93</b>
.....	93
I.1. Caractérisation.....	93
I.1.1. Spectroscopie infra-rouge (DRIFT) : nature chimique du matériau.....	93
I.1.2. Analyse thermogravimétrique : eau, hydroxyles et précurseur.....	96
I.1.3. Proche infra-rouge : eau libre et eau liée.....	99
I.1.4. Porosimétrie : structure du matériau.....	101
I.1.5. Etude de l'accessibilité de la porosité par microscopie de fluorescence.....	103
I.1.6. Etude de la diffusion du CO <sub>2</sub> dans les monolithes.....	104
a) Étude préliminaire par spectroscopie d'absorbance.....	105
b) Analyses des spectres de fluorescence issus de la littérature.....	105
c) Étude de la fluorescence des monolithes de silice SF.....	106
I.1.7. Etude corrélée.....	109
a) Nombre moyen d'hydroxyles de surface.....	109
b) Masse et densité d'eau dans les pores.....	109
I.1.8. Etude de la reprise en eau du matériau par PIR.....	110
I.2. Isothermes d'adsorption.....	112
I.2.1. Isothermes d'adsorption du CO <sub>2</sub> pur et CH <sub>4</sub> pur.....	113
a) Influence du traitement de l'échantillon.....	113
b) Capacités d'adsorption du CO <sub>2</sub> et du CH <sub>4</sub> .....	114
I.2.2. Isothermes d'adsorption des mélanges.....	116
a) Capacité d'adsorption du CO <sub>2</sub> et du CH <sub>4</sub> .....	116
b) Sélectivité.....	118
<b>II. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES MATÉRIAUX MODIFIÉS.....</b>	<b>120</b>
II.1. Caractérisation.....	120
II.1.1. Spectroscopie infra-rouge (DRIFT) : nature chimique du matériau.....	120
II.1.2. Analyse thermogravimétrique : eau, hydroxyles et précurseur.....	123
II.1.3. Proche infra-rouge : eau libre et eau liée.....	125
II.1.4. Porosimétrie : structure des matériaux.....	126
II.2. Isothermes d'adsorption.....	128
II.2.1. Isothermes d'adsorption des gaz purs.....	128
<b>III. APPROCHE THÉORIQUE.....</b>	<b>130</b>
III.1. Surface de cristobalite hydroxylée.....	130
III.1.1. Adsorption des composés purs.....	131
a) Profils de densité.....	131
b) Isothermes d'adsorption.....	134
c) Sélectivités.....	137
d) Comparaison expérience/théorie.....	138
III.1.2. Adsorption des mélanges de gaz CO <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> .....	139
III.1. Surface de cristobalite partiellement méthylée.....	142
III.1.1. Étude comparative entre surface méthylée et hydroxylée.....	142
III.1.2. Étude de l'influence du taux de méthylation.....	145

## I. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE APPROFONDIE DU MATÉRIAU DE RÉFÉRENCE S1

Pour rappel, ce travail se divise en plusieurs étapes dans le but d'optimiser un matériau de silice poreuse pour la capture et la séparation du CO<sub>2</sub>, pour cela deux approches ont été menées :

- l'étude expérimentale de différents matériaux de silice poreuse (caractérisations et adsorption),
- la mise en place d'un modèle numérique permettant de prédire les paramètres à ajuster pour de meilleures adsorption et/ou séparation du gaz. Cet objectif reste encore à atteindre puisque cette seconde étape est restée encore à approfondir.

La toute première de ces étapes est l'étude expérimentale du matériau S1 dit « de référence », dont la synthèse a été développée au laboratoire depuis une dizaine d'années. Initialement, ces matériaux transparents et poreux contenaient des photo-sensibilisateurs organiques qui constituaient de véritables photo-réacteurs pour des réactions de photo-oxydation à l'interface gaz-solide [100]. Leur caractérisation succincte avait montré un caractère poreux marqué ainsi que la présence d'hydroxyles de surface. Nous avons choisi de caractériser plus précisément ce matériau par diverses techniques présentées dans le chapitre précédent afin d'obtenir des informations sur sa structure, sa porosité ou encore la présence d'eau au sein du réseau de pores. Les isothermes d'adsorption seront également présentées dans cette partie et comparées à celles d'autres matériaux issus de la littérature. Cette caractérisation approfondie a pour but de construire un modèle numérique proche du matériau réel, mais également de modifier les paramètres de synthèse pour fabriquer des matériaux différents. Rappelons qu'il s'agit d'une synthèse sol-gel réalisée à partir d'un précurseur de silice, d'eau et de méthanol (en proportions molaires 1/4/5) permettant d'obtenir de petits monolithes de silice de la forme du moule utilisé.

### I.1. Caractérisation

#### I.1.1. Spectroscopie infra-rouge (DRIFT) : nature chimique du matériau

Les spectres dans l'infra-rouge ont été réalisés par réflexion diffuse (DRIFT) sur l'ensemble des échantillons, à plusieurs températures (chauffage *in situ* sous vide des échantillons, cf chapitre précédent). Plusieurs informations peuvent être obtenues par l'analyse des spectres :

- S'assurer de la complète polymérisation du précurseur moléculaire (en vérifiant l'absence des vibrations du groupement -OCH<sub>3</sub>),
- Valider la présence des groupements attendus et donc de la nature du matériau,
- Étudier l'influence de la température sur l'eau et les hydroxyles de surface.

Le spectre du matériau S1 à température ambiante est représenté figure 37 et un tableau répertoriant les différentes vibrations identifiées ci-après a été établi dans le chapitre précédent (page 49).

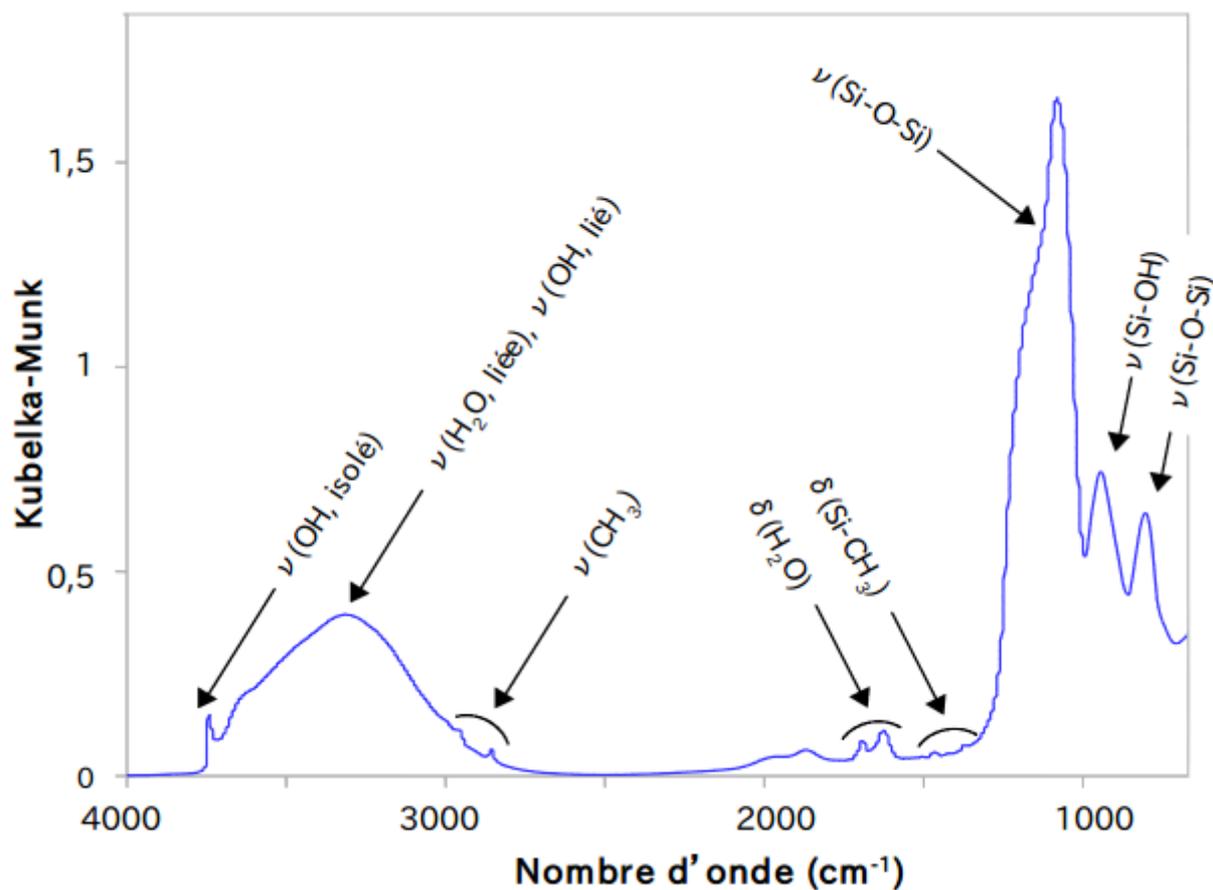


Figure 37: Mise en évidence de l'hydrolyse et condensation incomplète ainsi que de la présence d'eau dans le matériau S1.

Spectre IR du matériau S1 à température ambiante (20 °C).

Les données de spectroscopie IR indiquent la formation de groupes Si-OH comme en témoignent la bande d'adsorption à  $940\text{ cm}^{-1}$ , due aux d'élongations  $\nu(\text{Si-OH})$  des hydroxyles liés [90,91]. De plus, une bande aux environs de  $1100\text{ cm}^{-1}$  avec un épaulement aux grands nombres d'ondes (environ  $1170\text{ cm}^{-1}$ ) attribuée à l'élongation asymétrique  $\nu_{\text{anti}}(\text{Si-O-Si})$ , atteste la formation d'un réseau Si-O-Si [90,91]. Dans la littérature, la bande à  $800\text{ cm}^{-1}$  est tantôt attribuée aux déformations  $\delta(\text{Si-OH})$  [90] tantôt aux élongations symétriques  $\nu_{\text{s}}(\text{Si-O-Si})$  [91–93]. Nous expliquerons dans le paragraphe suivant comment les spectres des matériaux chauffés permettent de considérer qu'il s'agit des élongations Si-O-Si. Ainsi, il y a bien condensation du précurseur lors de la synthèse sol-gel, mais cette étape n'est pas totale. On s'attend donc à avoir un matériau de formule  $(\text{SiO}_{2-y})_x(\text{OH})_y$  au lieu de  $\text{SiO}_2$ .

Les toute petites bandes perceptibles aux alentours de  $1400\text{ cm}^{-1}$  et  $2900\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux déformations  $\delta(-\text{CH}_3)$  et élongations  $\nu(-\text{CH}_3)$  de groupements méthyles liés à un silicium [91,94]. Ces bandes, aussi faibles soient-elles, attestent que l'étape d'hydrolyse de la synthèse sol-gel est incomplète. Le matériau synthétisé peut donc s'écrire  $(\text{SiO}_{2-y-z})_x(\text{OH})_y(\text{OCH}_3)_z$ .

Enfin, la zone située entre 3000 et 3800  $\text{cm}^{-1}$  est caractéristique de la présence d'eau adsorbée dans le matériau et d'hydroxyles de surface. La large bande avec un maximum à 3300  $\text{cm}^{-1}$  est due aux élongations de l'eau liée et l'épaule à 3630  $\text{cm}^{-1}$  du à l'élongation des hydroxyles engagés dans une liaison hydrogène [92,93]. Le pic bien résolu à 3747  $\text{cm}^{-1}$  correspond à l'élongations des hydroxyles libres [92,93]. On observe également vers 1625  $\text{cm}^{-1}$  des vibrations caractéristiques des déformations des OH des molécules d'eau [92,93].

On peut donc conclure que le matériau standard S1 n'est ni totalement hydrolysé ni condensé dans les conditions de synthèse. Ce matériau présente également une quantité d'eau adsorbée non négligeable si aucun traitement n'est réalisé. La formule brute de la silice S1 est donc  $(\text{SiO}_{2-y-z})_x(\text{OH})_y(\text{OCH}_3)_z(\text{H}_2\text{O})_t$ . L'objectif des autres techniques de caractérisation est d'estimer les proportions d'eau, d'hydroxyles et de groupements organiques présents dans ce matériau, mais également obtenir des informations structurales sur la porosité.

Si on s'intéresse à l'évolution des spectres en fonction de la température, on voit clairement sur la figure 38, qui regroupe l'ensemble des spectres obtenus pour les différentes températures, normés sur la bande à 1100  $\text{cm}^{-1}$ , une diminution du massif situé entre 3000 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  qui

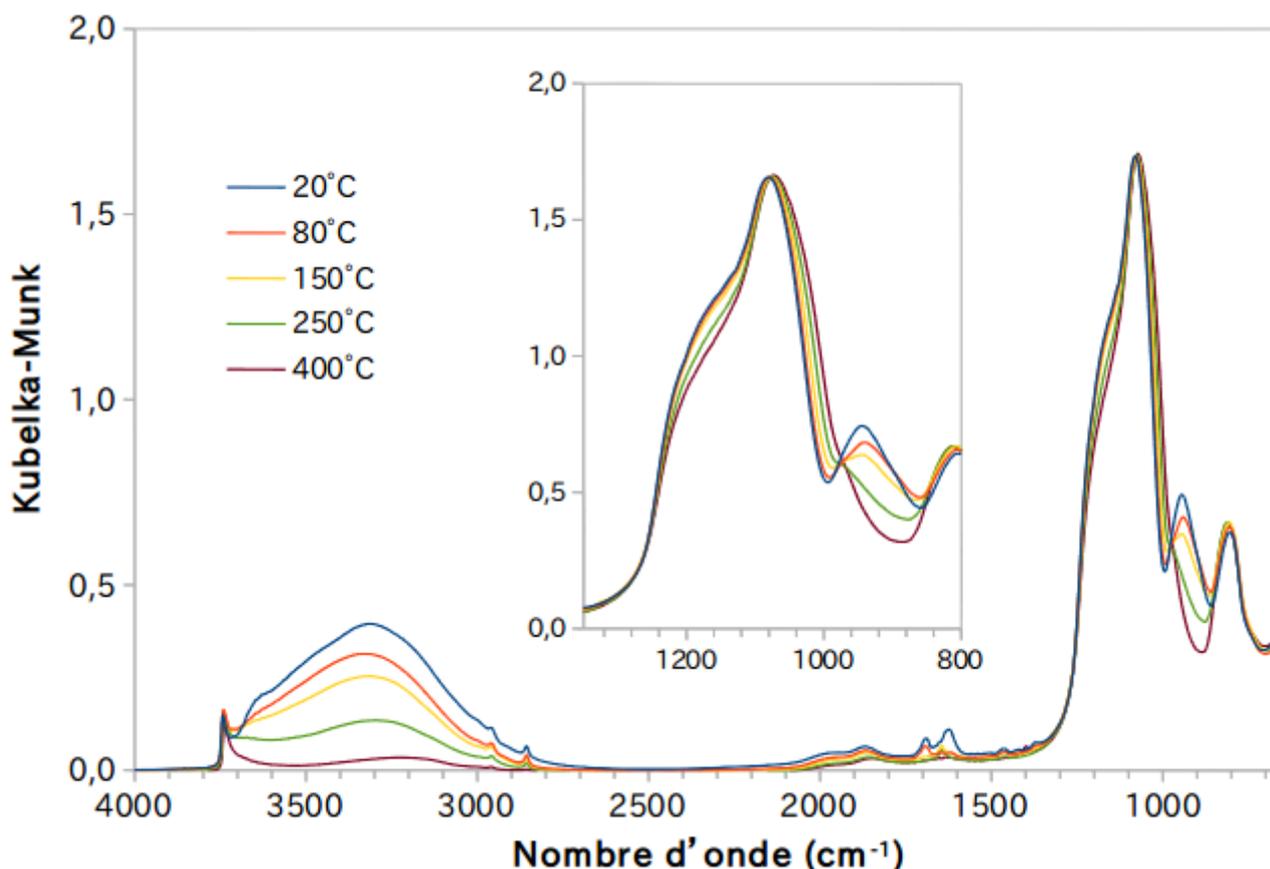


Figure 38: **Élimination de l'eau présente dans le matériau et des hydroxyles de surface.** Spectres IR du matériau S1 après traitement à différentes températures sous vide primaire (normés sur la bande à 1100  $\text{cm}^{-1}$ ).

correspond à l'eau adsorbée. La bande disparaît totalement sur le spectre réalisé après une chauffe à 250 °C. La bande à 3740 cm<sup>-1</sup> persiste et est de mieux en mieux définie puisque les silanols préalablement en interaction avec l'eau sont de plus en plus libres au fur et à mesure que la température augmente et que l'eau s'évapore. La bande qui reste à 3747 cm<sup>-1</sup> bien visible à 450 °C pourrait être liée à la présence importante au sein du matériau de silanols isolés. Le pic à 1625 cm<sup>-1</sup> disparaît également à mesure de l'évaporation de l'eau. La bande à 940 cm<sup>-1</sup>, associée aux vibrations de deux silanols en interaction, présente aussi une diminution surtout à partir de 150 °C jusqu'à sa disparition totale ; ceci semble lié à la deshydroxylation du matériau entre deux groupements hydroxyles proches avec la formation d'un pont Si-O-Si [92,93]. Dans le spectre IR du matériau séché, l'épaule de la bande d'absorption aux environs de 1100 cm<sup>-1</sup> diminue ; ceci serait dû à la croissance de la chaîne polymère [90].

Pour résumer les informations obtenues grâce à la spectroscopie infra-rouge, nous savons que la synthèse sol-gel a permis la formation d'un réseau de silice, mais celle-ci n'est pas totale, qu'il s'agisse de l'étape d'hydrolyse ou encore de l'étape de condensation. En effet, les monolithes S1 présentent des hydroxyles de surface (qui pourra être quantifiée par l'analyse thermogravimétrique) mais également des groupements méthyles.

### 1.1.2. Analyse thermogravimétrique : eau, hydroxyles et précurseur

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur l'ensemble des échantillons. La figure 39 représente la courbe de perte de masse enregistrée en fonction de la température (en bleu) pour le matériau S1 ainsi que sa dérivée (en rouge). Elle permet de :

- quantifier l'eau présente dans le matériau,
- quantifier les hydroxyles de surface,
- s'assurer de la complète polymérisation du précurseur moléculaire.

Sur la figure 39 on observe 3 zones :

- Avant 160 °C, une chute brutale de la courbe bleue représentant 11 % de la masse du matériau. Cette zone est assimilée à la désorption physique des molécules d'eau présentes à la surface spécifique du matériau (zone 1) [68]. La température limite de désorption de l'eau n'est pas reconnue comme étant la même par tous et dépend des conditions (vide ou non) et des matériaux comme le résume Zhuravlev [116]. La courbe dérivée en rouge permet de mieux identifier les zones, on voit clairement un pic entre la température de départ et 150 °C/170 °C. Nous avons comparé l'ensemble des courbes ATG des différents matériaux et estimé, par souci d'homogénéité, qu'à 160 °C toute l'eau physisorbée était évacuée pour chaque silice.

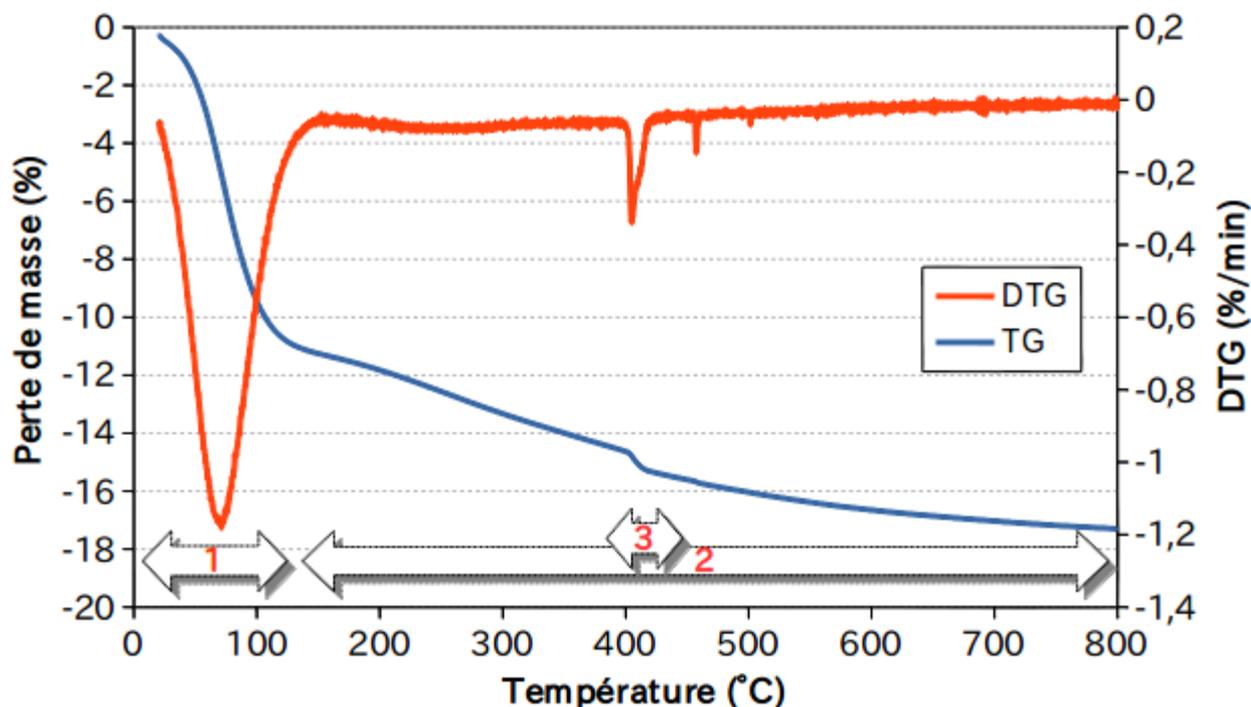


Figure 39: *Perte d'eau, d'hydroxyles et de matière organique.*  
 Thermogramme du matériau de référence S1.

- Au-delà de 160 °C, une perte moins marquée de matière avec un saut entre 410 et 420 °C. Le saut est particulièrement perceptible sur la courbe dérivée. Ici, se produit la deshydroxylation du matériau (zone 2) [68,93] sur l'ensemble de la plage de température et la perte de la matière organique (zone 3) [93,120]. La deshydroxylation correspond au réarrangement de 2 hydroxyles de surfaces menant à la formation d'un pont oxygène et à l'élimination d'une molécule d'eau. Ceci confirme les observations réalisées en IR menant à dire que l'étape de polymérisation n'est pas totale au cours de la synthèse. D'autre part, la zone 3 associée à une perte de matière organique, est due à la présence de précurseur (TMOS) partiellement hydrolysé, il reste alors des groupements  $-OCH_3$  [120]. Ceci est également en accord avec analyses de spectroscopie infra-rouge.

Dans le cas de ce matériau, les 3 zones sont facilement identifiables et les différentes étapes sont rappelées dans la figure 40. Il est aisé de distinguer la perte d'eau adsorbée, la deshydroxylation et la perte de matière organique on peut alors estimer les quantités présentes dans le matériau. On peut alors déterminer la perte d'eau physisorbée (zone A) qui est de 11 % en masse, la perte de matière organique estimée entre 350 et 450 °C (zone C) correspondant à environ 2 % massique et enfin la perte d'hydroxyles de surface (zone B – zone C) qui représente au moins 5 % massique étant donné que la perte n'est pas plane à 800 °C, cela signifie que de la matière reste encore à perdre. Ces valeurs sont récapitulées dans le tableau 12.

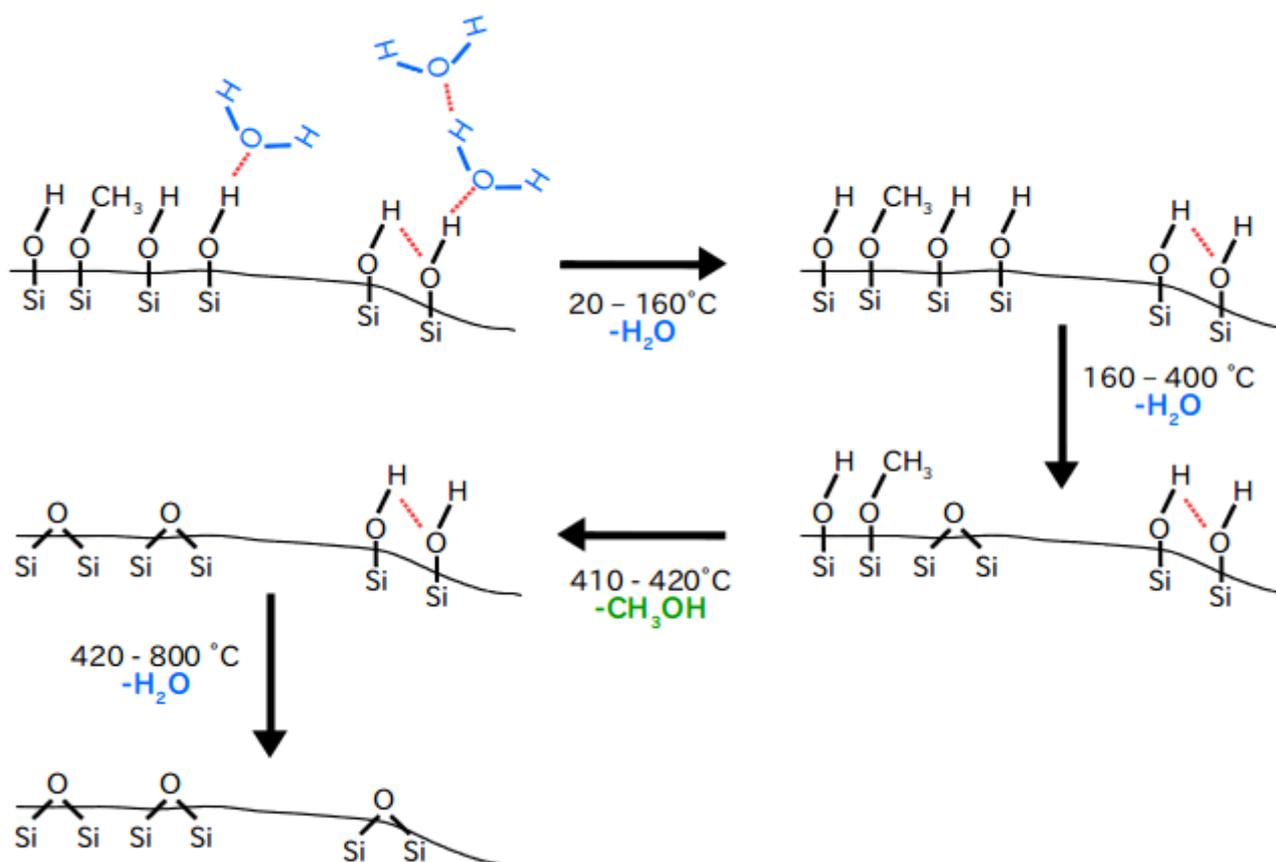


Figure 40: **Processus de perte d'eau, d'hydroxyles et de matière organique.**  
Schéma simplifié de l'effet de la chaleur sur une surface de gel de silice.

	Zone	Proportions (% massique)
Eau	1	11
Hydroxyles + matière organique	2	> 7
Matière organique	3	2
Hydroxyles	2-3	> 5

Tableau 12: Récapitulatif des pertes de masse relevées en ATG.

Pour aller plus loin, d'après J. L. Blin et C. Carteret [93], le nombre d'hydroxyles est donné par la relation suivante :

$$N_{hydroxyles} = \frac{2 \Delta m_{H_2O} Na}{M_{H_2O}}$$

On a alors  $3,3 \cdot 10^{21}$  OH.g<sup>-1</sup> de matériau. La quantité d'hydroxyles de surface est souvent donnée en nombre/nm<sup>2</sup>, cette valeur sera à convertir dans un second temps en corrélant ces résultats à ceux obtenus en porosimétrie.

Les analyses ATG ont permis de mettre en évidence l'eau présente au sein de la porosité de ce matériau. Pour aller plus loin, une analyse proche infra-rouge peut permettre de distinguer l'eau « liée » à la matrice de silice qui forme des liaisons faibles avec les hydroxyles et l'eau « libre » en seule interaction avec l'eau environnante. De plus, la corrélation avec les analyses de porosimétrie vont permettre d'estimer la densité globale de l'eau dans l'espace poreux.

### 1.1.3. Proche infra-rouge : eau libre et eau liée

Comme annoncé ci-dessus , et expliqué dans le chapitre précédent travailler dans le proche infra-rouge permet de distinguer différents types d'eau présents au sein de la porosité du matériau. Christy a mis en évidence plusieurs types d'eau physisorbée identifiables via des bandes de combinaison aux environs de  $5200\text{ cm}^{-1}$  (bande ① du spectre rouge sur la figure 41) [103]. L'auteur identifie par le biais de la dérivée seconde des spectres PIR (figure 42) :

- une combinaison des élongations des hydroxyles et des déformations de l'eau liée à des silanols libres à  $5314\text{ cm}^{-1}$ ,
- une combinaison des élongations des hydroxyles et des déformations de l'eau liée à des silanols liés entre eux à  $5270\text{ cm}^{-1}$ .

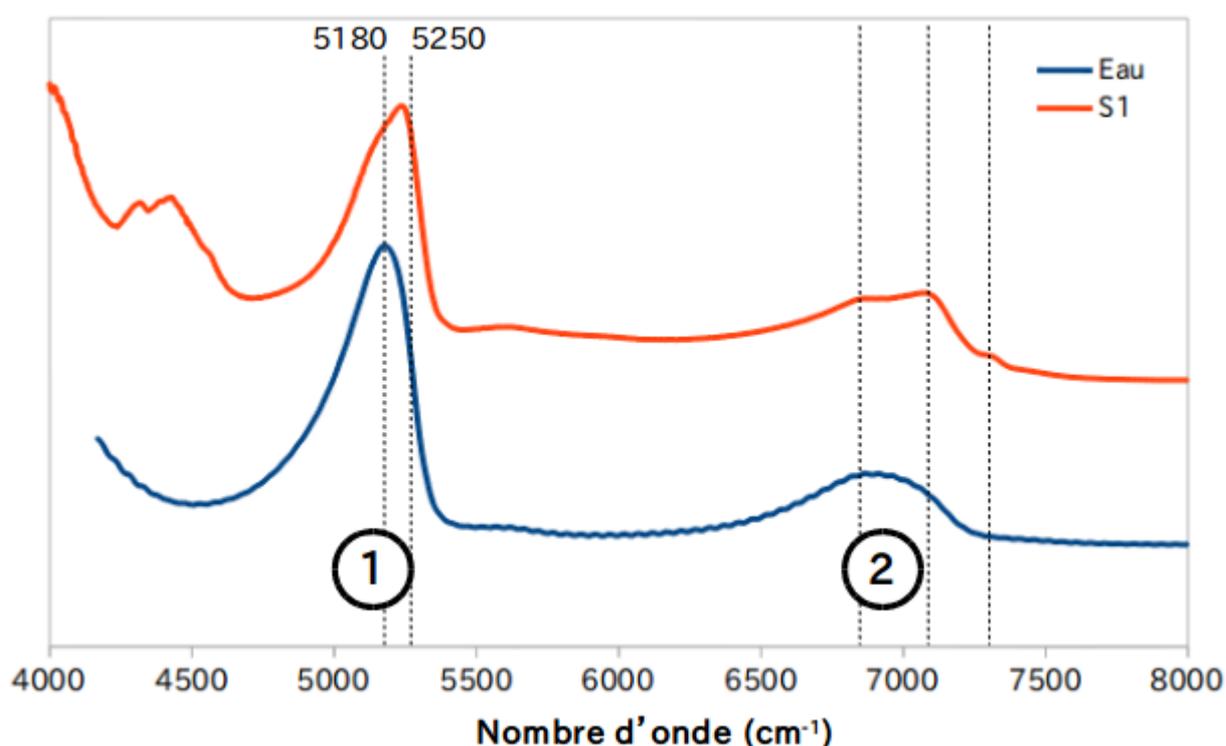


Figure 41: **Différence d'adsorption entre le spectre de l'eau liquide et celui des monolithes.** Spectre d'absorbance de l'eau (bleu) et Kubelka-Munk par réflexion diffuse du matériau S1 (rouge) dans la zone PIR 4000-8000  $\text{cm}^{-1}$ .

D'autre part, l'eau présente une bande de combinaison des modes de vibration  $\nu_2$  ( $1644 \text{ cm}^{-1}$ ) et  $\nu_3$  ( $3490 \text{ cm}^{-1}$ ) visible dans l'eau liquide avec un maximum à  $5180 \text{ cm}^{-1}$  comme le montre le spectre représenté en bleu sur la figure 41.

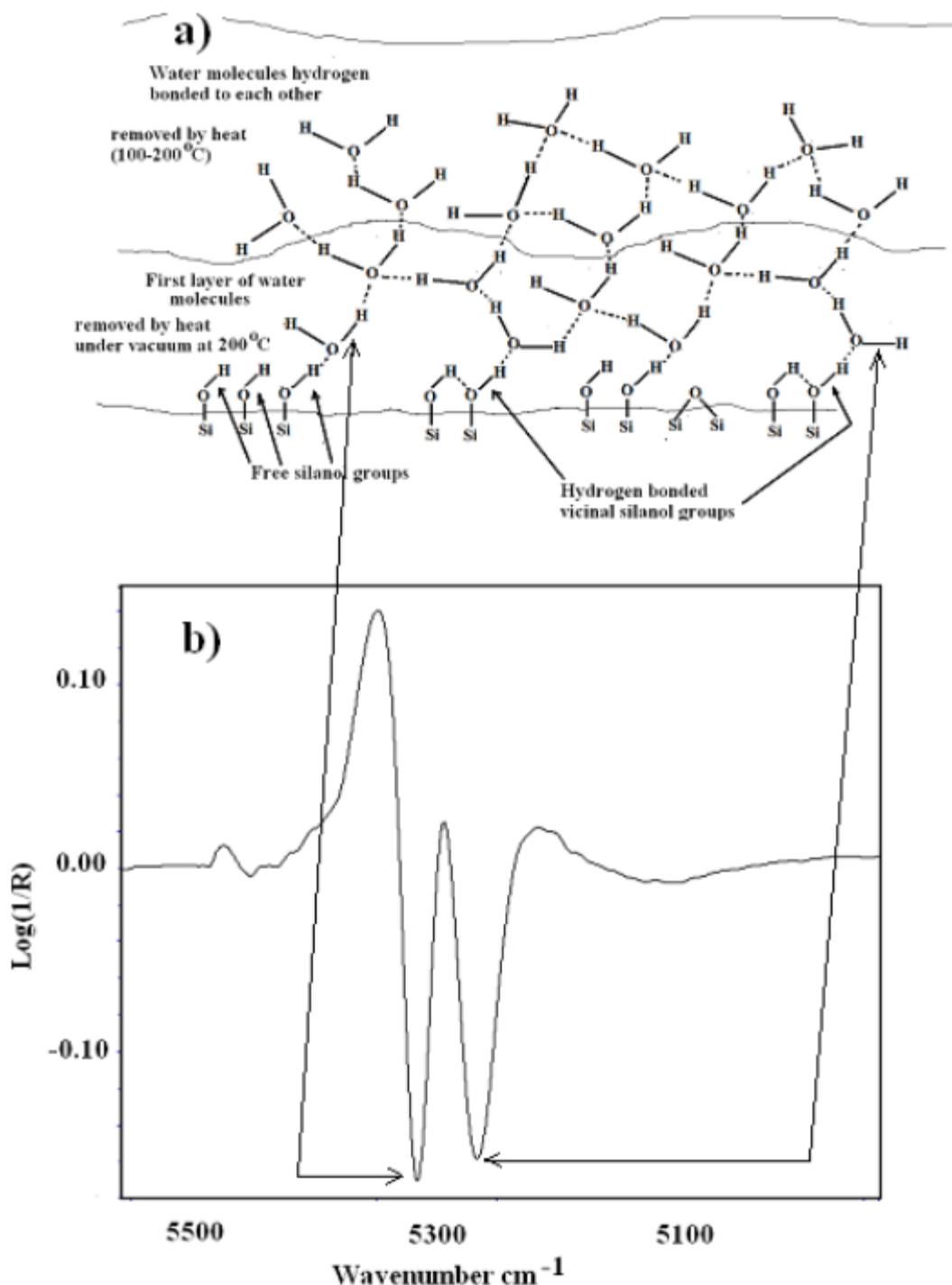


Figure 42: Schéma montrant les molécules d'eau adsorbées sur la surface du gel de silice (a) et la dérivée seconde du spectre proche infrarouge dans la région de vibration des combinaisons des OH de l'eau (b) [103].

Pour distinguer l'eau adsorbée ou liée en interaction avec la surface et plus précisément les hydroxyles et l'eau libre au cœur des pores en interaction avec l'eau nous avons déconvolué les spectres en 2 composantes gaussiennes comme expliqué dans le chapitre précédent (page 59). L'une regroupant les 2 bandes de combinaison de l'eau liée aux silanols aux plus hauts nombres d'onde et l'autre associée à « l'eau dans l'eau » aux plus faibles nombres d'onde. La fréquence  $\nu_0$  de la gaussienne associée à l'eau liquide a été initialement fixé à  $5180 \text{ cm}^{-1}$  comme sur le spectre de l'eau liquide, celle de l'eau adsorbée à  $5290 \text{ cm}^{-1}$  (valeur moyenne entre les 2 composantes énoncée ci-dessus), les ajustements numériques ont été acceptés pour des  $\nu_0$  oscillant de  $10 \text{ cm}^{-1}$  autour de ces valeurs.

Le spectre obtenu est représenté en rouge figure 41, il présente des bandes aux mêmes nombres d'onde que le spectre de l'eau liquide aux environs de  $7000 \text{ cm}^{-1}$  et  $5200 \text{ cm}^{-1}$ , mais avec des allures un peu différentes en particulier la bande à  $7000 \text{ cm}^{-1}$  (bande ② sur la figure 41). Pour rappel, cette bande n'est pas étudiée, car elle présente des composantes autres que celles associées à l'eau comme le décrit Christy dans plusieurs de ses publications [101–103].

La bande étudiée présente un maximum à  $5250 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui est décalé de  $70 \text{ cm}^{-1}$  vers les hauts nombres d'onde par rapport à « l'eau dans l'eau ». Ce qui traduit bien la présence d'eau en interaction avec les silanols. La déconvolution effectuée donne une proportion d'eau libre presque 3 fois supérieure à celle de l'eau liée, en effet elle est d'environ 73 % contre 27 % d'eau adsorbée.

#### 1.1.4. Porosimétrie : structure du matériau

La détermination des surfaces et la caractérisation de la porosité sont des éléments essentiels, directement en lien avec la capacité d'adsorption. Dans le cadre de ce matériau, ce sont les isothermes d'adsorption à l'azote qui ont été exploitées.

La surface spécifique déterminée par application de la méthode BET (présentée dans le chapitre précédent pages 52) sur les données de l'échantillon S1 varie entre des valeurs de  $600$  et  $800 \text{ m}^2/\text{g}$  pour les différents lots de synthèse réalisés et analysés. Cette hétérogénéité d'une synthèse à l'autre est vraisemblablement due à la sensibilité de ce type de synthèse aux conditions opératoires qui ne sont qu'imparfaitement contrôlées dans le cas de ce travail (pH, température, humidité relative dans la phase d'hydrolyse, étanchéité des tubes Eppendorf...). Néanmoins, toutes les synthèses ont conduit aux mêmes types de courbes. Une meilleure reproductibilité nécessiterait de pouvoir travailler dans des conditions très contrôlées. Ceci serait bien évidemment souhaitable lors d'un changement d'échelle pour une application à une échelle pilote.

Les deux isothermes représentées figure 43 correspondent à deux lots de matériaux S1 analysés chacun sur un appareil différent (TriSTAR II et ASAP 2020) n'ont pas tout à fait la même allure. Celle de gauche, réalisée avec l'ASAP 2020 sonde la microporosité et la mésoporosité. Elle ressemble à une isotherme de type I(b) (IUPAC) caractéristique d'une distribution de tailles de pores sur une large gamme, incluant des micropores et éventuellement des mésopores étroits (<2,5 nm). Cependant, cette isotherme du matériau S1 présente une hystérésis plus ou moins marquée d'un lot à l'autre tendant vers une isotherme de type IV(a), ce qui montre la présence de mésopores. L'isotherme représentée à droite, ne présente pas les premiers points de l'isotherme puisqu'elle a été réalisée avec le TriSTAR II qui ne peut accéder qu'à la mésoporosité. On observe une hystérésis plus marquée et une allure de type IV(a), caractéristique des mésopores. Ainsi, les matériaux de types S1 présentent un caractère à la fois

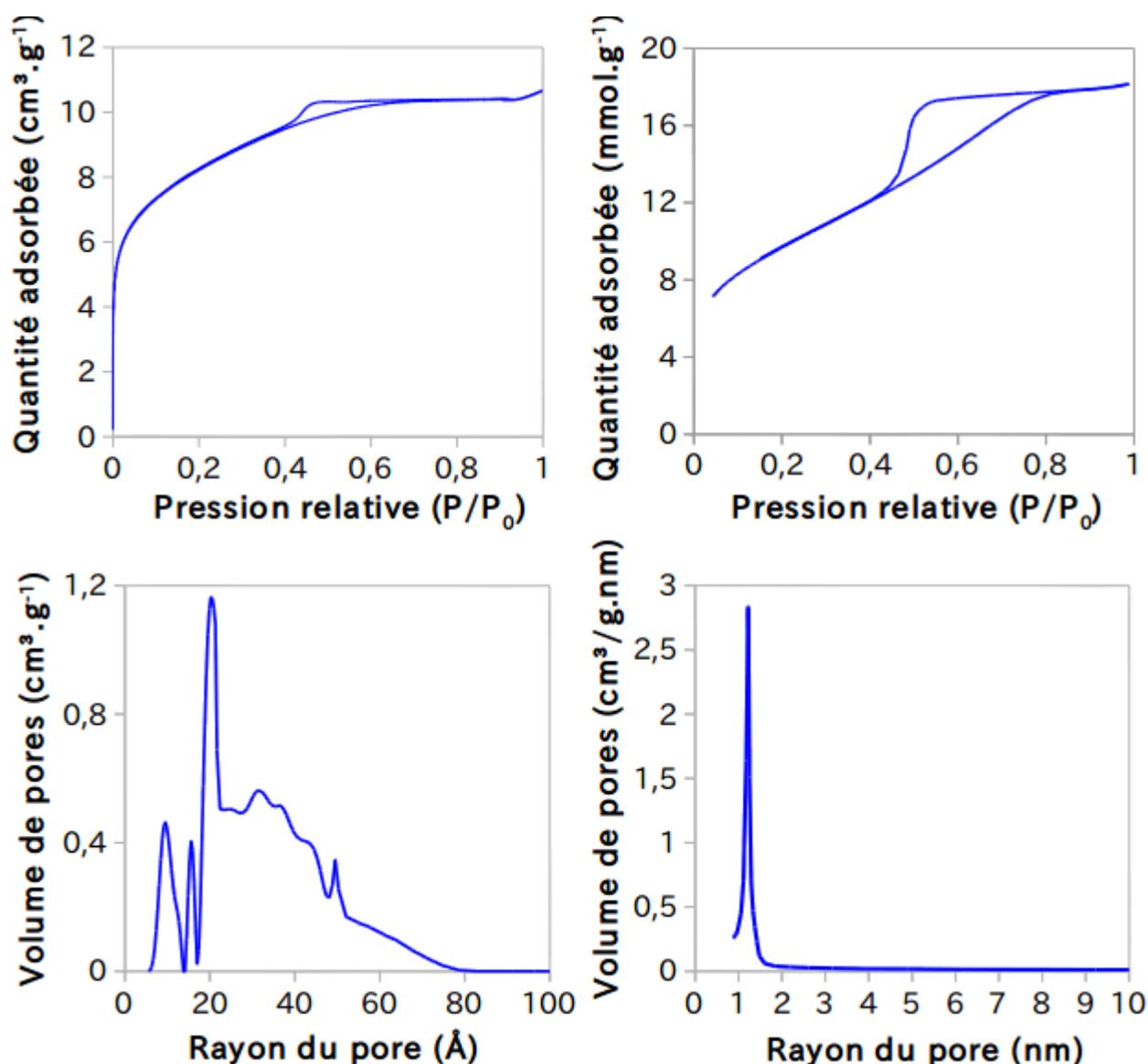


Figure 43: Différences de structures entre 2 lots de matériau S1.

Isothermes d'adsorption et distributions de taille de pores de 2 lots de silice S1 (à gauche réalisées avec l'ASAP 2020 et à droite avec le TriSTAR II).

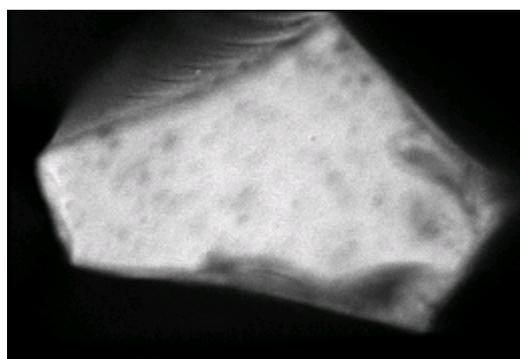
microporeux et mésoporeux (plus ou moins), ce qui traduit un caractère hétérogène de la porosité. La figure 43 montre également les courbes de distribution de taille de pores (PSD) relatives aux isothermes du dessus. La PSD de gauche a été obtenue en sondant la micro- et la méso-porosité. On constate une dispersité allant de 0,5 à 8 nm pour ce lot plus microporeux. A droite, on observe un pic au environs de 1,2 nm de rayon et met donc en évidence des pores de l'ordre de 2,4 nm de diamètre pour le lot le plus mésoporeux. Ces distributions de taille de pore sont en accord avec les conclusions précédentes. Nous avons alors des matériaux à la fois micro- et mésoporeux, avec des mésopores de taille inférieure à 2,5 nm. Les valeurs des rayons poreux sont obtenues à partir de modèles plus ou moins adaptés aux matériaux étudiés, les résultats fournissent alors des tendances (confirmées par l'allure des isothermes) mais pas des valeurs précises.

#### 1.1.5. Etude de l'accessibilité de la porosité par microscopie de fluorescence

L'étude des monolithes dopés à la fluorescéine peut permettre d'obtenir différentes informations. La microscopie de fluorescence a permis d'obtenir différents types d'images :

- l'intensité de fluorescence, qui permet de voir si la fluorescéine est répartie uniformément dans les éclats et donc dans le monolithe, c'est cette partie qui sera développée ici,
- les durées de vie de fluorescence, afin de voir si la fluorescéine occupe des environnements différents. Ces résultats sont toujours en cours d'exploitation [84].

Si l'on s'intéresse uniquement à l'intensité de fluorescence au sein des éclats, on constate sur la figure 44 que l'ensemble du matériau est fluorescent. Certains endroits présentent une intensité plus importante, mais cela correspond aux morceaux de monolithes plus épais. Globalement, la fluorescéine est répartie de façon homogène dans le matériau. Cela ne signifie pas que la porosité est accessible puisque la sonde a été introduite en cours de synthèse et que le matériau a polymérisé autour de la sonde qui ne perturbe pas le processus sol-gel.



*Figure 44: Fluorescéine répartie de façon uniforme dans les matériaux.  
Image de l'intensité de fluorescence d'un éclat de monolithe (obtenue en microscopie confocale de fluorescence).*

La redistribution de fluorescence après photo-blanchiment (en anglais: *fluorescence recovery after photobleaching*, FRAP) est une méthode utilisée pour mesurer la vitesse de diffusion moléculaire ou dans notre cas, attester ou non de la diffusion des espèces fluorescentes dans le milieu étudié, les éclats de monolithes. Un éclat de monolithe a été soumis au rayonnement laser en continu sur un carré d'environ 70 nm<sup>2</sup> jusqu'à avoir photo-blanchi toute la fluorescéine présente sur cette zone. Ensuite, des images ont été enregistrées au cours du temps et sont représentées figure 45, on constate sur les images que la fluorescence revient progressivement. Cela est également visible sur les profils de fluorescences extraits le long de la ligne rouge : à t=0 min, il y a un creux correspondant à la zone irradiée, à t=45 min, ce creux est toujours visible, mais moins net et au bout de 18 h, le profil est quasiment plan. Cela signifie qu'une molécule de la taille de la fluorescéine est capable de diffuser au sein de la totalité du matériau. En admettant qu'au bout de 20 h la fluorescéine a comblé la zone photo-blanchie, on peut estimer son coefficient de diffusion à  $3,4 \cdot 10^{-2} \mu\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ .

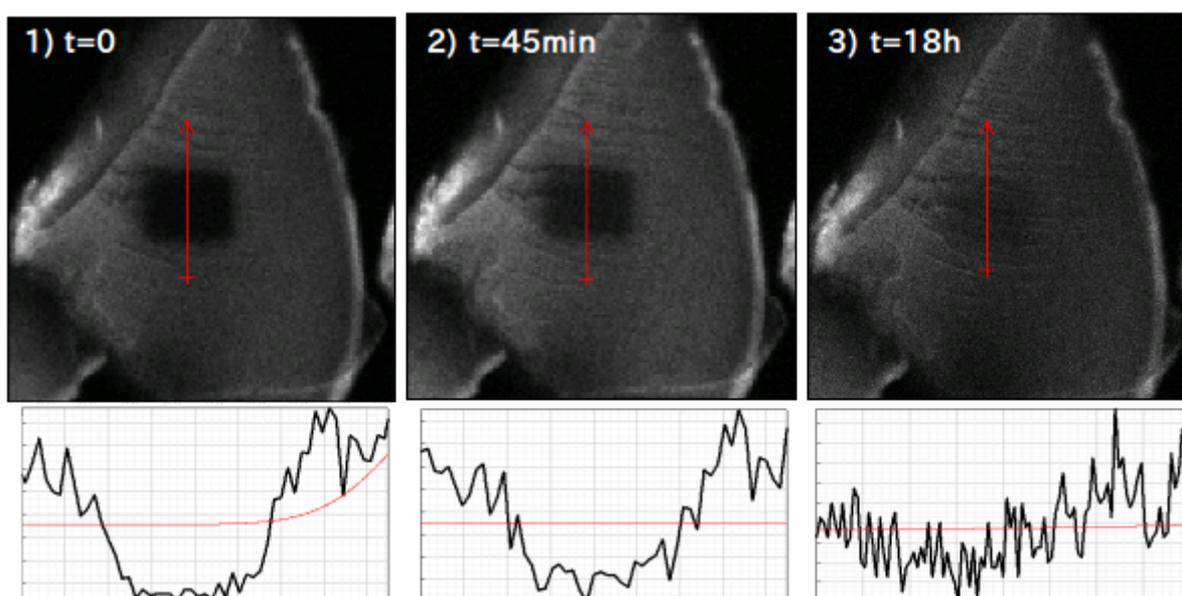


Figure 45: **Diffusion de la fluorescéine dans un éclat de monolithe.**  
Images FRAP d'un éclat de monolithe.

### I.1.6. Etude de la diffusion du CO<sub>2</sub> dans les monolithes

Dans un second temps, afin de compléter l'étude quantitative de l'adsorption de gaz présentée en fin de partie, l'étude des monolithes dopés à la fluorescéine a pour objectif de tester si un changement d'environnement s'opère en présence de CO<sub>2</sub>, ce qui permet d'affirmer que le CO<sub>2</sub> diffuse ou non dans l'ensemble du matériau. Avant toute chose, une étude en solution a permis de vérifier l'influence de l'acidité sur le spectre de la fluorescéine et en particulier de l'acidité induite par la présence de CO<sub>2</sub> dissous dans l'eau.

Une étude du matériau par spectroscopie de fluorescence a été réalisée afin de tenter de mettre en évidence l'adsorption du CO<sub>2</sub> par modification du spectre de la sonde fluorescente au contact du dioxyde de carbone. Pour cela, une étape préliminaire d'étude par spectroscopie d'absorbance de la fluorescéine en solution a été menée afin de vérifier sa sensibilité au pH. Puis, des spectres de fluorescence (émission et excitation) du matériau brut, séché, mis sous flux de CO<sub>2</sub> sec ou humide ont été enregistrés et comparés.

a) *Étude préliminaire par spectroscopie d'absorbance*

La figure 46 montre les spectres d'absorbance obtenus en solution aqueuse sous flux de CO<sub>2</sub> (diminuant le pH). On observe en bleu, la courbe de la fluorescéine dans l'eau sans avoir fait buller de CO<sub>2</sub>, elle correspond à un pH de 8,5. Cette courbe présente un pic à 490 nm et un épaulement à 453 nm. Elle ressemble fortement au spectre de la forme dianion de la fluorescéine, identifiée par Sjöback [84] Lorsque l'on fait buller du CO<sub>2</sub>, la composante à 490 nm diminue et c'est le spectre de la forme anionique, également mis en évidence par cet auteur, qui devient visible. La dissolution de CO<sub>2</sub> dans l'eau ne permet de sonder qu'une gamme de pH comprise entre 3,8 et 8,5.

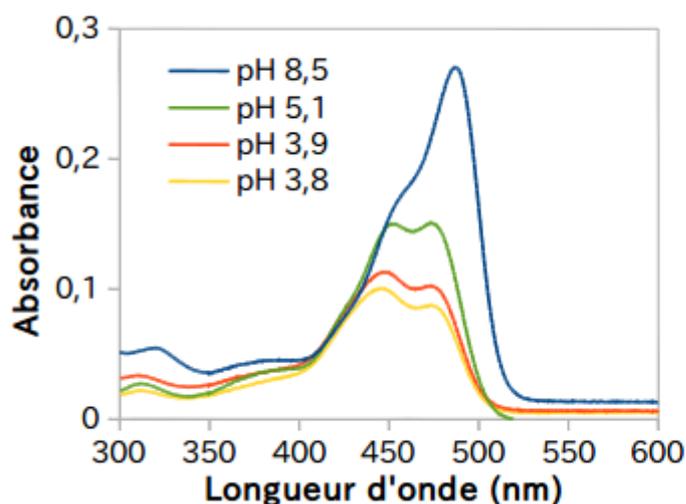


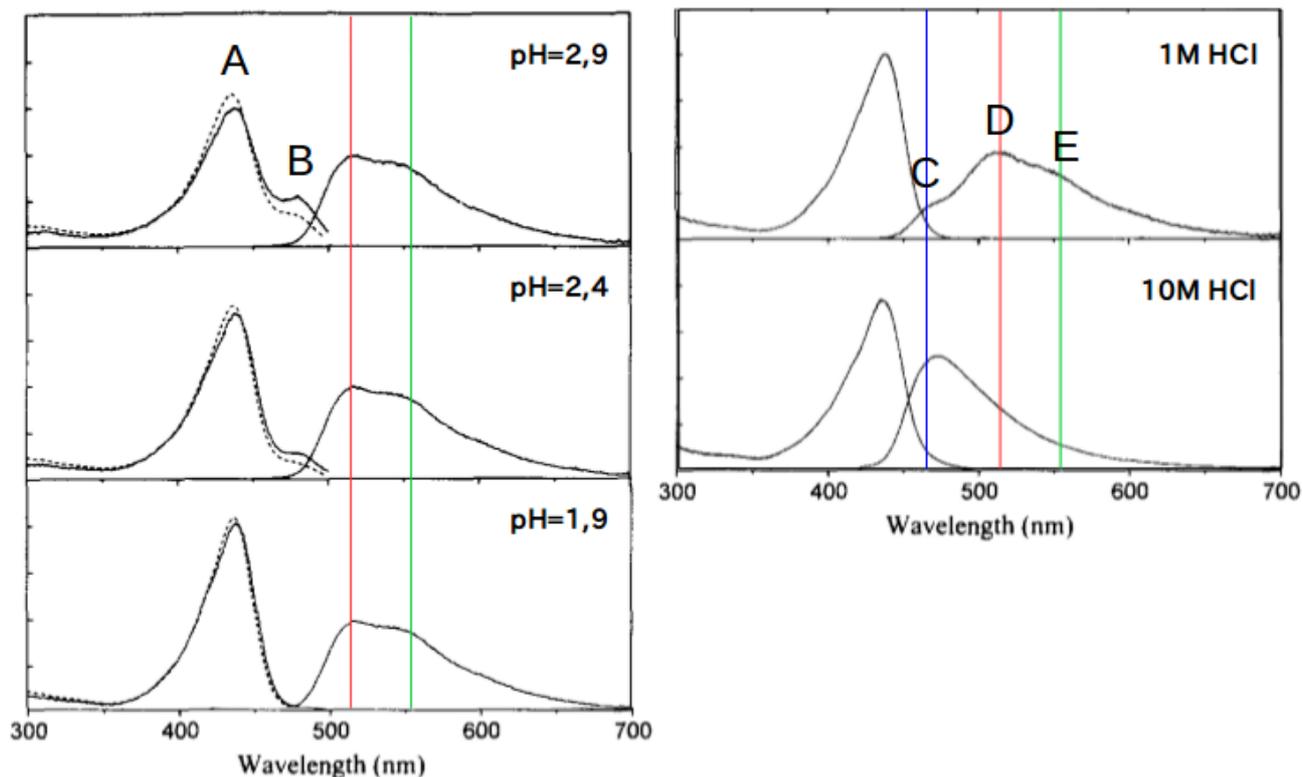
Figure 46: Spectre de la fluorescéine sous forme dianion et anion en présence d'eau et de CO<sub>2</sub> dissous.

b) *Analyses des spectres de fluorescence issus de la littérature*

A faible pH (< 3), les spectres d'émissions et d'excitation de la fluorescéine dans l'eau sont ceux représentés sur la figure 47 et sont issus des travaux de Sjöback et al [84]. Si l'on s'intéresse aux spectres d'excitation on observe 2 composantes à pH 2,9, l'une à 437 nm notée **A** caractéristique de l'espèce cationique et un épaulement à 475 nm noté **B** correspondant à la forme neutre de la fluorescéine. Lorsque le pH diminue, l'épaulement caractéristique de la forme

neutre disparaît. Par ailleurs, les spectres d'émission varient également en fonction du pH. A pH 9, on observe le spectre d'émission caractéristique de l'anion (il y a donc déprotonation de la fluorescéine à l'état excité) présentant deux composantes, l'une à 520 nm (**D**) et une à 540 nm (**E**). Lorsque le pH diminue, la forme anionique disparaît progressivement et une nouvelle espèce se forme et la composante **C** apparaît à 470 nm.

Nous allons voir dans le paragraphe suivant que ce sont ces spectres qui servent de point de départ à l'analyse de l'influence du CO<sub>2</sub> sur la fluorescéine dans les monolithes SF.



### c) Étude de la fluorescence des monolithes de silice SF

Des spectres d'excitation et d'émission de la fluorescéine ont été enregistrés pour différentes longueurs d'onde d'excitation ou d'émission. Quelques résultats sont représentés dans la figure 48. Tout d'abord, notons que la notion de pH fait référence à une solution, généralement, on parle du pH de l'eau, mais il existe d'autres échelles de pH dans d'autres solvants tel que le méthanol. C'est pourquoi, dans le cas de ces monolithes solides, il est délicat de parler de pH, nous parlerons alors de caractère acide, neutre ou basique en faisant le parallèle entre les spectres obtenus et ceux enregistrés dans l'eau. Ces premiers essais ont été réalisés en comparant le spectre et celui du matériau brut soumis à un flux de CO<sub>2</sub> pendant 4 heures.

Les spectres de gauche sont des spectres d'excitation du matériau, ils sont quasiment tous superposables quelle que soit la longueur d'onde d'émission avant et après flux de CO<sub>2</sub>, ainsi la présence de CO<sub>2</sub> ne semble pas permettre à la fluorescéine de ressentir une différence de pH. Ils sont assimilables aux spectres de la fluorescéine dans de l'eau à pH 2,9/2,4 (figure 47). On peut alors affirmer que la surface des monolithes de silice présente un caractère acide très marqué. A droite, on peut remarquer que la longueur d'onde d'excitation donne des spectres légèrement différents. En effet, les spectres verts présentent une composante E à 540 nm plus marquée que sur les spectres de Sjöback. En revanche, les spectres bleu foncé et bleu clair sont superposables ainsi que ceux vert foncé et vert clair. Les spectres verts ressemblent aux spectres de la fluorescéine dans l'eau à pH compris entre 1,9 et 2,9 et les spectres bleus ressemblent au spectre de la fluorescéine dans une eau avec 1 mol.L<sup>-1</sup> de HCl malgré une composante C à 460 nm plus marquée (figure 47). Comme dans le cas des spectres d'excitation, la présence de CO<sub>2</sub> n'a aucune influence sur la forme de la fluorescéine.

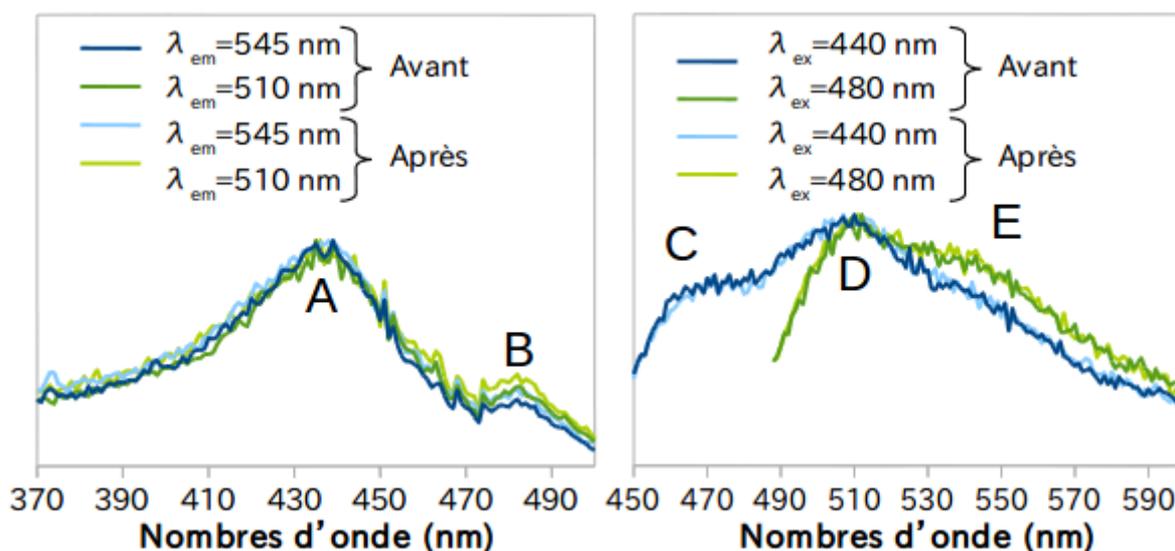


Figure 48: Influence du CO<sub>2</sub> sur les spectres d'un monolithe dopé en fluorescéine.

Spectres d'excitation (à gauche) et d'émission (à droite) de la fluorescéine à 10<sup>-6</sup> mol.L<sup>-1</sup> pour différentes valeurs de  $\lambda_{em}$  et  $\lambda_{ex}$  avant et après flux de CO<sub>2</sub> dans un monolithe S1 sans traitement préalable.

A la vue de ces résultats, nous avons choisi de réaliser de nouveau la caractérisation du matériau brut, de ce même matériau après une chauffe sous vide à 120 °C pour éliminer la majorité de l'eau adsorbée et enfin de ce même matériau déshydraté et soumis à un flux de CO<sub>2</sub> pendant 4 heures.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 49. Cette étude par spectroscopie de fluorescence a pour but de passer par la suite à l'échelle locale par microscopie de fluorescence. Or, l'appareillage de microscopie de fluorescence ne permet d'enregistrer que des spectres d'émission, c'est pourquoi les spectres obtenus en excitation ne sont pas étudiés ici.

La courbe noire, correspondant au monolithe brut (ni séché ni mis sous flux de  $\text{CO}_2$ ) présente 3 pics, **C** à 470, **D** à 520 et **E** à 540 nm, caractéristique d'une acidité très marquée puisqu'elle est assimilable au spectre d'une solution  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  de HCl. Ainsi, la surface des matériaux synthétisés semble présenter un caractère très acide, vraisemblablement en raison de la présence des hydroxyles de surface donneurs de protons. Dès lors que le matériau est chauffé, la majorité de l'eau est évacuée et le pic **C** à 470 nm disparaît et celui à 540 nm (**E**) croît. Ceci est caractéristique pour une solution aqueuse d'un pH qui augmente, mais reste faible (entre 1 et 3 d'après la figure 47). Nous pouvons alors émettre plusieurs hypothèses, soit la surface est alors moins acide (deshydroxylation) soit l'environnement de la fluorescéine est différent (la fluorescéine ne voit plus l'eau) soit ce sont ces deux phénomènes cumulés qui sont à l'origine de la modification du spectre. Enfin, l'ajout d'un flux de  $\text{CO}_2$  qu'il soit humide ou sec fait remonter légèrement le pic **C** à 470 nm et diminuer à peine celui à 540 nm (**E**). La fluorescéine est à nouveau entourée par un environnement légèrement plus acide. Ces observations sont très différentes de ce qu'il est possible d'observer avec du  $\text{CO}_2$  dissous dans l'eau. La surface du monolithe donne un environnement extrêmement acide ; l'influence du  $\text{CO}_2$  est alors plus difficile à percevoir. Il semble donc possible d'étudier la diffusion du dioxyde de carbone dans les monolithes de silice. En effet, l'utilisation d'un microscope à fluorescence devrait permettre l'étude locale de l'adsorption du  $\text{CO}_2$ .

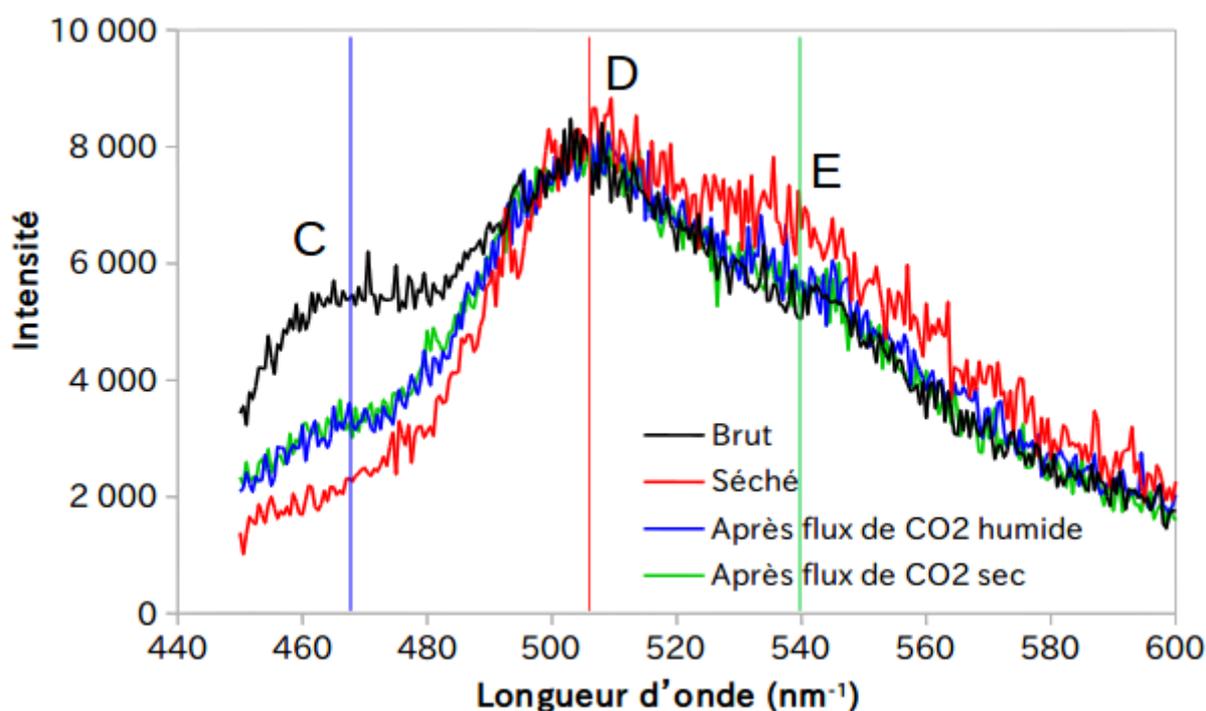


Figure 49: **Influence du  $\text{CO}_2$  sur les spectres d'excitation de monolithes S1 dopés en fluorescéine.**  
Spectres d'émission de monolithes dopés en fluorescéine à  $10^{-6} \text{ mol.L}^{-1}$ , normé sur le pic à 510 nm  
( $\lambda_{\text{ex}}=445 \text{ nm}$ ).

Cette étude préliminaire met en évidence que les monolithes de silice synthétisés présentent un caractère acide très marqué. D'après cette étude, la fluorescéine ne semble pas tout à fait adaptée comme sonde à CO<sub>2</sub> dans ces matériaux. En effet, les différentes formes (anion, dianion, neutre, cation) ne permettent pas de constater des variations de pH aussi acides que dans les matériaux de silice. Il faudrait probablement, recommencer cette étude avec une sonde dont la zone de variation se situe aux très faibles pH.

### 1.1.7. Étude corrélée

La mise en corrélation des différentes techniques de caractérisation permet d'obtenir des informations plus précises sur le matériau, telles que la densité d'hydroxyle par unité de surface ou encore les quantités de chaque type d'eau présentes dans le matériau S1.

#### a) Nombre moyen d'hydroxyles de surface

Comme nous l'avons déterminé précédemment, nous savons que le matériau S1 contient  $3,3 \cdot 10^{21} \text{ OH} \cdot \text{g}^{-1}$  de matériau (valeur obtenue par ATG) et possède une surface spécifique de  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  en moyenne (valeur obtenue par analyse porosimétrie). Nous pouvons alors déterminer le nombre moyen d'hydroxyles par unité de surface. On obtient alors  $4,8 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ . Cette valeur est très proche de la valeur de référence pour une silice amorphe de  $4,6 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$  déterminée par Zhuravlev [116].

#### b) Masse et densité d'eau dans les pores

Les données obtenues par ATG, PIR et porosimétrie peuvent être également corrélées pour calculer la densité moyenne d'eau dans les pores. L'isotherme d'adsorption fournit la quantité maximale de matière adsorbée  $n_{ads}(N_2)_{max} = f(P/P_0)_{max}$ . A saturation, le gaz remplit l'ensemble de la porosité. On a alors grâce à la formule ci-dessous un volume poreux de  $0,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ .

$$V_{ads}(N_2)_{max} = \frac{n_{ads}(N_2)_{max} M(N_2)}{\rho(N_{2,liq})} = \frac{18,1 \cdot 10^3 \times 28}{0,809} = V_{pore} = 0,63 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$$

Les mesures d'ATG permettent de déterminer la quantité d'eau dans les pores en relevant la perte de masse en deçà de 160 °C. On obtient alors la masse volumique moyenne de l'eau de la manière suivante :

$$\rho_{eau} = \frac{m_{H_2O\ perdue}}{V_{pore}} = \frac{0,11}{0,63} = 0,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

Cette valeur de  $0,17 \text{ g.cm}^{-3}$  est très en deçà de la densité de l'eau liquide, soit l'eau présente dans le matériau est peu dense, soit l'eau adsorbée sous forme de film ou d'amas avec une densité plus importante, mais sur un petit volume.

D'autre part, nous connaissons les proportions d'eau libre et d'eau liée dans les pores ainsi que la masse totale d'eau présente dans le matériau. On peut alors calculer les masses d'eau adsorbée et libre dans le matériau. Nous obtenons  $30 \text{ mg.g}^{-1}$  d'eau adsorbée et  $80 \text{ mg.g}^{-1}$  d'eau libre.

### I.1.8. Étude de la reprise en eau du matériau par PIR

Lors de la majorité des analyses, une étape préliminaire de séchage des matériaux a été réalisée. Dans certains cas il était possible d'effectuer l'analyse sans remettre l'échantillon au contact de l'atmosphère, dans d'autres cas non. Afin de savoir si durant le laps de temps pendant lequel l'échantillon est transféré de la rampe de séchage à l'appareil de caractérisation il ne réadsorbait pas l'eau présente dans l'atmosphère, nous avons mené une étude de reprise en eau par proche infra-rouge. Afin d'étudier cette cinétique de reprise en eau des matériaux de silice, il faut dans un premier temps éliminer les molécules d'eau présentes dans la porosité du matériau. Pour cela, un échantillon S1 a été chauffé 2 heures à  $120 \text{ °C}$  sous vide primaire afin que l'eau soit évacuée sans pour autant amorcer la déshydroxylation de la silice. Un spectre PIR a été

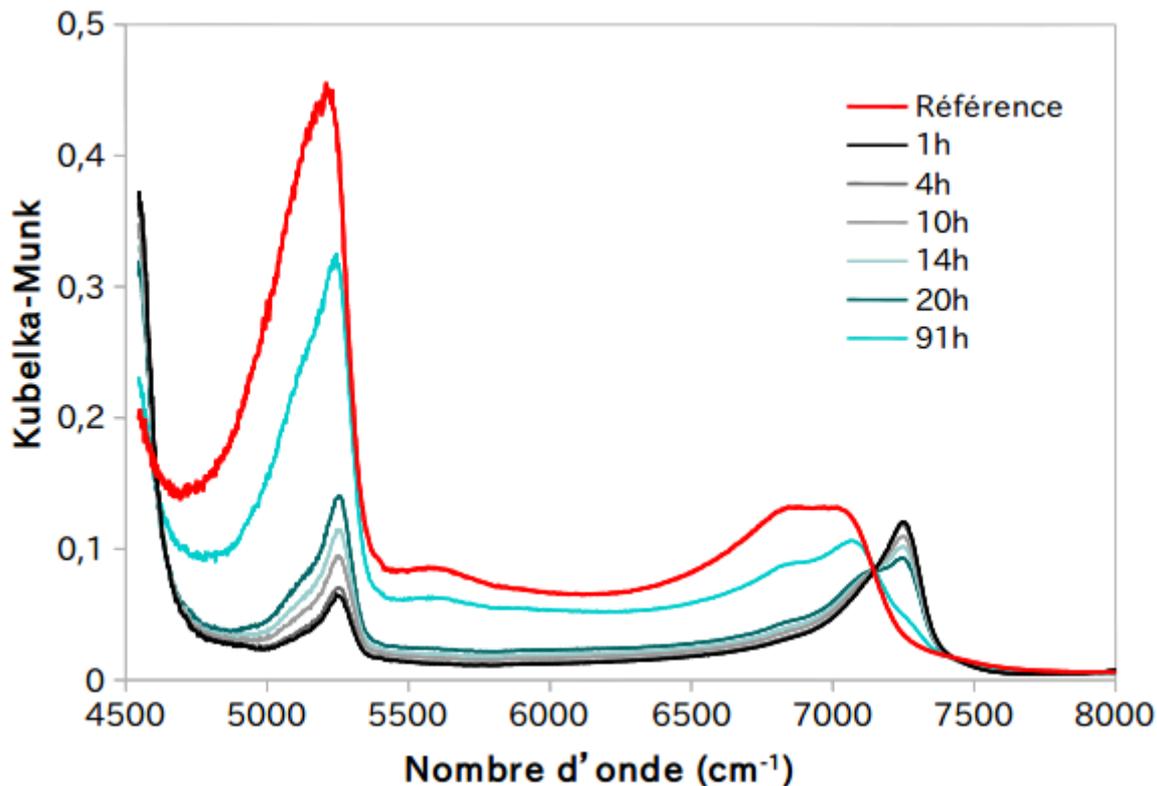


Figure 50: **Modification des composantes lors de la reprise en eau incomplète après 91 h.**  
Spectres PIR du matériau S1 avant séchage et au cours du temps lors de la reprise en eau.

réalisé avant chauffage (courbe rouge de la figure 50). Ensuite, le matériau a été placé dans le spectromètre IR et donc dans l'air ambiant, afin d'enregistrer son spectre à différents intervalles de temps comme représenté sur la figure 50.

Nous constatons qu'après la déshydratation la bande aux environs de  $5000\text{ cm}^{-1}$  a considérablement diminué, mais n'a pas disparu, il reste donc un peu d'eau dans le matériau. Il aurait fallu chauffer à plus haute température pour éliminer toute l'eau. Cependant comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la limite entre la déshydratation et la deshydroxylation n'étant pas nette, il est impossible d'évacuer toute l'eau sans modifier la surface du matériau. Plus particulièrement, l'eau adsorbée n'est pas totalement évacuée, car c'est plutôt la composante aux grands nombres d'ondes qui persiste. D'autre part, la bande aux environs de  $7000\text{ cm}^{-1}$  a totalement changé d'allure, on observe :

- une diminution des composantes aux faibles nombres d'onde, correspondants aux molécules d'eau liées aux autres molécules d'eau à  $6860\text{ cm}^{-1}$ , aux molécules d'eau liées aux silanols [101],
- une augmentation des composantes aux grands nombres d'onde, correspondants aux silanols libres [101].

Ceci est logique : puisque lorsque l'eau s'en va, les silanols préalablement liés à l'eau, deviennent libres. Et lorsque le matériau se réhydrate, on observe le phénomène inverse.

Enfin, nous pouvons constater qu'au bout de 4 jours à l'air libre, l'ensemble de l'humidité initialement présente dans le matériau n'est pas retrouvée. Soit, la cinétique est très lente, soit l'eau qui a été évacuée sous vide et chauffé ne peut pas rentrer de nouveau dans la porosité à pression et température atmosphériques.

Afin de déterminer l'ordre de cette cinétique, de la même manière que pour les précédentes études du proche infra-rouge, la bande à  $5200\text{ cm}^{-1}$  a été déconvoluée en deux gaussiennes caractéristiques de combinaisons de fréquences relatives à l'eau (eau adsorbée et eau libre dans les pores). Pour cela, deux gaussiennes, dont l'ajustement a été fait entre  $5000\text{ cm}^{-1}$  et  $5400\text{ cm}^{-1}$ , ont été tracées pour chaque spectre temporel avec lesquelles des aires ont pu être calculées comme précédemment. A l'aide de ces aires, le rapport de l'aire de chacune des deux gaussiennes  $A_i$  sur l'aire de la composante  $A_{i\text{ref}}$  du spectre de référence (avant séchage) sera utilisé pour savoir de quel ordre est la cinétique.

La figure 51 représente donc le rapport de l'aire de chaque composante  $A_i$  sur l'aire de cette composante avant chauffage  $A_{i\text{ref}}$ , nous obtenons des courbes relativement linéaires avec des coefficients de corrélation  $R^2$  de 0,96 pour l'eau adsorbée en rouge et 0,99 pour l'eau libre en bleu. Les courbes  $\ln(A_i/A_{i\text{ref}})$  et  $1/(A_i/A_{i\text{ref}})$  ont également été tracées, mais sont loin d'être linéaires. Les courbes relatives à un ordre 1 donnent des coefficients de corrélation de 0,80 et 0,88 pour l'eau adsorbée et libre respectivement et celles relatives à l'ordre 2 de 0,56 et 0,58. La réhydratation de la silice présente alors une cinétique d'ordre 0.

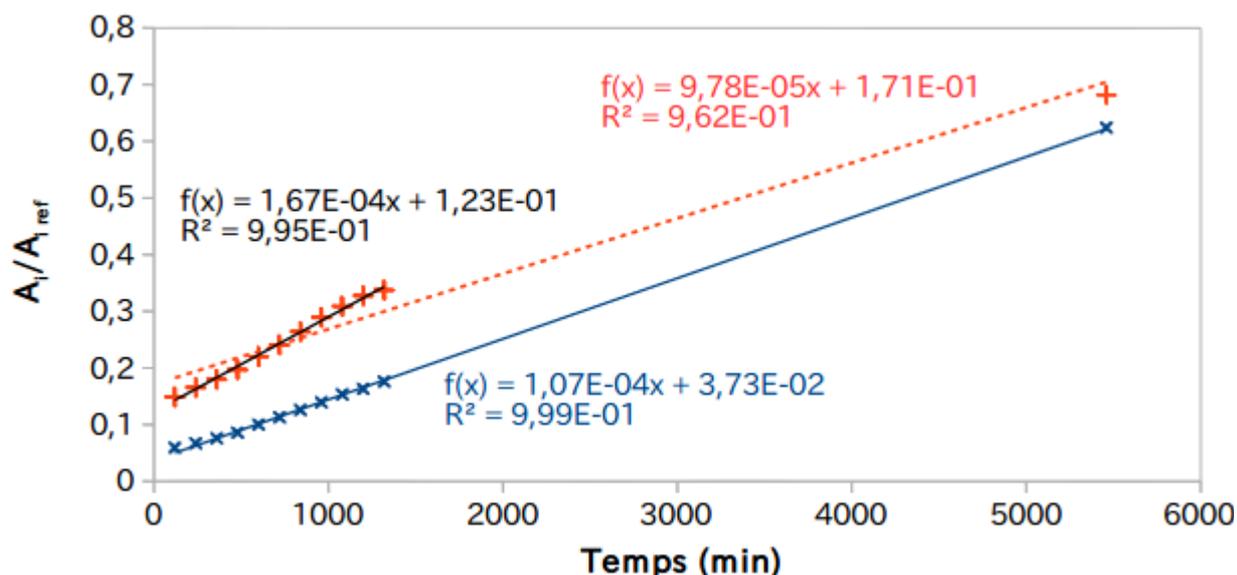


Figure 51: **Cinétique plus rapide de réhydratation de l'eau adsorbée que de l'eau libre.**  
 Rapport des aires des gaussiennes sur l'aire avant chauffage et courbes de tendance associées (rouge : eau adsorbée, bleu : eau libre).

On constate dans les deux cas que ces courbes peuvent être assimilées à des droites dont l'ordonnée à l'origine est non nulle. Cela signifie que la totalité de l'eau n'est pas évacuée à 120 °C sous vide primaire pendant 2 heures. Cependant, il est impossible de réitérer l'expérience en chauffant plus sans risquer d'altérer la surface en la deshydroxylant.

La courbe rouge bien que relativement linéaire sur l'ensemble du temps montre une pente plus importante sur les 1500 premières minutes. En effet, la figure 51 montre bien une pente de  $9,8 \cdot 10^{-5}$  si la régression comprend le point à 5500 minutes contre une pente de  $1,7 \cdot 10^{-4}$  pour les points avant 1500 minutes. Ainsi, l'eau s'adsorbe rapidement sur la surface dans un premier temps et moins vite ensuite. D'autre part, la pente de la courbe rouge (eau adsorbée) sur ces 1000 premières est plus importante que celle de la courbe bleue (eau libre). Ceci est logique, car en s'immisçant dans les pores, l'eau va ressentir les interactions avec la surface et la tapisser progressivement. Par la suite, l'eau va remplir les pores puisque moins de place à la surface sera disponible et les interactions avec la surface seront écrantées par l'eau déjà adsorbée et ainsi mettre plus de temps à trouver où s'adsorber.

## 1.2. Isothermes d'adsorption

Suite à cette étape de caractérisation permettant de mieux connaître les caractéristiques chimiques et structurales du matériau de référence, ne perdons pas de vue que l'objectif de ces silices poreuses est de capturer le dioxyde de carbone et le séparer du méthane dans des effluents gazeux. Pour connaître leur capacité de capture et leur sélectivité des isothermes d'adsorption ont été réalisées avec la collaboration de Frédéric Plantier du LFC-R à Anglet.

### 1.2.1. Isothermes d'adsorption du CO<sub>2</sub> pur et CH<sub>4</sub> pur

#### a) Influence du traitement de l'échantillon

Une étude préliminaire a été menée afin de connaître les conditions optimales de purification des échantillons, c'est-à-dire à quelle température les sécher sous vide afin d'évacuer les impuretés et plus ou moins l'eau présente dans la porosité.

La figure 52 présente les isothermes d'adsorption du CO<sub>2</sub> obtenues pour le matériau S1 ayant subi 4 types de purifications différentes :

- pas de purification,
- purification sous vide primaire à 30 °C,
- purification sous vide primaire à 80 °C,
- purification sous vide primaire à 120 °C.

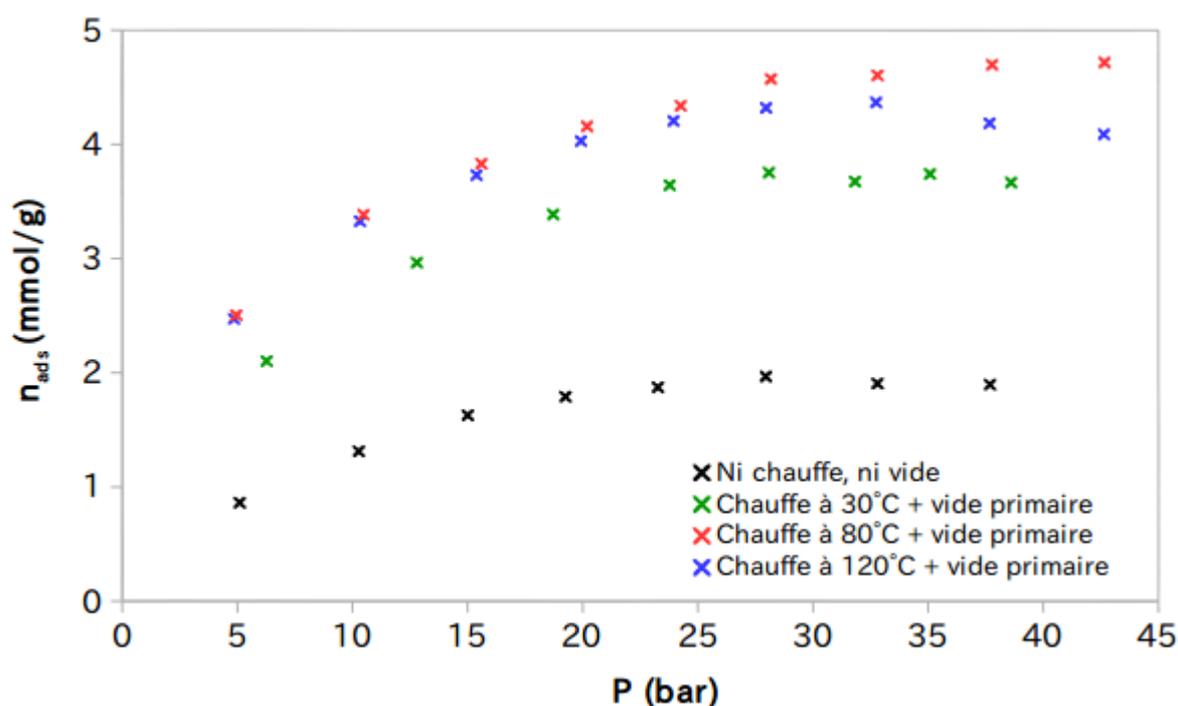


Figure 52: Adsorption optimale en présence d'eau résiduelle après chauffe à 80 °C sous vide. Isothermes d'adsorption du CO<sub>2</sub> à 30°C pour le matériau S1 préalablement purifié dans différentes conditions mesurées par manométrie.

L'isotherme noire représente l'isotherme d'adsorption du matériau n'ayant subi aucun traitement, sa porosité est alors encombrée par l'eau et des impuretés (résidus de la synthèse). Cette isotherme est bien en deçà des autres, probablement d'une part du fait que les sites d'adsorption sont déjà occupés par l'eau et autres résidus et d'autre part, car il est difficile pour le gaz de diffuser au sein du matériau si la porosité est encombrée. La capacité d'adsorption maximale du matériau sans séchage post-synthèse n'est que de l'ordre de 2 mmol.g<sup>-1</sup>. L'isotherme du matériau chauffé à 30 °C sous vide semble déjà permettre d'évacuer une bonne partie des impuretés et de l'eau, elle présente une capacité presque doublée par rapport à celle du

matériau « brut ». Aux « basses » pressions (jusqu'à 15 bars), les points rouges et bleus, correspondant à une purification à 80 et 120 °C respectivement, se confondent quasiment et sont associés aux isothermes qui présentent la meilleure capacité d'adsorption. En revanche, au-delà de 20 bars, le matériau ayant été séché à 80 °C présente la meilleure capacité. Ainsi, il semble qu'il soit nécessaire de purifier les matériaux pour libérer la porosité et permettre l'accès au CO<sub>2</sub> tout en conservant une très faible quantité d'eau, probablement adsorbée à la surface sous forme de film et nécessitant plus d'énergie pour être évacuée, pour obtenir une capacité optimale. C'est dans ces conditions qu'ont été par la suite réalisées l'ensemble des isothermes.

*b) Capacités d'adsorption du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>*

Les monolithes de silice poreux synthétisés pour le stockage du CO<sub>2</sub> doivent présenter une bonne capacité d'adsorption, mais également une sélectivité vis-à-vis du CH<sub>4</sub> intéressante. Dans un premier temps, l'adsorption de gaz purs a été faite pour déterminer la capacité de stockage et comparer les systèmes entre eux et par rapport à des matériaux décrits dans la littérature. Les isothermes d'adsorption des composés gazeux purs ont été obtenues par la méthode gravimétrique et sont représentées sur la figure 53. L'isotherme du CO<sub>2</sub> représentée en trait continu est nettement supérieure à celle du CH<sub>4</sub> en trait pointillé. Pour les pressions sondées, le

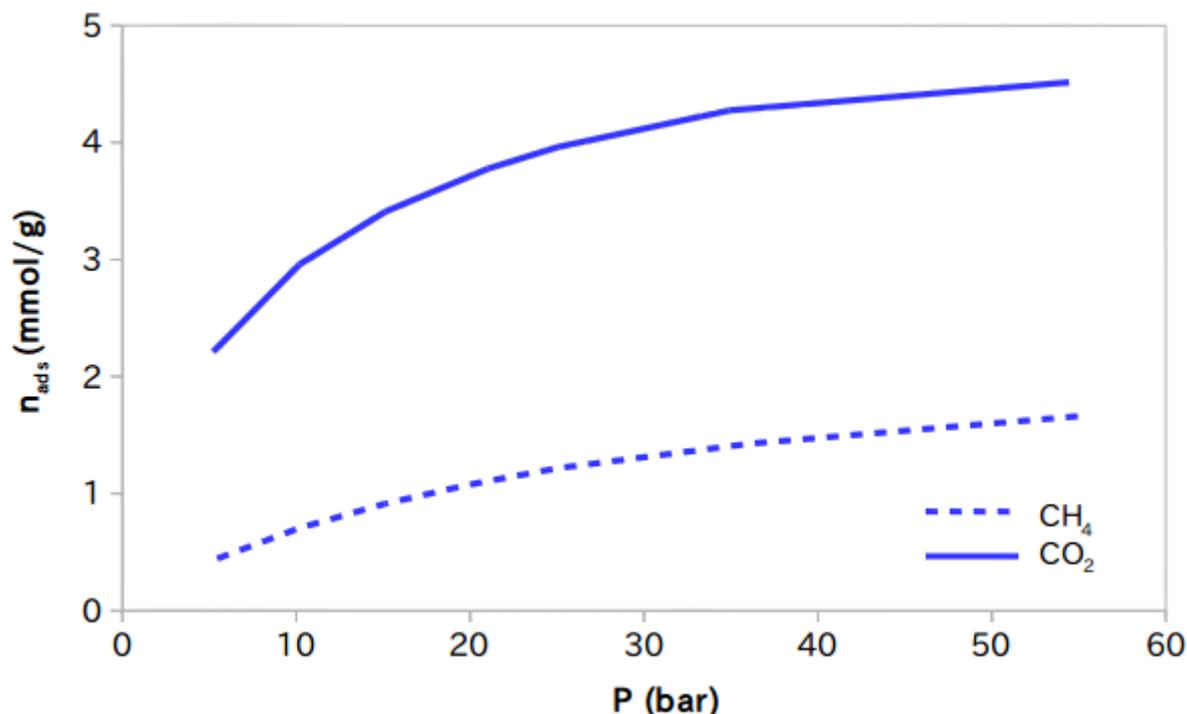


Figure 53: **Adsorption préférentielle du CO<sub>2</sub> dans les poudres de monolithes S1.**  
 Isothermes d'adsorption du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> dans le matériau S1 à 30°C avec une purification à 80°C sous vide primaire pendant 24h.

matériau n'est pas encore à saturation, mais on obtient une capacité de 1,7 mmol.g<sup>-1</sup> pour le CH<sub>4</sub>

contre  $4,5 \text{ mmol.g}^{-1}$  pour le  $\text{CO}_2$  à 55 bars, soit un facteur 2,6 en faveur du  $\text{CO}_2$ . Au début de l'isotherme, l'affinité préférentielle de nos matériaux est d'autant plus marquée avec une capacité de  $0,45$  et  $2,2 \text{ mmol.g}^{-1}$ , pour le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{CO}_2$ , respectivement, soit un facteur de presque 5 toujours en faveur du  $\text{CO}_2$ .

Bien que la compétitivité n'entre pas en jeu ici puisqu'il s'agit des isothermes des corps purs, on constate nettement que le matériau S1 a une affinité bien plus importante pour le dioxyde de carbone que pour le méthane.

Si l'on compare à des données issues de la littérature pour d'autres matériaux, cette silice amorphe poreuse est relativement performante pour l'application souhaitée. La revue de Ma et al [121] répertorie différents matériaux ainsi que les capacités d'adsorption pour les 2 gaz dans des conditions expérimentales spécifiques. L'ensemble des résultats énoncés ci-après est résumé dans le tableau 13. Par exemple, la zéolithe NaX zéolite peut adsorber presque  $6 \text{ mmol.g}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  et  $3,2 \text{ mmol.g}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$  à 1 bar et 303 K. Les capacités sont meilleures que pour notre matériau, mais le rapport est à peine de 2 contre plus de 4 pour notre matériau. Il est donc moins sélectif. La zéolithe 5A, très connue elle aussi peut adsorber  $3,6 \text{ mmol.g}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  et  $2 \text{ mmol.g}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$  à 10 bars et 303 K, comme précédemment, ce matériau est plus adsorbant mais moins sélectif que le notre [47]. Le charbon actif MAXSORB-III réputé pour sa capacité d'adsorption en  $\text{CO}_2$  peut adsorber  $10 \text{ mmol.g}^{-1}$  à 10 bars, 300 K et  $5,6 \text{ mmol.g}^{-1}$  de  $\text{CH}_4$  [122]. Encore une fois, le rapport des capacités est beaucoup plus faible que pour notre matériau (2,3). Enfin, Belmabkhout et al. ont étudié l'adsorption dans une silice MCM-41, ils obtiennent des capacités de 1,2 et 4,5 à 10 bars et 298 K, pour le  $\text{CH}_4$  et le  $\text{CO}_2$  respectivement [63]. Ce qui fait un ratio de 3,75 à cette pression et cette température nous avons 0,7 et  $2,8 \text{ mmol.g}^{-1}$  soit un ratio de 4.

Adsorbant	Capacité d'adsorption de $\text{CO}_2$ ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	Capacité d'adsorption de $\text{CH}_4$ ( $\text{mmol.g}^{-1}$ )	Rapports ( $\text{CO}_2/\text{CH}_4$ )	Conditions expérimentales	Référence
Monolithe	2,8	0,7	4	10 bars, 303 K	Ce travail
Zéolithe NaX	6	3,2	1,9	1 bar, 303 K	[121]
Zeolithe 5A	3,6	2	1,8	10 bars, 303 K	[47]
MAXSORB-III	10	5,6	1,8	10 bars, 300 K	[122]
MCM-41	4,5	1,2	3,7	10 bars, 298 K	[63]

Tableau 13: Comparaison des capacités d'adsorption entre le monolithe de silice S1 et quelques adsorbants issus de la littérature.

Ici, ce sont bien les capacités des gaz purs qui sont comparées et donc les ratios donnent une tendance sur la sélectivité, mais ce ne sont que des ratios. Nos matériaux présentent une capacité d'adsorption au  $\text{CO}_2$  raisonnable, mais son point fort semble être clairement sa sélectivité. Pour le vérifier, il est nécessaire d'étudier l'adsorption de mélange.

### 1.2.2. Isothermes d'adsorption des mélanges

L'isotherme d'adsorption des mélanges CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> avec des compositions molaires de 75/25, 50/50 et 25/75 ont été obtenus à partir du montage manométrique décrit dans le chapitre précédent.

#### a) Capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub>

Les isothermes de mélange CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 50/50 (noir), 25/75 (vert) et 75/25 (bleu) sont représentées sur la figure 54. On remarque que les points associés au CO<sub>2</sub> sont toujours supérieurs à ceux du CH<sub>4</sub>. Ainsi, quel que soit le mélange, initial, le CO<sub>2</sub> est plus adsorbé que le CH<sub>4</sub>, y compris pour le mélange à seulement 25 % de CO<sub>2</sub>. Ceci montre nettement l'affinité préférentielle du CO<sub>2</sub> pour la silice. Sans donner de valeur, nous pouvons affirmer que le matériau étudié est sélectif au CO<sub>2</sub> vis-à-vis du CH<sub>4</sub>.

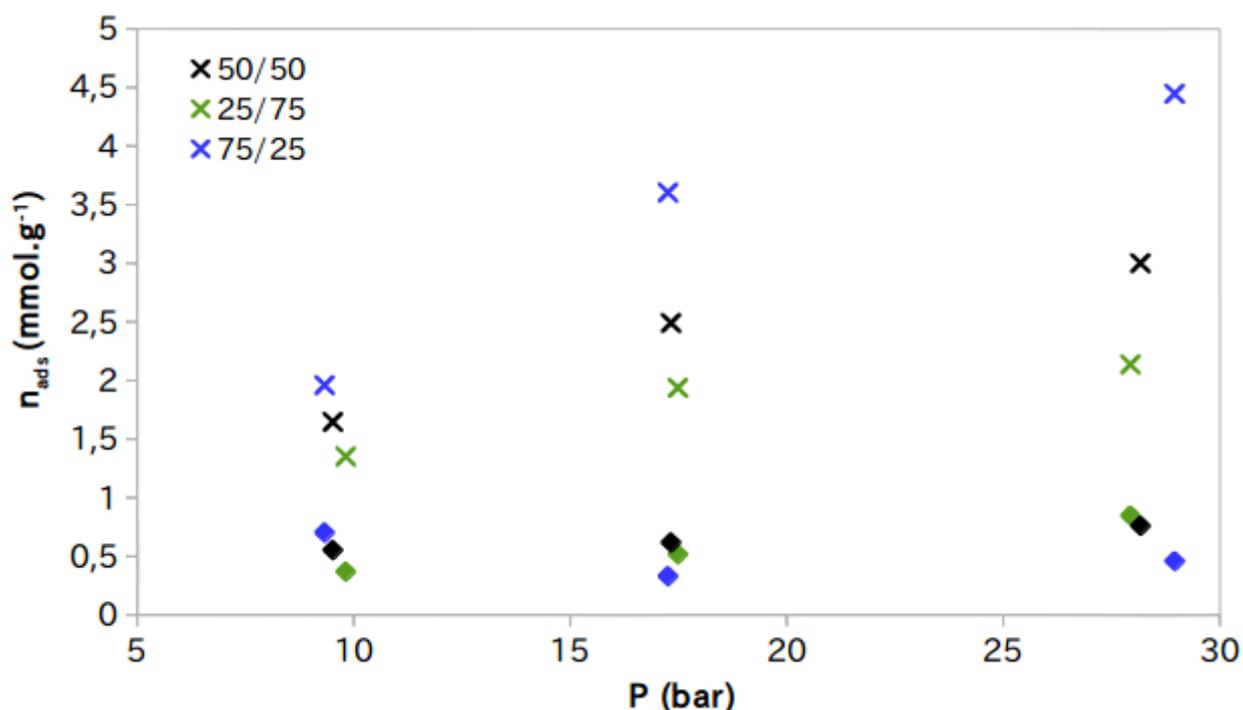


Figure 54: **Adsorption préférentielle du CO<sub>2</sub> quelle que soit la composition du mélange gazeux.** Isothermes d'adsorption de mélanges CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> à 30 °C avec purification à 80°C sous vide primaire. (croix : CO<sub>2</sub>, losanges : CH<sub>4</sub>)

Le tableau 14 répertorie les capacités d'adsorption respectives du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> pour 3 pressions différentes. La capacité d'adsorption du CO<sub>2</sub> augmente avec son pourcentage dans le mélange initial, cependant cette augmentation n'est pas proportionnelle. Par exemple, dans le meilleur des cas (28 bars), la quantité de CO<sub>2</sub> dans le mélange gazeux a beau être le triple pour le mélange 75/25, l'adsorption n'est que 2,1 fois supérieure à celle du mélange 25/75. Ceci est aussi visible à partir de la figure 55 qui est une autre façon, usuelle, de représenter les données

de co-adsorption. Ici, on retrouve la quantité de gaz adsorbée en fonction de la fraction en  $\text{CO}_2$  dans la phase dite « bulk ». En effet, nous observons l'augmentation de la quantité de  $\text{CO}_2$  adsorbé en fonction de la fraction en  $\text{CO}_2$  dans le mélange initial, alors que l'adsorption du  $\text{CH}_4$  semble très peu impactée par la nature du mélange. D'autre part, l'adsorption du  $\text{CO}_2$  est dépendante de la pression, en particulier lorsque la fraction de  $\text{CO}_2$  augmente, plus la pression est importante mieux le  $\text{CO}_2$  s'adsorbe alors que l'adsorption du  $\text{CH}_4$  semble insensible à la pression. Il est nettement visible que l'augmentation n'est pas proportionnelle au ratio initial du mélange de gaz, puisque, quelle que soit la pression.

	10 bars		17 bars		28 bars	
	$n_{\text{ads}}(\text{CO}_2)$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$n_{\text{ads}}(\text{CH}_4)$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$n_{\text{ads}}(\text{CO}_2)$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$n_{\text{ads}}(\text{CH}_4)$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$n_{\text{ads}}(\text{CO}_2)$ (mmol.g <sup>-1</sup> )	$n_{\text{ads}}(\text{CH}_4)$ (mmol.g <sup>-1</sup> )
75/25	2	0,7	3,6	0,3	4,4	0,5
50/50	1,7	0,6	2,5	0,6	3	0,8
25/75	1,4	0,4	1,9	0,5	2,1	0,9

Tableau 14: Capacités d'adsorption du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  pour 3 pressions différentes et 3 mélanges de gaz.

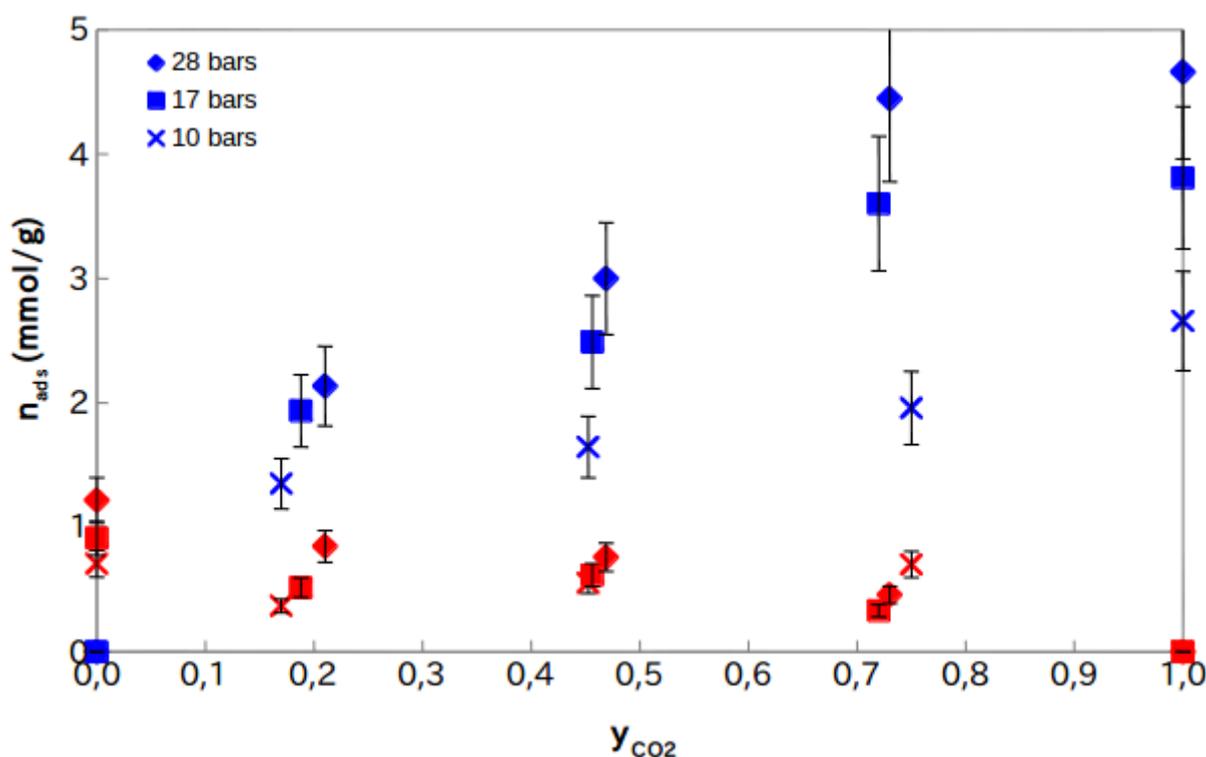


Figure 55: Sélectivité du matériau au  $\text{CO}_2$  sur presque toute la gamme de composition. Quantité de gaz adsorbée ( $\text{CO}_2$  en bleu et  $\text{CH}_4$  en rouge) en fonction de la fraction de  $\text{CO}_2$  dans la phase « bulk » pour 3 pressions différentes.

La figure 55, montre que le matériau est S1 est sélectif au CO<sub>2</sub> presque sur l'ensemble de la gamme de composition. En interpolant, nous pouvons suggérer que le matériau devient sélectif dès que l'on dépasse une fraction y<sub>CO<sub>2</sub></sub> de 0,1.

La capacité d'adsorption seule ne fait pas d'un matériau un bon candidat pour des applications de capture et séparation des gaz. A partir de ces données, nous devons nous intéresser également à la sélectivité. Les barres d'erreurs ont été déterminées à partir du calcul des incertitudes pour un certain nombre de points et avoisinent de manière générale 15 % de la quantité adsorbée. Toutes les barres d'erreur se sont alors vues attribuer la valeur de 15 %.

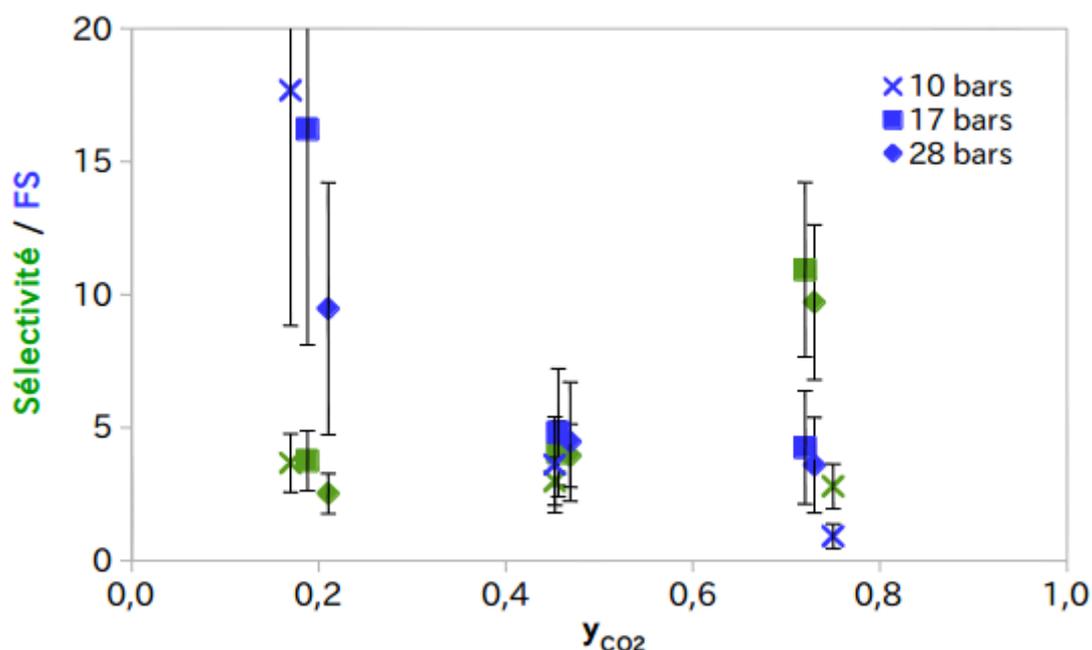
### c) Sélectivité

La sélectivité  $n(\text{CO}_2)_{\text{ads}}/n(\text{CH}_4)_{\text{ads}}$  d'un matériau (rapport des quantités de gaz adsorbées) permet de connaître l'affinité particulière mise en jeu entre un adsorbant et un adsorbat dans un mélange de gaz. Pour cela, la sélectivité peut être calculée comme étant le rapport de la quantité de CO<sub>2</sub> adsorbée sur la quantité de CH<sub>4</sub> adsorbée. Cependant, ce rapport n'est pas très parlant sauf dans le cas de mélanges équimolaires. En effet, il ne tient pas compte de la composition initiale du mélange ainsi, un mélange initialement très excédentaire en CO<sub>2</sub> donne une forte sélectivité au CO<sub>2</sub>. Par exemple pour le mélange 75:25, la sélectivité au CO<sub>2</sub> est quasiment de 11 à 17 bars. Mais ceci ne traduit pas la réelle adsorption préférentielle en le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub>. C'est pourquoi il est préférable d'utiliser comme indicateur, le facteur de sélectivité (FS) qui est définie, à partir des fractions bulk (y) et adsorbée (x) de chacun des 2 gaz, comme suit [63]:

$$FS = \frac{x_{\text{CO}_2}/x_{\text{CH}_4}}{y_{\text{CO}_2}/y_{\text{CH}_4}}$$

La figure 56 représentant en vert les valeurs de sélectivités et en bleu celles des facteurs de sélectivité, met en évidence les différences ces deux grandeurs. Pour le mélange 50:50 les points sont quasiment superposables, en effet, la composition de la phase gaz après adsorption reste quasiment inchangée par rapport au mélange injecté. En revanche pour les mélanges 25:75 et 75:25 on observe une grande différence. Les facteurs de sélectivité sont très importants (entre 10 et 20 selon la pression) pour des mélanges à faible de teneur en CO<sub>2</sub>. D'après ces résultats le matériau de silice poreuse S1 semble tout particulièrement efficace pour l'isolement du CO<sub>2</sub> noyé dans une grande quantité de CH<sub>4</sub>.

Ce facteur de sélectivité utilisé, en plus de la capacité, pour caractériser la performance d'un matériau dans le domaine de l'adsorption est à manipuler avec précaution en raison de l'erreur qu'ils véhiculent. Cependant, malgré le pourcentage d'erreur présent sur ces valeurs, le matériau est sélectif au CO<sub>2</sub>.


 Figure 56: **Matériau S1 sélectif au CO<sub>2</sub>.**

Sélectivités et facteurs de sélectivité en fonction de la fraction en phase « bulk » du CO<sub>2</sub> pour 3 pressions différentes.

L'étude approfondie du matériau de référence nous a permis d'obtenir des informations sur la nature chimique et la structure du matériau : il possède une surface spécifique importante (en moyenne  $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), hydroxylée ( $4,8 \text{ OH} \cdot \text{nm}^{-2}$ ). Les silices S1 sont majoritairement microporeuses avec un léger caractère mésoporeux. Sans séchage ces matériaux contiennent de l'eau, soit peu dense soit adsorbée sous forme de film. Cette eau joue un rôle sur l'adsorption. En effet, nous avons vu que sans traitement des échantillons l'eau est néfaste pour l'adsorption de gaz, elle encombre la porosité empêchant la diffusion des molécules de gaz et occupent les sites d'adsorption. Cependant, nous avons également constaté qu'un chauffage trop important faisait également abaisser la capacité d'adsorption, l'eau doit alors être présente en petite quantité pour une adsorption optimale. Les capacités et sélectivités mesurées sont intéressantes, dans le sens où ce matériau est sélectif sur presque toute la gamme de composition du mélange de gaz. Néanmoins, cela reste trop faible pour envisager un intérêt industriel, ce matériau nécessite une optimisation. C'est pourquoi nous avons modifié certains paramètres de synthèses dans le but de fabriquer des matériaux différents du S1 et voir l'influence sur l'adsorption. Les données de caractérisation ainsi que les isothermes d'adsorption obtenues sur ces matériaux modifiés sont présentés dans le chapitre qui suit.

## II. ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DES MATÉRIAUX MODIFIÉS

Les expériences préliminaires d'adsorption menées sur le matériau S1 ont mis en évidence le rôle crucial de l'eau dans la capacité et la sélectivité sur matériau. C'est pourquoi nous avons cherché, entre autres, à modifier le matériau de sorte que la surface soit plus ou moins hydrophobe. Pour cela, des synthèses à base de précurseur méthylé ont été réalisées en substituant 20 % (S4) ou 40 % (S5) molaires de TMOS. Par ailleurs, des synthèses en milieu basique ont permis d'obtenir des matériaux plus mésoporeux que les matériaux standard (S13). Ces synthèses ont été décrites dans la partie 2 (page 43).

Dans cette partie, les résultats obtenus sur ces matériaux, à partir de diverses méthodes de caractérisations telles que la spectroscopie DRIFT, proche IR, les analyses thermogravimétriques ou encore porosimétriques seront comparés aux résultats obtenus pour les silices de référence. Ainsi, nous pourrions constater l'effet des modifications des paramètres de synthèse et déterminer l'influence sur les caractéristiques des matériaux.

### II.1. Caractérisation

#### II.1.1. Spectroscopie infra-rouge (DRIFT) : nature chimique du matériau

Comme pour la silice de référence S1, les spectres DRIFT ont été enregistrés sur les matériaux réduits en poudre pour les trois matériaux S4, S5 et S13. Rappelons que cette technique est surtout qualitative et doit nous permettre de valider la progression de la synthèse :

- hydrolyse totale ou partielle,
- condensation complète ou non,
- présence des vibrations associées aux groupements méthyles du précurseur ajouté pour les matériaux S4 et S5.

Sur la figure 57 est représenté en bleu foncé le matériau de référence S1 pour permettre de comparer les résultats obtenus sur les silices modifiées avec la référence.

La courbe rouge correspond au spectre du matériau S4 avec 20 % de précurseur méthylé. On observe les mêmes bandes que pour le matériau S1 dont l'attribution n'est pas rediscutée ici et on constate l'apparition de nouvelles bandes toutes entourées en rouge aux environs de :

- $2960\text{ cm}^{-1}$  : élongation antisymétrique Si-CH<sub>3</sub>,
- $2870\text{ cm}^{-1}$  : élongation symétrique Si-CH<sub>3</sub>,
- $1450\text{ cm}^{-1}$  : déformation antisymétrique des -CH<sub>3</sub>,
- $1370\text{ cm}^{-1}$  : déformation symétrique des -CH<sub>3</sub>,
- $830\text{ cm}^{-1}$  : élongation Si-C.

Ces bandes montrent bien la présence de groupements méthyles de surface. Par conséquent, le précurseur méthylé a polymérisé.

La courbe bleu clair correspond au spectre du matériau S5 (40 % de précurseur méthylé). On observe les mêmes bandes relatives à la méthylation que pour le matériau S4. Les spectres ont tous été normés sur la bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$ , on peut alors tenter de comparer les intensités relatives. Cependant, rien ne permet de dire que la bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  est censée présenter la même intensité pour chaque matériau, au contraire, nous pouvons penser par exemple que pour le matériau mésoporeux (S13) l'intensité de cette bande Si-O-Si devrait être moins intense puisque le matériau devrait être moins dense. Malgré cela, on remarque que la bande de déformation à  $1370\text{ cm}^{-1}$  est plus intense pour le matériau S5, il semble alors que le taux de précurseur méthylé présent en le mélange de synthèse se retrouve bien dans le gel synthétisé. Il y a plus de groupements  $-\text{CH}_3$  dans le matériau avec 40 % de précurseur. En revanche, nous ne pouvons pas affirmer qu'il y a bien un facteur 2 entre les deux silices puisque la polymérisation n'est pas totale comme nous l'avons vu pour le monolithe standard.

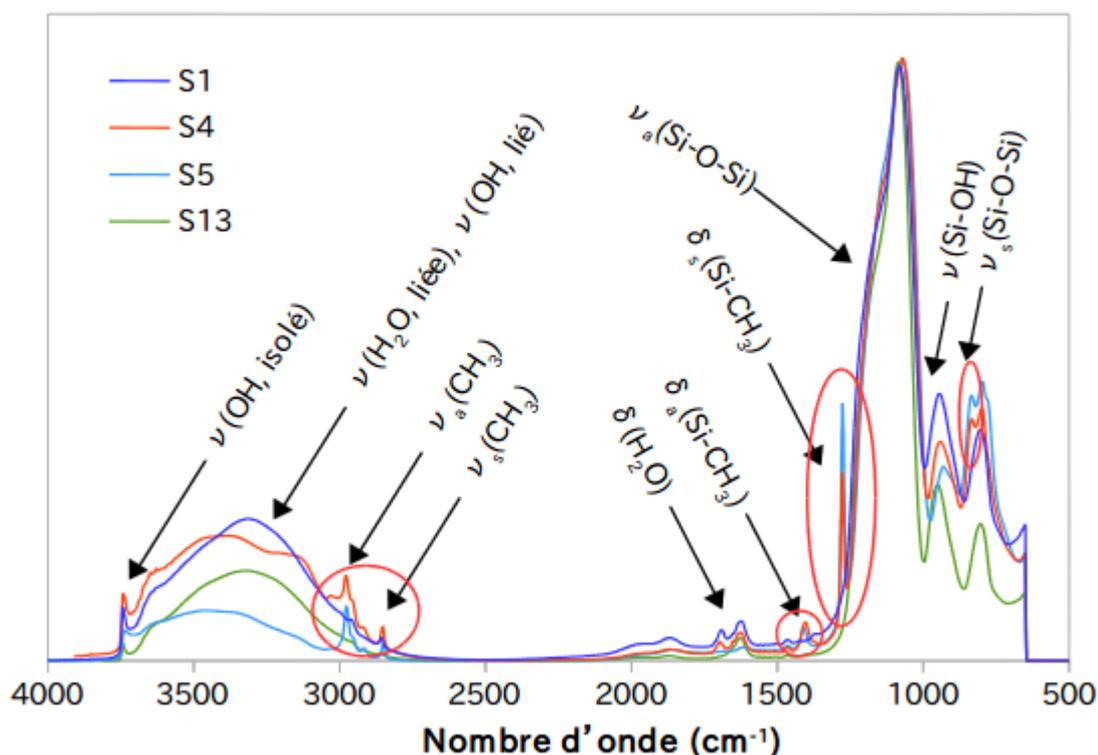


Figure 57: **Présence de composantes relatives aux groupements méthyles dues précurseur méthylé sur les matériaux S4 et S5.**

Spectres IR DRIFT (normés sur la bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$ ) des différents matériaux à température ambiante ( $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Enfin, la courbe verte correspond au matériau S13, censé présenter une mésoporosité plus marquée. On observe les mêmes bandes que pour le matériau standard. Ceci est normal puisque la nature chimique du matériau est la même, il semble en revanche (si l'on se permet de comparer les intensités relatives) avoir moins d'eau dans sa porosité d'après la large bande entre

3000 et 3600  $\text{cm}^{-1}$ . La figure 58 correspond à un zoom de la figure étudiée précédemment, dans la zone 4000-2500  $\text{cm}^{-1}$ . C'est notamment dans cette gamme de nombre d'onde que vibrent l'eau et les hydroxyles présents dans le matériau. Même si la normalisation ne permet pas réellement de comparer les intensités relatives, il semble clair dans la matériau S13 contient moins d'eau.

La bande à 3747  $\text{cm}^{-1}$  étant plus faible sur la courbe bleue, le matériau S13 semble posséder moins d'hydroxyles libres que la silice de référence. Ceci peut traduire 2 phénomènes : soit la silice S13 possède moins d'hydroxyles de surface et donc aussi moins d'hydroxyles libres, soit il y a plus d'eau adsorbée à la surface du matériau. Cette information pourra être spécifiée à l'aide de l'analyse thermogravimétrique dans le prochain paragraphe.

Enfin, ce massif située entre 3000 et 3600  $\text{cm}^{-1}$  relative à l'eau présente dans le matériau a une intensité bien plus faible pour le matériau S5 que pour le S4 ou le S1. Alors que celle du S4 est sensiblement aussi intense que celle du S1, en revanche les allures sont bien différentes. En effet, la composante à 3640  $\text{cm}^{-1}$  est plus marquée dans le matériau S4, il y a donc plus d'hydroxyles liés à l'eau. Ceci est logique puisque si la surface est rendue hydrophobe en raison de la présence des groupements  $-\text{CH}_3$ , l'eau cherche les zones hydrophiles (groupes  $-\text{OH}$ ) pour s'adsorber à la surface. On distingue également sur la courbe rouge 2 composantes distinctes à 3200 et 3400  $\text{cm}^{-1}$ , toutes deux attribuées aux elongations des molécules l'eau. Le matériau S5

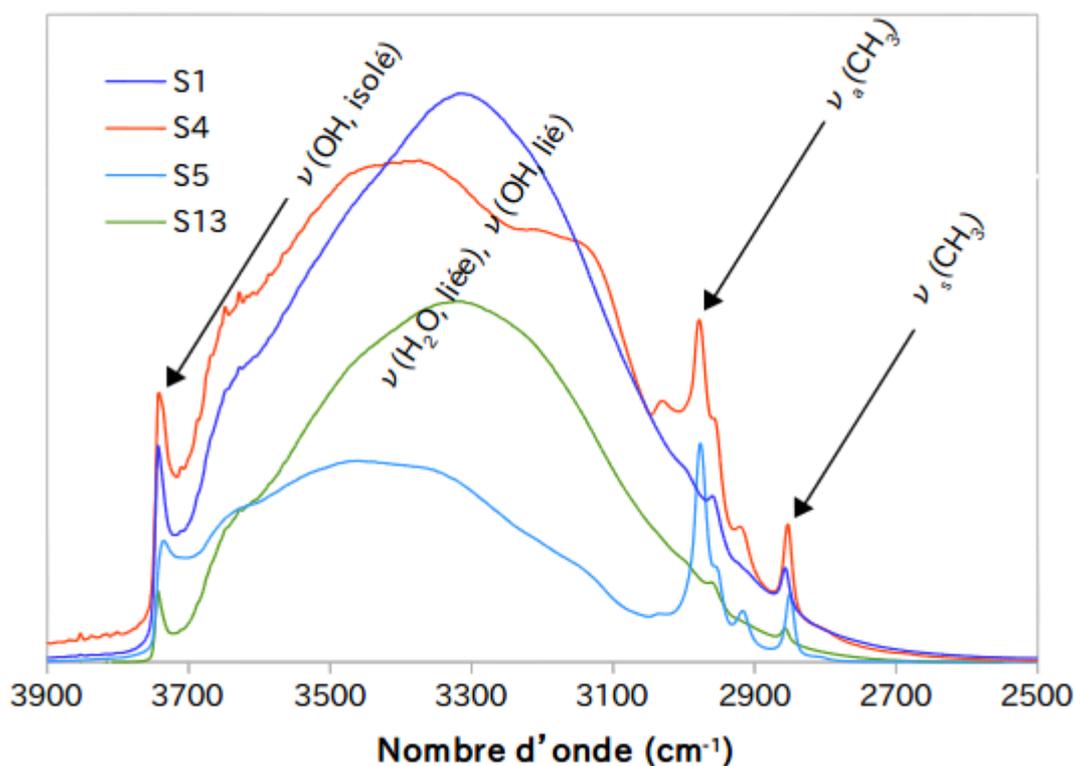


Figure 58: **Caractère hydrophobe des matériaux S5 et S13.**

Spectres IR DRIFT (normés sur la bande à 1100  $\text{cm}^{-1}$ ) des différents matériaux à température ambiante (20 °C) dans la zone 2500-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

présente bien un caractère hydrophobe comme recherché lors de la synthèse. Concernant la bande des OH libres à 3747 cm<sup>-1</sup> il est difficile de se prononcer puisque, comme nous l'avons expliqué précédemment, la normalisation ne s'est pas faite sur une bande dont l'intensité est forcément identique.

### II.1.2. Analyse thermogravimétrique : eau, hydroxyles et précurseur

Nous avons vu dans l'étude approfondie du matériau S1, que le thermogramme typique d'un gel de silice présente 3 zones de perte de matière, l'eau physisorbée, les hydroxyles de surface et la matière organique.

La figure 59, représente le thermogramme du matériau S5. La perte de matière représentée en bleu montre une nette diminution avant 100 °C, avec une perte d'environ 5 % de matière, il s'agit ici de l'eau adsorbée dans le matériau. Au-delà de cette température, il est beaucoup plus difficile dans ce cas d'identifier les bornes de la zone relative à la perte de matière organique normalement située aux environs 400 °C. On constate une perte de matière tout au long de la rampe de température. La courbe dérivée en rouge montre une perte plus importante vers 390 °C mais il reste impossible de distinguer la perte d'hydroxyles et de matière organique de manière fiable. C'est pourquoi dans la tableau 124, c'est la perte totale qui est reportée.

On constate qu'il y a bien moins d'eau physisorbée dans le matériau S4 que dans le matériau de référence, les valeurs passent de 11 % à 2 % massique. L'incorporation du précurseur méthylé a été efficace pour rendre le matériau hydrophobe. Le matériau S5, attendu encore plus

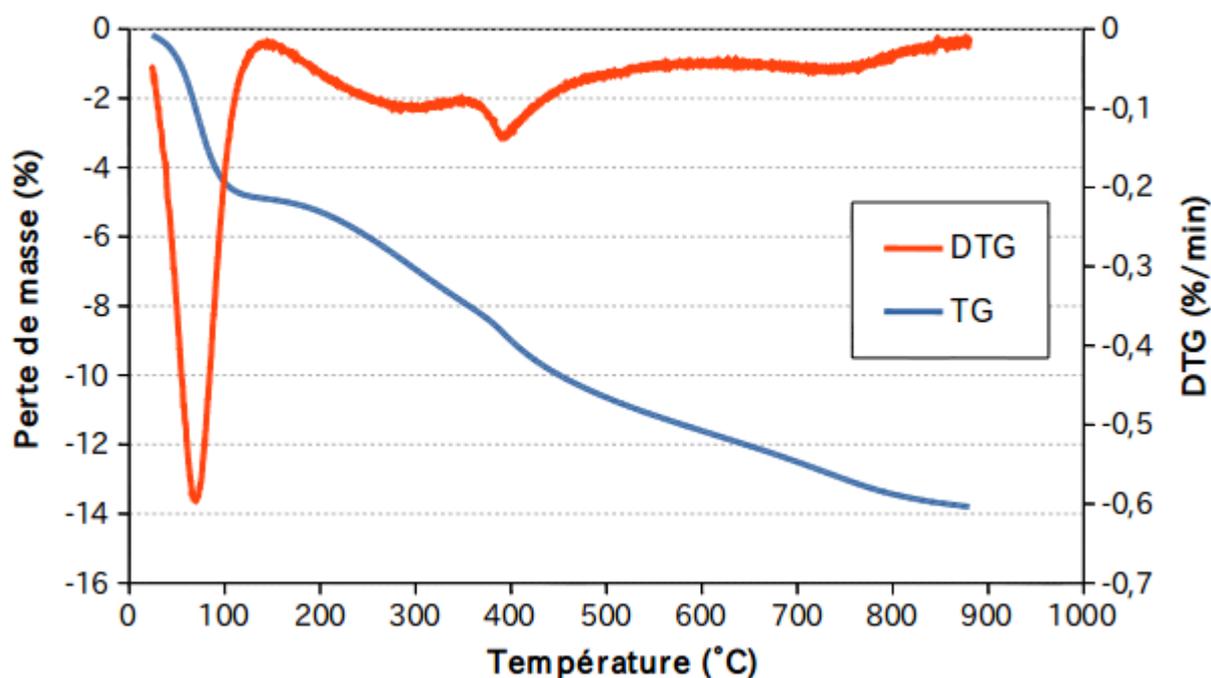


Figure 59: Perte d'eau, d'hydroxyles et de matière organique du matériau S5. Thermogramme du matériau S5.

hydrophobe (40 % de précurseur méthylé) présente une perte de 5 % d'eau physisorbée. Une hypothèse plausible est que les groupements méthyles ne sont pas répartis uniformément à la surface du matériau, il y a alors des zones denses en groupements méthyles hydrophobes et des zones pauvres en groupement méthyles permettant l'adsorption d'eau à la surface. Cela peut être dû à des amas nanométriques dans les solutions de départ.

La perte d'hydroxyle est à peu près similaire entre les matériaux S1 et S13, ce qui est normal puisque les mêmes composés sont à l'origine de la synthèse. D'autre part, si le matériau est effectivement plus mésoporeux, il possède alors normalement une surface spécifique plus faible et donc moins d'hydroxyles, ceci peut expliquer la valeur légèrement plus importante pour le matériau mésoporeux. La silice S13 semble être composée de moins de matière organique (1 %) que le matériau de référence (2 %), l'étape d'hydrolyse est alors plus avancée.

Une analyse élémentaire a été réalisée sur les matériaux S1, S4 et S5, ils possèdent 0,3, 2,8 et 3,5 % de carbone respectivement. Cela confirme bien que le matériau S5 présente plus de groupements hydrophobes. En revanche, il n'y a pas un facteur 2 entre ces 2 valeurs. Ceci peut être dû à 2 choses, d'une part hydrolyse et condensation n'étant pas totales, l'ensemble des précurseur n'ont pas forcément polymérisé et d'autre part, le reste des deux matériaux n'étant pas identiques, cela impacte les valeurs en pourcentage. Pour trancher entre ces 2 hypothèses, il faudrait pouvoir déterminer la formule brute de ces 2 matériaux ce qui a été impossible, l'analyse élémentaire n'ayant pas été faite sur l'oxygène et le silicium.

Échantillon	Eau physisorbée (%)	Hydroxyles de surface (%)	Matière organique (%)
S1	11	5	2
S4	2		7,5
S5	5		9
S13	8	4,5	1

Tableau 15: Pertes de masse des différents matériaux étudiés.

Les thermogrammes des matériaux S4 et S5 ne permettent pas de distinguer la perte de matière organique et hydroxyles de surface. Cependant, on constate que plus il y a de méthyles en théorie, plus la masse totale perdue est élevée: 7 % pour le S1, 7,5 % pour le S4 et 9 %. Nous avons donc bien synthétisé des matériaux de plus en plus méthylés. Notons que le thermogramme de la figure 59, comme celui du matériau S5 n'est pas plan aux plus hautes températures, ainsi toute la matière n'a pas été éliminée, les valeurs reportées dans le tableau sont donc sous-estimées.

Comme pour le matériau standard, il est possible de calculer le nombre d'hydroxyles de surface pour le matériau mésoporeux. La silice S13 possède  $3.10^{21}$  OH.g<sup>-1</sup> contre  $3,3.10^{21}$  OH.g<sup>-1</sup> pour le S1. Ce qui est cohérent avec une surface spécifique plus faible pour un matériau mésoporeux. Ceci est à confirmer par l'analyse porosimétrique. Pour revenir aux hypothèses

formulées lors de l'étude DRIFT, le matériau S13 possède moins d'hydroxyles de surface et non pas plus d'eau adsorbée. Cependant, la différence de densité d'hydroxyles ne permet pas de justifier une telle différence d'intensité. Les composantes situées dans cette zones relatives à l'eau adsorbée ou aux hydroxyles en interaction avec l'eau doivent contribuer à l'intensité de la bande à  $3747\text{ cm}^{-1}$ .

Enfin, comme il est impossible de distinguer les zones relatives à la matière organique et aux hydroxyles, cette grandeur n'est pas quantifiable pour les matériaux S4 et S5.

Les résultats du tableau 15 ne sont pas totalement en accord avec les conclusions établies lors de l'étude IR. En effet, nous supposons que les matériaux S5 et S13 possèdent moins d'eau que le matériau S1 et qu'en revanche le matériau S4 présente globalement la même quantité d'eau. Or, d'après les thermogrammes, c'est le matériau S4 qui contient le moins d'eau. Ceci peut vouloir dire que la normalisation de la bande à  $1100\text{ cm}^{-1}$  ne permet pas de discuter des intensités relatives ou bien qu'il y a eu un problème lors de l'étude thermogravimétrique. Cependant, il nous est impossible de refaire les analyses, l'appareillage n'étant plus disponible.

### II.1.3. Proche infra-rouge : eau libre et eau liée

L'ensemble des spectres PIR enregistrés pour les différents matériaux sont représentés sur la figure 60.

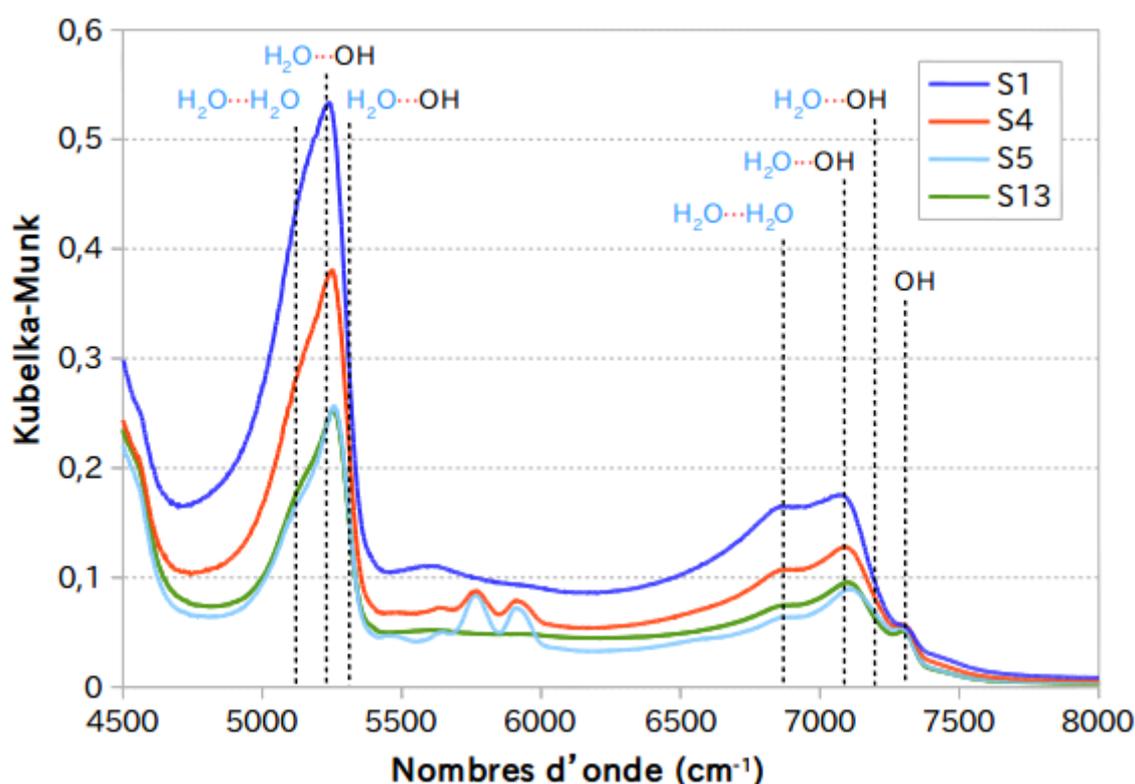


Figure 60: Vibrations de l'eau et des hydroxyles dans la zone PIR. Spectres PIR des différents matériaux et attribution des composantes.

De la même manière que précédemment, la bande aux environs de  $5200\text{ cm}^{-1}$  des spectres PIR a été déconvoluée à l'aide de deux gaussiennes afin de déterminer les proportions d'eau libre et d'eau liée. Encore une fois, la déconvolution n'a pas été réalisée sur le massif entre  $7500$  et  $6700\text{ cm}^{-1}$  en raison de la composante associée uniquement aux vibrations des hydroxyles qui complique la résolution. Le tableau 16 contient les résultats obtenus.

Matériau	Eau libre (%)	Eau liée (%)	Eau libre/eau liée
S1	73	27	2,7
S4	70	30	2,33
S5	73	27	2,7
S13	76	24	3,17

Tableau 16: Proportions d'eau libre et liée dans les différents matériaux.

On observe globalement que la méthylation de la surface a assez peu d'influence sur les proportions d'eau présentes dans le matériau. En effet, la quantité d'eau libre est approximativement 2,5 fois supérieure à celle de l'eau liée pour les matériaux S1, S4 et S5. Nous avons cependant observé en ATG que l'eau totale était moins présente dans les matériaux S4, S5 et S13. Il y a alors une diminution à peu près proportionnel de l'eau libre et de l'eau liée dans les matériaux. Le matériau S13, quant à lui, contient un peu plus d'eau libre, en raison de ses pores plus larges.

#### II.1.4. Porosimétrie : structure des matériaux

Rappelons que la détermination des surfaces spécifiques et la caractérisation de la porosité des matériaux sont essentiels puisqu'ils sont directement corrélés à la capacité d'adsorption et à la sélectivité. Plus la surface spécifique du matériau est importante, plus il y a de potentiels sites d'adsorptions. La porosité influe sur la sélectivité [21].

Le tableau 17 répertorie des différentes surfaces spécifiques déterminées à l'aide de différents appareils présentés dans le chapitre Matériel & Méthodes. Les valeurs ici présentées sont issues de la moyenne des surfaces mesurées à l'azote par l'ASAP 2020 et le TriSTAR II sur les différents lots synthétisés. Rappelons que les synthèses sol-gel étant dépendantes des conditions expérimentales (température, pression...), les caractéristiques des matériaux ne sont pas identiques, c'est pourquoi ce sont des valeurs moyennes qui sont répertoriées dans ce tableau.

Globalement, le matériau S1 est celui qui présente la surface la plus importante avec en moyenne  $700\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . Le matériau S13, possède comme attendu pour un matériau mésoporeux, une surface spécifique plus faible de  $580\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ . La silice S4 présente également une surface spécifique plus faible de  $600\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  mais c'est le matériau S5 qui donne des résultats étonnants puisqu'ils sont caractérisés comme très peu poreux avec une surface spécifique de seulement

50 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Sans dévoiler les résultats à venir concernant l'adsorption, il nous a paru impossible que le matériau S5 possède une si petite surface spécifique, nous avons alors effectué des analyses à l'argon et au CO<sub>2</sub>. Il se peut dans certains cas que la porosimétrie à l'azote ne permette pas d'accéder à l'ensemble de la porosité en fonction de l'encombrement des pores par les groupements de surface ou à cause de la nature chimique de la surface. L'analyse à l'argon a donné 16 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et celle au CO<sub>2</sub> 225 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, les isothermes de CO<sub>2</sub> à 273 K permettent de sonder la porosité très étroite [123]. Nous ne pouvons pas affirmer que l'ensemble de la porosité à pu être sondée par le CO<sub>2</sub> mais on constate tout de même que le matériau S5 est poreux et possède une surface spécifique non négligeable.

Matériau	Surface spécifique moyenne (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
S1	700
S4	600
S5	50
S13	580

Tableau 17: Surfaces spécifiques moyennes obtenues par porosimétrie à l'azote.

Les isothermes d'adsorption des monolithes S1 et S13 sont représentées dans la figure 62. Pour rappel la silice S1 met en évidence une isotherme de type I(b) (distribution de tailles de pores sur une large gamme, incluant des micropores et éventuellement des mésopores étroits) qui tend vers une isotherme de type IV (mésopores). L'isotherme du S13 est clairement différente avec une hystérésis très marquée, caractéristique d'une isotherme de type IV, ainsi le matériau S13 est très mésoporeux.

## II.2. Isothermes d'adsorption

### II.2.1. Isothermes d'adsorption des gaz purs

Les isothermes d'adsorption de CO<sub>2</sub> et de CH<sub>4</sub> purs ont été réalisées sur les matériaux S1, S5 et S13 pour voir l'influence des différents paramètres sur la capacité d'adsorption et la sélectivité. Elles sont représentées dans la figure 61.

Les courbes représentées en rouge sont représentatives de l'isotherme d'adsorption du matériau de référence S1, en bleu le matériau mésoporeux S13 et en vert le matériau méthylé à 40 % (en théorie). Les courbes en trait plein correspondent à l'adsorption du CO<sub>2</sub> et celle en pointillé à l'adsorption du CH<sub>4</sub> après une purification des échantillons à 80 °C.

On observe que les courbes bleues ont les plus hautes quantités adsorbées, ainsi rendre le matériau plus mésoporeux est un avantage pour la capacité d'adsorption des deux gaz. Il est alors légitime de se demander quel est l'effet sur la sélectivité ou ici le rapport des deux

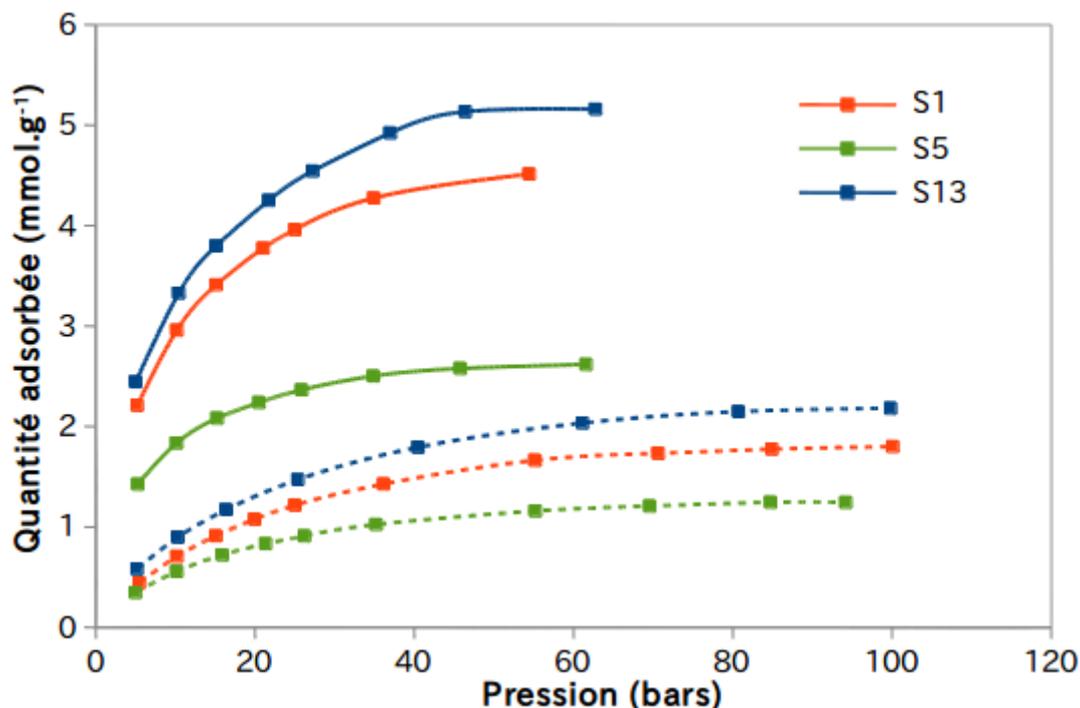


Figure 61: Optimisation de la capacité d'adsorption grâce aux micropores et effet néfaste de la méthylation.

Isothermes d'adsorption des gaz purs (CO<sub>2</sub> en trait plein, CH<sub>4</sub> en pointillés).

quantités adsorbées (que nous appellerons sélectivité par abus de langage). La tableau 18 montre qu'à 5 bars, la sélectivité est de 4,5 et de 2,5 à 55 bars contre 5 et 2,7 respectivement pour le matériau S1. Le matériau mésoporeux conserve une très bonne sélectivité.

En revanche, la courbe verte est très en-deçà de la courbe rouge, la capacité d'adsorption du matériau méthylié est diminuée environ de moitié par rapport au S1. La sélectivité elle aussi est abaissée, elle est de 4,1 et 2,2 à 5 et 55 bars respectivement.

Matériau	$n_{ads}(CO_2)/n_{ads}(CH_4)$ à 5 bars	$n_{ads}(CO_2)/n_{ads}(CH_4)$ à 55 bars
S1	4,5	2,7
S5	4,1	2,2
S13	4,2	2,5

Tableau 18: Rapports des quantités adsorbées (assimilables aux sélectivités) à 5 et 55 bars pour les différents matériaux.

Les isothermes d'adsorption des mélanges n'ont pas été réalisées pour ces matériaux, mais la comparaison de l'adsorption des gaz purs donne une bonne indication quant à l'effet de la méthylation et de la taille des pores. Nous pouvons retenir qu'un matériau mésoporeux adsorbe d'autant plus le CO<sub>2</sub> sans trop perdre en sélectivité.

*Ce travail visait à étudier les matériaux de silice S1, analyser leurs caractéristiques et tenter de les optimiser. Ces matériaux obtenus par une synthèse sol-gel simple présentent des hydroxyles de surface puisque les étapes du processus sol-gel ne sont pas complètes. Ils sont poreux (micro- et mesoporeux), leurs caractéristiques sont légèrement variables d'un lot de synthèse à l'autre en raison de conditions de synthèse (pression, températures) non régulées. Sans traitement, de l'eau est adsorbée dans la porosité de la silice. Cette présence d'eau en trop grande quantité est nuisible pour l'adsorption du CO<sub>2</sub>. C'est pourquoi nous avons entre autres cherché à optimiser le matériau. Pour cela, nous avons eu comme première idée d'ajouter des méthyles à la surface du matériau pour modifier les interactions du matériau avec l'eau et avec les gaz. Cela est facilement réalisable en substituant une partie du précurseur utilisé pour la synthèse du S1 par un précurseur méthylé. Il s'avère que ce n'est pas efficace, ni en termes de capacité ni en termes de sélectivité. Ceci peut être dû à un encombrement de la porosité par les groupements méthyles. Ceci a été constaté lors de l'étude porosimétrique puisque le diazote et l'argon n'ont pas pu pénétrer afin de sonder la surface spécifique.*

*En parallèle, nous avons cherché à voir l'effet de la taille des pores sur l'adsorption du gaz. C'est pourquoi des synthèses en milieu basique ont été faites, permettant d'obtenir un caractère mésoporeux plus marqué. Il semble que la mésoporosité soit bénéfique à l'adsorption du CO<sub>2</sub>, cependant, on constate une baisse de la sélectivité.*

*Pour poursuivre cette étude, il serait intéressant d'une part d'étudier une gamme de porosité afin de voir à quel point la capacité d'adsorption peut être accrue. D'autre part, nous pouvons nous demander quelle serait l'influence d'une surface méthylée dans des matériaux mésoporeux permettant la diffusion du gaz malgré la présence de ces groupements plus encombrants que les hydroxyles.*

### III. APPROCHE THÉORIQUE

Souvenons-nous que les matériaux étudiés ont été synthétisés à l'origine pour une toute autre application que la capture du CO<sub>2</sub>. Ainsi, aucun travail n'a été fait pour optimiser son efficacité de capture et séparation. C'est pourquoi diverses synthèses ont été réalisées afin de voir l'influence de divers paramètres tels que la dimension des pores ou la méthylation de la surface.

En parallèle à ce travail, un modèle simplifié du système a été construit afin de tenter de prédire l'influence de ces paramètres sans réaliser une synthèse de 3 semaines. Plus de 300 simulations ont été menées pour comprendre l'influence de l'eau (à différentes teneurs :  $d=1$ ,  $d=0,5$ , film de 5 et 3 Å et absence d'eau  $d=0$ ) dans le captage et de la présence de méthyles à différentes concentrations. Ce travail en plus d'être la source d'une étude expérimentale des matériaux et de tentatives d'optimisation, présente un aspect théorique à but prédictif. Il faut garder à l'esprit qu'il s'agit d'un premier modèle et non pas de la reproduction exacte du système. Ce modèle mériterait d'être complexifié pour modéliser au mieux le matériau réel. Pour cela, un pore peut être creusé dans la surface, de taille ajustable afin de voir l'influence de la porosité ou bien la surface pourrait être rendue amorphe.

L'approche menée par dynamique moléculaire présente l'avantage d'apporter des informations temporelles en particulier sur la diffusion des espèces dans le système, information inaccessible par simulations Monte-Carlo.

### III.1. Surface de cristobalite hydroxylée

Dans un premier temps, ce sont des surfaces de cristobalite hydroxylées qui ont été étudiées afin d'être assimilées au matériau expérimental de référence S1. Elles ont été préalablement décrites dans le paragraphe I.2 du chapitre précédent. Bien qu'il s'agisse d'une silice cristalline, bien plus simple à modéliser qu'un matériau amorphe, la cristobalite possède une densité d'hydroxyles de surface proche des matériaux amorphes lorsqu'elle est coupée dans le plan (100) ( $5,08 \text{ OH.nm}^{-2}$ ).

### III.1.1. Adsorption des composés purs

Tout d'abord, les différents systèmes (teneurs en eau différentes) ont été mis en contact avec différentes quantités de gaz purs. Comme expliqué dans le chapitre Matériels & Méthodes, les isothermes sont obtenues à partir des profils de densité. La figure 63 montre 2 systèmes modélisés, on peut voir au milieu en rouge et jaune le réseau de silice, en rouge et blanc très dense à gauche et seulement en fine couche sur la silice à droite les molécules d'eau et enfin les molécules représentées par de gros atomes correspondent au gaz, à gauche en rouge et vert le  $\text{CO}_2$  et à droite en vert le  $\text{CH}_4$ .

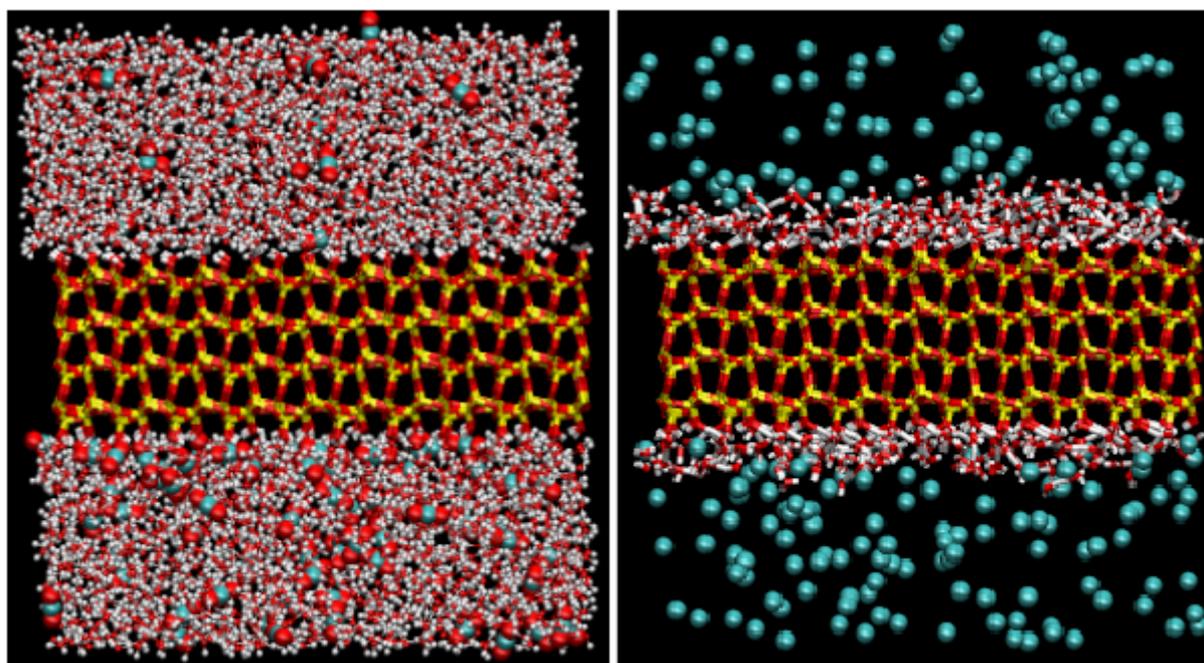


Figure 63: *Images de deux simulations après relaxation des systèmes.*  
 Gauche : Surface de cristobalite avec de l'eau de densité 1 et 100 molécules de  $\text{CO}_2$   
 Droite: Surface de cristobalite avec un film d'eau de 3 Å et 200 molécules de  $\text{CH}_4$

#### a) *Profils de densité*

A titre d'exemple, la figure 64, reproduit les profils de densité  $P(z)$  du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  purs sur une surface de cristobalite sèche d'une part et sur une surface mouillée avec de l'eau de densité  $0,5 \text{ g.cm}^{-3}$ . Sont représentées en rouge, le profil de densité du  $\text{CO}_2$ , en vert celui du  $\text{CH}_4$  et en bleu pour le système humide, celui de l'eau.

En ce qui concerne le système sec, le profil de densité des 2 espèces gazeuses présente un seul pic d'adsorption aux environs de 2 Å. Cependant, la couche de  $\text{CO}_2$  adsorbée est plus importante que celle de  $\text{CH}_4$ , présentant des maxima respectifs de 0,45 et 0,2. On constate également que la courbe rouge débute à une distance  $z$  plus faible que la courbe verte, cela signifie que le  $\text{CO}_2$  s'approche plus de la surface que le  $\text{CH}_4$ . Après ce premier pic, les courbes présentent un

plateau, assimilable à la phase dite « bulk », c'est-à-dire la phase non adsorbée. Il semblerait que les couches adsorbées soient réduites aux 5 premiers angströms au-delà de la surface de silice comme déjà expliqué dans le chapitre II. En intégrant ces pics, on constate que le nombre de molécules de CO<sub>2</sub> adsorbées (84) correspond à peu de chose à une monocouche de CO<sub>2</sub> dans le système étudié (95). Ainsi, le CO<sub>2</sub> présente une interaction suffisante avec la surface pour en tapisser la totalité. En revanche, le CH<sub>4</sub> ne recouvre qu'un tiers de la surface, seules 50 molécules sont adsorbées alors qu'il en faudrait 150 pour former une monocouche dense à température ambiante.

Pour le deuxième système avec la surface hydratée, les profils ont des allures différentes de celles observées sur la surface sèche. De plus, les courbes verte et rouge associées respectivement au CH<sub>4</sub> et au CO<sub>2</sub> sont elles-mêmes très différentes l'une de l'autre. En effet, le CO<sub>2</sub> présente un pic important aux environs de 2 Å alors qu'à cette distance celui du CH<sub>4</sub> est faible. De plus, le second pic situé vers 3 Å est toujours plus important pour le CO<sub>2</sub>, mais plus faible que celui à 2 Å, mais il est plus important pour le CH<sub>4</sub> que le premier. En revanche, les deux profils de densité de l'eau sont très similaires qu'il s'agisse du système en présence de CO<sub>2</sub> ou de celui en présence de CH<sub>4</sub> c'est pourquoi une seule courbe associée à l'eau est représentée en bleu sur l'encart de gauche. La courbe bleue présente un premier pic d'adsorption à 1,2 Å et un second plus petit vers 3 Å. C'est l'eau qui s'approche le plus de la surface et crée des couches de solvation. Elle semble empêcher le CH<sub>4</sub> de s'approcher de la surface alors que le CO<sub>2</sub> lui, peut diffuser à travers la première couche de solvation de l'eau. Ainsi, l'eau semble à première vue augmenter la sélectivité du matériau au CO<sub>2</sub>. Encore une fois, quelle que soit l'espèce, il semble que la majorité de l'adsorption se fasse avant 5 Å. Dans le cas de ce système,

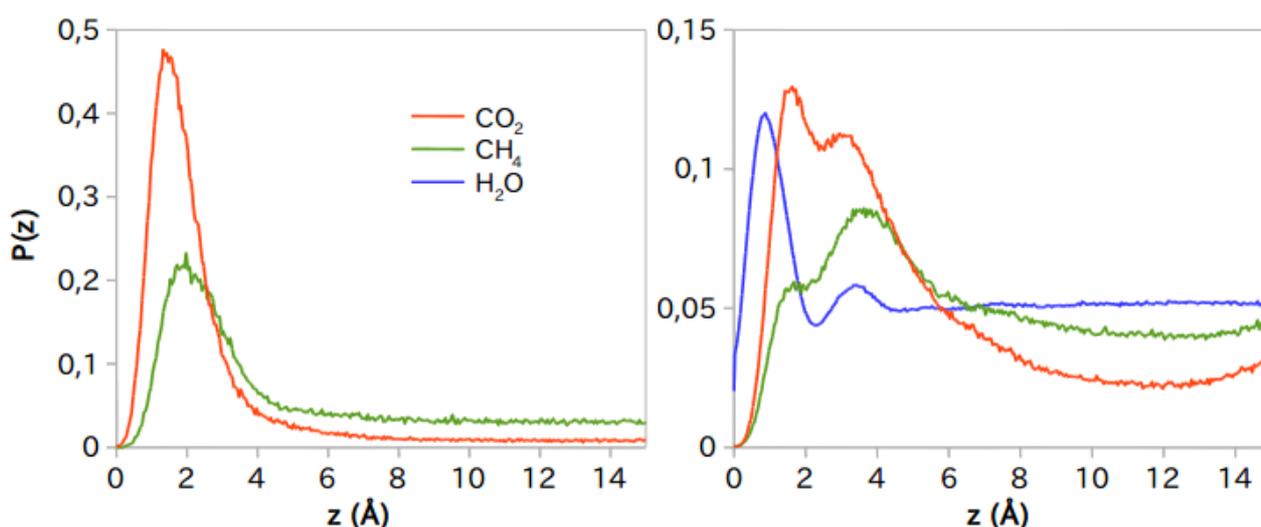


Figure 64: **Adsorption monocouche du CO<sub>2</sub> sur une surface de cristobalite sèche et adsorption préférentielle multicouche de l'eau pour les systèmes humides.**

*Profils de densité des gaz purs et de l'eau sur une surface de cristobalite.*

*A gauche: 100 molécules de gaz sur une surface hydroxylée sèche.*

*A droite: 200 molécules de gaz sur une surface hydroxylée avec de l'eau de densité 0,5 g.cm<sup>-3</sup>.*

l'intégration du premier pic du profil de densité de chaque espèce montre que seules 33 molécules de CO<sub>2</sub> sont présentes dans cette première couche soit le tiers d'une monocouche de CO<sub>2</sub>, et seulement 15 molécules de CH<sub>4</sub> soit 10 % d'une monocouche. En revanche, le pic très marqué sur le profil de densité de l'eau correspond à 270 molécules d'eau, ce qui est bien plus élevé qu'une simple monocouche (96 molécules). Ainsi, dans le cas où l'eau est présente, on constate clairement que l'eau s'adsorbe préférentiellement de façon multi-couche. Cette eau occupant la majeure partie des sites d'adsorption, le nombre de molécules de gaz s'approchant de la surface est alors considérablement réduit par rapport au système sec.

Si l'on compare le système en présence d'eau au système sec, on constate que l'eau a un influence très nette sur l'adsorption des gaz. Pour quantifier cette influence, nous devons calculer les quantités adsorbées pour déterminer les capacités d'adsorption ainsi que les sélectivités. Pour cela, nous avons estimé que la limite d'adsorption était de 5 Å. Cette limite est dépendante du système étudiée et déterminée à partir des profils de densité comme l'ont fait Khanniche et al. [78]. C'est pourquoi, dans le chapitre précédent, la méthodologie implique une intégration des profils de densité en deçà de 5 Å pour obtenir les quantités adsorbées. Notons que des vérifications ont été réalisées en intégrant à différentes distances z. Ces distances ont été choisie par rapport au profil de densité de l'eau et correspondent par ordre croissant au sommet du premier pic de l'eau, puis à sa base, au sommet du deuxième pic de l'eau et enfin à sa base.

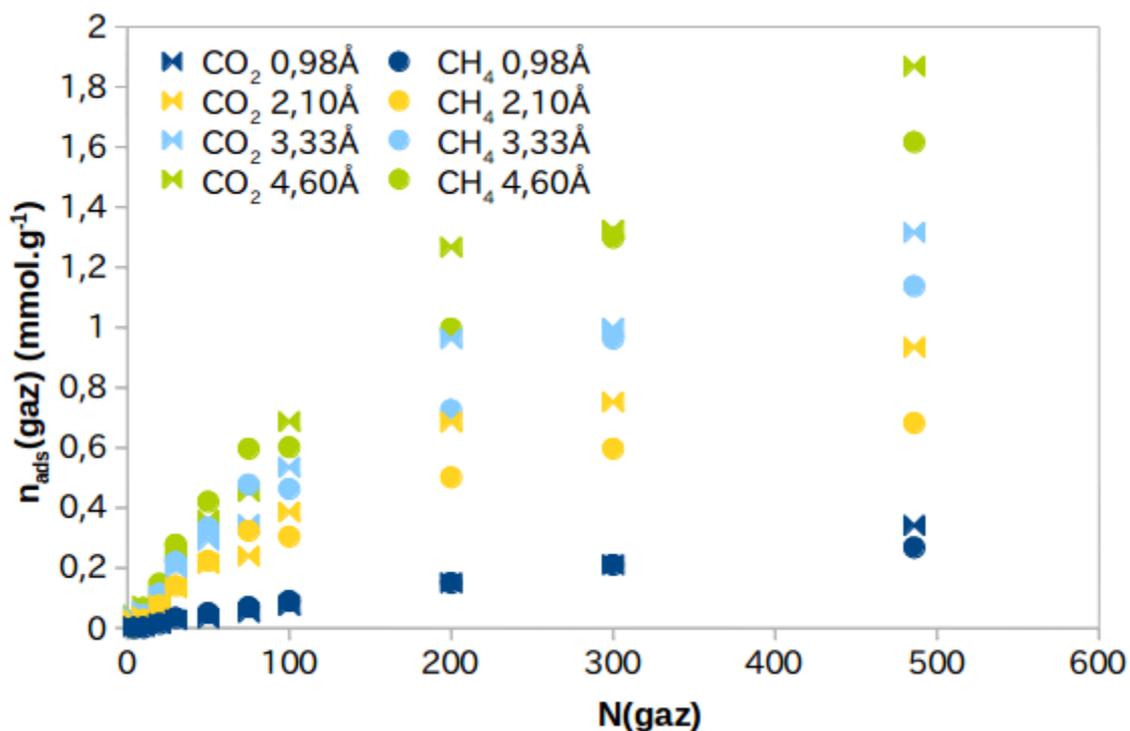


Figure 65: Absence d'influence du seuil d'intégration des profils de densité sur les tendances observées. Isothermes d'adsorption théoriques pour différentes épaisseurs d'adsorptions considérées.

La figure 65, montre un exemple de résultats d'isothermes obtenues pour les systèmes à 100 molécules de gaz. On constate que quelle que soit la distance d'intégration des profils de densité (et donc l'épaisseur estimée d'adsorption) l'ordre des courbes reste inchangé.

Seules les capacités sont affectées, gardons alors à l'esprit que ce modèle et son exploitation sont développés à titre prédictif pour une étude qualitative/comparative des conditions d'adsorption.

Cette limite d'intégration définie, on peut alors obtenir les isothermes d'adsorption comme expliqué dans la partie 2.

### b) Isothermes d'adsorption

La figure 66 montre les isothermes d'adsorption, résultant des profils de densité, du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> purs dans les différentes conditions d'humidité : d=1, d=0,5, films de 5 et 3 Å et enfin absence d'eau (noté d=0 sur les différentes figures). Les valeurs obtenues à partir des simulations sont représentées par des croix et traits pleins pour le CO<sub>2</sub> et des losanges et traits pointillés pour le CH<sub>4</sub>.

On constate sur cette figure, que quelque soit le système considéré (teneur en eau), pour un système donné, la quantité de CO<sub>2</sub> adsorbée est supérieure à celle du CH<sub>4</sub>. Cela met en évidence que la surface de la silice adsorbe préférentiellement le CO<sub>2</sub>. Sur ce premier point, le modèle réalisé est cohérent avec les résultats expérimentaux obtenus.

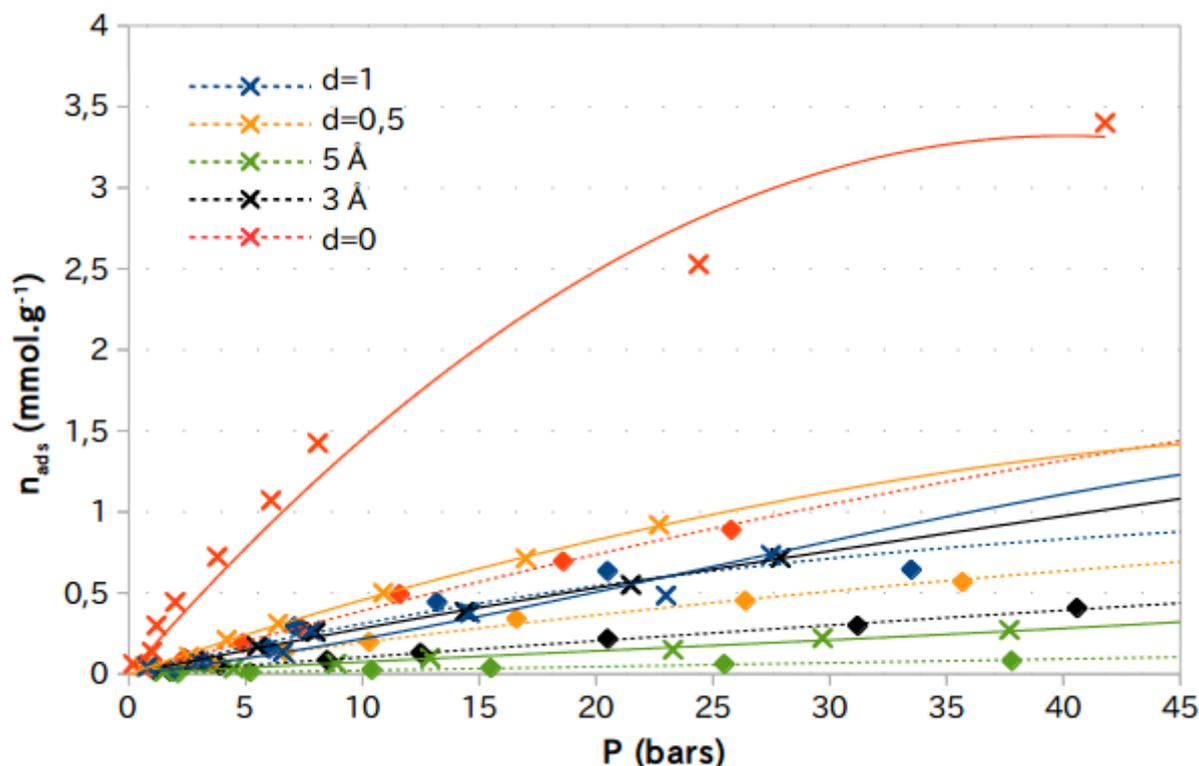


Figure 66: Adsorption préférentielle du CO<sub>2</sub>.

Isothermes d'adsorption théoriques du CO<sub>2</sub> pur (croix) et du CH<sub>4</sub> pur (losange) pour des systèmes à différentes teneurs en eau.

Les capacités d'adsorption calculées sont de l'ordre de quelques millimoles, ce qui est du même ordre que les données expérimentales. Plus précisément, on constate que c'est le système sec (courbe rouge) qui adsorbe le mieux avec plus de 3 mmol.g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> à 40 bar et le système avec un film de 5 Å adsorbe très peu avec tout juste 0,02 mmol.g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> à 40 bar. Les 3 autres systèmes présentent à peu près les mêmes capacités d'adsorption avec environ de 1 mmol.g<sup>-1</sup> de CO<sub>2</sub> à 40 bars. Notons que le système rempli d'eau (d=1) voit les isothermes du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> se croiser aux environs de 25 bars. Dans le cas de ce système, il est délicat de parler d'adsorption puisque la porosité n'est pas réellement accessible, la quantité de gaz adsorbée déterminée n'est pas liée aux interactions gaz-solide, mais plutôt au déplacement du gaz régi par l'encombrement dû aux molécules d'eau. C'est pourquoi la sélectivité des systèmes d=1 ne sera pas traitée dans la suite du manuscrit.

Cette tendance, non monotone, de l'augmentation de la capacité d'adsorption en fonction de la teneur en eau dans le système peut s'expliquer par la solubilité de l'espèce de gaz dans l'eau. Les affinités relatives de la surface de silice avec l'eau, le CO<sub>2</sub> et le CH<sub>4</sub> sont cruciales. En effet, l'eau est préférentiellement adsorbée à la surface de la silice (comme le montrent les profils de densité présentés sur la figure 64), occupant alors la plupart des sites d'adsorption. La figure 67 récapitule les densités de l'eau rencontrées dans les différents systèmes. A partir des profils de densité, nous avons clairement distingué 2 zones, une zone avant 5 Å, où l'on considère les espèces adsorbées à la surface de silice et où l'eau présente une organisation par strates et une zone après 5 Å, où les molécules ne sont plus (ou peu) soumises aux interactions avec la surface et sont libres de circuler aux gré des interactions des particules entre elles.

Ainsi, nous avons choisi de calculer 2 densités d'eau distinctes dans les systèmes, celle de l'eau adsorbée à la surface du matériau et celle de l'eau libre au-delà de 5 Å de la manière suivante :

$$d = \frac{N(H_2O)_V \cdot M(H_2O)}{V \cdot Na \cdot \rho(H_2O, l)}$$

avec  $N(H_2O)_V$  le nombre de molécules d'eau dans le volume considéré (avant ou après 5 Å),  $M(H_2O)$  la masse molaire de l'eau,  $V$  le volume considéré,  $Na$  le nombre d'Avogadro, et  $\rho(H_2O, l)$  la densité de l'eau liquide.

Les résultats suivants sont obtenus :

- le système dont la densité d'eau de la boîte était de l'ordre de 1 présente presque une densité de 2 pour l'eau adsorbée et de 1 pour l'eau libre. Soper est parvenu aux mêmes conclusions [124].
- le système dont la densité de la boîte de d'eau était de l'ordre de 0,5 donne une densité supérieure à 1 pour l'eau adsorbée et de 0,5 pour l'eau libre.

Ces deux observations permettent de confirmer que l'eau a une très grande affinité avec la silice.

- les films d'eau présentent seulement une densité d'eau adsorbée puisque ce sont les interactions avec la surface qui permet de conserver cette eau sous forme de film. On constate une densité non nulle mais très faible pour l'eau libre, cela provient de quelques molécules d'eau ne ressentant pas suffisamment les interactions avec la surface qui se sont dissociées du film et sont mobiles dans le volume de la boîte mimant la porosité.

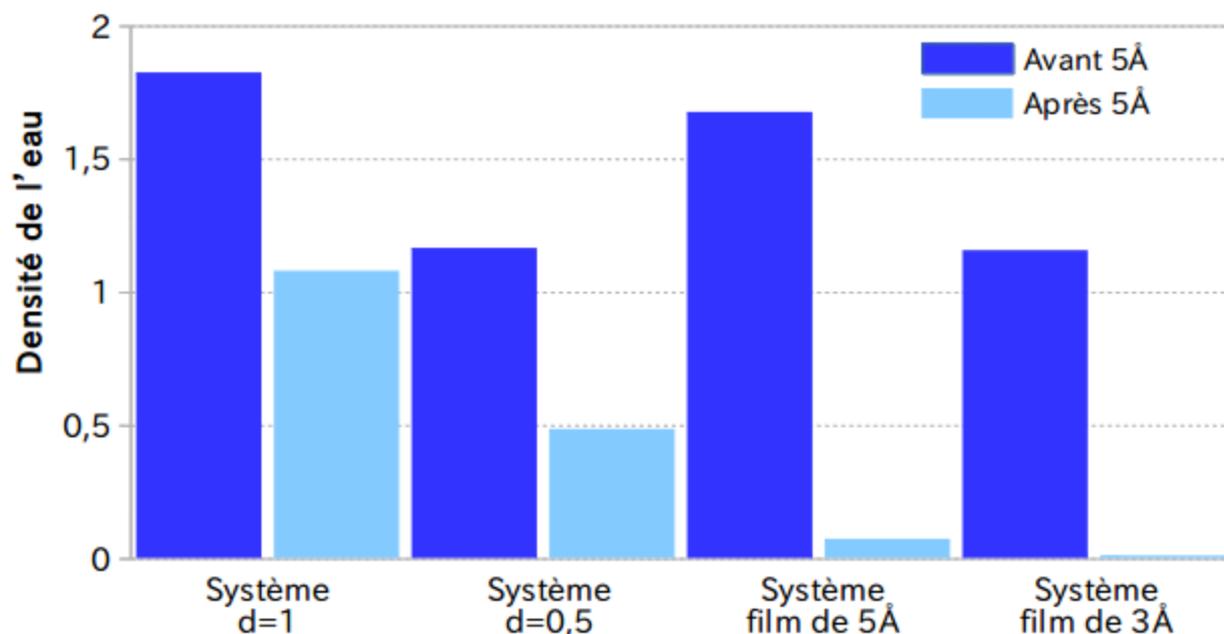


Figure 67: Eau très dense à la surface du matériau.

Diagramme des densités de l'eau après relaxation des systèmes. Distinctions entre l'eau adsorbée (avant 5 Å) et l'eau libre (après 5 Å).

Notons que pour le système d=1, les deux densités sont supérieures à 1 en raison de la réutilisation d'une boîte d'eau utilisée lors de précédents travaux dont nombre de molécules d'eau n'est pas exactement adapté à cette boîte de simulation.

Il est évident que plus l'eau adsorbée est dense, moins il y a d'espace disponible pour que les molécules de gaz diffusent dans ce volume. Ainsi, on s'attend à ce que les capacités d'adsorption évoluent en diminuant dans l'ordre suivant, surface sèche, film de 3 Å et  $\rho=0,5 \text{ g.cm}^{-3}$  (ne peuvent être départagés à partir de ce seul critère), film de 5 Å, et  $\rho=1 \text{ g.cm}^{-3}$ . Cependant l'ordre observé n'est pas celui là. La surface sèche présente bel et bien la meilleure capacité, l'ensemble des sites d'adsorption sont disponibles et il n'y a pas de difficulté de diffusion. Le système avec une masse volumique d'eau globale de  $1 \text{ g.cm}^{-3}$  se situe au milieu de façon quasiment indifférenciée des systèmes avec d=0,5 et le film de 3 Å. Ceci s'explique probablement par le fait que même si l'eau est très compacte à la surface, elle l'est aussi dans le volume, ainsi même s'il est difficile d'atteindre la surface et de trouver des sites d'adsorption, le gaz n'a pas

d'interactions plus stabilisantes dans le volume du pore lui aussi occupé par de l'eau dense. Ainsi, ayant le choix entre des interactions avec l'eau de toutes parts ou des interactions avec l'eau et la silice, il se rapproche de la silice pour laquelle il a une affinité. Les systèmes  $d=0,5$  et film de  $3 \text{ \AA}$  présentent quasiment la même densité d'eau en surface, il est alors cohérent qu'ils aient approximativement la même capacité d'adsorption. Pour finir, le film de  $5 \text{ \AA}$  se trouve en dernière position, l'eau en surface est très dense (plus de  $1,5 \text{ g.cm}^3$ ) mais contrairement au système  $d=1$ , le reste du volume est libre et permet au gaz d'être présent.

On peut conclure que les densités d'eau observées après relaxation des systèmes expliquent les capacités d'adsorption des systèmes simulés.

### c) Sélectivités

Les isothermes issus de la simulation de gaz purs peuvent donner, en première approximation, des informations sur la sélectivité des systèmes en faisant le rapport des quantités adsorbées. La figure 68 montre le rapport  $n_{\text{ads}}(\text{CO}_2)/n_{\text{ads}}(\text{CH}_4)$ , pour différentes teneurs en eau en fonction de la pression. Ce rapport est très similaire à la sélectivité de la surface de la silice bien que ce terme soit habituellement utilisé pour les mélanges gazeux. Il est probablement sous-estimé par rapport à une vraie sélectivité en raison de l'absence de compétitivité entre le  $\text{CO}_2$  et le  $\text{CH}_4$ . Le code couleur utilisé pour distinguer les systèmes en fonction de la teneur en eau est le même que précédemment. Même si les rapports calculés ne donnent pas une droite parfaite, on constate que les points oscillent autour d'une valeur moyenne qui a été représentée par une ligne horizontale pour une lecture plus simple des tendances observées d'un système à l'autre.

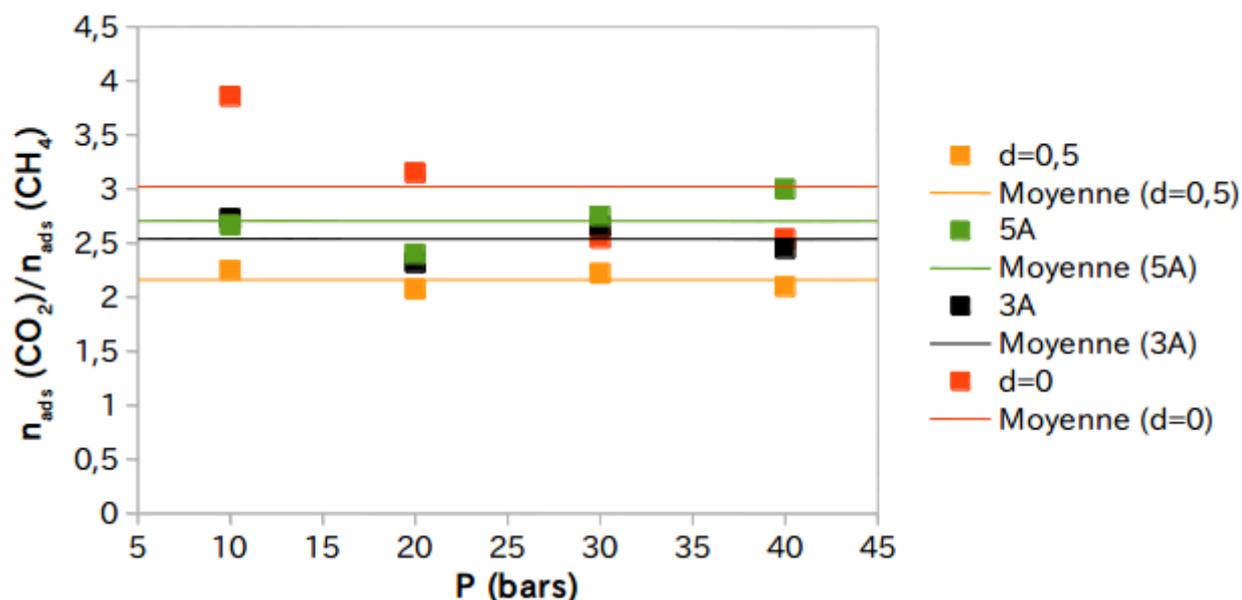


Figure 68: Matériaux sélectifs quelle que soit la teneur en eau et faible influence de la pression sur la sélectivité.

Rapports  $n_{\text{ads}}(\text{CO}_2)/n_{\text{ads}}(\text{CH}_4)$  en fonction de la pression pour des systèmes à différentes teneurs en eau.

Nous voyons que le rapport le plus élevé est donné en rouge (matériau sec) avant 25 bars et en vert (film de 5 Å) au-delà de 25 bar. A 10 bars, le matériau sec donne presque une sélectivité de 4, ce qui est très intéressant. Globalement, quel que soit le système et la pression cette sélectivité oscille entre 2 et 3,5. Le plus mauvais rapport est donné par le système de densité 0,5, mais le matériau reste sélectif avec une valeur d'environ 2,2 sur toute la gamme de pression.

Ainsi, le rapport optimal  $n_{\text{ads}}(\text{CO}_2)/n_{\text{ads}}(\text{CH}_4)$  est obtenu pour une surface de silice sèche ou humide avec un film d'eau selon la pression, alors que la meilleure capacité de stockage est obtenue pour un système sec. Le système avec le film de 5 Å présente en revanche la plus mauvaise capacité. Il est alors important soit de trouver un compromis avec une capacité de stockage et un rapport aussi bon que possible, soit de choisir un monolithe de silice sec ou légèrement humide selon les applications et objectifs recherchés.

#### *d) Comparaison expérience/théorie*

Expérimentalement, les tendances observées sont proches de ces conclusions. En effet, lors de l'étude de l'influence des conditions de purification et donc de la présence d'eau dans différentes teneurs, la conclusion était que, la meilleure capacité d'adsorption provenait d'un matériau chauffé à 80 °C et donc pas totalement déshydraté alors que les simulations disent que la capacité est optimale pour une surface sèche. Cela peut être dû à :

- l'effet de confinement qui n'est pas identique puisqu'il s'agit de la simulation d'un matériau lamellaire et non pas poreux et que par conséquent les surfaces spécifiques sont différentes. Nous avons environ  $700 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  expérimentalement et seulement  $50 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$  théoriquement.
- la quantité d'eau présente dans les films non représentative des résidus après séchage lors des mesures expérimentales. En effet, les films d'eau présentent une densité supérieure à 1, ce qui n'est probablement pas le cas expérimentalement après séchage même incomplet.

Il faudrait alors creuser un trou dans la surface, d'un diamètre représentatif du matériau expérimental afin d'affiner le modèle numérique et/ou faire des simulations avec des films l'eau moins dense à la surface du matériau.

Les grandeurs déterminées par le biais de la modélisation ne sont pas très éloignées de la réalité. en effet, le tableau 22 compare les capacités d'adsorption expérimentales et théoriques dans le cas de l'adsorption de gaz purs ainsi leur rapport. Expérimentalement, il s'agit du système chauffé à 80 °C sous vide primaire et pour la comparaison nous avons choisi le système théorique  $d=0$ , car les films présentent sans doute une densité en surface trop éloignée du comportement expérimental.

Système	(mmol.g <sup>-1</sup> )	Expérimental		Théorique	
		10 bars	35 bars	10 bars	35 bars
Exp : Chauffe	n <sub>ads</sub> (CO <sub>2</sub> )	2,8	4,2	1,6	3,1
80 °C + vide	n <sub>ads</sub> (CH <sub>4</sub> )	0,7	1,3	0,45	1,2
Th : d=0	n <sub>ads</sub> (CO <sub>2</sub> )/n <sub>ads</sub> (CH <sub>4</sub> )	4	3,2	3,8	2,5

Tableau 19: Comparaison des capacités d'adsorption expérimentales et théoriques des gaz purs.

Ces données montrent que l'ordre de grandeur des capacités et sélectivités est respecté. Gardons à l'esprit qu'il s'agit de la mise en place d'un modèle, qui nécessite d'être optimisé de différentes manières. Il serait intéressant d'utiliser un bloc de silice plus épais afin d'y creuser un trou de taille variable pour analyser l'effet de la porosité et augmenter la surface spécifique, de fabriquer une surface amorphe ou encore de réaliser des systèmes avec quelques molécules d'eau adsorbées pour se rapprocher des conditions expérimentales optimales.

### III.1.2. Adsorption des mélanges de gaz CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>

Afin de pouvoir discuter de la réelle sélectivité des matériaux, il est nécessaire de simuler l'adsorption de mélanges de gaz. La figure 69 montre les isothermes d'adsorption du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> dans un mélange 50:50 pour les mêmes systèmes que ceux étudiés dans le cas des gaz purs. La création des systèmes a été expliquée dans le chapitre précédent.

On constate sur cette figure, que quel que soit le système considéré, pour un système donné, la courbe d'adsorption du CO<sub>2</sub> est toujours supérieure à celle du CH<sub>4</sub>, comme dans le cas des gaz

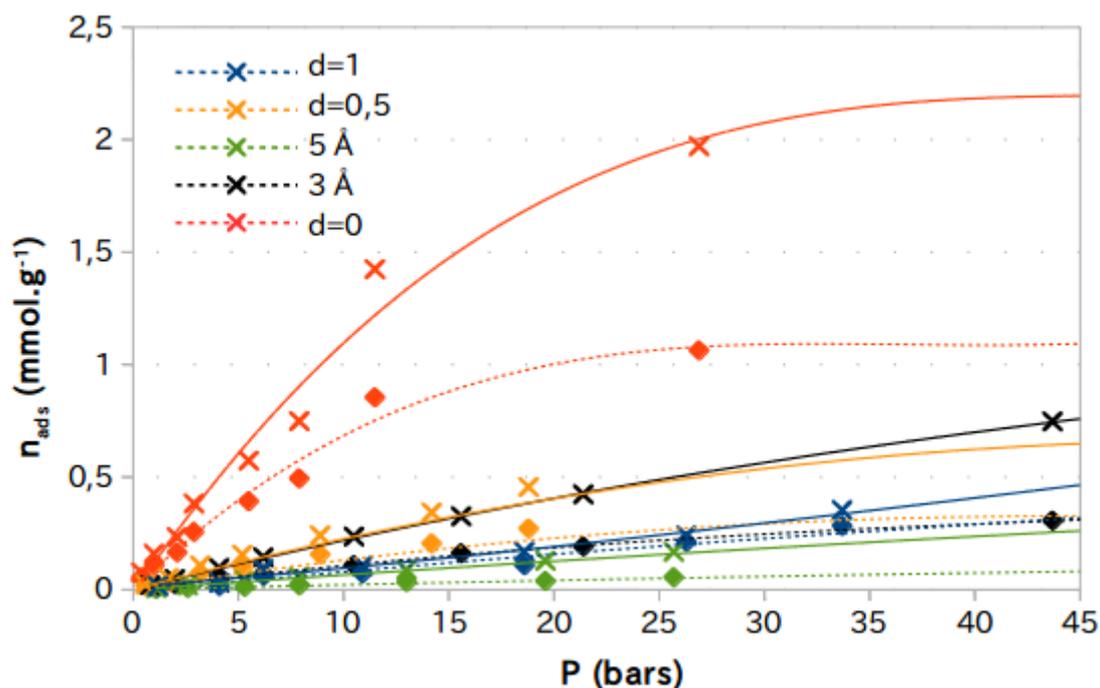


Figure 69: Adsorption préférentielle du CO<sub>2</sub> quelle que soit la teneur en eau. Isothermes d'adsorption théorique d'un mélange CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> à 50:50 pour les différents systèmes.

purs. La surface de silice adsorbe donc bel et bien préférentiellement le  $\text{CO}_2$  par rapport au  $\text{CH}_4$ . Les tendances sont les mêmes que précédemment. Les quantités adsorbées sont toujours de l'ordre de quelques millimoles (plus de  $2 \text{ mmol.g}^{-1}$  de  $\text{CO}_2$  pour le système sec au-delà de 25 bar).

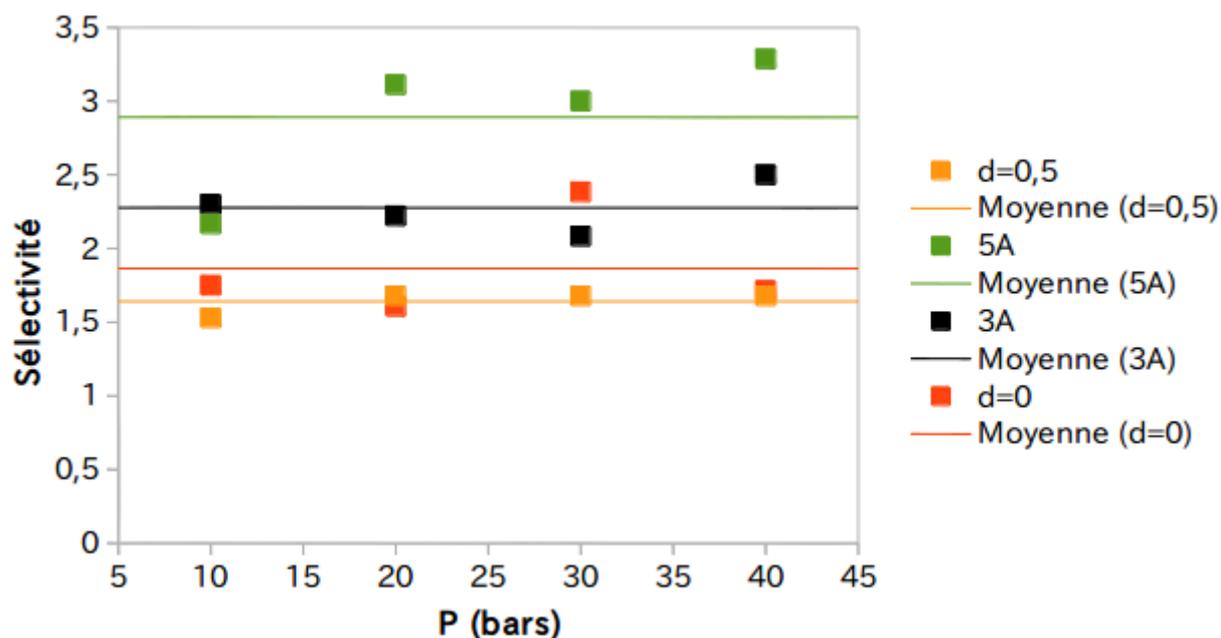


Figure 70: Sélectivité des différents systèmes soumis à un mélange de gaz 50:50.

Pour voir l'influence de la compétitivité des deux adsorptions, il faut comparer les rapports  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  calculés pour les purs aux sélectivités (ou facteur de sélectivité) des mélanges.

La figure 70 représente les sélectivités calculées pour les systèmes simulés avec différents teneurs en eau et soumis à un mélange gazeux  $\text{CO}_2/\text{CH}_4$  équimolaire. En comparant ces résultats à ceux étudiés dans la figure 68, on constate que le ratio est meilleur dans le cas des gaz purs. Contrairement à nos attentes, la compétitivité entre les 2 gaz n'augmente pas la sélectivité. On peut affirmer ici que le matériau modélisé est sélectif au  $\text{CO}_2$ . Il semble que ce soit la surface avec un film d'eau qui permette la meilleure séparation entre les deux gaz (2,9 avec le film de 5 Å et 2,3 avec le film de 3 Å). Cependant, ces systèmes sont peu performants en terme de quantité adsorbée. Le système sec est lui aussi sélectif avec une sélectivité de 1,9 en plus de sa bonne capacité d'adsorption.

Il semble dans le cas de ce matériau que capacité et sélectivité n'évoluent pas ensemble. Il faut alors trouver un compromis, ou bien choisir les conditions en fonction de l'application ; un système sec pour stocker, et un système avec un film d'eau pour séparer.

La figure 71 représente les sélectivités calculées pour chacun des systèmes modélisés. Elles sont regroupées au sein d'un même graphique en fonction de la composition du gaz. On constate que la sélectivité est réellement abaissée dans le cas du mélange 25:75, seul le système sec reste sélectif au CO<sub>2</sub> pour un mélange de gaz minoritaire en CO<sub>2</sub>. Expérimentalement, nous avons observé que les monolithes de silice S1 sont sélectifs sur presque toute la gamme de composition, c'est donc encore une fois le système sec qui représente le mieux les résultats expérimentaux. Le graphique associé au mélange 75:25 montre que pour séparer un gaz fortement chargé en CO<sub>2</sub>, il est intéressant de travailler à des pressions supérieures à 5 bars puisque la sélectivité augmente significativement avec des valeurs dépassant 40 pour le système avec un film de 5 Å.

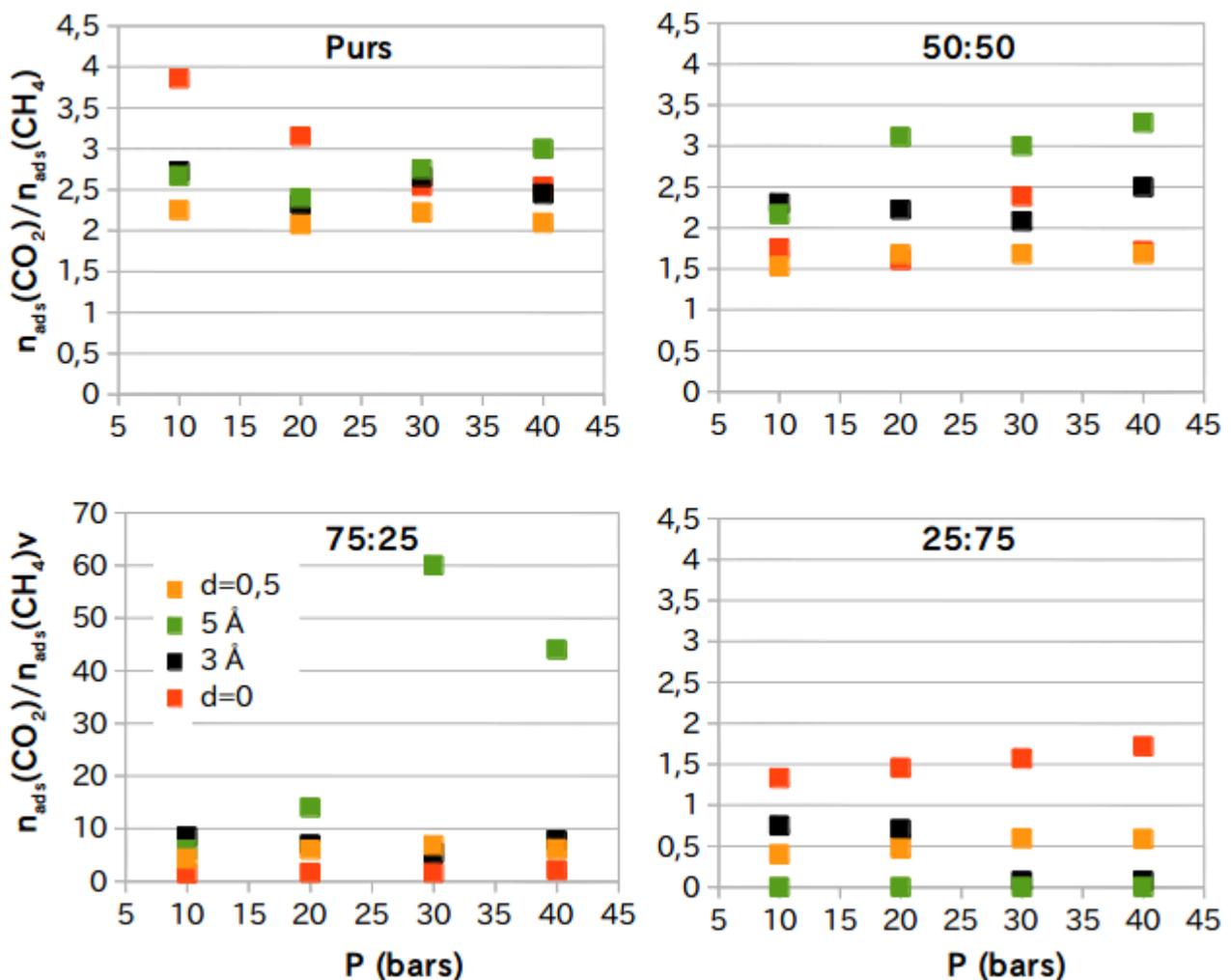


Figure 71: Adsorption préférentielle du CO<sub>2</sub> sur la surface sèche, quelle que soit la composition du mélange gazeux.

Sélectivités des différents mélanges de gaz et des purs en fonction de la pression pour les différents systèmes et différentes compositions.

En comparant les résultats expérimentaux et théoriques dans le tableau 22, on voit que les capacités déterminées numériquement à l'aide du modèle sont toujours sous-estimées. Les tendances sont à peu près respectées pour le CO<sub>2</sub>, cependant l'adsorption CH<sub>4</sub> est expérimentalement peu impacté par la pression ou par la composition du mélange gazeux (figure 54 page 116) alors qu'elle l'est avec le modèle. Ceci peut s'expliquer par l'absence totale d'eau dans le système modélisé ou par la porosité non réaliste (matériau lamellaire avec un espace interlamellaire de 35 nm).

n <sub>ads</sub>	10 bars				17 bars				28 bars			
	CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>		CO <sub>2</sub>		CH <sub>4</sub>	
	Exp	Th										
75:25	2	1,5	0,7	1	3,6	2,2	0,3	1,4	4,4	2,8	0,5	1,7
50:50	1,7	1,1	0,6	0,7	2,5	1,7	0,6	0,8	3	2,1	0,8	1,1
25:75	1,4	0,8	0,4	0,6	1,9	1,5	0,5	1	2,1	2,2	0,9	1,3

Tableau 20: Comparaison des capacités d'adsorption expérimentales et théoriques (surface sèche) des gaz purs.

### III.2. Surface de cristobalite partiellement méthylée

Ayant observé expérimentalement que l'eau joue un rôle crucial dans l'adsorption des espèces gazeuses, nous avons cherché à rendre la surface plus ou moins hydrophobe. D'autres ont étudiés l'influence de l'incorporation de groupements méthyles sur une surface de silice, mais jamais l'adsorption du CO<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> en présence d'eau [78,125].

#### III.2.1. Étude comparative entre surface méthylée et hydroxylée

Dans cette partie, l'effet de la méthylation a été étudié uniquement sur les systèmes avec un mélange de gaz équimolaire (50:50). La surface étudiée a été méthylée à 50 % de façon ordonnée, c'est-à-dire qu'un hydroxyle sur deux a été remplacé par un groupement -CH<sub>3</sub>, comme expliqué dans la partie 2. La figure 72 représente les isothermes d'adsorption du CO<sub>2</sub> obtenues sur ces systèmes (en trait plein) et à titre de comparaison, les isothermes associées au matériau totalement hydroxylée ont été rajoutées. On constate que pour une teneur en eau considérée, la courbe en trait plein est systématiquement au-dessus de la courbe en pointillés. Ainsi, la capacité d'adsorption du matériau méthylé est meilleure. Le système sec en particulier devient intéressant pour la capture du CO<sub>2</sub> avec une capacité de 2,7 mmol.g<sup>-1</sup> à 40 bars pour un mélange équimolaire contre 1,5 mmol.g<sup>-1</sup> pour la surface méthylée. Aux plus faibles pressions (10 bars), le matériau voit sa capacité d'adsorption doubler en passant de 0,5 à 1 mmol.g<sup>-1</sup>. Dans le cas de ce système, les méthyles initialement ajoutés pour jouer un rôle sur l'organisation de l'eau de surface, n'ont aucune influence sur l'eau puisqu'il n'y en pas, mais présentent malgré tout un intérêt. Ces groupements doivent servir de sites préférentiels d'adsorption. Les quatre

autres systèmes présentent également une nette augmentation de la capacité d'adsorption, en particulier  $d=1$  et le film de 5 Å qui doublent la quantité adsorbée sur quasiment toute la gamme de pression.

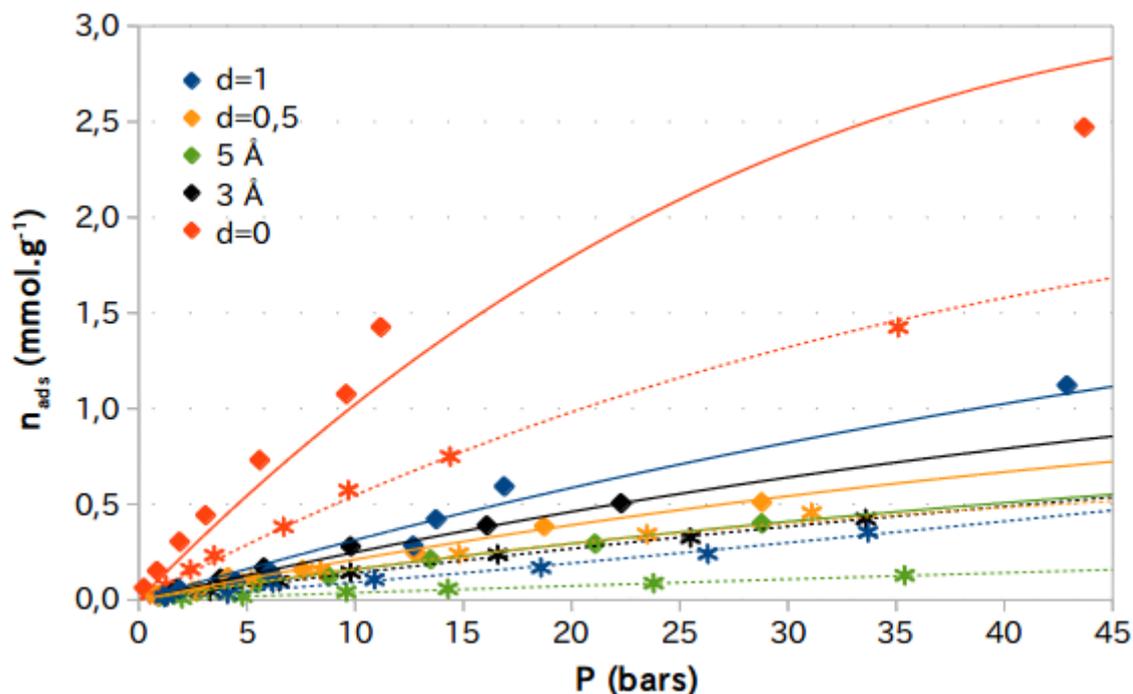


Figure 72: **Capacité d'adsorption accrue par l'incorporation de méthyles de surface.** Isothermes d'adsorption théoriques de CO<sub>2</sub> dans les systèmes hydroxylés (trait pointillé) et méthylés à 50% de façon ordonnée (trait plein).

Sur la simple comparaison des quantités adsorbées, il semble à priori très intéressant de fabriquer des matériaux méthylés pour capturer le CO<sub>2</sub>. Cependant, cela reste-t-il vrai pour séparer le CO<sub>2</sub> du CH<sub>4</sub>? Autrement dit, la méthylation de surface augmente-t-elle la sélectivité du matériau ?

Pour répondre à cette question, la figure Erreur : source de la référence non trouvée représente les sélectivités des systèmes méthylés pour les 5 teneurs en eau. Chaque système présente une sélectivité comprise entre 1 et 1,6, ainsi les systèmes restent légèrement sélectifs, mais on observe une diminution considérable de la faculté du matériau à séparer le CO<sub>2</sub> du CH<sub>4</sub> dans un mélange gazeux par rapport aux résultats de la figure 70. En effet, les valeurs moyennes de sélectivités pour les systèmes méthylés et hydroxylés ainsi que les pourcentages de perte de sélectivité liés à l'incorporation des méthyles sont représentées dans le tableau 22. On remarque que ce sont surtout les systèmes avec les films d'eau qui perdent en sélectivité. C'était initialement eux les plus sélectifs, après méthylation, ils ne le sont presque plus. Ceci peut encore une fois peut-être s'expliquer par le biais des densités d'eau de surface et dans le volume.

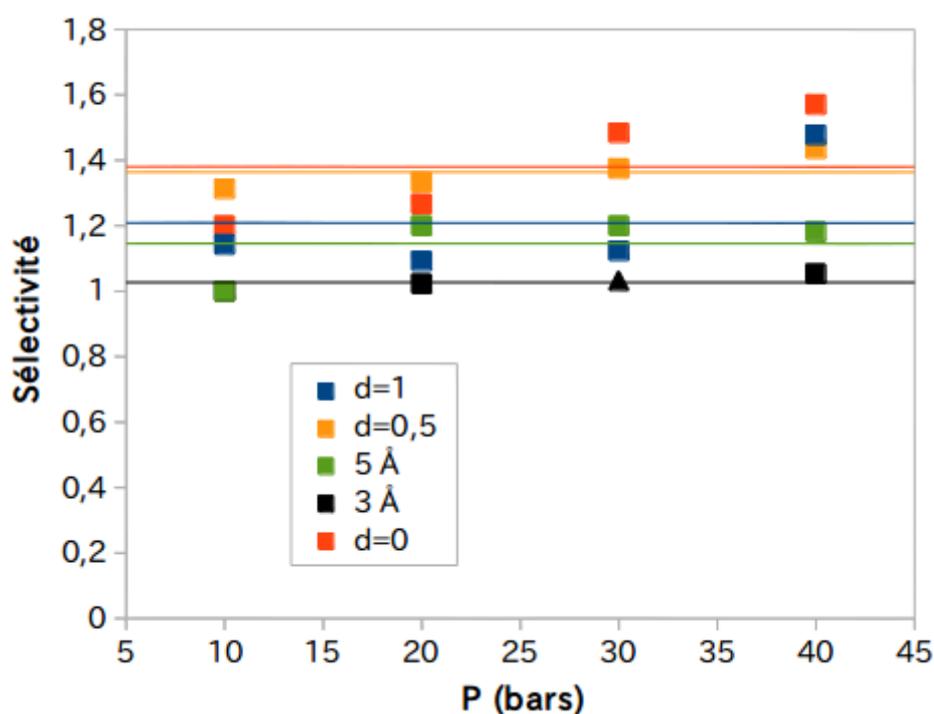


Figure 73: *Perte de sélectivité des systèmes méthylés.*  
Sélectivité des différents systèmes soumis à un mélange de gaz 50:50 avec une surface méthylée à 50 %.

Système	d=0,5	5 Å	3 Å	d=0
Surface hydroxylée	1,4	1,15	1	1,4
Surface méthylée	1,7	2,9	2,3	1,8
Perte de sélectivité	18 %	60 %	56 %	22 %

Tableau 21: *Comparaison des sélectivités en fonction de la nature de la surface, pour les différents teneurs en eau.*

Les densités d'eau obtenues sur ces systèmes méthylés à 50 % sont représentées dans la figure 74. On constate que l'eau en surface (avant 5 Å) est bien moins dense que dans les systèmes non méthylés comme résumé dans le tableau 22. Cela est probablement en partie responsable de la perte de sélectivité puisque le CH<sub>4</sub> non soluble dans l'eau est alors moins gêné par les interactions avec les molécules d'eau pour atteindre la surface.

	d=1	d=0,5	5 Å	3 Å
Surface hydroxylée	1,8	1,1	1,7	1,2
Surface méthylées	1,5	0,8	1,1	0,8

Tableau 22: *Comparaison des densités d'eau dans la couche adsorbée entre les systèmes hydroxylés et méthylés à 50 % (ordonnés).*

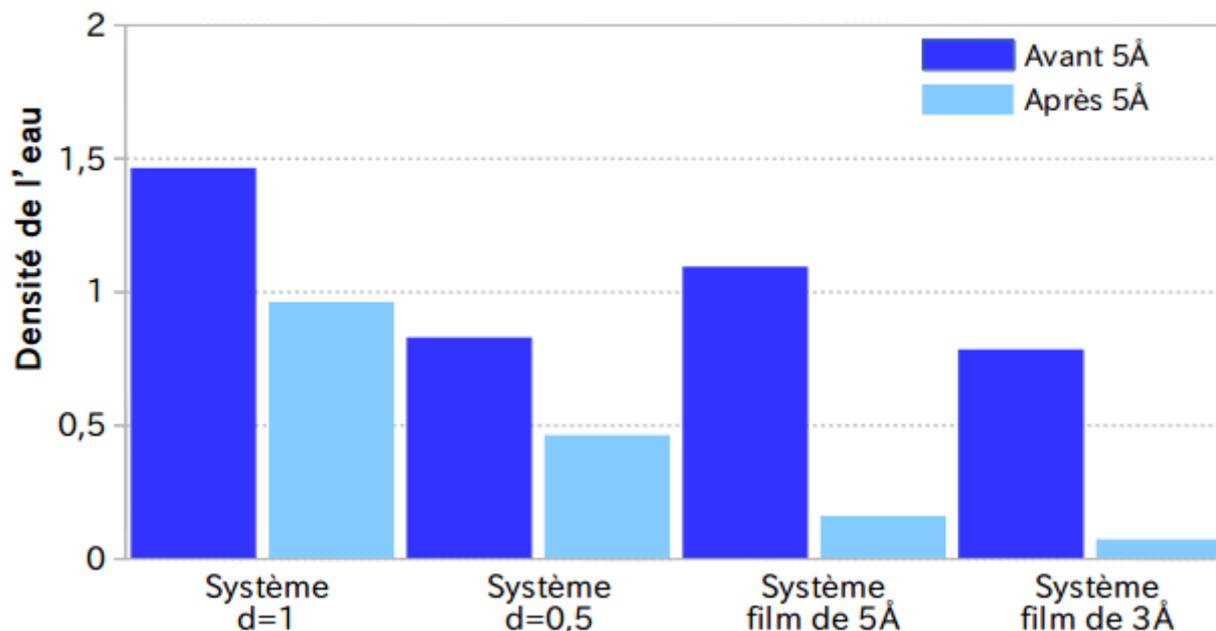


Figure 74: **Diminution de la densité de l'eau adsorbée due à l'incorporation de méthyles.**  
 Diagramme des densités de l'eau après relaxation des systèmes méthylés à 50% de façon ordonnée.  
 Distinctions entre l'eau adsorbée (avant 5 Å) et l'eau libre (après 5 Å).

Afin d'augmenter la capacité sans perdre en sélectivité, un compromis peut être intéressant. Peut-être que l'incorporation d'un faible pourcentage de groupement méthyles peut permettre d'atteindre cet objectif. C'est pourquoi, une étude de l'influence du taux de méthylation a été réalisée.

### III.2.2. Étude de l'influence du taux de méthylation

Comme nous avons constaté que la méthylation induit une perte de sélectivité, mais une augmentation de la capacité d'adsorption, nous avons tenté de voir l'effet du taux de méthylation pour les systèmes présentant précédemment le meilleur gain de sélectivité, le système avec un film d'eau de 5 Å (figure 75). Pour cela, des surfaces où 20 %, 50 % et 70 % des hydroxyles ont été substitués aléatoirement par des méthyles ont été construites et des simulations d'adsorption de mélanges 50:50 ont été mises en place.

La figure 75 répertorie le nombre de moles de CO<sub>2</sub> adsorbées pour différentes pressions et pour chacun des taux de méthylation étudiés. Les ronds oranges servent de référence et correspondent aux résultats obtenus dans les cas de la surface totalement hydroxylée. Cette figure présente peu de points pour les systèmes méthylés de façon aléatoire, initialement 4 systèmes de chaque ont été modélisés avec 50, 100, 200 et 486 molécules de gaz, cependant lors du calcul des pressions il s'est avéré que seul 2 simulations restent valables dans la gamme de pression d'étude (molécules à l'état gazeux). Il est difficile sur 2 points d'obtenir une réelle tendance, mais on

observe globalement qu'il y a peu de différence entre les différents taux de méthylation. En revanche, cette fois encore, les capacités sont systématiquement supérieures à celles du système hydroxylé.

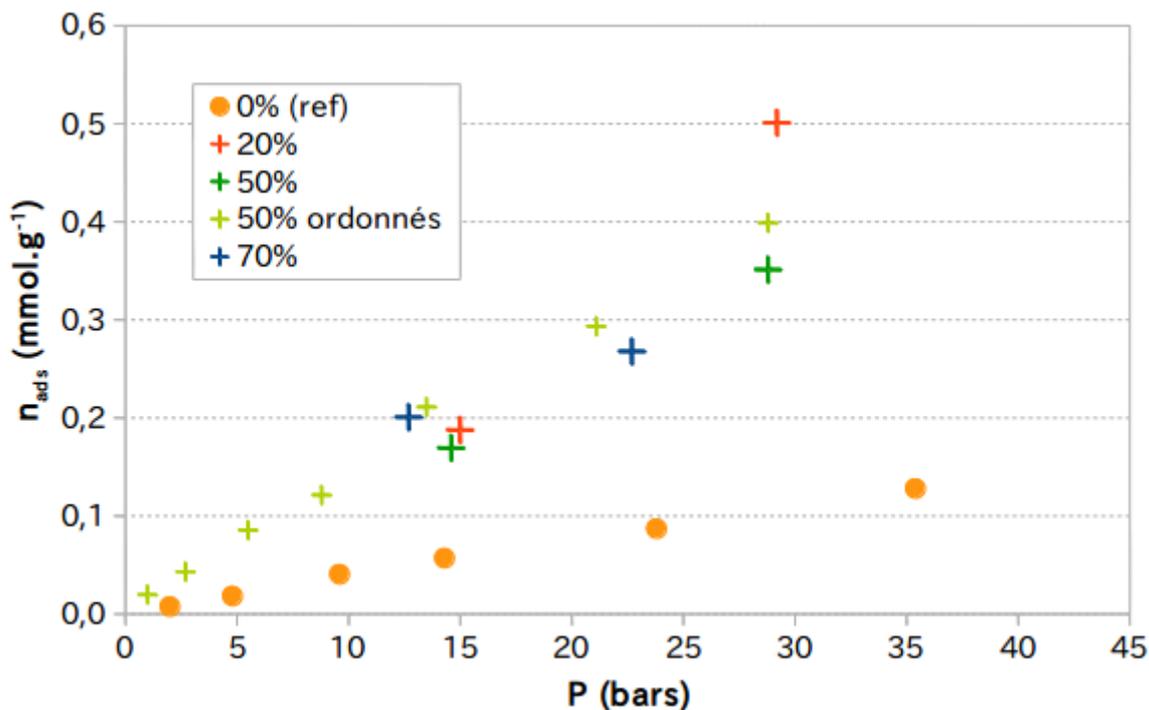


Figure 75: **Faible influence du taux de méthylation sur la capacité d'adsorption.**

Quantités de  $\text{CO}_2$  adsorbées pour des mélanges 50:50 en fonction du type de surface pour un système avec un film d'eau de 5 Å.

Nous avons tenté d'expliquer la perte de sélectivité de façon plus précise à l'aide des profils de densité visibles sur la figure 76. Sont représentés d'une part en rouge les profils de densité du  $\text{CO}_2$ , en vert ceux du  $\text{CH}_4$  et en bleu ceux de l'eau ( $d=0$ ) et d'autre part en trait fin les profils de densités associés à une surface méthylée à 50 % (désordonnées), en trait épais à une surface méthylée à 20 % (désordonnées) et en trait pointillé à une surface non méthylée pour pouvoir comparer. On constate clairement que les courbes vertes sont très différentes selon le type de surface, en effet, la courbe verte pointillée présente un premier pic à 1,3 Å et un deuxième plus petit à 2,7 Å alors que les deux autres courbes vertes présentent un unique pic, bien plus grand à 2,7 Å. Cela signifie que la surface hydroxylée permet au  $\text{CH}_4$  de s'approcher plus mais, en faible quantité, l'incorporation des groupements méthyles éloigne le  $\text{CH}_4$  de la surface, mais lui permet tout de même de diffuser dans la zone d'adsorption en plus grande quantité, ainsi la quantité de  $\text{CH}_4$  adsorbée croît considérablement. Les profils du  $\text{CO}_2$  eux aussi sont légèrement différents. Les courbes rouges présentent toutes deux pics, un à 1,4 Å et l'autre à 2,7 Å. On constate que sur les courbes en trait continu le deuxième pic d'autant plus important que la quantité de méthyle augmente. Cela augmente alors la quantité de  $\text{CO}_2$  adsorbée.

Ces deux observations s'expliquent soit directement par les interactions entre les gaz et les groupements méthyles soit par la stratification de l'eau modifiée par ces groupements. En effet, les courbes bleues montrent une différence de densité au niveau du premier pic situé à 1,2 Å. Plus la surface est méthylée, moins il y a d'eau dans cette première couche. L'eau adsorbée étant moins dense, le gaz peut alors plus diffuser jusqu'à la surface, en particulier le CH<sub>4</sub> qui n'est pas soluble dans l'eau. C'est pourquoi on observe une augmentation de la capacité d'adsorption des deux gaz, mais encore plus du CH<sub>4</sub>. Le tableau 23 présente le nombre de molécules d'eau présentes à moins de 2,4 Å (premier pic), une substitution de 50 % des hydroxyles par des groupements méthyles divise presque par deux le nombre de molécules d'eau contenue dans la première couche d'eau. Cependant, nous avons vu précédemment, lors de l'étude de la méthylation ordonnée, que l'eau adsorbée reste tout de même très dense en surface (figure 74).

Taux de méthylation	0 %	20 %	50 %
Nombre de molécules d'eau	300	270	175

Tableau 23: Nombre de molécules d'eau dans la première couche adsorbée.

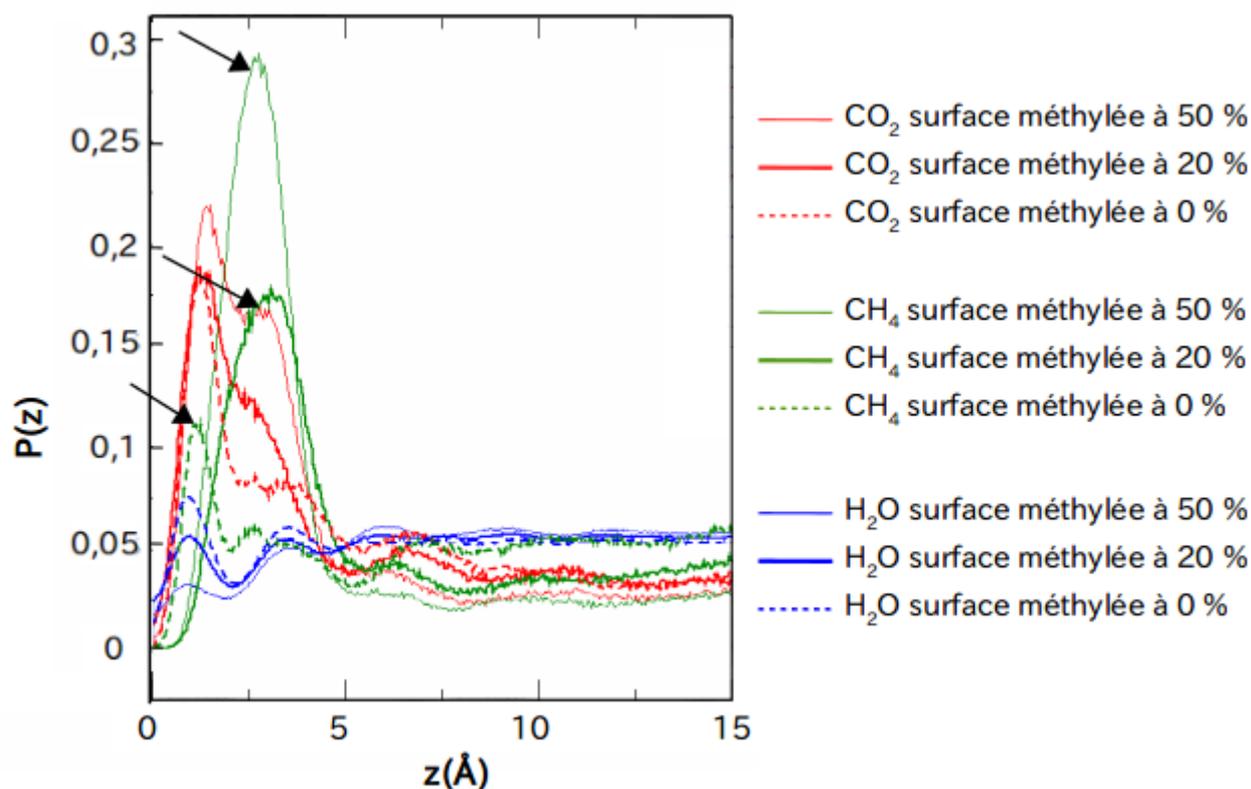


Figure 76: **Modification des profils de densité en fonction du caractère hydrophobe/hydrophile de la surface.** Profils de densité des mélanges de gaz CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> 50:50 avec  $d=1$  et 200 molécules de gaz et une surface de silice méthylée à 50, 20 ou 0 %.

En conclusion, la méthylation permet un gain de capacité, mais une perte de la sélectivité. Encore une fois, ces deux paramètres évoluent de façon opposée. Ajouter des méthyles à la surface des matériaux de silice pour la rendre plus hydrophobe peut être intéressant dans le cas où la capture du CO<sub>2</sub> n'a pas besoin d'être sélectif.

Conclusion générale

&

Perspectives

L'objectif de ce travail était d'étudier par des approches expérimentale et théorique les potentialités de matériaux à base de silice amorphe pour la capture du CO<sub>2</sub> et la séparation CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Ces matériaux sont synthétisés au laboratoire depuis une dizaine d'années et se présentent sous la forme de monolithes de formes variées. L'approche expérimentale avait pour but une connaissance fine de la structure du matériau ainsi que l'évaluation des capacités et sélectivités de ces matériaux vis-à-vis de l'adsorption du CO<sub>2</sub> et du méthane. L'étude de l'influence de la modification de diverses caractéristiques de ces matériaux telles que la taille de pore ou la fonctionnalisation de la surface sur les propriétés d'adsorption a été abordée. En parallèle, une approche théorique de simulations moléculaires devait permettre de mettre en place un système modèle simple et de l'optimiser afin de prédire l'influence de certains paramètres afin d'orienter les synthèses.

L'étude bibliographique sur l'adsorption de gaz, en particulier de CO<sub>2</sub> fait apparaître que l'efficacité des matériaux dépend de nombreux paramètres et est dépendante de la nature du système. La présence d'eau semble avoir un effet plutôt défavorable sur l'adsorption dans un matériau de nature hydrophile mais être favorable à l'adsorption de CO<sub>2</sub> dans un adsorbant hydrophobe. Cette observation a donné une première piste d'étude quant à l'influence du caractère hydrophobe/hydrophile de la surface en introduisant des groupements méthyles à la surface du matériau. Il s'avère également que la taille des pores est un autre paramètre clé.

Dans notre cas, nous avons réussi à préparer par une méthode simple et économique, des matériaux de porosité variée même si nous avons constaté une certaine hétérogénéité de ces derniers, liée vraisemblablement à des conditions de synthèse pas suffisamment contrôlées (température, hygrométrie, pureté du précurseur,...).

En ce qui concerne la modélisation d'un système simplifié, les études publiées s'intéressent généralement à l'adsorption de gaz dans des matériaux cristallins comme les zéolithes ou les MOFs. Ces études sont souvent réalisées par le biais de simulations Monte-Carlo. Nous avons pris le parti de réaliser la mise au point du modèle et l'étude de l'adsorption par dynamique moléculaire. La dynamique moléculaire présente l'avantage d'apporter des informations temporelles comme la diffusion des espèces. Cependant, l'exploitation de telles données n'a pu être menée à son terme faute de temps.

La première étape visant à caractériser au mieux ces matériaux amorphes a permis d'obtenir un grand nombre d'informations grâce à une des techniques complémentaires.

- L'étude DRIFT a permis de démontrer que les processus d'hydrolyse et de polymérisation avaient bien eu lieu lors de la synthèse sol-gel mais n'étaient pas

complets, que ce soit à partir de précurseur TMOS seul ou de mélange avec MeTrMOS. La présence d'hydroxyles de surface a également été démontrée et est cohérente avec la densité déterminée par Zhuravlev pour les silices amorphes [116].

- Les analyses porosimétriques des silices de référence ont montré que ces matériaux présentent une grande surface spécifique comprise entre 600 et 800 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (en fonction des lots de synthèse) ainsi qu'une porosité hétérogène présentant un caractère à la fois microporeux et mésoporeux.
- Une étude par spectroscopie proche infra-rouge a permis d'étudier finement les interactions de l'eau avec la surface de la silice et de quantifier deux types d'eau : une eau liée à la surface et une eau « libre » à l'intérieur des pores. Le processus de réhydratation a lui aussi été étudié et a montré qu'il obéissait à une cinétique plutôt lente.
- La microscopie de fluorescence a apporté des informations sur l'accessibilité de la porosité des matériaux S<sub>1</sub>. Les résultats FRAP montrent que la fluorescéine diffuse librement à l'intérieur des monolithes.

L'étude de l'adsorption de gaz (CO<sub>2</sub> et méthane) dans ces matériaux a mis en évidence le rôle crucial de l'eau, cet aspect sera par la suite étudié par le biais des simulations de dynamique moléculaire. Nos résultats semblent indiquer qu'une quantité d'eau résiduelle (chauffage à 80 °C sous vide des matériaux) permet une adsorption optimale du CO<sub>2</sub>. Les capacités d'adsorption (2,8 mmol.g<sup>-1</sup> à 10 bar et 300 K soit 12,3 % en masse) sont intéressantes sans atteindre les valeurs les plus élevées relevées dans la littérature. Par contre, ce matériau est sélectif au CO<sub>2</sub> par rapport au CH<sub>4</sub>, et ce, sur presque la totalité de la gamme de composition de mélange de gaz CO<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>, ce résultat est particulièrement intéressant et original par rapport aux données déjà publiées.

D'autre part, des matériaux à caractère mésoporeux plus marqués ont été conçus en modifiant le pH de la synthèse. En effet, en milieu basique, l'hydrolyse est plus lente que la condensation ainsi le gel formé est moins dense et présente des diamètres de pores plus importants. Ces matériaux présentent en effet des pores plus larges et une surface spécifique un peu plus faible que le matériau S<sub>1</sub>. Les isothermes d'adsorption des gaz purs révèlent une capacité d'adsorption accrue, probablement en raison de la meilleure diffusion du gaz, mais également une diminution de la sélectivité.

Afin de voir l'influence de la nature de la surface, des monolithes de silices ont été synthétisés à l'aide d'un autre précurseur présentant des groupements méthyles. Ces groupements méthyles sont alors présents à la surface du matériau, lui conférant un caractère plus hydrophobe. Les caractérisations ont montré que le matériau final possède effectivement ces groupements méthyles (différents de ceux issus de l'hydrolyse incomplète du précurseur) et que la surface spécifique accessible est beaucoup plus faible. L'analyse porosimétrique au diazote révèle un

matériau quasiment non poreux (surface spécifique de  $50 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) alors que celle réalisée au  $\text{CO}_2$  atteste d'une surface spécifique de  $225 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les groupements méthyles semblent encombrer la porosité ce qui pourrait limiter la diffusion des gaz. Ceci apparaît cohérent avec les isothermes d'adsorption qui montrent une nette diminution de la capacité d'adsorption du  $\text{CO}_2$  et du  $\text{CH}_4$  dans ces matériaux modifiés ( $1,9 \text{ mmol} \cdot \text{g}^{-1}$  pour le  $\text{CO}_2$  à 10 bars soit 2 fois que le matériau S1).

Enfin, l'approche théorique a permis l'étude de l'adsorption de  $\text{CO}_2$ , de  $\text{CH}_4$  et de mélanges  $\text{CO}_2:\text{CH}_4$  sur une surface de cristobalite avec une densité d'hydroxyles proche de celle des silices amorphes. La modélisation des systèmes secs retranscrit assez bien les résultats expérimentaux, tant au niveau des capacités d'adsorption que de la sélectivité.

Nous avons également tenté d'étudier l'influence de l'eau en modélisant divers systèmes, sec, avec des films d'eau dense ou des densité d'eau de 0,5 ou 1. Il en ressort pour l'ensemble de ces systèmes que l'eau entraîne une perte de capacité du fait de la compétition avec l'eau au niveau des sites d'adsorption. Cependant, les systèmes modélisés ne sont pas suffisamment réalistes par rapport aux données expérimentales ( $0,17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  d'eau dans les matériaux S<sub>1</sub>). Dans un second temps, des modélisations avec des groupements méthyles ont été réalisées. Les résultats obtenus indiquent une augmentation de la capacité d'adsorption, contrairement aux observations expérimentales. Cela ne remet pas en cause le champ de force utilisé, mais montre que le système est encore trop simple et nécessite d'être affiné. En effet, le système modélisé est lamellaire et présente un espace interlamellaire de  $35 \text{ \AA}$ , contrairement aux matériaux réels où la porosité est plus complexe. Ainsi, le modèle ne permet pas de simuler l'encombrement relatif aux groupements méthyles. La poursuite de cette étude nécessiterait de compléxifier le modèle, par exemple en creusant un trou de taille variable pour voir l'influence de la taille de pore et en utilisant une surface amorphe. Il serait également intéressant d'exploiter les données dynamiques laissées pour l'heure de côté.

Ce travail a montré que ces matériaux de silice préparés bien que non optimisés car initialement dédiés à d'autres domaines possédaient une capacité et surtout une sélectivité intéressante pour des applications de capture/séparation du  $\text{CO}_2$ . Les pistes d'amélioration existent et vont dépendre de ce qui est recherché :

- si l'on recherche une capacité accrue, les matériaux à caractère mésoporeux semblent être une bonne alternative. Ces matériaux peuvent être synthétisés par voie sol-gel à pH basique,
- si l'on recherche une meilleure sélectivité une fonctionnalisation par des groupements aminés pourrait être envisagée, cependant la réversibilité sera dans ce cas plus difficile et devra être étudiée.

# Bibliographie

- [1] Rabourdin, S. *Changement climatique: comprendre et agir*; Delachaux et Niestlé, **2008**.
- [2] Rahman, F.A.; Aziz, M.M.A.; Saidur, R.; Bakar, W.A.W.A.; Hainin, M.R.; Putrajaya, R.; Hassan, N.A. Pollution to Solution: Capture and Sequestration of Carbon Dioxide (CO<sub>2</sub>) and Its Utilization as a Renewable Energy Source for a Sustainable Future. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2017**, *71*, 112–126.
- [3] Cooper, R.N.; Houghton, J.T.; McCarthy, J.J.; Metz, B. Climate Change 2001: The Scientific Basis. *Foreign Affairs*, **2002**, *81*, 208.
- [4] *Redrawing the Energy-Climate Map - World Energy Outlook Special Report*; Organisation for Economic Co-operation and Development (EOCD)/International Energy Agency (AEI): France, **2013**.
- [5] Metz, B.; Davidson, O.R.; De Coninck, H.; Loos, M.; Meyer, L.; Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat; Groupe de travail III; Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat. *Rapport spécial du GIEC: piégeage et stockage du dioxyde de carbone : résumé à l'intention des décideurs, rapport du Groupe de travail III du GIEC et résumé technique, rapport accepté par le Groupe de travail III du GIEC mais non approuvé dans le détail*; **2005**.
- [6] Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat; Pachauri, R.K.; Meyer, L.A. *Changements climatiques 2014: rapport de synthèse : contribution des Groupes de travail I, II et III au cinquième Rapport d'évaluation du Groupe d'experts intergouvernemental sur l'évolution du climat*; GIEC: Genève (Suisse), **2014**.
- [7] Leung, D.Y.C.; Caramanna, G.; Maroto-Valer, M.M. An Overview of Current Status of Carbon Dioxide Capture and Storage Technologies. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**, *39*, 426–443.
- [8] Wennersten, R.; Sun, Q.; Li, H. The Future Potential for Carbon Capture and Storage in Climate Change Mitigation – an Overview from Perspectives of Technology, Economy and Risk. *Journal of Cleaner Production*, **2015**, *103*, 724–736.
- [9] Moore, T.R.; Roulet, N.T.; Waddington, J.M. Uncertainty in Predicting the Effect of Climatic Change on the Carbon Cycling of Canadian Peatlands. *Climatic Change*, **1998**, *40*, 229–245.
- [10] Protocole de Kyoto à la Convention-cadre des Nations Unies sur les changements climatiques <https://www.ecolex.org/fr/details/treaty/kyoto-protocol-to-the-united-nations-framework-convention-on-climate-change-tre-001269/> (accessed Jul 2, 2018).
- [11] Quéré, C.L.; Andres, R.J.; Boden, T.; Conway, T.; Houghton, R.A.; House, J.I.; Marland, G.; Peters, G.P.; Werf, G.R. van der; Ahlström, A.; Andrew, R.M.; Bopp, L.; Canadell, J.G.; Ciais, P.; Doney, S.C.; Enright, C.; Friedlingstein, P.; Huntingford, C.; Jain, A.K.; Jourdain, C.; Kato, E.; Keeling, R.F.; Klein Goldewijk, K.; Levis, S.; Levy, P.; Lomas, M.; Poulter, B.; Raupach, M.R.; Schwinger, J.; Sitch, S.; Stocker, B.D.; Viovy, N.; Zaehle, S.; Zeng, N. The Global Carbon Budget 1959–2011. *Earth System Science Data*, **2013**, *5*, 165–185.
- [12] Farthouat, A. Le CCS, une technologie indispensable ? <https://www.novethic.fr/actualite/environnement/climat/isr-rse/le-ccs-une-technologie-indispensable-122835.html> (accessed Sep 19, 2018).
- [13] Lecomte, F.; Broutin, P.; Lebas, E. *Le captage du CO<sub>2</sub>: des technologies pour réduire les émissions de gaz à effet de serre*; Editions TECHNIP, **2009**.
- [14] Lee, S.-Y.; Park, S.-J. A Review on Solid Adsorbents for Carbon Dioxide Capture. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2015**, *23*, 1–11.
- [15] Park, S.-J.; Kim, K.-D. Adsorption Behaviors of CO<sub>2</sub> and NH<sub>3</sub> on Chemically Surface-Treated Activated Carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, **1999**, *212*, 186–189.
- [16] Pinto, A.M.; Gonçalves, I.C.; Magalhães, F.D. Graphene-Based Materials Biocompatibility: A Review. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, **2013**, *111*, 188–202.
- [17] Bilalis, P.; Katsigiannopoulos, D.; Avgeropoulos, A.; Sakellariou, G. Non-Covalent Functionalization of Carbon Nanotubes with Polymers. *RSC Adv.*, **2013**, *4*, 2911–2934.

- [18] Zhang, Z.; Yao, Z.-Z.; Xiang, S.; Chen, B. Perspective of Microporous Metal–Organic Frameworks for CO<sub>2</sub> Capture and Separation. *Energy Environ. Sci.*, **2014**, *7*, 2868–2899.
- [19] Gupta, V.K.; Saleh, T.A. Sorption of Pollutants by Porous Carbon, Carbon Nanotubes and Fullerene—An Overview. *Environ Sci Pollut Res*, **2013**, *20*, 2828–2843.
- [20] Lee, S.-Y.; Park, S.-J. Effect of Temperature on Activated Carbon Nanotubes for Hydrogen Storage Behaviors. *International Journal of Hydrogen Energy*, **2010**, *35*, 6757–6762.
- [21] Seema, H.; Kemp, K.C.; Le, N.H.; Park, S.-W.; Chandra, V.; Lee, J.W.; Kim, K.S. Highly Selective CO<sub>2</sub> Capture by S-Doped Microporous Carbon Materials. *Carbon*, **2014**, *66*, 320–326.
- [22] Sevilla, M.; Valle-Vigón, P.; Fuertes, A.B. N-Doped Polypyrrole-Based Porous Carbons for CO<sub>2</sub> Capture. *Advanced Functional Materials*, **2011**, *21*, 2781–2787.
- [23] Bauer, S. Agricultural Research/September 1999. *Agricultural Research*, **1999**, *3*.
- [24] Guo, B.; Chang, L.; Xie, K. Adsorption of Carbon Dioxide on Activated Carbon. *Journal of Natural Gas Chemistry*, **2006**, *15*, 223–229.
- [25] Sevilla, M.; Fuertes, A.B. CO<sub>2</sub> Adsorption by Activated Templated Carbons. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2012**, *366*, 147–154.
- [26] Wang, J.; Kaskel, S. KOH Activation of Carbon-Based Materials for Energy Storage. *J. Mater. Chem.*, **2012**, *22*, 23710–23725.
- [27] Meng, L.-Y.; Park, S.-J. Effect of Heat Treatment on CO<sub>2</sub> Adsorption of KOH-Activated Graphite Nanofibers. *J Colloid Interface Sci*, **2010**, *352*, 498–503.
- [28] Samojeden, B.; Grzybek, T. The Influence of Nitrogen Groups Introduced onto Activated Carbons by High- or Low-Temperature NH<sub>3</sub> Treatment on SO<sub>2</sub> Sorption Capacity. *Adsorption Science & Technology*, **2017**, *35*, 572–581.
- [29] El-Shafey, E.I.; Ali, S.N.F.; Al-Busafi, S.; Al-Lawati, H.A.J. Preparation and Characterization of Surface Functionalized Activated Carbons from Date Palm Leaflets and Application for Methylene Blue Removal. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, **2016**, *4*, 2713–2724.
- [30] Meng, L.-Y.; Park, S.-J. MgO-Templated Porous Carbons-Based CO<sub>2</sub> Adsorbents Produced by KOH Activation. *Materials Chemistry and Physics*, **2012**, *137*, 91–96.
- [31] Zhao, Y.; Liu, X.; Yao, K.X.; Zhao, L.; Han, Y. Superior Capture of CO<sub>2</sub> Achieved by Introducing Extra-Framework Cations into N-Doped Microporous Carbon. *Chemistry of Materials*, **2012**, *24*, 4725–4734.
- [32] Fraux, G.; Boutin, A.; Fuchs, A.H.; Coudert, F.-X. On the Use of the IAST Method for Gas Separation Studies in Porous Materials with Gate-Opening Behavior. *Adsorption*, **2018**, *24*, 233–241.
- [33] Balsamo, M.; Budinova, T.; Erto, A.; Lancia, A.; Petrova, B.; Petrov, N.; Tsyntsarski, B. CO<sub>2</sub> Adsorption onto Synthetic Activated Carbon: Kinetic, Thermodynamic and Regeneration Studies. *Separation and Purification Technology*, **2013**, *116*, 214–221.
- [34] Matei Ghimbeu, C.; Le Meins, J.-M.; Zlotea, C.; Vidal, L.; Schrodj, G.; Latroche, M.; Vix-Guterl, C. Controlled Synthesis of NiCo Nanoalloys Embedded in Ordered Porous Carbon by a Novel Soft-Template Strategy. *Carbon*, **2014**, *67*, 260–272.
- [35] Lu, A.-H.; Schüth, F. Nanocasting: A Versatile Strategy for Creating Nanostructured Porous Materials. *Advanced Materials*, **2006**, *18*, 1793–1805.
- [36] Yuan, B.; Wu, X.; Chen, Y.; Huang, J.; Luo, H.; Deng, S. Adsorption of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and N<sub>2</sub> on Ordered Mesoporous Carbon: Approach for Greenhouse Gases Capture and Biogas Upgrading. *Environ. Sci. Technol.*, **2013**, *47*, 5474–5480.
- [37] Ma, X.; Cao, M.; Hu, C. Bifunctional HNO<sub>3</sub> Catalytic Synthesis of N-Doped Porous Carbons for CO<sub>2</sub> Capture. *J. Mater. Chem. A*, **2012**, *1*, 913–918.
- [38] Lee, S.-Y.; Park, S.-J. Determination of the Optimal Pore Size for Improved CO<sub>2</sub> Adsorption in Activated Carbon Fibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, **2013**, *389*, 230–235.
- [39] Chua, C.K.; Pumera, M. Covalent Chemistry on Graphene. *Chem. Soc. Rev.*, **2013**, *42*, 3222–3233.
- [40] Lee, S.-Y.; Park, S.-J. Hydrogen Storage Behaviors of Ni-Doped Graphene Oxide/MIL-101 Hybrid Composites

- <http://www.ingentaconnect.com/content/asp/jnn/2013/00000013/00000001/art00060;jsessionid=400mkupnpl0cj.x-ic-live-01> (accessed Sep 19, 2018).
- [41] Lee, S.-Y.; Park, S.-J. Isothermal Exfoliation of Graphene Oxide by a New Carbon Dioxide Pressure Swing Method. *Carbon*, **2014**, *68*, 112–117.
- [42] *Zeolite Characterization and Catalysis: A Tutorial*; Chester, A.W.; Derouane, E.G., Eds.; Springer: Dordrecht ; New York, **2009**.
- [43] Khanday, W.A.; Majid, S.A.; Chandra Shekar, S.; Tomar, R. Synthesis and Characterization of Various Zeolites and Study of Dynamic Adsorption of Dimethyl Methyl Phosphate over Them. *Materials Research Bulletin*, **2013**, *48*, 4679–4686.
- [44] Zhang, J.; Singh, R.; Webley, P.A. Alkali and Alkaline-Earth Cation Exchanged Chabazite Zeolites for Adsorption Based CO<sub>2</sub> Capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008**, *111*, 478–487.
- [45] Pham, T.D.; Xiong, R.; Sandler, S.I.; Lobo, R.F. Experimental and Computational Studies on the Adsorption of CO<sub>2</sub> and N<sub>2</sub> on Pure Silica Zeolites. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, *185*, 157–166.
- [46] Siriwardane, R.V.; Shen, M.-S.; Fisher, E.P.; Poston, J.A. Adsorption of CO<sub>2</sub> on Molecular Sieves and Activated Carbon. *Energy Fuels*, **2001**, *15*, 279–284.
- [47] Mofarahi, M.; Gholipour, F. Gas Adsorption Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> System Using Zeolite 5A. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2014**, *200*, 1–10.
- [48] Harlick, P.J.; Tezel, F. Adsorption of Carbon Dioxide, Methane and Nitrogen: Pure and Binary Mixture Adsorption for ZSM-5 with SiO<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ratio of 280. *Separation and Purification Technology*, **2003**, *33*, 199–210.
- [49] Yu, L.; Yang, J.; Qiu, T.; Guo, D.D.; Pan, L.M.; Zhang, J.X. Microstructure and Mechanical Properties of (ZrB<sub>2</sub>+ZrC)/Zr<sub>3</sub>[Al(Si)]<sub>4</sub>C<sub>6</sub> Composites Prepared by in Situ Hot-Pressing. *Materials Letters*, **2013**, *96*, 188–191.
- [50] Sumida, K.; Rogow, D.L.; Mason, J.A.; McDonald, T.M.; Bloch, E.D.; Herm, Z.R.; Bae, T.-H.; Long, J.R. Carbon Dioxide Capture in Metal–Organic Frameworks. *Chem. Rev.*, **2012**, *112*, 724–781.
- [51] Andirova, D.; Cogswell, C.F.; Lei, Y.; Choi, S. Effect of the Structural Constituents of Metal Organic Frameworks on Carbon Dioxide Capture. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, *219*, 276–305.
- [52] Siriwardane, R.V.; Stevens, R.W. Novel Regenerable Magnesium Hydroxide Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture at Warm Gas Temperatures. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2009**, *48*, 2135–2141.
- [53] Samanta, A.; Zhao, A.; Shimizu, G.K.H.; Sarkar, P.; Gupta, R. Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture Using Solid Sorbents: A Review. *Ind. Eng. Chem. Res.*, **2012**, *51*, 1438–1463.
- [54] Garcia, S.; Fernandez, E.S.; Stewart, A.J.; Maroto-Valer, M.M. Process Integration of Post-Combustion CO<sub>2</sub> Capture with Li<sub>4</sub>SiO<sub>4</sub>/Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> Looping in a NGCC Plant. *Energy Procedia*, **2017**, *114*, 2611–2617.
- [55] Kato, M.; Nakagawa, K.; Essaki, K.; Maezawa, Y.; Takeda, S.; Kogo, R.; Hagiwara, Y. Novel CO<sub>2</sub> Absorbents Using Lithium-Containing Oxide. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, **2005**, *2*, 467–475.
- [56] Seggiani, M.; Puccini, M.; Vitolo, S. Alkali Promoted Lithium Orthosilicate for CO<sub>2</sub> Capture at High Temperature and Low Concentration. *International Journal of Greenhouse Gas Control*, **2013**, *17*, 25–31.
- [57] Durán-Muñoz, F.; Romero-Ibarra, I.C.; Pfeiffer, H. Analysis of the CO<sub>2</sub> Chemisorption Reaction Mechanism in Lithium Oxosilicate (Li<sub>8</sub>SiO<sub>6</sub>): A New Option for High-Temperature CO<sub>2</sub> Capture. *J. Mater. Chem. A*, **2013**, *1*, 3919–3925.
- [58] Duan, Y.; Sorescu, D.C. CO<sub>2</sub> Capture Properties of Alkaline Earth Metal Oxides and Hydroxides: A Combined Density Functional Theory and Lattice Phonon Dynamics Study. *The Journal of Chemical Physics*, **2010**, *133*, 074508.
- [59] Alamdari, A.; Alamdari, A.; Mowla, D. Kinetics of Calcium Carbonate Precipitation through CO<sub>2</sub> Absorption from Flue Gas into Distiller Waste of Soda Ash Plant. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, **2014**, *20*, 3480–3486.

- [60] Han, K.K.; Zhou, Y.; Chun, Y.; Zhu, J.H. Efficient MgO-Based Mesoporous CO<sub>2</sub> Trapper and Its Performance at High Temperature. *Journal of Hazardous Materials*, **2012**, 203–204, 341–347.
- [61] Zhang, Y.; Maroto-Valer, M.M.; Tang, Z. Microporous Activated Carbons Produced from Unburned Carbon in Fly Ash and Their Application for CO<sub>2</sub> Capture. *Fuel Chemistry Division*, **2004**, 49(1), 304–305.
- [62] Plaza, M.G.; Pevida, C.; Arias, B.; Feroso, J.; Arenillas, A.; Rubiera, F.; Pis, J.J. Application of Thermogravimetric Analysis to the Evaluation of Aminated Solid Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture. *J Therm Anal Calorim*, **2008**, 92, 601–606.
- [63] Belmabkhout, Y.; Serna-Guerrero, R.; Sayari, A. Adsorption of CO<sub>2</sub>-Containing Gas Mixtures over Amine-Bearing Pore-Expanded MCM-41 Silica: Application for CO<sub>2</sub> Separation. *Adsorption*, **2011**, 17, 395–401.
- [64] Ge, S.; He, X.; Zhao, J.; Duan, L.; Gu, J.; Zhang, Q.; Geng, W. Removal of Cationic Dyes, Heavy Metal Ions, and CO<sub>2</sub> Capture by Adsorption on Mesoporous Silica HMS. *Water Air Soil Pollut*, **2017**, 228, 460.
- [65] Khdary, N.H.; Ghanem, M.A.; Merajuddine, M.G.; Bin Manie, F.M. Incorporation of Cu, Fe, Ag, and Au Nanoparticles in Mercapto-Silica (MOS) and Their CO<sub>2</sub> Adsorption Capacities. *Journal of CO<sub>2</sub> Utilization*, **2014**, 5, 17–23.
- [66] Pera-Titus, M. Porous Inorganic Membranes for CO<sub>2</sub> Capture: Present and Prospects. *Chem. Rev.*, **2014**, 114, 1413–1492.
- [67] Chen Chao; Bhattacharjee Samiran. Mesoporous Silica Impregnated with Organoamines for Post-combustion CO<sub>2</sub> Capture: A Comparison of Introduced Amine Types. *Greenhouse Gases: Science and Technology*, **2017**, 7, 1116–1125.
- [68] Witoon, T.; Chareonpanich, M. Effect of Pore Size and Surface Chemistry of Porous Silica on CO<sub>2</sub> Adsorption. *Songklanakar J. Sci. Technol.*, **2012**, 34, 403–407.
- [69] Titinchi, S.J.J.; Piet, M.; Abbo, H.S.; Bolland, O.; Schwieger, W. Chemically Modified Solid Adsorbents for CO<sub>2</sub> Capture. *Energy Procedia*, **2014**, 63, 8153–8160.
- [70] Morishige, K. Adsorption and Separation of CO<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> on Amorphous Silica Molecular Sieve. *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 9713–9718.
- [71] Nalaparaju, A.; Khurana, M.; Farooq, S.; Karimi, I.A.; Jiang, J.W. CO<sub>2</sub> Capture in Cation-Exchanged Metal–Organic Frameworks: Holistic Modeling from Molecular Simulation to Process Optimization. *Chemical Engineering Science*, **2015**, 124, 70–78.
- [72] Huang, X.; Lu, J.; Wang, W.; Wei, X.; Ding, J. Experimental and Computational Investigation of CO<sub>2</sub> Capture on Amine Grafted Metal–Organic Framework NH<sub>2</sub>-MIL-101. *Applied Surface Science*, **2016**, 371, 307–313.
- [73] Dang, Y.; Zhao, L.; Lu, X.; Xu, J.; Sang, P.; Guo, S.; Zhu, H.; Guo, W. Molecular Simulation of CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> Adsorption in Brown Coal: Effect of Oxygen-, Nitrogen-, and Sulfur-Containing Functional Groups. *Applied Surface Science*, **2017**, 423, 33–42.
- [74] Kurniawan, Y.; Bhatia, S.K.; Rudolph, V. Simulation of Binary Mixture Adsorption of Methane and CO<sub>2</sub> at Supercritical Conditions in Carbons. *AIChE Journal*, 52, 957–967.
- [75] Hedin, N.; Chen, L.; Laaksonen, A. Sorbents for CO<sub>2</sub> Capture from Flue Gas—Aspects from Materials and Theoretical Chemistry. *Nanoscale*, **2010**, 2, 1819–1841.
- [76] Wu, D.; Maurin, G.; Yang, Q.; Serre, C.; Jovic, H.; Zhong, C. Computational Exploration of a Zr-Carboxylate Based Metal–Organic Framework as a Membrane Material for CO<sub>2</sub> Capture. *J. Mater. Chem. A*, **2014**, 2, 1657–1661.
- [77] Chialvo, A.A.; Vlcek, L.; Cole, D.R. Aqueous CO<sub>2</sub> Solutions at Silica Surfaces and within Nanopore Environments. Insights from Isobaric–Isothermal Molecular Dynamics. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2012**, 116, 13904–13916.
- [78] Khanniche, S.; Mathieu, D.; Pereira, F.; Hairault, L. Atomistic Models of Hydroxylated, Ethoxylated and Methylated Silica Surfaces and Nitrogen Adsorption Isotherms: A Molecular Dynamics Approach. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2017**, 250, 158–169.

- [79] Sizova, A.A.; Sizov, V.V.; Brodskaya, E.N. Adsorption of CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> /N<sub>2</sub> Mixtures in SBA-15 and CMK-5 in the Presence of Water: A Computer Simulation Study. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2015**, 474, 76–84.
- [80] Wang, R.; Peng, F.; Song, K.; Feng, G.; Guo, Z. Molecular Dynamics Study of Interfacial Properties in CO<sub>2</sub> Enhanced Oil Recovery. *Fluid Phase Equilibria*, **2018**, 467, 25–32.
- [81] Zhang, J.; Clennell, M.B.; Liu, K.; Dewhurst, D.N.; Pervukhina, M.; Sherwood, N. Molecular Dynamics Study of CO<sub>2</sub> Sorption and Transport Properties in Coal. *Fuel*, **2016**, 177, 53–62.
- [82] Sizova, A.A.; Sizov, V.V.; Brodskaya, E.N. Diffusion of CO<sub>2</sub> /CH<sub>4</sub> Mixture in Wet SBA-15 and CMK-5. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2017**, 524, 87–95.
- [83] Brinker, C.J.; J, B.C.; Scherer, G.W.; W, S.G. *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*; Gulf Professional Publishing, **1990**.
- [84] Sjöback, R.; Nygren, J.; Kubista, M. Absorption and Fluorescence Properties of Fluorescein. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **1995**, 51, L7–L21.
- [85] Peterson, C. PH Dependence and Unsuitability of Fluorescein Dye as a Tracer for Pesticide Mobility Studies in Acid Soil. *Water, Air, & Soil Pollution*, **2010**, 209, 473–481.
- [86] Caturla Latour, V. *Elaboration, Caractérisation et Mise En Oeuvre Pour La Décontamination d'effluents Gazeux, de Matériaux Photocatalytiques Originaux à Base de Photosensibilisateurs Supportés*; Pau, **2004**.
- [87] Cantau, C. *Nouveaux Matériaux Pour La Photocatalyse Dans Le Visible. : De l'élaboration à La Mise En Oeuvre*; Pau, **2006**.
- [88] Pérez, G.; Antonio, J. *Microscopies Optiques et Spectroscopies de Matériaux Épais : Mesures et Simulations Appliquées à Des Photosensibilisateurs de l'Oxygène Singulet En Matrice de Silice*; Pau, **2013**.
- [89] Socrates, G. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*; Wiley, **2001**.
- [90] Faustova, Z.V.; Slizhov, Y.G. Effect of Solution PH on the Surface Morphology of Sol–Gel Derived Silica Gel. *Inorganic Materials*, **2017**, 53, 287–291.
- [91] Capeletti, L.B.; Baibich, I.M.; Butler, I.S.; dos Santos, J.H.Z. Infrared and Raman Spectroscopic Characterization of Some Organic Substituted Hybrid Silicas. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, **2014**, 133, 619–625.
- [92] Saliba, S.; Ruch, P.; Volksen, W.; Magbitang, T.P.; Dubois, G.; Michel, B. Combined Influence of Pore Size Distribution and Surface Hydrophilicity on the Water Adsorption Characteristics of Micro- and Mesoporous Silica. *Microporous and Mesoporous Materials*, **2016**, 226, 221–228.
- [93] Blin, J.L.; Carteret, C. Investigation of the Silanols Groups of Mesostructured Silica Prepared Using a Fluorinated Surfactant: Influence of the Hydrothermal Temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, **2007**, 111, 14380–14388.
- [94] Al-Oweini, R.; El-Rassy, H. Synthesis and Characterization by FTIR Spectroscopy of Silica Aerogels Prepared Using Several Si(OR)<sub>4</sub> and R''Si(OR')<sub>3</sub> Precursors. *Journal of Molecular Structure*, **2009**, 919, 140–145.
- [95] Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A.V.; Olivier, J.P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K.S.W. Physisorption of Gases, with Special Reference to the Evaluation of Surface Area and Pore Size Distribution (IUPAC Technical Report). *Pure and Applied Chemistry*, **2015**, 87, 1051–1069.
- [96] Brunauer, S.; Emmett, P.H.; Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309–319.
- [97] Barrett, E.P.; Joyner, L.G.; Halenda, P.P. The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms. *J. Am. Chem. Soc.*, **1951**, 73, 373–380.
- [98] Horvath, G.; Kawazoe, K. Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon. *J. Chel. Engng. (Japan)*, **1983**, 16, 470–475.
- [99] Rouquerol, F.; Luciani, L.; Llewellyn, P.; Denoyel, R.; Rouquerol, J. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux <https://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/archives-th12/archives-materiaux-fonctionnels-tian0/archive-3/texture-des-materiaux-pulverulents-ou-poreux-p1050/> (accessed Jun 28, 2018).

- [100] Arzoumanian, E.; Ronzani, F.; Trivella, A.; Oliveros, E.; Sarakha, M.; Richard, C.; Blanc, S.; Pigot, T.; Lacombe, S. Transparent Organosilica Photocatalysts Activated by Visible Light: Photophysical and Oxidative Properties at the Gas–Solid Interface. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, **2014**, *6*, 275–288.
- [101] Christy, A.A. New Insights into the Surface Functionalities and Adsorption Evolution of Water Molecules on Silica Gel Surface: A Study by Second Derivative near Infrared Spectroscopy. *Vibrational Spectroscopy*, **2010**, *54*, 42–49.
- [102] Christy, A.A. Effect of Hydrothermal Treatment on Adsorption Properties of Silica Gel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, **2011**, *50*, 5543–5549.
- [103] Christy, A.A. Effect of Heat on the Adsorption Properties of Silica Gel. *International Journal of Engineering and Technology*, **2012**, *4*, 484.
- [104] Kirstein, J. Diffusion of single molecules in nanoporous mesostructured materials. 207.
- [105] Span, R.; Wagner, W. A New Equation of State for Carbon Dioxide Covering the Fluid Region from the Triple-Point Temperature to 1100 K at Pressures up to 800 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1996**, *25*, 1509–1596.
- [106] Setzmann, U.; Wagner, W. A New Equation of State and Tables of Thermodynamic Properties for Methane Covering the Range from the Melting Line to 625 K at Pressures up to 100 MPa. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **1991**, *20*, 1061–1155.
- [107] AGA REPORT 8:1992 | Compressibility And Supercompressi... | SAI Global <https://infostore.saiglobal.com/en-gb/standards/aga-report-8-1992-729953/> (accessed Aug 20, 2018).
- [108] Frenkel, D.; Smit, B. *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*; Elsevier, **2001**.
- [109] Allen, M.P.; Allen, M.P.; Tildesley, D.J.; Tildesley, D.J. *Computer Simulation of Liquids*; Clarendon Press, **1989**.
- [110] Verlet, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review*, **1967**, *159*, 98–103.
- [111] Stone, A. *The Theory of Intermolecular Forces*; OUP Oxford, **2013**.
- [112] Jones, J.E. On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas. *Proceedings of the Royal Society of London Series A*, **1924**, *106*, 463–477.
- [113] Halgren, T.A. The Representation of van Der Waals (VdW) Interactions in Molecular Mechanics Force Fields: Potential Form, Combination Rules, and VdW Parameters. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 7827–7843.
- [114] Smith, W. The DL-POLY Classic User Manual.
- [115] Bordat, P.; Cazade, P.-A.; Baraille, I.; Brown, R. Host and Adsorbate Dynamics in Silicates with Flexible Frameworks: Empirical Force Field Simulation of Water in Silicalite. *J Chem Phys*, **2010**, *132*, 094501.
- [116] Zhuravlev, L.T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, **2000**, *173*, 1–38.
- [117] Berendsen, H.J.C.; Grigera, J.R.; Straatsma, T.P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.*, **1987**, *91*, 6269–6271.
- [118] Harris, J.G.; Yung, K.H. Carbon Dioxide’s Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. *J. Phys. Chem.*, **1995**, *99*, 12021–12024.
- [119] Martin, M.G.; Siepmann, J.I. Transferable Potentials for Phase Equilibria. 1. United-Atom Description of n-Alkanes. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 2569–2577.
- [120] Özbakır, Y.; Ulker, Z.; Erkey, C. Monolithic Composites of Silica Aerogel with Poly(Methyl Vinyl Ether) and the Effect of Polymer on Supercritical Drying. *The Journal of Supercritical Fluids*, **2015**, *105*, 108–118.
- [121] Ma, Y.; Wang, Z.; Xu, X.; Wang, J. Review on Porous Nanomaterials for Adsorption and Photocatalytic Conversion of CO<sub>2</sub>. *Chinese Journal of Catalysis*, **2017**, *38*, 1956–1969.

- [122] Kayal, S.; Chakraborty, A. Activated Carbon (Type Maxsorb-III) and MIL-101(Cr) Metal Organic Framework Based Composite Adsorbent for Higher CH<sub>4</sub> Storage and CO<sub>2</sub> Capture. *Chemical Engineering Journal*, **2018**, *334*, 780–788.
- [123] Casco, M.E.; Martínez-Escandell, M.; Silvestre-Albero, J.; Rodríguez-Reinoso, F. Effect of the Porous Structure in Carbon Materials for CO<sub>2</sub> Capture at Atmospheric and High-Pressure. *Carbon*, **2014**, *67*, 230–235.
- [124] Soper, A.K. Density Profile of Water Confined in Cylindrical Pores in MCM-41 Silica. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **2012**, *24*, 064107.
- [125] Lee, S.H.; Rossky, P.J. A Comparison of the Structure and Dynamics of Liquid Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces—a Molecular Dynamics Simulation Study. *The Journal of Chemical Physics*, **1994**, *100*, 3334–3345.
- [126] Guo, Y.; Zhang, H.; Liu, Y. Desorption Characteristics and Kinetic Parameters Determination of Molecular Sieve by Thermogravimetric Analysis/Differential Thermogravimetric Analysis Technique. *Adsorption Science & Technology*, **2018**, *36*(7-8), 1389–1404.

## Index des figures

Figure 1: Rôle incontournable des gaz à effet de serre sur la température terrestre.....	7
Figure 2: Influence de l'activité humaine sur l'équilibre émission-adsorption du carbone sur terre.....	9
Figure 3: Corrélation entre la concentration mondiale en CO <sub>2</sub> et le réchauffement climatique.....	10
Figure 4: Schéma simplifié du principe du procédé CCS.....	12
Figure 5: Schéma des différentes méthodes de piégeage du CO <sub>2</sub> .....	14
Figure 6: Classification des technologies de post-combustion et principaux adsorbants.....	17
Figure 7: Taille de pores polydispense des charbons actifs.....	19
Figure 8: Exemple de structure de zéolithe (zéolithe 13X).....	23
Figure 9: Structure lamellaire du graphène.....	23
Figure 10: Exemple de structure de MOF (MOF-210).....	24
Figure 11: Principe de la méthode sol-gel.....	45
Figure 12: Formes des monolithes synthétisés en fonction des moules utilisés.....	46
Figure 13: Formes de la fluorescéine en fonction du pH.....	46
Figure 14: Montage utilisé pour réaliser les mesures de spectroscopie infra-rouge, sous-vide primaire en chauffant l'échantillon.....	51
Figure 15: Différence entre les différents hydroxyles de surface.....	52
Figure 16: Spectre IR d'un des matériaux synthétisés et attribution des bandes de vibrations.....	53
Figure 17: Photographies des porosimètres à gaz TRISTAR II et ASAP 2020 (Micrometrics).....	54
Figure 18: Classification IUPAC des isothermes d'adsorption.....	55
Figure 19: Principe de mesure d'une surface spécifique par la formation d'une monocouche de gaz à la surface du matériau.....	57
Figure 20: Photographie du porte-échantillon pour solides. (diamètre de la coupelle : 16 mm).....	58
Figure 21: Photographie des tubes et de l'appareil de traitement thermique VacPrep Degasser (Micrometrics).....	59
Figure 22: Position des différentes vibrations relatives à l'eau et aux silanols dans le PIR.....	62
Figure 23: Thermogramme d'un matériau de silice et sa dérivée.....	62
Figure 24: Déconvolution de la bande à 5200 cm <sup>-1</sup> d'un spectre PIR par des gaussiennes.....	63
Figure 25: Montage réalisé pour l'adsorption de gaz pour les analyses de spectroscopie de fluorescence.....	64
Figure 26: Observation du plan focal dans le cas du microscope confocal et d'une somme de plans dans le cas de la microscopie en champ large.....	65
Figure 27: Notion de quantité d'excès.....	68
Figure 28: Balance à suspension magnétique Rubotherm.....	68
Figure 29: Principe de la balance à suspension magnétique et équilibre des forces.....	69
Figure 30: Montage manométrique fabriqué au LFC-R d'Anglet.....	71
Figure 31: Schéma de l'exploration de l'espace des phases selon les différentes méthodes de simulation.....	80
Figure 32: Décomposition du potentiel de Lennard-Jones.....	84
Figure 33: Représentation schématisée des conditions périodiques aux limites selon deux directions.....	85
Figure 34: Potentiel de Lennard-Jones.....	86
Figure 35: Définition des différents types de silicium.....	89
Figure 36: Exemple de profil de densité des gaz obtenus sur une surface sèche avec 100 molécules de gaz.....	91
Figure 37: Mise en évidence de l'hydrolyse et condensation incomplète ainsi que de la présence d'eau dans le matériau S1.....	95

Figure 38: Élimination de l'eau présente dans le matériau et des hydroxyles de surface.....	96
Figure 39: Perte d'eau, d'hydroxyles et de matière organique.....	101
Figure 40: Processus de perte d'eau, d'hydroxyles et de matière organique.....	102
Figure 41: Différence d'adsorption entre le spectre de l'eau liquide et celui des monolithes.....	103
Figure 42: Schéma montrant les molécules d'eau adsorbées sur la surface du gel de silice (a) et la dérivée seconde du spectre proche infrarouge dans la région de vibration des combinaisons des OH de l'eau (b). .....	104
Figure 43: Différences de structures entre 2 lots de matériau S1.....	103
Figure 44: Fluorescéine répartie de façon uniforme dans les matériaux.....	107
Figure 45: Spectres d'absorption (pointillés), et de fluorescence (excitation et émission respectivement aux faibles et grands nombres d'onde) de la fluorescéine en solution aqueuse.....	107
Figure 46: Images FRAP d'un éclat de monolithe.....	108
Figure 47: Influence du CO <sub>2</sub> sur les spectres d'un monolithe dopé en fluorescéine.....	108
Figure 48: Influence du CO <sub>2</sub> sur les spectres d'excitation de monolithes S1 dopés en fluorescéine.....	109
Figure 49: Spectre de la fluorescéine sous forme dianion et anion en présence d'eau et de CO <sub>2</sub> dissous. .....	109
Figure 50: Modification des composantes lors de la reprise en eau incomplète après 91 h.....	113
Figure 51: Cinétique plus rapide de réhydratation de l'eau adsorbée que de l'eau libre.....	113
Figure 52: Adsorption optimale en présence d'eau résiduelle après chauffe à 80 °C sous vide.....	116
Figure 53: Adsorption préférentielle du CO <sub>2</sub> dans les poudres de monolithes S1.....	117
Figure 54: Adsorption préférentielle du CO <sub>2</sub> quelle que soit la composition du mélange gazeux.....	119
Figure 55: Sélectivité du matériau au CO <sub>2</sub> sur presque toute la gamme de composition.....	120
Figure 56: Matériau S1 sélectif au CO <sub>2</sub> .....	122
Figure 57: Présence de composantes relatives aux groupements méthyles dues précurseur méthylé sur les matériaux S4 et S4.....	124
Figure 58: Caractère hydrophobe des matériaux S5 et S13.....	125
Figure 59: Perte d'eau, d'hydroxyles et de matière organique du matériau S5.....	126
Figure 60: Vibrations de l'eau et des hydroxyles dans la zone PIR.....	128
Figure 61: Caractère mésoporeux du matériau S13.....	127
Figure 62: Optimisation de la capacité d'adsorption grâce aux micropores et effet néfaste de la méthylation.....	129
Figure 63: Images de deux simulations après relaxation des systèmes.....	133
Figure 64: Adsorption monocouche du CO <sub>2</sub> sur une surface de cristobalite sèche et adsorption préférentielle multicouche de l'eau pour les systèmes humides.....	134
Figure 65: Absence d'influence du seuil d'intégration des profils de densité sur les tendances observées. .....	134
Figure 66: Adsorption préférentielle du CO <sub>2</sub> .....	135
Figure 67: Eau très dense à la surface du matériau.....	137
Figure 68: Matériaux sélectifs quelle que soit la teneur en eau et faible influence de la pression sur la sélectivité.....	139
Figure 69: Adsorption préférentielle du CO <sub>2</sub> quelle que soit la teneur en eau.....	140
Figure 70: Sélectivité des différents systèmes soumis à un mélange de gaz 50:50.....	141
Figure 71: Adsorption préférentielle du CO <sub>2</sub> sur la surface sèche, quelle que soit la composition du mélange gazeux.....	142
Figure 72: Capacité d'adsorption accrue par l'incorporation de méthyles de surface.....	143
Figure 73: Perte de sélectivité des systèmes méthylés.....	145
Figure 74: Faible influence du taux de méthylation sur la capacité d'adsorption.....	146

Figure 75: Diminution de la densité de l'eau adsorbée due à l'incorporation de méthyles.....	147
Figure 76: Modification des profils de densité en fonction du caractère hydrophobe/hydrophile de la surface.....	148

## Index des tableaux

Tableau 1: Principales espèces gazeuse dans l'atmosphère.....	8
Tableau 2: Amines fréquemment utilisées pour l'immobilisation sur un support .....	28
Tableau 3: Quantités massiques et volumiques pour la synthèse de 25 monolithes de type S1.....	48
Tableau 4: Concentrations en fluorescéine dans les matériaux.....	49
Tableau 5: Précurseurs utilisés lors des différentes synthèses sol-gel.....	50
Tableau 6: Conditions de synthèses et caractéristiques recherchées pour les différents matériaux synthétisés.....	50
Tableau 7: Bandes caractéristiques des spectres IR enregistrés.....	52
Tableau 8: Bandes caractéristiques des matériaux de silice en PIR.....	62
Tableau 9: Paramètres du champ de force utilisé pour modéliser la silice. Os est un atome d'oxygène de surface lié à un atome d'hydrogène. Une fonction Morse est utilisée à la place d'une fonction de Buckingham dans le champ de force original pour représenter les interactions vdW.....	90
Tableau 10: Paramètres du modèle SPC/E de l'eau.....	91
Tableau 11: Paramètres du modèle EPM2 du CO <sub>2</sub> .....	91
Tableau 12: Récapitulatif des pertes de masse relevées en ATG.....	102
Tableau 13: Comparaison des capacités d'adsorption entre le monolithe de silice S1 et quelques adsorbants issus de la littérature.....	118
Tableau 14: Capacités d'adsorption du CO <sub>2</sub> et du CH <sub>4</sub> pour 3 pressions différentes et 3 mélanges de gaz. ....	120
Tableau 15: Pertes de masse des différents matériaux étudiés.....	127
Tableau 16: Proportions d'eau libre et liée dans les différents matériaux.....	129
Tableau 17: Surfaces spécifiques moyennes obtenues par porosimétrie à l'azote.....	130
Tableau 18: Rapports des quantités adsorbées (assimilables aux sélectivités) à 5 et 55 bars pour les différents matériaux.....	131
Tableau 19: Comparaison des capacités d'adsorption expérimentales et théoriques des gaz purs.....	139
Tableau 20: Comparaison des capacités d'adsorption expérimentales et théoriques (surface sèche) des gaz purs.....	141
Tableau 21: Comparaison des sélectivités en fonction de la nature de la surface. pour les différentes teneurs en eau.....	143
Tableau 22: Comparaison des densités d'eau dans la couche adsorbée entre les systèmes hydroxylés et méthylés à 50 % (ordonnés).....	143
Tableau 23: Nombre de molécules d'eau dans la première couche adsorbée.....	144