UNIVERSITÉ DE STRASBOURG

ÉCOLE DOCTORALE de Physique et Chimie Physique (ED182)
Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg
(UMR 7504 CNRS – Unistra)

THÈSE présentée par :

Othmane DAROUICH

soutenue le : **30 JUIN 2021**

pour obtenir le grade de : **Docteur de l'université de Strasbourg**
Discipline/ Spécialité : Physique et chimie

Quantification multi-échelle de la porosité dans des matériaux poreux à base de silice

THÈSE dirigée par :
[M. ERSEN Ovidiu] Professeur, Université de Strasbourg
Co-encadrement :
[M. BAAZIZ Walid] Ingénieur CNRS, IPCMS, Strasbourg
[M. IHIAWAKRIM Dris] Ingénieur CNRS, IPCMS, Strasbourg

RAPPORTEURS :
[M. SERGIO Marco] Directeur de recherche Inserm, Sanofi Pasteur, Lyon
[Mme MAXIM Voichita] Maître de conférences HDR, CREATIS-INSA, Villeurbanne

---

AUTRES MEMBRES DU JURY :
[M. RABU Pierre] Directeur de recherche, IPCMS, Strasbourg
[M. LEVITZ Pierre] Directeur de recherche, Laboratoire PHENIX, Paris
[Mme GAY Anne-Sophie] Ingénieure de recherche IFPEN, Solaize

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein du laboratoire IPCMS dans le département surfaces et interfaces (DSI). Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui m'ont soutenu jusqu'à l'aboutissement et la réalisation de ce travail.

Mes remerciements vont tout d'abord à mon directeur de thèse Monsieur Ovidiu Ersen, qui m'a accueilli dans son équipe. Je le remercie pour ses corrections pointilleuses, ses recommandations et ses conseils précieux et avisés. Grâce à son grand savoir-faire dans le domaine des sciences des matériaux et dans la microscopie électronique en particulier. Je le remercie pour sa gentillesse, sa disponibilité permanente et pour les nombreux encouragements qu'il m'a prodigués.

Je voudrais également exprimer ma gratitude à Messieurs Dris Ihiawakrim et Walid Baaziz, mes co-encadrants de thèse. Monsieur Dris Ihiawakrim, je te remercie pour toutes les techniques de préparations et de microscopies que tu m'as apprises. Monsieur Walid Baaziz, je te remercie pour ton soutien constant, ton écoute et ta disponibilité permanente, je n'oublierai jamais les nuits blanches et les week-ends qu'on a passés jusqu'à l'aboutissement de plusieurs expériences et travaux. Un grand merci à Monsieur Charles Hirlimann pour ses connaissances, ses corrections, ses critiques et ses conseils qui m'ont permis de progresser tout au long de ce travail de recherche.

Mes recherches m'ont fait croiser le chemin de nombreuses personnes que je souhaite également remercier pour leur savoir, leur soutien moral et l'accès à certaines ressources qui m'ont permis d'avancer dans le chemin difficile et tortueux qu'est l'élaboration d'une thèse.

Je remercie vivement Monsieur Pierre Levitz, pour sa rigueur, son implication et ses conseils judicieux ainsi que sa participation pour la quantification de la porosité. Je remercie particulièrement Madame Poncet Hedwige de l'IFP, pour sa disponibilité, son investissement, son partage de connaissances et sa participation au développement de la tomographie matricielle. Je tiens également à remercier Madame Anne-Lise Taleb pour sa gentillesse, son implication et son grand soutien durant ma thèse. Je remercie Madame Danièle Spehner de l'IGBMC pour sa participation et son engagement pour la réalisation de la tomographie FIB-SEM. Je remercie Messieurs Jacques Faerber et Cédric Leuvrey membres de la plateforme MEB de L'IPCMS.

J'adresse également mes remerciements aux membres du projet FUI dont les entreprises Saint Gobain, Solvay, Sairem et Indatech, avec qui j'ai partagé différentes connaissances et qui m'ont permis de faire avancer le projet de recherche ainsi que ma thèse.

Je remercie tous mes collègues de l'équipe 3D TEM et du département DSI pour les bons moments partagés ensemble. Merci : Corinne, Mounib, Kassiogé, Nathaly, Yuvna, Amir, Alae, Amani, Valentina, Charles, Sharmin, Nivedita, Marianna… Je remercie également tous les autres membres de l'IPCMS que j'ai rencontrés pendant ma thèse.

Enfin, je ne saurai jamais remercier assez mes parents, mes sœurs et mes proches dont le soutien indéfectible et sans faille m'a permis de tenir jusqu'au bout.

Glossaire

Notations et acronymes

AFM	Atomic Force Microscopy - Microscope à force atomique
AT	Array tomography - Tomographie matricielle
ATUM-SEM	Ultramicrotome de collecte automatisée de bande couplée avec le microscope électronique à balayage
ATUMtome	Abrégé **ATUM :** Automated Tape collecting UltraMicrotome - Ultramicrotome de collecte automatisée de bandes
BET	Brunauer–Emmett–Teller
BF	Bright field - Champ clair
DF	Dark field - Champ sombre
ET	Electron tomography - Tomographie électronique
FIB-SEM	Focused Ion Beam-Scanning Electron Microscope - Microscope électronique à balayage - Faisceau d'ions focalisé
SA	Séché par atomisation
SBF-SEM	Serial Block Face-Scanning Electron Microscope – Microscopie électronique à balayage de face en bloc
SEM	Scanning Electron Microscopy - Microscope électronique à balayage
SF	Séché au four
SL	Séché par lyophilisation
SsTEM	Serial section transmission electron microscopy - Microscopie électronique à transmission en coupe en série
STEM	Scanning transmission electron microscopy - Microscopie électronique en transmission en mode balayage
TEM	Transmission Electron Microscopy - Microscope électronique en transmission

Table des matières

GLOSSAIRE 5

TABLE DES MATIERES 7

INTRODUCTION GENERALE 11

ÉTAT-DE-L'ART SUR LES MATERIAUX POREUX : CARACTERISATION ET PROPRIETES 15

1.1 La notion de porosité 15
1.1.1 Histoire & définition 15
1.1.2 Applications des matériaux poreux 16
1.1.3 Classification des matériaux poreux 16
1.1.4 Porosité hiérarchique 17

1.2 Techniques de caractérisation de la porosité 19
1.2.1 Méthodes conventionnelles 20
1.2.2 Méthodes d'imagerie 22

1.3 Quantification de la porosité 30
1.3.1 Fraction volumique des pores 31
1.3.2 Surface spécifique 32
1.3.3 Tortuosité 32
1.3.4 Sphéricité 33
1.3.5 Distribution en taille des pores 34
1.3.6 Connectivité 35
1.3.7 Autres descripteurs morphologiques 36

1.4 Conclusion 36

TECHNIQUES DE PREPARATIONS ET CARACTERISATIONS MULTI-ECHELLES 39

2.1 Méthodes de préparation pour l'observation en microscopie électronique 39
2.1.1 La résine d'enrobage 40
2.1.2 Polymérisation 42
2.1.3 Préparation du bloc de résine 43
2.1.4 Réalisation de coupes ultraminces par ultramicrotomie 43
2.1.5 Collecte des coupes ultraminces 44

2.2 Techniques d'imageries et approches tomographiques 46
2.2.1 Tomographie matricielle « ATUM-SEM » 47
2.2.2 Tomographie FIB-SEM 48
2.2.3 Reconstruction 3D par tomographie matricielle et FIB-SEM 49
2.2.4 Segmentation des reconstructions 3D obtenus par approche matricielle et FIB-SEM 51
2.2.5 Tomographie électronique « tiltée » 52

2.3 Quantification d'une information multi-échelles 53

2.3.1 Fraction volumique de la phase poreuse 54
2.3.2 Surface spécifique 54
2.3.3 Tortuosité 55
2.3.4 Distribution en taille de pores 56
2.3.5 Connectivité 58
2.3.6 Nombre de coordination de pores 58

2.4 Conclusion 59

METHODOLOGIE DE QUANTIFICATION MULTI-ECHELLE DE LA POROSITE DANS DES STRUCTURES DE SILICE PRECIPITEE 63

3.1 Contexte général et état-de-l'art 63
3.1.1 Introduction aux matériaux poreux : contexte, applications, objectifs 63
3.1.2 Applications de la silice précipitée en relation avec sa microstructure 65
3.1.3 Propriétés thermiques 68

3.2 Paramètres caractéristiques d'un matériau poreux, lien avec la conductivité thermique 72
3.2.1 Paramètres « globaux » 72
3.2.2 Paramètres topologiques 75

3.3 Développement d'une approche méthodologique pour la quantification de la porosité multi-échelle 75
3.3.1 Acquisition des données par tomographie TEM 76
3.3.2 Acquisition des données par tomographie matricielle ATUM-SEM 78
3.3.3 Quantification de la porosité à partir des volumes reconstruits 81
3.3.4 Conclusion 108

3.4 Première application de la méthodologie : comparaison des silices en fonction de la méthode de préparation 110
3.4.1 Effet des paramètres de moussage : comparaison entre les poudres et les mousses dans une gamme de porosité inférieure à 100 nm 110
3.4.2 Conclusion 124

APPLICATION DE LA METHODOLOGIE A L'ETUDE DE L'INFLUENCE DU PROCESSUS DE SECHAGE SUR LA MICROSTRUCTURE DE LA SILICE PRECIPITEE 127

4.1 Porosité inférieure à 100 nm 127

4.2 Surface spécifique 129

4.3 Tortuosité 131

4.4 Distribution en taille des pores 132

4.5 Connectivité 135

4.6 Nombre de coordination de pores et longueur de gorges 136

4.7 Rayon de contact 137

4.8 Discussion des résultats 138

ÉTUDE 3D DE LA POROSITE HIERARCHISEE DES DIATOMEES 143

5.1 Introduction et état-de-l'art 143
5.1.1 Qu'est-ce qu'une diatomée ? 143
5.1.2 Structure et morphologie des diatomées 144
5.1.3 Applications 145
5.1.4 Classification des diatomées 147
5.1.5 Études structurales réalisées sur la diatomée « coscinodiscus » 148

5.2 Quantification de la porosité des diatomées « coscinodiscus » 151
5.2.1 Ordre à longue distance : l'approche 3D des coupes sériées 154
5.2.2 Forme d'une unité structurale de base par tomographie FIB-SEM 158
5.2.3 Étude de la porosité dans la matrice par tomographie électronique 162

5.3 Conclusion 167

APPLICATION DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A L'ETUDE D'UN CATALYSEUR SUPPORTE SUR DIATOMEES, POUR L'OXYDATION CATALYTIQUE DU CO 169

6.1 Contexte et état-de-l'art 169

6.2 Synthèse du catalyseur Pt/Diatomée 170

6.3 Propriétés microstructurales du catalyseur Pt/diatomée 171
6.3.1 Taille et structure cristalline des particules 171
6.3.2 Localisation et distribution spatiale des nanoparticules de platine 172

6.4 Étude operando du catalyseur Pt/diatomée lors de la réaction d'oxydation du CO 178
6.4.1 Couplage expérimental de la microscopie électronique in situ avec la spectrométrie de masse 178
6.4.2 Étude operando du catalyseur Pt/diatomé en utilisant le couplage TEM in situ - RGA 179
6.4.3 Architecture 3D du catalyseur par tomographie électronique 183

6.5 Évolution du catalyseur à haute température (jusqu'à 1000° C) 186
6.5.1 L'évolution de la microstructure du catalyseur en fonction de la température 186

6.6 L'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température 188

6.7 Conclusion 190

CONCLUSION GENERALE 193

BIBLIOGRAPHIE 199

ANNEXE 1 217

PRINCIPE DE LA MICROSCOPIE ELECTRONIQUE 217

ANNEXE 2 221

Introduction générale

Mère nature ou terre-mère… des noms qui sont attribués à notre planète pour la diversité de sa faune et de sa flore. La nature continue jusqu'à présent de nous fasciner et a permis à l'humain de l'étudier sous toutes ses formes et de s'inspirer du fonctionnement de certains matériaux naturels à un niveau plus large pour innover d'autres matériaux qui répondent aux nécessités durables et économiques, aux besoins de l'humain lui-même. Parmi ces éléments naturels, certains présentent des structures constituées de plusieurs phases et d'architecture relativement complexe. Un exemple visuel que l'on observe souvent sans prêter attention est un nid d'abeille, composé d'un cadre de base (matrice-squelette) de forme hexagonale et d'une partie vide appelée « pores ». Ces pores sont essentiels, ils permettent aux abeilles d'entrer, de sortir et de stocker de la matière (le miel en particulier). On peut aussi remarquer que ces structures naturelles sont caractérisées par une périodicité élevée en ce qui concerne la distribution spatiale de la phase solide et des pores à l'intérieur. Enfin, l'ensemble de réseau de pores peut être interconnecté, comme c'est le cas de certaines espèces naturelles de diatomées. Malgré une compréhension peu avancée, l'utilisation des premiers matériaux poreux date de l'époque des Égyptiens et des Sumériens en 3700 avant JC à travers l'utilisation du charbon de bois pour la réduction de différents minerais métalliques dans la fabrication du bronze [1]. Ces matériaux poreux ont été ensuite de plus en plus utilisés à travers les civilisations, dans diverses applications, et sont encore plus utilisés de nos jours. L'apparition de méthodes et de techniques expérimentales de caractérisation nous ont permis dans un premier temps de mieux découvrir la structure de certains de ces matériaux poreux et ensuite de comprendre l'origine de leurs propriétés d'intérêt, en particulier leur faible densité, grande surface spécifique, bonne absorption d'énergie… Ces caractéristiques et propriétés ont suscité un grand intérêt technologique et scientifique, ce qui a permis de commencer de les concevoir de manière rationnelle afin de pouvoir les utiliser dans des applications.

Parmi ces matériaux poreux, un intérêt croissant est porté sur ceux qui possèdent une porosité multi-échelle et/ou hiérarchique avec des caractéristiques allant de l'échelle moléculaire/nanométrique à l'échelle microscopique ou macroscopique. Ils sont caractérisés par la présence de multiples porosités en terme de taille de pores, avec des ordres de grandeurs allant des micro- aux méso- et enfin aux macropores, chaque niveau de porosité ayant ses propres caractéristiques (forme de pores, périodicité etc.), avec des interconnexions et, idéalement, une accessibilité importante de l'extérieur et une surface spécifique élevée [2]. Grâce à ces caractéristiques et à la structure 3D multi-échelle et/ou hiérarchisée de l'ensemble, cela

permet de les utiliser comme des matériaux de structure ou d'isolation ou encore en tant que filtres, séparateurs de particules ou catalyseurs. Cependant, l'utilisation de ces matériaux multi-échelle et/ou hiérarchiques n'est pas suffisamment répandue en raison d'un manque d'informations sur leur structure exacte, à différentes échelles. Résoudre cette limite permettra d'envisager de prometteuses nouvelles applications.

Avec le développement des nanosciences, il existe de nos jours un grand nombre de méthodes et de techniques de caractérisation potentiellement adaptées pour étudier les matériaux poreux. Ces méthodes peuvent être subdivisées en *méthodes analytiques* telles que l'adsorption de gaz et la porosimétrie d'intrusion de mercure et *méthodes directes*, basées sur l'acquisition et le traitement d'images dans l'espace réel qui utilisent des techniques de microscopie (optique, à force atomique, électroniques …). Chacune de ces techniques présente des avantages et des inconvénients mais surtout des limitations au niveau de la description du réseau poreux, en termes de taille des pores et aussi d'autres paramètres morphologiques et topologiques plus complexes. Ainsi, l'utilisation d'une seule technique est insuffisante pour une description complète de la microstructure des matériaux poreux, d'autant plus s'il s'agit d'un matériau multi-échelle et/ou de porosité hiérarchique ; la combinaison de différentes techniques est indispensable pour permette une caractérisation complète. Un autre aspect important, pour les matériaux structurés et organisés dans les trois directions de l'espace, à l'architecture complexe, les techniques « indirectes » et aussi les techniques d'imagerie 2D traditionnelles sont loin d'être suffisantes pour déterminer l'information d'intérêt sur la porosité ; par conséquent, l'utilisation des techniques de tomographie est indispensable, étant donné qu'elles permettent par définition de reconstruire l'objet à trois dimensions, dans sa représentation réelle, et de résoudre sa structure interne et sa composition.

Dans ce cadre général et en relation avec la science des matériaux, le besoin de caractériser la porosité de taille entre 200 nm et 1 µm se fait de plus en plus sentir. Plus spécifiquement dans le cas des matériaux poreux multi-échelle et/ou hiérarchique, le manque d'information rend impossible une détermination complète et quantitative des caractéristiques du réseau poreux. Plusieurs techniques complémentaires ont été proposées, comme par exemple les techniques d'imagerie par tranche telle que l'imagerie sur face de bloc dans le microscope électronique à balayage (SBF-SEM) ou l'approche matricielle (Array tomography) qui peuvent partiellement combler cette échelle manquante en imagerie 3D. Toutefois, la technique SBF-SEM est caractérisée par un temps d'acquisition extrêmement long et des protocoles complexes pour la préparation des échantillons. En revanche, l'approche basée sur l'acquisition de sections sériées

par microscopie électronique (ATUM-SEM) semble être bien plus adaptée pour résoudre une information de porosité à ces échelles intermédiaires, entre le micromètre et le nanomètre.

Dans ce contexte, l'objectif principal de mon étude a été de développer une nouvelle méthodologie pour décrire la porosité multi-échelle et/ou hiérarchique dans des matériaux poreux ayant une large gamme de tailles de pores. Son application de manière quantitative devrait permettre, du point de vue des matériaux étudiés, de mieux comprendre et optimiser leurs propriétés d'intérêt qui sont induites ou en relation avec la porosité, et ceci dans divers domaines d'application : isolation thermiques, filtration, catalyse etc. Nous avons choisi de développer une approche multi-échelle basée sur une combinaison de plusieurs techniques complémentaires en termes de résolution spatiale et de champ de vision et qui sont, par conséquent, capables lorsqu'elles sont utilisées ensemble de décrire la porosité dans une large gamme de pores, entre 1 nm et quelques microns. Pour la première, il s'agit de l'approche de tomographie en transmission, qui est devenue depuis quelques années une des expertises phares de l'IPCMS et permet d'accéder à une description quantitative de la porosité nanométrique. La deuxième est la tomographie matricielle, utilisée dans cette étude pour la première fois dans le domaine de la science des matériaux, qui permet de décrire la porosité avec des tailles de pores entre 200 nm à 1 µm. Enfin, la troisième est la tomographie FIB-SEM utilisée couramment durant ces dernières années dans le domaine biologique et qui sera utilisée dans notre étude pour décrire la porosité intermédiaire.

Pour mettre en place un tel développement méthodologique, plusieurs étapes ont été nécessaires. En premier lieu, un protocole expérimental spécifique de préparation des échantillons a dû être conçu et optimisé, afin de préserver le plus possible la structure interne de l'échantillon. La solution choisie, compatible avec toutes les approches utilisées, a été l'imprégnation de l'échantillon dans un support d'enrobage, en particulier une résine qui doit pénétrer l'ensemble de la porosité et rester stable sous vide et sous irradiation électronique. Différents paramètres (méthodes d'imprégnation, durée de fixation, température, pression…) doivent être pris en considération afin d'éviter les déformations pendant la polymérisation ou une séparation de phase. Le deuxième défi a été de déterminer les meilleurs paramètres d'utilisation de la méthode « coupe-collecte » en utilisant l'outil ATUMtome. Trois aspects essentiels ont dû être considérés dans ce cadre : le choix de l'épaisseur et de la forme des coupes sériées, le choix du support de collecte (bande de silicium, ruban de Kapton, lame de verre …), l'insertion d'un marqueur pour permettre d'aligner les coupes après l'acquisition des images. Le troisième défi a été de mettre en place un protocole d'analyse universel, capable de traiter

les différents types des données, de la reconstruction des images à la segmentation des volumes. Enfin, une multitude de paramètres et d'outils mathématiques associés ont dû être considérés pour permettre une quantification la plus complète possible de la porosité dans ces échantillons complexes du point de vue microstructural.

Le manuscrit est structuré en six chapitres. Le premier présente un état-de-l'art de la littérature sur les matériaux poreux multi-échelle et hiérarchiques, les techniques et les méthodes qui permettent de caractériser la porosité et les outils mathématiques et numériques d'analyse d'images associés. Le deuxième chapitre décrit la méthodologie expérimentale développée qui sera ensuite appliquée aux systèmes d'intérêt. La méthodologie de caractérisation multi-échelle qui est au centre de ce travail est abordée dans le chapitre trois à travers une série d'études sur des échantillons de silice précipitée ; ces études ont été réalisées dans le cadre d'un projet FUI (Fonds Unique Interministériel) dont le but était de déterminer la relation entre la microstructure du matériau et ses propriétés thermiques, en vue de leur utilisation pour fabriquer des panneaux d'isolation thermique ; une comparaison des microstructures bien différentes des échantillons sous forme de poudre et sous forme de mousse a été utilisée comme cas d'étude. Ensuite, dans le quatrième chapitre, basé sur la méthodologie ainsi développée, nous présentons une étude de l'influence du processus de séchage sur la microstructure de la silice précipitée et sur ses propriétés de conductivité thermique ; cette fois-ci, les différences microstructurales entre les échantillons étudiés sont plus subtiles et l'utilisation de la méthodologie de caractérisation développée est indispensable. Le cinquième chapitre est consacré à l'étude 3D d'un matériau poreux naturel de porosité hiérarchisée et périodique, il s'agit de la diatomée ; après une première partie qui introduit l'état-de-l'art dans ce domaine, allant de la description structurale aux domaines d'application, une analyse multi-technique de la porosité sera présentée sur un échantillon de l'espèce « coscinodiscus ». Enfin, dans le dernier chapitre, en bénéficiant de la description complète de la microstructure et de la porosité des silices diatomées ainsi obtenue, nous nous sommes intéressés à leur utilisation en tant que support catalytique pour une phase active en catalyse hétérogène constituées de particules de platine ; la microstructure de ce catalyseur a été étudiée et suivie in situ dans des conditions réactionnelles, en mode *operando*, en combinant plusieurs techniques de microscopie électronique, en particulier la haute résolution en mode champ sombre annulaire incohérent, la spectroscopie de rayons X et la tomographie électronique ; le comportement et l'évolution de cette nanostructure à très haute température, jusqu'à 1000 °C, ont été aussi étudiés afin d'obtenir des informations précieuses sur sa stabilité thermique. À la fin du manuscrit, les résultats essentiels sont résumés.

Chapitre 1

État-de-l'art sur les matériaux poreux : caractérisation et propriétés

Dans ce chapitre, nous présentons une étude bibliographique sur la porosité dans des matériaux. Dans un premier temps, nous introduisons quelques notions générales autour de la porosité en utilisant un bref rappel historique des études réalisées sur les matériaux poreux, leurs applications et leurs classifications, avec un accent particulier sur la porosité hiérarchique. Dans un deuxième temps, nous présentons brièvement les techniques de caractérisation de la porosité les plus utilisées ou les plus connues, allant de méthodes de caractérisation directes à des méthodes d'imagerie plus avancées. En dernier lieu, nous concluons ce chapitre avec un état-de-l'art sur différents outils et algorithmes nécessaires à la détermination des paramètres morphologiques et topologiques de la microstructure des milieux poreux.

1.1 La notion de porosité

1.1.1 Histoire & définition

La découverte du premier matériau poreux, ou de ce qu'on peut appeler « matériau poreux primitif », est attribuée au minéralogiste Axel-Frédéric Crönstedt en 1756 [3–4], il s'agit de la zéolithe. De l'étymologie (zein) : bouillir (lithos) pierre, elle a pu être visualisée par la présence de bulles qui apparaissaient dans le minéral correspondant (la stilbilte) lorsque celui-ci était chauffé à 150°C [5]. Toutefois, la première utilisation d'un matériau poreux reste inconnue. En suivant le fil de l'histoire, certains la placent vers l'époque de la civilisation égyptienne à 1500 avant JC [1], lors de l'utilisation du charbon de bois. Au fil du temps, viennent d'autres utilisations telles que le traitement de l'eau en utilisant des systèmes à base d'argiles [6].

Un matériau poreux est défini comme un matériau diphasique constitué d'une phase solide, appelée matrice ou squelette, et d'une phase poreuse composée de vides répartis plus ou moins uniformément dans le squelette solide et qui peuvent être interconnectés ou non. Ces vides (pores) sont généralement remplis de fluides qui sont constitués de molécules de gaz ou/et de molécules de liquide. En raison de leur morphologie et structure interne particulières, les

matériaux poreux sont généralement caractérisés par une surface élevée et une densité plus faible par rapport aux matériaux non divisés.

1.1.2 Applications des matériaux poreux

Des matériaux poreux naturels ou synthétiques ont vu le jour tels que les matériaux de construction (brique), les matériaux fibreux (laines minérales), les matériaux à base de polymères, les végétaux (bois) ou encore la nourriture (l'exemple typique étant celui du pain) [7]. La structure des pores ainsi que les différentes caractéristiques morphologiques conditionnent la manière dont les matériaux poreux peuvent être mis à profit et appliqués. De nos jours, ces matériaux sont présents dans différents domaines avec des multiples applications [9]. On les trouve partout comme par exemple dans les domaines de l'énergie (stockage d'énergie électrochimique, isolation ou transfert de chaleur) [10]-[11]-[12], de l'absorption des molécules [13], du filtrage [14] et de la catalyse [15] ….

1.1.3 Classification des matériaux poreux

Généralement, les pores sont classés en fonction de leur accessibilité depuis l'extérieur du matériau ; il y a deux catégories essentielles : les pores ouverts qui communiquent avec la surface externe, sont accessibles aux fluides et les pores fermés isolés de l'extérieur (Figure 1-1 d'après [16]). Ces derniers influencent les propriétés mécaniques du matériau et thermiques, mais ne participent pas à des processus tel que l'adsorption des molécules. Les deux, les pores ouverts et les pores fermés, constituent ce qu'on appelle la porosité intra-particulaire ou interne du matériau.

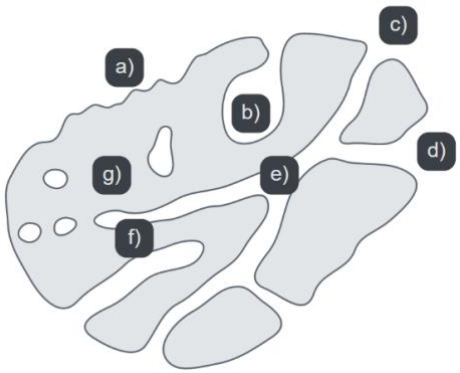

Figure 1-1 : Classification schématique des pores : (a) : irrégularité, (b,c,d,e,f) : pores ouverts, (g) : pore fermé, (b,f) : pore borgnes, (c,d,e) :pores en intercommunication.

En 1985, l'UICPA (Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée) a classé les matériaux poreux selon la taille de leurs pores (Figure 1-1) [17]. Pour les pores de taille nanométrique, on trouve trois catégories de tailles ; les micropores (diamètre des pores

inférieure à 2 nm), mésopores (diamètre des pores entre 2-50 nm) et macropores (diamètre des pores plus grand que 50 nm) [18].

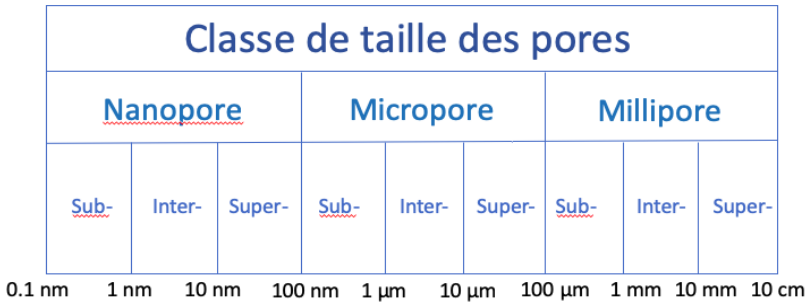

Figure 1-2 : Représentation schématique des classes de taille des pores selon UICPA.

1.1.4 Porosité hiérarchique

Le mot hiérarchie vient du grec hieros : sacré et archos : le commencement ou arkhe : pouvoir dans le sens : « règle d'un grand prêtre ». C'est un concept qui se trouve partout dans notre environnement et qui est utilisé de nos jours pour établir un ordre de supériorité ou de priorité. On peut l'attribuer à des personnes, des systèmes matériels tels que les systèmes biologiques, ou immatériels tels que des objets, idées, valeurs etc. Les matériaux hiérarchiques sont des matériaux qui possèdent une structure poreuse constituée de pores interconnectés sur plusieurs échelles allant de micropores, à mésopores jusqu'à macropores. Ces systèmes peuvent être classés selon leur continuité ou discontinuité et/ou en fonction de leur caractère homogène ou hétérogène.

Plusieurs matériaux poreux de structure hiérarchique existent dans la nature, on y trouve à titre d'exemple (Figure 1-3) [19] : la diatomée, le bois, l'os humain. Ces derniers sont une suite d'assemblage d'unités moléculaires en agrégats puis en unités de taille plus grande, formant ainsi une structure hiérarchisée à plusieurs niveaux. D'autres matériaux hiérarchiques synthétiques inspirés de ces matériaux naturels ont vu le jour, en reproduisant des matériaux avec le moins d'inconvénients et de limites, tout en ajoutant de nouvelles propriétés. Cela leur permet d'être utilisés dans un large éventail d'application.

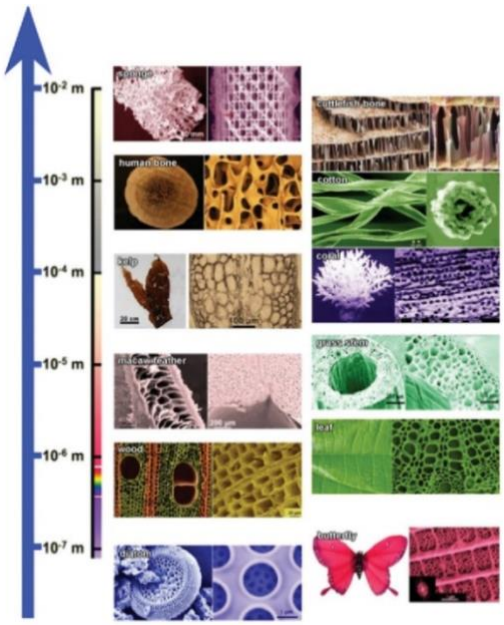

Figure 1-3 : Exemples de matériaux poreux avec différentes tailles de pores.

Ces matériaux sont utilisés dans des applications allant de la catalyse jusqu'à l'isolation thermique. Plus précisément, dans le domaine de la catalyse, plusieurs matériaux poreux hiérarchiques sont utilisés comme support catalytique grâce à leurs diverses fonctionnalités comme l'accessibilité des molécules volumineuses (massique) et la vitesse de diffusion du réactif et du produit [20]. Les niveaux de pores hiérarchiques permettent d'avoir un contact suffisant entre le catalyseur et les réactifs dû à une grande porosité, une diversité de taille des pores et une surface spécifique élevée. Ce qui permet aux molécules volumineuses d'accéder aux sites actifs en améliorant les performances catalytiques.

Parmi les catalyseurs utilisés dans le domaine de la pétrochimie, de la chimie fine et du raffinage du pétrole, on trouve les zéolithes qui sont à base de silice mésoporeuse cristalline. Différentes études ont eu pour objectif d'ajouter des pores supplémentaires afin de créer une accessibilité à de plus grandes pores, avec un transport moléculaire amélioré tel que le post-traitement alcalin de la zéolithe créant ainsi des mésopores à l'intérieure du cristal. Ceci permet ainsi l'accès aux micropores via les mésopores [19]. Une autre étude réalisée sur des nano feuilles de zéolite caractérisée par des micropores montre que ces nanofeuilles contiennent des vides, créant ainsi une porosité hiérarchique [21]. Une autre étude présente le zéolithe titanosilicate amorphe comme catalyseur d'oxydation dû à sa structure hiérarchique [22]. Dans le chapitre 5, on s'intéresse à l'étude d'un type de matériau poreux ayant une porosité hiérarchique et qui sera utilisé comme support catalytique de nanoparticules métalliques, il s'agit des structures diatomées.

Un autre type d'application basée sur l'utilisation d'un matériau poreux se situe dans le domaine de l'énergie. En effet, pour diminuer la consommation de l'énergie, plusieurs études montrent l'intérêt de l'utilisation des matériaux poreux comme isolant thermique. Un matériau poreux naturel ou synthétique peut présenter une conductivité thermique faible, ce qui lui permet d'avoir une grande capacité d'isolation. Les matériaux poreux ont fait l'objet de nombreux travaux antérieurs qui se sont focalisés principalement sur les différentes variables et phénomènes affectant la conductivité thermique [23-24]. Plus précisément, sur leur faible conductivité thermique produite par l'effet synergique de leur structure poreuse et de la diffusion des phonons à l'échelle nanométrique. Parmi ces études, on trouve celles réalisées sur des laines minérales que cela soit une laine de roche [25] ou de verre [26], des isolants minéraux tels que les mousses de verre [27] et perlite (roches volcaniques broyés) [28], des céramiques poreuses à base de Si-C [29], des mousses synthétiques comme le polystyrène expansé [30] et même des isolants naturels d'origine minérale et végétale [31-32] qui possèdent des propriétés potentiellement intéressantes pour des applications dans le domaine de l'environnement. Pour mieux comprendre l'utilité de ces matériaux poreux dans les applications d'isolation thermique, on s'intéresse dans le chapitre 3 à l'étude d'un matériau poreux qui est particulièrement prometteur pour l'isolation thermique. On verra que, malgré la diversité d'études qui ont été dédiées aux matériaux tels que les aérogels utilisés comme matériaux isolants thermiques grâce à leurs hautes porosités et leurs structure mésoporeuse [33], il existe d'autres types de matériaux qui peuvent défier ce matériau à différent niveaux (prix, influence sur l'environnement et même conductivité thermique…).

1.2 Techniques de caractérisation de la porosité

Il existe une pléiade de techniques permettant de caractériser la porosité dans des milieux poreux. Cependant, chacune possède des avantages comme elle possède des inconvénients. Ces derniers peuvent être liés à des difficultés au niveau de leur mise en pratique (préparation de l'échantillon, mise en œuvre, …), ou intrinsèque à la mesure elle-même (résolution, échelle, …).

Dans la première partie, on propose de présenter différentes techniques dites directes ou méthodes d'exploration classiques permettant de mesurer la porosité effective, c'est-à-dire la porosité connectée (Figure1-4). En premier, on présentera le principe de deux techniques utilisées intensément dans différents domaines et qui permettent de caractériser différents types d'échantillons poreux comme les supports de catalyseurs, des matériaux à base de ciments [34].

Il s'agit de la porosimétrie au mercure et de l'adsorption d'azote. Ensuite, on présentera brièvement d'autres techniques qui sont un peu moins connue, comme la saturation (imbibition), la porosimétrie à l'hélium et la buoyancy (la flottabilité). Dans la deuxième partie, on présentera des techniques d'imagerie considérées comme non invasives et plus intuitives car elles permettent d'étudier le matériau à travers l'analyse d'images. Ces techniques d'imagerie reposent sur des méthodes intrinsèquement bidimensionnelles (2D) mais peuvent faire appel à des techniques tridimensionnelles (3D) qui sont plus appropriées pour les échantillons complexes. Pour ce faire, on présente plusieurs techniques capables de fournir des informations 3D, résolues dans les trois dimensions de l'espace, telles que la tomographie aux rayons X, la microscopique électronique en transmission (TEM)…

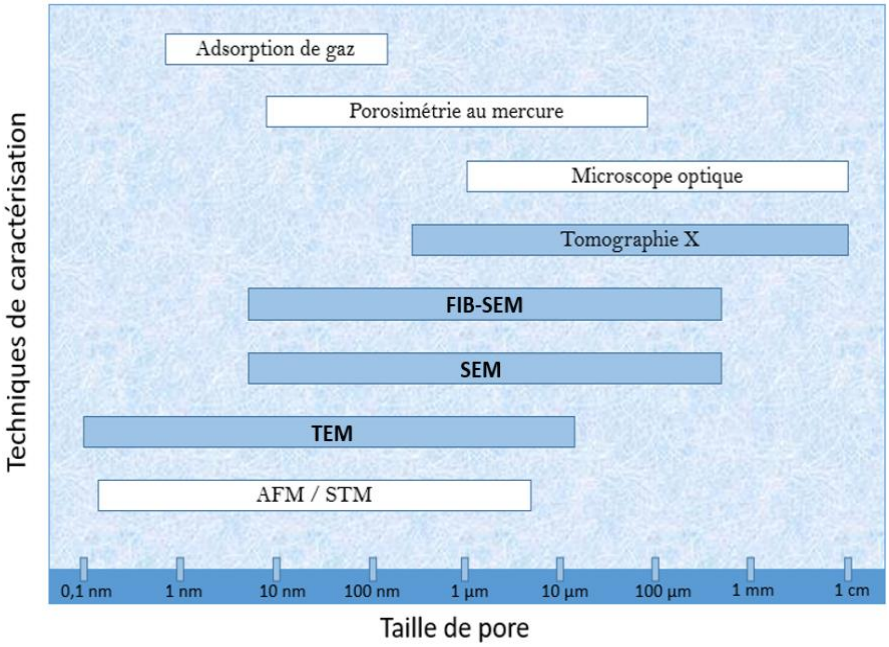

Figure 1-4 : Limites des différentes techniques expérimentales de caractérisation de la porosité en fonction de la taille du pore.

1.2.1 Méthodes conventionnelles

1.2.1.1 Porosimétrie par intrusion au mercure

À travers la pénétration du mercure dans les pores de l'échantillon à pression croissante, la porosimétrie par intrusion au mercure permet d'obtenir des informations sur la porosité, la distribution de la taille des pores et la densité en utilisant la propriété du mercure (l'échantillon est placé dans une cellule sous vide, ensuite le mercure est transféré en appliquant une pression. En augmentant la pression, le mercure pénètre les petits pores) [35]. Cette technique permet de mesurer les pores ayant une taille comprise entre 3 nm à 400 µm [36]. La porosimétrie au mercure permet de caractériser des milieux avec différents types de structures et géométries, tels que les

granulés, les poudres et les comprimés. Cependant, cette technique est plus adaptée aux matériaux à large distribution de pores, en particulier lorsque des macropores sont présents. En effet, lors de l'augmentation de la pression, le mercure peut détruire les pores de petites tailles [37]. L'inconvénient majeur de cette technique est la simplification excessive, dans la procédure de traitement des données, de la géométrie complexe des pores des matériaux [38].

1.2.1.2 Adsorption d'azote

La méthode d'adsorption de gaz connue sous le nom de la méthode volumétrique BET correspond à la mesure des volumes de gaz, avant et après adsorption. La méthode d'adsorption d'azote est plus efficace que la méthode d'intrusion de mercure pour des pores plus petits, c'est-à-dire pour des pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm [39]. Par rapport à la porosimétrie par intrusion au mercure qui permet en travaillant à basse pression de déterminer des pores de diamètre entre 14 et 200 µm et à haute pression entre 3 nm et 14 µm, c'est-à-dire des mésopores et macropores, l'adsorption d'azote gazeux permet, elle, de déterminer les pores dont la plage de diamètres s'étend de 0,3 à 300 nm [40], ce qui permet aux deux techniques de se rencontrer sur les plages des mésopores et des macropores. Parmi les méthodes les plus utilisées pour obtenir la distribution en taille des mésopores et des macropores, on trouve la théorie BJH (Barret, Joyner et Halenda) de l'isotherme d'adsorption-désorption N2 [41]. Parmi les inconvénients de l'absorption d'azote, nous pouvons mentionner celle reliée à la présence de la porosité « étroite » (<0,7 nm) qui peut créer des problèmes de diffusion pour les molécules à l'intérieur des pores [42].

1.2.1.3 Autres techniques

L'**imbibition** correspond à la pénétration d'un liquide dans un milieu poreux en délogeant un gaz ou un autre liquide mouillant par un liquide moins mouillant [43]. Le principe de l'imbibition consiste à sécher le milieu poreux, ensuite à le peser puis à le saturer dans son ensemble avec un liquide mouillant tel que de la saumure synthétique. Lorsque l'échantillon est saturé après retrait de l'excès du liquide de surface de l'échantillon, il est encore une fois pesé. Cette méthode permet de déterminer la porosité et la densité moyenne des grains, toutefois, elle reste limitée en raison de la difficulté du liquide d'imbibition à déplacer l'air des plus petits pores de taille nanométrique.

La méthode de **flottabilité** (buoyancy) [43] ressemble à la méthode d'imbibition par rapport au milieu séché, pesé puis saturé avec un fluide mouillant. L'échantillon est ensuite

déposé en suspension dans un bain du même fluide avec lequel il était saturé pour avoir son poids de suspension.

1.2.2 Méthodes d'imagerie

Durant les dernières décennies, plusieurs techniques et méthodes d'imagerie ont vu le jour et une augmentation rapide est observée au niveau du développement de techniques de microscopie permettant d'extraire une information volumique. Ceci est dû à leur capacité à décrire la microstructure de manière plus directe par rapport aux autres techniques qui sont destructives et qui nécessitent généralement d'utiliser des modèles structuraux pour extraire des informations sur la porosité. Tout d'abord, en fonction du champ de vision et de la résolution, différentes techniques d'imagerie 2D permettent de visualiser l'objet en 2D pour extraire certaines informations morphologiques. Ces dernières restent toutefois insuffisantes lorsqu'il s'agit de décrire la topologie du réseau poreux est parfois très complexe, ce qui nécessite d'utiliser des techniques plus sophistiquées permettant de décrire l'orientation et la distribution de tailles des pores dans les 3 directions, la connectivité et la coordination du réseau poreux. Ces méthodes « directes » sont la plupart du temps basées sur des techniques d'imagerie par microscopie. Dans leur utilisation « 3D », elles doivent faire appel à des techniques de reconstruction 3D permettant d'accéder à la structure interne dans les trois directions de l'espace et avec suffisamment de résolution pour pouvoir résoudre les caractéristiques du réseau poreux, dans le cas des matériaux poreux.

1.2.2.1 Techniques basées sur les microscopies optiques, en champ proche et aux rayons X

La première technique permettant de visualiser un échantillon à petite échelle qui nous vient à l'esprit est la microscopie optique. Elle permet d'observer les objets invisibles à l'œil nu en ayant une résolution maximale de 0,2 µm [44] qui correspond à la limite induite par la diffraction de la lumière. Cette technique utilise la lumière pour illuminer les objets. L'observation de l'échantillon est effectuée à travers l'utilisation d'une lentille objective pour agrandir l'objet et d'une lentille oculaire de façon à ce que les rayons parviennent parallèlement à l'œil. Cependant, lorsqu'un objet est trop « profond », il est difficile d'obtenir une image claire sur l'ensemble de l'objet le microscope ayant une faible profondeur de champ. Mais son désavantage essentiel pour l'étude des matériaux poreux est que sa résolution reste très insuffisante pour observer les échantillons à une échelle permettant de résoudre les pores, surtout si ces derniers ont des tailles comprises entre le micromètre et le nanomètre.

Dans la suite, on va présenter brièvement plusieurs techniques qui peuvent être utilisées pour l'étude des matériaux poreux.

Basée sur la microscopie optique, il existe une autre technique non destructive qui permet d'obtenir une très faible profondeur de champ d'environ 400 nm avec une largeur d'environ 180 nm et un volume typique d'environ 0,1 mm^3, il s'agit de **la microscopie confocale** [45]. C'est un microscope dont la source lumineuse est un laser qui permet d'obtenir des images de fluorescence de l'échantillon contenant des marqueurs. Toutefois, les résolutions spatiale et temporelle restent trop faibles pour identifier et quantifier la microstructure des matériaux méso ou microporeux.

Pour étudier la topographie de la surface d'un échantillon et les pores débouchant sur la surface, on peut utiliser **la microscopie à force atomique** [46]. Le principe de cette technique est d'utiliser une pointe fine supportée par un levier (cantilever) afin de balayer la surface de l'objet en utilisant la pointe qui peut être soit en contact avec la surface (rugosimètre) ou à une très faible distance (quelques centaines de picomètres, AFM). Cependant, cette technique qui permet d'obtenir des images des reliefs reste insuffisante pour décrire la structure 3D détaillée d'un matériau poreux.

Parmi les techniques de caractérisation 3D les plus connues, on trouve **la tomographie aux rayons X** [47]. Cette dernière permet d'accéder à certaine information tridimensionnelle morphologique de la structure interne de l'échantillon. Elle est non destructive et permet d'imager des volumes relativement importants (volume typique d'environ 10^9 μm^3), mais essentiellement utilisée pour décrire les matériaux poreux caractérisés par une porosité micrométrique [48]. La raison essentielle est que, bien que la résolution spatiale de cette technique dépende de la distance entre l'objet et la source, elle reste limitée et vaut environ 1 µm.

À travers l'exploration de ces différentes techniques, on conclut qu'il est nécessaire d'utiliser des techniques avec une résolution plus élevée qui soient de plus capables de fournir plusieurs types d'informations en ce qui concerne la microstructure de l'échantillon. La méthode la plus adaptée est la microscopie électronique, technique apparue dans la première moitié du XX^e siècle ouvrant ainsi la voie à l'étude à haute résolution de différents types d'échantillons, dans diverses domaines [49-50-51]. La variété de ces études s'est intensifiée au fur et à mesure de l'amélioration des microscopes, ce qui a permis une augmentation rapide du nombre de techniques de microscopies 2D et donc le développement de nouvelles perspectives dont le but est non seulement l'observation de l'échantillon à une résolution nanométrique et

submicrométrique mais aussi l'obtention d'une vision 3D de l'objet étudié permettant d'accéder à l'information complète, ce qui est l'apport principal des techniques et approches 3D.

1.2.2.2 Microscopie et tomographie électronique, approches 2D et 3D

La première reconstruction en volume utilisant la microscopie électronique est basée sur l'imagerie 2D de sections réalisées en série [52]. Ensuite, différentes approches tomographiques ont permis d'accéder de manière de plus en plus précise à la microstructure de l'objet en trois dimensions. La tomographie est l'outil de choix qui permet de décrire la structure interne d'un objet à travers la reconstruction mathématique de ce dernier obtenue à partir d'images bidimensionnelles. L'utilisation quantitative des techniques 3D permet de déterminer les différents paramètres microstructuraux tels que la fraction volumique des pores, leurs connectivités etc., informations qui sont essentielles pour l'étude des milieux poreux. Ces techniques 3D offrent des résolutions spatiales élevées, relativement proches de la résolution spatiale des images 2D d'origine.

Durant les dernières décennies, différentes techniques de tomographie ont vu le jour, allant de la microscopie électronique à balayage sur des sections sériées à la tomographie électronique nanométrique, en passant par la tomographie à faisceau d'ions focalisés et la tomographie matricielle. Dans cette partie, nous présentons ces différentes approches tomographiques (Figure 1-5 d'après [51]). Nous allons voir que chacune de ces approches présente des avantages qui lui sont propres mais, très important, qui sont complémentaires, dans le sens où elles s'étendent sur des échelles de résolution particulières et peuvent fournir une taille de volume d'un certain ordre de grandeur, choisi en fonction de l'information recherchée.

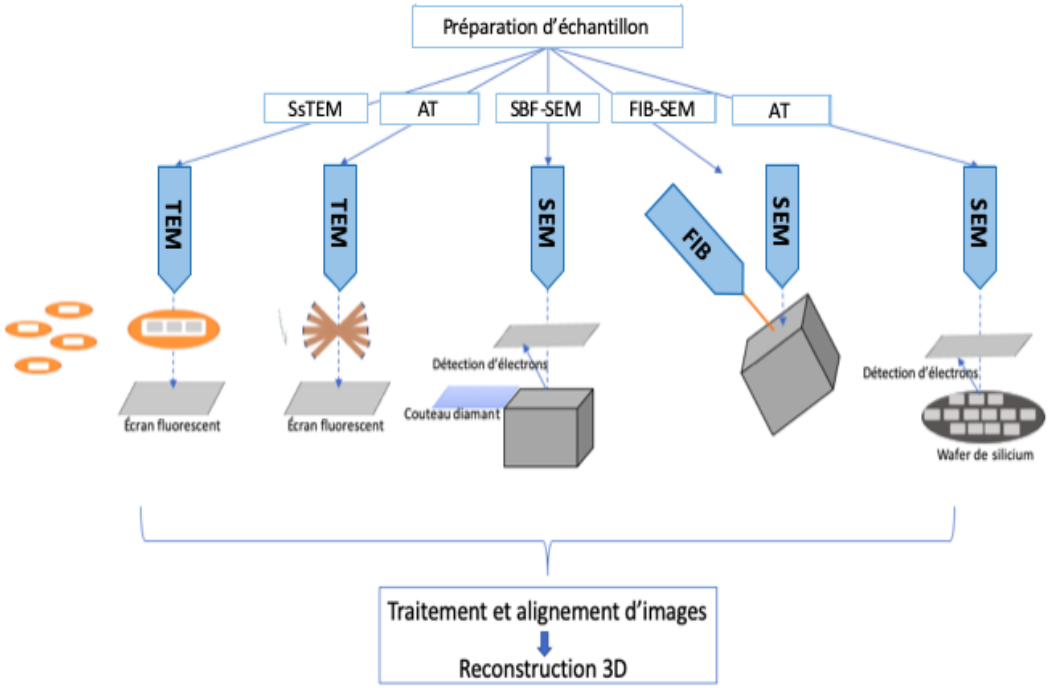

Figure 1-5 : Représentation des différentes techniques de microscopie électronique permettant d'obtenir des informations volumiques.

1.2.2.2.1 Microscopie électronique en transmission sur des coupes sériées

Rappelons que le principe du microscope électronique à transmission (TEM) a été énoncé en 1931 par Ernst Ruska et Max Knoll [53]. L'une de ses premières utilisation a été dans le domaine de la neurobiologie [54]. De manière générale, l'observation de l'échantillon par cette technique exige une épaisseur limitée (< 100 nm pour les échantillons biologiques), ce qui ne permet pas toujours d'extraire une information représentative de la totalité de l'échantillon. Ceci a conduit plusieurs chercheurs à visualiser plusieurs coupes minces en série en TEM afin de produire des reconstructions tridimensionnelles de l'échantillon étudié [55-56-57]. La technique de microscopie électronique en séries de coupes (ssTEM) a été ensuite utilisée dans différentes études neurobiologiques afin de comprendre les modifications établies au niveau de la structure synaptique lors des changements d'état du cerveau [58-59]. Cependant, bien que la technique ssTEM fournisse des données ultrastructurales 3D très complètes sur de grands volumes (volume typique supérieure à 10^3 µm^3) avec une résolution spatiale latérale inférieure à 1 nm et 60 nm en profondeur, elle reste une technique d'imagerie chronophage et techniquement exigeante.

1.2.2.2.2 Microscopie électronique à 3D par tomographie électronique

À l'échelle nanométrique, la microscopie électronique à transmission permet d'étudier les matériaux nanoporeux à l'échelle locale en 2D [60]. Cependant, pour les objets présentant une structure et/ou morphologie complexe à 3D, il est parfois difficile d'extraire des informations

pertinentes à partir des simples images 2D à cause de l'effet de superposition de l'ensemble des informations sur un plan. Pour résoudre ce problème, après la découverte de la transformée de Radon on s'est rendu compte qu'il est possible d'obtenir, par le calcul, une reconstruction 3D à partir d'une série de projections d'images 2D enregistrées à différents angles d'observation. Cette approche est nommée la tomographie électronique nanométrique [61] et permet d'obtenir des informations très détaillées de la microstructure avec des résolutions spatiales inférieures à 1 nm. Le principe de cette technique est décrit dans les annexes.

Différentes études se sont intéressées à la description de la porosité en utilisant la tomographie électronique. Parmi ces études, certaines se sont intéressées à l'amélioration des différentes étapes de tomographie pour décrire au mieux la porosité. On peut également trouver une étude qui porte sur la quantification de la densité des nano-pores présents dans les couches minces $La_2Zr_2O_7$ [62]. L'approche consiste à montrer l'importance des acquisitions 2D et des images de projection 2D sur la reconstruction 3D. Cette étude démontre l'influence des angles manquant sur la reconstruction à travers la présence d'artefacts. Il a été aussi démontré l'influence de la méthode de segmentation sur les résultats quantitatifs. Une autre étude porte sur l'analyse morphologique réalisée sur des particules polymères poreuses ordonnées [63]. L'observation de l'échantillon est réalisée en utilisant plusieurs approches d'imagerie 3D, ce qui a permis d'obtenir une vue complète de la structure poreuse des particules. Sur ce type d'échantillon, la tomographie est généralement mise en œuvre sur une coupe de l'échantillon imprégné dans une résine, en faisant attention de ne pas modifier la structure de l'échantillon durant la phase d'imprégnation afin de pouvoir identifier les bonnes caractéristiques du réseau poreux présents dans l'échantillon initial.

La tomographie électronique est réputée être une des approches 3D ayant la meilleure résolution. Cependant, elle ne permet d'analyser que de très petits volumes (< 10 μm^3) avec une forte limitation pour l'épaisseur de l'objet étudié qui doit-être inférieur à quelques centaines de nm [64], pour pouvoir respecter la relation masse-proportionnalité. Pour y remédier et pouvoir obtenir des informations sur des échantillons plus épais, l'une des solutions est l'utilisation de l'approche FIB-SEM.

1.2.2.2.3 Microscope électronique à balayage sur des faces de bloc sériée (« Serial block-face Scanning Electron Microscopy », SBF-SEM)

La SBF-SEM dite microscopie électronique à balayage en série sur le bloc imprégné est une technique automatisée qui permet d'obtenir des images successives de la face du bloc contenant l'échantillon découpée au fur et à mesure en utilisant un SEM [65]. Plus précisément, l'équipement est composé d'un ultramicrotome monté dans la chambre à vide du microscope,

l'ultramicrotome souvent équipé d'un couteau en diamant permettant de trancher des coupes ultraminces du bloc de résine. Entre chaque tranche, une image est prise à l'aide du détecteur d'électrons rétrodiffusés du microscope électronique à balayage, ce qui permet de constituer une pile d'images bidimensionnelles à haute résolution. Ces images peuvent ainsi constituer un volume 3D à visualiser et à quantifier. Cette technique est souvent utilisée dans le domaine des neurosciences pour exploiter les images 3D de tissus biologiques [66]. La résolution spatiale en SBF-SEM est inférieure à 10 nm en x,y (résolution latérale) et inférieure à 50 nm en z (résolution en profondeur) avec un volume typique d'environ 10^5 μm^3. Cependant, cette technique comporte certains inconvénients tels qu'un temps d'imagerie très long, des protocoles de préparations d'échantillons complexes et une résolution très anisotrope dans les trois directions.

1.2.2.2.4 FIB-SEM 'Slice and view'

Le premier essai pour concevoir un faisceau d'ions focalisés date des années 70, lorsque Levi-Setti, Orloff et Swanson [67] ont développé une source d'ions à émission de champ. En 1980, le premier instrument FIB a été commercialisé pour la réparation des circuits dans le secteur des semi-conducteurs. Ensuite, une série d'applications FIB a été réalisée en l'utilisant comme outil d'usinage pour créer des formes d'échantillons qui sont ensuite analysées par TEM. Cet outil s'est aussi étendu rapidement dans des applications dans le secteur biologique et mis à profit pour l'imagerie ultrastructurale d'échantillons biologiques et usiner des matériaux à l'échelle micro-nano [68].

Le premier FIB-SEM a été commercialisé par l'entreprise FEI dont Swanson a été parmi les fondateurs [70]. La combinaison des deux techniques FIB/SEM à double faisceau permet en les couplant en un seul système (faisceaux ionique et électronique), d'être utilisé comme une méthode d'imagerie prometteuse pour fournir une imagerie 3D basés sur des images de face de bloc en série. Ce couplage permet de balayer la surface exposée une fois que l'usinage est réalisé.

Les informations obtenues par FIB-TEM restent toutefois limitées au niveau de la résolution spatiale. L'avantage d'utiliser la technique FIB-SEM par rapport à la TEM en série ou à la tomographie nanométrique est la possibilité d'imager des volumes de taille plus grande et d'une manière automatisée. Du point de vue pratique, l'échantillon est aussi imprégné dans une résine et inséré à l'intérieur de la chambre du microscope. Ensuite, l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisé pour l'usinage permet d'éliminer progressivement l'échantillon, coupe par coupe, imprégné dans la résine, et d'observer la surface ainsi fraîchement créée et donc des

structures internes à l'aide du microscope électronique à balayage. Cette approche est utilisée dans plusieurs domaines, de la biologie à la science des matériaux.

La résolution typique dans un volume constitué d'une série d'images FIB-SEM est de l'ordre de 10 nm, dans les trois directions, avec un volume typique d'environ 10^3 µm^3. Parmi les avantages de cette technique, mentionnons qu'elle génère des images 2D qui peuvent être facilement alignées par la suite, ce qui est indispensable pour les structures qui sont difficilement reconnaissable d'une image à l'autre. Toutefois, cette technique reste destructive puisque l'on perd les coupes une fois imagées. Il existe une technique qui permet de garder les coupes et de les utiliser plusieurs fois dans des conditions différentes, en fonction des résultats obtenus lors de la première utilisation, il s'agit de la tomographie matricielle qui sera décrite ci-dessous.

1.2.2.2.5 Tomographie matricielle 'ATUM-SEM'

L'approche d'enregistrement de sections sériées semble être l'une de meilleures possibilités pour obtenir des informations 3D sur les objets de grands volumes. En travaillant en SEM, contrairement à l'approche ssTEM, on peut analyser des champs de vue plus importants pour une seule image et on peut analyser plus de sections car plus d'espace est disponible sur le support SEM par rapport à celui sur une grille TEM. La technique ATUM-SEM nécessite un outil de coupes sériées appelé ATUMtome et un SEM. Le système ATUMtome est constitué d'un **Ultamicrotome ('tome')** qui permet de réaliser des coupes successives ultrafines ayant des épaisseurs à partir de 30 nm dans un échantillon imprégné dans une résine, et d'un système de récupération automatique des coupes qui permet de collecter séquentiellement un grand nombre de sections ultraminces. Cet outil a été développé dans l'équipe de J. W. Lichtman à l'Université de Harvard qui travaille dans le domaine de la biologie cellulaire et moléculaire. Cet instrument apparaît dans une première étude en 2011 [72], l'idée étant de sectionner le cerveau de souris en des milliers de coupes ultraminces puis de reconstruire un connectome entier, pour ensuite retracer les cellules nerveuses. Afin d'améliorer la qualité de la collecte de coupes, différents travaux se sont focalisés sur la méthode de collecte des coupes sériées ainsi que sur l'optimisation du support de collecte. On trouve par exemple, la collecte sur des supports comme les lames de microscopie en verres ou sur des plaquettes de silicium [72-73].

En combinant L'ATUMtome et la microscopie électronique à balayage et en superposant les images ainsi obtenues, on obtient une vision 3D de l'objet sectionné. Peu

d'études sont réalisées en utilisant cette approche, on les trouve principalement dans le domaine de la connectomie et de la biologie à travers l'étude des propriétés physiques des tissus cérébraux. Certaines études se sont intéressées à l'amélioration et à l'optimisation de l'outil ATUMtome [73]-[74]-[75]. Dans le chapitre 2, on présentera les optimisations que nous avons réussi à effectuer pour obtenir des coupes ultraminces de nos échantillons d'intérêt ainsi que les différents types de supports utilisés pour améliorer la collecte de coupes.

L'utilisation de la technique ATUMtome présente cependant quelques limites. Principalement, les coupes obtenues par ultramicrotomes peuvent présenter des artefacts et rides de coupes qui sont généralement induites par le couteau, en fonction du type d'échantillon. Ensuite, contrairement à la technique FIB-SEM, la tomographie par ATUMtome fournit une pile d'images qui ne sont pas alignées, étape indispensable pour obtenir une vraie reconstruction volumique. Nous allons voir dans le deuxième chapitre, les différentes optimisations réalisées au cours de nos études pour minimiser tout d'abord, les différents artefacts observés sur les coupes sériées, et ensuite la méthode d'alignement utilisée pour aligner les coupes sériées.

1.2.2.2.6 Couplage des techniques d'imagerie

Plusieurs études ont essayé de combiner plusieurs techniques de caractérisation, pour obtenir une vue de l'échantillon poreux la plus complète possible. Une étude en particulier porte sur la description de la porosité dans des membranes de microfiltration de manière qualitative en utilisant une combinaison des techniques TEM et SEM [76]. Les mesures extraites sont la fraction de surface poreuse correspondant à la porosité locale et le libre parcours moyen d'une particule, ce qui a permis de mieux comprendre les propriétés de la membrane. Cependant la quantification n'est réalisée que sur des images 2D. Lütz-Meindl et al. [77] ont étudié les différentes caractéristiques des structures de type « dictyosomes » dans les Micrasterias en utilisant la tomographie FIB-SEM et des coupes ultraminces observées en TEM. Dans un autre domaine, Yang Liu [78] a travaillé sur l'analyse quantitative 3D sur des nanocomposites polymères renforcés par des charges nanométriques en combinant plusieurs techniques de microscopie avec des résolutions spatiales entre quelques dizaines de nanomètres et plusieurs nanomètres : les tomographies TEM, FIB-SEM et SEM. Une autre étude, réalisée par Contescu et al [79], avait comme but de déterminer les changements microstructuraux induits par l'irradiation neutronique du graphite et d'étudier en particulier la géométrie des mésopores et macropores ; en utilisant aussi l'adsorption d'azote comme technique additionnelle, les techniques de microscopies utilisées ont été le TEM, la tomographie FIB-SEM et le SEM.

Étant donné la grande variété de techniques de caractérisation et d'approches 3D associées, la porosité peut sembler dans un premier temps un paramètre facile à mesurer. Cependant, pour les matériaux caractérisés par la présence d'une porosité multi-échelle, l'extraction des paramètres quantitatifs de manière corrélée est une tâche difficile. Cela dit, il n'existe aucune technique ou méthode capable de décrire tout l'éventail d'échelle de porosités présentes dans les milieux multi-échelles et/ou hiérarchisés. Dans ce contexte, nous nous proposons dans notre étude de coupler trois approches tomographiques afin d'obtenir des informations quantitatives sur l'ensemble des porosités, ainsi que sur la manière dans laquelle elles sont imbriquées : la tomographie matricielle ATUM-SEM, la tomographie FIB-SEM et la tomographie TEM qui vont nous fournir chacune des informations spécifiques, à travers leurs champs de vue et résolutions typiques, pour obtenir finalement une vue complète de la structure poreuse des échantillons étudiés.

1.3 Quantification de la porosité

Dans la partie précédente, dédiée à la présentation des techniques de caractérisations les plus adaptées pour l'étude de la porosité, leurs différents avantages et inconvénients ont été présentés. Certaines de ces techniques ont des limitations, comme par exemple la difficulté d'analyser les pores fermés, mais surtout la limitation intrinsèque liée à la gamme d'échelles de porosité accessibles. De plus, chaque technique permet d'extraire uniquement un certain nombre de paramètres morpho-topologiques [40–80].

Même si l'analyse d'images classiques, à 2D, est considérée parmi les méthodes les plus anciennes de quantification de la porosité, plusieurs équipes continuent de l'utiliser pleinement, en l'appliquant sur divers types d'images, pour quantifier la structure tridimensionnelle des milieux poreux. Elle présente plusieurs avantages et permet de déterminer un grand nombre de caractéristiques morphologiques et topologiques du matériau afin de remonter aux propriétés d'intérêt.

Certes, la porosité est l'une des principales caractéristiques des matériaux poreux en raison de son influence sur leurs propriétés physiques, chimiques et mécaniques. À ce sujet, en mesurant la taille moyenne et la densité des pores, on s'attend à obtenir, en première approximation, des informations sur le volume poreux ou encore sur la longueur des pores et leur surface spécifique. Sauf que dans la plupart des matériaux qui présentent une porosité multi-échelle, l'analyse est plus complexe car la distribution des différents pores est aléatoire et de plus ils peuvent présenter des interconnexions entre eux. Il est donc important de considérer un nombre

conséquent, le plus exhaustif possible, de paramètres pour décrire la porosité, comme par exemple la surface spécifique des pores, leur connectivité, la taille moyenne et la forme moyenne des pores ou encore la tortuosité du réseau des particules de la phase solide et/ou du réseau poreux.

L'objectif de cette partie est de présenter quelques méthodes utilisant des algorithmes de traitement d'images pour pouvoir extraire les paramètres mentionnés plus haut. La plupart de ces algorithmes permettent d'obtenir des informations bien quantitatives, mais très dépendantes des zones analysées. Il faut rappeler aussi que les images produites par les différentes techniques d'imagerie sont représentées en échelle de gris. D'autres facteurs qui compliquent l'analyse de ces données sont la présence des artefacts, le faible rapport signal sur bruit etc … Des traitements spécifiques sont parfois nécessaires avant de procéder à l'étape de quantification. Dans le chapitre 2, une suite de protocoles pour pre-traiter les images des différentes techniques et approches tomographiques est présentée. Une fois les images segmentées et binarisées, les images 3D (les volumes) sont composées uniquement de voxels (l'équivalent à 3D des pixels) noirs et blancs. Généralement, nous avons utilisé la convention selon laquelle les pixels blancs représentent les pores tandis que les pixels noirs représentent la partie solide.

Plusieurs types d'algorithmes peuvent être utilisés pour mesurer les paramètres microstructuraux. Chaque algorithme peut être plus ou moins complexe, son choix étant guidé par la complexité de la microstructure à étudier. Différents logiciels ont aussi été développés durant les dernières décennies pour faciliter l'utilisation de ces algorithmes. Certains de ces logiciels sont disponibles gratuitement (ImageJ, FijiJ, Skeletonize3D…) d'autres sont commerciaux (Avizo, Amira…). Une partie explicative des logiciels d'analyses d'image utilisés dans mes travaux sera donnée dans le chapitre 2.

1.3.1 Fraction volumique des pores

La fraction volumique des pores est définie comme le rapport entre le volume de l'espace vide dans la matière (le volume de la phase poreuse) et le volume total de l'échantillon, pores et matière compris. La méthode la plus simple pour la déterminer fait appel au comptage des deux types de voxels dans le grain analysé, après la segmentation de la reconstruction [81]. Il s'agit de diviser le nombre de voxels de l'intérieur du grain qui correspondent aux pores par le nombre total de voxels de ce grain. Cependant, cette méthode conduit parfois à des surestimations des contributions des interfaces des phases dû à des effets de pixellisation significatifs [82]. Il existe d'autres méthodes dites stéréologiques qui utilisent le principe de

Delesse [83] ; dans ce cas, un calcul sur le totalité du volume n'est pas nécessaire car ces méthodes sont basées sur l'estimation de la fraction volumique d'un composant dans un objet 3D à partir de la fraction surfacique de ce composant dans une coupe transversale 2D de l'objet réalisé physiquement ou numériquement.

1.3.2 Surface spécifique

Le choix de la méthode de segmentation est crucial lorsqu'il s'agit de mesurer la surface spécifique, car ce paramètre peut varier significativement en fonction de la méthode de segmentation. Afin d'améliorer la segmentation, Sankur fournit une étude comparative complète de 40 méthodes de segmentation [84].

La surface spécifique est définie comme le rapport entre la surface de l'interface « phase solide-pore » et la masse totale (le volume de la matière multipliée par sa densité) de l'échantillon du matériau poreux analysé. Parmi les différentes méthodes de mesure de la surface spécifique, la plus simple est celle qui utilise le comptage des voxels entre la phase solide et la phase poreuse [82]. Cependant, comme pour la fraction volumique poreuse, cette méthode peut résulter en une surestimation de la surface spécifique à cause des effets de pixellisation.

Il existe d'autres approches qui permettent d'estimer la surface spécifique. La première considère une approche stéréologique basée sur la longueur totale des interfaces « phase-solide – pores » mesurée sur une coupe transversale 2D, divisée par la surface totale de matière dans la coupe [83]. James G.B. et Stephan C.B. ont utilisé la fonction de corrélation spatiale à deux points pour estimer la porosité et la surface spécifique [85]. L'algorithme « marching cubes » peut être aussi utilisé pour mesurer la surface spécifique [86] ; il utilise une approche de division et de conquête pour déterminer les points d'intersection entre une surface et un réseau des cubes et définir aussi une iso surface qui sera associée à la surface spécifique. D'autres algorithmes utilisent le même principe : le premier est l'algorithme « dividing cubes » qui permet de reconstruire une surface générant des points à la place des réseaux de triangles [87] ; le deuxième calcule la surface spécifique directement à partir des données initiales.

1.3.3 Tortuosité

Dans le cas des matériaux de structure interne complexe tels que les milieux poreux de porosité aléatoire, les paramètres à utiliser pour caractériser le réseau poreux sont assez difficiles à définir et à calculer. Le réseau poreux est formé par plusieurs chemins interconnectés sinueux, de diamètre variable, et la taille des pores ne peut plus être le seul paramètre

géométrique utilisé pour décrire les pores. Ainsi, un autre paramètre a dû être défini pour caractériser le degré de sinuosité de l'espace poreux ; il s'agit de la tortuosité qui est un des paramètres clés pour décrire les caractéristiques du réseau poreux des matériaux utilisée pour leurs propriétés de transport [88], en particulier lorsqu'il s'agit d'un transport de masse [89]. Un exemple typique qui démontre l'importance de définir et de calculer ce paramètre est sa relation directe avec les propriétés de conductivité thermique d'un matériau [90].

Du point de vue géométrique, la tortuosité est définie comme la longueur du chemin le plus court à travers l'espace vide correspondant aux pores entre deux points positionnés au hasard divisée par leur distance euclidienne (la ligne droite qui les relie) [91]. En considérant un seul pore, on peut utiliser le terme « diamètre géodésique » qui représente la longueur entre deux points à l'intérieur du même pore. Dans ce cas, la tortuosité est le rapport entre la longueur géodésique entre deux points situés dans le pore et la distance euclidienne entre ces deux points [92].

La tortuosité peut être estimée en utilisant des algorithmes géométriques qui se proposent généralement de trouver le chemin le plus court pour traverser une structure poreuse. Il existe plusieurs types d'algorithmes, comme par exemple la méthode de propagation des distances [93] ou la méthode de la marche rapide [94]. Certains reposent sur la mesure directe des distances géodésiques et euclidiennes dans les pores en considérant des points (pixels) dans la phase poreuse des reconstructions segmentées (binarisées) [95]. Dans ce cas, l'étape de seuillage des reconstructions est essentielle car elle affecte la segmentation des images et la distribution des pixels appartenant à la phase poreuse. Il existe d'autres méthodes qui peuvent être appliquées directement sur les tomogrammes sans nécessiter une segmentation préalable ; elles utilisent comme donnée d'entrée une reconstruction géodésique calculée à partir de la reconstruction initiale, en niveaux de gris [92].

1.3.4 Sphéricité

En fonction du matériau et du type de porosité, il existe une grande variété de formes géométriques des pores. Pour comparer différents échantillons de ce point de vue, on peut introduire des paramètres géométriques spécifiques, comme par exemple le facteur de sphéricité [96]. Celui-ci permet de mesurer à quel point la forme des pores est proche d'une sphère parfaite. La sphéricité (ψ) est définie par l'équation de Wadell [97] comme le rapport entre la surface d'une sphère ayant le même volume que le pore considéré et la surface réelle de celui-ci :

$$\psi = \frac{\pi^{\frac{1}{3}}(6V_p)^{\frac{2}{3}}}{A_p} \quad \text{avec } V_p \text{ le volume du pore , } A_p \text{ la surface du pore.}$$

Lorsque le facteur de sphéricité est égal à 1, la forme du pore est celle d'une sphère parfaite. Dans le cas contraire, on obtient une valeur inférieure à 1. Ce facteur est plutôt utilisé pour des pores de grande taille (> 10 µm) [98] à cause des incertitudes importantes que nous avons lorsque l'on mesure des pores de taille plus petite.

1.3.5 Distribution en taille des pores

À l'intérieur du matériau et aussi du grain analysé, la taille des pores est généralement hétérogène. Dans ce cas, il est indispensable de déterminer la distribution de tailles de ces pores. Plusieurs techniques existent, certaines qu'on appelle « indirectes » comme c'est le cas de la porosité à intrusion de mercure [99] ou de l'adsorption d'azote [100]. Cependant, ces techniques ont des limitations non-négligeable, comme par exemple leur impossibilité d'identifier les pores fermés. Avec l'apparition des techniques de microscopies, l'analyse d'images est devenue une méthode de choix pour mesurer directement la distribution de tailles de pores. Plusieurs algorithmes spécifiques ont été développés, basés essentiellement sur des analyses morpho-structurales. En utilisant certains de ces algorithmes, de nombreux logiciels ont été développés qui font appel à des notions de plus en plus avancées de morphologie mathématique. Cependant, le calcul de la distribution de taille des pores demeure parfois compliqué en raison de la complexité des réseaux poreux présentant une interconnexion tortueuse entre les pores, également de la grande diversité en tailles de pores, de l'hétérogénéité du matériau et de la morphologie des pores.

Lindquist et Venkatarangan ont choisi de décrire un réseau poreux complexe par une représentation dans laquelle les pores constituent le « corps » de la structure et les connexions entre ces pores les « gorges » [101]. Plusieurs algorithmes ont été développés pour mesurer ces deux composants du réseau poreux. Le premier, appelé « maximal inscribed spheres », permet d'étudier les détails de la morphologie de l'espace poral en se basant sur ces concepts de « corps » poreux (nœuds) et de « gorge » [102] pour générer un diagramme nommé « stick-and-ball » (bâton et boules) qui est une représentation 3D de l'espace des pores. Son principe consiste à trouver les plus grandes sphères inscrites centrées sur chaque voxel du réseau poreux, en supprimant au fur et à mesure les sphères qui sont englobées dans de plus grandes sphères. Ainsi, les sphères restantes (nommées boules maximales) enveloppent pleinement l'espace poral. Dans le cas où les boules (nœuds) se chevauchent, elles sont considérées connectées les unes aux autres par des canaux (les gorges) [103]. D'autres algorithmes utilisent le même principe pour identifier les « corps » et les gorges du réseau poreux, en se basant soit sur l'utilisation

d'un disque maximal 2D et/ou d'une sphère maximale 3D [104], soit sur l'application d'une transformation de type « bassin versant » pour séparer l'espace poreux en plusieurs structures poreuses individuelles [105].

Une deuxième catégorie de méthode que l'on peut utiliser pour mesurer la distribution de taille des pores est celle de l'axe médian qui est basée sur la détermination séquentielle des centres géométriques le long des structures qui constituent la phase poreuse. Elle a été utilisée pour la première fois par Blum (1973) pour reconnaître la forme d'un objet à partir de son squelette topologique [106]. Afin de calculer l'axe médian, plusieurs approches peuvent être utilisées :

- Le diagramme de Voronoi [107]-[108]-[109] qui permet de séparer les pores en plusieurs constituants. Dans le cas où la structure présente des pores bien définis, l'utilisation du diagramme de Voronoi donne une bonne approximation de la distribution des pores à travers leur représentation basée sur la méthode de l'axe médian, ce qui permet finalement de remonter au squelette de la phase poreuse.

- L'approche des « maxima locaux » ou des branches squelettiques fait appel à la détermination des crêtes sur la carte des distances [103]-[102]. Il s'agit d'une suite de points qui forment des lignes continues représentant la distribution des maximas locaux des diamètres, dans une ou plusieurs directions.

- L'amincissement morphologique basé sur une succession d'opérations d'érosion morphologique [106] ; dans ce cas, le squelette obtenu conserve les caractéristiques géométriques et topologiques de la structure poreuse initiale.

1.3.6 Connectivité

Le degré de connectivité des pores à l'intérieur d'un réseau poreux est aussi un paramètre essentiel pour l'utilisation des matériaux correspondants dans des applications. Différents descripteurs topologiques peuvent être ainsi définis et utilisés pour caractériser la connectivité des pores. Mentionnons que cette fois-ci il s'agit d'un paramètre qui a un fort caractère « tridimensionnel » et sa détermination à partir de simples images 2D ne peut pas être pertinente. Pour accéder aux connexions, on peut utiliser dans un premier temps les algorithmes de détermination de la distribution de taille de pore spatialisées qui permettent de générer une représentation 3D des pores, à utiliser par la suite pour étudier leur connectivité. On peut aussi utiliser la méthode basée sur l'axe médian [93] qui permet d'identifier facilement le nombre et la géométrie des segments « déconnectés », segments qui représentent les espaces poraux fermés, sans connexion avec les autres pores.

1.3.7 Autres descripteurs morphologiques

Dans le cas des matériaux poreux hétérogènes composés de plusieurs phases ou du même matériau qui présente des pores de taille très hétérogène, de forme géométrique complexe ou distribuées de manière aléatoire, il est parfois insuffisant de caractériser le réseau poreux en utilisant uniquement les paramètres définis précédemment. D'autres descripteurs morphologiques doivent être dans ce cas imaginés et utilisés. L'un de ces descripteurs est par exemple la fonction de corrélation (qui peut être calculée en considérant 1 point, 2 points, n points, uniquement les points de surface etc.) ; en utilisant ce paramètre statistique, on peut également remonter à des informations concernant la porosité, comme par exemple le volume poreux, la surface spécifique, la taille moyenne des pores [110]- [111]-[112]. Un autre type de descripteur morphologique qui est de plus en plus utilisée pour déterminer la distribution de taille de pores est la fonction de distribution des longueurs de corde [113]-[114]-[115]. En effet, un pore peut être décrit en utilisant deux variables géométriques : son diamètre et sa longueur de corde (Figure 1-6). La distribution des longueurs de cordes est une méthode très adaptée pour décrire l'interface entre les phases poreuse et solide du milieu poreux. Du point de vue géométrique, une corde est définie par la longueur du segment entre les intersections de la ligne considérée avec les deux interfaces (Figure 1-6) [116]-[117]-[93].

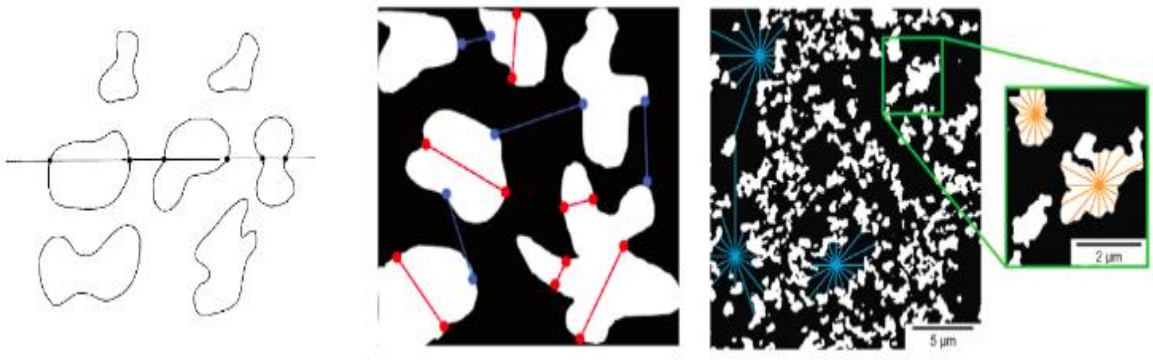

Figure 1.6 : Exemple de distributions de cordes à l'intérieur d'un matériau poreux.

1.4 Conclusion

Nous avons commencé ce chapitre par la présentation de quelques notions générales indispensables pour définir et caractériser la porosité d'un système. Dans le cas des matériaux poreux, leur structuration interne particulière constituée d'un squelette solide et d'une phase poreuse divisée les rendent propices à l'utilisation dans de multiples applications. Parmi ces matériaux, un cas particulier est celui des matériaux à porosité hiérarchisée, en raison de leur complexité microstructurale qui rend très difficile leur caractérisation. Ils sont généralement

caractérisés par une grande surface spécifique et une taille de pores facilement ajustable, ce qui suscite un fort intérêt pour leur utilisation dans diverses applications et domaines tel que ceux de l'isolation thermique et de la catalyse.

Dans la deuxième partie du chapitre, différentes techniques de caractérisation de la porosité ont été présentées. Une première partie est dédiée aux méthodes directes qui ont parfois des limitations importantes du point de vue de leur mise en pratique et de la pertinence des résultats obtenus dans le cas des matériaux complexes ou hétérogènes. Ensuite, les techniques basées sur une analyse dans l'espace direct, les techniques dites d'imagerie, ont été brièvement introduites, avec également leurs limitations en termes de résolution, de champ de vue et d'échelle d'observation. Enfin, trois approches tomographiques ont été introduites, en relation avec les travaux envisagés dans cette thèse, dont le couplage devrait permettre de caractériser entièrement la porosité multi-échelle dans les milieux poreux à porosité hiérarchisée : il s'agit de la tomographie « tiltée » en microscopie électronique en transmission, de la tomographie FIB-SEM et de la tomographie matricielle ATUtome qui ont été choisies en fonction de leur complémentarité en termes de champ de vision et de résolution spatiale.

Dans une troisième partie, nous avons présenté plusieurs méthodes utilisées pour déterminer les paramètres morphologiques et topologiques généralement utilisés pour décrire la microstructure d'un milieu poreux. Le choix de la méthode et de l'algorithme correspondant dépend de la nature et de la structure du matériau. Dans le cas des matériaux poreux dont la structure est caractérisée par des pores de taille et de forme bien déterminées, l'utilisation des méthodes « simples » permet déjà d'obtenir des informations suffisamment représentatives sur les caractéristiques du réseau poreux. Dans le cas des matériaux poreux hétérogènes ou de structure interne complexe, l'utilisation des techniques stéréologiques ou basée sur des analyses de morphologie mathématique sont obligatoires pour obtenir une description pertinente des caractéristiques de la structure poreuse du matériau. Dans notre cas, nous étudierons différents matériaux, certains avec une structure simple et d'autres avec des structures plus complexes, ce qui nous conduira à utiliser plusieurs de ces techniques et méthodes de quantification.

Chapitre 2

Techniques de préparations et caractérisations multi-échelles

Ce chapitre a pour tâche de présenter une méthodologie détaillée qui nous a permis d'accéder à la quantification de la porosité multi-échelle (Figure 2-1) en fonction des contraintes générales. Plusieurs essais ont été réalisés afin de mettre en place des protocoles spécifiques de préparation des échantillons, d'approches tomographique 3D et d'analyses en utilisant des outils mathématiques et numériques pour la quantification.

Dans un premier temps, nous avons travaillé sur l'instauration d'une technique de préparation spécifique permettant d'évaluer la qualité des échantillons, cette évaluation consiste à préserver la microstructure et l'organisation interne de chaque échantillon dans le cadre d'observation par microscopie électronique. Ensuite, nous nous sommes focalisés sur l'optimisation des paramètres et des conditions pour la réalisation de volumes tomographiques compréhensibles et exploitables pour la quantification. Ces derniers sont composés de différentes étapes qui sont l'acquisition de données, l'alignement, le filtrage et le prétraitement respectivement. Enfin, la dernière partie discute des différentes méthodes de segmentation et des algorithmes utilisés permettant de déterminer les paramètres morphologiques et topologiques des matériaux poreux étudiés.

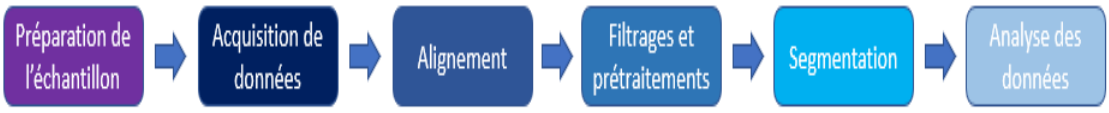

Figure 2-1 : Organigramme représentant la chaîne structurelle pour la reconstruction 3D et l'analyse de l'échantillon. La méthode débute par la préparation de l'échantillon et se termine par une analyse des données du même échantillon.

2.1 Méthodes de préparation pour l'observation en microscopie électronique

L'analyse d'échantillons dans le microscope électronique est basée sur l'interaction des électrons avec la matière. Souvent, il est difficile d'observer directement un matériau fragile sous faisceau d'électrons tout en gardant sa structure macroscopique inchangée. Ainsi, pour

conserver le matériau dans ses conditions morphologiques aussi proches que celle de son état naturel, il est primordial de réaliser une série de traitements et de préparations spécifiques. Il existe plusieurs méthodes de préparations d'échantillons, le choix de la méthode dépend fortement de la nature de l'échantillon (matériau : biologique, poreux, massique…) mais aussi du type d'information recherché (microstructure, analyse chimiques…). Dans cette partie, nous exposons différentes techniques et stratégies de préparations dédiées à l'observation en microscopie électronique que nous avons mises en place.

2.1.1 La résine d'enrobage

Pour la microscopie électronique en transmission, l'échantillon doit être assez mince avec une épaisseur inférieure à 150 nm pour être traversé par le faisceau d'électron. En conséquence, les échantillons de grandes tailles nécessitent d'être sectionnées en coupes ultraminces pour être visualisés.

Tout d'abord, différentes étapes de traitement sont incluses avant de réaliser des sections ultrafines. C'est-à-dire, on se focalise en premier sur l'encapsulation de l'échantillon dans des résines d'enrobages. Plus précisément, cette préparation se base sur l'immersion de l'échantillon dans une résine liquide et fluide qui durcit par polymérisation et sert ensuite à réaliser des coupes transversales ultraminces.

Nous avons utilisé plusieurs résines soit commerciales, soit développée au laboratoire, le choix et l'utilisation d'une résine dépend de la nature du matériau et de la méthode de préparation utilisée. La première optimisation a consisté en l'évaluation des propriétés de compatibilités de la résine et des conditions imposées d'une part par l'échantillon et d'autre part par le microscope électronique (vide, faisceau d'électrons...). Généralement, Les résines se caractérisent par leur dureté, leur viscosité et leurs propriétés électriques. La dureté de la résine doit s'approcher de celle du matériau pour fournir le même comportement mécanique lors de la réalisation des coupes ultraminces, cela permet de réduire la création de rides et d'artefacts. La résine doit être suffisamment conductrice électrique pour pouvoir évacuer les électrons qui servent à l'observation. Dans le cas des matériaux poreux, on s'intéresse en plus à la viscosité de la résine, c'est-à-dire, la capacité de la résine à s'écouler dans les pores. Parmi les résines d'enrobage, on trouve les résines époxy considérées comme des résines thermodurcissables et qui peuvent polymériser à température ambiante ou à basse température (50 °C à 120 °C). Elles sont caractérisées par leurs duretés élevées, de bonnes caractéristiques électriques et une bonne stabilité mécanique. Une fois dure, les résines époxy forment un plastique résistant et solide aux attaques de produits chimiques corrosifs.

Pour produire une résine époxy, on combine deux composés chimiques : Il s'agit de mélanger la résine avec le durcisseur. Sachant qu'à chaque résine correspond un durcisseur (ou catalyseur) donné, il faut un bon dosage entre les différents composés et selon les doses on peut également jouer sur la dureté du polymère et ainsi influer également sur la vitesse de polymérisation. Cette dernière dépend de plusieurs paramètres tels que :

➔ Les différents constituants (résine, durcisseur, gélule ou moule, pièce du dépôt du mélange pour la polymérisation) sont installés dans la même pièce pour maintenir la même température.

➔ Avoir le minimum de bulles possibles lors de la préparation de la résine époxy. Afin de diminuer la création des bulles, on introduit la résine et le durcisseur dans le récipient de façon contrôlée. Il faut noter qu'un mélange visuellement homogène et d'aspect uniforme réduit significativement l'incorporation des bulles. À la fin du processus, on laisse le mélange se reposer pour libérer des bulles éventuellement emprisonnées dans la résine en s'évacuant. On peut forcer le dé-bullage à travers l'utilisation de la technique d'enrobage sous vide (Figure 2-3) pour les résines moins visqueuses, où les bulles disparaissent au fur et à mesure grâce à une dépressurisation.

Le protocole de préparation de l'enrobage comporte 3 étapes principales. La première est d'introduire la résine dans un pilulier en la pesant, puis d'ajouter la quantité nécessaire du durcisseur (ou catalyseur) selon la dureté et la viscosité voulue. Enfin, on mélange lentement le composé pendant 5 minutes jusqu'à obtenir un mélange homogène. Le Tableau 1 présente les différentes conditions de mélanges des résines utilisées pour l'imprégnation de nos différents échantillons triées selon le paramètre de viscosité. À noter que plus la viscosité de la résine est importante, plus sa capacité à s'écouler facilement diminue. À travers différents tests, nous avons remarqué par visualisation que la résine S2 (commerciale) présente une viscosité plus faible que la résine EpoxyCure (commerciale), et pénètre plus facilement la microporosité du matériau.

Tableau 1 : Mélanges composés de résine et de son durcisseur en fonction de leurs viscosités.

Mélange	S2	EpoxyCure	SpeciFix
Viscosité	+	++	+++

Il existe plusieurs techniques d'enrobage de l'échantillon. La technique classique que l'on utilise est le dépôt de l'échantillon en petite quantité (0,1 à 1 mm^3) dans une gélule puis le versement du mélange composé dans la gélule (Figure 2-2 A). On vérifie toujours l'absence de bulles lors du dépôt. Une autre technique plus précise utilisée au sein de notre laboratoire pour l'imprégnation de l'échantillon est appelée la technique du sandwich. Cette dernière consiste à déposer une première couche de solution de résine liquide dans la moitié du moule. Après polymérisation de la résine, l'échantillon est placé sur la surface de la résine durcie puis une deuxième couche de résine liquide avec l'échantillon est placée sur la deuxième moitié du moule (Figure 2-2 B). Dans une première étude, nous avons utilisé la même résine sur les deux moitiés du moule, nous verrons par la suite, qu'il est possible d'utiliser deux résines différentes qui peuvent nous servir d'outil de marquage.

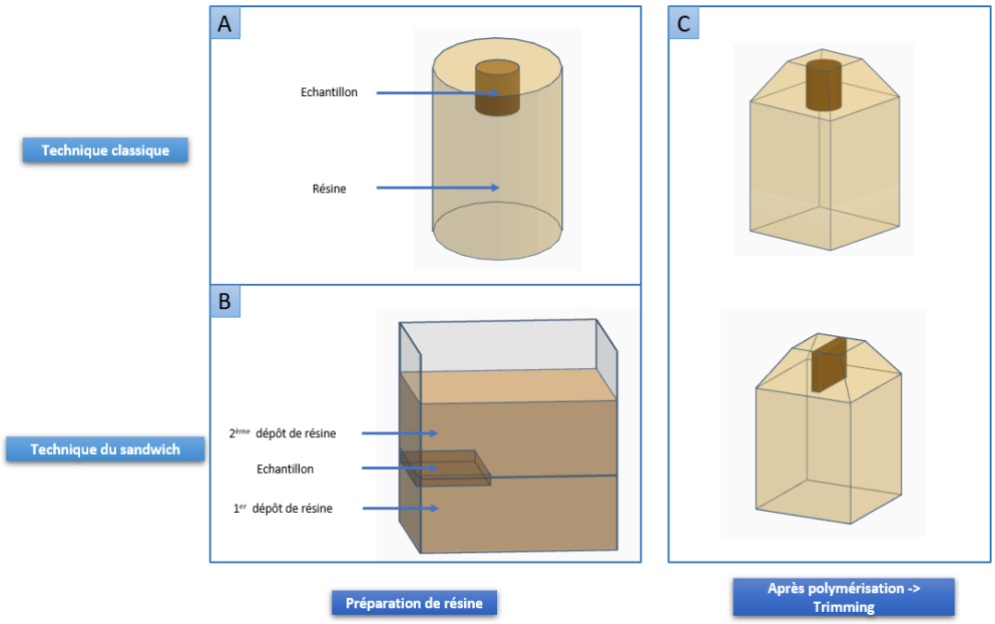

Figure 2-2 : (A-B) Imprégnation de l'échantillon dans la résine. (C) Après polymérisation, préparation de la face du bloc contenant l'échantillon.

2.1.2 Polymérisation

Concernant la polymérisation et l'enrobage de la résine, nous avons utilisés 3 techniques (Figure 2-3) qui dépendent de la résine utilisée et du matériau étudié. De manière générale, pour faire pénétrer la résine dans les différents pores présents dans le matériau, nous avons utilisé soit l'enrobage sous vide soit la technique sous pression. La technique de polymérisation par chauffage est aussi considérée comme une bonne technique pour la pénétration de la résine dans les pores du matériau mais aussi pour accélérer le processus de polymérisation. On peut toutefois combiner deux techniques en mettant sous pression la résine pour pénétration des pores puis de la polymériser par chauffage pour accélérer la polymérisation.

Figure 2-3 : Techniques de polymérisation et d'enrobage du bloc de résine.

2.1.3 Préparation du bloc de résine

Lorsque la résine est polymérisée, on visualise le bloc de résine en utilisant un microscope optique ce qui peut se faire directement sur l'ultramicrotome équipé d'un stéréomicroscope binoculaire, cette étape permet de vérifier et de localiser l'objet que nous avons encapsulé dans la résine. Une fois que la zone d'intérêt est identifiée, on réalise une première étape de préparation de la zone de découpe. C'est l'étape de préparation d'une pyramide tronquée contenant l'échantillon. Pour ce faire, on réalise à la lame de rasoir une pyramide tronquée avec comme sommet un trapèze ou un rectangle (Figure 2-2 C). Cette étape est cruciale et sa réalisation propre permet d'obtenir des coupes sériées ultraminces régulières, intactes et plus alignées par rapport à d'autres formes de coupes. Par conséquent, la réalisation d'un grand nombre de coupes sériées nécessite que le bloc de résine contenant l'échantillon ait des propriétés de coupe uniformes et une profondeur appropriée.

La forme trapézoïdale de la face du bloc est constituée d'une première arrête d'environ 300 µm et se termine par une arrête plus petite d'environ 200 µm. L'intérêt de cette forme est de permettre en cours de coupe une diminution de la section, ce qui a pour conséquence d'abaisser progressivement la force de compression nécessaire pour la réaliser. Cette démarche permet de diminuer les artefacts et les rides sur les coupes.

Une fois la pyramide obtenue, nous passons à l'étape de découpe. Pour chaque échantillon, nous devons réaliser plusieurs tests pour trouver les conditions optimales de coupe (vitesse de coupe, épaisseur des sections, orientation) et ainsi obtenir des sections homogènes sans artefacts. Ensuite, on passe à l'étape de coupes en série qui présente également un temps d'optimisation avec le système de récupération qui est présent dans l'ATUM.

2.1.4 Réalisation de coupes ultraminces par ultramicrotomie

Une fois qu'on obtient la taille et la forme de la face du bloc fixée, on effectue l'étape de découpe basée sur la réalisation de sections ultraminces en utilisant un ultramicrotome. Cependant, avant de débuter cette étape, il faut tenir compte de différents paramètres. Plusieurs

réglages sont effectués pour obtenir un bon positionnement du couteau et du bloc. Principalement, quatre alignements sont effectués avant le début de la réalisation des sections basée sur l'alignement du couteau latéralement et de son inclinaison ainsi que de sa rotation de façon que le bord inférieur du bloc soit parallèle à celui du couteau.

Afin de réaliser des coupes ultraminces, nous utilisons un ultamicrotome RMC Powertome (Boeckler Instruments, Inc. Tucson, Az). Au démarrage du sectionnage, la vitesse de coupe est de 1 mm/sec, elle est ensuite ajustée entre une valeur de 0,6 à 4 mm/sec en fonction de certains paramètres tel que la dureté de l'échantillon et de la résine. Les sections sont réalisées en utilisant un couteau ultrafin de diamant de taille de 2 mm pour des sections simples et avec un couteau de diamant Ultra 45° de 4 mm disposant d'un large réservoir d'eau pour couper et accueillir les sections sériées.

L'épaisseur de coupe est choisie en fonction de l'information recherchée ainsi que de la nature de l'objet. Durant l'étape d'optimisation, nous avons remarqué que la réalisation des coupes et leurs collectes devient plus difficile avec des tranches d'épaisseur inférieure à 50 nm. Dans notre cas, nous avons réalisé des sections qui varient entre 40 à 150 nm. Les coupes sériées d'épaisseur entre 50 nm à 80 nm sont assez résistantes et leur intégrité physique macroscopique est maintenue intacte. À titre indicatif, la couleur d'interférence des coupes est un bon indicateur de l'épaisseur de la coupe [118] et permet également de vérifier la qualité de la coupe.

2.1.5 Collecte des coupes ultraminces

La collecte des sections a été effectuée selon le type d'observation voulu. Dans nos études, nous avons utilisé trois modes de récupérations des sections décrites dans la Figure 2-4.

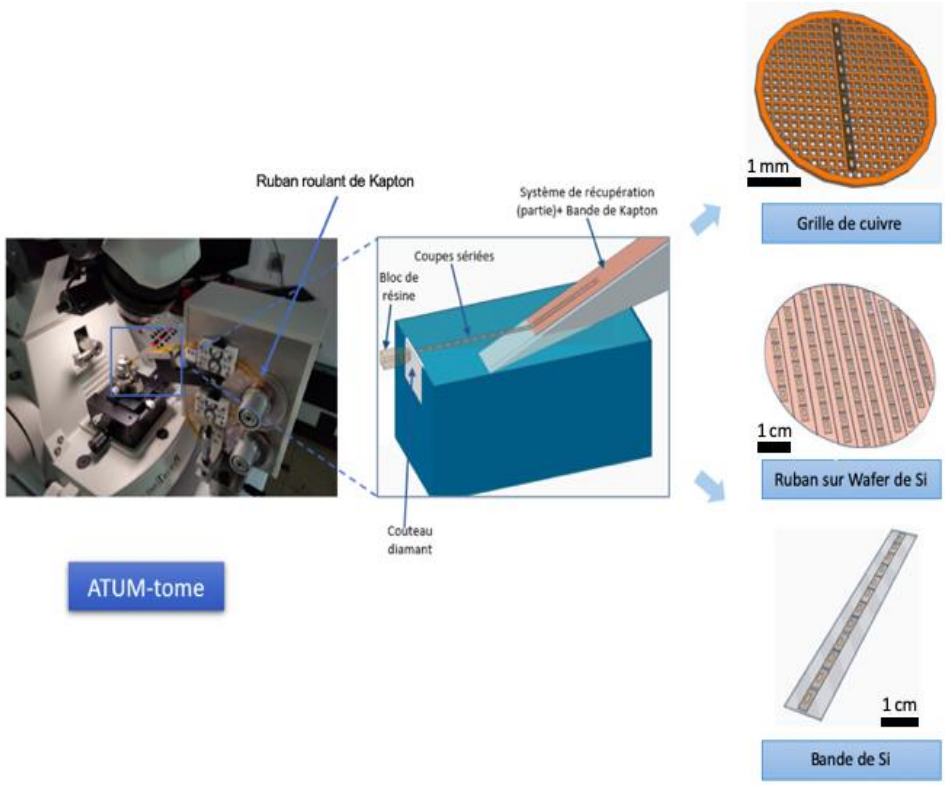

Figure 2-4 : Protocoles de récupération de coupes ultraminces réalisés par ultramicrotomie.

2.1.5.1 Approche standard : collecte sur grille de cuivre pour observation TEM

Concernant l'observation TEM, les coupes ultraminces (entre 30 nm et 70nm) qui flottent à la surface de l'eau contenue dans la cuve du couteau sont récupérées par capillarité et déposées sur une grille avec un film de carbone comme support.

2.1.5.2 Approche pour la collecte des coupes sériées pour l'observation SEM

2.1.5.2.1 ATUM : collecte sur ruban de Kapton

L'approche ATUM ou ultramicrotome automatisée permet de collecter sur un ruban des sections fines coupées successivement à l'aide d'un ultramicrotome conventionnel. On positionne le museau de l'ATUM dans le réservoir d'eau placé sur l'ultramicrotome de manière qu'il soit en face de l'échantillon, les coupes flottant sur la surface de l'eau du réservoir sont recueillies de manière automatique sur un ruban plastique de Kapton roulant.

Avant la réalisation de la collecte des coupes, on procède à certaines préparations ; la première consiste à préparer le ruban de Kapton. À travers différents tests effectués au cours de notre étude, nous avons observé la présence de certaines pliures présentes au niveau des coupes dues à l'hydrophobie du ruban. Ainsi, pour rendre la surface du ruban plus hydrophile, on traite le ruban par un plasma d'Argon, ce qui permet de réduire l'emprisonnement de gouttes d'eau entre le ruban et la coupe.

Une fois le nombre de coupes collectées suffisant, on procède à l'organisation du ruban sur un disque de wafer de Silicium en le découpant de façon ordonnée sous forme de bande. On prend soin d'obtenir des surfaces planes. Pour augmenter la conductivité on dépose par évaporation une couche fine de carbone de 5 nm (dépôt par pulvérisation avec l'équipement Balzers union med 010). Cela permet d'évacuer les charges qui s'accumulent sur les sections lors des observations par SEM. Toutefois, on peut déposer une couche de carbone préalablement sur le ruban de Kapton avant la collecte des coupes, surtout lorsqu'on utilise le détecteur d'électrons secondaires (SE) en imagerie SEM.

2.1.5.2.2 ATUM : collecte sur substrat de silicium

Sur certains de nos échantillons qui ne nécessitaient pas un très grand nombre de coupes (inférieure à 100 sections), nous avons développé une méthode de collecte des sections directement sur une bande de Silicium (Figure 2-5). Ceci a permis de se passer de Kapton, qui est un matériau isolant, et par conséquent d'augmenter la conductivité et ainsi permettre de garder intact l'échantillon sous faisceau d'électron. La méthode consiste à immerger une plaque de silicium dans l'eau à l'aide du museau de l'ATUM et de collecter une série de coupes liées entre elles.

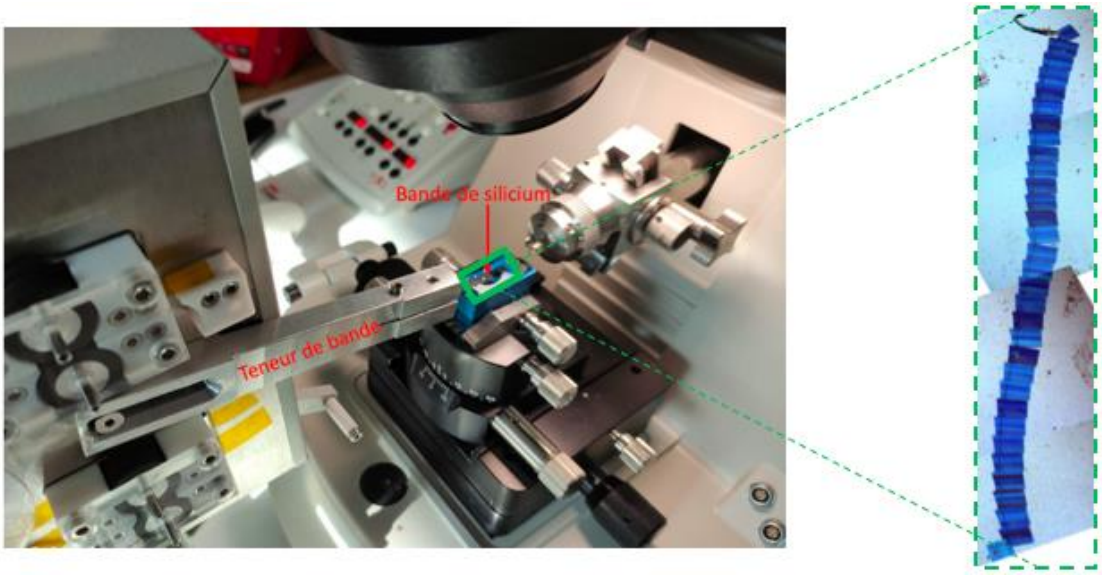

Figure 2-5 : Récupération de coupes par la technique de collecte de bande de silicium.

2.2 Techniques d'imageries et approches tomographiques

Pour décrire la porosité multi-échelle, allant du nanomètre au micromètre, nous avons développé une méthodologie combinant trois techniques de tomographies électroniques. Cette approche permet d'avoir une analyse complète de la porosité et de ses différentes propriétés allant de la microporosité à la nanoporosité au sein du matériau poreux. Le protocole développé

inclut toutes les démarches pour réaliser une reconstruction 3D, de l'acquisition d'images en passant par les étapes d'alignement et de traitement d'images jusqu'à la réalisation du tomogramme. Enfin, l'étape de segmentation, qui est une étape cruciale qui nous permettra de passer à l'étape d'analyse et mesures de données, sera décrite et détaillée ultérieurement dans ce chapitre.

2.2.1 Tomographie matricielle « ATUM-SEM »

Bien que l'approche ATUM-SEM présente différents avantages, tels que la reconstruction de grands volumes de l'objet à partir d'une centaine de coupes (voire milliers) rassemblés sur un disque de silicium, l'étape d'acquisition des images sur les coupes recueillies sur le wafer de Silicium nécessite des optimisations préalables ; telles que le choix du détecteur, de la zone d'acquisition, de la résolution ou encore du niveau du bruit. Ceci dans le but de réduire le temps d'acquisition d'images et obtenir des images bien résolues spatialement. Nous avons remarqué que l'utilisation du mode imagerie par émission d'électrons secondaires permet de réduire le temps d'acquisition par rapport à l'imagerie par rétrodiffusion et d'obtenir un bon rapport signal sur bruit. Cependant, l'imagerie par émission d'électrons secondaires ne permet d'obtenir que la topographie de l'échantillon avec peu de contraste de phase, ce qui limite l'accès à l'information en profondeur (au niveau de l'épaisseur de coupes). Par conséquence, nous avons choisi de travailler en mode imagerie par rétrodiffusion pour l'acquisition de données en trouvant un compromis entre le temps d'acquisition et un bon rapport signal sur bruit. Les images obtenues sont caractérisées par une échelle de gris qui représente la densité, ce qui permet d'obtenir l'information présentant le matériau.

Deux méthodes ont été employées pour imager les sections sériées. La première consiste à réaliser des acquisitions d'images manuellement. L'avantage est que l'on reste localisé sur la même région d'intérêt sur toutes les coupes tout en effectuant l'optimisation manuelle de l'alignement sur chaque section, ce qui permet d'obtenir dans l'ensemble des images avec une bonne résolution spatiale. Cependant, cette méthode manuelle est très chronophage et peut prendre plusieurs jours. La deuxième méthode est d'utiliser un logiciel dédié à l'analyse automatique des coupes sériés, ce dernier appelé Atlas 5 Array Tomography (Carl Zeiss Microscopy GmbH, Germany) [119], il permet de prendre aisément le contrôle de différents modes de fonctionnement du SEM à la place de SmartSEM (logiciel de contrôle du SEM) [120]. Atlas 5 Array Tomography sauvegarde l'information sur la position et la rotation de chaque section et permet d'imager un grand nombre de sections sériée. En effet, nous pouvons automatiquement acquérir des milliers d'images des coupes en série de nos échantillons, même à une résolution

nanométrique. Cet ensemble (matériel et logiciel) unique et facile à utiliser est conçu pour l'imagerie automatisée nécessitant un flux de travail de tomographie en réseau (matricielle). Ce logiciel permet aussi des corrections radiales, d'ombrages, de contraste et de luminosité. Il contrôle et corrige l'astigmatisme et la mise au point automatique du focus. De manière générale, l'utilisation de ce logiciel nous a permis dans un premier temps d'obtenir une image mosaïque à faible résolution du disque de Silicium, ce qui permet de localiser et d'identifier l'objet et la zone d'intérêt se trouvant sur les coupes sériées. Ensuite, l'acquisition est réalisée de manière automatique sur chaque coupe à une résolution spatiale plus grande.

2.2.2 Tomographie FIB-SEM

À chaque fois qu'une couche mince est retranchée par le FIB, une nouvelle surface pour l'imagerie avec le faisceau d'électron SEM est produite. Cependant, l'observation des échantillons par FIB-SEM nécessite une préparation spécifique due au contraste supplémentaire essentiel pour recevoir un signal suffisant pour l'imagerie SEM. Ainsi, différents protocoles sont appliqués dont le but final est de réaliser des sections transversales pour une reconstruction 3D (Figure 2-6) à travers l'obtention d'une pile d'images à partir de l'échantillon enrobé dans la résine. Dans nos expériences de tomographie FIB-SEM, l'échantillon est inclus dans une résine, il est placé au point de coïncidence des faisceaux FIB et SEM. Nous réalisons une préparation spécifique appelée « minimum de résine » avec l'échantillon à fleur de la surface du support. De plus, on dépose une couche de carbone ou d'argent sur l'ensemble, ces différentes précautions permettent de diminuer les effets de charges. Ensuite, pour protéger la surface de l'échantillon lors du fraisage FIB, nous pulvérisons un revêtement métallique (Platine ou Carbone) et pour ainsi augmenter sa conductivité. Une tranchée est d'abord creusée sur la surface supérieure de l'échantillon avec le FIB. Ensuite, plusieurs coupes transversales de la structure interne du spécimen sont érodées séquentiellement en couches minces avec le FIB avec une épaisseur qui peut varier de 5 nm à 30 nm et sont consécutivement imagées avec le SEM.

Nous avons utilisé le Cryo FIB/SEM Zeiss Gemini dual beam. Pour les expériences, nous avons travaillé sur différents paramètres pour trouver les meilleures conditions d'abrasion et d'acquisition. Pour ce faire, nous avons joué sur la tension d'accélération du SEM, sur le courant et la puissance du faisceau du FIB, sur l'épaisseur des sections, sur le temps d'acquisition et sur la résolution des images.

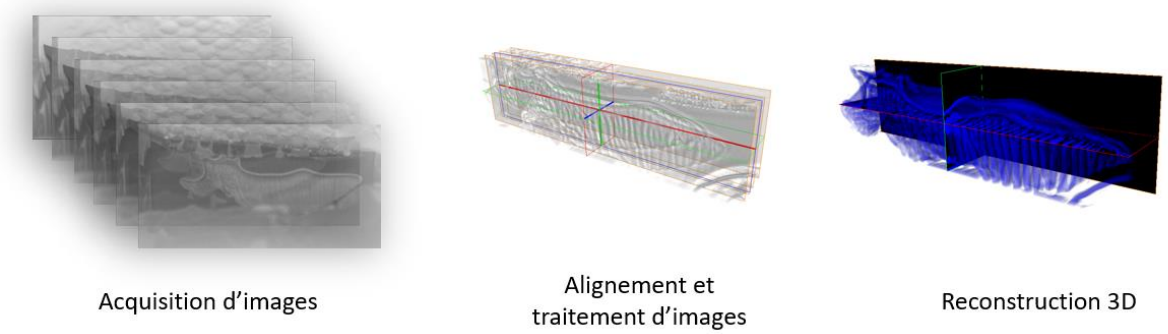

Figure 2-6 : Étapes pour la réalisation d'une tomographie FIB-SEM sur une espèce de diatomée.

2.2.3 Reconstruction 3D par tomographie matricielle et FIB-SEM

Une fois les acquisitions d'images réalisées au niveau de l'approche matricielle et du FIB-SEM, on procède aux étapes d'empilement, d'alignement et de traitement d'images. Ces dernières sont cruciales pour la réalisation des reconstructions 3D. On commence par la réalisation d'un empilement d'images, qui permet de combiner une série d'images numérique de l'objet acquis par SEM, cela est réalisé à l'aide du logiciel ImageJ. Puis, on procède à l'alignement des piles d'images en utilisant soit des logiciels gratuits (imageJ) ou commerciaux (IDL, Avizo, Amira, Aphelion...) qui disposent de bibliothèques à cet effet. Concernant les méthodes pour effectuer l'alignement, il existe des méthodes dites « alignement tranche par tranche » en utilisant l'algorithme SIFT. Une autre méthode dite par « alignement par correspondance de modèle ou la corrélation croisée » qui calcule le produit de la convolution entre l'image actuelle et le conjugué complexe d'une image de référence. Cependant, ces méthodes consomment beaucoup de temps pour effectuer l'alignement. De plus, elles sont limitées au niveau de leurs précisions et peuvent créer une microstructure défectueuse en modifiant la morphologie en les appliquant telles quelles. En ce qui concerne nos échantillons, cela reste compliqué d'appliquer les plugins de façon automatique. Car les images, de l'approche matricielle, sont obtenues sur des coupes épaisses (entre 50 nm à 80 nm) qui peuvent présenter des plis et des distorsions, donc cela demande plus de traitements et plus de temps pour effectuer un alignement correct.

Pour ce faire, nous avons utilisé un compromis entre les méthodes automatique et manuelle. Cet alignement est basé sur le principe de propagation, de façon à ce que chaque tranche d'image est utilisée comme modèle pour aligner la tranche suivante [121]-[122]. Ceci est basés sur 4 types de transformations : translation, rigid body (corps rigide), scaled rotation (rotation ajustée), affine [121]. Tous ces types de transformations ont été testés sur nos échantillons. Cependant, ces plugins sont plus adaptés dans le domaine de la biologie pour aligner des tissus et des cellules ou pour des objets ayant une forme bien déterminée. Certains de ces plugins restent inefficaces pour nos piles d'images, c'est-à-dire, dans le cas de la « scaled rotation » composé d'un facteur de redimensionnement scalaire, il est probable que toutes les images perdent leur dimension. Dans le cas de la méthode « affine » qui est souvent utilisée pour aligner des échantillons contenant des cellules, elle présente une large modification au niveau de la pile d'images sans pouvoir les aligner tous en changeant leur dimensions et rotations, ceci est dû aux degrés de liberté dont cette méthode dispose par rapport aux autres méthodes. Certains de nos échantillons demandent une attention très particulière et parfois l'alignement manuel est inévitable. Pour aligner un ensemble d'images, on utilise la méthode automatique en utilisant la transformation « translation » et/ou « rigid body » en réglant les différents paramètres de pixellisation. Ensuite, on effectue un alignement manuel image par image de la pile.

Puis, on procède à l'étape de traitement, cette dernière reste une étape importante mais aussi délicate dans le cas des images contenant des matériaux à double phases (solide et pore) comme il est de mise dans les matériaux poreux. Une série de traitements doivent être effectués afin d'améliorer la qualité des images SEM. Parmi ces traitements, le premier est l'utilisation de filtres souvent obligatoire pour diminuer le bruit et pour améliorer le contraste. L'application d'un filtre doit être efficace pour rendre l'image compréhensible et surtout permettre d'extraire l'information recherchée sans perdre les détails structuraux ou morphologiques comme les petits pores et sans modifier l'information initiale.

Durant nos études, nous avons développé un protocole de filtrage dit par étapes afin d'extraire l'information souhaitée. En effet, une série de filtres ont été testés sur les images contenant l'échantillon et ont été ensuite triées et sélectionnées afin d'obtenir des résultats sur les images avec une efficacité suffisante. Toutefois, pour chaque matériau nous avons dû mettre en place un ensemble de paramètres de traitement différents, signifiant qu'il n'existe pas une solution unique pour tous les échantillons.

Les filtres utilisés sont disponibles sur les logiciels ImageJ et FijiJ. La première étape consiste à couper une partie d'une image contenant la région d'intérêt. Ensuite, une analyse de Fourier 2D est réalisée afin d'analyser les caractéristiques de l'image dans le domaine fréquentiel. Cela permet de déterminer les plages de fréquences spatiales du bruit. Par la suite, on effectue un débruitage à travers l'élimination de bruit présent sur les images SEM. D'autres bruits sont présents causés par des hétérogénéités dans le matériau poreux (solide-pore) et peuvent être atténués en appliquant une série de filtres de débruitage. Une fois que les informations voulues sont claires, on applique le processus sur l'image entière voire sur l'ensemble des images d'une même pile. Cependant, il est parfois difficile d'avoir un ensemble d'images ayant la même qualité que l'image de référence traitée préalablement. Par conséquence, parfois nous sommes obligés de réaliser un filtrage image par image obtenues par ATUM-SEM et également par FIB-SEM. Ce qui peut être un processus fastidieux et long.

2.2.4 Segmentation des reconstructions 3D obtenus par approche matricielle et FIB-SEM

Après les reconstructions 3D réalisées à partir de l'empilement d'images alignées obtenues par SEM, on procède à l'étape de segmentation, qui est considérée comme une étape critique dans l'analyse du contenu et de la compréhension de l'image. Il s'agit de déterminer les régions intéressantes d'une image ou d'un volume. Il existe différents logiciels « open source » et commerciaux qui disposent d'algorithmes de segmentation. Néanmoins, certains de ces algorithmes ne sont pas capables d'identifier différents artefacts tels que les artefacts de brillance présente sur les images SEM, ce qui peut impliquer des dislocations des structures dans la direction z.

Concernant les algorithmes de segmentation testés et utilisés dans nos études, on trouve la méthode de seuillage global [123] où un seuil global est appliqué à l'image entière. Cette méthode comme la méthode d'Otsu, est utilisée lorsque la distribution d'intensité est apparente entre les objets de premier et d'arrière-plan. La valeur de seuil dans cette méthode dépend de la valeur du niveau de gris de l'image et de la propriété du pixel. Une autre méthode qui est le seuillage local [124] mais qui ne diffère pas trop de la méthode du seuillage global lorsqu'il n'y a pas de différences d'illumination sur les images. Une autre méthode est la méthode de « détection de vallée » [125] qui se base sur l'histogramme des niveaux de gris, elle recherche les minima locaux de l'histogramme normalisé, on peut par la suite minimiser l'erreur de segmentation à travers la séparation des classes qui correspondent à une gamme de niveau de gris. Cependant, cette technique présente certaines irrégularités telle que la mauvaise détection des minimas locaux.

Une autre technique que nous avons testée dans le cas des échantillons à porosité homogène est la « segmentation morphologique » [126], cette dernière se base sur la détection de caractéristiques morphologiques sur les profils z des images.
Cependant, l'utilisation de ces méthodes de segmentation se limitent parfois au niveau de l'extraction des intensités de gris des voxels dans des images qui présentent différentes complexités. Dans nos cas pour un meilleur rendu, il est préférable d'utiliser une segmentation manuelle, qui permet d'extraire l'information souhaitée image par image, ce qui peut résulter toutefois en un processus très long.

2.2.5 Tomographie électronique « tiltée »

Pour les observations TEM, nous commençons par la préparation en déposant au préalable une goutte de nanoparticules d'or de 5 nm sur la membrane de carbone de la grille de cuivre avant la collecte de coupes ou de dépôt d'échantillon. Cet agent de contraste, nous servira comme point de repère dans l'alignement de la série d'images inclinés. Cette dernière est acquise à l'aide d'un microscope Jeol 2100F avec une tension d'accélération de 200 kV et avec des angles de tilts variant d'environ ± 72 ° avec pas angulaire de 1,5°. Les projections obtenues ont une résolution variante entre 0,2 à 4 nm en fonction de l'objet étudiée.

Les images sont ensuite alignées en utilisant le logiciel IMOD [127]. Puis, on procède à l'étape de reconstruction, celle-ci est effectuée en utilisant le plugin TOMOJ d'ImageJ. En effet, deux algorithmes de calcul dédiés à la reconstruction sont utilisés : le premier correspond à la technique de reconstruction algébrique (ART) et le second à la technique de reconstruction algébrique simultanée (SIRT) [128]. Ces deux méthodes ont été préalablement testées sur chacun des échantillons avant de lancer la reconstruction finale.

Pour le traitement des images, il est nécessaire d'effectuer plusieurs opérations de filtrages sur les reconstructions TEM en augmentant leur contraste mais aussi de réduire le rapport signal sur bruit. De plus, ces opérations sont appliquées de façon similaire sur les trois directions de l'espace. Les premiers filtres servent à diminuer le bruit présent dans les reconstructions tout en conservant l'information des contours de l'image tel que le filtre gaussien (gaussian blur) [129]. D'autres traitements et filtres sont utilisés qui peuvent agir sur le contraste des images. Dans ce cas, on utilise des filtres pour rehausser les contours tel que le filtre sharpen.

Dans le cas de la segmentation, nous avons appliqué plusieurs algorithmes disponibles sur ImageJ, TomoViz etc tel que la segmentation morphologique qui combine des opérations

morphologiques telles que les minima étendus et le gradient morphologique et des algorithmes d'inondation de bassin versant [130]. Le plus important est de ne pas dégrader les images et d'empêcher l'observation des pores les plus petits. Parmi les logiciels automatiques, nous utilisons les outils de segmentation automatiques ou interactives présents dans le logiciel Avizo qui sont plus larges par rapport aux logiciels open source. Cependant, il est parfois nécessaire d'effectuer des segmentations manuelles.

2.3 Quantification d'une information multi-échelles

Parmi les matériaux poreux multi-échelles étudiés, certains présentent un réseau de pores aléatoirement hétérogène, d'autres présentent un réseau de pores homogène. La différence du réseau de pores nécessite l'utilisation de différents algorithmes et méthodes de mesure afin de prédire les caractéristiques morphologiques et topologiques du matériau étudié. Dans cette partie, nous exposons les différentes méthodes d'analyse d'images tomographiques utilisées pour la quantification de la porosité multi-échelle/hiérarchique dans les matériaux poreux, ayant une différence de pores homogène et/ou hétérogène. Les méthodes et algorithmes d'analyses d'images possèdent chacun des avantages et des inconvénients et peuvent fournir des mesures proches de la réalité ou se basent sur des modèles pour donner une approximation proche de la réalité. Ces méthodes et algorithmes sont disponibles dans des logiciels de traitement et d'analyse d'images tel que Avizo, ce qui permet d'estimer différentes propriétés et statistiques de la porosité 3D comme la fraction volumique, la distribution de tailles de pores, la tortuosité, ou encore la connectivité des pores (isolée ou connectée). On utilise d'autres logiciels tel que ImageJ/FijiJ pour traiter et analyser la porosité 2D.

La mesure des paramètres morphologiques et topologiques à partir d'une image 2D ou un volume nécessite un seuillage de segmentation d'image. Ceci impose de passer par l'étape de la binarisation de l'image qui consiste à convertir une image de niveaux de gris en une image binaire (noir et blanc) mise sous forme de 0 ou 1. En effet, une des deux phases présente les voxels ayant la valeur 0 (noir) et l'autre phase présente les voxels ayant la valeur 1 (blanc), comme présenté dans la Figure 2-7.

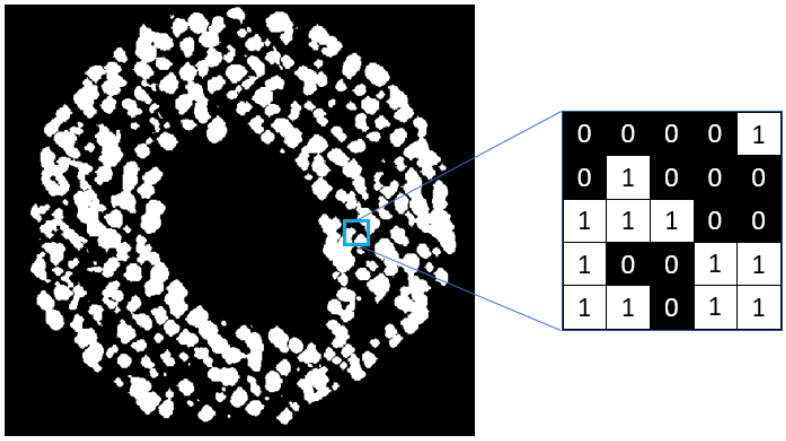

Figure 2-7 : Seuillage de la reconstruction 3D de l'échantillon brique zéolitiques TiSi.

2.3.1 Fraction volumique de la phase poreuse

Après la binarisation des volumes, la principale variable des paramètres de porosité à extraire est la fraction volumique poreuse. La plupart des logiciels d'analyse d'images emploie la technique qui se focalise sur le comptage des voxels. Il s'agit de calculer le rapport entre le nombre de voxels de l'espace vide (pore) et le nombre de tous les voxels du volume, ce qui donne une valeur entre 0 et 1.

2.3.2 Surface spécifique

La surface spécifique est le rapport de la surface au volume, elle a une dimension de 1/L. La surface spécifique possède deux définitions : la première concerne celle du vide qui est définit comme la surface des pores divisée par leur volume. La deuxième concerne l'espace solide quand il s'agit de particules qui est définie comme la surface des particules par leur volume.

En fonction de la sensibilité des algorithmes d'analyse à la résolution des données et à la méthode de segmentation choisie sur les ensembles d'images de microscopie, il est parfois difficile d'appliquer des algorithmes simples pour estimer la porosité et/ou la surface due à la perte de caractéristiques importantes et des erreurs dans les prédictions macroscopiques résultantes [82]. Un algorithme souvent appliqué est l'algorithme « marching cubes » qui est utilisé directement sur les données en échelle de gris afin d'estimer la surface spécifique. C'est-à-dire que le « marching cubes » utilise une technique de triangulation dont le principe est de créer une iso-surface constituée d'un maillage triangulaire. La somme des contributions de surface de tous les triangles fournit la surface de l'image entière, ce qui permet par la suite d'identifier la surface spécifique [13]. Cependant dans nos études, il ne peut être utilisé comme tel car l'erreur d'estimation de surface spécifique est trop importante. Par conséquent, on utilise

la méthode typique de comptage de voxels, en comptant le nombre de faces de voxel correspondant à une bordure. Cependant, cette méthode dépend généralement de la manière dont les données sont traitées et segmentées, ainsi, il est probable de surestimer la zone interfaciale dû aux effets de pixellisation significative [82].

2.3.3 Tortuosité

Le degré de sinuosité d'un pore est déterminé en utilisant comme paramètre la tortuosité. La tortuosité est définie comme le rapport de la longueur géodésique par la longueur euclidienne entre deux points dans un chemin de pores connectés. Il existe plusieurs algorithmes qui permettent d'estimer la tortuosité géométrique tel que l'algorithme A-star [131], l'algorithme de l'axe médian [132], la méthode du squelette en ligne fine [133] ou encore l'algorithme de reconstruction géodésique [92]. Au cours de notre étude, nous avons pu évaluer deux algorithmes pour estimer la tortuosité, il s'agit de l'algorithme de Dijkstra et l'algorithme « Centroid Path Tortuosity » (Figure 2-8).

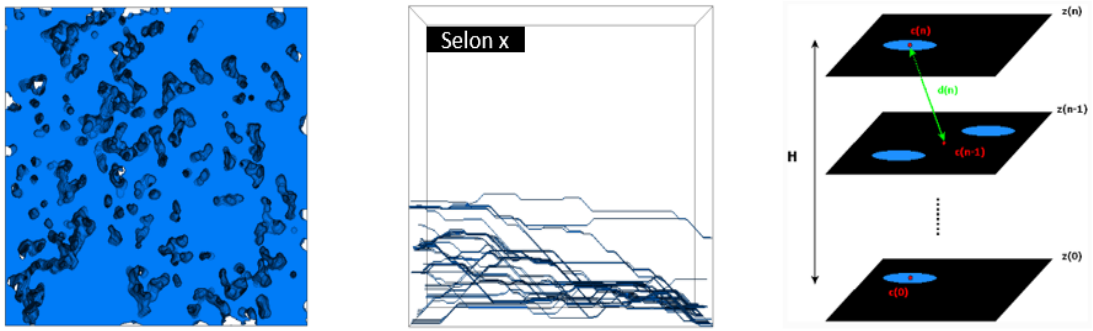

Figure 2-8 : (À gauche) Modèle 3D à partir d'une reconstruction 3D d'un échantillon de silice, au centre la représentation des chemins les plus courts en utilisant l'algorithme de Dijkstra et à droite la représentation donnée par la méthode « Centroid path tortuosity ».

Le premier algorithme que nous avons appliqué est l'algorithme de Dijkstra [134], il donne une idée sur les chemins de transferts ou d'écoulements effectifs et est utilisé pour trouver le chemin le plus court entre un nœud de départ et un nœud d'arrivée qui représente un voxel de pore sur la surface opposée [135]. Cependant, souvent l'algorithme de Dijkstra a du mal à fournir correctement les chemins les plus courts [136]. En complémentarité, on applique la méthode de la tortuosité du chemin centroïde de l'algorithme « Centroid Path Tortuosity », ceci permet d'obtenir une estimation rapide de la tortuosité. En effet, cette méthode se base en premier sur le calcul du centroïde de chaque plan de l'image 2D ensuite il calcule la longueur du chemin à travers les centres de gravité puis la divise par le nombre de plans le long du troisième axe du volume (z). Une troisième méthode de prédiction de la tortuosité a été utilisé dans le cas des

matériaux à porosité hétérogène et sera décrite plus en détail dans la partie développement méthodologique du troisième chapitre.

2.3.4 Distribution en taille de pores

Au cours de nos études, nous avons testé et appliqué différentes méthodes pour déterminer la distribution de la taille de pores. En fonction de la structure de l'échantillon et des caractéristiques des pores, nous avons choisi les méthodes les plus appropriées. Lorsqu'il s'agit de pores non connectés avec des formes bien déterminées, on applique un seuillage de manière à garder la morphologie initiale des pores inchangée et d'obtenir une image binaire. Ensuite, un calcul simple de la taille de pores est réalisé. À titre d'exemple, dans le cas de pores fermés de forme sphérique, on calcule leurs diamètres.

Dans le cas de pores connectés, il faut impérativement utiliser une méthode qui permette d'identifier les pores et leurs connections. La méthode de séparation de pores est relativement simple à mettre en œuvre et permet d'isoler les pores. Pour ce faire, nous avons évalué et testé trois méthodes de séparation de pores. La première méthode consiste à séparer ou à rassembler les pores à travers l'application de la méthode d'érosion et de dilatation qui intègre des opérations morphologiques sur les images binaires. Ainsi, pour mesurer la distribution de taille des pores, on utilise une érosion sur les pores jusqu'à ce que ces derniers se détachent l'un par rapport à l'autre. Généralement, les connexions les plus minces disparaissent et le contact entre eux se perdent. Par conséquent, on obtient des pores isolés. Ensuite, on applique un processus de dilatation dont le but est de restaurer la taille initiale des pores sans qu'il y ait un contact entre eux. À travers l'application d'une suite d'érosion et de dilatation, on peut mesurer la taille des différents pores. Cependant, cette méthode modifie la morphologie des pores même si on utilise le même élément de construction entre l'érosion et la dilatation pour reconstruire le pore initial. Par conséquent, il faut essayer de choisir l'élément structurant ayant la forme la plus proche de celle du pore original ou d'ajouter une dilatation finale pour avoir la même valeur de porosité que celle des images initiales. Toutefois, nous n'avons utilisé cette méthode que dans le cas, des pores ayant une forme bien déterminée.

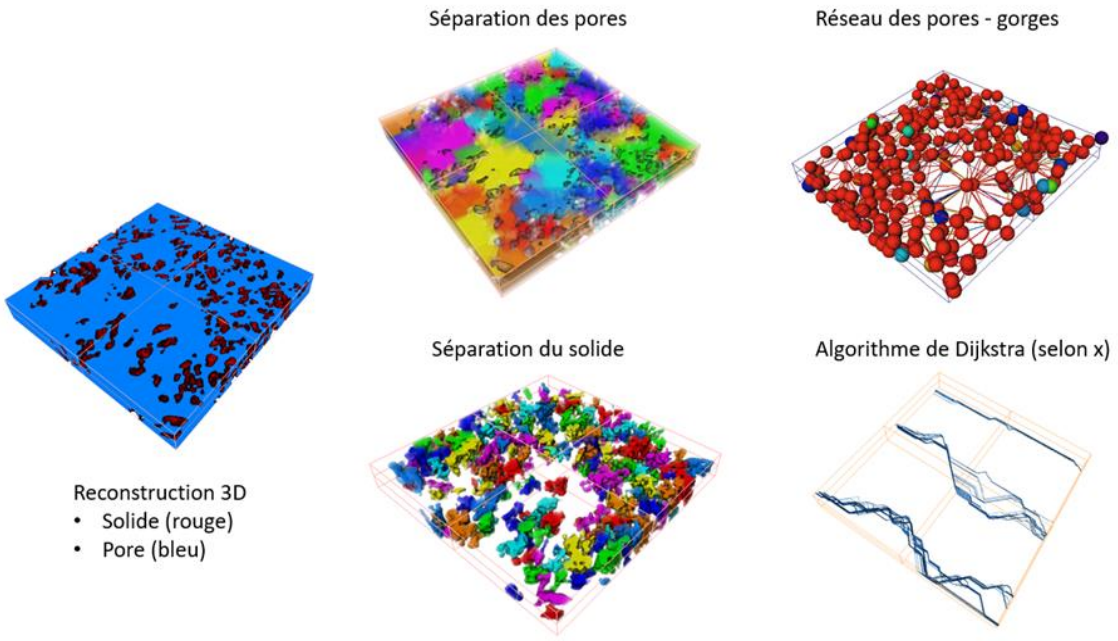

Figure 2-9 : Différentes algorithmes de quantification employée sur un volume de donnée d'une silice mésoporeuse.

La deuxième méthode que nous avons utilisée et qui est basée sur la séparation des pores consiste à l'utilisation de l'algorithme de bassin versant (watershed) (Figure 2-9). Ce dernier est considéré comme élément clé de la segmentation morphologique et se base sur la séparation des principaux réseaux de pores en contact individuels entre eux. Cependant, cet algorithme nécessite de déterminer un nombre de voisins et une valeur d'étendue. Une étude plus détaillée de cette méthode est réalisée dans le chapitre 3.

La troisième méthode, que nous avons également utilisée, s'applique dans le cas des milieux poreux ayant une microstructure complexe, qui est la longueur de corde. En effet, il s'agit d'une méthode stéréologique où on décrit statistiquement les caractéristiques structurelles en 3D [137], ce qui consiste à déposer sur chaque ligne et chaque colonne de pixels d'une image binaire des lignes parallèles sur la phase d'intérêt, ces lignes se situent dans l'une des deux phases et possèdent des points d'extrémité sur l'interface. Par exemple, on pose des lignes parallèles sur la phase poreuse qui représentent les longueurs des pores. Ensuite, on mesure à chaque fois les longueurs des parties interceptées. Cela permet par la suite de déterminer la phase poreuse par sommation des pixels identifiés. Toutefois, cette méthode permet seulement de mesurer la taille des pores sans identifier leur géométrie.

Dans le cadre de l'application de la méthode de longueur de corde sur des images binaires, nous avons développé une macro sur ImageJ. Cette dernière permet d'obtenir des informations sur les coordonnées spatiales de chaque ligne ainsi que leurs longueurs. Des tests

ont été réalisés dans un premier temps sur une image 2D, ensuite sur des petits volumes. Cependant, la méthode développée prend énormément de temps lorsqu'elle est appliquée sur des grands volumes.

2.3.5 Connectivité

La connectivité dans un milieu poreux est caractérisée par sa topologie géométrique et exige une analyse tridimensionnelle. Trois types d'informations sont extraites sur la connectivité entre les pores. Il s'agit du taux de connectivité, de la représentation squelettique et la connectivité redondante. Le taux de connectivité consiste à représenter sous forme de pourcentage, le nombre de pores connectées en recherchant les régions connectées dans un volume. La représentation squelettique consiste à squelettiser l'espace poreux. Le squelette représente la ligne centrale des régions interconnectés. Pour ce faire, deux algorithmes sont utilisés qui sont « Distance Map for Skeleton », qui permet de calculer une carte de distance du volume segmentée et l'algorithme d'amincissement « thinning » qui permet de réduire le réseau poreux à un axe médian continu ayant comme épaisseur la taille d'un voxel. L'avantage de cette approche est que l'information sur les propriétés topologiques est conservée malgré l'amincissement des pores en voxel.

Sur les volumes 3D, on peut mesurer la connectivité qui traduit le degré dans lequel les différentes parties du milieu sont reliées par des connexions [138]. Pour cela, il est possible d'utiliser le nombre d'Euler-Poincaré d'un objet topologique (Θ) composés des trois nombres de Betti définis par :

$$\chi(\Theta)= \beta_0 - \beta_1 + \beta_2$$

avec β_0 le nombre de composants connectés, β_1 la connectivité et β_2 le nombre de pores fermés.

Dans le cas d'un objet avec les caractéristiques topologiques correspondant à une sphère vide, le nombre d'Euler a une valeur égale à 2. Afin de mesurer le nombre d'Euler dans les volumes de nos silices précipitées, nous avons utilisé le module « Euler Number 3D » du programme Avizo.

2.3.6 Nombre de coordination de pores

Le nombre de coordination des pores est le nombre de canaux qui se connectent à un pore spécifique. Ainsi, le compartiment de l'espace poreux permet de déterminer le nombre de pores avec lesquels un pore donné partage les canaux (gorges) de pore (la coordination des pores) ainsi que le nombre de pores qui partagent un canal de pore donnée (la coordination des gorges de pore) [93] (Figure 2-9) Cependant, dans un matériau ayant une microstructure

complexe, certains pores sont reliés les uns aux autres et nécessitent d'être séparé. Pour ce faire, on utilise la méthode de séparation des pores basé sur l'algorithme de bassin versant. Par la suite, on obtient des informations sur le rayon des pores et des canaux, la longueur de la gorge et le nombre de coordination. Un exemple d'application de cette méthode est présenté dans le chapitre 3.

2.4 Conclusion

La première partie de ce chapitre a consisté à présenter les conditions d'imprégnation et d'enrobage des échantillons utilisées afin de réaliser des coupes transversales ultraminces. Plus précisément, la première optimisation a consisté à évaluer les propriétés de compatibilité de la résine et des conditions imposées par l'échantillon et par le microscope électronique. Pour ce faire, on s'est intéressé à une résine fluide époxy dont la caractéristique est de s'infiltrer dans les petits pores du matériau poreux. En utilisant la polymérisation sous pression et/ou par chauffage, la résine est polymérisée, ce qui a permis d'accéder à la deuxième étape d'optimisation qui a consisté à sectionner et collecter des coupes ultraminces. Cette dernière contient principalement 3 étapes. La première étape est la préparation du bloc de résine à travers la réalisation d'une pyramide tronquée avec une face de bloc de résine ayant une forme rectangulaire ou trapézoïdale. La deuxième étape a consisté à réaliser des coupes ultraminces en utilisant un ultramicrotome, la découpe est réalisée à travers les différents réglages au niveau du couteau, du bloc de résine et des paramètres de découpes (vitesse, épaisseur…). La troisième étape s'est focalisée sur les méthodes de collecte des coupes. Trois types de collectes ont été utilisés, il s'agit de la collecte sur une grille de cuivre pour l'observation TEM, la collecte automatique sur un ruban de Kapton d'une centaine (voir milliers) de coupes en utilisant l'outil ATUM, et la collecte manuelle d'une centaine de coupes sur une bande de silicium pour l'observation SEM.

La deuxième partie du chapitre a consisté à présenter le protocole développé pour la caractérisation de la porosité multi-échelle/hiérarchique à travers la réalisation de reconstructions 3D en utilisant des techniques de microscopie électronique. Plus précisément, au niveau de l'approche de tomographie matricielle, différentes optimisations ont été réalisées qui permettent de réduire le temps d'acquisition d'images et d'améliorer la résolution spatiale. Dans notre étude, nous avons acquis des images en mode d'imagerie par rétrodiffusion, ce qui nous a permis d'obtenir des images avec une résolution spatiale suffisante pour extraire l'information en profondeur au niveau de la coupe. La méthode d'acquisition manuelle a été

réalisée sur une trentaine de coupes sériées. Cette dernière a permis de se localiser sur la même région des coupes, ce qui a permis par la suite de mieux les aligner. Pour la méthode d'acquisition automatique, nous avons utilisé le logiciel Atlas 5 array tomography pour imager un grand nombre de sections à une résolution nanométrique.

Concernant l'approche tomographique FIB-SEM, les optimisations se sont situées au niveau des conditions d'abrasion FIB et d'acquisition SEM, une préparation spécifique des échantillons est réalisée afin d'obtenir un signal suffisant pour l'imagerie SEM, d'autres préparations ont été réalisées telles que l'application de la technique 'minimum de résine' et le dépôt des couches de carbone/d'argent sur le bloc de résine afin de diminuer les effets de charges.

Les images obtenues par l'approche matricielle et/ou FIB-SEM sont ensuite empilées et alignées en combinant deux méthodes, il s'agit de la méthode automatique en utilisant la transformation 'translate' et/ou 'rigid body' et la méthode manuelle en suivant image par image l'empilement d'images. Concernant le traitement d'images, nous avons développé un protocole de filtrages dit par étapes qui permet de réduire le bruit d'images et d'améliorer le contraste des deux phases du matériau poreux avec un minimum de modification au niveau de la morphologie des données acquises. Une fois les reconstructions 3D réalisées à travers l'empilement d'images alignées, nous avons privilégié la segmentation manuelle, qui a permis d'obtenir des résultats pertinents dans le cas des matériaux à porosité hétérogène au prix d'un long temps de travail.

Concernant la tomographie électronique tiltée, le dépôt de nanoparticules d'or de 5 nm sur une coupe ultraminces contenant l'échantillon (ou dépôt d'échantillon sous forme de solution) a permis par la suite d'aligner la série d'images acquises à différents angles d'inclinaison, cela nous a permis par la suite de réaliser des reconstructions 3D en utilisant deux techniques, à savoir ART et SIRT. L'application d'un protocole spécifique concernant les étapes de traitement d'images, filtrages et segmentation, a permis de mettre en évidence l'information souhaitée à l'échelle nanométrique tels que les petits mésopores à l'intérieur des agrégats.

La troisième partie du chapitre 2 a consisté à présenter différentes méthodes et algorithmes d'analyses d'images tomographiques utilisés pour la description morphologique et topologique de la porosité multi-échelle/hiérarchique. Lorsque les images en niveaux de gris sont converties dans des images binaires, on s'est intéressé dans un premier temps aux paramètres morphologiques en utilisant différentes méthodes. Plus précisément, la porosité et la surface spécifique sont mesurées à partir de la méthode de comptage de voxels. Nous avons

utilisé par la suite la méthode de Dijkstra qui modélise les chemins de transferts ou d'écoulements effectifs et l'algorithme 'centroid path tortuosity' qui permet d'estimer une valeur de la tortuosité. Concernant la distribution de la taille de pores, différentes méthodes ont été testées et utilisées. La méthode d'érosion et dilatation est appliquée dans le cas des matériaux avec des pores ayant une forme déterminée. Dans le cas contraire, nous avons utilisé la méthode du bassin versant. La longueur de corde est aussi utilisée dans le cas des matériaux poreux ayant une microstructure complexe. Concernant les paramètres topologiques, nous avons utilisé dans un premier temps des méthodes qui permettent d'extraire des informations sur la connectivité entre les pores, c'est-à-dire des informations sur le taux de connectivité, la représentation squelettique et la connectivité redondante. Ensuite, nous avons utilisé l'algorithme des bassins versants pour déterminer le rayon des pores et des gorges ainsi que le nombre de coordination.

Chapitre 3

Méthodologie de quantification multi-échelle de la porosité dans des structures de silice précipitée

3.1 Contexte général et état-de-l'art

3.1.1 Introduction aux matériaux poreux : contexte, applications, objectifs

Comme il a été mentionné dans les chapitres précédents, la quantification de la porosité dans des échantillons poreux est un enjeu majeur en vue de leur utilisation dans des applications. Dans ce contexte, une attention particulière est portée à l'étude des matériaux poreux avec des applications potentielles dans le domaine de l'isolation thermique et ici, l'un de systèmes les plus prometteurs est celui qui utilise comme matière première la silice précipitée. L'étude que nous avons réalisée s'inscrit dans le cadre d'un projet FUI (Fonds Unique Interministériel) entre l'IPCMS et plusieurs partenaires industriels : Solvay, Saint-Gobain, Indatech et Sairem. L'objectif de ce projet était la conception et l'optimisation d'une mousse à base de silice précipitée pour des applications dans l'isolation thermique des bâtiments alliant de bonnes performances thermiques (idéalement une conductivité thermique inférieure à 25 mW/m.K), une bonne tenue mécanique et une facilité de production à grande échelle. Notre contribution à ce projet était d'étudier la microstructure de la silice dans chacune des différentes étapes de sa conception et de son traitement ultérieur, en relation avec ses propriétés thermiques, afin de comprendre l'influence des caractéristiques microstructurales sur ses propriétés physiques d'intérêt. Le choix de la silice précipitée parmi d'autre silices de synthèses réside dans son caractère amorphe, poreux et son coût raisonnable. En effet, la silice précipitée présente une structure similaire à celle de la silice pyrogénée avec l'avantage d'être moins onéreuse grâce à son procédé de précipitation. Le présent chapitre est donc consacré à l'étude et à la quantification de la porosité de différents échantillons à base de silice précipitée sous différentes formes et issus de différentes étapes de conception, à travers des approches microscopiques 3D et tomographiques.

3.1.1.1 Matériaux poreux et propriétés thermiques

Aujourd'hui, il existe plusieurs matériaux conçus pour des applications dans le domaine de l'isolation thermique. Les plus répandus sont les matériaux sous forme de mousses organiques comme les mousses de polyuréthane [139] [140] ou les isolants à base de polystyrène [141] [142] ayant des conductivités thermiques entre 18 à 28 mW/m.K et entre 30 à 38 mW/m.K, respectivement. Cependant, ces matériaux présentent plusieurs inconvénients tels que leur faible résistance au feu, leur impact sur l'environnement et aussi leur vieillissement entraînant la diminution de leurs performances thermiques. Il existe, également, d'autres matériaux tels que la laine minérale qui est probablement le matériau le plus utilisé dans le secteur de bâtiment en France. Il présente une bonne résistance au feu, une facilité d'utilisation et un faible coût [143] mais des performances thermiques insuffisantes avec une conductivité thermique qui varie entre 30 à 45 mW/m.K [144]. D'autres solutions sont de plus en plus envisageables et permettent de préserver l'environnement en s'appuyant sur la valorisation de la biomasse. Elles présentent toutefois des performances thermiques insuffisantes et un coût élevé comme par exemple les matériaux qui utilisent l'ouate ou la laine de bois [145].

Depuis les nouvelles règlementations de 2012 en France [146], plusieurs autres pistes ont commencé à être explorées pour améliorer les matériaux d'isolation thermique en considérant de plus en plus des stratégies basées sur l'incorporation d'air dans des matrices inorganiques ou sur le développement de matériaux dits super-isolants qui ont des conductivités thermiques très faibles (< 15 mW/(m.K), mais qui sont confrontés à diverses limitations, comme par exemple la difficulté de manipulation en plus du coût élevé du matériau [147].

Dans le contexte du présent travail, l'utilisation de la silice précipitée est susceptible de résoudre une partie de ces inconvénients grâce à ses performances mécaniques raisonnables, une bonne résistance au feu, une facilité de manipulation et un coût raisonnable ; à cela se rajoute une durabilité de la performance thermique qui est vraisemblablement due, en grande partie, à la porosité multi-échelle du matériau et en particulier au confinement de l'air dans des pores ayant une taille inférieure à 100 nm. En théorie, cela permettrait d'obtenir une conductivité thermique inférieure à 25 mW/m.K. Du point de vue microstructural, l'agrégation de particules de silice précipitée permettrait de développer une grande quantité de pores inférieures à 100 nm. Lorsque ces pores possèdent une taille inférieure à celle du libre parcours moyen des molécules de l'air, on peut considérer qu'elles y sont parfaitement confinées. Une deuxième porosité de quelques dizaines à une centaine de microns est apportée par les bulles

d’air de la mousse, ce qui permet d’alléger le matériau. Ces deux gammes de porosité devraient contribuent à diminuer la conductivité thermique de l’ensemble.

Dans le cadre de ce projet et dans le contexte général de la thèse qui est dédiée à la détermination des porosités « multi-échelle » dans les matériaux, nous proposons de quantifier de manière la plus complète possible la porosité dans les structures constituées de silice précipitée. À ce sujet, nous allons dans un premier temps présenter un état-de-l’art des différentes propriétés et applications de ce système. Nous exposerons par la suite les différents mécanismes possibles de transfert de chaleur dans la silice précipitée. Enfin, nous présenterons les différents paramètres macroscopiques et microscopiques pertinents pour caractériser la silice précipitée.

3.1.1.2 Approche proposée : quantification de la porosité par imagerie 3D

Afin d’optimiser les propriétés macroscopiques de la mousse à base de silice précipitée, il est primordial de déterminer et de comprendre l’influence de sa microstructure en termes de porosité mais aussi au niveau de l’organisation de la phase solide. En effet, les propriétés thermiques et mécaniques de ces matériaux sont influencées considérablement par les caractéristiques tridimensionnelles des deux constituants, le réseau poreux et le solide. Cette dualité doit être considérée et étudiée à différentes échelles, allant de la particule individuelle à un ensemble de particules en contact physique (agrégat). Il est donc primordial de déterminer l’ensemble des caractéristiques microstructurales du matériau avec un accent particulier sur l’étude de la mousse macroscopique finale obtenue en partant de la silice précipitée. Pour ce faire, nous proposons d’utiliser une approche basée sur le couplage de différents types de tomographies capables de fournir une vision globale de la structure et des paramètres quantitatifs morphologiques et topologiques à considérer pour décrire une porosité multi-échelle. Plus précisément, il s’agit de coupler plusieurs approches tomographiques qui soient complémentaires en termes de champ de vision et de résolution spatiale pour être capable de quantifier une large échelle de porosité allant du nanomètre au micromètre. En premier, à travers la tomographie électronique en microscopie à transmission, nous allons décrire la porosité nanométrique qui se trouve dans un ensemble de particules individuelles de silice. Ensuite, l’approche matricielle ATUM-SEM nous permettra d’accéder à la porosité entre 200 nm et 1 µm qui se trouve à l’intérieur des grands amas de silice.

3.1.2 Applications de la silice précipitée en relation avec sa microstructure

La demande croissante d'alternatives qui préservent l'environnement dans le secteur de l'industrie automobile est l'un des principaux facteurs à l'origine du marché de la silice

précipitée [148]. Elle est utilisée pour la première fois en 1930 pour résoudre le problème de la pénurie de caoutchouc naturel. Elle est ensuite mise à profit dans un large spectre d'applications [149-150]. Elle est utilisée comme agent de renforcement par exemple dans l'industrie du caoutchouc, de la chaussure, du caoutchouc en silicone et le pneumatique ou d'autres applications telles que le revêtement, séparateurs de batteries, adhésifs, ou encore dans le domaine microporeux, etc.

La silice précipitée est une forme de dioxyde de silicium amorphe synthétique, de formule **SiO_2**. Elle est produite à partir d'un mélange de solutions aqueuses de métasilicate de sodium et d'un acide minéral [151]. À l'échelle industrielle, la silice précipitée est fabriquée à partir de silicate de sodium et d'acide sulfurique [152]. La silice précipitée est caractérisée par une mésoporosité élevée composée de nanoparticules de silices amorphes. Elle dispose d'un grand volume des pores, une grande surface contrôlable et une faible densité, la rendant ainsi un bon candidat comme matériau isolant grâce à sa faible valeur de conductivité thermique [153].

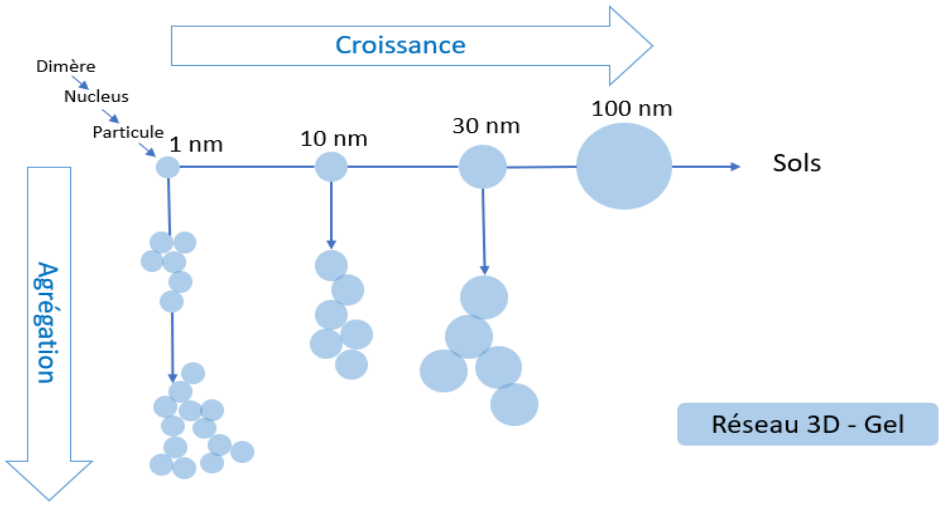

Figure 3-1 : Représentation schématique du processus de précipitation de la silice (d'après [154]).

Les propriétés physiques et chimiques des silices précipitées sont fortement liées au processus de fabrication et de synthèse. Elles dépendent considérablement de la température de synthèse, du pH et de la teneur en sel de la suspension mais aussi des modes de lavage et séchage [154]. Plus précisément, le diamètre des particules élémentaires et leur façon de s'agréger et de se repousser dépend fortement du pH du milieu, et de la concentration de sel. Ces particules élémentaires peuvent avoir des tailles comprises entre 1 nm et 100 nm (Figure 3-1). Les paramètres microstructuraux dépendent fortement de la taille et/ou de la distribution des particules élémentaires. À titre d'exemple, la surface spécifique dépend principalement de la taille des particules. Ces dernières quant à elles, une fois agrégées, forment un gel ou une sorte

de réseau 3D interconnecté (Figure 3-1) dont les caractéristiques géométriques dépendent aussi des conditions de synthèse.

Du point de vue microstructural, la silice précipitée est composée d'une structure hiérarchique constituée d'un réseau ramifié hiérarchisé en trois niveaux [154] (Figure 3-2) :

- Les particules primaires dont la taille est d'une dizaine de nanomètres ; elles ont une tendance naturelle à s'associer/agréger sous l'effet de forces colloïdales pour former le deuxième niveau de la structure de la silice : l'agrégat.
- L'agrégat, particule secondaire, est un assemblage de particules primaires souvent voisines, il a une taille d'environ une centaine de nanomètres.
- L'agglomérat est un assemblage d'agrégats, la surface totale ne diffère pas de la somme des surfaces spécifiques des particules primaires. La taille et la forme des agglomérats n'est pas fixe et peut changer selon plusieurs contraintes tels que le cisaillement ou la modification des conditions de synthèses. Ceci peut conduire à la décomposition des agglomérats donnant des agglomérats plus petits et/ou à la formation d'agrégats et d'agglomérats plus grands constitués par de petits agglomérats.

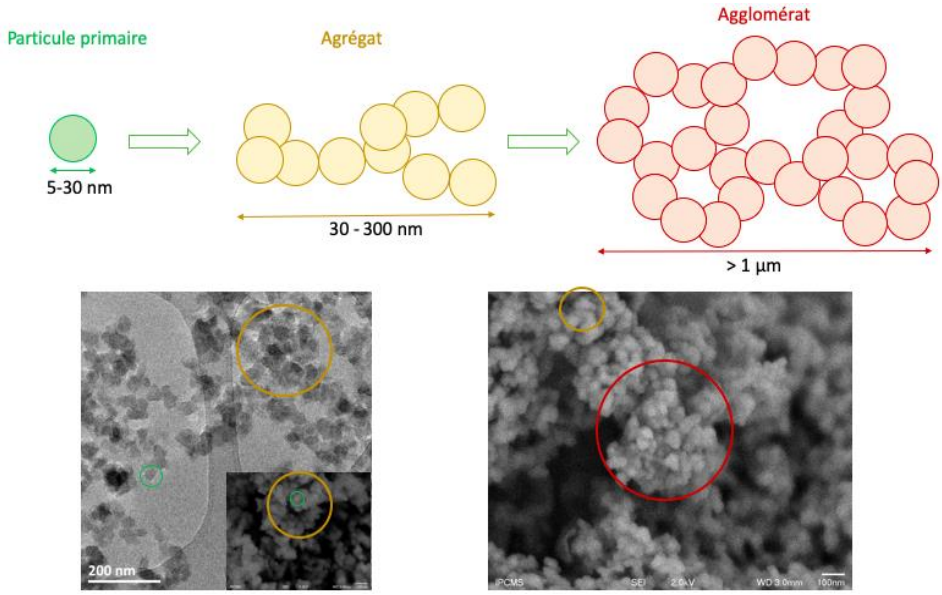

Figure 3-2 : Organisation de la silice précipitée composée de particules primaires qui forment des agrégats se rassemblant en agglomérats.

La silice précipitée est aussi caractérisée par sa deuxième phase constituante qui est la phase poreuse. Cette phase est distribuée dans des pores avec des tailles qui commencent à 1 nm. C'est bien cette porosité qui rend le matériau isolant jusqu'à un certain degré, basé sur le fait que la conductivité thermique de l'air a une valeur plus faible que celle de la phase solide.

3.1.3 Propriétés thermiques

Dans cette partie, les principaux mécanismes de transfert de la chaleur dans des milieux, avec un accent particulier sur la silice précipitée, seront présentés. Du point de vue quantitatif, les paramètres physiques généralement utilisés sont la conductivité thermique et la chaleur spécifique. Dans le cas des gaz, si le libre parcours moyen des molécules est très petit par rapport aux dimensions caractéristiques du système, la théorie cinétique des gaz peut être utilisée dans un premier temps pour établir une relation entre leurs propriétés thermiques telles que la conductivité thermique, et les paramètres intrinsèques du gaz [155_156].

La conductivité thermique est le paramètre critique pour l'utilisation des matériaux dans le domaine de l'isolation thermique. La diminution de ce paramètre permet un meilleur effet isolant. Dans le cas d'un milieu poreux, malgré sa complexité microstructurale, le transfert macroscopique de chaleur peut être aussi décrit par la loi de Fourier [157]. Elle implique que le taux de transfert de chaleur à travers un matériau est proportionnel au gradient négatif de la température (∇T) par l'intermédiaire de sa conductivité thermique (λ) :

$$\phi = -\lambda \nabla T$$

En ce qui concerne les matériaux poreux, la conductivité thermique est en général la somme de quatre contributions (Figure 3-3) selon la relation suivante [158] :

$$\lambda = \lambda_{gc} + \lambda_{sc} + \lambda_c + \lambda_r$$

avec λ_{gc} la conduction thermique à travers l'air, λ_{sc} la conduction thermique à travers la phase solide, λ_c le transfert de chaleur par convection et λ_r le transfert de chaleur par rayonnement.

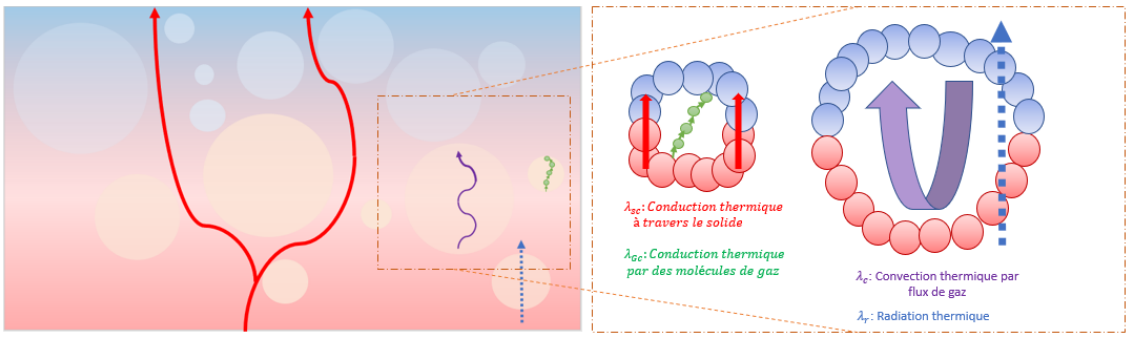

Figure 3-3 : Mécanismes de transfert de chaleur dans un milieu poreux.

3.1.3.1 Convection thermique

La convection est le mouvement « macroscopique » d'un gaz ou d'un liquide dans les grands espaces internes. Le transfert de chaleur par convection est réalisé par le mouvement à grande échelle de courants dans le fluide et par les échanges énergétiques liés à la diffusion correspondant au mouvement aléatoire des particules. Dans le cas où la taille des pores est

inférieure à 4 mm, la convection naturelle est négligeable. Ceci peut être expliqué par le nombre de Rayleigh associé au gaz dans les nanopores qui a une valeur faible et diminue la contribution de la convection thermique dans un tel matériau [159]. En conséquence, seuls les deux modes de transfert de chaleur, conduction thermique et rayonnement thermique doivent être réellement considérés pour un matériau de structure méso ou nanoporeuse.

3.1.3.2 Radiation thermique

Le transfert de chaleur par rayonnement se produit sous forme d'ondes électromagnétiques. L'infrarouge est l'un des principaux rayonnements responsables de ce transfert. Ce rayonnement peut être absorbé, diffusé ou réfléchi par des particules qui se trouvent à l'intérieur du matériau. Dans le cas d'un matériau poreux, le transfert thermique par rayonnement infrarouge dépend de la densité et de la structure du matériau. Cependant, à cause de la densité moyenne relativement élevée des matériaux qui sont constitués en grande partie par une phase solide, le transport par rayonnement infrarouge est réduit dans ce cas. Il faut noter que, pour encore diminuer ce transfert, il existe des additifs nommés opacifiants infrarouges qui peuvent être insérés dans la matrice du matériau.

3.1.3.3 Conduction thermique

C'est le mécanisme sur lequel on peut agir le plus pour réduire la conductivité thermique d'un matériau, surtout s'il s'agit d'un matériau poreux. Dans celui-ci, les atomes ou les molécules individuelles transfèrent de la chaleur aux atomes ou aux molécules voisines. Ce mécanisme peut se réaliser dans la phase solide à travers le transfert de chaleur via le squelette du solide et dans la phase poreuse à travers le transfert de chaleur entre les molécules de gaz.

Le transfert de chaleur via la phase solide dépend de la structure et de la composition chimique du système, de l'architecture 3D du squelette et de la connectivité des particules primaires. La chaleur est transférée par la diffusion de phonons via les chaînes de particules solides du squelette. Dans le cas de la silice, il s'agit généralement d'une structure amorphe dans lequel le transfert se réalise par les vibrations collectives des atomes que sont les phonons, en sachant que le libre parcours moyen des phonons est inférieur aux dimensions des particules primaires.

La conductivité thermique du solide décrite par Fricke pour des milieux poreux [160] peut être déterminée en utilisant la relation :

$$\lambda_{SC} = \lambda_0 . \frac{\rho . v}{\rho_0 . v_0}$$

où λ_0 est la conductivité thermique du squelette, v la vitesse du son du milieu poreux, v_0 la vitesse du son dans le squelette, ρ la densité du milieu poreux et ρ_0 la densité du squelette.

Aussi, selon le modèle de Debye, la conductivité thermique peut être reliée à la diffusion des phonons par la relation :

$$\lambda_{SC} = \frac{1}{3}\rho_0 . c_v . v_0 . l_{ph}$$

avec c_v la capacité calorifique à volume constant et l_{ph} le libre parcours moyen des phonons.

Dans le cas où la densité du matériau augmente, le transport de chaleur dans le squelette augmente ce qui conduit à l'augmentation de la conduction de la phase solide.

La conductivité thermique du gaz est exprimée par l'équation [161] :

$$\lambda_{gc} = \frac{\lambda_{g0}}{1 + \alpha\left(\frac{T}{\delta P}\right)}$$

avec T et P la température et la pression du gaz, δ la taille de pore caractéristique, $\alpha = \frac{\sqrt{2}kB}{\pi d_g^2}$ une constante spécifique au gaz et d_g est le diamètre cinétique de la molécule de gaz.

Le transfert de chaleur via la phase gazeuse dépend principalement de la dimension effective des pores d_p et du libre parcours moyen des molécules de gaz l_g. Il peut être caractérisé en utilisant le nombre de Knudsen K_n :

$$k_n = \frac{l_g}{d_p}$$

Trois régimes de transfert existent [162] :

i) Le premier est lorsque $k_n \ll 1$; dans ce cas, il s'agit d'un transfert de chaleur diffusif qui caractérise un régime collisionnel, dans lequel le libre parcours moyen des molécules de gaz est bien inférieur à la taille moyenne des pores. Les molécules de gaz entrent en collision les unes avec les autres. La conductivité thermique est alors proche de celle du gaz libre.

ii) Le deuxième correspond à un transfert de chaleur « moléculaire » et est nommé régime raréfié ; dans ce cas $k_n \gg 1$, le libre parcours moyen des molécules de gaz est plus grand que la taille moyenne des pores. Dans ce cas, les molécules de gaz entrent en collision avec le squelette de la phase solide de la silice précipitée. La conductivité thermique dépend alors principalement du nombre de molécules de gaz donc de la pression du gaz.

iii) Le cas intermédiaire correspond au régime de transition dans lequel $k_n \sim 1$. Dans ce cas, les molécules de gaz entrent en collision entre elles et aussi avec les parois du squelette. L'équation de Kaganer [163] peut être utilisée pour prendre en considération les trois régimes :

$$\lambda_{gc} = \frac{\varepsilon . \lambda_{g0}}{1 + 2\beta k_n}$$

avec $k_n = \frac{l_g}{d_p} = \frac{p_{\frac{1}{2}}}{p_g}$ le nombre de Knudsen, ε la porosité, β un coefficient dépendant du type de gaz et de la température, λ_{g0} la conductivité du gaz libre en convexion et $p_{\frac{1}{2}}$: la pression du gaz à laquelle la conductivité thermique est la moitié de λ_{g0}.

Dans le cas des matériaux poreux avec différentes tailles de pores, la relation de Knudsen a été modifiée par Reichenauer et al. [164] en considérant une distribution gaussienne et bimodale basée sur la séparation des mésopores et des macropores :

$$\lambda_{gc} = \frac{\varepsilon_{mésoporosité} \cdot \lambda_{g0}}{1+2\beta\frac{l_g}{d_{mésoporosité}}} + \frac{\varepsilon_{macroporosité} \cdot \lambda_{g0}}{1+2\beta\frac{l_g}{d_{macroporosité}}}$$

Il est important de mentionner que dans le cas des matériaux nanoporeux, la conductivité d'un gaz confiné dans des pores de tailles proches du libre parcours moyen devient pratiquement négligeable [165] (Figure 3-4, à gauche [166], à droite[167])). Pour l'air, le libre parcours moyen est d'environ 70 nm en conditions ambiantes.

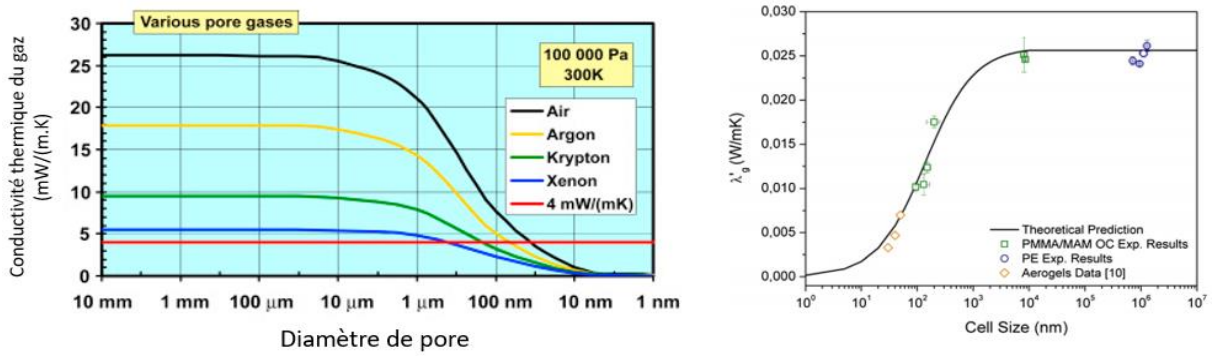

Figure 3-4 : Gauche : Illustration de l'influence du diamètre de pore sur la conductivité thermique de différents gaz (Air, Argon, Krypton, Xenon). Droite : Influence de la taille des cellules sur la conductivité thermique du gaz dans les mousses polymères à cellules ouvertes, avec les valeurs théoriques obtenues à partir de l'équation de Knudsen, comparées aussi à des valeurs mesurées sur des systèmes poreux de type « aérogel ».

Dans le contexte du projet et de mon travail de thèse, on doit considérer deux échelles de structuration du matériau : la première est l'échelle « macroscopique » de l'échantillon qui est constitué des bulles d'air de taille légèrement inférieure à 100 µm pour minimiser l'effet radiatif, la deuxième est l'échelle nanométrique qui consiste à utiliser l'effet « Knudsen » pour minimiser la conductivité du gaz. Aussi, étant donnée la microstructure et l'architecture de nos matériaux, nous devons considérer les deux contributions microstructurales à la conduction thermique, associées aux phases solide et poreuse. Mentionnons une fois de plus que ce transfert thermique dépend, évidemment, du gradient de température mais peut être accentué ou diminué à travers le contrôle de la taille et de la morphologie des pores, des connectivités du réseau poreux et du squelette, et plus généralement de la topologie du milieu.

3.2 Paramètres caractéristiques d'un matériau poreux, lien avec la conductivité thermique

Dans cette partie, nous allons présenter les paramètres utilisés pour caractériser un réseau poreux, il s'agira principalement des paramètres qui peuvent être mesurés expérimentalement. De manière générale, il y a deux types de paramètres, d'une part ceux qui sont utilisés pour décrire la porosité dans son ensemble et d'autre part, ceux qui peuvent être mesurée localement, à l'échelle d'un pore ou à un endroit donné de la porosité. De plus, comme mentionné auparavant, dans le cas des matériaux à porosité hiérarchisée la caractérisation de la porosité à différentes échelles (par exemple, macro versus micro) est indispensable, en sachant que les deux architectures du réseau poreux peuvent influencer les propriétés de conductivité thermique.

3.2.1 Paramètres « globaux »

3.2.1.1 Porosité

Lorsqu'il s'agit d'un matériau poreux tel que la silice poreuse, la première caractéristique à étudier est la porosité globale qui correspond à la fraction volumique de la phase poreuse. Pour la silice, ces valeurs dépendent de la nature et du procédé utilisé pour générer la porosité. Pour les aérogels de silice, la porosité est entre 85 à 99 % [168]-[169]. Pour la silice mésoporeuse, la porosité est dans le domaine 58 - 71 % [170]. Enfin, pour des agrégats de silice amorphe, elle se situe généralement entre 53 et 65 % [171].

Comme mentionné auparavant, la présence de pores dans un matériau permet généralement de diminuer la conductivité thermique effective. Aussi, dans le cas des matériaux nanoporeux, la conductivité thermique du gaz due au confinement des molécules de gaz dans les pores est faible. Plusieurs études ont examiné l'influence de la fraction volumique des pores sur la conductivité thermique. À titre d'exemple, une comparaison de valeurs expérimentales et numériques a été réalisée sur des mousses à base de kaolin, en montrant ainsi que la conductivité thermique peut être diminuée en augmentant la fraction volumique des pores jusqu'à une valeur de 0,054 W/(m.K) lorsque la porosité est de 95% contre des valeurs thermiques inférieurs à 0,1 W/(m.K) lorsque la porosité est supérieure à 90% [172]. Une autre étude combinant les mesures expérimentales et les simulations numériques sur des matériaux ayant une porosité comprise entre 4% et 95% a montré que pour une céramique à base d'oxyde d'étain, la conductivité thermique peut atteindre 26 W/(m.K) lorsque la porosité est de l'ordre de 11% qui ne correspond pas aux valeurs extrêmes étudiées [173]. Lorsqu'il s'agit de l'alumine,

une valeur de conductivité thermique de 28,4 W/(m.K) a été obtenue pour une porosité de 45 %. Cette dernière étude a aussi montré qu'une fois le seuil de percolation dépassé (qui correspond à une fraction volumique d'environ 65%), la conductivité thermique dépend très fortement de la microstructure du matériau ; plus précisément, le transfert thermique semble être « interrompu » périodiquement dans le squelette solide, en raison de la distribution aléatoire des particules qui sont anisotropes, et dans ce cas la conductivité thermique est régie par la phase gazeuse. De la même manière, des mesures expérimentales et des prédictions analytiques montrent aussi que la conductivité thermique diminue drastiquement en fonction du volume poreux dans la zircone [173]. Enfin, concernant la silice de type « aérogel », elle peut présenter une conductivité thermique inférieure à 25 mW/(m.K) si la porosité est supérieure à 93 %.

3.2.1.2 Surface spécifique

Différentes études ont reporté l'influence considérable de la surface spécifique sur la conductivité thermique [174-175]. Généralement, une surface spécifique élevée permet de réduire la conductivité thermique. La Figure 3-5 (extraite de[176])) résume les valeurs de la surface spécifique de certains composés, en particulier ceux à base de silice comme par exemple la fumée de silice et la silice précipitée. Ces derniers possèdent une surface spécifique qui dépasse largement 10 000 m^2/kg (ou 10 m^2/g). L'aérogel de silice peut, lui-même atteindre une surface spécifique de 1000 m^2/g. Il s'agit des valeurs déterminées généralement par BET, comme par exemple dans l'étude [177] qui reporte une valeur de 800 m^2/g pour la silice précipitée.

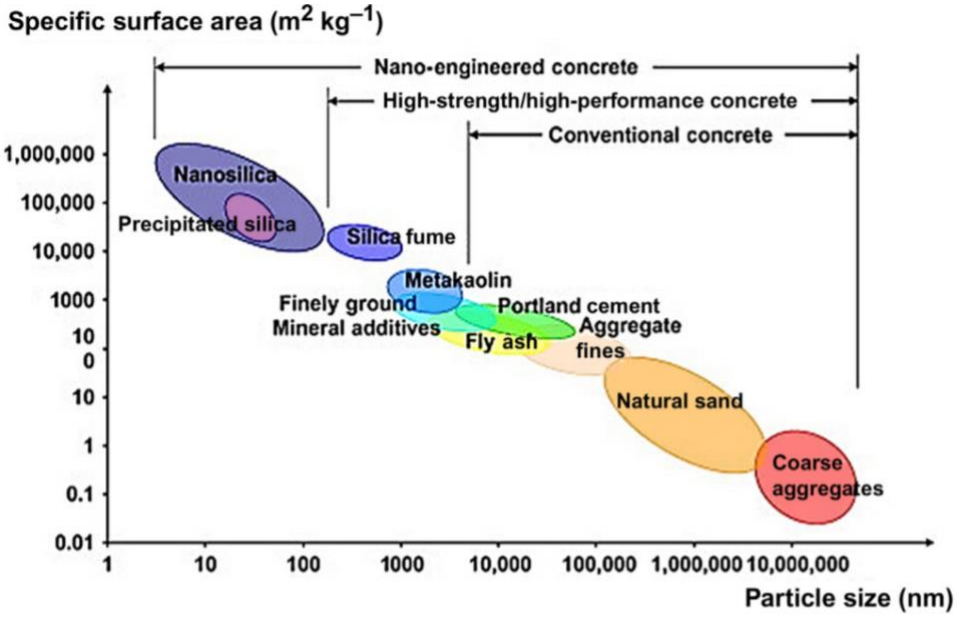

Figure 3-5 : Surfaces spécifiques et tailles de pores typiques pour différents matériaux, en particulier pour la structure à base de silice.

3.2.1.3 Tortuosité

La tortuosité est une caractéristique essentielle pour décrire la géométrie d'un réseau poreux. Elle traduit l'efficacité des chemins de percolation en relation avec la topologie du matériau et a un impact significatif sur les propriétés de transport dans un milieu poreux situé à l'intérieur soit d'une phase solide (conduction thermique) soit d'un fluide (flux de chaleur) [133]. Dans notre étude, un paramètre important semble être la tortuosité géométrique définie comme le rapport entre la distance réelle parcourue par une molécule dans la porosité entre deux points distincts du réseau poreux et la distance en ligne droite entre ces deux points. La tortuosité dépend du volume poreux, mais aussi de la forme et de la connectivité des pores. Dans le cas où la tortuosité est égale à 1, on peut considérer que l'écoulement est direct. Si elle est supérieure à 1, le chemin est plus tortueux, alors l'écoulement (ou le flux des molécules) dépend de la géométrie de l'architecture du réseau poreux.

3.2.1.4 Distribution en taille des pores

De nombreuses études ont porté sur l'influence de la variation et de la distribution en taille des pores sur la conductivité thermique effective. L'étude de Hasan B. et al. [178] a montré qu'en absence de gaz, la conductivité thermique des armatures métallo-organiques diminue avec l'augmentation de la taille des pores. Par contre, pour les armatures métallo-organiques dont les pores sont inférieurs à 1,7 nm, la présence des molécules de gaz diminue leur conductivité thermique en raison de la diffusion des phonons introduites par les interactions gaz-cristal. Pour des pores plus grands, la conductivité thermique ne change pas avec l'augmentation de la densité du gaz.

L'étude de Ziqi Y. et al. [179] a montré que dans les milieux poreux avec des distributions en taille de pores variables, on retrouve une conductivité thermique inférieure à celle dans les milieux ayant une distribution en taille des pores uniforme. L'étude de Jose O. M. et al. [180] a montré que dans le cas des aérogels nanométriques, la conductivité thermique est plus faible que celle de l'air lorsque la taille des pores et/ou des particules diminue. L'étude de G. Reichenauer et al. [164] reporte toute une série de valeurs expérimentales pour différents types de matériaux poreux, ainsi que leur taille de pores moyenne dans la gamme des mésopores ou des macropores ; elle montre l'importance de la taille des pores sur la conductivité thermique en considérant aussi la pression du gaz situé dans les pores. À titre d'exemple, dans le cas de la fumée de silice (silice pyrogène produite dans une flamme composée de microgouttelettes de silice amorphe), la taille moyenne des pores obtenue par SAXS est d'environ 115 nm, dans le cas des aérogels de silice, la taille moyenne des pores est de 65 nm.

3.2.2 Paramètres topologiques

En plus d'une description « classique » du réseau poreux en termes de taille de pores, d'autres paramètres, dits topologiques, peuvent être utilisés afin de décrire avec plus de précision la géométrie d'un réseau poreux et de la relier aux propriétés de transport. Le premier de ces paramètres est la connectivité des pores, mais d'autres types de paramètres peuvent être définis, comme par exemple le nombre de coordination.

3.2.2.1 Connectivité

La connectivité est un paramètre topologique très utilisé pour décrire les propriétés de transport dans un milieu poreux qu'on peut directement relier, en particulier, à sa perméabilité. La connectivité des pores est souvent liée à la théorie de percolation et elle se définit comme le rapport du nombre de pores appartenant à l'amas percolant sur le nombre total de pores [181]. Elle peut aussi être définie comme le nombre moyen de canaux connectés à un nœud [182].

Différentes études ont montré que la connectivité du réseau constitué de macropores influence fortement le transport. Dans le cas de la silice précipitée qui est caractérisée par un réseau mésoporeux et macroporeux permettant de réguler le flux thermique, il est fort probable que la connectivité du réseau poral influence significativement la conductivité thermique.

L'analyse quantitative de ce paramètre en utilisant les concepts de la théorie de percolation est donc un point clé pour étudier la conductivité thermique et déterminer les chemins préférentiels qu'un flux peut prendre.

3.2.2.1.1 Nombre de coordination

Le nombre de coordination influence aussi de manière significative les propriétés de transport du milieu poreux. Il représente le nombre de liaisons nommées gorges, elles-mêmes reliées à un pore nommé corps [101]. Dans le cas de la silice précipitée, cela semble intéressant puisqu'il existe une diversité de porosités présentes dans le milieu. En plus de cela, on peut considérer que le réseau poreux est unique grâce à sa forte interconnectivité. À ce titre, le degré de connectivité de ces pores dans le réseau peut être justement quantifiée en utilisant ce paramètre topologique qu'est le nombre de coordination.

3.3 Développement d'une approche méthodologique pour la quantification de la porosité multi-échelle

Nous allons maintenant présenter le développement méthodologique que nous avons mis en place pour la quantification de la porosité multi-échelle. Afin de couvrir une large gamme de porosités, ce développement peut se baser sur la combinaison de deux approches

tomographiques à différentes échelles, à savoir la tomographie TEM, la tomographie matricielle. À travers cette étude, on montre en particulier la pertinence de l'utilisation de la tomographie matricielle pour la première fois dans le domaine des sciences des matériaux. Dans un premier temps, nous détaillerons la procédure de l'acquisition des données pour chaque approche de manière individuelle. Puis on discutera l'ensemble de données issues du couplage des différentes approches pour être capable de fournir une description la plus globale possible du réseau poreux.

3.3.1 Acquisition des données par tomographie TEM

Les données ont été acquises sur des particules de silice encapsulées dans une résine époxy et préparées par ultra microtomie sous forme de sections ultraminces d'épaisseur comprise entre 70 et 80 nm. Une première partie du travail a été consacrée à l'optimisation des coupes à travers le choix du type de résine, de l'épaisseur optimale de la coupe etc. (voir le chapitre 2). L'influence de l'irradiation par le faisceau d'électrons sur la stabilité de la coupe et en particulier des particules de silice a été également étudiée. Des études antérieures réalisées dans notre laboratoire sur des agrégats de silice similaires ont montré que les conditions optimales d'acquisition des séries de projections nécessitent une densité de courant maximum de 0,3 pA/cm^2 et en limitant l'exposition continue de l'échantillon en effectuant des « pauses » dans l'acquisition, pendant lesquelles le surplus de charges créées est éliminé, ce qui permet de limiter les phénomènes de « contraction » irréversibles dans le cas des particules de silice. En effet, plusieurs études montrent qu'au cours de l'acquisition des images sériées, le faisceau d'électrons peut causer des changements morphologiques au niveau de l'échantillon, ce qui induit des artefacts dans la reconstruction conduisant ainsi à des erreurs d'analyses et d'interprétation au niveau des propriétés du matériau. [183]-[184].

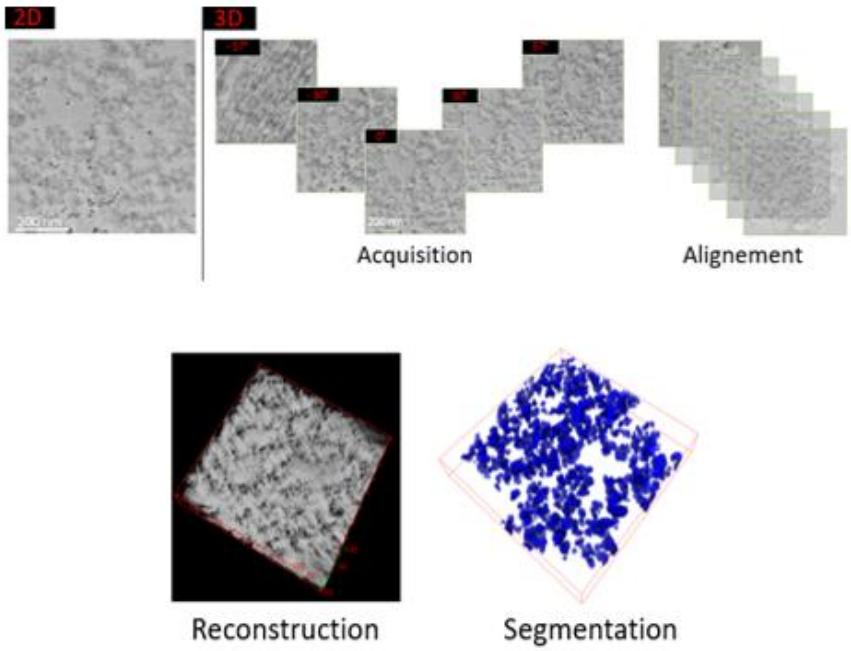

Figure 3-6 : Illustration des différentes étapes utilisées en tomographie électronique.

La Figure 3-6 illustre les différentes étapes permettant l'acquisition et le traitement d'une série tomographique TEM sur les agrégats de silice encapsulés dans une matrice de résine (image 2D). Chacune de ces étapes a été optimisée afin de garantir les meilleurs résultats. La première image 2D représente une région de la microstructure de l'échantillon de silice, avec les particules de silice qui présentent une intensité plus faible que celui du vide (réseau poreux) ; les billes d'or présentent, elles, l'intensité la plus faible. L'acquisition d'une série de projections de l'échantillon est réalisée sous différents angles d'inclinaison du goniomètre support. Ainsi, le résultat obtenu est un ensemble d'images 2D de l'échantillon qui ne sont pas dans le même repère spatial. Les images sont ensuite alignées en utilisant les marqueurs de billes d'or, ce qui permet d'établir un axe d'inclinaison commun pour toute la série d'images. Puis, on utilise des algorithmes de reconstruction pour calculer une reconstruction 3D de l'échantillon. L'utilisation d'algorithmes itératifs permet de réduire les problèmes de distorsions et d'artefacts dans les reconstructions 3D. Dans le cas de cette étude et après optimisation, deux algorithmes itératifs ont été utilisés ; le premier est la technique de reconstruction algébrique (ART) tandis que le deuxième est la reconstruction itérative simultanée (SIRT). Pour le calcul de volume, nous avons optimisé le nombre d'itérations et le coefficient de relaxation. Le volume reconstruit est ensuite traité afin de réduire le bruit des images et d'améliorer le contraste. Enfin, la dernière étape est la segmentation qui peut être effectuée sur l'ensemble du volume ou uniquement sur une région locale. Rappelons que toutes ces étapes sont détaillées dans le chapitre 2. Également,

il s'agit ici d'une étude de porosité par microscopie électronique en transmission, on va donc s'intéresser préférentiellement aux pores inférieurs à 100 nm.

3.3.2 Acquisition des données par tomographie matricielle ATUM-SEM

La récupération d'une cinquantaine de coupes ultraminces directement sur un disque de silicium ou collectées sur une bande de Kapton permet d'obtenir une première observation mosaïque en SEM. Ainsi, on peut visualiser grossièrement les déplacements et les rotations relatives des sections sériées. À un plus fort grossissement, on commence à distinguer des zones similaires de l'échantillon sur plusieurs coupes, ce qui permet de choisir l'objet à étudier et de le suivre. Il est important à préciser que, en plus des étapes d'optimisation des protocoles de coupe et de collecte, les paramètres caractéristiques de l'acquisition d'images (type du détecteur, distance de travail, tension d'accélération…) doivent être aussi optimisés.

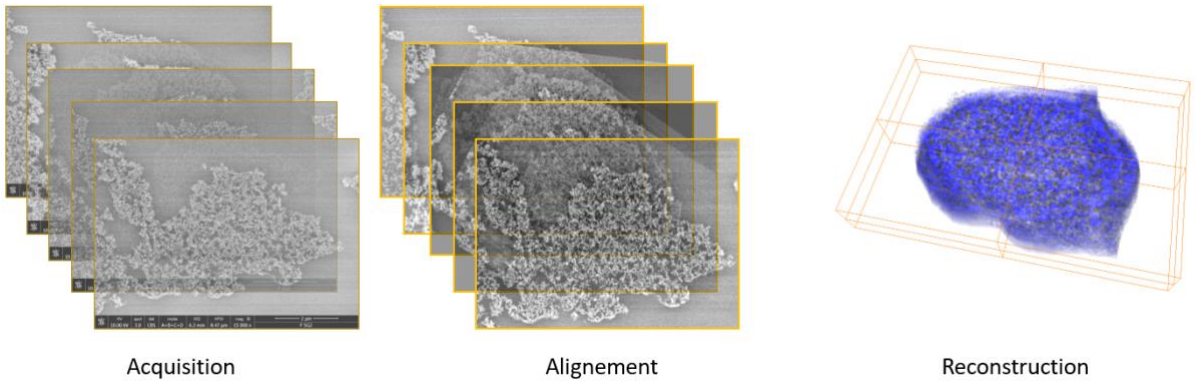

Figure 3-7 : Schéma de principe de l'approche matricielle ATUM-SEM.

On obtient ainsi une pile d'images non alignées (Figure 3-7). Dans le cas de la silice précipitée, ses amas présentent une hétérogénéité de forme d'une section à la suivante ce qui augmente la difficulté d'alignement. Pour résoudre ce problème, une étude approfondie a été dédiée au choix de la méthode d'alignement. En biologie cellulaire, on utilise souvent des algorithmes disponibles sur FijiJ pour réaliser l'alignement [185]. L'empilement des coupes dans un volume se fait uniquement une fois que l'alignement des coupes, en particulier la correction des déplacements, des distorsions et des rotations relatives, devient suffisamment précis. Néanmoins, les formes des objets biologiques comme par exemple celles des tissus, varient peu d'une coupe à l'autre. Dans le cas de la silice précipitée, pour surmonter cette difficulté d'alignement, plusieurs protocoles ont été testés. Le premier a consisté à imprégner dans une résine des marqueurs qu'on peut suivre ultérieurement au cours de l'étape d'alignement. Cependant, pour développer une telle approche d'alignement, trois aspects sont à prendre en considération : le premier est de sélectionner des marqueurs de taille plus petite que celle de l'objet ; le deuxième, le même marqueur doit être présent (visible) sur plusieurs coupes ; le

troisième est d'insérer ces marqueurs pendant l'étape d'imprégnation de l'échantillon dans la résine. En conséquent, dans le cas de la silice précipitée, il faut donc disposer d'un marqueur de taille inférieure à celle d'un petit agrégat (< 4 particules primaires) de sorte que le marqueur ne cache pas l'information concernant la microstructure de la silice (phase solide ou pore) et ne modifie pas la structure de la silice. Il faut également qu'il soit de longueur supérieure à celle d'une coupe et visible dans la coupe suivante ; comme l'épaisseur moyenne d'une coupe est de 80 nm, le marqueur doit posséder une longueur supérieure à 150 nm. La gamme de choix d'un tel marqueur, qui puisse respecter les trois conditions, est limitée. Parmi les idées envisageables nous avons les nanotubes de carbone, qui peuvent disposer d'une longueur largement plus grande que 80 nm et d'un diamètre inférieur à 20 nm. Nous avons donc considéré, durant notre étude, les nanotubes de carbone imprégnés avec la silice précipitée. L'acquisition d'images a permis dans un premier temps de vérifier que l'architecture de la silice précipitée n'a pas été modifiée par l'insertion des nanotubes au cours de l'imprégnation dans la résine. Cependant, il est difficile de visualiser leur présence au grossissement qui nous intéresse, celui qui permet l'observation d'un agglomérat voire même des agglomérats de silice. Comme montré dans la Figure 3-8, pour visualiser la présence des nanotubes, il faut utiliser des grossissements relativement élevés. Un autre inconvénient est que les nanotubes de carbone disposent d'un contraste peu différent de celui de la résine, ce qui rend la visualisation difficile.

Pour surmonter ces inconvénients, nous nous sommes intéressées à l'étude de marqueurs de taille plus grande. Cependant, comme mentionné précédemment, l'utilisation de tels marqueurs peut modifier l'architecture générale de la silice. Ceci peut être surmonté en imprégnant ces marqueurs autour d'un bloc macroscopique de silice. Cependant, cette approche est plutôt fastidieuse car elle consiste à réaliser une première imprégnation de la silice dans la résine suivie d'une étape de tranchage par ultramicrotomie puis d'une deuxième imprégnation des marqueurs dans la résine. En plus de cela s'ajoute qu'au cours de l'acquisition, l'objet sélectionné peut se trouver bien loin du marqueur, ce qui rend ainsi la présence des marqueurs inutile. Une autre possibilité serait de faire des repères dans le bloc dans lequel se trouve l'échantillon avec une source laser, ionique etc. en utilisant par exemple le FIB ou par lithographie. Cependant, ces techniques sont aussi relativement lourdes et peuvent endommager l'objet au cours de la génération des repères.

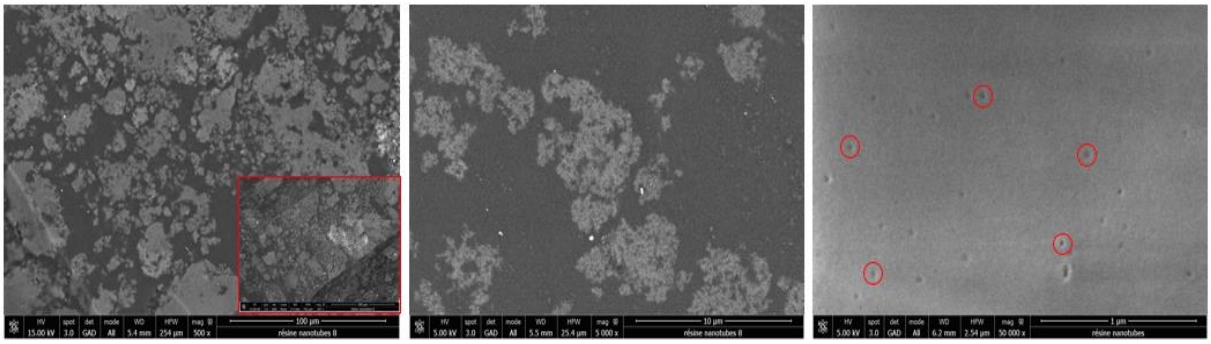

Figure 3-8 : Images SEM de la silice précipitée en présence de nanotubes de carbone.

Ainsi pour surmonter tous ces inconvénients et difficultés expérimentales, nous proposons un protocole qui consiste à réaliser un dépôt de métal aux côtés de l'échantillon. Nous avons choisi un métal pour obtenir un contraste plus grand par rapport à celui de la résine et de la silice (avec un numéro atomique plus grand), ce qui permet de mieux le visualiser et ainsi le suivre sur plusieurs coupes sériées. Dans un premier temps, ceci a nécessité de préparer l'échantillon en réalisant un double enrobage avec un dépôt d'une couche métallique entre les deux enrobages. Parmi les dépôts testés, nous avons finalement opté pour une couche de chrome (Figure 3-9). Il est important aussi de mentionner que, en supplément d'un bon contraste, le métal présente l'avantage de rendre l'échantillon plus conducteur et diminue ainsi les effets de charge au cours de l'acquisition d'images SEM. Les résultats obtenus sont satisfaisants, ce qui a permis par la suite de réaliser un bon alignement des coupes sériées en utilisant comme marqueur la couche de métal. Mentionnons que pour l'empilement et l'alignement des images, des algorithmes spécifiques du logiciel ImageJ ont été utilisés.

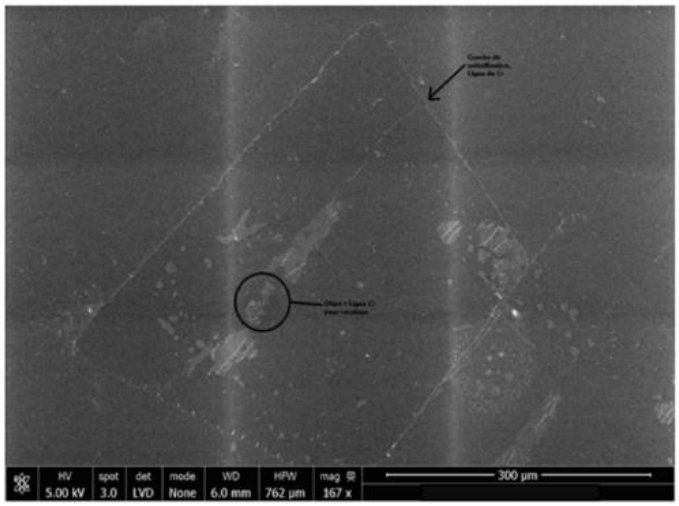

Figure 3-9 : Exemple d'une coupe de résine contenant l'échantillon de silice précipitée et le marqueur de chrome.

Une fois la pile d'images obtenue et les opérations de prétraitement réalisées (filtrage et ajustement du contraste), il reste l'étape de segmentation à mettre en œuvre, avant de passer à la quantification des volumes.

3.3.3 Quantification de la porosité à partir des volumes reconstruits

Avant de procéder à l'étape d'analyse et de quantification des volumes obtenus par les différentes approches 3D, il faut tout d'abord segmenter ces reconstructions pour obtenir des volumes « binaires » (Figure 3-10) dans lesquels l'intensité peut prendre les valeurs 0 ou 1.

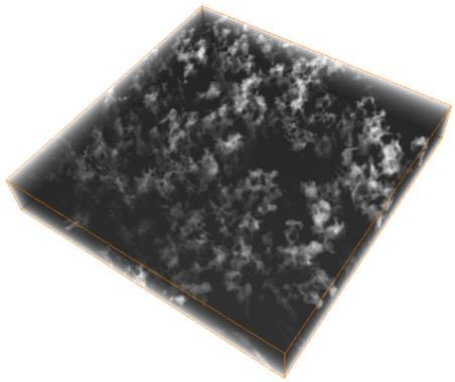

Figure 3-10 : Exemple d'un volume de silice obtenu par tomographie électronique, binarisé, avec la phase solide en blanc et la phase poreuse en noir.

3.3.3.1 Description globale de la porosité et fraction du volume poreux

3.3.3.1.1 Tomographie électronique : porosité « nanométrique »

Les premières observations réalisées sur des images 2D des coupes préparées par ultramicrotomie (Figure 3-11 A) montrent que la silice précipitée présente une structure hiérarchique complexe composée d'un réseau de plusieurs particules primaires ayant une forme quasi-sphérique et une taille moyenne de 13 ± 2 nm. Ces particules seraient apparemment en contact et ont tendance à former un réseau tridimensionnel composé d'agrégats.

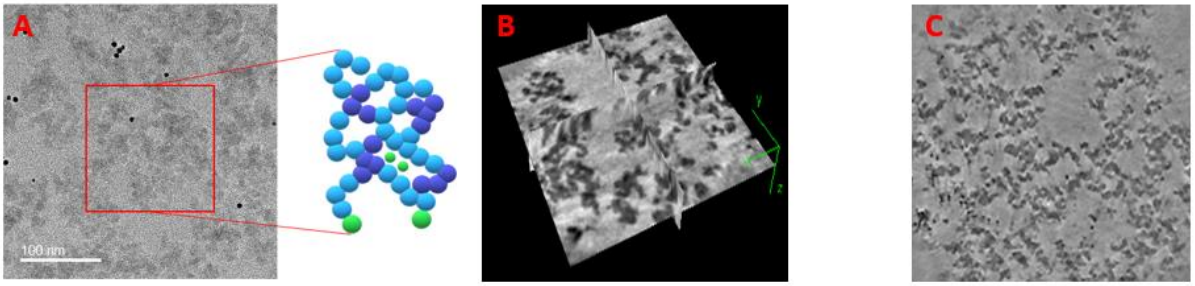

Figure 3-11 : A. Image typique de microscopie électronique de la microstructure de la silice précipitée ainsi qu'un schéma représentatif d'un agrégat. B. Images de coupes transversales dans les trois directions (x,y,z) à partir d'un volume obtenu par tomographie électronique d'un échantillon typique. C. Image d'une coupe transverse par le même volume dans lequel des agrégats de silice de différentes morphologies peuvent être observés.

Cette observation est confirmée par l'analyse des coupes transversales extraites du volume reconstruit (Figure 3-11 B), montrant des agrégats plus au moins denses qui sont orientés dans les trois directions de l'espace de manière aléatoire. La taille de l'agrégat peut varier en fonction du nombre de particules primaires, de leur distribution et de la manière suivant laquelle ils s'organisent. Dans le cas de l'échantillon typique (acronyme SM2), on trouve des agrégats de taille moyenne d'environ 84 ± 7 nm (Figure 3-12).

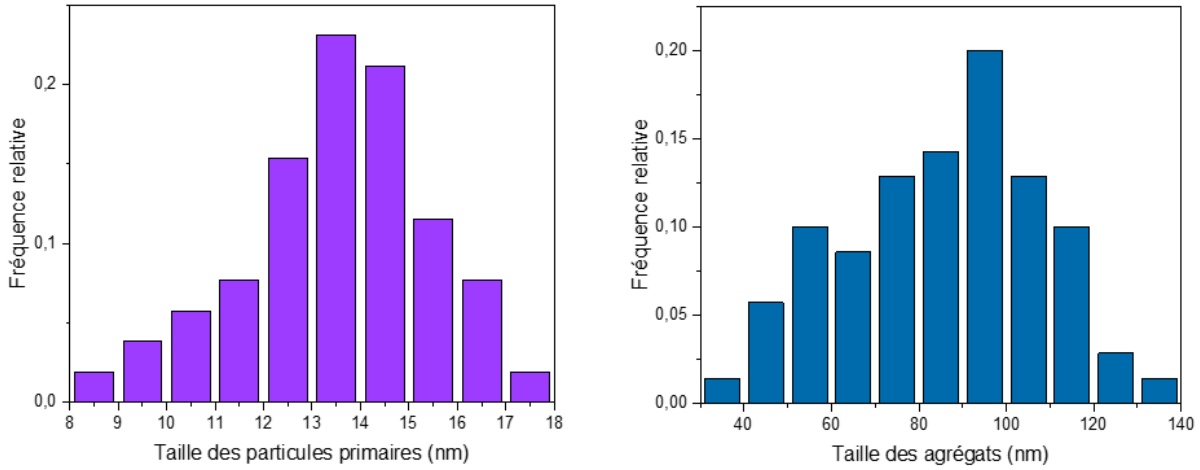

Figure 3-12 : Courbe représentative des distributions en taille des particules primaires et des agrégats présents dans l'échantillon SM2.

Les interactions/liaisons entre les particules primaires permettent de définir deux types de zones. Tout d'abord, des zones denses avec des particules qui forment un réseau massif (couleur violet) résultant d'un chevauchement considérable entre plusieurs particules primaires (Figure 3-11 C), ce qui permet d'emprisonner des petits pores de taille inférieure à 7 nm. Bien que ces zones soient denses, on observe de courts chemins poreux entre les particules constituantes. Ensuite, il y a également des zones moins denses et dans lesquelles on peut définir trois types d'agrégats : le premier semble être composé d'une chaîne linéaire de particules primaires ; le deuxième présente des particules primaires formant une boucle semi-ouverte sur un des côtés et aussi une liaison avec un autre agrégat semi-ouvert, ce qui permet de générer des pores plus grands (macropores) ; le troisième présente une structure fermée constitué d'un collier de particules primaires qui emprisonne des pores de tailles inférieures à 50 nm et qui est le plus observée. De manière générale, en considérant les deux types de zones, denses et moins denses, la structure de la phase poreuse semble être bien ouverte ; il reste à vérifier cela par l'analyse tomographique.

En visualisant le volume reconstruit (Figure 3-11), on peut observer que la silice précipitée est constituée de deux fractions volumiques, solide et poreuse, dont les proportions sont comparables. Cependant, la quantification des trois volumes obtenus pour l'échantillon de

« référence » SM2 montre que la proportion de la phase poreuse est plus élevée que celle de la phase solide, sa moyenne étant d'environ 77 ± 4 % (Figure 3-13). Cette porosité est essentiellement localisée entre les agrégats et à l'intérieur des agrégats, mais aussi entre les petits regroupements de particules primaires (< 4 particules). On observe aussi que la porosité peut varier légèrement d'une zone à une autre mais aussi d'un objet à un autre, ce qui s'explique par la variabilité de la région choisie (caractérisée ou non par la présence de grands pores dans les agrégats etc.) ou par les dimensions du volume reconstruit (en termes de grandissement utilisé, épaisseur de la coupe etc.). Dans ce qui suit, une analyse plus détaillée de l'influence de ces différents paramètres sur la quantification de la porosité sera présentée.

Pour pouvoir associer la porosité aux différents arrangements de particules observés, plusieurs études ont été réalisées. Tout d'abord, une comparaison est faite entre la porosité estimée à partir des images 2D et celle déduite des volumes 3D calculés par tomographie, en considérant les mêmes zones. À titre d'exemple, dans le cas de l'objet 2, on obtient une porosité d'environ 70 % à partir de l'image 2D et une porosité d'environ 76 % en quantifiant le volume reconstruit. Cette différence est plutôt logique dans le cas des matériaux à porosité multi-échelle aléatoire et justifie amplement l'utilisation de l'approche tomographique. En effet, dans le cas de l'image 2D, la porosité est estimée sur des projections des grains étudiés, alors que dans le cas des volumes obtenus par tomographie, la porosité prend en considération l'assemblage des voxels qui sont connectés dans les trois directions de l'espace. À titre d'exemple, un macropore ou une connexion entre deux pores peut apparaitre comme un mésopore ou sans connexion sur une image 2D. Cependant, rappelons qu'il est possible d'obtenir une première estimation de la porosité à partir d'une image 2D, mais pas pour déterminer des paramètres topologiques tels que la connectivité.

Une deuxième étude comparative a consisté à étudier la porosité à 2D mais sur des coupes transverses extraites du volume reconstruit. Nous avons ainsi mesuré la fraction volumique poreuse sur chaque coupe 2D de la reconstruction, extraites dans le plan (XOY) donc perpendiculairement à l'orientation du rayonnement électronique à 0° tilt (Figure 3-13), paramètre que nous appellerons « porosité 2D ». En traversant la reconstruction coupe par coupe, on peut remarquer que la fraction poreuse est moins importante sur les coupes se trouvant au milieu et augmente progressivement dans les coupes qui se trouvent aux extrémités. Ceci est dû à la façon dont la reconstruction a été coupée et orientée. En effet, il est souvent observé qu'au niveau des extrémités des volumes reconstruits la proportion de la phase solide

est plus faible et que cette phase se trouve plutôt au milieu de la zone à analyser, un choix inconscient qui est fait systématiquement dans les techniques d'imagerie.

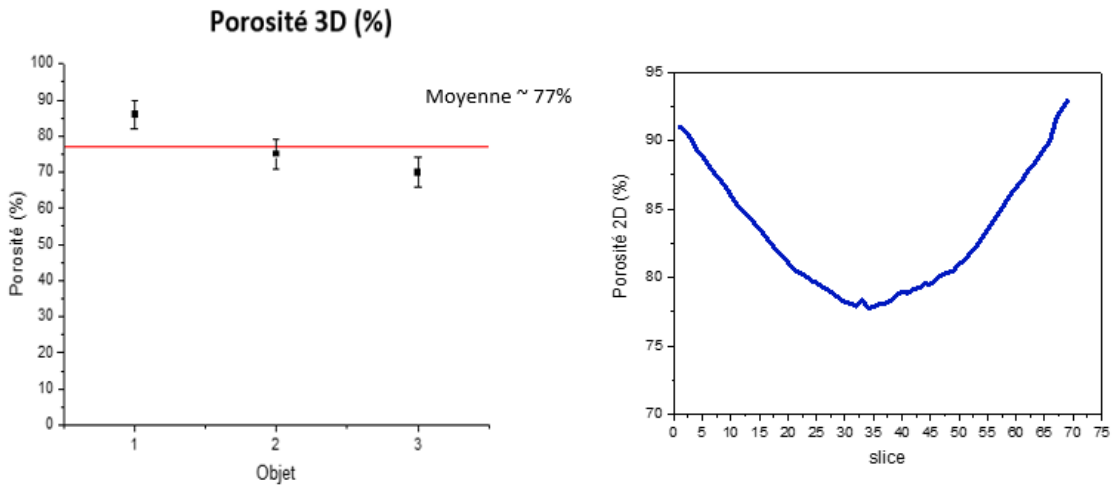

Figure 3-13 : Fraction volumique poreuse 3D et 2D sur des volumes de silice précipitée.

Afin d'évaluer la variation de la porosité, d'une zone à l'autre, dans la totalité des volumes étudiés, nous avons estimé la fraction poreuse en fonction des dimensions d'un sous-volume (Figure 3-14). Cela a consisté à déterminer tout d'abord la valeur de la fraction volumique de la porosité dans un petit sous-volume, environ de 7^5 nm^3, puis d'augmenter progressivement les dimensions de ce sous-volume jusqu'au volume total. Les résultats montrent que la porosité reste homogène lorsque le volume analysé augmente : en allant d'un agrégat composé d'une vingtaine de particules primaires, la porosité diffère légèrement, d'environ 3 %, par rapport à un agglomérat contenant une dizaine d'agrégats. Cette faible variation de porosité a partiellement pour origine le volume poreux entre les agrégats.

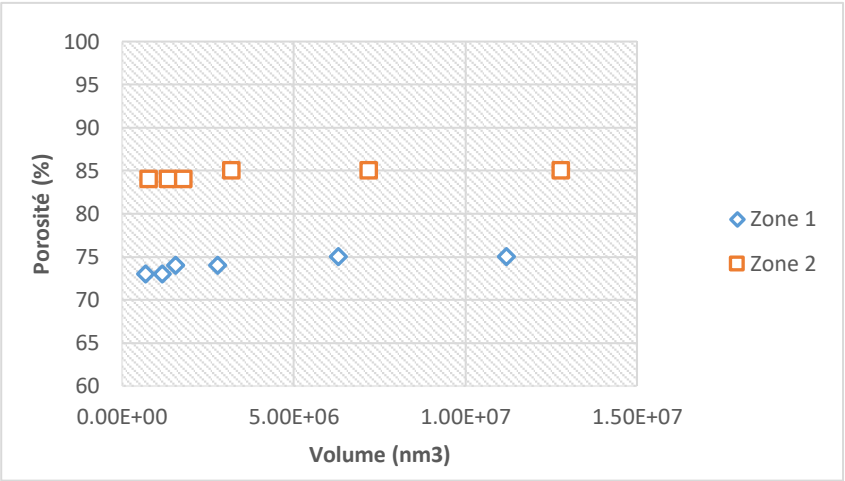

Figure 3-14 : Distribution de la porosité en fonction de la taille du volume analysé.

La fraction poreuse a été également mesurée sur des agrégats aléatoirement positionnés dans les volumes pour évaluer davantage l'homogénéité de la porosité. La Figure 3-15 montre les résultats obtenus sur 8 agrégats du volume 1 et 5 agrégats du volume 2. Statistiquement, la fraction volumique est autour 85% pour le premier volume et 70% pour le deuxième. On peut donc considérer que la porosité est répartie de façon homogène au sein du même volume. En revanche, une différence de porosité significative entre les deux volumes peut être observée, dont l'explication pourrait être, au moins partiellement, le choix de la zone étudiée mais aussi la structure de l'agrégat.

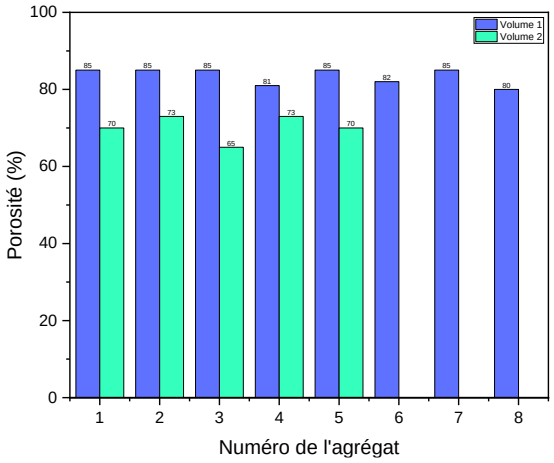

Figure 3-15 : Fraction volumique poreuse déterminée par tomographie électronique sur plusieurs agrégats.

3.3.3.1.2 ATUM-SEM : la porosité « intermédiaire »

Nous allons maintenant nous intéresser à la détermination de la fraction volumique de phase poreuse en utilisant l'approche tomographique qui consiste à superposer les coupes sériées préparées par ultra-microtomie (ATUM-SEM). La différence par rapport à l'approche précédente est que cette fois-ci l'analyse 3D est possible sur un plus grand amas (agglomérat) de silice précipitée (Figure 3-16). Les coupes étudiées ont une épaisseur de 80 nm, i.e. la même épaisseur que celles observées par TEM de manière individuelle. De la même façon que précédemment, la fraction poreuse peut être déterminée sur les images de projection 2D correspondant aux coupes individuelles et aussi à partie des volumes obtenus après l'alignement et la superposition des coupes. La quantification de la fraction poreuse sur les coupes 2D a été réalisée sur quatre zones différentes, de dimension comparable, chacune des zones étant suivie sur onze coupes successives. Les résultats obtenus montrent que la porosité diffère d'une coupe à l'autre (Figure 3-16), avec des variations entre 30 ± 7 % et 59 ± 7 %. Sur certaines coupes, la porosité est relativement homogène, tandis que sur d'autres coupes, elle varie d'une zone à l'autre selon la morphologie de l'agglomérat choisie.

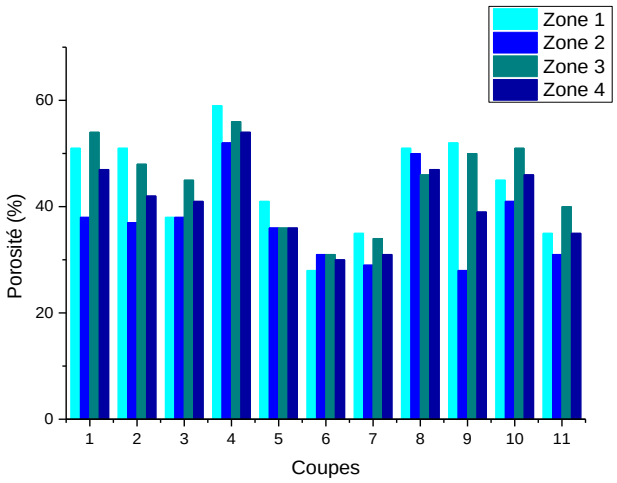

Figure 3-16 : Taux de porosité calculés sur 4 zones différentes en considérant pour chacune 11 coupes sériées.

À l'échelle 3D, la quantification de la fraction poreuse a été réalisée de manière globale sur les quatre reconstructions 3D correspondant aux quatre zones analysées, chacune ayant une hauteur (profondeur) de 11 x 80 nm = 880 nm. Comme observé sur la Figure 3-17, la porosité varie d'une zone à une autre autour d'une moyenne de 42 ± 7 %, mais beaucoup moins que les valeurs obtenues à partir de la quantification 2D, ce qui souligne une fois de plus l'intérêt de l'utilisation de l'approche tomographique. Mentionnons que ce faible taux de porosité, comparé aux résultats obtenus par microscopie électronique en transmission (77 ± 4 %), peut s'expliquer par le fait que la résolution spatiale en SEM ne permet pas l'identification et la quantification de la petite porosité à l'intérieur de l'agrégat ni celle entre les particules primaires.

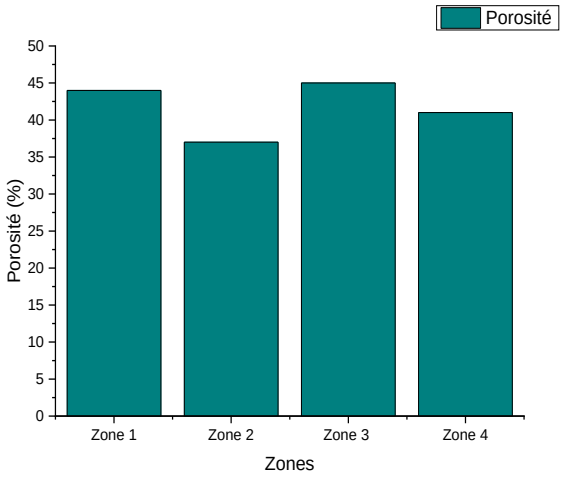

Figure 3-17 : Fraction volumique poreuse calculée à partir des reconstructions 3D de quatre différentes zones de la silice précipitée.

3.3.3.2 Surface spécifique

3.3.3.2.1 Valeur de la porosité nanométrique ; étude par TEM à trois dimensions (3D-TEM)

Comme mentionné précédemment, la surface spécifique peur être aussi mesurée à partir des reconstructions 3D obtenues par tomographie en utilisant l'approche de comptage des voxels. La Figure 3-18 montre les valeurs calculées sur trois objets différents de l'échantillon typique SM2 de silice précipitée. On observe que ces valeurs varient considérablement d'un objet à un autre (de 115 $m^2.g^{-1}$ à 230 $m^2.g^{-1}$), ce qui est très probablement dû à la porosité totale dans ces volumes qui est de 76 % pour la plus faible valeur de la surface spécifique et de 85 % pour la plus élevée. La valeur moyenne des trois volumes est de 169 $m^2.g^{-1}$ et corresponds assez bien aux valeurs reportées dans la littérature [186-154], on peut citer par exemple l'étude de D.M. Ragueh réalisée sur 4 échantillons de silice précipitée en utilisant la même voie de synthèse, qui reporte aussi une surface spécifique variable entre les 4 échantillons, avec des valeurs entre 114 $m^2.g^{-1}$ à 252 $m^2.g^{-1}$ déduites par adsorption d'azote et entre 110 $m^2.g^{-1}$ et 280 $m^2.g^{-1}$ par l'analyse des spectres SAXS. Dans le cas de l'utilisation de la silice précipitée comme matériau isolant, la surface spécifique mesurée par BET qu'on peut trouver dans la littérature est de 160 $m^2.g^{-1}$ [187], valeur qui est sensiblement proche de ce que nous avons obtenu pour l'échantillon étudié. Enfin, il est important de mentionner que, pour pouvoir comparer les valeurs obtenues sur les trois objets, le même traitement d'image (filtrage, segmentation etc.) a été appliqué, en rappelant que l'approche basée sur le comptage de voxels de surface dépends du prétraitement utilisé.

Dans la littérature, différentes études ont montré que la surface spécifique dépend des autres paramètres du réseau poreux tels que la porosité, la forme, la distribution en taille des pores, la présence d'une microporosité ou encore la rugosité de surface [188-189]. Nous avons donc décider d'analyser l'influence de la porosité sur la surface spécifique. La Figure 3-19 présente la variation de la surface spécifique en fonction de la fraction poreuse pour différents agrégats de la silice précipitée. Comme attendu, on remarque qu'il existe une relation directe entre ces deux paramètres microstructuraux : la surface spécifique augmente presque linéairement avec l'augmentation de la porosité. Néanmoins, certaines valeurs s'éloignent légèrement de cette tendance, ce qui peut être attribué à l'influence des autres paramètres microstructuraux tel que la taille moyenne des pores, les proportions relatives des différents pores (micro-, meso- et macro-pores) qui peuvent aussi influencer la surface spécifique.

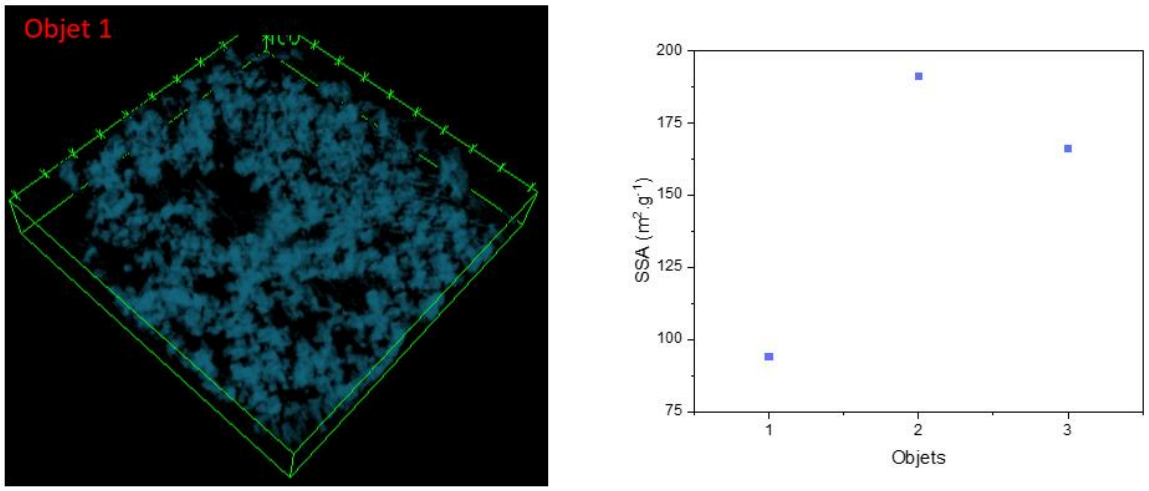

Figure 3-18 : Modèle 3D de l'objet 1 et courbe représentant les valeurs de la surface spécifique calculées par la méthode de comptage de voxels de surface sur les 3 objets, de taille différente utilisés.

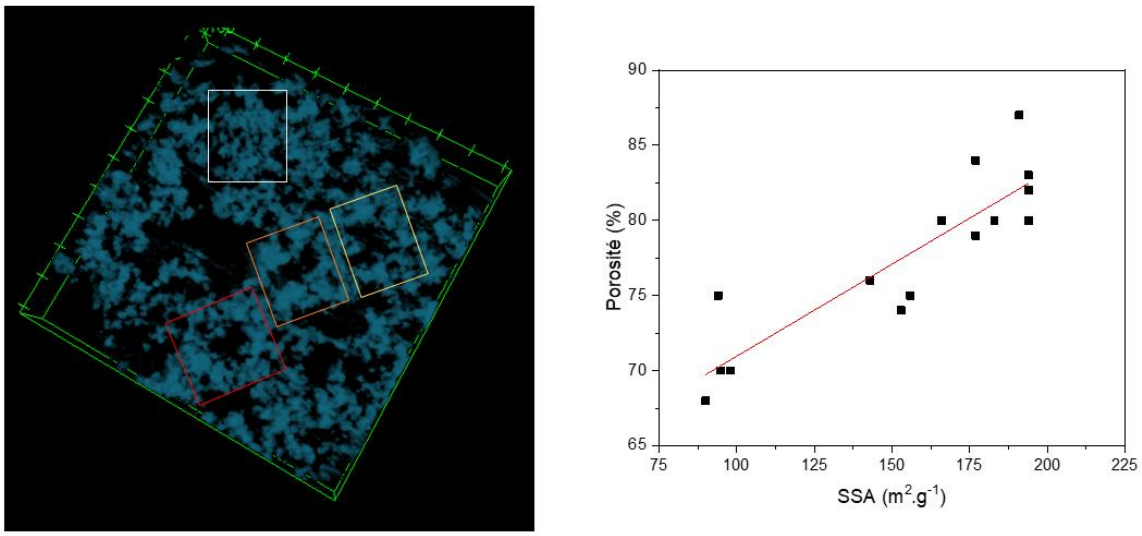

Figure 3-19 : La variation de la porosité en fonction de la surface spécifique déterminée à partir des valeurs calculées pour différents agrégats de silice précipitée (certains de ces agrégats sont illustrés sur la modélisation 3D de gauche).

3.3.3.2.2 Surface spécifique à plus grande échelle calculée par tomographie ATUM-SEM

La surface spécifique mesurée à travers l'approche de tomographie ATUM-SEM sur quatre zones différentes de l'amas de silice précipitée présente une valeur moyenne d'environ 101 $m^2.g^{-1}$ (Figure 3-20). Cette surface spécifique varie légèrement d'une zone à une autre (de 91 $m^2.g^{-1}$ à 113 $m^2.g^{-1}$) et a une valeur plus faible que celle mesurée par tomographie TEM, ce qui peut s'expliquer par la plus faible résolution spatiale de cette deuxième approche qui ne permet pas d'observer et quantifier tous les détails de cette surface complexe et irrégulière.

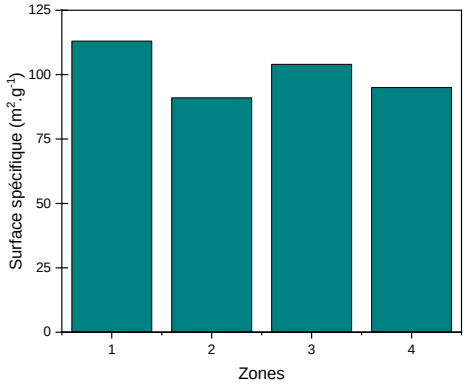

Figure 3-20 : La surface spécifique déterminée à partir de l'approche tomographique ATUM-SEM pour 4 zones de l'amas de silice.

3.3.3.3 Tortuosité

La conductivité thermique d'un milieu poreux est fortement affectée par la géométrie des pores et leur interconnexion, ce qui peut être quantifié en considérant des paramètres tels que la connectivité et la tortuosité [190]. En particulier, cette dernière est un paramètre crucial pour décrire les propriétés de transport, le transfert de chaleur dans notre cas, dans les milieux poreux. Elle est aussi un paramètre critique pour les processus d'écoulement d'un fluide dans les milieux poreux. Nous pouvons ainsi définir une tortuosité géométrique qui est souvent utilisée pour caractériser les propriétés morphologiques des microstructures poreuses [135] et est définie comme étant le rapport entre la longueur réelle du chemin parcouru dans un réseau poreux sur la distance euclidienne entre les points considérés. Ici, les valeurs de tortuosité ont été calculées pour les deux réseaux, de la phase poreuse et de la phase solide en utilisant deux algorithmes différents, « Centroid Path Tortuosity » du programme « Avizo » et l'application « TauFactor » téléchargeable sur Matlab. Pour calculer la tortuosité géométrique, nous avons utilisé le premier algorithme. En revanche, pour évaluer la tortuosité « physique » dans laquelle la propriété physique considérée intervient (ex : tortuosité thermique, électrique, diffusionnelle), nous avons utilisé une méthode numérique de simulation du processus de transport dans les milieux poreux, il s'agit de la méthode des différences finies utilisée dans l'application « TauFactor ». Cette dernière présente aussi l'avantage de pouvoir considérer simultanément trois axes de calcul de la tortuosité contrairement à l'algorithme de type « Centroid Path Tortuosity » qui mesure la tortuosité dans une seule direction (pour plus de détails, voir chapitre 2). La Figure 3-21 présente les valeurs de la tortuosité géométrique (facteur de tortuosité) dans la phase poreuse calculées par la méthode « Centroid Path Tortuosity » en fonction de la porosité, pour plusieurs agrégats dans les trois volumes calculés par 3D TEM de l'échantillon typique, de référence, SM2.

Une augmentation linéaire de la tortuosité est observée lorsque la porosité diminue, c'est-à-dire que le chemin parcouru par des particules augmente lorsque le réseau poreux est plus tortueux et que la fraction volumique poreuse diminue. Dans le cas contraire, la tortuosité diminue lorsque la porosité augmente, c'est à dire que le chemin parcouru par une particule du fluide est plus court lorsque la fraction poreuse augmente. Cette relation directe entre la tortuosité et la porosité, démontré ici expérimentalement, est en accord avec d'autres études réalisées auparavant basées sur des simulations ou sur des expériences [191_192_193].

Toutefois, dans le cas des volumes composés de plusieurs agrégats avec une certaine porosité entre eux (comme dans le cas d'un agglomérat), il est possible d'obtenir une tortuosité faible lorsque le taux de porosité est grand. Dans cette partie, les mesures de tortuosité présentées sur la Figure 3-21 ont été réalisées sur des volumes reconstruits par tomographie électronique avec comme but la détermination de la porosité et de la tortuosité à l'intérieur des agrégats, en évitant ainsi des zones caractérisées par la présence de grands macropores séparant les agrégats voire les agglomérats. Néanmoins, la tortuosité calculée pour deux volumes contenant plusieurs agrégats espacés par de grands pores est présenté dans le Tableau 2. La présence d'une telle porosité induit une valeur de tortuosité géométrique pour la phase poreuse qui est extrêmement faible et proche de 1, cela signifie que le chemin à traverser dans l'espace poreux est droit et « ouvert ». À titre de comparaison, l'étude réalisée par K. Hormann et al. [93] sur les monolithes de silice a montré aussi que les valeurs de tortuosité géométriques sont faibles (autour de 1,09) et peuvent être ainsi considérées comme une limite inférieure pour la tortuosité diffusive.

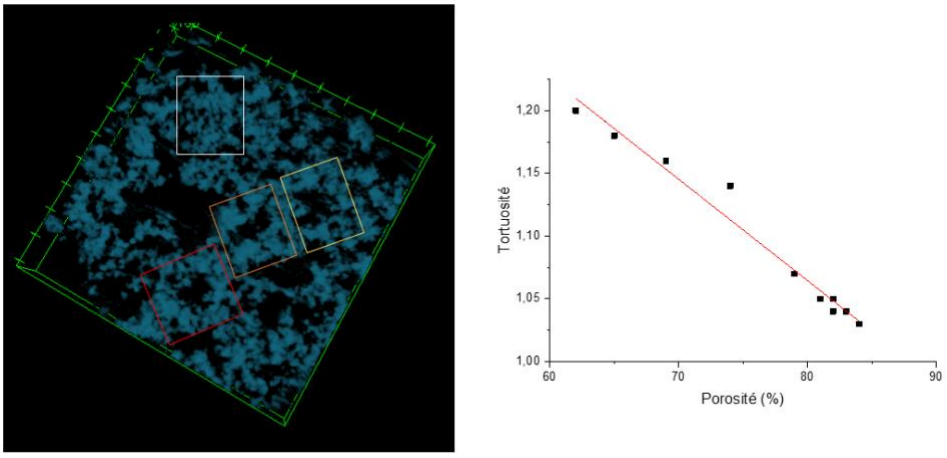

Figure 3-21 : Les valeurs de la tortuosité en fonction de la porosité pour différents agrégats, comme par exemple ceux qui sont illustrées sur la modélisation de gauche.

Comme c'est souvent le cas pour un réseau poreux, le réseau squelettique du solide présente, lui aussi, une géométrie assez complexe, constituée de particules primaires qui sont

en contact et forment des chemins sinueux. Ainsi, on s'intéresse à la mesure de la tortuosité présente dans le squelette solide, on observe que les valeurs calculées sont plus grandes que celles du réseau poreux (Tableau 2), c'est-à-dire que le chemin entre deux points à parcourir par le réseau squelettique, à travers les interconnexions entre les particules primaires, est plus tortueux que celui par le réseau poreux.

Tableau 2 : Porosités et tortuosités pour deux agrégats de silice différents.

	Porosité (%)	Tortuosité	
		Pores	Solide
Objet 1	85	1,13	2,97
Objet 2	76	1,07	1,61
Moyenne	80,5	1,1	2,29

Afin de mieux explorer le chemin qu'un flux doit traverser mais dans les trois directions spatiales possibles, nous avons également utilisé l'application open-source 'TauFactor' de Matlab [194]. Elle permet d'obtenir le facteur de tortuosité (τ) sur différentes directions spatiales simultanément. Le facteur est défini comme :

$$D^{eff} = D\frac{\varepsilon}{\tau}$$

avec ε la fraction volumique de la phase conductrice, D la diffusivité intrinsèque de la phase conductrice, D^{eff} la diffusivité effective à travers le volume poreux dans le cas où la seconde phase est considérée isolante.

Contrairement à « Centroid path tortuosity » qui nous donne la valeur de la tortuosité selon un axe unique, « TauFactor » nous permet d'obtenir un facteur de tortuosité le long des trois axes perpendiculaires entre eux, ainsi que des informations sur la répartition de la densité du flux dans le volume considéré, par exemple (Figure 3-22).

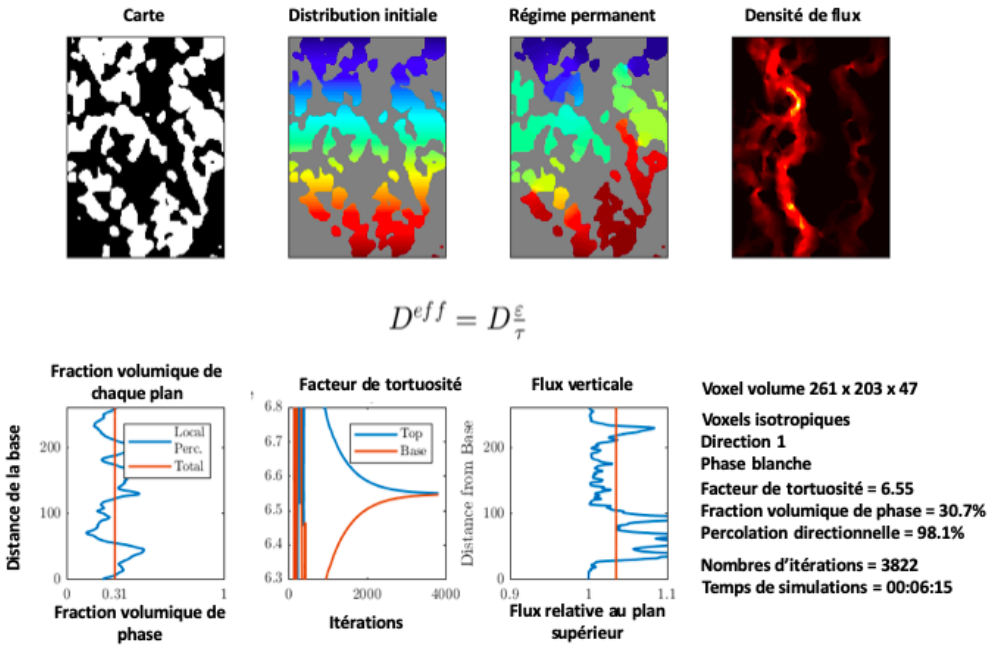

Figure 3-22 : Illustration du calcul du facteur de tortuosité par la méthode « TauFactor ».

Les valeurs de la tortuosité dans la phase solide et dans celle poreuse calculées par les deux méthodes sont comparées dans le Tableau 3. On observe que les valeurs dans la phase poreuse selon la direction z choisie comme axe dans la méthode « Centroid path tortuosity » sont égales pour les deux méthodes dans le cas du premier volume et proches dans le deuxième. On peut expliquer cette différence par le fait que la tortuosité est affectée par le nombre d'itérations et le nombre d'intervalles de temps choisis pour le calcul [195].

Pour la deuxième méthode, on observe que les valeurs de la tortuosité dans la phase poreuse dans les trois directions sont proches. Cela veut dire que peu importe la direction choisie, le flux va parcourir les mêmes chemins tortueux comparables entre deux points situés aux extrémités du volume. On peut dire que la phase poreuse est plutôt isotrope. Concernant la tortuosité dans la phase solide, on observe que selon l'axe z, les valeurs calculées par les deux méthodes sont très proches. Cependant, pour les directions x et y sondées en utilisant la deuxième méthode, on trouve une tortuosité plus grande.

Certes, l'approche utilisée dans la deuxième méthode (basée sur « TauFactor ») apporte plus d'informations et des paramètres, comme par exemple la tortuosité, la fraction volumique et la surface spécifique, mais en même temps exige des temps de calcul plus importants pour calculer le facteur de tortuosité dans une seule direction pour un petit volume.

Tableau 3 : Comparaison entre la méthode de calcul de la porosité en utilisant deux méthodes différentes.

Direction\Logiciel	**Avizo (Centroid path tortuosity)**		**TauFactor**		
Phase solide	Volume 1	Volume 2	Volume 1	Volume 2	Moyenne
X	-	-	6,55	46	
Y	-	-	26,6		
Z	2,98	1,66	2,8	3,69	2,78
Phase poreuse					
X	-	-	1,24	1,39	
Y	-	-	1,29	1,48	
Z	1,13	1,16	1,13	1,28	1,18
Moyenne			1,22	1,38	

Généralement, la tortuosité géométrique dépend de la microstructure poreuse du milieu. Quant aux tortuosités physiques, elles dépendent à la fois de la microstructure poreuse et des caractéristiques du flux qui doit traverser l'intérieur du matériau poreux [135]. Ces dernières sont aussi souvent utilisées, mais dans notre cas, comme durant l'étude on s'intéresse toujours à la même propriété, on va déterminer et comparer uniquement à la tortuosité géométrique calculée par la méthode « Centroid path tortuosity ».

Différents travaux ont étudié la relation entre la tortuosité et la porosité en se basant sur des milieux poreux modèles [196]. Ainsi, nous avons calculé les évolutions attendues pour la tortuosité en fonction de la porosité en utilisant différents modèles d'empilement, allant des systèmes simples de sphères à des modèles d'empilement plus complexe, tel que des fractales dans un milieu aléatoirement formé (Figure 3-23 a). Nous les avons ensuite comparés avec nos valeurs expérimentales obtenues à partir des études tomographiques (Figure 3-23 b).

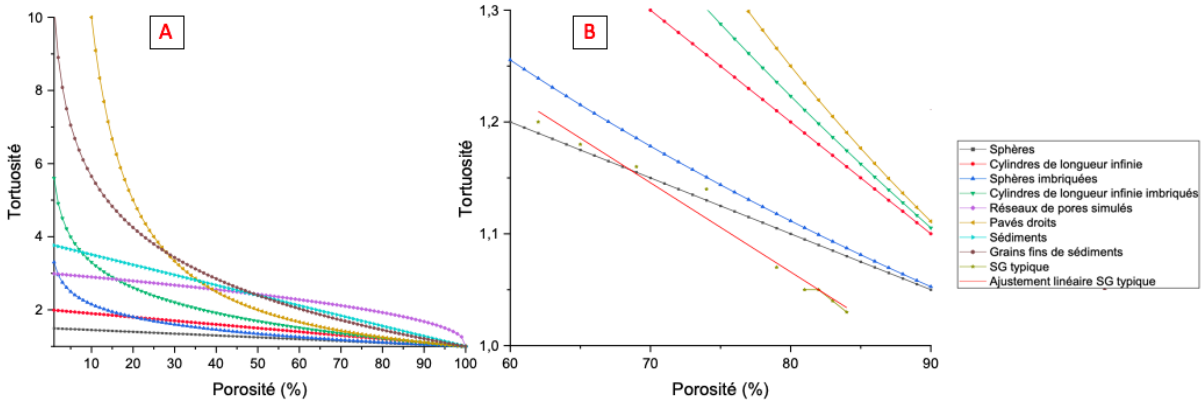

Figure 3-23 : Comparaison entre les valeurs théoriques et expérimentales de la tortuosité en fonction de la porosité.

À partir de cette comparaison, nous pouvons séparer les valeurs expérimentales en deux catégories. Les valeurs de tortuosité obtenues avec un taux de porosité inférieur à 78%, se situent entre un empilement de sphères et un empilement de sphères imbriquées tout en étant plus proche de l'empilement sphérique. Les deuxièmes valeurs expérimentales concernent les valeurs dont la porosité est supérieure à 78 % et dans ce cas la structures et bien différente de celles de tous les empilements, le plus proche restant cependant l'empilement sphérique. Généralement, on peut considérer que nos valeurs expérimentales correspondent le plus à la structure d'un empilement sphérique.

3.3.3.4 Distribution des diamètres de pores

Afin de déterminer la distribution des diamètres de pores à partir d'un volume, on procède tout d'abord à la segmentation du volume à travers un seuillage automatique, interactif, ce qui conduit à un volume binaire dans lequel les deux phases présentes dans le matériau sont séparées, permettant ensuite d'extraire uniquement la contribution de la phase poreuse. Toutefois, une segmentation manuelle est souvent nécessaire dans le cas où le volume est caractérisé par la présence d'artefacts ou par un contraste faible. Dans un deuxième temps, pour éliminer encore plus l'influence des artéfacts et les erreurs de segmentation, on peut utiliser le module morphologique « Opening » et/ou « Dilatation/Erosion ». Ensuite, on utilise le module « Separate Objects » qui permet de séparer les pores en utilisant une combinaison entre les algorithmes « ligne de partage des eaux » (« watershed »), « carte de distance » et « reconstruction numérique ». Enfin, en sachant que le nombre de pores en contact avec les frontières du volume reconstruit reste significatif, on peut utiliser le module « Border Kill » pour ne pas les considérer dans le calcul.

La séparation des pores peut être réalisée en fonction du nombre de voisins et de l'étendue du marqueur. Plus précisément, le choix du nombre de voisins dépend du type de connectivité considéré pour le traitement des voxels adjacents (Figure 3-24). Dans le cas de la séparation en 6 voisins, les voxels avec une face commune sont considérés comme connectés. Dans le cas de la séparation en 18 voisins, les voxels avec au moins un bord commun sont considérés comme connectés. Dans le cas de la séparation de 26 voisins, les voxels avec au moins un sommet commun sont considérés comme connectés. En plus du choix du nombre de voisins, on détermine l'étendue du marqueur qui est un facteur de contraste qui permet de réduire le nombre de graines pour le bassin versant (voir chapitre 2). Ainsi, plus on augmente la valeur de l'étendue, plus on obtient un nombre de grains fusionnés, ce qui permet de réduire le nombre final de graines restantes.

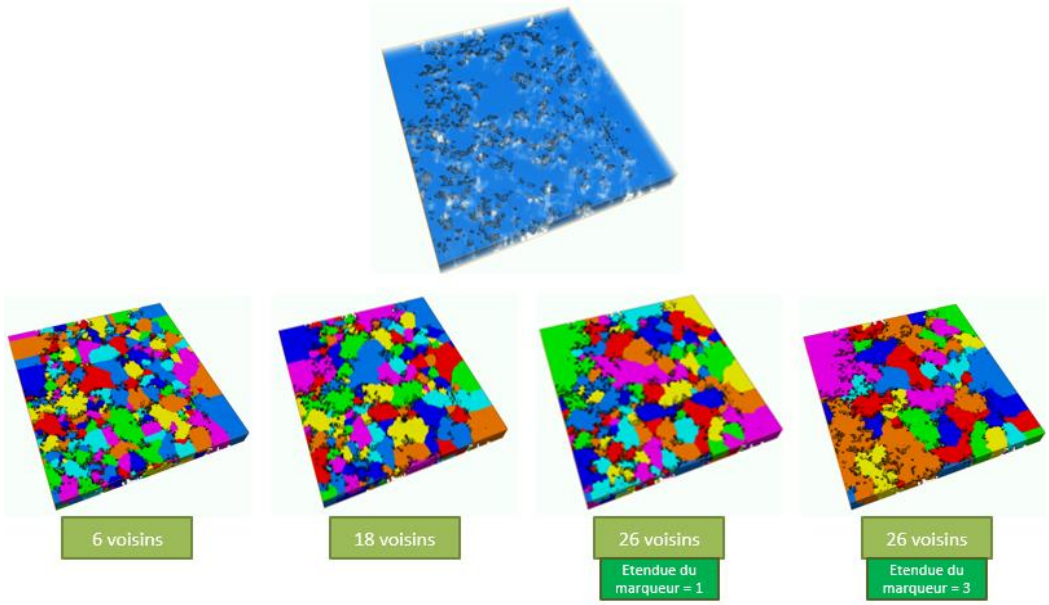

Figure 3-24 : Séparation des pores en utilisant différents nombres de voisins et d'étendue du marqueur.

La Figure 3-24 présente la séparation des pores en fonction du nombre de voisins et de la valeur de l'étendue. On observe qu'il existe une différence entre ces 4 exemples de séparations de pores. Dans le cas, de la séparation en 6 voisins, on obtient un nombre de pores plus grand qui ont des tailles petites. Dans le cas contraire, c'est-à-dire dans le cas de 26 voisins avec une étendue plus grande, on obtient un nombre de pores plus petit mais qui ont des tailles plus grandes. Dans le cas intermédiaire (voisinage 18 voisins), on obtient un nombre et des tailles de pores intermédiaires entre les situations « 6 voisins » et « 26 voisins ».

La séparation des objets de manière automatique, telle qu'elle est faite par le programme « Avizo », fonctionne en construisant des bassins versants dans la phase d'arrière-plan de l'image [106] et dépends alors de la carte d'objets séparés. Dans le cas d'un choix d'un nombre

excessif de séparation, on obtient une grande population d'objets, ce qui peut entrainer une relevance des mesures. Il est nécessaire alors de choisir un nombre de voisins et une étendue permettant de séparer les surfaces de manière à obtenir une distribution de tailles de pores qui traduise au mieux la structure de l'agrégat. Dans notre cas, le choix du nombre de voisins et l'étendue s'effectue en premier en réalisant différentes comparaisons entre la reconstruction tomographique (parcourue coupe par coupe) et les séparations proposées. Pour mesurer le diamètre, on utilise deux fonctions disponibles sur Avizo et qui sont « Width3d » qui permettent d'estimer le diamètre de Feret [197] et «EqDiameter» qui est le diamètre d'une sphère équivalente qui doit suivre le changement du volume de l'objet considéré.

Par ailleurs, malgré les différents traitements réalisés, il reste toujours du bruit et des artéfacts dans les reconstructions qui affectent la procédure de quantification lorsqu'on s'intéresse à de petits détails. Pour éviter les erreurs d'attribution, dans les prochaînes étapes de calcul de la taille des pores, les pores inférieurs à 5 nm seront négligés quand la taille de pixel est supérieure à 2 nm, alors que pour des tailles de pixel inférieurs, uniquement les pores inférieurs à 3 nm seront négligés.

La Figure 3-25 montre la distribution des diamètres des pores, de taille inférieure à 100 nm, mesurés sur plusieurs agrégats de l'échantillon typiques SG2 en utilisant la routine « Separate Objects » et la fonction « EqDiameter ». On observe que la distribution suit une loi gaussienne. Aussi, on peut diviser cette courbe en trois parties. La première se trouve au voisinage du pic de la courbe avec essentiellement des pores inférieurs à 20 nm. La deuxième partie est la courbe linéaire descendante, avec des pores allant de 20 nm jusqu'à environ 40 nm. La dernière partie concerne les pores supérieurs à 40 nm qui sont moins présents dans les différents agrégats. La taille moyenne des pores calculée est d'environ 20 ± 5 nm, indiquant la présence d'une majorité de mésopores.

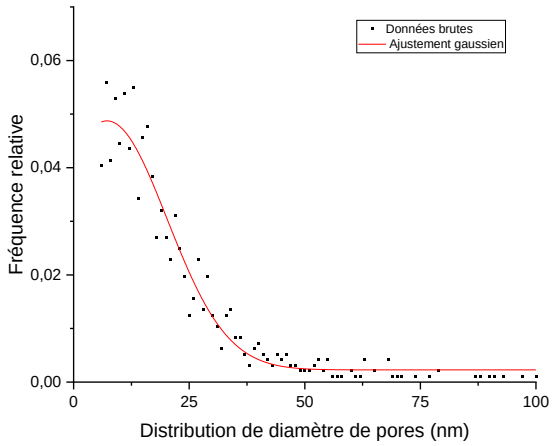

Figure 3-25 : Distribution des diamètres de pores présents dans les agrégats de silice étudiés par tomographie.

L'étude réalisée sur un volume reconstruit par tomographie ATUM-SEM montre que la taille moyenne des pores dans quatre zones d'un amas de silice, de dimensions comparables, est de 169 ± 10 nm. Cette taille moyenne est relativement homogène pour les quatre zones analysées (Figure 3-26). Néanmoins, au sein d'une même zone, cette approche tomographique nous a permis d'identifier des pores avec des tailles allant de mésopores inférieurs à 50 nm à des pores ayant des tailles macro-métriques (environ 500 nm). En conséquence, nous observons que cette technique permet non seulement de décrire la porosité supérieure à 100 nm mais aussi celle décrite par l'approche TEM-3D lorsqu'on n'est pas à haute résolution. Cependant, dans l'autre sens, il est important de mentionner que cette approche ne permet pas d'étudier les macropores de taille supérieure à une dizaine de coupes de 80 nm.

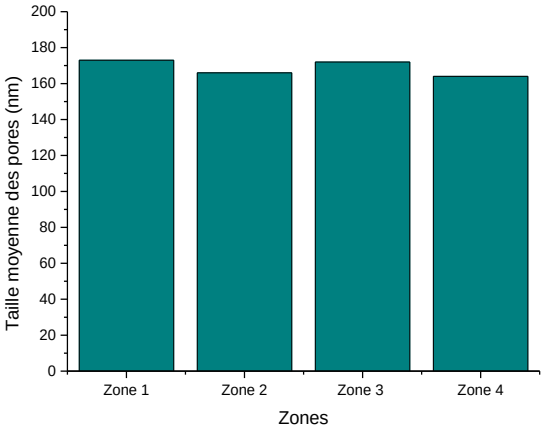

Figure 3-26 : Taille moyenne des pores calculée par l'approche ATUM-SEM dans quatre zones d'un amas de silice.

3.3.3.5 Sphéricité

La sphéricité (Ψ) est l'un des facteurs de formes les plus utilisés qui permet de déterminer la morphologie d'un objet (ici, pore ou particule) en la comparant avec une sphère parfaite. À partir de l'équation de Wadell (voir chapitre 1), on peut observer que la valeur de sphéricité dépend de la surface du pore. Cela veut dire que, si la résolution diminue, la surface diminue (en termes de nombre de pixels qui la définisse et dans ce cas la sphéricité augmente), ce qui est typique d'un comportement fractal pour une surface. En calculant ce facteur pour différents pores présents dans plusieurs agrégats de l'échantillon de silice précipitée, on observe que les pores sont caractérisés par une morphologie 3D complexes de différentes formes, allant d'une forme sphérique à des formes allongées (Figure 3-27). On peut alors classer ces pores en fonction de la valeur de sphéricité déterminée. Les pores ayant une sphéricité inférieure ou égale à 0,5 possèdent une forme allongée. Avec une sphéricité comprise entre 0,65 et 0,75, les pores ont tendances à avoir une forme quasi triangulaire (tetrahèdre dans l'espace). Entre 0,75 et 0,85, nous avons une forme entre un cône, un mélange de cube et octahèdre et des demi-sphères non parfaites (ex : Ψ ~ 0,83). Enfin, lorsque la valeur de sphéricité dépasse 0,85, on commence à observer la formation d'une sphère avec quelques imperfections.

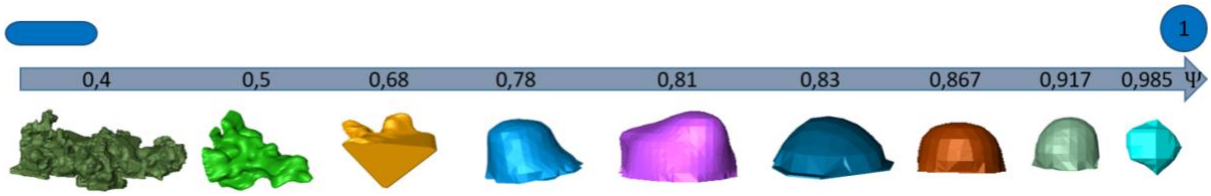

Figure 3-27 : Exemple de géométries des pores observées dans les différents agrégats de silice précipitée étudiés.

Comme mentionné auparavant, la sphéricité possède une valeur entre 0 et 1. Cependant, au cours du calcul, nous avons observé que certains pores présentent des valeurs de sphéricité supérieures à 1, ce qui peut s'expliquer par leur taille trop petite (quelques voxels) ; par la suite, ces pores ne seront pas considérés dans le traitement.

Pour analyser davantage la morphologie (la forme) des différents pores présents dans les agrégats de silice de l'échantillon typique SM2, nous avons tracé la variation du facteur de sphéricité en fonction de la taille des pores (Figure 3-28). On observe une diminution exponentielle de la sphéricité lorsque la taille des pores augmente. Plus précisément, on voit que les pores de grande taille ont une forme plutôt allongée alors que les petits pores présentent des valeurs de sphéricité plus élevées et s'approchent de la forme sphérique. On peut imaginer que les petits pores se trouvent emprisonnés dans les petits agglomérats ou entre quelques particules primaires formant ainsi un espace quasi-sphérique, contrairement aux grands pores

qui peuvent se trouver sur des agrégats semi-ouverts résultant de pores de formes plutôt allongés.

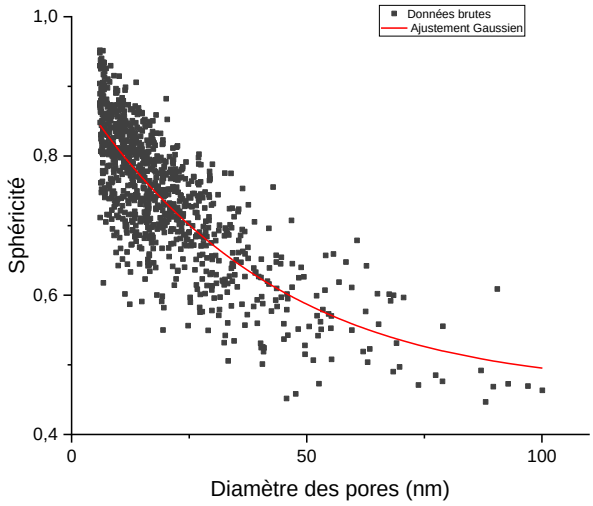

Figure 3-28 : Facteur de sphéricité de pores présents dans différents agrégats de silice, en fonction de la taille des pores.

Un comportement similaire de la variation de la sphéricité en fonction de la taille des pores a été observé dans les reconstructions ATUM-SEM. On observe qu'il existe également une dépendance directe entre le facteur de sphéricité et la porosité (Figure 3-29). Rappelons que pour ces reconstructions, il est plus difficile de raisonner en termes de pores individuels, étant donné la taille des pores auxquels on s'intéresse, et qu'il vaut mieux raisonner en termes de porosité globale. De manière générale, la sphéricité diminue lorsque le diamètre des pores augmente, ce qui se traduit aussi au niveau de sa dépendance avec la porosité. Ce qui veut dire qu'avec des pores plus grands (donc une porosité moyenne plus grande, telle qu'elle est déterminée par ATUM-SEM), les pores ont plutôt une tendance à être de forme allongée, alors que les pores de petites tailles (qui donnent lieu à une porosité totale plus faible) présentent une forme quasi-sphérique.

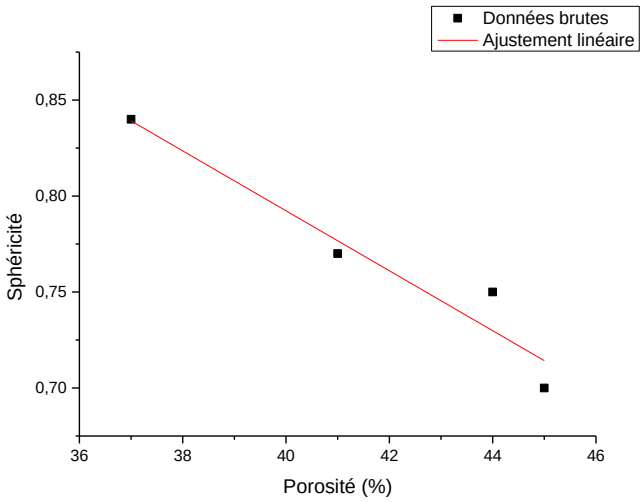

Figure 3-29 : La dépendance du facteur de sphéricité de la porosité dans 4 zones d'un amas de silice, obtenues à partir des reconstructions ATUM-SEM.

3.3.3.6 Connectivité

Après avoir isolé les pores fermés, nous pouvons calculer la proportion des pores qui restent connectés. Il s'est avéré que sur les différents volumes des échantillons de silice précipitée obtenus, la connexion entre les pores est presque totale (supérieure à 97 %), ce qui veut dire que le milieu est quasi ouvert. Cependant, le chemin de passage entre les pores peut différer d'un échantillon à un autre. De manière générale, la connectivité du réseau poreux peut être schématisée sous la forme d'un squelette constitué par un réseau de pores connectés par des gorges (Figure 3-30).

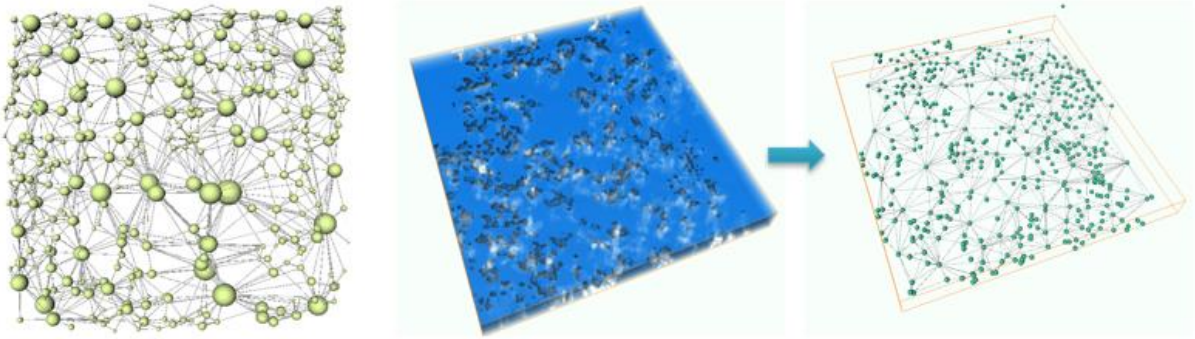

Figure 3-30 : Exemple d'un réseau poreux d'un volume obtenu par reconstruction tomographique de l'une des zones de silice précipitée. Les sphères jaunes représentent les pores, les bâtonnets blancs les gorges situées entres les pores.

À partir d'une telle représentation, nous avons constaté qu'il est difficile de comparer plusieurs échantillons en se basant principalement sur leur connectivité, car le réseau poreux est entièrement connecté. On peut s'intéresser au nombre de coordination qui peut, quant à lui, différer d'un échantillon à un autre. Dans ce cas, un réseau totalement ouvert et un nombre de coordination différent permettraient de vérifier dans quel milieu le transport de masse ou le flux thermique serait le plus élevé.

3.3.3.7 Nombre de coordination

Pour déterminer le nombre de coordination des pores qui correspond au nombre de voisins de chaque pore, l'étape de séparation de pores est essentielle afin d'obtenir des pores isolés. Chaque pore (corps) est lié à deux points qui peuvent représenter une bordure ou une connexion vers un autre pore (Figure 3-30). On peut trouver un ou plusieurs chemins (gorges) qui partent d'un pore donné ou mènent vers celui-ci. À travers cette approche de séparation morphologique, nous pouvons mesurer plusieurs paramètres tels que la distribution en taille des corps (pores), leur nombre de coordination, la distribution en taille des rayons qui décrivent les gorges interstitielles et la longueur des canaux des gorges.

Rappelons tout d'abord une étude que l'on peut trouver dans la littérature : en considérant quatre échantillons de monolithes de silice, K. Hormann et al. [93] ont déterminé une distribution des nombres de coordination des pores similaire ; ainsi, 71 à 74 % des pores sont coordonnés par cinq à quinze voisins avec un nombre moyen de coordination entre 10 et 11 et 5 à 8 % des pores ayant au-delà de 20 voisins en allant même à 35. Dans notre cas, pour l'échantillon de silice précipitée de référence, SM2, la distribution du nombre de coordination en fonction de la fréquence relative est illustrée sur la Figure 3-31. En considérant un ajustement de type « LogNormale » le maximum de la courbe se situe entre 3 et 4 coordinations. La distribution présente cependant des nombres de coordinations allant jusqu'à 52, ce qui représente un nombre relativement important. Ceci peut s'expliquer par la grande taille des pores correspondants qui peuvent être liés, deux à deux, par plusieurs connexions. Sur l'exemple de la Figure 3-30, on peut en effet observer que les pores de grande taille sont souvent liés à plusieurs gorges. Plusieurs nombres de coordination sont supérieurs à 15, cela veut dire que certains de ces grands pores jouent le rôle de « noyaux centraux » à partir desquels différents chemins s'orientent vers ou à partir de pores voisins situés alentour.

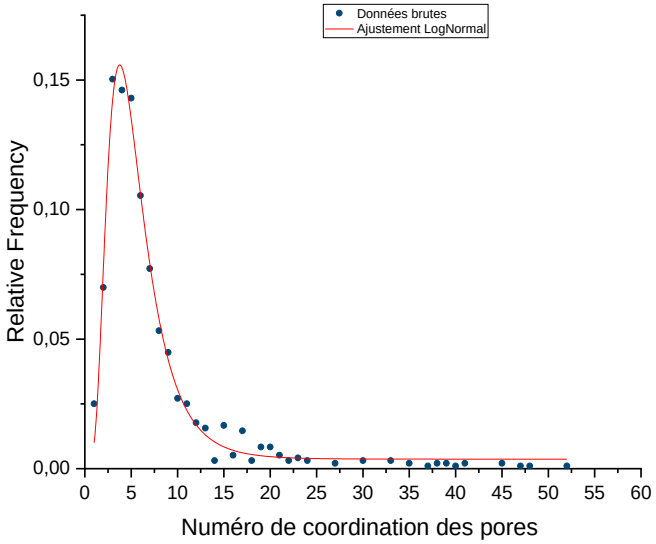

Figure 3-31 : Distribution du nombre de coordination de pores pour l'échantillon de silice précipitée de référence SM2.

À ce sujet, une étude particulièrement intéressante est celle reportée par P.R. Thomson et al. [198] sur deux grès naturels (Fontainebleau et Berea), qui a montré que le nombre de coordination des pores est directement lié à leur rayon, en augmentant en particulier avec ce dernier. Ainsi, nous avons décidé de vérifier cette relation empirique entre les deux paramètres à travers la courbe représentée sur la Figure 3-32. On observe que les pores de rayons inférieurs à 20 nm présentent majoritairement un nombre de coordination inférieur à 15. Pour les pores plus grands, une augmentation linéaire du nombre de coordination avec le rayon peut être observée. À titre d'exemple, les pores de rayon inférieur à 15 nm sont caractérisés par un nombre de coordination autour de 15, alors que si le rayon est supérieur à 40 nm le nombres de coordination peut dépasser 40. Cependant, nous avons des pores qui ne suivent pas cette tendance linéaire, il s'agit en particulier de certains pores de grande taille qui présentent un nombre de coordination plutôt faible, en désaccord avec le comportement moyen observé. Rappelons que, en plus de la taille des pores, leur nombre de coordination peut être influencé aussi par la forme. Plus précisément, dans l'étude présentée auparavant sur la variation du facteur de sphéricité en fonction de la taille des pores (Partie II.4.5), nous avons constaté que la plupart des pores de grande taille présentent une forme allongée ; il est fort possible que ces pores présentent les nombres de coordination les plus élevés.

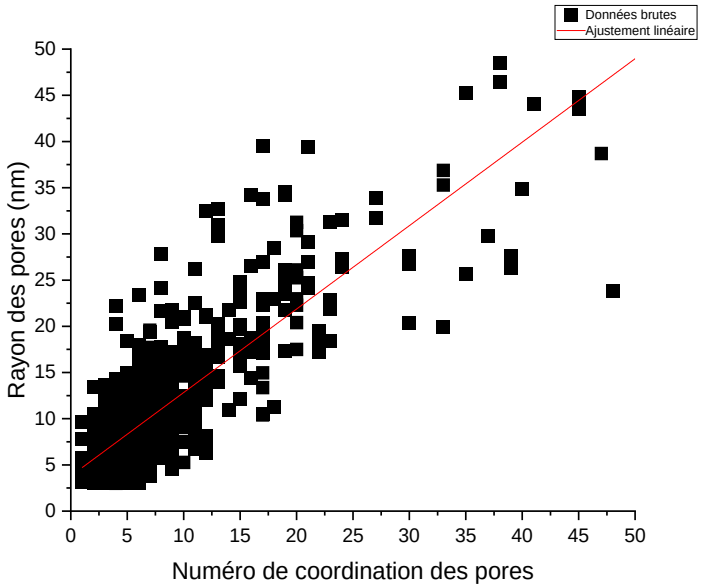

Figure 3-32 : La dépendance du rayon des pores de leur nombre de coordination.

Pour résoudre encore plus précisément les propriétés topologiques du réseau poreux de l'échantillon SM2, nous nous sommes intéressés aussi à la quantification des gorges interstitielles reliant les pores. Comme mentionné auparavant, leurs tailles et longueurs sont des paramètres clés pour les propriétés de transport dans les milieux poreux [199]. La Figure 3-33 présente les distributions des rayons et des longueurs des gorges connectant les pores. On observe que la plupart des gorges ont des rayons inférieurs à 20 nm qu'on peut associer à un réseau des canaux fins qui relient les différents pores. D'autre part, on observe aussi des gorges ayant des rayons supérieurs à 25 nm, certaines pouvant aller même jusqu'à 45 nm, bien que leur proportion soit faible. La présence des canaux avec des tailles variées est un atout pour les applications basées sur le transfert sélectif des molécules. Concernant la distribution des longueurs de gorge, on observe que la distribution suit une loi de type « LogNormal » avec la plupart des valeurs aux alentours de 25 nm. Toutefois, il existe des canaux de longueur très petite, traduisant le fait que des pores sont très proches, et aussi des canaux de longueur très grande, autour de 130 nm, qui relient très probablement des pores se trouvant aux extrémités de l'agrégat.

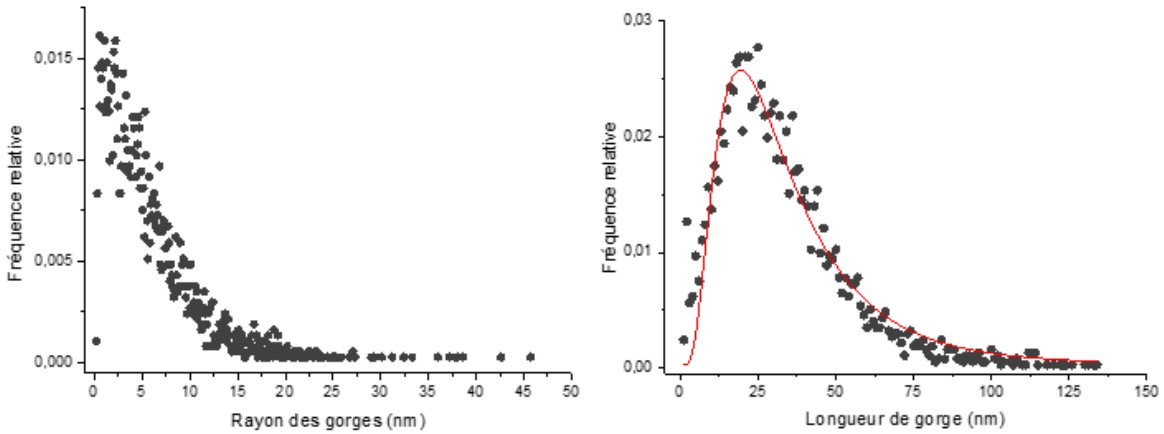

Figure 3-33 : Les distributions des rayons et des longueurs des gorges (ou connexions) entre les pores identifiés.

Nous nous sommes également intéressés à une éventuelle corrélation entre le rayon d'une gorge donné et sa longueur ; l'analyse de l'ensemble des paires de ces valeurs a montré qu'il n'y a pas de relation évidente entre ces deux paramètres, à première vue (Figure 3-34).

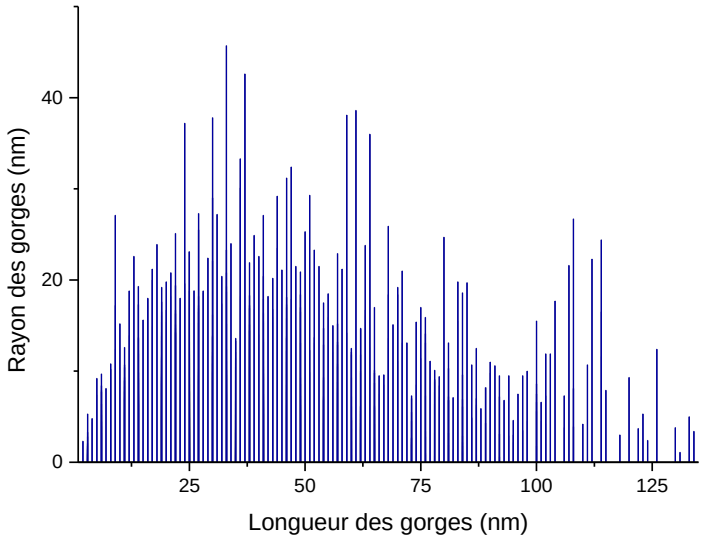

Figure 3-34 : Variation du rayon d'une gorge en fonction de sa longueur, pour l'ensemble des gorges étudiée.

Passons maintenant à la détermination de ces paramètres à partir des reconstructions ATUM-SEM. En premier lieu, on observe que les valeurs correspondantes sont distribuées sur une courbe similaire à une exponentielle décroissante (Figure 3-35). Les pores qui ne possèdent pas de voisins, associés dans un premier temps aux pores fermés, sont dominants. Ensuite, on peut identifier des pores qui possèdent un seul voisin. Le nombre de coordination maximal obtenu est de 16, une valeur relativement faible comparée à celle déterminée par l'approche TEM où le nombre de coordinations pouvait atteindre 50. À partir de ces résultats, nous pouvons conclure que, en intégrant aussi le fait que les échelles d'observation sont différentes

entre les deux approches utilisées, un macropore possède un nombre de coordination plus faible par rapport à un grand mésopore, ce dernier présentant à son tour un nombre de coordination encore plus faible que les mésopores « classiques » observés par TEM. Notons aussi que les porosités sont différentes à ces deux échelles, à grande échelle le taux de porosité étant de 42 ± 7 % et à l'échelle des nanopores de 77 ± 7 %.

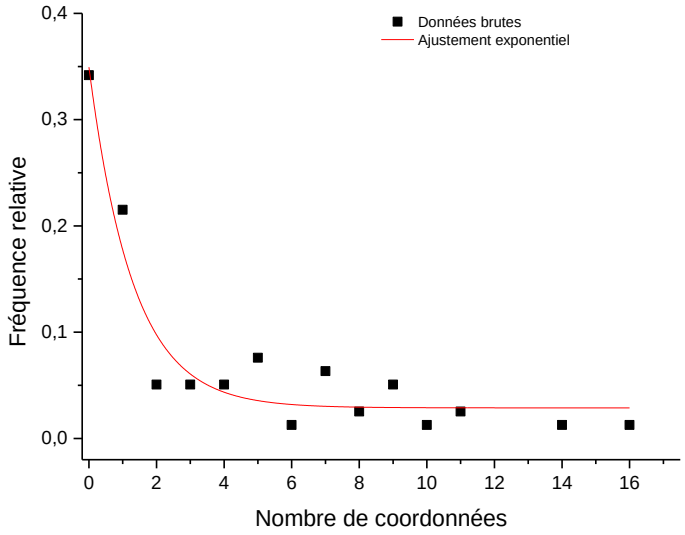

Figure 3-35 : Histogramme du nombre de coordination des pores situés dans un amas de silice et identifiés par l'approche ATUM-SEM.

3.3.3.8 Réseau squelettique de la phase solide et surface de contact

Différentes études ont été dédiées à l'analyse du transfert de chaleur et aux interactions entre les particules du squelette solide, dans le but de comprendre ces phénomènes et de concevoir des matériaux à très faible conductivité [200-201]. À l'échelle nanométrique, la résistance induite par un contact « limité » entre les nanoparticules a été analysée et dénommée « résistance de constriction » ; son contrôle devrait permettre de limiter la transmission de phonons entre les nanoparticules [202]. Parmi les études réalisées, mentionnons l'étude de S. Tang et al. dédiée à la détermination de l'influence des caractéristiques géométriques du contact entre des particules sur le transfert de chaleur [203] ; il a démontré en particulier que lorsque le coefficient qui traduit l'étendue de la surface de contact augmente de 0,03 à 0,07, le taux de la contribution moyenne du transfert de chaleur en phase solide augmente de 83,4 % à 90.5 %. D'autres études ont fait appel à des méthodes de simulation numérique, comme par exemple celle de A. Mokhtar et al. qui a analysé le transfert de chaleur entre deux particules et développé un modèle de transfert basé sur l'utilisation des éléments finis [204] ; son résultat essentiel est le fait que la rugosité de surface influe fortement sur la zone de contact effective entre deux particules et par conséquent sur la conductivité thermique. En considérant maintenant des systèmes bien identifiés, en particulier des nanoparticules de silicium cristallin, Fang. K. C. et

al. a montré que la conductivité thermique augmente de 0,3 à 5 W/mK lorsque le diamètre des nanoparticules augmente de 2 à 12 nm [205]. Enfin, F. Meng et al. ont étudié l'effet des forces d'interface sur le transfert de chaleur en considérant cette fois-ci des nanoparticules de silice amorphe et une approche basée sur l'utilisation de simulations de dynamique moléculaire hors équilibre [202] ; il a été ainsi été démontré que la résistance dominante, au niveau des particules, se situe à l'interface avec les particules voisines et est induite par la constriction géométrique du chemin de propagation. Il a aussi été démontré que la résistance thermique entre les nanoparticules augmente rapidement lorsque le rayon de contact entre les particules diminue, à travers la variation correspondante de la force entre les particules.

Nous avons ainsi décidé de nous intéresser également à la détermination des caractéristiques géométriques de la phase solide constituée de nanoparticules de silice précipitée, phase qui pourrait influencer considérablement sur le processus de transfert de chaleur, comme démontré par les études antérieures. Parmi les différents paramètres qu'on peut définir à partir du squelette solide déterminé par tomographie, l'un des plus déterminants semble être l'interface des contacts entre deux particules primaires voisines. Pour la caractériser, nous pouvons finement analyser, en 3D, les régions de contact dans les reconstructions obtenues et faire appel à des outils avancés de traitement et d'analyse d'images. Ce protocole a été mis en œuvre sur l'échantillon de référence SM2 et les résultats sont présentés ci-dessous.

Pour permettre une quantification de l'interface de contact entre les particules primaires, différentes étapes ont dû être utilisées. La première étape a consisté à reprendre les données enregistrées et à essayer de préserver la meilleure résolution spatiale durant les différentes étapes nécessaires à la reconstruction du volume. Ensuite, les conditions d'utilisation des filtres sont aussi importantes pour essayer de diminuer le bruit et les artefacts présents dans les volumes tout en préservant la morphologie des particules et les surfaces de contact entre elles, avec la meilleure résolution possible. Une attention particulière a été portée à l'amélioration du contraste afin de pouvoir résoudre plusieurs interfaces entre des binômes de particules en contact. Ceci a permis d'obtenir, par segmentation, des structures connectées de particules primaires. Un exemple est donné sur la Figure 3-36 qui illustre la représentation de l'ensemble

et de deux particules primaires individualisées puis segmentées. À partir de cela, on peut les représenter sous forme de deux modèles 3D connectées par une gorge.

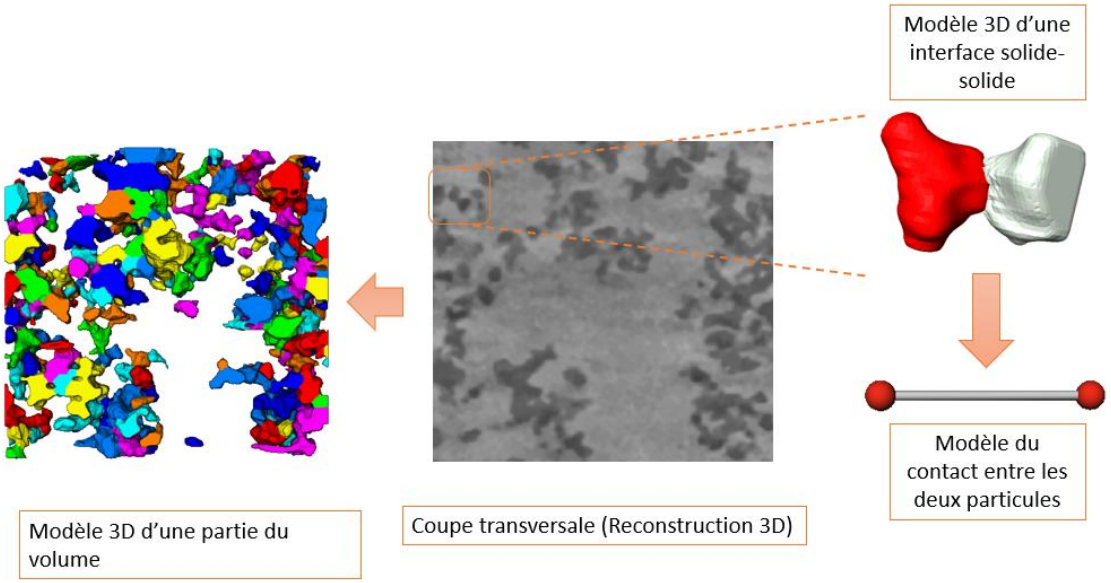

Figure 3-36 : Séparation des particules primaires de la phase solide à partir des reconstructions nanométriques et protocole utilisé pour l'analyse de la surface de contact entre deux particules.

À partir de l'ensemble des modèles 3D obtenus, un pour chaque particule, on obtient une information individualisée sur les tailles des particules contenues dans le volume, les distances entre leurs centres, les surfaces de contact entre des particules voisines et les rayons de contact, en approximant les surfaces de contact par des cercles. Par exemple, pour les deux particules représentées dans la Figure 3-36, leurs tailles sont 11 ± 1 nm, la distance entre leurs centres 6 ± 1 nm et le rayon de contact 1,8 ± 0,5 nm. Ces paramètres permettent de quantifier le contact entre les particules primaires. De la même manière, en utilisant le même protocole, on pourrait s'intéresser au contact entre les agrégats qui constituent un agglomérat donné et obtenir ainsi des informations similaires mais avec un champ de vision plus grand. À titre d'exemple, le réseau squelettique d'un amas entier est représenté dans la Figure 3-37, ainsi que la distribution du nombre de coordination à travers une représentation basée sur des nœuds et des gorges.

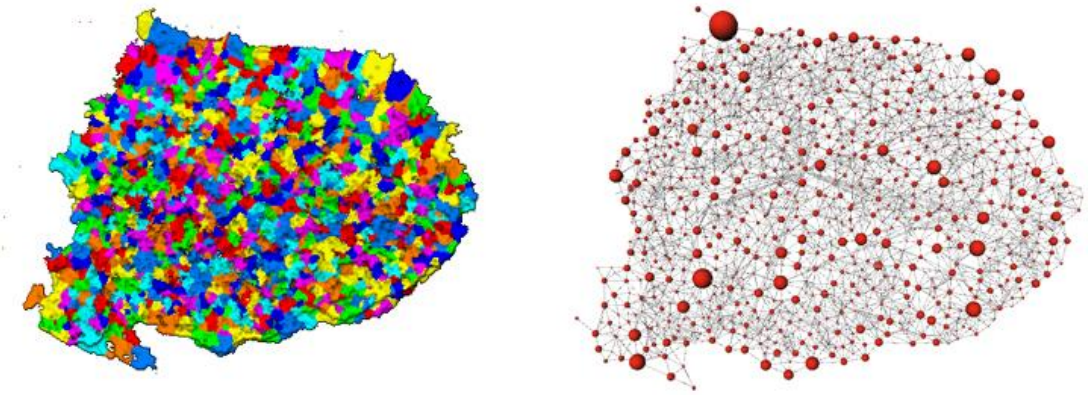

Figure 3-37 : Modèle 3D et réseau 3D de la phase solide à partir des volumes obtenus par tomographie ATUM-SEM.

3.3.4 Conclusion

À travers l'étude réalisée dans cette partie sur un échantillon de silice précipitée de référence, nous avons présenté le développement méthodologique permettant la quantification de la porosité multi-échelle. Dans un premier temps, nous avons présenté le protocole expérimental et les conditions d'optimisations utilisées pour réaliser une tomographie TEM et ATUM-SEM en allant de l'étape de l'acquisition d'images à l'étape de segmentation. L'imprégnation d'une couche fine métallique de chrome dans un double enrobage de résine a permis d'obtenir un bon contraste et de l'utiliser comme marqueur pour aligner la série d'images acquises par ATUM-SEM.

Ensuite, on s'est intéressé à la description globale de la structure de la silice précipitée et de sa porosité. Au niveau des données TEM obtenus par images 2D et tomographiques, les observations montrent que la silice précipitée présente une structure hiérarchique complexe composée à partir de particules primaires ayant une forme quasi-sphérique et une taille moyenne de 13 ± 2 nm. Ces particules primaires se chevauchent entre elles pour former le deuxième niveau hiérarchique sous forme d'agrégats présentant une taille moyenne de 84 ± 7 nm. Les liaisons entre les particules primaires permettent de définir deux types de zones. Les premiers sont denses et encapsulent de petits pores d'une taille d'environ 7 nm tandis que les deuxièmes sont moins denses et présentent des pores plus grands. Ces deux zones présentent toutefois une structure poreuse ouverte. L'étude approfondie de la fraction volumique poreuse à partir de plusieurs volumes reconstruit a montré que cette dernière a une valeur moyenne d'environ 77 ± 4 % localisée entre les agrégats, à l'intérieur des agrégats et entre les petits regroupements de particules primaires. Nous avons observé aussi que la porosité est répartie de

manière homogène au sein du même volume. Au niveau des données ATUM-SEM, nous avons pu analyser la structure sur un plus grand niveau de silice et observer le troisième niveau hiérarchique : l'agglomérat. À l'intérieur de quatre zones de l'agglomérat, nous avons obtenus une porosité moyenne d'environ 42 ± 7 %, ce qui est largement inférieure à la valeur obtenue par TEM et peut-être due à l'absence de l'information concernant la petite porosité entre les petits agrégats et les particules primaires.

Concernant la surface spécifique, les données TEM ont montré que la valeur moyenne de trois volumes de l'échantillon typique est de 169 $m^2.g^{-1}$ et correspond aux valeurs reportées dans la littérature. Nous avons démontré aussi qu'il existe une relation directe entre la surface spécifique et la porosité, où les valeurs de la surface spécifique augmentent lorsque la porosité augmente. En revanche, à travers les données ATUM-SEM, nous avons obtenu une valeur moyenne plus petite qui est de 101 $m^2.g^{-1}$ et qui peut être due à une résolution spatiale plus faible. En utilisant les algorithmes « Centroid Path Tortuosity » et « TauFactor », nous avons mesuré la tortuosité géométrique et physique respectivement. Ces deux méthodes peuvent présenter des valeurs de tortuosité différentes lorsque celle-ci est affectée par le nombre d'itérations et d'intervalles de temps de calcul. Nous avons vérifié qu'il existe un rapport entre la porosité et la tortuosité géométrique et que cette dernière augmente lorsque la porosité diminue. Ensuite, nous avons observé que les valeurs de tortuosité dans la phase poreuse mesurée à l'intérieure d'agrégats présentent des valeurs extrêmement faible et proche de 1. En ce qui concerne les valeurs de tortuosité dans la phase solide, elles sont plus grandes que celles du réseau poreux dues à un chemin plus tortueux dans le réseau squelettique. En comparant nos résultats de tortuosité et de porosité avec celle des milieux poreux modèles, nous avons observé que les valeurs de tortuosité ayant une porosité inférieure à 78 % se situent entre l'empilement sphérique et de sphères imbriqués, alors que porosité supérieure à 78%, les valeurs de tortuosité se situent plus proche que l'empilement sphérique.

Concernant la distribution des diamètres de pores en utilisant le module « Separate Objects » et pour une taille de pores inférieure à 100 nm (données TEM), nous avons obtenu une distribution suivant une loi gaussienne avec une présence majoritaire des pores inférieure à 20 nm, cette valeur présente toutefois la taille moyenne des pores ce qui représente majoritairement des mésopores. En revanche, pour les données ATUM-SEM, nous avons obtenu une taille moyenne d'environ 169 ± 10 nm et qui représente majoritairement des macropores. En mesurant le facteur de sphéricité, on trouve que les pores se présentent sous trois classes allant de formes allongées à une forme de sphère avec quelques imperfections. En comparant ces valeurs de

sphéricité avec la taille des pores, nous avons observé une diminution exponentielle de la sphéricité lorsque la taille des pores augmente. Cela a été aussi vérifié au niveau des données ATUM-SEM, où la sphéricité diminue lorsque la porosité augmente.

Concernant la connectivité, nous avons observé que la connexion entre les pores est presque totale et représente une valeur supérieure à 97%. Nous avons produit une modélisation dans laquelle les pores sont représentés par des corps tandis que les connexions entre les pores sont représentées par des gorges. Cette modélisation nous a permis de déterminer la distribution du nombre de coordination, où les valeurs entre 3 et 4 coordinations sont majoritaires avec des valeurs pouvant aller jusqu'à 52. À travers ces valeurs, nous avons pu constater le rôle que peuvent jouer les pores dans un réseau sous la forme de noyaux centraux disposant de plusieurs gorges qui s'orientent vers ou à partir de pores voisins. Les valeurs du nombre de coordinations ont montré une relation linéaire avec le rayon des pores, telle que le nombre de coordination des pores augmente avec le rayon. En ce qui concerne les gorges, nous avons observé que la plupart des gorges ont des valeurs de rayons inférieurs à 20 nm et de longueurs aux alentours de 25 nm. Concernant l'étude sur la phase solide, on s'est intéressé à déterminer différentes caractéristiques géométriques tel que l'interface des contacts entre deux nanoparticules de silice. En utilisant une approche d'acquisition, de traitement d'images et de segmentation avancées, cela a permis par la suite d'obtenir des informations plus précises sur la forme, la taille des particules en contact ainsi que sur la distance entre leurs centres et le rayon de contact entre eux.

3.4 Première application de la méthodologie : comparaison des silices en fonction de la méthode de préparation

3.4.1 Effet des paramètres de moussage : comparaison entre les poudres et les mousses dans une gamme de porosité inférieure à 100 nm

3.4.1.1 Structure et fraction volumique de la phase poreuse

Dans la littérature, plusieurs études ont été reportées sur l'influence des paramètres de moussage sur la microstructure du matériau poreux [206]-[207]-[208]. Parmi ces paramètres, les plus importants sont la concentration de l'agent moussant, la température, la pression de compactage du précurseur et la durée du processus de moussage. Il faut aussi tenir compte de l'ajout de fibres afin d'améliorer la tenue mécanique. Cependant, peu d'études se sont intéressées à la quantification de la microstructure avant et après l'étape de moussage. À ce titre, pour déterminer l'influence des paramètres de moussage utilisés pour la préparation des échantillons

de silice précipitée étudiés dans ce travail, nous proposons une étude quantitative de leur microstructure en comparant systématiquement des échantillons sous forme de poudre et de mousse.

Le Tableau 4 illustre les différents échantillons étudiés dans cette section.

Tableau 4 : Échantillons sous forme de poudres et de mousses de la silice précipitée étudiés dans ce travail.

Échantillon	Poudre	Mousse
S1	**S1**	SM1
S2	**S2**	SM2
S3	**S3**	SM3
S4	**S4**	SM4
S5	**S5**	SM5
S6	**S6**	SM6

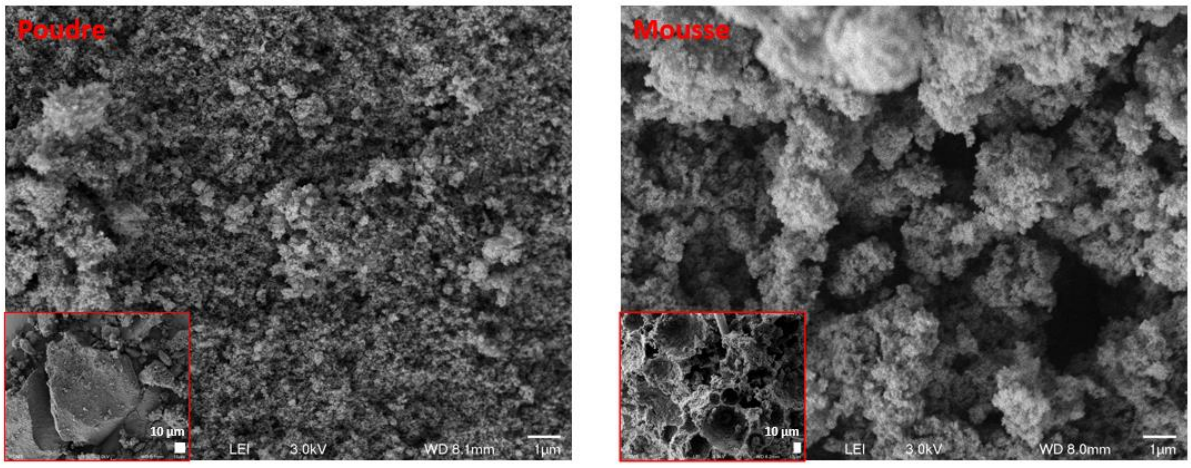

Figure 3-38 : Images SEM typiques de la microstructure de la silice précipitée sous forme de poudre et de mousse.

Tout d'abord, analysons la morphologie et la constitution générale de la silice précipitée dans la matrice, en termes de particule primaire, agrégat et agglomérat. La Figure 3-38 compare des images SEM des échantillons typiques (poudre S2 et mousse SM2) de la silice précipitée. À l'état « poudre », des grands amas avec des tailles entre 10 µm et 100 µm, de forme plutôt irrégulière, peuvent être observés, amas qui sont même plus nombreux dans les échantillons « mousse » (Figure 3-39). Ces amas sont constitués d'agglomérats avec des tailles entre 200 nm et 3 µm (mesures réalisées en SEM et confirmées plus tard par l'analyse TEM). Concernant

les pores, on dispose de grands macropores localisés entre les agglomérats qui ont des tailles entre 300 nm et 1,3 µm. Cependant, ces macropores sont difficiles à visualiser sur les images 2D de SEM, suite à la densité importante des grains de poudre, et sont mieux observés en TEM.

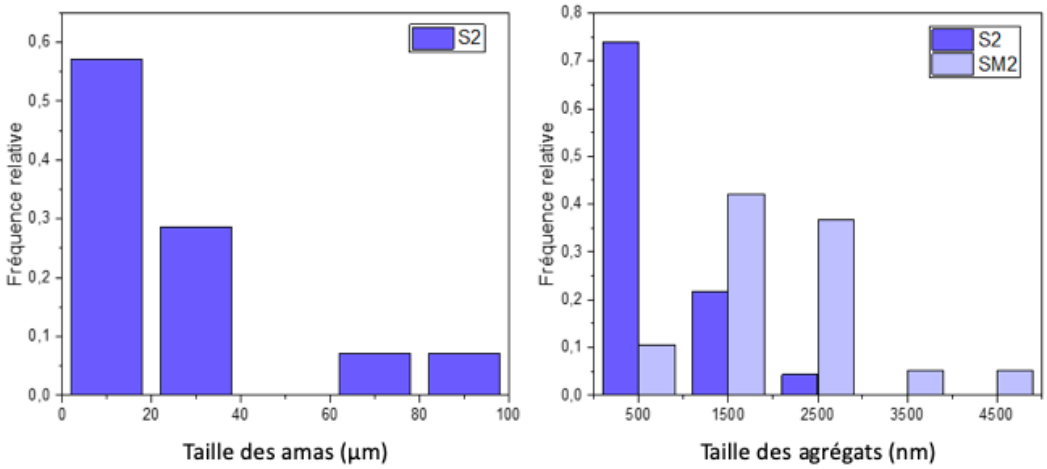

Figure 3-39 : Distribution en tailles des amas et agglomérats dans les échantillons de silice précipitée sous forme de poudre (S2) et mousse (SM2).

Dans le cas des mousses, les images SEM montrent que l'échantillon présente une structure plus ouverte avec des agglomérats plus distincts de taille entre 1 et 5 µm. Concernant la porosité, on peut distinguer plusieurs types de pores entre les agrégats, de taille entre 1 et 11 µm, ainsi que les interconnexions entre eux. On en conclut que la méthode de moussage produit des pores plus grands avec une connectivité plus ouverte, contrairement à l'échantillon sous forme de poudre qui est beaucoup plus dense avec des agglomérats plus interpénétrés entre eux. Des grands macropores (bulles) de forme sphérique et de taille comprise entre 5 et 100 µm peuvent être aussi observés dans l'échantillon mousse ; ils semblent être distribués de manière relativement homogène et sont très probablement induits par le processus de moussage qui conduit à l'ouverture de la microstructure à travers la libération du gaz généré par l'agent moussant utilisé. Cette libération de gaz a sans doute un caractère aléatoire, étant donné les caractéristiques de la microstructure initiale, ce qui fait que la taille de ces macropores est très polydisperse.

L'analyse par TEM (Figure 3-40) nous permet d'obtenir plus de détails à petite échelle, en particulier sur la taille et la forme des particules primaires. Dans le cas des deux échantillons, poudre S2 et mousse SM2, la taille moyenne de particules est de 13 ± 2 nm ; ces particules sont en contact et bien intégrées dans les agrégats, on observe en effet très peu de particules individuelles.

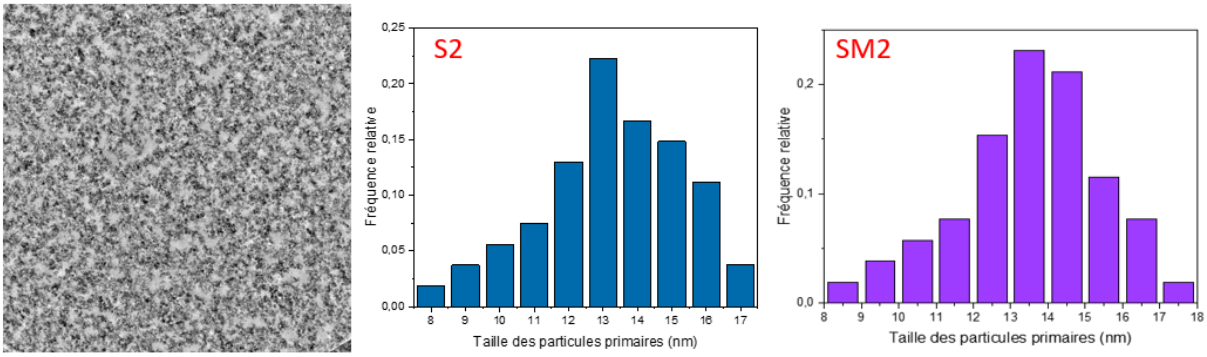

Figure 3-40 : Image TEM de la structure de la silice précipitée de l'échantillon S2 et distributions en taille des particules primaires dans les échantillons « poudre » (S2) et « mousse » (SM2).

La Figure 3-41 présente les valeurs de la fraction poreuse des différents échantillons étudiés sous forme de poudre et de leurs correspondants sous forme de mousse. On observe que la porosité des mousses est plus grande d'environ 4 % que celle des mêmes échantillons sous forme de poudre. L'augmentation de la porosité dans les mousses peut avoir plusieurs origines ; deux hypothèses peuvent être avancées dans un premier temps : (1) une augmentation du volume poreux suite à l'ajout d'agent moussant qui entraine une incorporation de bulles d'air et qui peuvent être ensuite partiellement piégées à l'intérieure de la microstructure, ou (2) une diminution en taille des particules primaires de silice lors de la compression et/ou du séchage effectués durant l'étape de moussage.

Cette dernière hypothèse peut être facilement vérifiée en comparant les tailles des particules primaires mesurée dans la poudre et dans la mousse (Figure 3-40). Les mesures réalisées sur plus de 50 particules montrent qu'elles sont similaires, autour d'une valeur de 13 ± 2 nm. Ce n'est donc pas la variation en taille des particules primaires qui est à l'origine de la fraction poreuse plus importante dans les mousses par rapport aux poudres.

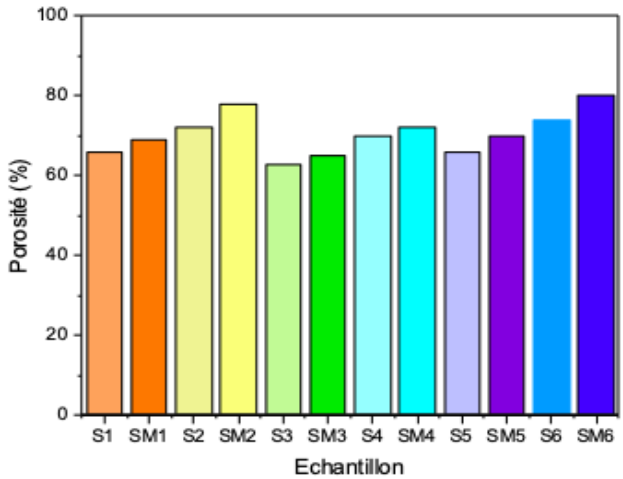

Figure 3-41 : Fraction volumique poreuse dans les échantillons mousses et poudres de la silice précipitée.

En revenant aux observations précédentes, notamment la présence d'un volume poreux plus important et une structure plus ouverte pour les mousses, nous avons vérifié que cette augmentation de porosité se traduit aussi à l'échelle des agrégats. Ceci induirait nécessairement une porosité plus importante entre les particules primaires au sein du même agrégat. Pour cela, nous avons réalisé des mesures statistiques sur la taille des agrégats dans les échantillons de silice « poudres » et « mousses ». Les résultats ont montré que la taille moyenne des agrégats est de 76 ± 7 nm dans les poudres et de 84 ± 7 nm dans les mousses. La taille plus importante des agrégats dans les échantillons « mousses », avec des tailles similaires pour les particules primaires, peut expliquer l'augmentation de la fraction poreuse observée dans les mousses. Du point de vue de la constitution de l'agrégat, ceci se traduit par la présence dans son volume de particules plus distantes et/ou avec moins de zones de contact.

Comme mentionné précédemment, une autre explication relativement plausible serait la formation et l'expansion de bulles d'air piégées dans la mousse. Dans ce cas, de nouveaux mésopores seraient apparus et certains mésopores de la poudre initiale se seraient transformés en macropores. La formation du gaz suite à l'augmentation de la température, et surtout son évacuation, aurait fragilisé et brisé certaines liaisons entre les particules primaires, ce qui a contribué à « ouvrir » l'agrégat. Bien évidemment, plus le pourcentage de l'air emprisonné est important, plus les effets sont importants.

Concernant la distribution des grands macropores sphériques, on observe cependant qu'elle peut varier d'un échantillon à un autre. Cela peut être expliqué par la suspension de l'échantillon qui peut être plus ou moins visqueuse, comme observé dans le cas de certaines céramiques poreuses [209]. En effet, dans le cas d'une suspension ayant une viscosité faible, les pores sont plus nombreux que dans le cas d'une suspension plus visqueuse. La présence des bulles d'air permet d'alléger encore plus le matériau, rendant ainsi l'échantillon moins dense.

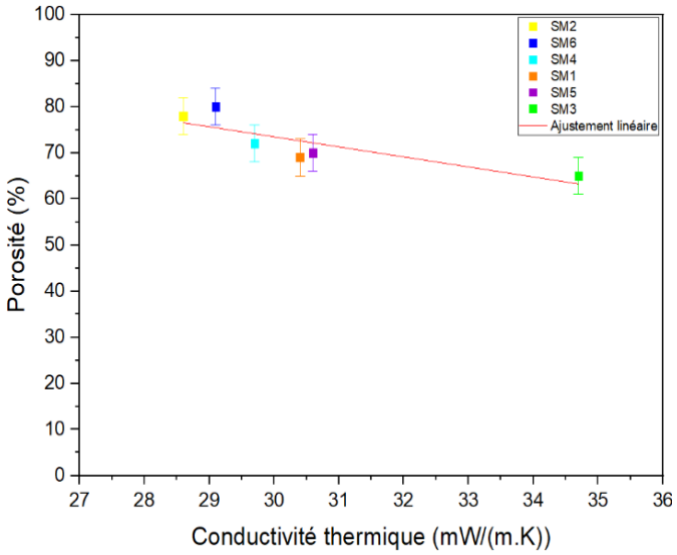

Figure 3-42 : Conductivité thermique en fonction de la porosité dans les mousses à base de silice précipitée.

Étudions maintenant la relation entre la microstructure et les propriétés thermiques. Sur la Figure 3-42, les valeurs de la porosité obtenues pour les différents échantillons de mousses de silice précipitée sont représentées en fonction de la conductivité thermique. On observe que la conductivité thermique diminue lorsque la porosité augmente. Plus précisément, la porosité présente dans les six échantillons « mousses » est comprise entre 65 et 80 %. En particulier, elle est d'environ 65 % lorsque la conductivité thermique est de 34,7 mW/(m.K) et de 80 % pour 29,1 mW/(m.K). Cette diminution est presque linéaire et démontre qu'il existe bien une relation directe entre les deux paramètres. Cependant, la diminution est plutôt faible au niveau de la porosité et pourtant la conductivité thermique diminue de manière importante. De manière purement qualitative, on peut imaginer qu'à chaque ajout de 1% de porosité, la conductivité thermique diminue de 1 mW/(m.K). Plusieurs études ont montré l'influence directe de la porosité sur la conductivité thermique. D'autres études ont relié la conductivité thermique au seuil de percolation. La porosité n'est donc pas le seul paramètre qui peut impacter la conductivité thermique. Dans notre cas, ce qui démontre aussi la comparaison des deux grandes valeurs de porosité, 78 et 80%, dont les valeurs de conductivité thermique correspondantes sont 28,6 et 29,1 mW/(m.K). On voit bien qu'une augmentation de la porosité de 2% n'a plus vraiment un impact direct sur la conductivité thermique, dans cette gamme de porosité. On suppose donc que la distribution des pores, leurs tailles ainsi que les connexions peuvent aussi jouer un rôle non négligeable. Aussi, la surface spécifique peut également affecter la conductivité. Pour essayer d'y voir plus clair, une étude détaillée a été consacrée à la détermination du facteur primordial qui influence la conductivité thermique.

3.4.1.2 Surface spécifique

Le Tableau 5 présente les valeurs de surface spécifique des échantillons S1 et S6 « poudre » et « mousse ». La première observation est que la valeur de la surface spécifique dans les échantillons « poudres » est plus grande que dans les échantillons « mousses ». Plus précisément, dans le cas de l'échantillon S1, la surface spécifique de l'échantillon poudre est de 163 $m^2.g^{-1}$, alors qu'elle est de 154 $m^2.g^{-1}$ dans l'échantillon mousse. Toutefois, dans le cas de cet échantillon, cette différence reste petite. En revanche, pour l'échantillon S6, les valeurs correspondantes sont 219 $m^2.g^{-1}$ et 160 $m^2.g^{-1}$, la différence entre les deux est donc significative. Rappelons que cette différence ne peut pas être due à la taille des particules primaires, puisque celle-ci reste inchangée dans l'échantillon poudre et mousse (13 ± 2 nm). On suppose alors que la surface spécifique a diminué à cause de l'ajout de fibres ou d'autres agents moussants qui ont pu modifier la morphologie des agrégats et des agglomérats.

Tableau 5 : Porosité et surface spécifique des échantillons poudres et mousses.

Échantillon	Porosité (%)	Surface spécifique ($m^2.g^{-1}$)	Conductivité thermique (mW/m.K)
SM1	69	154	30,4
S1	66	163	-
SM6	80	160	29,1
S6	74	219	-

En analysant toujours le Tableau 5, on observe aussi que la différence entre les surfaces spécifiques des échantillons poudre et mousse peut être reliée à la variation de la porosité entre les deux. Notamment, une différence de porosité plus grande (entre S6 et SM6) conduit à une différence de surface spécifique plus importante. Ceci démontre une fois de plus la relation qu'il y a entre la porosité et la surface spécifique. Cependant, contrairement à ce que nous avons déterminé dans le cas de l'échantillon de référence SM2, la surface spécifique diminue lorsque la porosité augmente. À ce niveau de l'analyse, on peut uniquement constater que la taille des pores a une influence sur la diminution de la surface spécifique, ce qui sera vérifié dans la partie dédiée à l'analyse de la distribution en taille de pores (III.1.4).

3.4.1.3 Tortuosité

Comme mentionné auparavant, la tortuosité est un paramètre morphologique important qui influence fortement les propriétés de transport dans les milieux poreux [135]. Une première comparaison entre les valeurs moyennes de la tortuosité obtenues à partir de plusieurs volumes

reconstruits par tomographie TEM, pour les différents échantillons « poudre » et « mousse » étudiés (Figure 3-43), montre que les « mousses » présentent une tortuosité plus importante que les « poudres ». En se basant sur les résultats obtenus précédemment (Partie II.4 dédié à l'étude de l'échantillon « référence » SM2) et sur les travaux reportés dans la littérature [135,210,211], analysons un peu plus la relation entre la tortuosité et la porosité. Contrairement à ce qui pourrait être attendu, on observe qu'en augmentant la fraction poreuse lors du passage aux mousses, la tortuosité augmente, et ceci pour les deux paires d'échantillon étudiées, S2-SM2 et S6-SM6. Ce comportement peut avoir à son origine un changement de la forme des pores et des particules du squelette. Néanmoins, les variations des valeurs de la tortuosité entre les « mousses » et « poudres » sont très faibles (0,08 pour S1 et 0,02 pour S2), ce qui ne justifie pas une analyse plus approfondie.

Toutefois, toutes les valeurs de la tortuosité sont très proches de 1 ce qui est la signature d'une structure poreuse très ouverte. En comparant les deux échantillons S1 et S6 entre eux, on peut observer que la différence entre les tortuosités des « poudres » et des « mousses » semble plus marquée pour la paire S1-SM1. Rappelons que, selon ces valeurs de porosité, l'échantillon S6 présente une porosité plus ouverte que celle de l'échantillon S1.

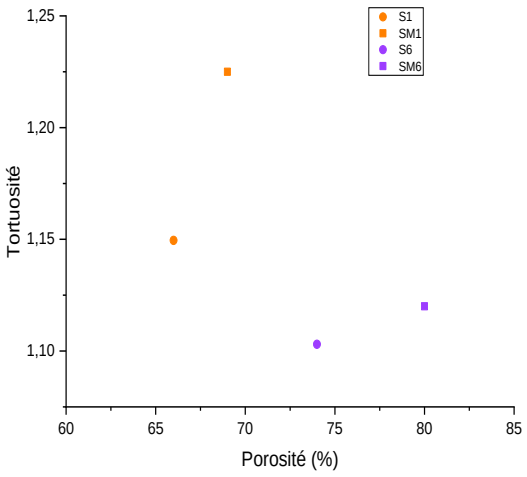

Figure 3-43 : Facteur de tortuosité en fonction de la porosité des échantillons « poudre » et « mousse » correspondants.

De manière intuitive, en suivant une logique similaire à celle utilisée pour l'étude de l'influence de la porosité sur les propriétés thermiques, la conductivité thermique devrait être plus faible lorsque la tortuosité est plus faible. Cependant, on observe que les mousses qui sont caractérisées par des tortuosités plus grandes présentent une conductivité thermique plus faible que les poudres. Mentionnons, une fois de plus, que ces résultats doivent être interprétés avec

précaution, étant donné que les variations de tortuosité entre les poudres et les mousses sont relativement faibles, surtout pour la paire S6-SM6.

Intéressons-nous maintenant à la détermination des valeurs de la tortuosité dans la phase solide (Tableau 6). Pour tous les échantillons, on observe que ces valeurs sont plus grandes que celles de la phase poreuse, en accord avec la proportion plus faible du solide par rapport à celle des pores. Ensuite, on observe aussi que ces valeurs sont plus grandes dans les « poudres » que dans les « mousses », cette fois-ci en accord avec la fraction poreuse plus importante dans ces dernières.

Tableau 6 : Comparaison des valeurs de la tortuosité géométrique pour les phases poreuse et solide.

	Tortuosité (pore)	**Tortuosité (solide)**
S1	1,15	2,7
SM1	1,23	1,79
S6	1,10	2,23
SM6	1,12	2,1

Si on compare les valeurs de la tortuosité dans les poudres par rapport aux mousses, elles sont plus faibles dans la phase poreuse mais plus grandes dans la phase solide. Étant donné la variation de la conductivité thermique entre les deux types d'échantillon, on peut penser que c'est plutôt la tortuosité dans la phase solide qui influence la variation de la conductivité thermique.

Afin de mieux interpréter les résultats expérimentaux obtenus pour la tortuosité, nous comparons les valeurs obtenues à celles de la littérature. Pour ce faire, considérons quelques modèles simples, différents types d'empilements, et les valeurs associées (Figure 3-44). Nous constatons que les valeurs expérimentales de nos poudres et mousses se situent entre les empilements sphériques et ceux de sphères imbriquées. Plus précisément, on remarque que pour les échantillons poudres, elles se situent plus près des empilements sphériques tandis que pour les échantillons mousses, elles sont proches des valeurs des empilements de sphères imbriqués. Cela signifie qu'au cours du processus de moussage, la forme des empilements de particules primaires a légèrement changé, entre un empilement plutôt sphérique au départ et un empilement de type « sphères imbriqués » à la fin.

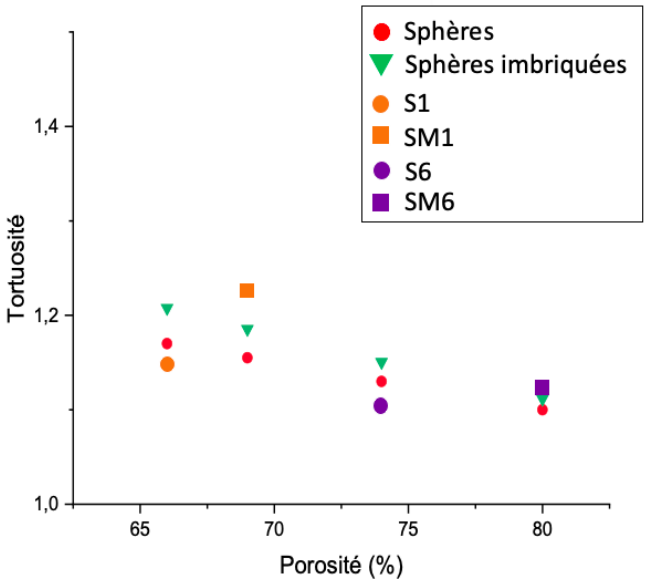

Figure 3-44 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et théoriques, en considérant des modèles géométriques, de la tortuosité en fonction de la porosité, pour les échantillons « poudres » et « mousses ».

3.4.1.4 Distribution en taille des pores

Concernant la distribution en taille des pores, considérons les pores de taille inférieure à 70 nm et comparons les poudres et les mousses (Figure 3-45). On observe que les poudres disposent généralement d'une taille moyenne de pores plus grande que les mousses. Dans ce cas, on peut supposer qu'il y a eu une diminution de la taille des pores entre la phase poudre et la mousse. Comme la moyenne est faite sur une gamme de porosité assez large (entre quelques nm et 100 nm), étudions plus en détail la taille moyenne des pores en considérant deux intervalles distincts, inférieur et supérieur à 70 nm. Nous pouvons ainsi constater que les échantillons poudres sont principalement constitués des pores inférieurs à 70 nm avec un taux de mésoporosité et « macroporosité < 70 nm » plus grand que celui des mousses (Figure 3-45).

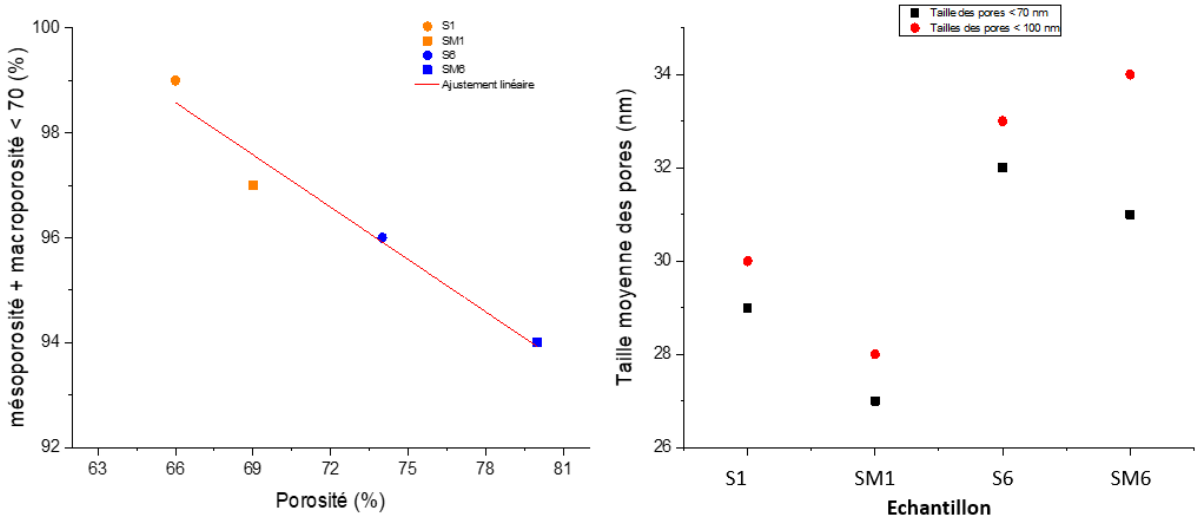

Figure 3-45 : Taille moyenne des pores des échantillons mousses et poudres à l'échelle nanométrique et le rapport des pores de tailles inférieures de 70 nm en fonction de la porosité.

Si l'on compare maintenant les pores de taille supérieure à 70 nm (et toujours inférieure à 100 nm), on observe que les mousses présentent une taille moyenne de pores plus grande par rapport aux poudres et la contribution de ces pores à la porosité totale (associée à la macroporosité < 100 nm et > 70 nm) est plus importante pour les mousses. En analysant ces données en fonction de la porosité totale et de sa variation entre les poudres et les mousses, le fait que la porosité est plus grande pour les mousses est due à la présence de pores plus grands. Certains de ces pores avaient très probablement des tailles plus petites à l'état poudre et ont grandi pendant le processus de moussage.

Si l'on analyse maintenant la relation entre la proportion de la mésoporosité et la macroporosité inférieure à 70 nm d'une part, et la porosité totale, d'autre part, on peut observer que la variation est linéaire dans la marge d'erreur (Figure 3-45). Plus précisément, la porosité augmente lorsque la mésoporosité et macroporosité inférieure à 70 nm diminuent au détriment de la macroporosité supérieure à 70 nm qui, à son tour, augmente. La contribution de cette dernière semble être prédominante pour les paramètres qui caractérisent l'ensemble de la porosité, en particulier la porosité totale et la taille moyenne des pores.

Analysons maintenant l'influence de la distribution en taille des pores sur la conductivité thermique. Sur la Figure 3-46, on observe que la conductivité thermique augmente lorsque la taille moyenne des pores diminue. À titre d'exemple, pour l'échantillon mousse SM3, on observe une conductivité thermique de 34,7 mW/(m.K) pour une taille moyenne de 23 nm. Cet échantillon en particulier présente aussi la plus faible valeur de porosité par rapport aux autres échantillons. De manière générale, l'analyse de ces variations permet d'illustrer qu'il existe bien un rapport entre taille moyenne des pores, porosité globale et conductivité thermique. Une augmentation de la taille des pores conduit généralement à une augmentation de la porosité et à une valeur plus faible de la conductivité thermique.

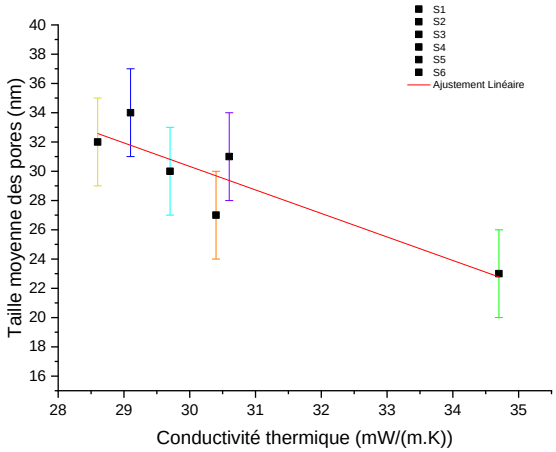

Figure 3-46 : Taille moyenne des pores des mousses de silice en fonction de la conductivité thermique.

Le nombre de Knudsen est largement inférieure à 1 dans tous les échantillons de type mousses puisque la taille moyenne des pores est beaucoup plus petite que le libre parcours moyen des molécules de gaz. On est dans le cadre du régime moléculaire et on peut considérer que les molécules de gaz entrent principalement en collision avec les parois du squelette.

Cependant, si à travers l'analyse de l'échantillon mousse S3 on peut expliquer que sa conductivité thermique grande est due à une porosité plus faible et à une taille moyenne de pores plus petite, la différence entre les autres échantillons mousses est plus difficile à expliquer et pour cela il faut considérer d'autres facteurs caractéristiques de la microstructure.

3.4.1.5 Sphéricité

La mesure du facteur de sphéricité permet d'obtenir une valeur moyenne entre 0,65 et 0,66 dans tous échantillons poudres et mousses étudiés (Tableau 7), malgré les différences en termes de porosité et de taille moyenne des pores entre ces échantillons. On peut donc considérer que la sphéricité n'a pas changé, en moyenne, pendant le procédé de moussage. Aussi, ce paramètre est presque similaire entre les échantillons de poudres et les échantillons

de mousses. Cependant, bien que les sphéricités moyennes soient équivalentes, essayons de regarder ces valeurs spécifiques sur différents types de pores.

Tableau 7 : Tailles et sphéricités moyennes des pores dans les deux échantillons de poudre et de mousses.

	Taille moyenne des pores (nm)	Sphéricité moyenne
S1	30	0,65
SM1	28	0,66
S6	33	0,65
SM6	34	0,657

Pour répondre à cela, focalisons-nous sur les échantillons de poudre et mousse S6 et SM6 (Figure 3-47). On peut observer qu'il existe une très grande diversité des valeurs de la sphéricité en fonction de la taille de pores. Plus précisément, elle décroit fortement, en suivant une loi presque exponentielle, avec la taille et ceci pour les deux échantillons, à partir des valeurs autour de 0,9 jusqu'à des valeurs autour de 0,35. La forme des pores peut être assimilée à des sphères imparfaites (> 0,8) pour la plupart des pores dont la taille est inférieure à 40 nm. Cependant, les formes de la majorité des pores s'éloignent de celle d'une sphère car une grande partie des valeurs s'agglomèrent entre 0,55 et 0,75. Cela dit, en comparant les deux courbes, il est difficile d'expliquer un changement de microstructure et on peut considérer, à ce stade de l'analyse, bien que les pores nanométriques aient grandi entre la poudre et la mousse, leur forme reste probablement inchangée.

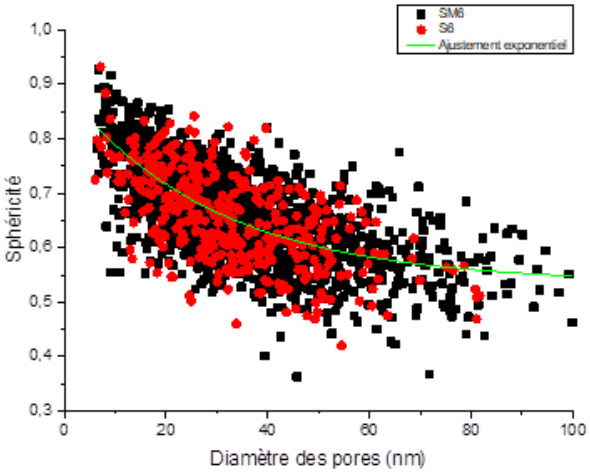

Figure 3-47 : Sphéricité en fonction du diamètre des pores pour la paire d'échantillon S6-SM6.

Encore une fois, soulignons que la taille maximale des pores de l'échantillon poudre S6 est 80 nm, alors que pour l'échantillon mousse un certain nombre de pores ont des tailles entre 80 et 100 nm. De plus, on observe qu'il existe un plus grand nombre de pores à l'état de mousse même avec des tailles légèrement inférieure (entre 60 et 80 nm). Cela confirme ce que nous avons déjà vu auparavant, le fait que la porosité totale et la taille des pores sont plus grands dans l'échantillon mousse que dans l'échantillon poudre.

3.4.1.6 Connectivité

Concernant la connectivité, rappelons que les échantillons S1, S6 et leurs correspondants poudres semblent disposer d'une interconnectivité importante et on peut raisonnablement considérer que la connectivité est totalement ouverte. La différence entre les différents échantillons est faible (environ 1%) et par conséquent la connectivité n'a pas changé considérablement durant le procédé de moussage. Toutefois, comme montré auparavant, la taille des pores a changé à cause de la croissance de certains d'entre eux et à l'apparition d'autres plus grands, ce qui a sûrement créé de nouvelles connexions et éventuellement supprimé des connexions existantes. Cela laisse supposer que le nombre de voisins d'un pore donné et la distribution de ses voisins a changé entre les échantillons « poudre » et les échantillons « mousse ». Pour vérifier cette supposition, nous avons étudié et présenté dans la partie suivante le nombre de coordination du réseau poreux qui pourrait donc potentiellement changer lors du processus.

3.4.1.7 Nombre de coordination

La Figure 3-48 présente les nombres de coordination possibles pour l'échantillon poudre S6, entre 1 à 24, et mousse SM6, entre 1 et 25. Le nombre de coordination suit une loi de type « log-normale », avec un pic qui a pour valeur 5 pour l'échantillon poudre et 4,5 pour l'échantillon mousse. Pour analyser plus finement cette courbe, on peut la séparer en trois intervalles. Pour un nombre de coordination inférieure à 4, la proportion est plus importante pour l'échantillon « mousse », tandis que pour des valeurs au-delà de 5, la proportion est plus importante pour l'échantillon « poudre ». Pour des valeurs entre 4 et 5, les proportions sont équivalentes. Globalement, l'échantillon « poudre » semble avoir des pores avec des coordinations plus importantes, mais, contrairement à ce qu'on attendait, la différence entre les deux microstructures, avant et après le processus de moussage, n'est pas significative de ce point de vue.

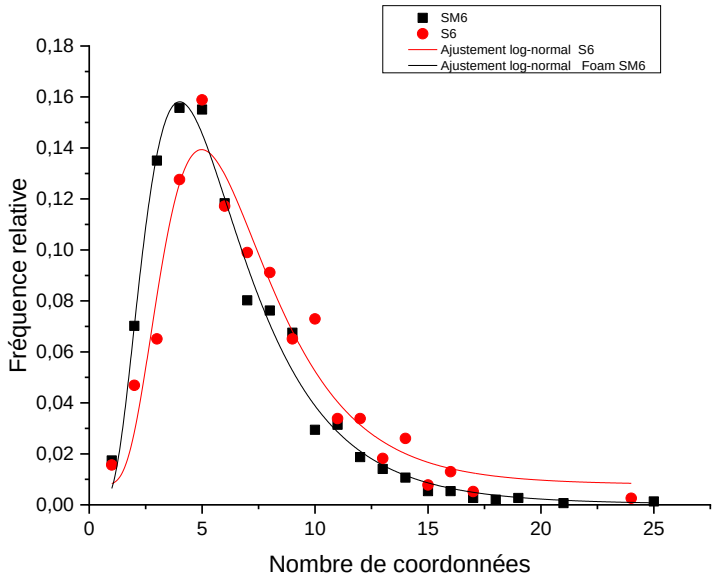

Figure 3-48 : Nombre de coordination des échantillons poudre et mousse S6 et SM6.

3.4.2 Conclusion

Cette étude s'est focalisée sur la détermination de l'influence des paramètres de moussage et leur relation avec la microstructure du matériau poreux. Différents échantillons ont été comparés, sous forme de poudres et de mousses. D'un point de vue morphologique, les images SEM ont montré que les amas de silice présentent une taille entre 10 µm et 100 µm avec une forme irrégulière. Les agglomérats constituants des amas ont des tailles comprises entre 200 nm et 3 µm, les pores à l'intérieur de ces agglomérats présentent de grands macropores de taille comprise entre 300 nm et 1,3 µm, tandis que pour les mousses, les agglomérats de taille varient entre 1 et 5 µm. À travers les images TEM, on observe que la taille moyenne des particules primaires dans les échantillons poudre et mousse est identique et présente une valeur de 13 ± 2 nm, ces particules primaires sont majoritairement en contact entre elles. Concernant la porosité, on observe une différence d'environ 4 % entre les échantillons poudre et mousse avec des valeurs plus grandes pour les mousses qui peut être due à la formation et l'expansion des bulles d'air piégées dans la mousse. Ces valeurs de porosité des échantillons mousses sont comparées aux valeurs de conductivité thermique correspondantes, nous avons observé que la conductivité thermique diminue lorsque la porosité augmente.

Concernant la surface spécifique, on observe que les échantillons poudres possèdent des valeurs plus grandes que les échantillons mousses. Cette différence peut être due à la différence de taille des pores entre les deux états et/ou à l'ajout de fibres ou d'autres agents moussants dans les échantillons mousses qui ont pu modifier la morphologie des agrégats et des agglomérats. En ce qui concerne la tortuosité géométrique dans la phase poreuse, la comparaison de ces valeurs

entre les échantillons poudre et mousse montre qu'elles restent proche de 1, cela a permis de confirmer que la structure poreuse est très ouverte dans les deux états. Pour la phase solide, la tortuosité géométrique est plus grande que pour la phase poreuse. De plus, les valeurs de tortuosité dans la phase solide sont plus grandes dans les échantillons poudres que dans les échantillons mousses. La variation des valeurs de tortuosité dans les phases poreuse et solide dans les deux types d'échantillon, nous a laissé penser que la valeur de tortuosité dans la phase solide a un impact plus grand sur la conductivité thermique. En comparant nos résultats expérimentaux avec les empilements modèles, nous avons observé que les valeurs de tortuosité dans les deux types d'échantillon se situent entre les empilements sphériques et les sphères imbriquées. Pour le facteur de sphéricité, on observe que la valeur dans les deux types d'échantillons est similaire et représente une valeur moyenne comprise entre 0,65 et 0,66. Cependant, les valeurs de sphéricité décroissent en suivant une loi exponentielle avec la taille des pores. D'un point de vue topologique, le réseau de pores est totalement connecté et ouvert dans les deux types d'échantillon. Concernant le nombre de coordination, on observe que les nombres de coordination sont compris entre 1 à 24 pour les poudres 1 à 25.

Chapitre 4

Application de la méthodologie à l'étude de l'influence du processus de séchage sur la microstructure de la silice précipitée

Après avoir présenté la méthodologie de quantification de la porosité d'un échantillon typique de silice précipitée et l'avoir appliqué à une situation simple consistant à comparer les microstructures de deux échantillons différents (poudre versus mousse), nous l'appliquons maintenant à une problématique plus complexe dans laquelle il s'agit de déterminer des différences microstructurales plus subtiles induites par des processus de séchage spécifiques des mousses de silice. À partir de l'échantillon S2 étudié dans le chapitre précèdent, trois échantillons séchés différemment ont fait l'objet de cette étude : le premier séché au four à 80 °C (noté SF), le deuxième séché par lyophilisation (SL) et le troisième par atomisation (SA). Ces échantillons ont été broyés et tamisés pour obtenir une granulométrie comprise entre 25 et 160 µm. Plusieurs études ont été reportées dans la littérature concernant le rôle et l'influence de ces méthodes de séchage [212]. Cependant, la plupart ont considéré soit une approche de caractérisation globale, macroscopique, soit des paramètres morphologiques simples, et par conséquent n'ont pas pu fournir une description complète et pertinente de l'influence du processus de séchage sur la microstructure finale de l'échantillon. Notre objectif d'évaluation des effets du processus de séchage passe par la détermination d'un nombre relativement important de paramètres topographiques et structuraux, qui seront comparés entre les différents échantillons, en relation avec leurs conductivités thermiques.

4.1 Porosité inférieure à 100 nm

Différents travaux réalisés dans le cadre du projet FUI ont montré que la conductivité thermique est principalement influencée par la porosité inférieure à 100 nm, c'est pourquoi dans l'étude suivante, on a utilisé uniquement la tomographie TEM pour accéder à cette porosité. La Figure 4-1 résume les données de porosité et de conductivité thermique pour les échantillons

étudiés ; de manière générale, la conductivité thermique semble augmenter lorsque la porosité diminue. En effet, pour l'échantillon séché par lyophilisation (SL) la porosité est d'environ 79 % et la conductivité thermique de 28,6 mW/(m.K), alors que l'échantillon séché au four (SF) a une porosité d'environ 71% et une conductivité thermique de 38,2 mW/(m.K). En revanche, l'échantillon atomisé (SA) dispose d'une porosité d'environ 72%, proche de celle de l'échantillon séché au four (SF) alors que sa conductivité thermique est de 32,3 mW/(m.K). Concernant l'échantillon S2 dont les trois échantillons séchés ont été obtenus, il présente des valeurs similaires de porosité et de conductivité thermique que l'échantillon séché au four (SF).

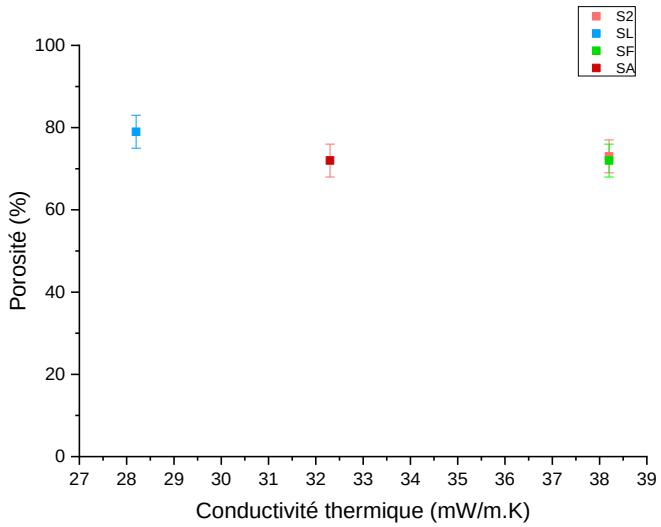

Figure 4-1 : La fraction volumique poreuse en fonction de la conductivité thermique des trois échantillons, SL, SA et SF, qui ont été obtenus à partir de l'échantillon S2.

Différentes études ont montré que la porosité dans les échantillons lyophilisés est généralement plus élevée que celles des échantillons obtenus par d'autres méthodes de séchage, comme par exemple l'étude réalisée par M. Krokida et Z. Maroulis [213]. Plus particulièrement sur la silice, l'étude de M. Su et al. dédiée spécifiquement à la compréhension de l'effet de la méthode de séchage sur les propriétés texturales et morphologiques de la silice mésoporeuse, a montré que la porosité totale était plus grande dans l'échantillon SL, suivi par l'échantillon SA puis par l'échantillon SF [214] ; ils l'expliquent par le fait que pendant le séchage par lyophilisation, à cause de l'absence d'une phase liquide, une réduction ou une annulation du rétrécissement du réseau de gel se produit, ce qui conduit à une silice extrêmement poreuse. Concernant la différence entre les échantillons SA et SF, elle est attribuée au fait que l'influence du retrait de séchage est réduite grâce au chauffage uniforme des gouttes de suspension de silice de gel humide dans la chambre chaude. En revenant maintenant à notre étude, l'explication

proposée par Su et al concernant la différence de porosité entre l'échantillon SL et les deux autres échantillons, séchés par d'autres méthodes, est bien vérifiée dans notre cas. En considérant qu'une porosité élevée correspond à une densité de matière plus faible, ceci impliquerait en première approximation une conductivité thermique plus faible. En accord avec ceci, l'échantillon séché au four présente une porosité plus faible et donc une structure plus dense, ce qui conduit, en effet, à une conductivité thermique plus élevée. En revanche, la différence de conductivité thermique entre les échantillons SA et SF, qui présentent des valeurs de porosité presque similaires, est plus difficile à expliquer.

Nous allons maintenant essayer d'interpréter les variations de conductivités à travers les paramètres que nous avons appris à mesurer, surface spécifique, tortuosité, distribution de tailles, connectivité, coordination et surface de contact. Rappelons tout d'abord que la plupart des travaux qui se sont intéressés à l'influence de la méthode de séchage sur la microstructure du milieu poreux relient la variation de la conductivité thermique à un changement de la distribution en taille des pores.

4.2 Surface spécifique

Les valeurs de la surface spécifique sur les échantillons étudiés sont reportées sur la Figure 4-2 ; on peut observer que l'échantillon SF possède la surface spécifique la plus élevée,181 $m^2.g^{-1}$, suivi de l'échantillon SL, 168 $m^2.g^{-1}$, et enfin l'échantillon SA, 166 $m^2.g^{-1}$, la valeur de ce dernier étant très légèrement inférieure à celle du précédent. Cela veut dire qu'ayant une porosité relativement petite (mais proche de celle de l'échantillon SA) et une surface spécifique grande, l'échantillon SF possède cependant la plus grande conductivité thermique. À l'opposé se trouve l'échantillon SL qui possède une porosité grande et une surface spécifique relativement petite (mais proche de celle de l'échantillon SA) et est caractérisée par la plus faible valeur de conductivité thermique. Concernant les valeurs de la surface spécifique analysées individuellement, sans tenir compte des autres paramètres microstructuraux, on peut supposer qu'elle est influencée par la température de séchage. Plus précisément, au cours d'une congélation, il est probable que la microstructure change au niveau de la porosité à cause de la croissance des cristaux mais le changement de surface spécifique reste faible. Dans le cas contraire, le séchage par atomisation et au four utilise des températures plus élevées ce qui implique une évolution importante au niveau de la surface poreuse.

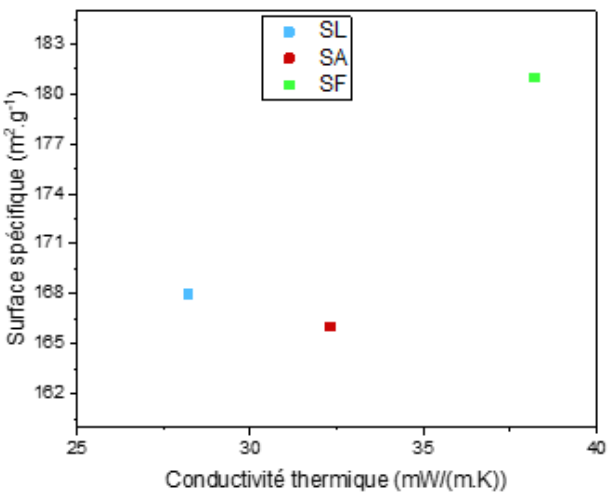

Figure 4-2 : Variation de la surface spécifique avec la conductivité thermique pour les trois échantillons étudiés.

Comparons maintenant les valeurs de la surface spécifique extraites à partir des données tomographiques à celles obtenues par porosimétrie au mercure (Tableau 8). De manière générale, pour des matériaux à porosité nanométrique, il est généralement admis que les valeurs obtenues par porosimétrie sont supérieures car elles prennent en considération la microporosité (les pores de l'ordre du nanomètre) que la tomographie électronique ne peut pas sonder à cause de sa résolution limite (de l'ordre de quelques nanomètres). Cependant, dans notre cas, en comparant les différents échantillons, on constate de manière surprenante que ces dernières sont dans un ordre opposé par rapport aux valeurs déduites par tomographique, en particulier l'échantillon SA possède la plus grande valeur, 296 $m^2.g^{-1}$, suivi par l'échantillon SL, 262 $m^2.g^{-1}$, et enfin le SF qui possède une valeur proche de SL qui est de 260 $m^2.g^{-1}$. Pour expliquer cette différence, intéressons-nous aux volumes poreux (Tableau 8). Si on analyse dans un premier temps le volume des pores inférieurs à 1 µm, l'échantillon SA dispose du volume poreux le plus grand tandis que celui du SF est le plus faible. Maintenant, si on restreint l'analyse aux pores inférieurs à 100 nm, le volume poreux diminue fortement dans l'échantillon SA (de 2,84 à 1,48 ml/g) et s'approche ainsi de celui de l'échantillon SL (qui diminue de 2,65 à 1,41 ml/g), tandis que l'échantillon SF est celui qui est caractérisé par la diminution la plus faible (de 1,74 à 1,36 ml/g). Ces différences de diminution du volume poreux, entre les différents échantillons, lorsque l'on passe de la contribution des pores inférieurs à 1 µm à celle des pores inférieurs à 100 nm peut expliquer le fait que la variation de la surface spécifique d'un échantillon à l'autre n'est pas la même lorsqu'elle est mesurée par tomographie ou par porosimétrie. On peut donc considérer que l'échantillon SA possède une surface spécifique très grande qui est issue

principalement du volume poreux des pores entre 100 nm et 1 µm qu'on n'arrive pas à quantifier par tomographie. En revanche, l'échantillon SF possède une surface spécifique qu'on peut associer aux deux types de pores, petits (< 100 nm) et plus grands (entre 100 nm et 1 µm), mais avec une contribution réduite des « grands » ; comme par tomographie TEM on sonde essentiellement les petits qui ceux-là sont majoritaires, la différence entre les surfaces spécifiques déduites par tomographie et par porosimétrie est beaucoup moins importante que pour les deux autres échantillons.

En comparant nos résultats avec ceux obtenus par M. Su et al. sur la silice mésoporeuse [214], il semblerait que la plus grande surface spécifique (telle qu'elle est mesurée par BET, en considérant l'ensemble des pores) est celle de l'échantillon séché par lyophilisation suivi de celle de l'échantillon atomisé et enfin de celle de l'échantillon séché au four. La différence est assez significative et peut avoir comme origine l'influence des autres paramètres morphologiques sur la surface spécifique, tels que la rugosité de surface, la taille et la forme des pores. Ce sont ces paramètres qu'on étudiera par la suite.

Tableau 8 : Comparaison entre les valeurs de la surface spécifique mesurées par tomographie et par porosimétrie au mercure pour les trois échantillons.

Échantillon	**Surface spécifique (Tomographie) ($m^2.g^{-1}$)**	**Surface spécifique (BET) ($m^2.g^{-1}$)**	**V_D<1µm (ml/g)**	**V_D<100 nm (ml/g)**
SL	168	262	2,65	1,41
SA	166	296	2,84	1,48
SF	181	260	1,74	1,36

4.3 Tortuosité

Les valeurs de la tortuosité géométrique de la phase poreuse calculées pour les trois échantillons (Tableau 9) sont toutes proches de 1, ce qui signifie que les chemins poreux correspondants sont presque droits. De plus, malgré la différence de porosité observée, en particulier entre l'échantillon séché par lyophilisation et celui séché au four, la tortuosité est pratiquement identique. On peut en conclure que le type de séchage n'a pas une influence significative sur ce paramètre géométrique.

Tableau 9 : Valeurs de la tortuosité géométrique et de la porosité pour les trois échantillons étudiés, SL, SA et SF.

Échantillon	Tortuosité géométrique	Porosité
SL	1,1	79
SA	1,1	72
SF	1,2	71

Pour aller un peu plus loin dans l'analyse de ce paramètre, nous avons comparé les valeurs de la tortuosité géométrique de différents agrégats appartenant aux trois échantillons et les valeurs issues des modèles théoriques (Figure 4-3). Nous constatons que les valeurs expérimentales varient entre 1,05 et 1,2 et se situent près de celles correspondant à l'empilement sphérique qui est, en effet, l'empilement « modèle » caractérisé par la plus faible tortuosité.

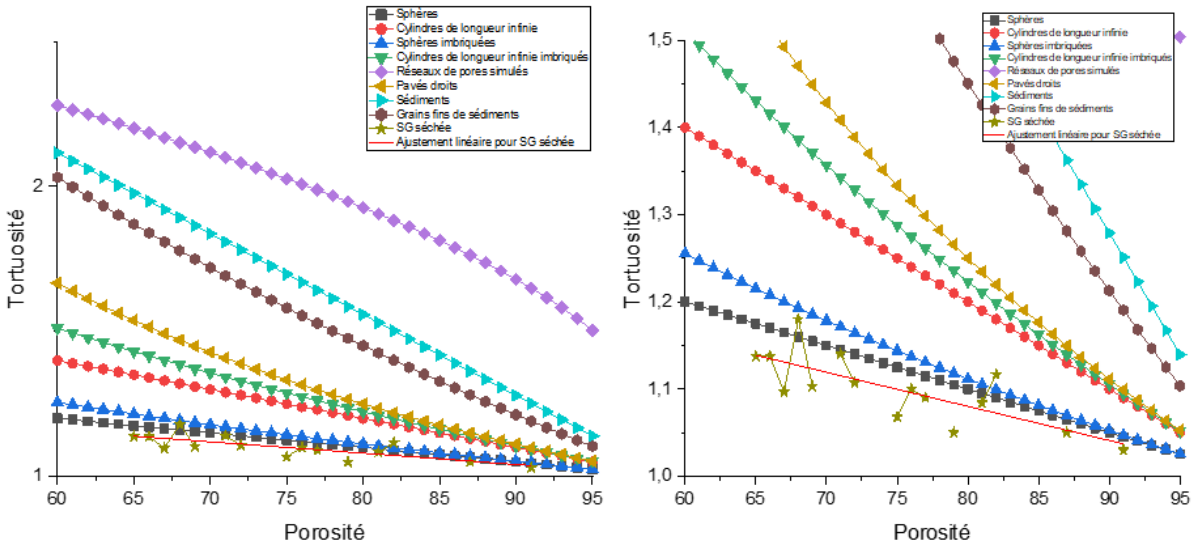

Figure 4-3 : Comparaison entre les valeurs de la tortuosité déduites expérimentalement et celles des modèles théoriques, représentées en fonction de la porosité.

4.4 Distribution en taille des pores

Comparons tout d'abord les différentes méthodes de calcul de la taille des pores (Tableau 10) en considérant dans un premier temps les échantillons SL et SF. Pour un seul volume tomographique, en utilisant la méthode de séparation des pores, on obtient une taille moyenne de 33 ± 4 nm pour SL et 20 ± 4 nm pour SF. En revanche, en utilisant la méthode de distribution de la longueur de corde, les valeurs sont légèrement inférieures, 28 nm pour SL et 18 nm pour SF. Cette différence peut être expliquée par le fait que la méthode basée sur la

séparation directe des pores est moins adaptée à la détection des surfaces de séparation et conduit à des objets plus « fragmentés ». De plus, elle a tendance à surestimer la fraction des pores de petite taille, comme déjà démontré dans plusieurs études [106].

Regardons maintenant ces mêmes données mais du point de vue plus statistique. En considérant 8 volumes tomographiques, on obtient une taille moyenne de 30 ± 4 nm pour l'échantillon SL et de 22 ± 4 nm pour le SF, valeurs qui sont en bon accord avec celles obtenues par physisorption d'azote, 31 nm pour SL et 25 nm pour SF. De manière générale, à ce stade de l'analyse, nous pouvons conclure que les valeurs obtenues par les trois approches utilisées, d'une part « séparation de pores » et « longueur de corde » à partir des données tomographiques et d'autre part physisorption d'azote, sont relativement proches.

Tableau 10 : Comparaison entre les différentes approches pour mesurer la taille de pores.

Échantillon	**Taille moyenne des pores (8 volumes) (WS) (nm)**	**Taille moyenne de pore sur un volume (WS) (nm)**	**Longueur de corde sur un volume (nm)**	**Physisorption d'azote (nm)**
SL	30 ± 4	33 ± 4	28	31
SF	22 ± 4	20 ± 4	18	25

Comparons maintenant la taille moyenne des pores pour les trois échantillons séchés différemment, déterminée d'une part par notre approche tomographique et d'autre part par physisorption d'azote. Comme mentionné auparavant, les valeurs obtenues par les deux approches sont comparables pour les échantillons SL et SF, mais différentes pour l'échantillon séchée par atomisation SA (Figure 4-4). On peut supposer que cette différence est due au grand volume poreux < 1 µm et à une grande surface spécifique dans l'échantillon SA, ce qui implique une taille moyenne de pore importante.

Si on s'intéresse maintenant à la relation entre les données de taille moyenne des pores déterminées par notre approche tomographique et la conductivité thermique (Figure 4-4), on peut constater que la taille moyenne des pores diminue lorsque la conductivité thermique augmente. Plus précisément, l'échantillon SL dont la taille moyenne des pores est 30 ± 4 nm a une conductivité thermique de 28,2 mW/(m.K), pour le SA la taille moyenne est 27 ± 4 nm et la conductivité thermique 32,3 mW/(m.K) tandis que le SF possède une taille moyenne de 22 ± 4 nm et une conductivité thermique de 38,2 mW/(m.K). Tout d'abord, analysons l'influence

du processus de séchage sur la taille moyenne des pores ; à ce sujet, l'un des paramètres pertinents nous semble être la vitesse de séchage qui peut influencer la manière dans laquelle les particules primaires et les agrégats s'interpénètrent au cours du processus. Du point de vue cinétique, il y a trois catégories de processus de séchage. Le premier est un processus lent et doux tel que le séchage au four, ce qui procure suffisamment de temps pour la déformation de l'agrégat qui peut résulter en une interpénétration profonde entre les agrégats et conduire à des agglomérats ; cette interpénétration peut générer un emprisonnement de pores de petite taille. Dans l'autre extrême, nous avons le séchage rapide par lyophilisation qui conduit très probablement à des agrégats plutôt faiblement interpénétrés et à une structure de l'ensemble plus ouverte, caractérisée par des pores plus grands. Dans le cas intermédiaire, la vitesse de séchage est modérée, entre celle du séchage par lyophilisation et celle du séchage au four, ce qui permet d'obtenir des agrégats plus au moins interpénétrés.

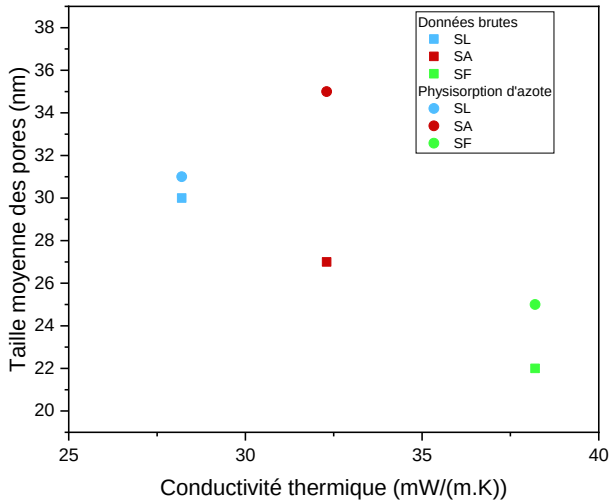

Figure 4-4 : Taille moyenne des pores en fonction de la conductivité thermique pour les trois échantillons étudiés, SL, SA et SF, déterminées à partir des reconstructions tomographiques et comparées aux données obtenues par physisorption d'azote.

Cependant, comme mentionné précédemment (chapitre 0), la conductivité thermique associée à la phase poreuse diminue lorsque le diamètre des pores diminue (Figure 3-4) par confinement des bulles d'air dans les petits pores (effet Knudsen). De plus, l'augmentation de la densité moyenne conduit généralement à une diminution de la taille de pores, ce qui impliquerait une diminution de la conduction thermique gazeuse. Cependant, notre analyse montre que l'échantillon SF dispose d'une taille des pores petite et d'une conductivité thermique grande, en étant aussi caractérisé par une densité relativement importante ; on peut alors supposer que sa conductivité thermique effective plus élevée que celles des échantillons SL et SA a pour origine la conductivité thermique dans la phase solide. Une autre explication

pourrait être la contribution de la conduction radiative pour cet échantillon en particulier, en raison de sa structure macroporeuse très prononcée qui permettrait une libre circulation du gaz mais aussi de la radiation thermique.

Pour mieux comprendre l'influence de la taille des pores sur la conductivité thermique, regardons leur distribution en taille (Figure 4-5). La première observation est que les trois échantillons possèdent une large majorité de pores entre 15 et 30 nm. Dans le cas de l'échantillon SF, la taille des pores nanométriques ne dépasse pas vraiment la valeur de 90 nm. Concernant l'échantillon SA, des tailles de pores allant jusqu'à 110 nm peuvent être observées, alors que pour l'échantillon SL la taille des pores peut même dépasser 130 nm. Cette observation démontre l'importance de connaître l'ensemble de la distribution en taille de pores, et pas uniquement leur valeur moyenne, pour essayer d'expliquer les propriétés de conductivité thermique ; autrement dit, en ayant un grand nombre de pores de petite taille ne peut pas suffire pour diminuer la conductivité thermique au-dessous d'une certaine valeur.

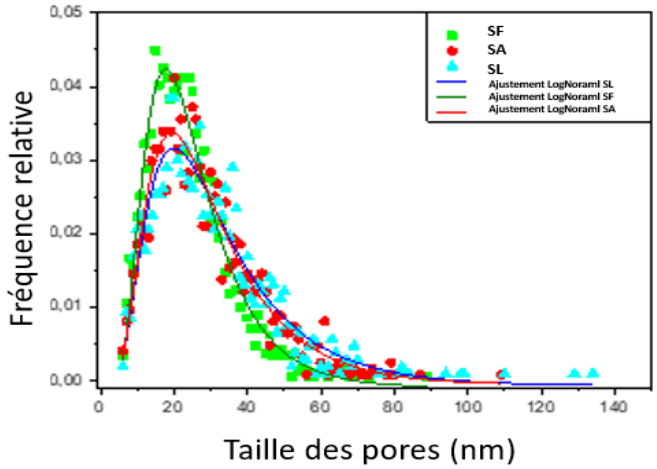

Figure 4-5 : Distribution de taille des pores des trois échantillons séchés par des méthodes différentes.

4.5 Connectivité

Comme vu dans la section II de ce chapitre dédiée à l'étude de l'influence des paramètres de moussage sur la conductivité thermique, tous les échantillons présentent une connectivité très grande (> 97 %) ; par conséquent, il est difficile de les comparer de ce point de vue pour déterminer une relation entre ce paramètre et la conductivité thermique.

4.6 Nombre de coordination de pores et longueur de gorges

La Figure 4-6 présente l'histogramme du nombre de coordination des pores pour les trois échantillons. Les valeurs prépondérantes se situent entre 6 et 7, avec une légère différence entre les maximas des trois courbes. Le nombre de coordination maximum dans l'échantillon SL est 23, tandis que pour les échantillons SA et SF, il atteind 30 et 33, respectivement. Cela signifie que malgré le fait que l'échantillon SF soit caractérisé par une distribution en taille des pores centrée sur l'intervalle inférieur à 50 nm, ces pores présentent un nombre de voisins plus grand, contrairement à l'échantillon SL qui dispose de tailles de pores plus variées mais avec un nombre de voisins plus faible ; la différence de microstructure entre les deux peut s'expliquer par le fait que, pour l'échantillon SL, la présence de pores de taille plus grande limite le nombre de voisins. Regardons maintenant les paramètres caractéristiques associés aux gorges. En comparant les longueurs des gorges présentées dans la Figure 4-7 pour les trois échantillons, on peut observer que l'échantillon SL dispose des valeurs les plus grandes. Cette observation permet d'émettre l'hypothèse que, malgré le nombre de voisin plus faible dans cet échantillon (SL), le chemin que les molécules d'air doivent traverser entre deux pores est plus long et conduit à plus de collisions avec la partie solide, ce qui pourrait être bénéfique pour la diminution de la conductivité thermique.

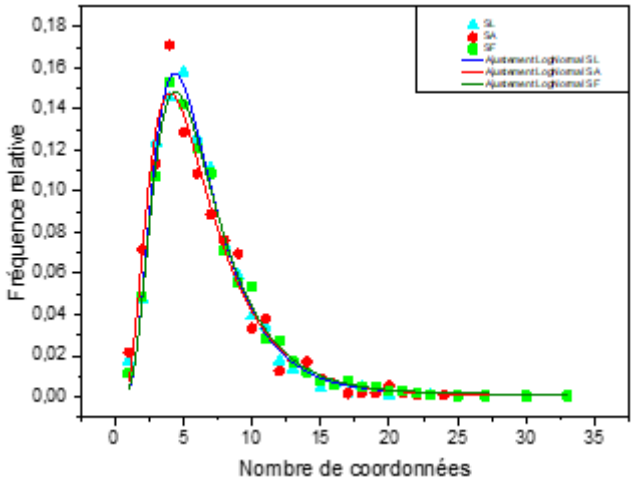

Figure 4-6 : Nombre de coordination des pores pour les trois échantillons étudiés.

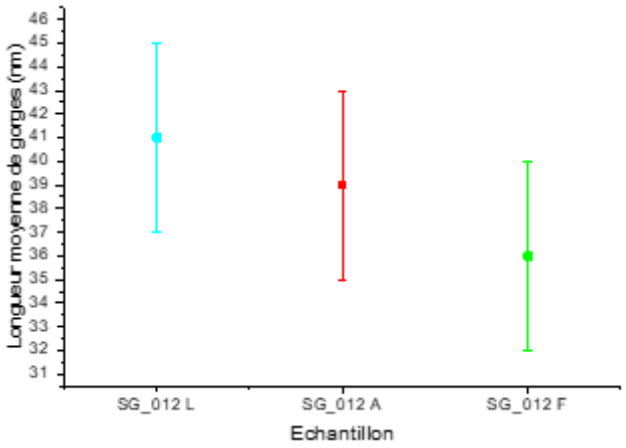

Figure 4-7 : Longueur moyenne de gorge pour les trois échantillons étudiés.

Comme nous avons vu plus haut, la conductivité thermique de l'échantillon SF est plus importante que celle des échantillons SA et SL avec une importante porosité de petits pores. Cette observation contradictoire avec nos observations antérieures nous a conduit à considérer l'hypothèse d'une conduction dans la structure matérielle. Il est temps donc d'examiner la taille de contact des particules élémentaires de silice pour infirmer ou confirmer cette hypothèse.

4.7 Rayon de contact

En analysant la Figure 4-8, on peut observer que le rayon moyen de contact est identique pour les échantillons SA et SL, alors qu'il est plus grand dans l'échantillon SF. Dans ce cas, le transfert de chaleur à travers la chaîne squelettique et plus précisément entre les particules primaires, par l'intermédiaire des phonons, est plus important pour l'échantillon séché au four, ce qui augmente la conductivité thermique du solide qui devient ainsi le mécanisme prépondérant de conduction. D'autre part, pour expliquer la conductivité thermique différente des échantillons SL et SA dont les rayons moyens de contact sont comparables, nous pouvons mettre en avant le fait que le réseau squelettique est différent du point de vue géométrique, ce qui pourrait influencer le chemin et l'orientation du transfert de chaleur dans la phase solide. Enfin, concernant la taille des particules primaires, ce paramètre est aussi important car il intervient dans le calcul de la résistance thermique de l'interface. Dans nos échantillons, il est d'environ une quinzaine de nanomètre, ce qui conduit à une résistance thermique de l'interface d'environ 20 %.

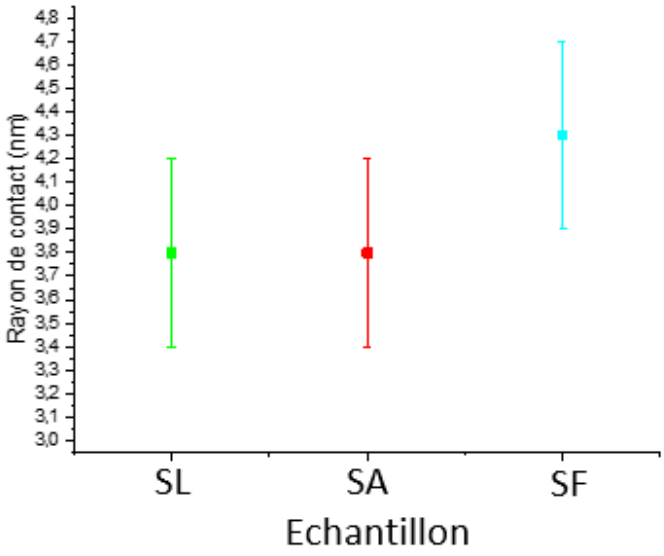

Figure 4-8 : Rayon moyen de contact entre les particules primaires pour les trois échantillons étudiés, SL, SF et SA.

4.8 Discussion des résultats

L'étude par tomographie TEM des caractéristiques microstructurales des silices précipitées a permis d'extraire un grand nombre de paramètres, principalement à l'échelle nanométrique (Tableau 11). Il s'agissait ici de trois modifications du même échantillon de départ séchées par des méthodes différentes et présentant des conductivités thermiques différentes : la première obtenue par lyophilisation (SL) de conductivité thermique 28,6 mW/(m.K) (la plus faible), la deuxième par atomisation (SA) dont la conductivité thermique est de 32,3 mW/(m.K) (valeur intermédiaire) et la troisième séchée au four de conductivité thermique 38,2 mW/(m.K) (la plus élevée).

En considérant la gamme de porosité inférieure à 1 µm, l'analyse par porosimétrie au mercure a montré que l'échantillon SA dispose du volume poreux le plus élevé, suivi par l'échantillons SL et ensuite par le SF dont le volume est le plus faible. En limitant encore plus l'intervalle des porosités d'intérêt, entre quelques nm et 100 nm, l'échantillon SA a toujours le volume poreux le plus grand mais celui-ci est très proche de celui de l'échantillon SL, l'échantillon SF étant encore caractérisé par le volume poreux le plus faible. Maintenant, si l'on compare ces valeurs à celles déduites de nos volumes tomographiques, c'est l'échantillon SL qui a la porosité la plus faible (79 ± 3 %), celles des échantillons SF et SA étant relativement proches (71 ± 3 % et 72 ± 3 %). La valeur faible de la conductivité thermique de l'échantillon SL peut être donc attribuée en grande partie à sa porosité nanométrique élevée. À l'opposé se situe l'échantillon SF dont la porosité est faible et la densité du matériau relativement élevée,

ce qui soulève la question de la contribution de la phase solide à la conductivité totale ; les deux effets vont dans le sens d'une augmentation de la porosité. Cependant, la différence entre les échantillons SA et SF est plus difficile à comprendre, la différence des porosités nanométriques est faible alors que celle des conductivités thermiques est considérable.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la surface spécifique, tout d'abord mesurée par porosimétrie au mercure ; la plus grande valeur est celle de l'échantillon SA suivie par celles des échantillons SL et SF qui sont proches. Cela peut être attribué au volume poreux total très élevé dans l'échantillon SA, tel qu'il a été déduit aussi par porosimétrie. En analysant maintenant les valeurs obtenues par tomographie, dont l'échelle d'observation est plutôt nanométrique (en tous cas, inférieure à 100 nm), la surface spécifique la plus grande est cette fois-ci celle de l'échantillon SF, celles des échantillons SL et SA étant proches. Il n'y a pas donc une variation systématique de ce paramètre qu'on pourrait directement associée aux paramètres de séchage (comme par exemple à la température), les valeurs étant fortement dépendantes de la gamme de porosité considérée, de la technique de mesure et sans doute aussi des autres paramètres microstructuraux tel que le volume poreux.

Résumont maintenant les résultats obtenus pour les autres paramètres : tout d'abord la tortuosité géométrique, elle est relativement faible pour les trois échantillons (entre 1,1 et 1,2), ce qui traduit des chemins de diffusion presque directs. Ensuite la taille moyenne de pores, elle est la plus grande dans l'échantillon SL, environ 30 nm, suivie par 27 nm pour le SA et 22 nm pour le SF. Cette différence pourrait être liée aux conditions de séchage, en particulier à la vitesse de séchage, en sachant que ce processus est sans doute plus lent dans l'échantillon SF, ce qui implique une interpénétration plus importante des particules primaires, une déformation des agrégats correspondants et un emprisonnement de pores de taille petite. À l'opposé se situe l'échantillon SL dont les agrégats sont plutôt faiblement interpénétrés, ce qui conduit à des pores plus grands.

Tableau 11 : Résumé des paramètres microstructuraux obtenus par tomographie électronique pour les trois échantillons SL, SA et SF, en comparaison avec la conductivité thermique.

Échantillon	SL	SA	SF
Conductivité thermique (mW/(m.K))	28,6	32,3	38,2
Porosité < 100 nm (%)	79 ± 3	72 ± 3	71 ± 3
Surface spécifique ($m^2 .g^{-1}$)	168	166	181
Tortuosité	1.1	1.1	1.2

Taille de pores (nm)	30 ± 4	27 ± 4	22 ± 4
Connectivité (%)	>97	>97	>97
Nombre de coordination	23	30	33
Longueur moyenne de gorge (nm)	41	39	36
Rayon de contact (nm)	3,8	3,8	4,3

Une caractéristique essentielle pour ce type de matériau, étant donné l'application envisagée, est la connectivité : nous avons constaté que les réseaux poreux de tous les échantillons étudiés sont globalement ouverts et les pores sont tous accessibles. Cependant, en analysant plus en détails le nombre de coordination de pores et les caractéristiques géométriques des gorges, des différences significatives sont apparues. Ainsi, le nombre de pores voisins est plus grand pour l'échantillon SF que pour les deux autres, tandis que la longueur moyenne des gorges est la plus grande dans l'échantillon SL. C'est ce dernier paramètre qui peut être relié à la conductivité thermique, la plus faible étant en effet celle de l'échantillon SL, en accord avec un trajet des molécules de gaz plus long dans cet échantillon et une probabilité de collision avec les parois du squelette solide plus importante.

En résumant les résultats obtenus sur la phase poreuse, on peut en conclure que certains des paramètres étudiés sont influencés par la méthode de séchage, d'autres restent inchangés et ce sont bien évidemment les premiers qui sont responsables de la variation de la conductivité thermique. Une observation évidente est le fait que, dans un premier temps, générer une structure de porosité élevée (entre 80 % et 70 %) est indispensable pour espérer obtenir une conductivité thermique faible. L'échantillon séché par lyophilisation, SL, a la porosité la plus grande et la conductivité la plus faible. Comme la surface spécifique et la tortuosité sont relativement proches entre les échantillons SL et SA, ceci nous permet de conclure que, dans un premier temps, c'est la porosité qui est le facteur principal influençant la conductivité thermique. Concernant la taille moyenne de pores, elle est un peu plus grande pour le SL par rapport à SA, mais les deux sont plus petites que le libre parcours moyen des molécules de gaz dans les pores, ce qui implique dans les deux cas des collisions entre les molécules de gaz et le squelette de la phase solide. Cependant, l'échantillon SL dispose d'un nombre de coordination des pores plus faible que celui de l'échantillon SA, ce qui s'explique en partie par une taille des pores plus grande, mais aussi d'une longueur moyenne des gorges supérieure, ce qui induit plus de collisions avec la phase solide. En résumant toutes ces observations, la différence de conductivité thermique entre les deux échantillons SL et SA peut être attribuée à une différence

des porosités et des longueurs moyennes des gorges. Si l'on s'intéresse maintenant à la phase solide, le contact entre les particules est plutôt similaire entre les échantillons SL et SA et par conséquent la probabilité de transmission de phonons d'une particule à sa voisine n'est pas très différente. Toutefois, nous n'avons pas pris en considération la morphologie de la chaîne squelettique ni l'éventuelle anisotropie du milieu. Mais il nous semble évident que, pour les deux échantillons SL et SA, la conductivité thermique effective est la somme de plusieurs contributions dont aucune n'est négligeable, tout en sachant que la différence entre ses deux valeurs provient plutôt de la contribution de la conductivité gazeuse.

Concernant maintenant les échantillons SA et SF, la différence significative du point de vue microstructural est au niveau de la taille des pores. Cependant, au niveau de la phase solide, le rayon de contact est plus grand pour l'échantillon SF, ce qui augmenterait la probabilité de passage des phonons d'une particule à sa voisine et augmenterait la conductivité thermique de la phase solide dans cet échantillon, en accord avec sa valeur de conductivité thermique totale plus grande.

L'étude comparative de tous ces paramètres microstructuraux a permis d'obtenir toute une série d'informations qualitatives concernant leur potentielle influence sur la conductivité thermique, en relation avec la méthode de séchage. Une analyse individuelle, sélective, de l'influence d'un seul paramètre est difficile car ils sont reliés les uns aux autres. Mais il est évident que certains jouent un rôle déterminant dans la modification de la conductivité thermique, à commencer par la porosité totale, la taille moyenne des pores et leur distribution en taille. Notre étude a montré que, pour nos échantillons, les paramètres tels que la tortuosité, la surface spécifique ou la connectivité (si elle est importante) ont peu d'influence. En revanche, les paramètres microstructuraux plus « locaux », comme par exemple la longueur moyenne des gorges et le nombre de coordination des pores pour la phase poreuse et la surface moyenne de contact entre les particules primaires pour la phase solide, peuvent influencer la conductivité thermique, bien que de manière moins significative que la porosité totale et la taille moyenne des pores.

Chapitre 5

Étude 3D de la porosité hiérarchisée des diatomées

5.1 Introduction et état-de-l'art

5.1.1 Qu'est-ce qu'une diatomée ?

La première espèce de diatomée découverte au microscope date de 1702 par Antoni van Leeuwenhœck [215]. En 1703, un microscopiste dont le nom est inconnu a observé un type de diatomée à partir des racines du potamot Lemma [216]. Cette observation a montré la présence d'une longue chaîne en zigzags composée de rectangles et de carrés reliés par leurs coins. Cette espèce est maintenant connue sous le nom de Tabellaria [217]. La première description de diatomée a été réalisée par Otto Friedrich Muller [218]. Il s'agit d'un diatomée coloniale nommée Bacillaria paradoxa. Au XIX^{e} siècle, de nombreux types de diatomées ont été observés et classés [219]. En 1904, Ernst Haeckel a développé la théorie de la forme non aléatoire et présente dans son œuvre différentes formes artistiques de diatomées (Figure 5-1) [220]. Après le développement de nombreuses techniques de microscopie, l'étude des diatomées a attiré l'attention de nombreux chercheurs, ce qui a permis de confirmer les structures de plusieurs genres de diatomées, spécialement à l'apparition de la microscopie électronique [221].

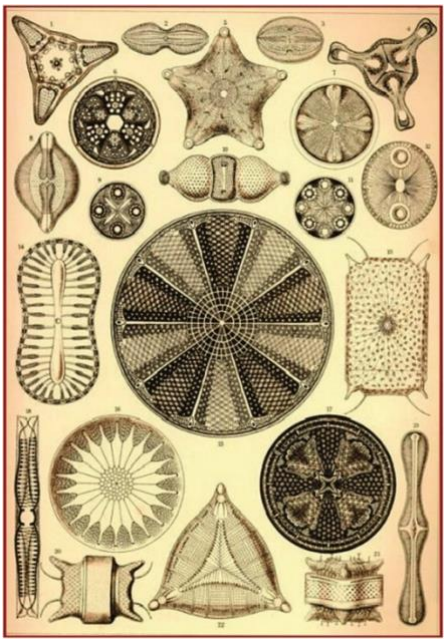

Figure 5-1 : Représentation de diatomées par Ernst Haeckel.

Les diatomées appelé « joyaux de la mer » sont des micro-algues unicellulaires qui font partie de la classe d'algues Bacillariophycées. Elles sont présentes dans les milieux aquatiques (eaux douces et marines) et dans les sols et font partie des organismes marins microscopiques les plus répandus. Les diatomées contiennent de la chlorophylle et collectent l'énergie lumineuse et la transforme en énergie chimique par la photosynthèse [222]. Les diatomées sont aussi considérées comme une source majeure d'oxygène atmosphérique grâce à la fixation du carbone et la libération de l'oxygène lors de la photosynthèse. Les diatomées peuvent s'unir pour former des colonies comme dans le cas des Tabellaria (forme de zigzag).

5.1.2 Structure et morphologie des diatomées

L'intérêt principal de l'étude des diatomées est dû à la microstructure de leur paroi cellulaire. En effet, les diatomées sont caractérisées par un exosquelette siliceux appelé frustule composé de deux parties nommées valves. Ces valves sont emboitées l'une dans l'autre (Figure 5-2 [223]). Robert B. McLaughlin a décrit dans son œuvre la structure générale que présente la paroi cellulaire [224]. Cette dernière se compose de quatre parties distinctes formant une boîte, les deux valves supérieure et inférieure nommées respectivement l'épivalve et l'hypovalve. Elles sont scellées par deux bandes de connexion considérées comme des bandes de ceinture et qui sont posées sur le bord de la valve supérieure. Ces deux bandes portent le nom de l'hypogirdle et l'épigirdle. Les valves présentent une diversité de tailles et une variété de formes spécifiques allant de formes régulières (circulaires, carrées, triangulaires …) à des formes irrégulières. Cette variété des valves sert à différencier les espèces de diatomées.

Les diatomées possèdent une taille allant de 1 à 500 µm. Le frustule est caractérisé par une surface spécifique élevée, des effets optiques spéciaux et une résistance mécanique élevée [225]. Cependant, la caractéristique la plus fascinante est sa structure hiérarchique tridimensionnelle avec une morphologie à l'échelle micro et nanométrique [226]. Les constituants du frustule, c'est à dire les valves et les ceintures présentent des modèles de pores spécifiques à l'espèce, hiérarchiques, complexes et quasi-ordonnés avec des dimensions allant du nanomètre au micromètre [227].

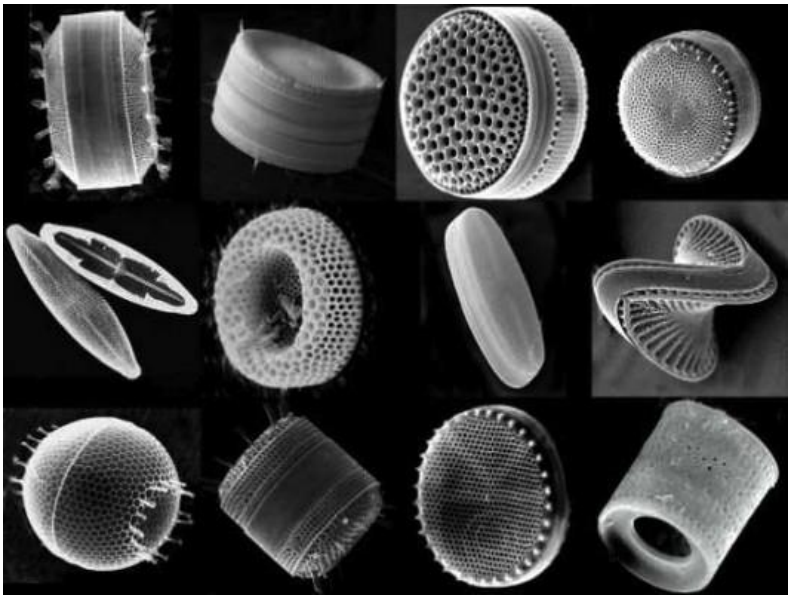

Figure 5-2 : Images de microscopie électronique de frustules de diatomées.

5.1.3 Applications

Grâce à leur grande abondance, à leur large diversité d'espèces et à leurs architectures de frustules uniques, les diatomées sont de plus en plus utilisées dans un éventail étendu d'applications. Parmi les nombreuses disciplines, on trouve leur présence dans le domaine de l'ingénierie [228], de l'optique [229]-[230]-[227] de la photonique [231], de la médecine [232]. De nos jours, en raison de la nano/microstructure que présentent les diatomées, l'accent est mis sur leur application en nanotechnologie, biotechnologie et en science des nanomatériaux [226]. Dans la partie suivante, on présentera différentes études et travaux réalisés pour certaines applications.

5.1.3.1 Filtration des molécules

Compte tenu de la nanomorphologie et de la structure 3D multi-échelle des frustules, les diatomées se présentent comme des candidats prometteurs en tant que filtres membranaires pour les séparations basées sur la diffusion et sont capables de trier et de confiner un grand nombre de particules, allant des grandes bactéries aux petites molécules telles que les nitrates, en passant par des particules intermédiaires en taille comme les macromolécules ou les virus

[233]. Des pores de frustules de 40 nm permettent d'absorber des nutriments et d'exclure les bactéries et les virus [234].

5.1.3.2 Isolation thermique

La structure micro-nano-poreuse et la distribution de taille ordonnée des pores confère aux diatomées une faible densité et des propriétés d'isolation thermique élevées. Cela leur permet d'être utilisées pour l'isolation thermique de surfaces jusqu'à une température de 900 à 1000 °C [235]. Osman Ü. et al. [236] montrent que le béton d'agrégat léger avec diatomite peut être utilisé comme isolant thermique dans les constructions en raison d'un coefficient d'isolation élevé et de la réduction de la charge permanente de la construction qu'il permet.

5.1.3.3 Catalyse

Différents travaux se sont intéressés à l'application de la diatomée dans la catalyse. Parmi ces travaux, L. Kohler et al. ont modifié les diatomées in vivo et in vitro pour produire un aluminosilicate poreux qui sert de source potentielle pour la production durable de catalyseurs [237]. Cela est réalisé à travers l'augmentation de la concentration d'aluminium dans les frustules de diatomées. Le matériau obtenu a été caractérisé par sa composition élémentaire, sa morphologie, sa surface de pores, son acidité et son activité catalytique. C. Fisher et al. [238] ont étudié les diatomées de trois espèces différentes (Stephanopyxis turris, Eucampia zodiacus et Thalassiosira pseudonana) comme support pour des nanoparticules d'or de diamètre allant de 4 à 7 nm en utilisant une méthode de couplage covalent. Ils ont montré que ces espèces offrent une surface catalytique hautement active et une accessibilité avancée aux sites actifs. Ceci est dû à leurs surfaces spécifiques élevées, leurs pores de transport bien établis et la présence de petites nanoparticules d'or réparties de manière homogène sur la surface. D'autres études et applications catalytiques seront plus détaillées dans le chapitre suivant dont le but est d'utiliser l'espèce de diatomée « coscinodiscus » comme support catalytique pour des nanoparticules de platine.

5.1.4 Classification des diatomées

Durant ces dernières décennies et en vue du développement de nouvelles techniques de microscopie, les diatomées ont reçu un grand intérêt grâce à la symétrie des motifs de pores, la taille, la forme et l'organisation qui se présente dans la paroi cellulaire (frustule) [239]. Le frustule peut présenter une symétrie lorsqu'il existe une correspondance en forme, en taille et en position relative répartie autour d'un axe, d'un centre ou sur les côtés opposés d'un plan médian. Certains frustules peuvent être ronds et radialement symétriques ou allongés avec un plan bilatéral de symétrie. Les caractéristiques des frustules (forme, structure) sont utilisées pour les identifier et les classer. Afin d'identifier et classer les diatomées, les chercheurs se sont intéressés aux contours des valves. De manière générale et au niveau de la symétrie, les frustules sont divisées en deux sous-classes [240] : les centrales et les pennales. Les centrales sont caractérisées par des frustules radiales et peuvent être circulaires, quadrangulaires et triangulaires, vue de la valve. Les diatomées pennées ou les pennales sont caractérisées par des frustules bilatéralement symétriques et peuvent se présenter sous forme rectangulaires ou elliptiques, vue de la valve (Figure 5-3) [241]. Parmi ces deux classes plusieurs diatomées sont asymétriques.

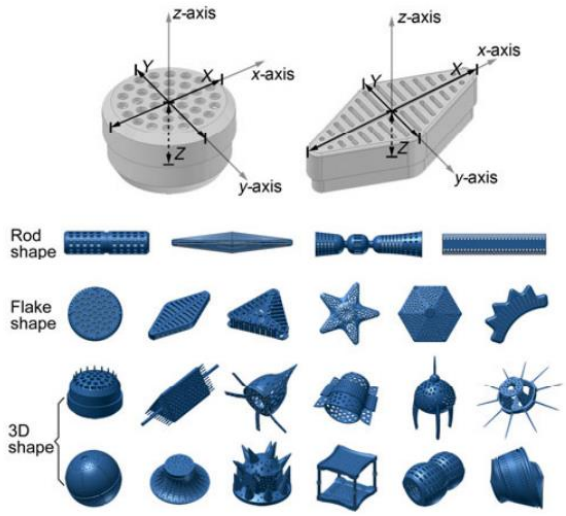

Figure 5-3 : Modèles 3D et classification des formes des frustules de diatomées.

Comme cité plus haut, les diatomées présentent une taille comprise entre 1 à 500 µm, cette taille peut être sous forme de diamètre ou de longueur, bien qu'il existe des diatomées ayant une longueur qui peut être de 2 millimètres. Il existe plus de 250 genres de diatomées vivantes, environ 20 000 espèces ont été identifiées. Chacune présente une morphologie de frustules uniques. Cependant, il n'y a pas de décompte précis du nombre d'espèces de diatomées présent

sur notre planète. Les chercheurs suggèrent qu'il existe jusqu'à 200 000 espèces différentes de diatomées [242].

La description structurale des structures poreuses des espèces de diatomée est primordiale, pour comprendre le fonctionnement de ce type de matériaux et améliorer ainsi leur mode d'utilisation. Différentes techniques ont été utilisées pour étudier la structure des frustules de diatomées [243]. Les techniques d'imagerie et des méthodes de simulation numériques ont été souvent utilisées pour cartographier et modéliser la structure du frustule. X. Chen et al. ont étudié les caractéristiques de piégeage et les propriétés optiques des frustules de diatomées numériquement en utilisant la méthode d'analyse d'ondes couplées et de domaine temporel à différences finies [244]. M. A. Ferrara et al. ont présenté une méthode qui permet d'obtenir une représentation 3D de valves individuelles de différentes espèces de diatomées, en fusionnant des données de microscopie électronique à balayage et des données de microscopie holographique numérique ou de microscopie à force atomique [245]. Cette approche a permis de modéliser des objets microscopiques en 3D et en haute résolution. L. Friedrichs et al. ont combiné les données de la microscopie électronique à balayage et de la microscopie confocale à balayage laser pour générer des modèles tridimensionnels de frustules de diatomées telle que celui de l'espèce Actinoptychus senarius [246]. M. Hildebrand et al. ont étudié la silicification des diatomées par l'application de la microscopie électronique à balayage par abrasion ionique [247]. Cette étude s'est portée plus précisément sur la diatomée Thalassiosira pseudonana, ce qui a permis de fournir des informations sur l'architecture et les principes d'assemblage des composants « durs » (silicieux) et « mous » (organiques) de la cellule.

Au vu du nombre de genres et d'espèces existants, nous nous focaliserons sur une des deux classes de diatomées et en particulier sur un des genres de diatomée : il s'agit de la diatomée Coscinodiscus.

5.1.5 Études structurales réalisées sur la diatomée « coscinodiscus »

Ce type de diatomée présente un intérêt capital dans un grand éventail de nano-application grâce à sa structure de pores uniformes avec des étendues de plages de diamètres et de hauteurs. Parmi les genres de diatomées centriques, on trouve le genre « Coscinodiscus » qui fait partie de la classe Coscinodiscophyceae. Ces derniers englobent des groupes radialement centrés [248]. La première espèce Coscinodiscus a été observée pour la première fois en 1977 au large de Plymouth [249]. Les espèces Coscinodiscus disposent d'une forme cylindrique (discoïde) et ont un diamètre de cellule entre 25 et 500 µm. Les valves des espèces

Coscinodiscus ont attiré beaucoup d'attention en raison de leur symétrie radiale avec de grandes surfaces plates comportant des pores à plusieurs niveaux bien organisés [244-250], ainsi qu'un frustule 2D et 3D hautement structurée.

Différents travaux se sont intéressés à l'étude des espèces Coscinodiscus [251]. Les techniques 2D ont été largement utilisées pour décrire la structure et la morphologie de ces espèces. Parmi ces études, F. Hilaluddin et al. ont examiné la morphologie de cinq espèces de Thalassiosira et trois espèces de Coscinodiscus en utilisant la microscopie optique, la microscopie électronique en transmission et à balayage [252]. À travers cette étude, certains paramètres ont été mesurés et décrits tels que le diamètre des espèces, la striation des valves, la structure d'areolae …. E. A. Sar et I. Sunesen ont analysé par microscopie électronique et optique deux espèces de Coscinodiscus : C.jonesianus et C.commutatus [253]. Une comparaison a été réalisée entre les deux espèces à travers l'analyse de leurs caractéristiques morphologiques. D. Losic et al. ont étudié l'architecture poreuse des frustules de diatomées centrales sur une gamme d'échelles allant de la valve entière aux pores de taille nanométrique en utilisant de la microscopie électronique à balayage et de la microscopie à force atomique [234]. Cette étude s'est intéressée aux espèces Coscinodiscus sp. et Thalassiosira excentrica à travers la description de leurs caractéristiques morphologiques comme la taille, la forme, la porosité et l'organisation des pores. On trouve également une autre étude de D. Losic et al. sur les diatomées Coscinodiscus sp. et Thalassiosira excentrica en utilisant la microscopie à force atomique [254]. Cette étude a permis de décrire les caractéristiques morphologiques de ces espèces au niveau de l'organisation des couches de silice, leur topographie, la taille des pores, la forme et la densité. Les techniques d'imagerie 2D ont permis de comprendre et de caractériser l'ultrastructure des structures poreuses de certains types de diatomées. Elles peuvent toutefois présenter certaines erreurs de mesure de la structure interne 3D des espèces de diatomées et fournir une fausse interprétation de la morphologie 3D réelle des parois de la structure poreuse des diatomées. Différents travaux ont essayé de décrire l'architecture 3D des diatomées en utilisant une seule approche tomographique ou en fusionnant plusieurs techniques d'imagerie. L. Roselli et al. ont utilisé la microscopie confocale couplée à un système d'analyse d'images pour déterminer la forme et le biovolume au moyen d'une reconstruction 3D de spécimens de Coscinodiscus cf. granii [255]. A. Gibaud et al. ont étudié la morphologie interne et externe de la diatomée Coscinodiscus sp. en utilisant la tomographie à rayons X [256]. Cette étude a permis de déterminer la distribution de la taille des pores de l'aréole et du cribellum et de mettre en évidence la disposition des parois de silice (cribrum) à l'intérieur du frustule. Cette technique a permis

d'obtenir des informations similaires à l'étude de Y.Xing et al. Ces derniers ont étudié la microstructure des parois cellulaires du genre coscinodiscus en utilisant le FIB-SEM [257]. À travers une série d'images 2D, la morphologie 3D de la valve a été reconstruite et révélée, ce qui a permis d'observer quatre membranes poreuses denses constituant l'aréole ; il s'agit du cribellum dans la valve, le foramen externe, la cavité hexagonale et le foramen interne. En sus, les microstructures de la valve, du manteau de la valve et des bandes de la ceinture ont été illustrées. Cependant, malgré la diversité des méthodes 2D et 3D utilisées, elles ne permettent pas de fournir des informations structurelles et morphologiques multi-échelles.

Dans ce cas, étant donné les différences dans les caractéristiques structurelles des fragments analysés, même au sein d'un même spécimen, l'alternative unique qui permet de quantifier la porosité hiérarchique à différents niveaux ainsi que la topologie du réseau poreux est l'utilisation combinée de plusieurs techniques complémentaires au niveau de leur résolution spatiale et leur champ de vision (Figure 5-4). Nous proposons dans cette étude de mettre en place une approche de caractérisation multi-échelle, basée sur l'utilisation quantitative de plusieurs techniques tomographiques, complémentaires en termes de champ de vue et de résolution spatiale, pour l'analyse 3D de la porosité hiérarchique dans les structures à base de diatomées, ce qui permettra de quantifier la porosité de diatomées sur une large gamme d'échelles allant de la valve entière aux pores de taille nanométrique. Plus précisément, à une résolution spatiale d'environ 45 nm, nous utiliserons la tomographie matricielle (ATUM-SEM) pour décrire l'arrangement spatial des unités structurales. À un champ de vision plus petit et une résolution spatiale d'environ 10 nm, la tomographie FIB-SEM sera utilisé pour obtenir des informations morphologiques 3D plus fines par rapport à l'approche tomographique matricielle. Enfin, avec une haute résolution d'environ 1 nm, la tomographie électronique tiltée sera utilisée pour analyser la structure poreuse à l'échelle nanométrique. Ces trois techniques tomographiques sont appliquées à des fragments similaires en apparence. Le couplage des trois approches permettra par la suite de décrire d'une manière systématique les diatomées Coscinodiscus et de déterminer les caractéristiques locales en termes de forme et de connectivité des pores, leur distribution spatiale ainsi que la périodicité et les caractéristiques à longue portée du réseau poreux. La description des différents paramètres morphologiques et topologique de ces systèmes ouvre un large potentiel d'utilisation dans diverses applications.

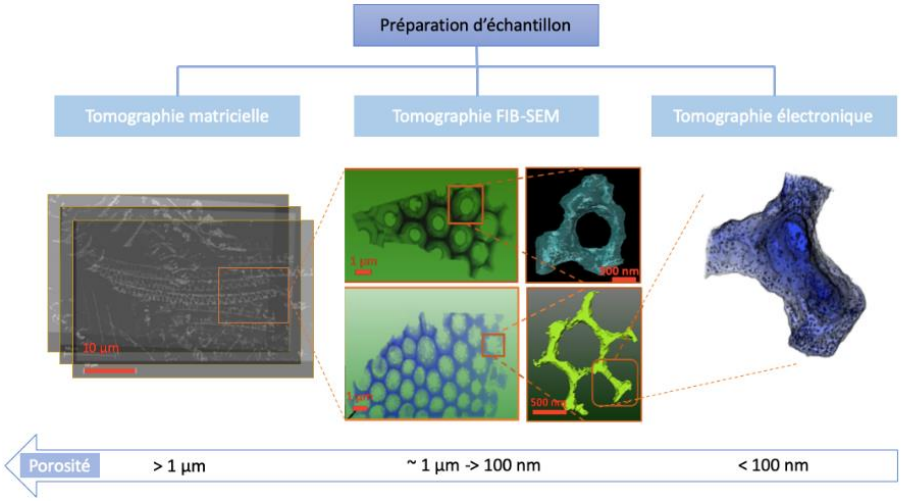

Figure 5-4 : Couplage des trois techniques tomographiques proposées pour les études de porosité dans les diatomées.

5.2 Quantification de la porosité des diatomées « coscinodiscus »

À travers les travaux réalisés sur la forme des cellules de coscinodiscus, trois formes sont généralement définies et qui dépendent de la courbure des valves et la hauteur de la cellule vue de la ceinture [258]; à savoir : les tympaniformes en forme de tambour, les méniscoïdes en forme de lentille ou en forme de pièce de monnaie. Concernant la valve, elle peut être rectangulaire, bombé ou plus au moins plate. Les images SEM de la (Figure 5-5 A) et (Figure 5-6 A) montrent la présence de différents fragments de frustules de diatomées. Au centre de la Figure 5-5 A, on observe la valve des diatomées coscinodiscus qui présente une forme circulaire avec des marges arrondies. Cette valve est caractérisée par une symétrie centrale avec une série de trous à motifs hexagonaux. Plus précisément, la face de la valve est constituée d'aréoles plus au moins uniformes en rangées radiales allant de son centre vers ses bords externes.

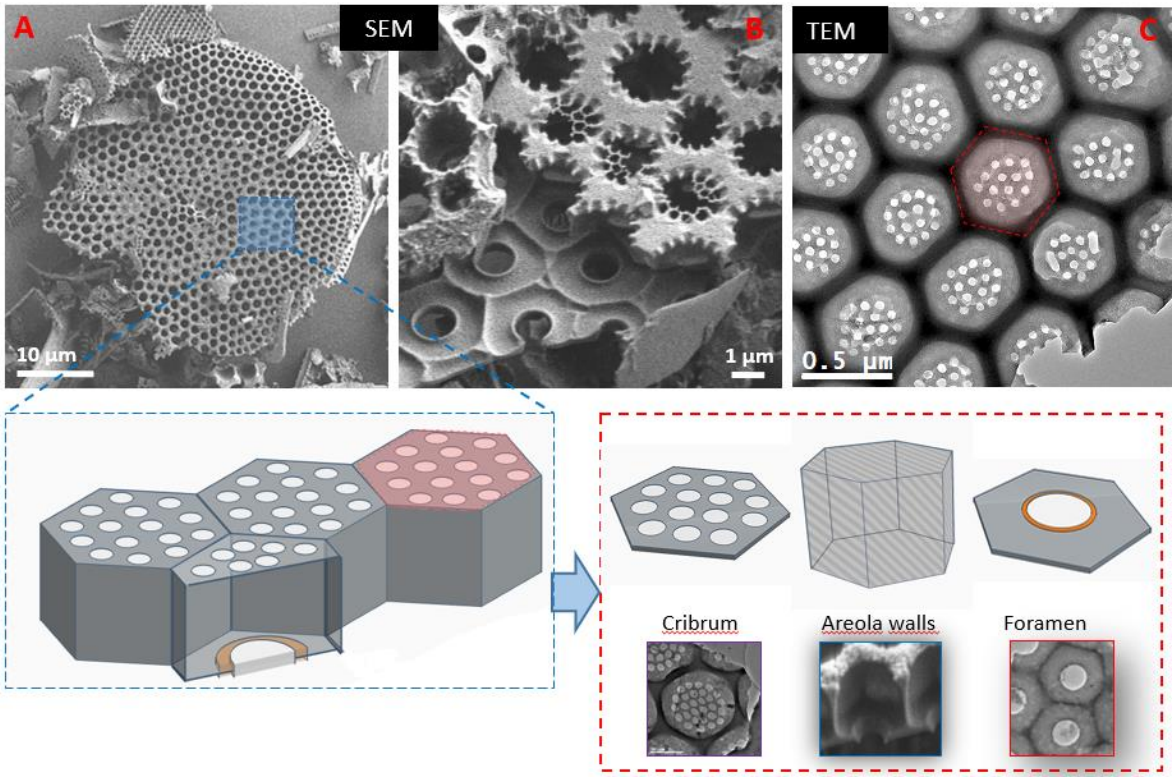

Figure 5-5 : En haut : Images SEM et MET de fragments typiques de la diatomée « coscinodiscus ». En bas : Représentation schématique 3D du réseau principal de la structure de « coscinodiscus » et coupes transversales montrant les trois couches distinctes : Cribrum, murs d'areola et foramen et leur affectation à certaines observations MET et SEM localisées

À plus fort grossissement, on peut observer avec plus de détails les composants de la structure valvaire de la diatomée. Le premier constituant est la couche externe de la valve, il s'agit de la couche cribrum (Figure 5-5 B, Figure 5-5 C, Figure 5-6 A). Cette dernière est composée de motifs macroporeux ayant une forme elliptique et/ou circulaire. Ces motifs ont une symétrie hexagonale. En absence des motifs macroporeux dans la couche cribrum, on observe des pores ayant une forme semblable à une forme de fleur. À l'autre extrémité de la valve, on observe la couche interne, il s'agit de la couche foramen. Cette dernière est caractérisée par un réseau de trous à motifs hexagonaux, chaque hexagone contient un pore centrique de forme circulaire. Les deux couches cribrum et foramen sont reliées par des parois intermédiaires nommée mur d'areola. Ce dernier présente une structure en nid d'abeille avec une forme hexagonale et englobe une cavité qui prend la forme hexagonale du mur. À travers la représentation schématique 3D du réseau principal de la structure du « coscinodiscus » (Figure 5-5), on identifie au mieux la structure interne des cellules d'aréola, celles-ci contiennent six parois latérales chacune. On présente aussi sur la Figure 5-5, les trois composants distincts ainsi que leur affectation aux observations TEM et SEM. De manière générale, la structure des trois

composants de la valve « coscinodiscus » disposent d'une forme hexagonale, le centre du pore cribrum est identique au centre de la couche foramen passant par l'axe centrique de la cavité du mur d'aréola.

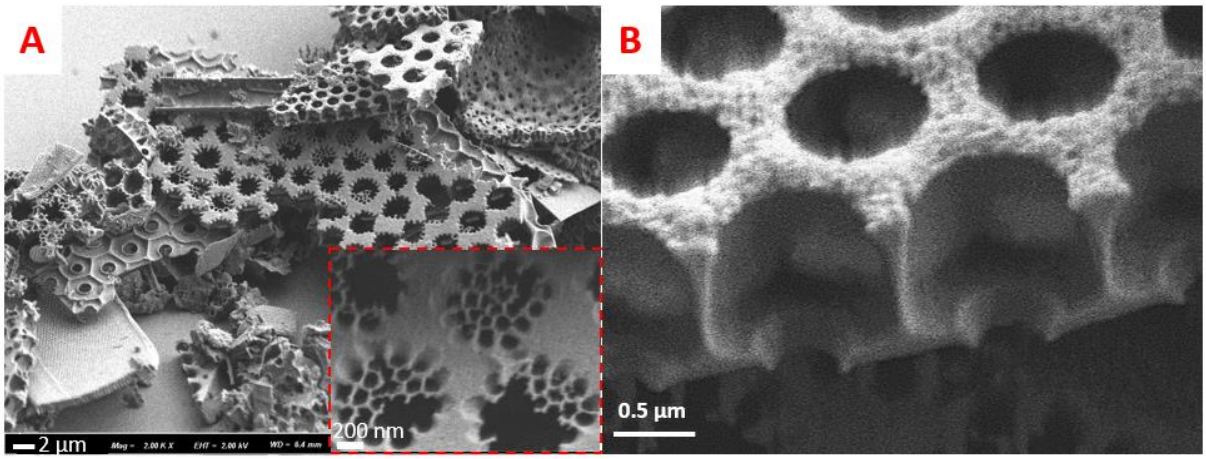

Figure 5-6 : Images SEM de fragments de diatomées illustrant la structure des diatomées « coscinodiscus ».

Concernant le diamètre des cellules de diatomées, il diffère d'une espèce à une autre et peut varier de 25 µm à 500 µm [259]-[260]. À partir des images 2D, on obtient une première idée sur la taille des pores de la couche interne et externe de la valve « coscinodiscus ». En absence des macropores présents dans la couche cribrum, cette dernière présente un diamètre moyen d'environ 2,1 µm tandis que les pores se trouvant dans la couche foramen présentent un diamètre moyen d'environ 1,3 µm.

Avant d'initier l'étape d'acquisition d'images en TEM et SEM, différentes étapes de préparation de l'échantillon sont primordiales. Dans un premier temps, l'échantillon est nettoyé et filtré afin de réduire la présence de débris et de sélectionner les structures de diatomées présentant un ordre à long terme. La matière organique des diatomées est éliminée en les lavant dans des solutions d'acide fort. Ensuite, dans le cas de l'approche tomographique matricielle SEM et FIB-SEM, l'échantillon est imprégné dans une résine. L'étape d'enrobage dans la résine est précisément détaillée dans le chapitre 2. Concernant l'approche tomographique matricielle, l'échantillon est sectionné et collecté en série sur un ruban de Kapton en utilisant l'outil ATUMtome. Dans le cas de cette étude, nous avons réalisé une centaine de sections d'une épaisseur moyenne d'environ 90 nm. Le ruban de Kapton est ensuite recouvert d'une fine couche de Carbone de 5 nm (voir chapitre 2) pour améliorer la conduction des coupes. Dans le cas de l'approche tomographique FIB-SEM, la face de bloc de résine contenant l'échantillon est d'abord visualisée en SEM afin de sélectionner la région (voir les régions) (Figure 5-7,

région 2) qui présentent des structures de diatomées de étendues. Ensuite, des tranches fines de 10 nm sont réalisés par FIB.

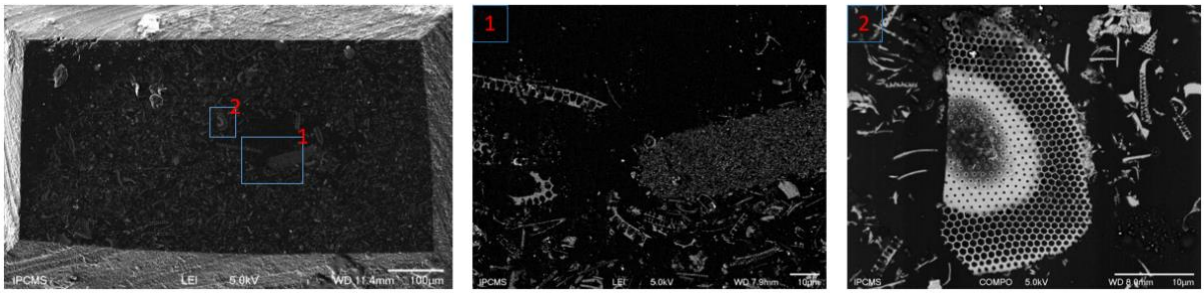

Figure 5-7 : Images SEM d'une face de bloc de résine contenant différents fragments de diatomée.

5.2.1 Ordre à longue distance : l'approche 3D des coupes sériées

À partir de la technique holotomographie 3D, A. Gibaud et al. ont étudié la structure d'un frustule à travers la reconstruction 3D d'une valve complète avec une taille de voxel de 40 nm^3. Cependant, cette étude n'a permis de fournir que certaines informations structurales telles que la distribution des rayons de foramen. Dans ce cadre, notre objectif est de fournir des informations plus détaillées concernant la disposition spatiale des valves à courte distance, entre voisins de premier ordre, et la variation spatiale de certains paramètres géométriques qui ne peuvent être déduits des observations 2D classiques. Parmi les paramètres géométriques extraits, on trouve la taille latérale et le volume de la chambre de l'aréole située entre la couche foramen et la couche cribrum. Ces paramètres peuvent varier à grande distance, comme c'est le cas pour la forme de la structure de la chambre d'areola qui varie d'un endroit à l'autre, même entre voisins, mais reste proche d'une forme hexagonale voire pentagonale, comme on peut l'observer sur l'image TEM de la Figure 5-5, avec le mur d'aréola observable par un hexagone de contraste noir.

Pour mieux étudier la microstructure générale des diatomées « coscinodiscus » de l'ordre à longue distance au sein de la structure poreuse, nous utilisons l'approche tomographique matricielle SEM. Cette dernière nous a permis de reconstruire dans un premier temps la morphologie 3D de plusieurs fragments de frustule à partir de deux piles d'images de coupes sériées 2D. Plus précisément, la première pile est constituée de 53 coupes sériées d'une épaisseur de 90 nm (Figure 5-8). La deuxième pile est constituée de 56 coupes sériées d'une épaisseur de 90 nm. À travers les volumes reconstruits, on peut observer que l'approche tomographique matricielle SEM offre un grand champ de vision et un volume supérieur à 10^4 μm^3, ce qui nous a permis de réaliser des études de l'ordre à longue distance sur plusieurs

fragments brisés de frustules de diatomées de tous genres mais aussi sur un même genre de diatomée de taille et d'orientation différentes (Figure 5-9).

Pour analyser l'ordre à longue distance des unités structurelles et la variation spatiale des

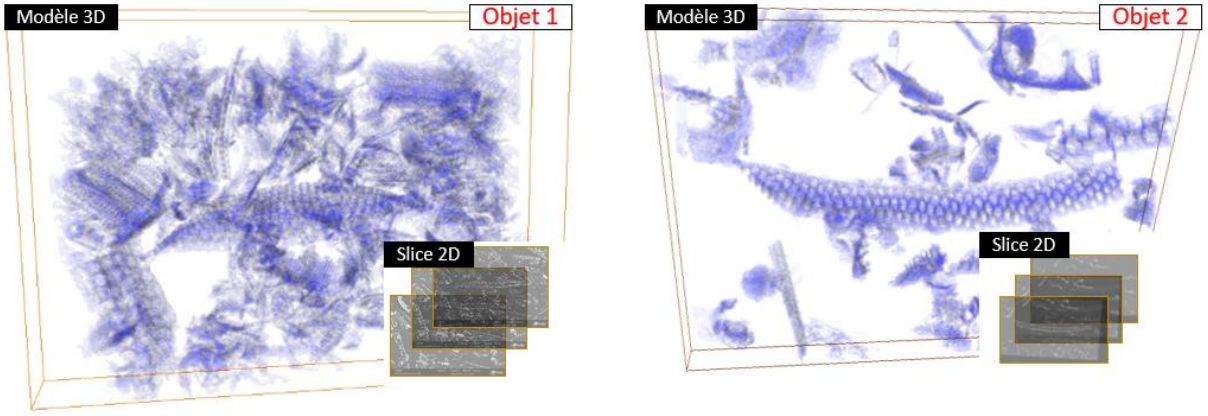

Figure 5-8 : Reconstruction 3D des structures poreuses de fragments de frustules de diatomées à partir des images 2D.

paramètres géométriques de la chambre de l'aréola, nous nous sommes intéressés à un des fragments de diatomées présents dans les deux volumes, ce fragment présente une longueur d'environ 32 µm et une épaisseur d'environ 3 µm (Figure 5-10). Les observations à partir des images 2D et du modèle 3D reconstruits ont permis d'extraire deux informations pertinentes. La première information concerne la disposition spatiale des unités structurelles, on observe que ces unités présentent un réseau qui se rapproche du prisme hexagonal, ces derniers sont répartis en arc de cercle. Ceci est en accord avec la forme macroscopique circulaire de la valve, caractérisée par des surfaces formant des lignes convexes. Cette information permet de vérifier ce qui est généralement observé au niveau des structures naturelles, c'est-à-dire que leur forme macroscopique provient de la disposition spatiale des unités structurelles microscopiques.

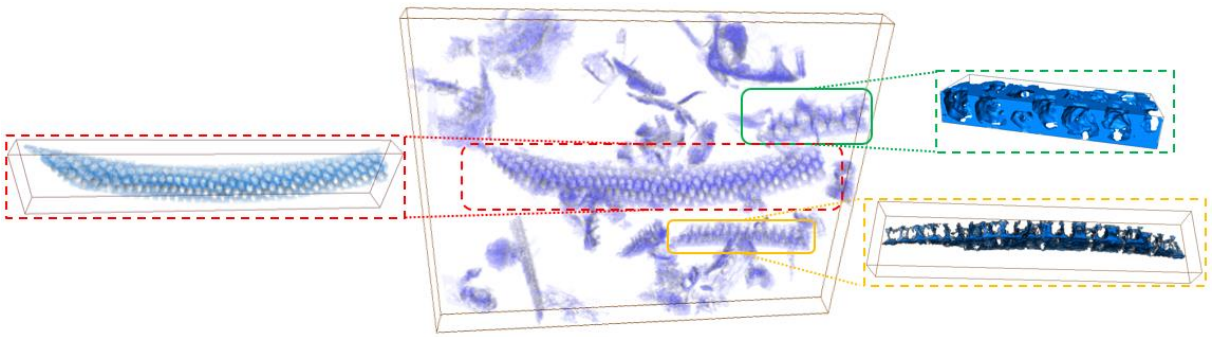

Figure 5-9 : Modélisation 3D de différents fragments de frustules de diatomées « coscinodiscus » orientés différemment.

La deuxième information obtenue se situe au niveau de la forme des chambres d'aréola et de l'organisation des hexagones. En effet, en observant l'image B de la Figure 5-11, il apparait que la forme 2D des chambres est circulaire. Cela laisse penser que la forme 3D des chambres est cylindrique. Cependant, en analysant les tranches transversales du volume reconstruit, on observe que la forme des chambres d'aréola est loin d'être cylindrique et varie d'un endroit à un autre entre le cribrum et le foramen. Plus précisément, elle présente une symétrie radiale dans le plan parallèle aux couches du foramen et du cribrum mais est caractérisée par une forme anisotrope le long de l'axe perpendiculaire, avec les plus petits diamètres près de la couche du cribrum qui augmente progressivement pour atteindre sa valeur maximale près de celle du foramen. Concernant l'organisation des hexagones, on observe une différence d'une région à une autre (Figure 5-10). Plus précisément, certaines régions présentent des formes de chambres d'areola hexagonales bien déterminées tandis que d'autres peuvent présenter une déformation menant à des chambres pentagonales à cinq côtés.

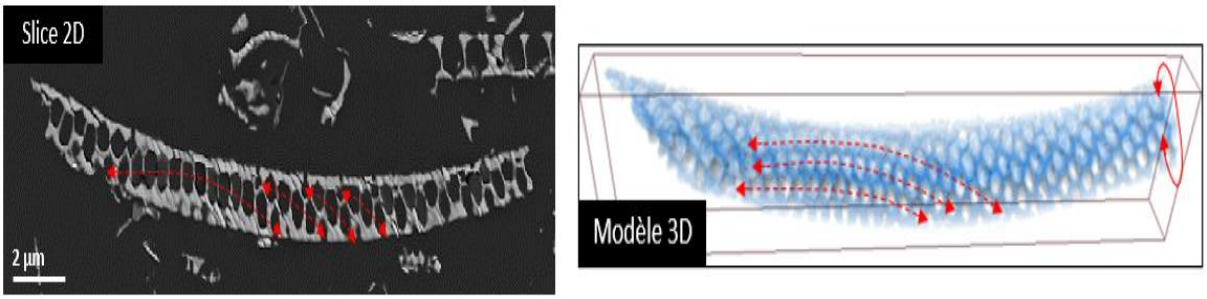

Figure 5-10 : Analyse 3D de la structure du « Coscinodiscus » par tomographie matricielle SEM. (À droite) Image SEM d'une coupe ultramince 2D d'un fragment de « Coscinodiscus » illustrant la disposition spatiale des unités structurelles avec des couches courbées (flèches rouges). (À gauche) Modèle 3D obtenu après segmentation de la reconstruction matricielle SEM illustrant plusieurs couches courbées.

Afin de mieux décrire la structure de manière quantitative, nous avons réalisé des statistiques de taille en calculant le diamètre moyen des chambres de l'areole ainsi que leur hauteur. Ces calculs sont réalisés sur plus de 200 chambres d'areola qui sont présentes principalement sur 3 fragments des deux volumes reconstruits (Figure 5-8). Concernant le diamètre moyen des chambres d'areola, on l'a calculée à partir de la mi-distance entre les couches du foramen et du cribrum. Pour la hauteur de la chambre d'areola, on l'a calculée à partir de la distance maximale entre les couches du foramen et du cribrum. La Figure 5-12 présente l'histogramme de la distribution de la taille des pores (hauteur). Concernant la hauteur de la chambre d'areéola, on observe que cette dernière est assez polydispersée et représente des valeurs variantes entre 0,7 µm et 1,8 µm. Statistiquement, la distribution des hauteurs des chambres est une répartition bimodale. Plus précisément, un premier pic « mineur » avec une

valeur d'environ 1,2 µm et d'un pic « majeur » avec une valeur d'environ 1,5 µm. Concernant le diamètre des pores que nous avons défini comme la mi-distance entre la couche cribrum et le foramen, il présente une valeur comprise entre 0,67 µm et 0,80 µm avec une valeur moyenne d'environ 0,72 µm. Ces estimations des valeurs restent toutefois mesurées à partir d'images ayant une résolution spatiale d'environ 45 nm. À partir des valeurs des hauteurs, on peut calculer la valeur du volume de la chambre de l'areola. En effet, le volume de la chambre de l'aréole varie en fonction du carré des diamètres moyens et, dans ce cas, la valeur des plus grandes chambres est le double de celle des plus petites.

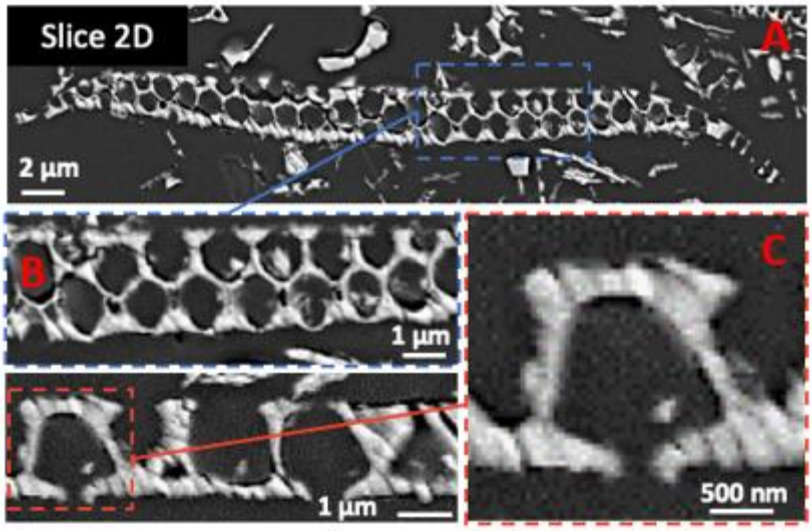

Figure 5-11 : Images SEM de coupes ultraminces 2D de la structure d'un « Coscinodiscus » illustrant la disposition spatiale et la forme des chambres d'aréola.

À travers les résultats obtenus de la distribution de taille de pores, on observe qu'il y a une hétérogénéité des paramètres géométriques des chambres de l'areola. Cependant, cette hétérogénéité n'induit pas de désordre significatif dans leur disposition spatiale, à longue distance, comme le démontre l'apparition d'un ordre élevé à longue distance visible sur les images 2D à grand champ de vision. Cela permet de mettre en évidence la capacité des organismes et des espèces naturelles de compenser les hétérogénéités locales dans la structure des spécimens inorganiques qu'ils forment, pour fournir des structures très bien ordonnées, avec un ordre à longue portée difficile à atteindre par les méthodes de synthèse artificielle.

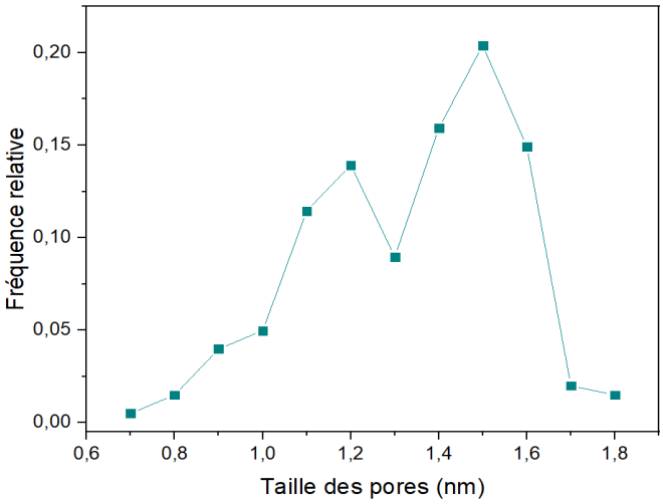

Figure 5-12 : Analyses quantitatives sur la distribution de tailles des pores.

5.2.2 Forme d'une unité structurale de base par tomographie FIB-SEM

Afin d'évaluer la structure interne 3D du réseau élémentaire ainsi que la morphologie des trois composants, nous utilisons la tomographie FIB-SEM « slice and view » qui permet d'obtenir des informations 3D plus avancées avec une résolution plus élevée par rapport à l'approche tomographique matricielle SEM. Deux volumes 3D sont obtenus à partir d'une pile d'images 2D (Figure 5-13). La première pile est composée de 1040 d'images avec une résolution de 10 nm, la deuxième pile est composée de 1161 d'images avec une résolution de 10 nm. À travers ces deux piles d'images, plusieurs fragments de frustules sont extraits et reconstruits.

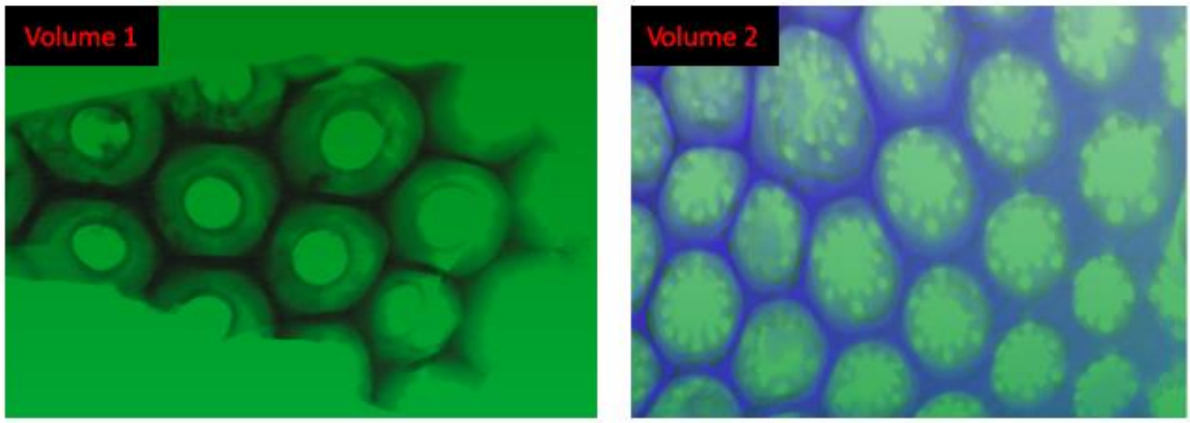

Figure 5-13 : Reconstruction 3D de deux volumes à partir d'une série d'images FIB-SEM.

À travers la visualisation des coupes transversales acquise par l'approche « Slice and View », nous obtenons différentes informations concernant la morphologie des diatomées « coscinodiscus ». Plus précisément, l'orientation perpendiculaire des images 2D par rapport aux couches du foramen et du cribrum permet d'avoir une vue frontale de la chambre d'aréola (Figure 5-14), et ainsi d'obtenir dans un premier temps une information détaillée sur la taille et la forme des différents composants. En se focalisant sur la couche interne et externe des diatomées « coscinodiscus » (couche foramen et cribrum), on observe qu'il existe une différence entre leurs paramètres géométriques, en termes de structures 2D, d'épaisseur moyenne et de porosité globale.

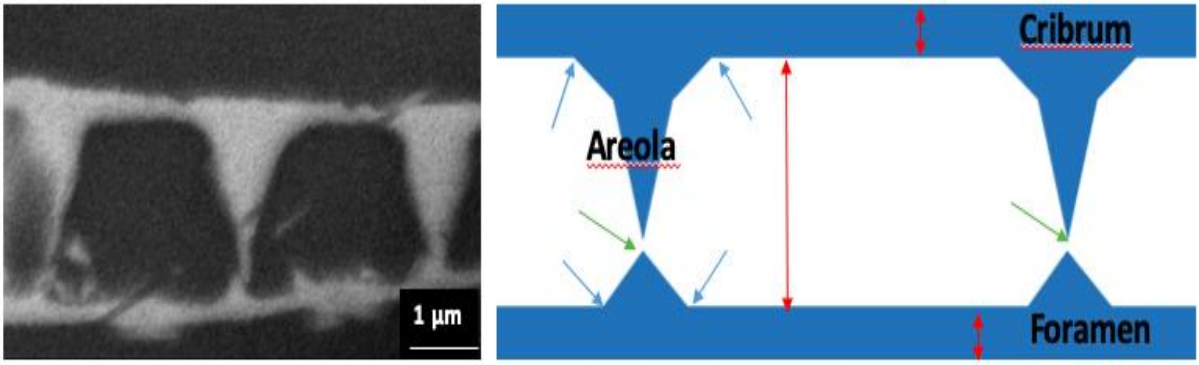

Figure 5-14 : (À gauche) Coupe transversale de la structure de la diatomée illustrant la couche cribrum dans la partie supérieure, la chambre d'aréola au milieu et la couche foramen dans la partie inférieure. (À droite) Représentation schématique de la structure de diatomée illustrant la forme de la chambre d'aérola. Les flèches rouges représentent la taille des trois composants. Les flèches bleues représentent les positions utilisées délimitant les composants et les flèches vertes indiquent la connectivité entre les chambres d'areola.

Plus précisément, pour décrire minutieusement chaque composant des diatomées « coscinodiscus », on définit tout d'abord les délimitations spatiales entre les composants des diatomées. Ces délimitations sont effectuées à partir des points d'inflexion sur la surface de silice qu'on représente par des flèches bleues (Figure 5-14). À travers l'analyse du volume reconstruit tranche par tranche, on peut extraire différentes informations morphologique et structurale. Concernant la couche foramen et d'un point de vue structurel, elle présente un réseau périodique de motif hexagonaux caractérisés par une forme irrégulière (Figure 5-15, Figure 5-16). Sur chaque motif se présente un pore circulaire avec une taille moyenne d'environ 1,2 µm. La structure 2D de la couche foramen ne change pas en profondeur, en fonction de la distance par rapport à la chambre de l'areola, avec une épaisseur d'environ 180 nm. La porosité globale de la couche foramen est d'environ 33 %. Ces valeurs sont en accord avec l'étude de Losic et al., qui ont rapporté une porosité de 35 ± 3 % et un diamètre des pores de foramen de 1,15 ± 0,13 µm. Gibaud et al. ont mesuré un diamètre moyen d'environ 1,26 µm, cette valeur

reste en accord avec les valeurs que nous avons mesurées. Concernant les bords des pores de foramen, ils sont surélevés d'environ 230 nm au-dessus du plan de surface de la couche foramen.

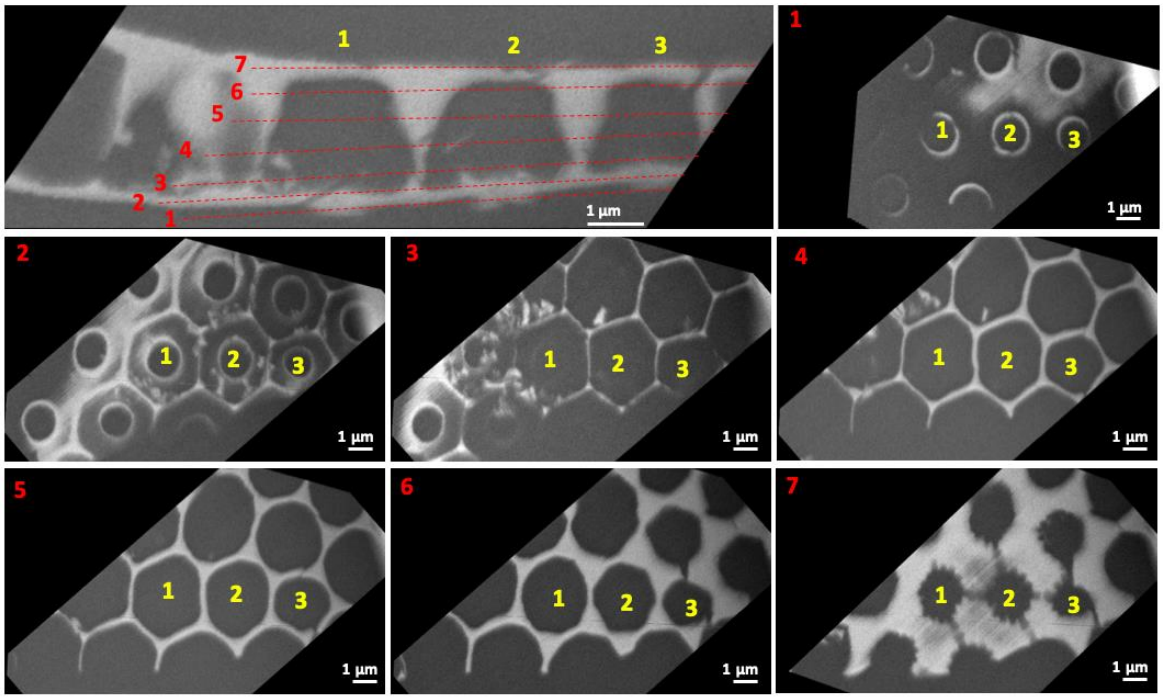

Figure 5-15 : Images SEM de tranches transversale et longitudinales à travers les composants des diatomées.

Concernant la couche cribrum et d'un point de vue structurel, elle présente dans le plan un arrangement 2D de macropores circulaires ayant un diamètre moyen de 185 nm. En absence de ces macropores, on obtient une cavité de diamètre d'environ 1,87 µm et une porosité d'environ 27 ± 4 %. Cette valeur est proche de la valeur trouvée par Losic et al. avec une porosité d'environ 25,2 ± 2,5 %. Ces valeurs de porosité restent légèrement inférieures à celle du foramen. En utilisant la méthode de délimitations géométriques (Figure 5-14), on trouve que l'épaisseur de la couche cribrum est d'environ 200 nm.

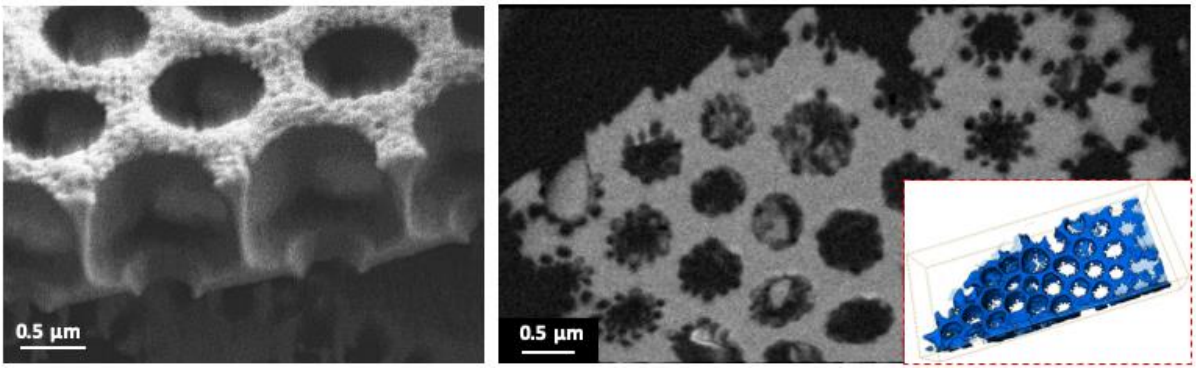

Figure 5-16 : (À gauche) Image SEM d'un fragment cassé illustrant les composants de la structure de la diatomée. (À droite) Image SEM d'une coupe longitudinale, parallèle aux couches du foramen et du

cribrum, à travers le volume reconstruit et représentation 3D du modèles reconstruit à partir d'une pile d'images SEM.

Concernant la chambre d'areola, il est difficile d'extraire des informations de la structure interne et de forme en utilisant uniquement des observations 2D. Pour ce faire, on procède à l'analyse 3D des chambres d'areola. Le premier paramètre mesuré est la porosité, ce dernier est calculé entre les parois de la chambre tout en supprimant d'abord les couches foramen et cribrum en utilisant la même approche de délimitation géométrique (Figure 5-14), ce qui a permis d'obtenir une valeur de porosité d'environ 78 ± 5 %. Ensuite, on s'est intéressé au calcul des dimensions des chambres d'areola. Concernant la hauteur de ces dernières, on trouve une valeur moyenne d'environ 2,5 µm. Cependant, l'épaisseur des parois de la chambre, change progressivement avec la distance aux couches du foramen et du cribrum. À travers l'analyse 2D et 3D de la chambre d'areola, on arrive à identifier sa forme exacte. En effet, il existe une différence apparente dans la structure interne de la diatomée aux interfaces entre les composants. Plus précisément, les zones de transition entre le foramen et l'areola sont constituées de grandes structures pyramidales possédant des vues triangulaires en coupe transversale, tandis qu'à l'interface entre l'areola et le cribrum, les zones de contact sont assez limitées et aucune zone intermédiaire claire ne peut être observée. Une forme grossièrement trapézoïdale peut donc être attribuée à la section transversale de la chambre d'areola, qui présente une symétrie radiale le long de l'axe vertical. Il est intéressant de noter que, comme observé dans la section précédente en visualisant les vues en coupe transversale obtenues par tomographie matricielle SEM, les chambres de l'areola sont légèrement différentes en ce qui concerne leurs tailles caractéristiques, mais dans ce cas, la résolution spatiale plus élevée dans la reconstruction nous permet de quantifier ces différences, entre les chambres de l'areola consécutives.

D'un point de vue topologique, on peut obtenir une information concernant la connexion entre deux unités structurelles voisines. En effet, on observe deux types de pores de connexions. Les premières connexions se situent au niveau de la couche de cribrum, il s'agit de connexions de petite taille qui relient deux pores centraux (Figure 5-17) tandis que les deuxièmes connexions se situent près des couches du foramen et relient les cavités des chambres de l'areola. Ces connexions possèdent une taille moyenne d'environ 140 nm. Dans la limite de nos connaissances, ce réseau de connexion est identifié pour la première fois grâce à l'analyse 3D du volume reconstruits tranche par tranche. Cette identification d'un tel réseau peut être utile à

l’utilisation des espèces de diatomées « coscinodiscus » dans différentes applications, tel que l’immobilisation de grandes structures moléculaires qui doivent être accessibles.

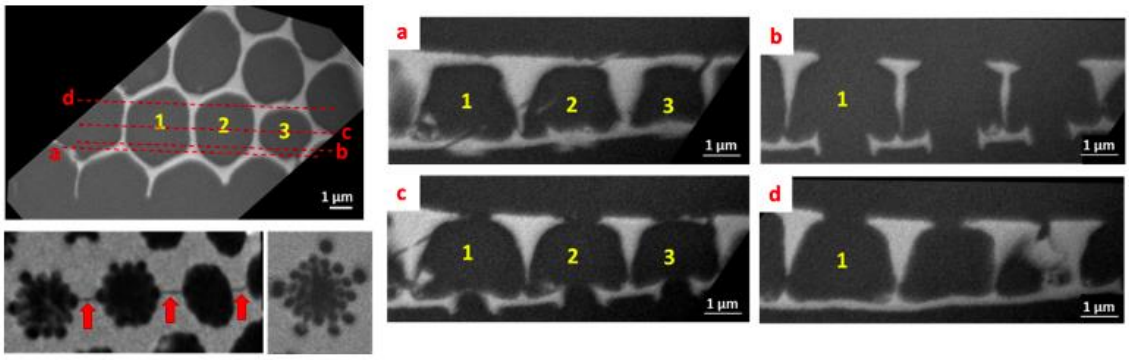

Figure 5-17 : Coupes longitudinales extraites à partir du volume FIB-SEM reconstruits au niveau du foramen (haut) et du cribrum (bas). Les connexions entre les pores centraux sont indiquées par des flèches rouges. À droite : coupes transversales extraites de la reconstruction à la position indiquée sur la coupe longitudinale en haut à gauche.

De manière générale, en combinant les porosités des trois composants, nous avons obtenu une porosité totale d'environ 62 % pour l'ensemble du spécimen.

5.2.3 Étude de la porosité dans la matrice par tomographie électronique

Malgré la diversité des études pour analyser la forme générale des trois composants des diatomées « coscinodiscus » ainsi que leur localisation relative à courte et longue distance en utilisant certaines techniques 2D ou 3D, aucune, à notre connaissance, n’a effectué une analyse 3D de la structure de la diatomée à l'échelle du nanomètre. Dans ce contexte, l'objectif général d'effectuer une analyse multi-échelle, notre objectif dans cette partie est de réaliser une étude 3D avec une résolution nanométrique sur les espèces de diatomées, cela a permis de déchiffrer la présence éventuelle d'une petite porosité présente sur les différents composants des diatomées coscinodiscus » qui n'avait jamais été observée (Figure 5-18) et qui peut être cruciale pour leur utilisation potentielle comme support dans la catalyse, par exemple.

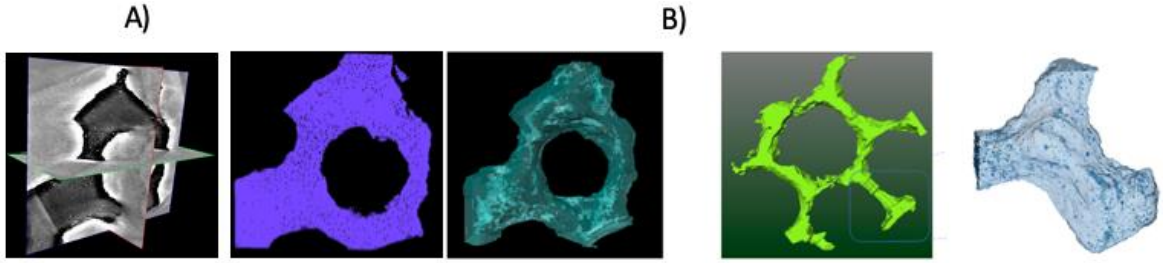

Figure 5-18 : Analyse par tomographie électronique de la structure de la diatomite au niveau du foramen et de la chambre d’areola (A) : Coupes transversales d'une reconstruction de la couche foramen montrant la présence d’une petite porosité sur la partie solide. (B) Modèles 3D d'une vue générale d’un fragment de la chambre d'areola et d’une vue plus approchée montrant la présence de petits pores.

Comme décrit dans le chapitre 2, l'échantillon sous forme de poudre de diatomée est dispersé dans de l'éthanol et soniqué pendant 5 minutes. Quelques gouttes de la suspension préparée sont ensuite déposées sur une membrane de carbone supportée par une grille de cuivre. L'échantillon est ensuite inséré et visualisé en TEM. Une fois le fragment de frustule de diatomées intéressant localisé, on réalise une série d'acquisition de l'échantillon à différents angles d'inclinaison. Dans le cas de cette étude, le spécimen est tilté dans une plage angulaire de ± 76 ° avec un incrément de 1,5 °, cela a permis d'obtenir un total de 100 images dans chaque série avec une taille d'images de 2048 * 2048 pixels. Sur la Figure 5-19, on présente les étapes d'une analyse tomographique pour un fragment choisi en utilisant une série d'inclinaisons acquises à différents angles d'inclinaison, en commençant par l'acquisition des images 2D, l'étape de reconstruction et la segmentation des données qui mène au modèle 3D du fragment. Ces étapes d'analyses tomographiques sont réalisées pour plusieurs fragments provenant de différentes parties de la structure, appartenant à des couches de foramen, d'aréole ou de cribrum. En fonction des conditions expérimentales utilisées pour l'acquisition des séries d'inclinaison et des caractéristiques de l'échantillon, la limite de résolution est d'environ 1 nm, ce qui signifie que les pores ayant une taille inférieure à 1 nm ne sont pas observables.

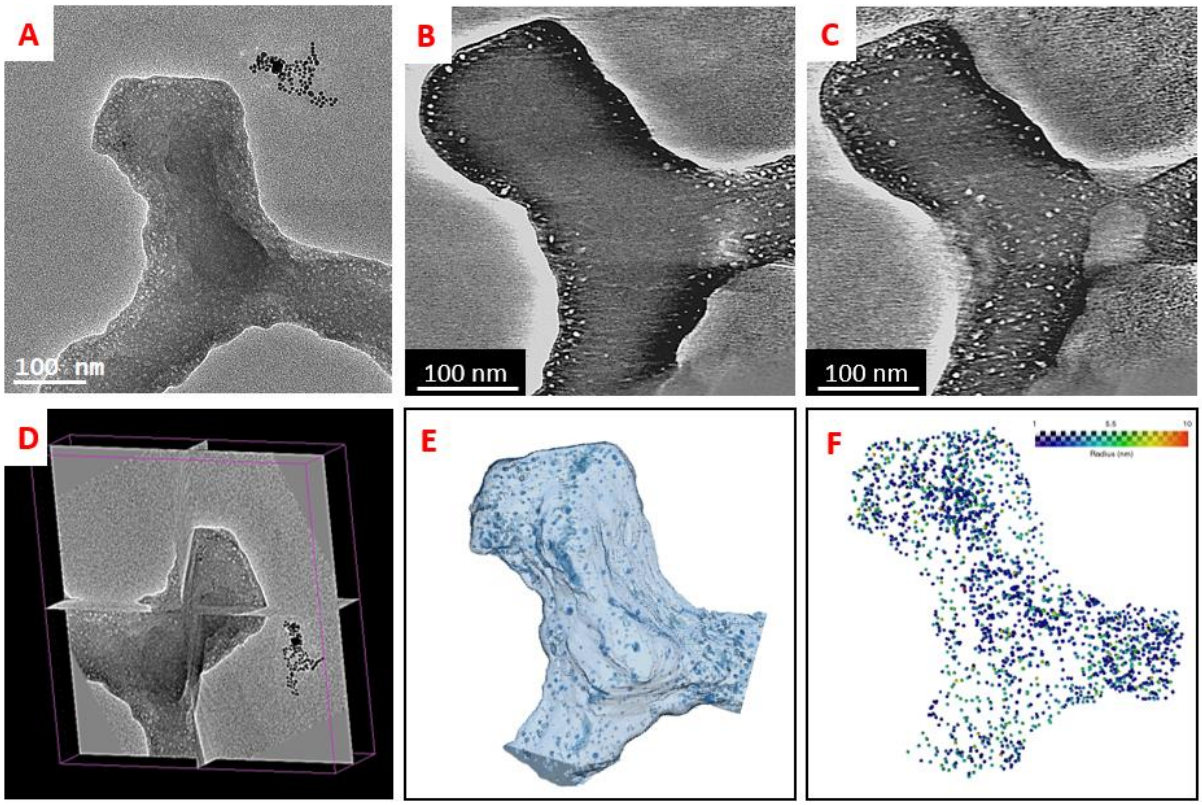

Figure 5-19 : Analyse par tomographie électronique de la structure d'un fragment de la chambre d'areola. A) Image 2D du fragment analysé à une inclinaison de 0°, provenant de la série d'inclinaisons. B), C) Tranches typiques extraites du volume reconstruit parallèlement aux couches du foramen et du cribrum. D) Tranches orthogonales traversant le centre de masse du fragment analysé. E) Modèle 3D

de la partie solide obtenu par segmentation des données et du sous-volume utilisé pour l'analyse de la porosité ; F) Modèle 3D des pores illustrant leur taille et leur localisation spatiale dans le grain.

À l'échelle nanométrique, la première analyse 3D se situe au niveau de la morphologie des composants des diatomées « coscinodiscus », on observe que les formes générales des trois composants sont en accord avec celles déduites précédemment en utilisant les autres approches tomographiques. À titre d'exemple, concernant la couche foramen, le réseau dans le plan correspond à un réseau hexagonal assez irrégulier. Sur chaque hexagone, un pore de forme grossièrement circulaire se trouve en son centre. Concernant les chambres d'aréole, la cavité principale est délimitée latéralement par des parois qui forment une structure proche de celle d'un hexagone parfait.

Cependant, en analysant tranche par tranche les différentes reconstructions 3D des composants « coscinodiscus », nous avons pu observer la présence d'un grand nombre de pores, qui sont présents dans la partie solide (Figure 5-18). Ces pores ont une taille moyenne inférieure à 10 nm, ils se manifestent dans les trois couches et semblent être répartis de manière homogène dans la partie solide. Cette observation très importante, nous a mené à réaliser une étude plus avancée au niveau de leurs morphologies et topologies, en collaboration avec le Prof. Pierre Levitz du laboratoire PHENIX de Paris. Plus précisément, en se focalisant sur différentes parties des fragments de frustules reconstruits, nous avons réalisé une segmentation minutieuse afin de quantifier de manière précise, la taille, la forme, la localisation ainsi que la connexion des pores de moyenne inférieur à 10 nm.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à déterminer la distribution de la taille des pores. Les mesures de cette dernière sont effectuées de manière à mettre en évidence les volumes individuels des pores sans tenir compte de leurs formes. Cela dit et en considérant que le nombre de pores présents dans le fragment analysé est d'environ 2000, on obtient une distribution de taille de pores telle que présentée sur la Figure 5-20. En utilisant la méthode de « séparation de pore », on obtient une taille moyenne de pores d'environ 4,8 ± 1 nm. En utilisant la longueur de corde, on obtient un premier moment d'environ 4,4 nm. Sur la Figure 5-20, on représente aussi la distribution de ces pores en fonction de leur volume, on observe que le nombre de pores ayant des volumes individuels compris entre 10 et 100 nm^3 est assez limité tandis que la plupart des pores ont des volumes autour de 100 et 1000 nm^3 ce qui correspond à une taille apparente, en considérant une forme sphérique en première approximation, comprise entre 4 et 10 nm.

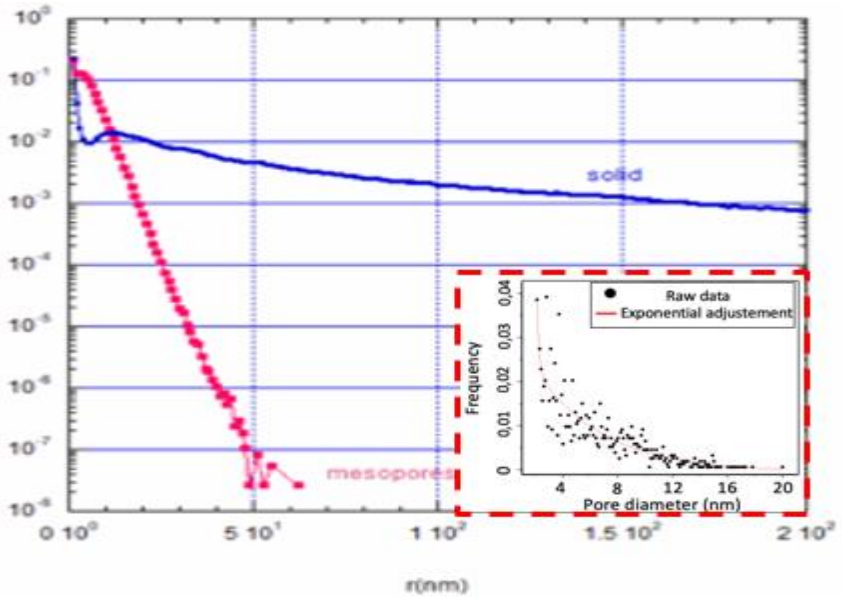

Figure 5-20 : Analyse quantitative de la porosité nanométrique dans le fragment utilisé en utilisant les méthodes séparation de pore et la longueur et corde pour les parties solides et poreuses.

On s'est intéressé ensuite à la forme générale des pores. Pour ce faire, deux approches géométriques sont utilisées. La première méthode consiste à calculer la sphéricité, ce qui permet de comparer la forme des pores avec celle d'une sphère parfaite. Afin de s'assurer que les pores ne sont pas connectés, nous passons par une étape de séparation d'objets.

La Figure 5-21 présente la sphéricité des pores allant de pores ayant une forme de cylindre allongées déformés à des pores proches d'une sphère parfaite, on observe que la plupart des pores se situent dans la gamme entre 0,85 et 0,95, ce qui signifie qu'ils s'approchent d'une forme sphérique, qui reste cependant imparfaite.

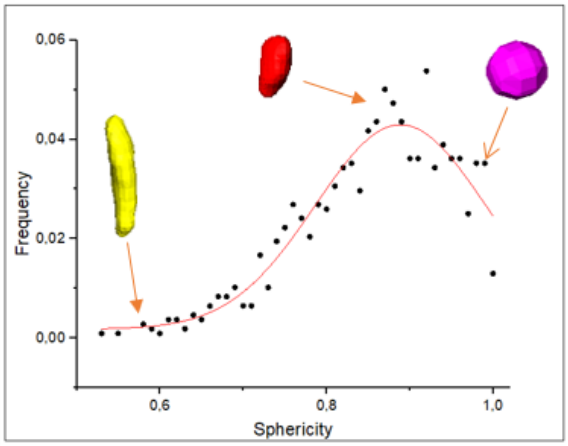

Figure 5-21 : Valeurs de sphéricité des pores ainsi que trois modèles 3D correspondant à des pores représentatifs.

La deuxième méthode utilisée est de représenter graphiquement les formes de base correspondant à la sphère, au cylindre et au disque sous forme de diagrammes situés aux positions des pores réels avec une orientation spatiale aléatoire. Nous pouvons observer que tous les disques polydispersés (en noir) ont des valeurs autour de 0,25, les cylindres polydispersés (en bleu) ont des valeurs allant de 0,25 et 0,3, tandis que pour les sphères polydispersées (en rouge) se situent vers une valeur d'environ 0,2 (Figure 5-22). En analysant les positions des valeurs correspondant à la date d'expérimentation (en vert), par rapport aux objets modèles, on peut généralement attribuer une forme globale entre une sphère et un cylindre à la plupart de nos pores, cela confirme ce qui a été trouvé lorsque nous avons calculé la sphéricité.

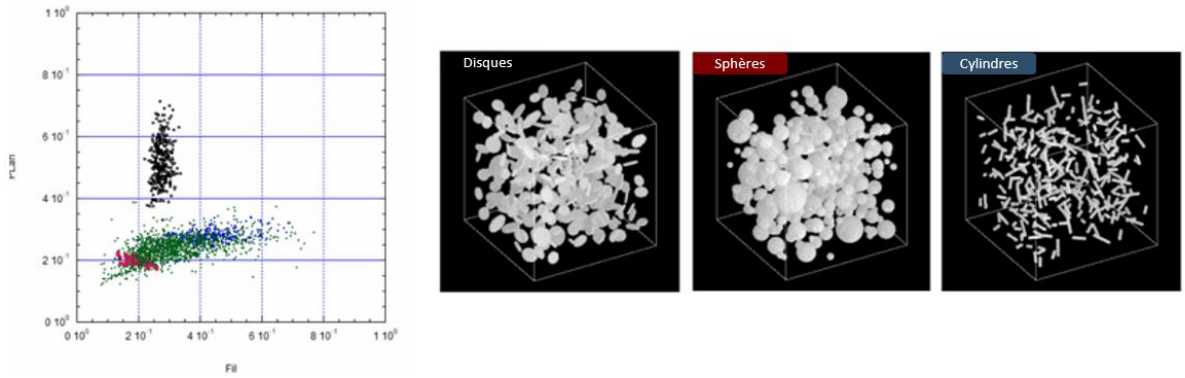

Figure 5-22 : Analyse quantitative de la forme des pores sur une courbe Fil-Plane ainsi que trois modèles 3D de forme (Disques, Sphères, Cylindres).

Pour mieux quantifier la mésoporosité des composants de diatomées, nous nous intéressons à prédire d'autres paramètres quantitatifs tels que le volume poreux, la surface spécifique. Deux méthodes sont utilisées pour extraire ces paramètres. La première consiste à utiliser le comptage de voxel appliqué directement sur les volumes reconstruits et segmentés, cela a permis d'obtenir une valeur de porosité très faible d'environ 1,5 % et une surface spécifique d'environ 18 $m^2.g^{-1}$. La deuxième méthode consiste à utiliser la longueur de corde. Il est à noter que, pour un échantillon statistiquement isotrope, ces fonctions de densité de probabilité sont stéréologiques. Dans notre cas, l'épaisseur des fragments analysés est inférieure à leur taille latérale et par conséquent, afin de contourner cette différence, ces paramètres ont été calculés dans des directions perpendiculaires à l'axe de l'épaisseur et du volume moyenné. Nous avons ainsi obtenu pour les premiers moments des longueurs de pore et de corde solide de 4,4 et 46 nm respectivement. À partir de ces valeurs, nous avons calculé le volume poreux qui vaut environ 8 % et la surface spécifique qui vaut environ 33 $m^2.g^{-1}$.

Comme on l’a vu précédemment, en ce qui concerne la forme des pores, il existe des pores allongés et qui présentent les tailles les plus grandes par rapport aux pores sphériques, dans ce cas, on observe que ces pores sont isolés et ne présentent aucune connexion entre eux. Dans le cas où ces pores sont constitués de deux (ou plus) de pores ayant une forme qui s’approche d’une forme sphérique, il est probable alors qu’il existe des connexions entre deux (ou plus) pores voisins.

5.3 Conclusion

L’étude bibliographique sur les diatomées a permis dans un premier temps de découvrir que ce type de matériau naturel constitue à lui seul une encyclopédie marine qui se présente sous diverses classes et formes tout en ayant des structures uniques. De plus, les diatomées présentent un large nombre d’espèces qui disposent d’une porosité hiérarchique naturelle. Cette diversité de taille de pores nous a poussé à utiliser des techniques d’observation très poussées pour décrypter la structure poreuse et les composants de fragments de frustule de diatomées. La combinaison de trois approches tomographiques différentes a permis d'obtenir un aperçu 3D complet et à plusieurs échelles de la structure interne et de la porosité hiérarchique des structures diatomiques du « coscinodiscus » sp. La tomographie « en réseau » basée sur l'imagerie séquentielle de sections ultraminces obtenues par ultramicrotomie a été utilisée ici pour la première fois en science des matériaux et a fourni des informations structurelles à longue distance ; à plus petite échelle, l'approche « slice and view » qui traite de l'utilisation d'un faisceau d'ions focalisé en microscopie électronique à balayage a permis d'obtenir des informations sans précédent sur les caractéristiques géométriques de toutes les couches présentes, foramen, aréole et cribrum, ainsi que d'estimer leurs contributions à la porosité globale de l'échantillon ; enfin, à l'échelle nanométrique, l'étude 3D par tomographie électronique a mis en évidence la présence d'une grande quantité de mésopores qui sont présents dans toutes les couches et ont une forme cylindrique allongée. D'un point de vue général, d'une part, une telle approche multi-échelle peut être transposée pour l'étude de tout système hiérarchique et, d'autre part, du point de vue matériel, notre découverte ouvre la voie à l'utilisation de ces structures de diatomées dans diverses applications.

Chapitre 6

Application de la microscopie électronique à l'étude d'un catalyseur supporté sur diatomées, pour l'oxydation catalytique du CO

6.1 Contexte et état-de-l'art

Les silices diatomées ou « diatomites » sont des matériaux naturels abondants composés principalement de silice et particulièrement intéressantes en raison de leur grande disponibilité dans la nature et de leur faible cout [261]-[262]. Comme mentionné dans le chapitre précèdent, elles sont caractérisées par une structure poreuse particulière, à caractère hiérarchisé, doublée d'une grande surface spécifique et avec aussi d'autres propriétés spécifiques telles qu'une forte résistance aux acides, une bonne stabilité thermique et une faible conductivité thermique, tout ceci les rendant potentiellement intéressantes en tant que, par exemple, support dans le domaine de la catalyse [261]-[263]-[264]. Dans ce cadre, différentes applications peuvent être trouvées dans la littérature dans lesquelles les diatomites ont été utilisées comme supports pour des nanoparticules métalliques de divers types, telles que le Pd, Fe, Ni, Au, etc. ; certains de ces systèmes ont montré d'excellentes performances pour certaines réactions, en particulier pour les réactions d'oxydation. Q. Li et *al.* [265]-[266]-[267] ont étudié un catalyseur à base de platine supporté sur diatomite avec des bonnes performances pour la catalyse de l'oxydation de benzène. S. Dehestaniathar et al. [268] ont utilisé une diatomite comme support pour des oxydes de cuivre et du titane pour la réaction catalytique d'oxydation de monoxyde de carbone et ont reporté une conversion de 100% à 220°C. La diatomite a été aussi utilisée comme support pour des particules de palladium pour la réaction de Suzuki et la réaction de Heck [266]. Enfin, en utilisant un catalyseur constitué de nanoparticules bimétalliques de Fe-Ni déposées sur diatomites appliqué à l'oxydation des hydrocarbures, Ezzatahma-di et al. ont démontré que la diatomite peut servir non seulement de support pour les nanoparticules mais aussi jouer un rôle dans la réaction par un effet de synergie avec la phase métallique [265].

Néanmoins, dans la littérature, aucune étude ne porte sur l'application de la diatomite en tant que support de particules de platine pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. À ce sujet, le fait que la diatomite naturelle présente souvent de faibles concentrations d'oxyde de fer pourrait être un atout considérable pour stabiliser les particules de platine, mais aussi pour améliorer leurs performances catalytiques, en particulier une réduction de la température de la réaction optimale, suite à un effet de synergie.

Dans ce chapitre, nous présenterons une étude originale, en utilisant plusieurs techniques avancées de microscopie électronique, d'un nouveau catalyseur à base de nanoparticules de platine (Pt) supportées sur les structures de silice diatomée caractérisées dans le chapitre précédent. Ce catalyseur a été utilisé pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone. La première partie est dédiée à l'étude approfondie de la microstructure du catalyseur en utilisant une combinaison des techniques de microscopie électronique, plus particulièrement l'imagerie STEM à haute résolution, la spectroscopie EDS et la tomographie électronique. Dans la deuxième partie, l'évolution du catalyseur a été étudiée dans des conditions représentatives de la réaction d'oxydation (pression atmosphérique du CO et température jusqu'à 400°C) par microscopie *in situ* / *opérando* couplée à la spectrométrie de masse et complétée par des études de tomographie électronique. La dernière partie du chapitre est consacrée à l'étude du comportement de ce système à très haute température, jusqu'à 1000°C, également par microscopie électronique *in situ*.

6.2 Synthèse du catalyseur Pt/Diatomée

L'échantillon a été traité comme suit : 5 g de diatomite brute ont été ajoutés à une solution de 300 ml d'acide nitrique à 31% en masse et le mélange a été laissé au repos pendant environ 17 heures. La solution de diatomite sédimentée a ensuite été centrifugée et lavée à un pH neutre. 40 mL d'eau distillée sont ajoutés au dépôt solide et on laisse la solution décanter pendant 13 minutes. La phase surnageante est ensuite rejetée. 40 ml d'eau distillée sont à nouveau ajoutés à la partie décantée, le mélange subit une seconde décantation pendant 1 minute. La partie liquide constitue la phase intéressante, elle est séparée et séchée à 100 ° C. Pour obtenir le catalyseur, l'échantillon a été préparé à partir du précurseur de Pt(acac) dans l'hexane, suivie par une étape de réduction.

6.3 Propriétés microstructurales du catalyseur Pt/diatomée

6.3.1 Taille et structure cristalline des particules

La Figure 6-1 illustre des images STEM (DF et BF) du catalyseur Pt/diatomée synthétisé selon le protocole détaillé précédemment. Ces images montrent que la microstructure de la diatomée est globalement conservée, après le dépôt des nanoparticules de platine, et présente toujours les trois couches caractéristiques, le foramen, le cribrum et les murs d'aréola (Figure 6-1 A). Néanmoins, dans certains cas, on observe que la couche de cribrum se détache par endroits de la couche d'aréola et s'enroule sur elle-même mais tout en conservant sa localisation à l'intérieur de la chambre (Figure 6-1 B).

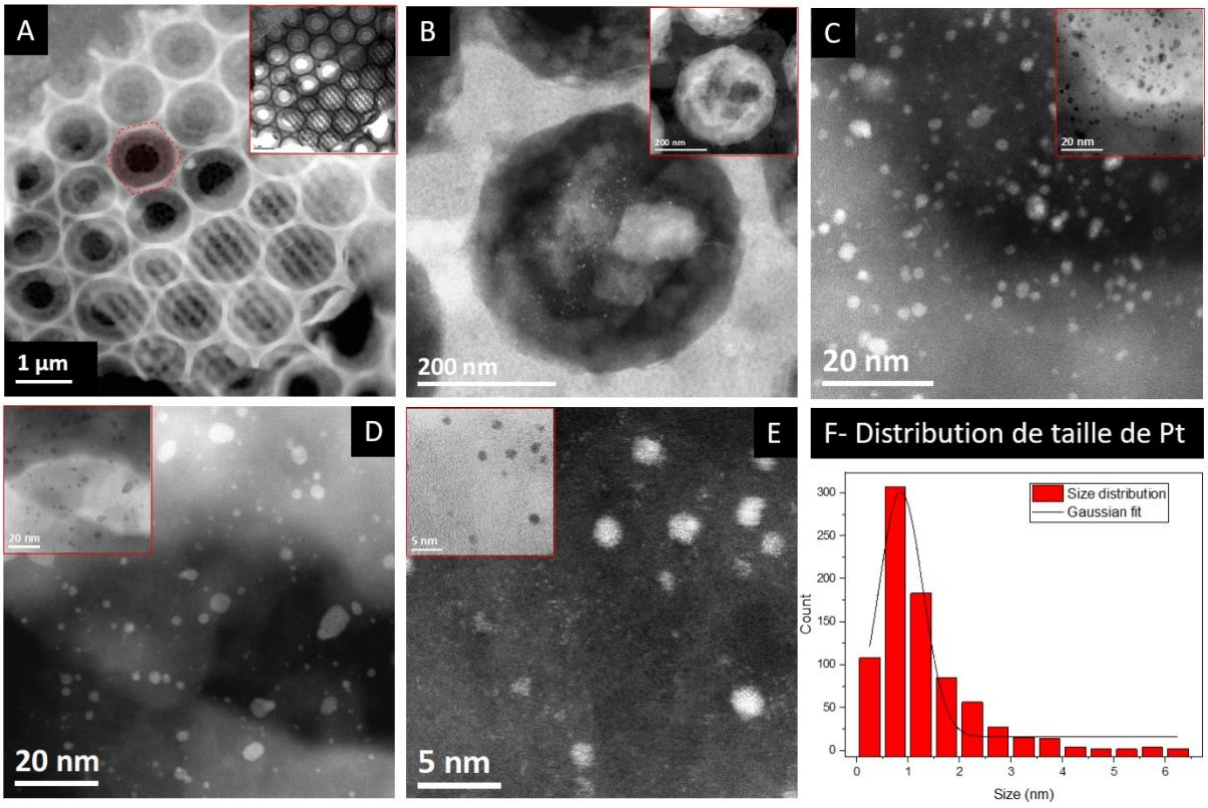

Figure 6-1 : A-E) Images STEM en champ sombre (HAADF) (avec en insert les images en champ clair correspondantes) à différentes échelles, du catalyseur Pt/diatomée. F) Distribution en taille des nanoparticules de platine.

Les (Figure 6-1 C-E) présentent des images STEM à haute résolution montrant des zones typiques dans lesquelles des nanoparticules de platines déposées sur la silice diatomée sont visibles. Les nanoparticules ont une structure cristallisée et des tailles relativement homogènes, inférieures à 5 nm pour la grande majorité et autour de 1 nm pour une grande partie. Dans ce dernier cas, elles sont présentes sous forme des clusters (~ 0,5 nm) et même d'atomes

isolés (Figure 6-1 E). La (Figure 6-1 F) montre la distribution en taille déterminée en mesurant environ 800 particules. La taille moyenne ainsi obtenue est de 1 ± 0,9 nm.

La Figure 6-2 présente quelques images STEM à résolution atomique du même échantillon dans lesquelles les plans atomiques sont visibles sur quelques particules de Pt. Elles montrent que les particules sont bien cristallisées ; du point de vue quantitatif, les distances mesurées, 0,23 nm et 0,19 nm, correspondent parfaitement aux distances cristallographiques entre les plans (111) et (200) de la phase métallique de Pt (Fichier JCPDS n°03-065-2868).

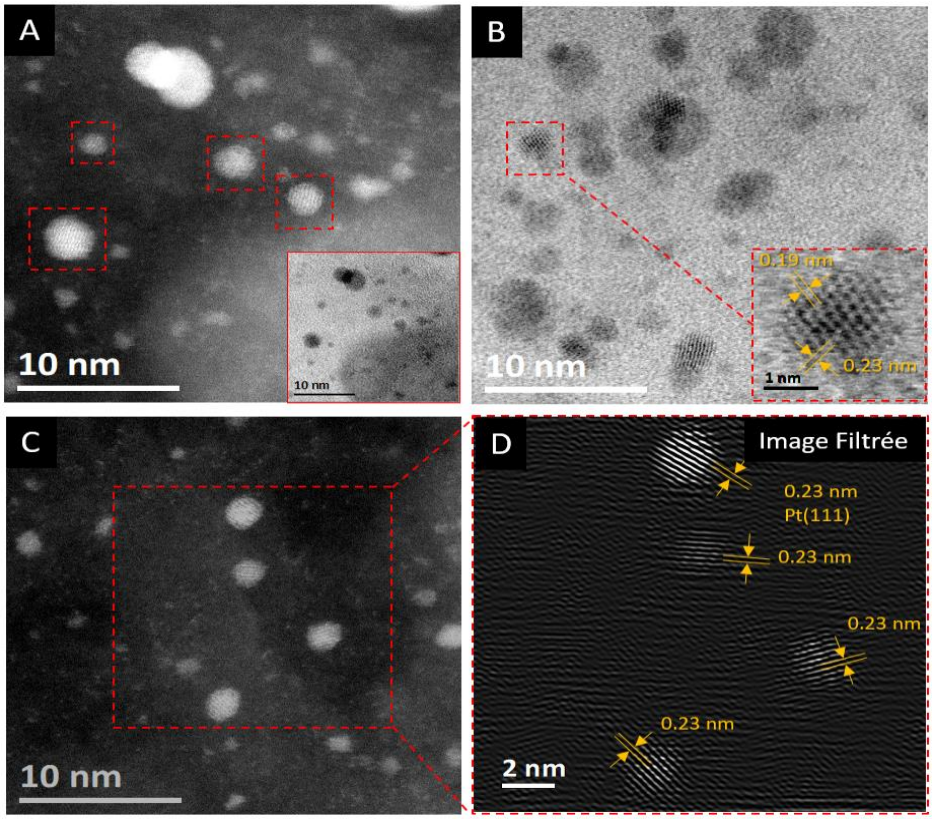

Figure 6-2 : A) Image typique STEM-HAADF à haute résolution (avec l'image en champ clair STEM-BF correspondante en insert) du catalyseur Pt/diatomée illustrant les plans atomiques à l'intérieur des particules (carrés rouges). B) Image STEM champ clair à très haute résolution, avec en insert un zoom sur la zone délimitée par le carré rouge qui montre que la particule analysée est parfaitement monocristalline. C), D) Images STEM en champ sombre expérimentales et filtrées (de la zone encadrée) ayant servi à la détermination des distances hkl entre les plans atomiques des nanoparticules de platine.

6.3.2 Localisation et distribution spatiale des nanoparticules de platine

En ce qui concerne la distribution des particules sur le support, une simple analyse visuelle des images obtenues révèle qu'elles sont souvent localisées au niveau des couches de

cribrum et de foramen et que très peu de particules se trouvent aux alentours des murs d'areola (Figure 6-3).

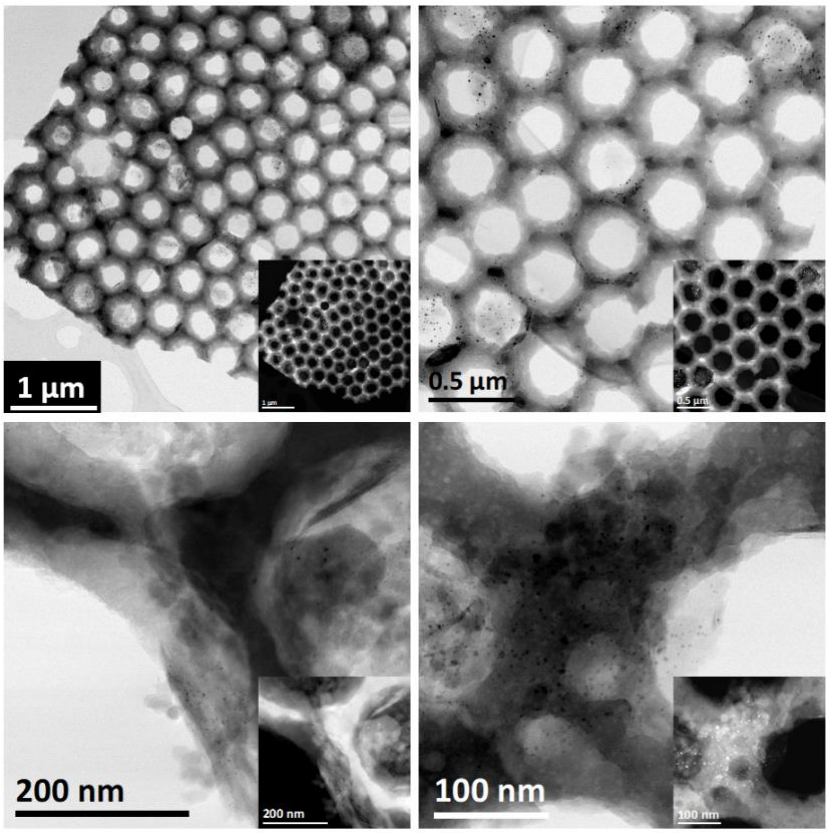

Figure 6-3 : Images STEM en champ claire (avec en insert l'image STEM en champ sombre annulaire correspondante) illustrant la localisation préférentielle des nanoparticules de Pt au niveau des couches de cribrum et de foramen.

Pour confirmer cette observation, un grain typique du catalyseur Pt/diatomée a été étudié par tomographie électronique qui permet de remonter à la position 3D des particules de platine par rapport à la surface du support. La Figure 6-4 montre les principaux résultats de cette étude qui devrait permettre de déterminer, à la fois, les positions des particules et la structure poreuse du support, afin de pouvoir résoudre une éventuelle localisation préférentielle par rapport à la porosité hiérarchisée. Les images ont été donc acquises à un grandissement moyen, ce qui fait qu'uniquement les particules de plus grande taille sont visibles dans les reconstructions. Les coupes extraites du volume reconstruit et le modèle 3D correspondant confirment bien que la plupart des particules sont localisées dans les couches de cribrum et de foramen, à l'exception de quelques-unes qui se trouvent au niveau des murs d'aréola. Les coupes révèlent également la porosité du support, dans ses moindres détails ; une partie dédiée spécifiquement à l'analyse de la porosité sera présentée plus loin.

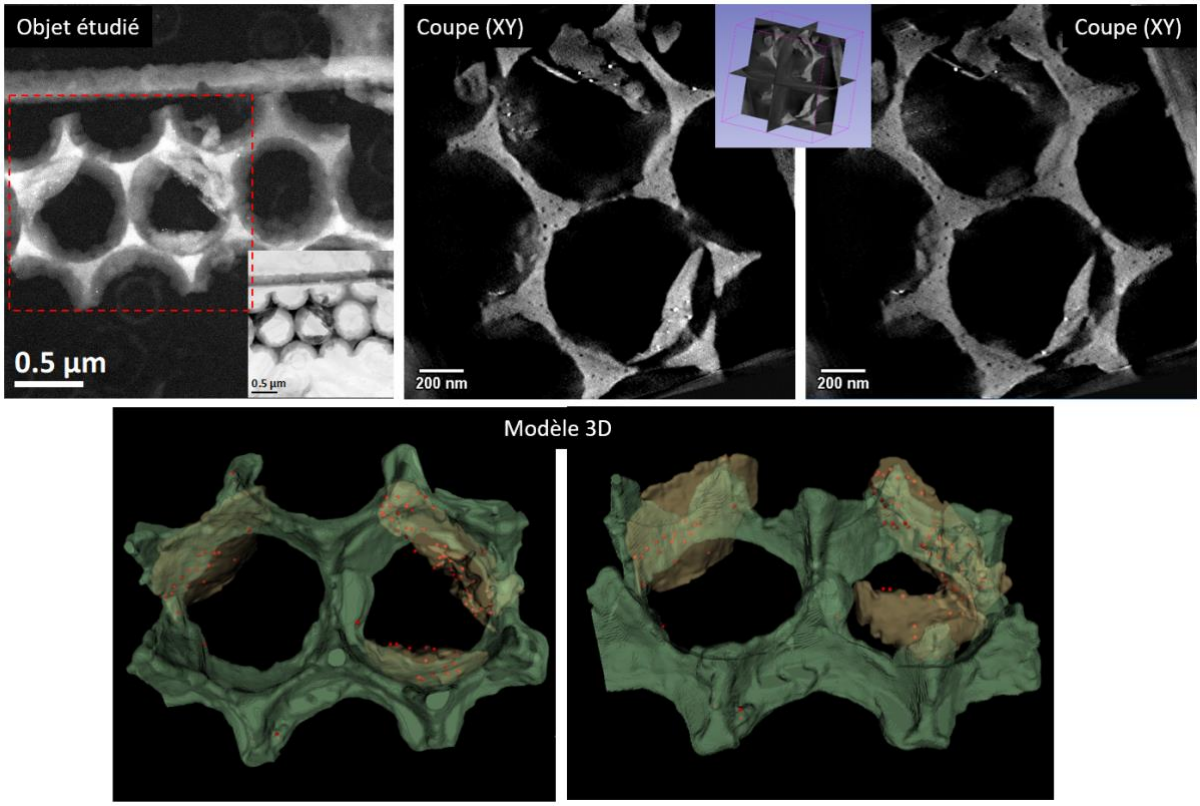

Figure 6-4 : En haut : l'image STEM-HAADF (avec l'image STEM-BF en insert) de la zone choisie pour l'étude par tomographie STEM et quelques coupes typiques extraites au niveau du mur d'aréola du volume obtenu qui illustrent les positions des nanoparticules au niveau des couches de cribrum et de foramen, ainsi que la structure très poreuse de la couche d'aréola. En bas : le modèle 3D obtenu par segmentation à partir du volume reconstruit de la zone étudiée, avec les particules en rouge.

Dans le but de comprendre l'origine de la localisation préférentielle, mentionnée plus haut, des particules dans la structure diatomée, nous avons analysé par spectroscopie EDS plusieurs zones de l'échantillon caractérisées par une densité relativement importante des particules. La Figure 6-5 présente une image STEM de l'une des zones analysées, la cartographie EDS correspondante pour les différents éléments chimiques présents et le spectre EDS associé. Leur analyse comparative montre clairement la présence du Si et de l'O provenant de la silice, le Pt mais aussi deux autres éléments qui sont le Fe et l'Al. Dans la littérature, plusieurs études évoquent le bénéfice qui pourrait apporter la présence du fer, sous forme d'oxyde, dans les structures de silice diatomée naturelle lorsqu'elles sont utilisées comme support catalytique. En effet, pour les silices synthétiques, des oxydes de fer ou de cuivre sont souvent utilisés pour fonctionnaliser la silice et servir comme « sites d'ancrage » pour les nanoparticules de la phase active. En plus, pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone, il a été reporté que les particules de Pt ou d'Au ne peuvent être actives à basse température que dans le cas d'une très bonne interaction avec le support, ce qui nécessite apparemment la présence d'un deuxième métal [269-270-271-272]. Dans ce contexte, l'utilisation de

la silice diatomée pourrait être particulièrement intéressante en raison de la présence naturelle du fer comme deuxième métal réductible qui, en théorie, devrait contribuer à augmenter les performances catalytiques des particules de Pt pour l'oxydation du CO.

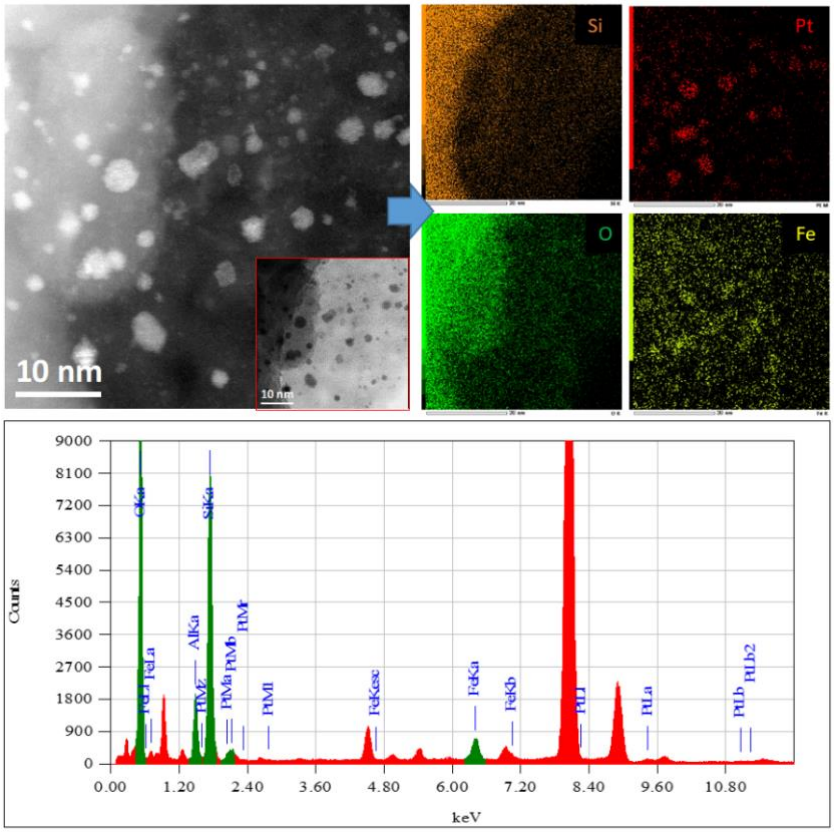

Figure 6-5 : A) Image STEM-HAADF (avec l'image STEM-BF correspondante en insert) d'une zone typique de l'échantillon Pt/diatomée, dans une région particulièrement dense en NPs de platine. B) Cartographies chimiques des éléments Si, Pt, O et Fe obtenues par spectroscopie EDS sur la zone choisie. C) Spectre EDS total de la zone.

La Figure 6-6 illustre l'analyse EDS d'une zone typique de l'échantillon particulièrement dense en platine, localisée au niveau des couches de cribrum et foramen, et aussi d'autres zones situées plutôt au niveau des murs d'areola dans lesquelles le platine ne semble pas être présent. Les pourcentages atomiques et massiques des différents éléments présents sur les quatre zones analysées sont présents dans le Tableau 12.

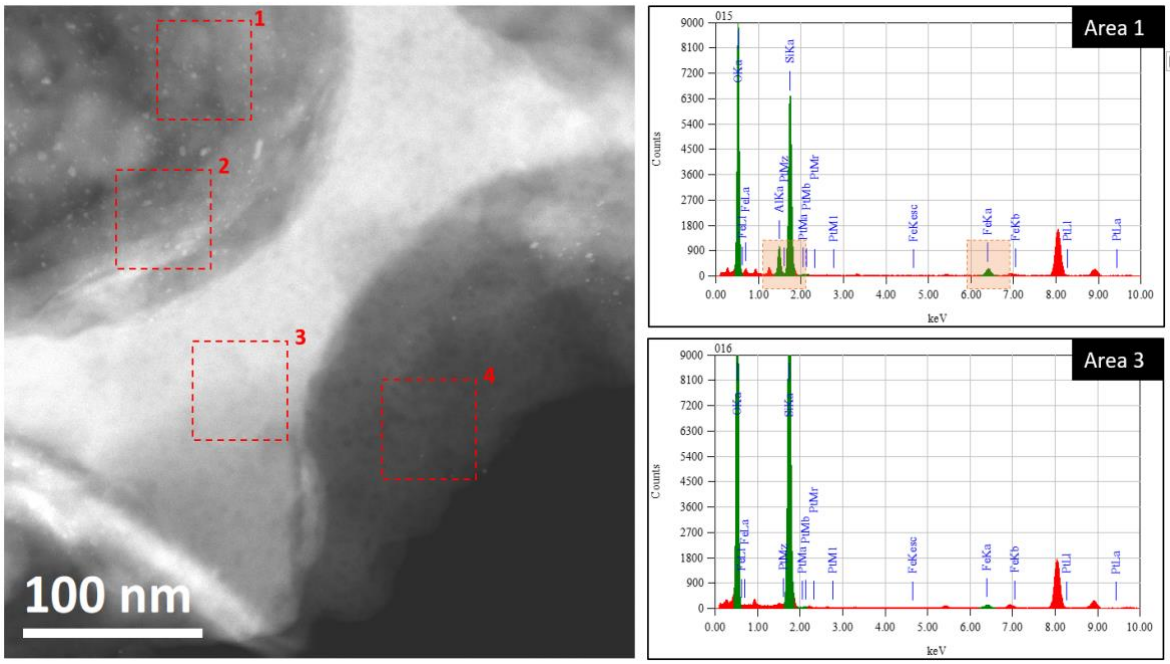

Figure 6-6 : Gauche : Image STEM-HAADF d'une région représentative de l'échantillon Pt/diatomée montrant 4 types de zone qui choisies pour l'analyse par spectroscopie EDS. Droite : Spectres EDS enregistrés sur la zone 1 (localisée au niveau des couches cribrum et/ou foramen), particulièrement riche en platine, et sur la zone 3 (correspondant aux murs d'aréola) sur laquelle le platine semble absent.

Tableau 12 : Pourcentages massiques et atomiques, obtenus par spectroscopie EDS, des différents éléments chimiques présents sur les zones 1, 2, 3 et 4 illustrées dans l'image de la Figure 6-6.

Élément	(KeV)	% atomique				% massique			
		1	2	3	4	1	2	3	4
Si	1,74	65,30	65,19	62,15	63,72	67,26	66,19	73,44	73,49
Al	1,49	7,64	7,81	-	0,89	7,56	7,62	-	0,98
Fe	6,4	2,04	1,96	0.64	1,39	4,17	3,95	1,51	3,18
Pt	2,48	0,96	1,20	-	-	6,89	8,45	-	-
O	0,53	24,07	23,85	37,21	34,01	14,12	13,79	25,05	22,35

On remarque clairement que les couches denses en platine, avec beaucoup de nanoparticules, sont caractérisées également par la présence du Fe et de l'Al ; en effet, les zones 1 et 2 présentent des teneurs en fer et en aluminium bien plus importantes que les zones 3 et 4. Ainsi, la localisation préférentielle du Pt sur les couches de cribrum et de foramen apparaît résulter du fait que ces couches sont plus riches en fer et/ou en aluminium que les murs d'Aréola. Ces résultats sont en bon accord avec ceux reportés dans la littérature et démontrent, une fois de plus, que les précurseurs organométalliques, de Pt dans notre cas, n'ont pas d'affinité particulière pour s'attacher à une surface de silice pure, sans fonctionnalisation [273,274].

Afin d'étudier l'éventuelle cristallisation de surface de la silice diatomée au niveau des zones riches en Pt (situées sur les couches de cribrum et foramen), ces zones ont été spécifiquement étudiées par imagerie à haute résolution et comparées à des zones sans Pt (au niveau de la couche d'aréola).

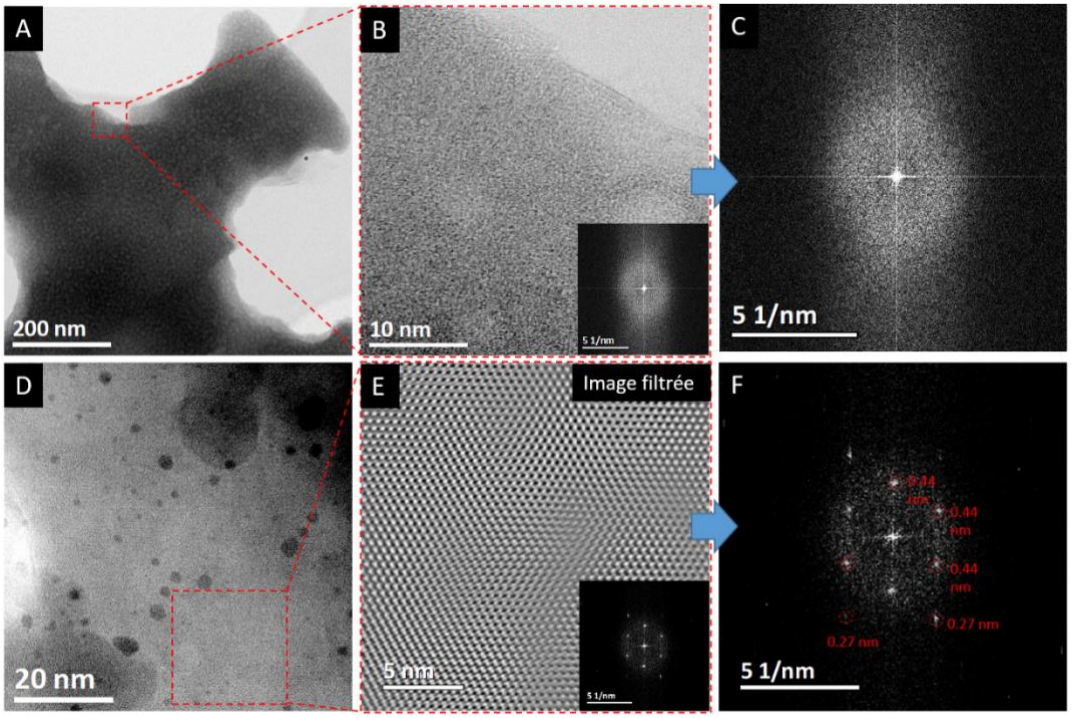

Figure 6-7 : Images STEM-BF des différentes zones de la silice diatomée : (A) au niveau de la couche d'areola et (D) au niveau des couches de cribrum et/ou de foramen. B) et E) : images à haute résolution des zones schématisées en A) et D). C) et F) : transformées de Fourier des images à haute résolution présentées en B), E).

La Figure 6-7 illustre les deux zones typiques de la silice diatomée : (1) la première choisie au niveau des murs d'aréola (A et B) qui dénote un caractère amorphe (voir le cliché FFT en C), en accord avec ce qui est reporté dans la littérature pour la plupart des silices diatomée naturelles [275]; (2) une zone cristallisée localisée au niveau des couches de cribrum et/ou foramen (D et E). À partir du cliché FFT d'une image filtrée de cette dernière (F), on peut remonter à des distances cristallographiques de 0,44 et 0,27 nm qui peuvent correspondre aux plans (020) et (122) de la structure orthorhombique de l'oxyde de fer Fe_2O_3 (Fichier JCPDS n°04-009-7935). Ces distances peuvent être également associées aux plans (111) et (133) d'une silice cristalline (Fichier JCPDS n°00-046-0570) parfois présente en faible quantité dans les silices diatomées [276]. Dans notre cas, le fait que cette cristallisation est souvent observée dans les zones riches en fer (en accord avec l'EDS), nous l'associons plutôt à la présence du Fe_2O_3. Ceci est aussi en accord avec les analyses EDS réalisées sur quelques zones riches en fer sur

lesquels l'apparition de quelques particules clairement distinctes, sous l'effet d'une irradiation prolongée au faisceau d'électrons, a été mise en évidence (Figure 6-5).

6.4 Étude operando du catalyseur Pt/diatomée lors de la réaction d'oxydation du CO

6.4.1 Couplage expérimental de la microscopie électronique in situ avec la spectrométrie de masse

Afin de suivre l'évolution structurale des catalyseurs par microscopie in situ durant la réaction catalytique proprement dite, sous gaz et en température, nous avons utilisé une cellule environnementale fermée (« Atmosphere 200 » de la société Protochips) dont le schéma est présenté dans la Figure 6-8. Située à l'extrémité d'un porte objet de microscopie électronique, elle est constituée de deux « puces » de SiN transparentes aux électrons, l'une d'entre elles étant en contact avec une plaque de SiC ; l'espace confiné entre les deux membranes est utilisé comme un micro-réacteur (Figure 6-8 B). La cellule est équipée des deux contacts d'Au déposés sur la plaque de SiC, l'ensemble permettant d'augmenter la température au niveau de l'objet d'étude, de manière parfaitement contrôlée. Le porte objet est connecté à un système d'insertion de gaz, incluant des réservoirs et un mélangeur. L'ensemble est piloté par un programme permettant de gérer tous les paramètres caractéristiques de l'environnement de l'objet, à savoir la pression des gaz, le flux, la température et la rampe de chauffage.

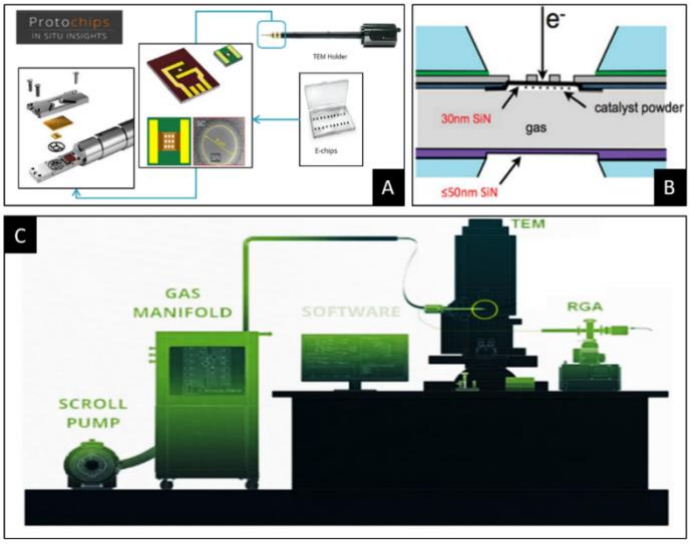

Figure 6-8 : A) Schéma du porte-objet TEM et de la cellule environnementale. B) Vue transverse de la cellule correspondant au microréacteur. C) Configuration expérimentale du couplage de la cellule environnementale avec l'analyseur de gaz résiduel.

Un analyseur de gaz résiduel par spectrométrie de masse est connecté à la sortie de la cellule environnementale pour quantifier les différents gaz correspondant aux réactifs et aux produits de réaction. Le schéma du couplage expérimental de la cellule environnementale avec l'analyseur des gaz est présenté dans la Figure 6-8 C. Cette configuration permet de corréler de manière directe les modifications structurales des grains de l'échantillon suivi in-situ par microscopie, dans des conditions représentatives de la réaction d'intérêt, à l'évolution de la composition en gaz de l'environnement autour de l'échantillon.

L'étape de préparation de l'échantillon pour les observations *in situ* consiste à le disperser dans un solvant, souvent l'éthanol, et ensuite à déposer une micro-goutte (1µl) de la suspension obtenue sur la membrane sur laquelle se trouvent les parties transparentes de SiN. La difficulté est que ces parties ont des dimensions faibles par rapport à une grille TEM classique (il s'agit de 6 « trous » de 10 µm de diamètre, par rapport à la surface de 3 mm de diamètre d'une grille classique). Il est donc extrêmement difficile de contrôler et d'optimiser le dépôt dans ces zones, au niveau desquelles la membrane de SiN est très fragile et risque de se casser lors du dépôt.

En ce qui concerne la réaction catalytique choisie pour tester ce matériau, notamment l'oxydation du CO, nous nous sommes inspirés de la littérature et de quelques études préliminaires réalisées *ex situ.* Les conditions expérimentales que nous avons utilisées sont les suivantes : (1) une première étape de calcination à 300°C, en utilisant une rampe de chauffage de 10°C.min^{-1}, pendant 3 heures sous pression atmosphérique d'air afin de totalement décomposer les résidus de précurseurs et les éventuelles autres matières organiques restant dans l'échantillon ; (2) un test catalytique d'oxydation de CO entre 25°C et 400°C sous pression atmosphérique en utilisant un mélange de 10% CO, 20% O_2 et 70% Ar. Le flux de gaz a été fixé à un débit de 0,1 sccm (0,1 ml.min^{-1}).

6.4.2 Étude operando du catalyseur Pt/diatomé en utilisant le couplage TEM in situ - RGA

La Figure 6-9 présente l'évolution de la pression partielle des fragments ioniques détectés par spectrométrie de masse provenant des différentes molécules de gaz présentes dans la chambre de réaction lors du test catalytique d'oxydation du CO. Le Tableau 13 schématise les différentes molécules et fragments ioniques issues de leur ionisation qui peuvent être détectés par spectrométrie de masse.

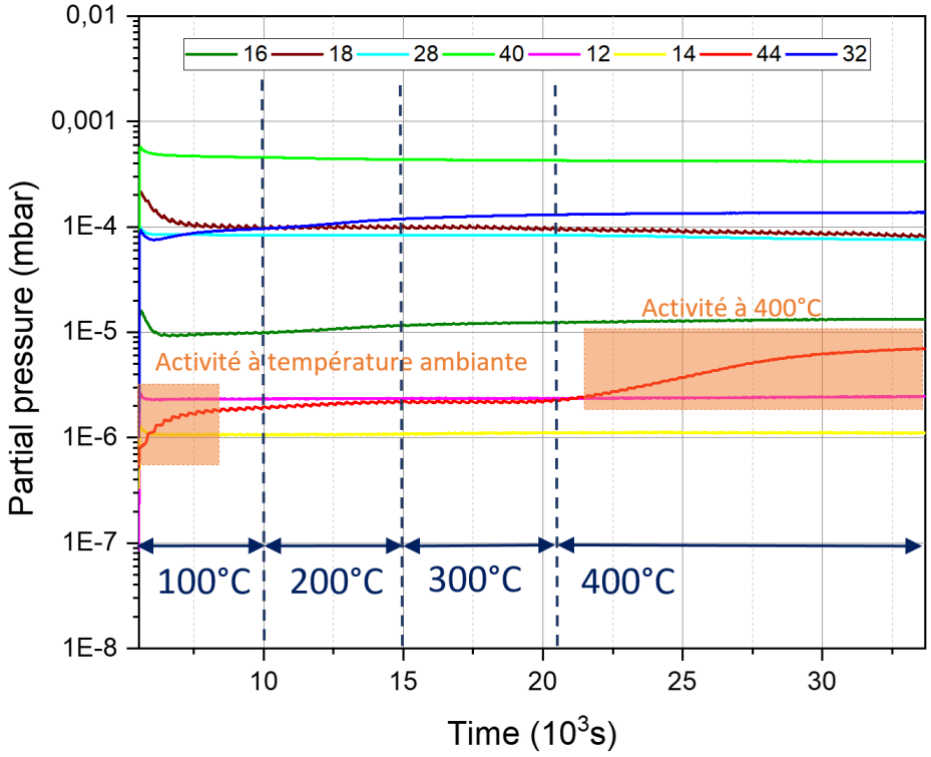

Figure 6-9 : L'évolution dans le temps des pressions partielles des principaux fragments ioniques détectables, correspondant aux différentes molécules de gaz présentes lors de la réaction d'oxydation du CO, déterminées par l'analyseur de gaz résiduel.

Tableau 13 : Molécules de gaz présentes dans le mini-réacteur TEM lors de la réaction d'oxydation du CO et les fragments ioniques associés.

Molécule	**Fragments ioniques associés (masse/charge)**
Monoxyde de carbone (CO)	28, 16, 12
Oxygène (O_2)	32, 16
Argon (Ar)	40, 20
Dioxyde de carbone (CO_2)	44, 28, 16, 12
Air	44, 40, 32, 28, 18, 16, 14
Eau (H_2O)	18,17

L'évaluation du comportement du matériau étudié a commencé à température ambiante (25°C) en utilisant une proportion de réactifs CO/O_2 = 1/2 dilué à 70% en Ar. Ensuite, une rampe de chauffage de 5°C.min^{-1} a été appliquée jusqu'à 400°C avec des paliers de 1H à 100°C, 200°C et 300°C afin de stabiliser l'activité du catalyseur à ces températures. Plusieurs zones de

l'échantillon ont été suivies à la fin de chaque palier. À 400°C, la réaction est maintenue pendant 5H afin de stabiliser l'activité et suivre une éventuelle désactivation de catalyseur.

En fonction de la température, l'analyse de la cinétique et des résultats de la réaction catalytique dénote quatre parties distinctes, de comportement différent. Tout d'abord une augmentation rapide de l'activité à partir de la température ambiante jusqu'au 100°C, traduit par l'augmentation de la pression partielle du fragment ionique (44) caractéristique du dioxyde de carbone (CO_2), le produit principal de la réaction d'oxydation de CO, qui est accompagnée par la diminution des fragments (16) et (32) associés à l'oxygène (O_2). Ceci montre clairement que le catalyseur est actif à température ambiante. Particulièrement intéressant, une telle activité à basse température a été reportée dans le cas où les nanoparticules de platine se trouvent sur la silice accompagnée par un autre métal réductible tel que le fer, cobalt ou cuivre. En particulier, L. Liu et *al.* ont reporté un telle activité d'oxydation du CO à basse température sur un catalyseur à base de Pt-Fe_2O_3, activité qui a été attribuée au rôle important de l'oxyde de fer dans l'adsorption et dans l'activation des molécules d'oxygène [277]. Aussi, une conversion de 100% de CO a été obtenue à 140°C avec un catalyseur de Pt-Fe/SiO_2 , toujours favorisé par la présence du fer (1%Pt - 0,055% Fe), alors que cette température était bien supérieure, autour de 230°C sur un catalyseur classique de 1% Pt/SiO_2, sans fer [278].

Le deuxième régime se situe entre 100 et 300°C, où l'activité continue d'augmenter mais avec une cinétique moins rapide pour se stabiliser autour de 300°C (troisième régime). Plusieurs facteurs peuvent être à l'origine de la cinétique plus lente dans cet intervalle de température. Tout d'abord, la possibilité de diffusion, suivie par la coalescence, des petits clusters et atomes isolés, activés par la température (entités auxquels on peut attribuer les « bonnes » performances catalytiques pour des températures inférieures à 100°C). Ensuite, la modification de l'accessibilité des gaz de réaction à la surface du catalyseur, entre les basses et les moyens températures. Mentionnons que les tests catalytiques réalisés ex-situ, dans de vrais réacteurs catalytiques, en utilisant les mêmes conditions de réaction mais avec une quantité plus importante de catalyseur et un flux plus important de gaz, révèlent une activité optimale vers 160°C. Enfin, à partir de 400°C, le taux de conversion de CO augmente considérablement et atteint un maximum après environ 2H, en parfait accord avec la valeur reportée dans la littérature de la température optimale, du point de vue thermodynamique, pour la réaction d'oxydation de monoxyde de carbone.

Il est important à souligner que dans notre cas, la quantification des performances catalytiques est difficile et reste qualitative, étant donnée la quantité très faible et difficile à mesurer du catalyseur intervenant dans la réaction. Aussi, les conditions du test catalytique diffèrent par rapport à celles utilisées dans un réacteur catalytique lors des tests *ex situ*, il s'agit en particulier du flux de gaz utilisé et de sa composition : nous avons utilisé un mélange de 10% CO et 20% O_2, par rapport à 1% de CO souvent utilisé pour les tests *ex situ*. Nous avons dû utiliser, à juste titre, des conditions différentes pour pouvoir accéder à des variations « mesurables » de la cinétique de réaction et les corréler à l'évolution microstructurale du catalyseur.

La Figure 6-10 montre trois zones représentatives de l'échantillon suivies à différents grandissements pendant l'étape de calcination (sous air, P_{atm}, 300°C) et celle de la réaction d'oxydation du CO (P_{atm}, entre 25°C et 400°C). Soulignons, une fois de plus, que le fait que les réactions soient réalisées en conditions réelles de pression (atmosphérique) et température, devrait nous permettre d'obtenir des évolutions dont les cinétiques sont relativement similaires à celles obtenues dans les vrais réacteurs catalytiques.

Pendant l'ensemble du suivi in-situ qui englobe l'étape de calcination et la réaction catalytique, les particules de Pt demeurent très stables sur le support, et ceci indépendamment de leurs tailles. Comme on peut observer sur les images, à l'exception de quelques rares cas, il n'y a pas une évolution notable de la taille des particules et leurs positions relatives sont relativement bien maintenues. Ceci dénote la stabilité du catalyseur et illustre indirectement l'un des avantages essentiels de l'utilisation de la silice diatomée naturelle en tant que support catalytique qui est la présence de l'oxyde de fer sur sa surface comme nous l'avons démontré plus haut. Enfin, concernant la microstructure du catalyseur, nous devons aussi mentionner que la quantité de clusters de taille inférieure à 0,5 nm est sans doute plus importante que ce qu'on peut observer sur les images, mais leur visualisation n'est pas aisée, surtout pour les atomes isolés, en raison de la légère perte de résolution et de la diminution du rapport signal sur bruit induites par la présence des deux membranes de SiN qui ferment la cellule.

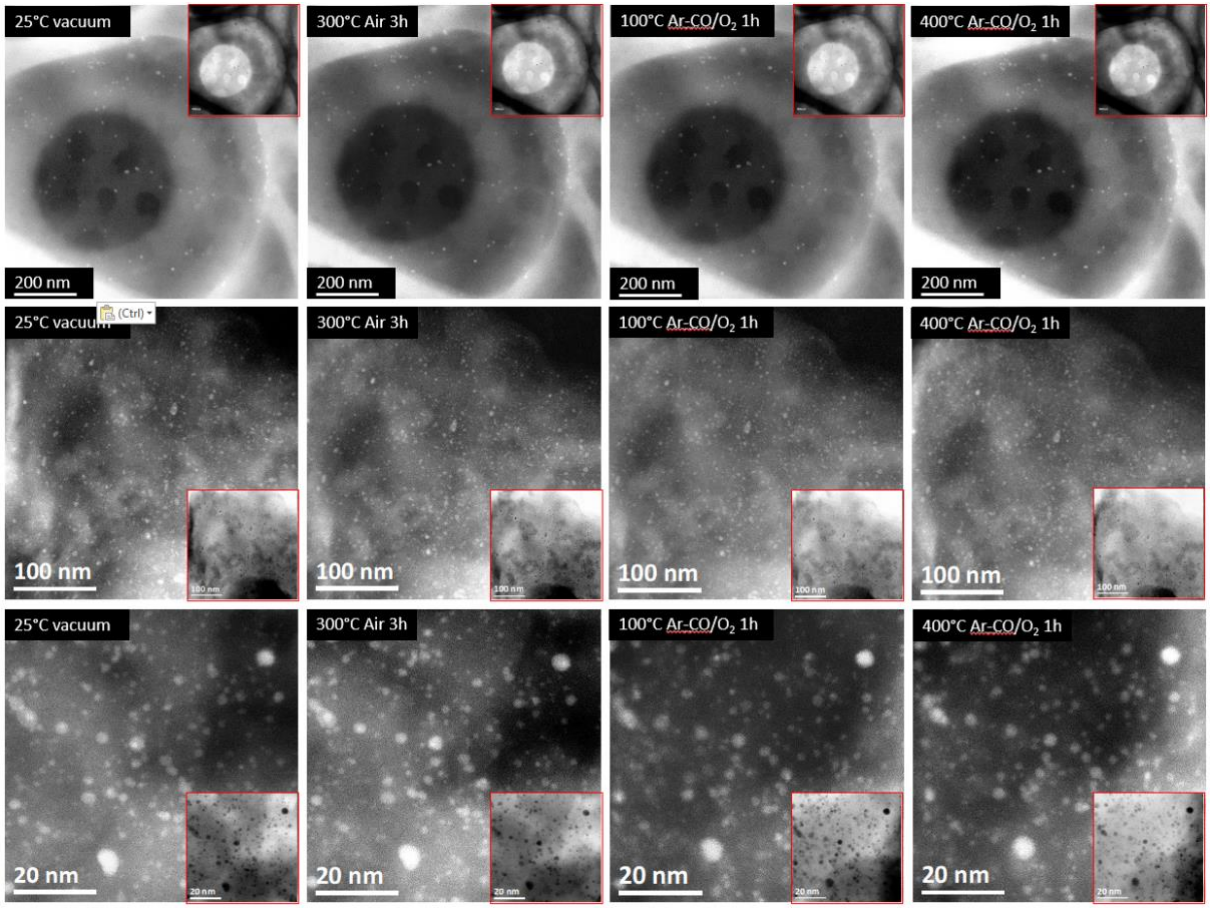

Figure 6-10 : Images STEM-HAADF, en champ clair annulaire à grand angle (avec en insert, les images STEM en champ clair correspondant), de trois zones typiques de l'échantillon qui ont été suivies in situ lors du traitement thermique de calcination à 300°C (3 heures sous air) et lors de la réaction d'oxydation du CO entre 25°C et 400°C.

6.4.3 Architecture 3D du catalyseur par tomographie électronique

Étant donnée l'architecture 3D du catalyseur, son évolution structurale durant le suivi in-situ nécessite l'obtention des informations tridimensionnelles qui peuvent être comparées avant et après ce suivi, à condition que les analyses 3D soient réalisées sur le même objet. Des séries tomographiques ont été ainsi acquises sur la même zone, avant et après le suivi, avec comme but de déterminer, de manière quantitative dans la mesure du possible, les changements en taille et en position d'exactement les mêmes particules, ainsi que l'éventuelle évolution de la porosité de la silice diatomée, mesurée au même endroit, au niveau des murs d'aréola.

La Figure 6-11 illustre les résultats tomographiques obtenus à partir des volumes reconstruits sur l'objet montré dans la Figure 6-4, avant et après le suivi in-situ correspondant à la réaction catalytique d'oxydation du CO. Une simple visualisation de quelques coupes extraites des volumes calculés montre que les positions et les tailles des particules (à l'intérieur des carrés rouges, au niveau des couches de cribrum et/ou de foramen) et aussi celles des pores

(les carrés jaunes, tracés aux alentours des murs d'aréola) sont bien stables. Les légères différences qu'on peut toutefois observer sont plutôt dues au fait que les deux séries tomographiques ont été acquises autour de deux axes de tilt légèrement différents, ce qui induit des artéfacts de reconstruction qui ne sont pas les mêmes dans les deux cas.

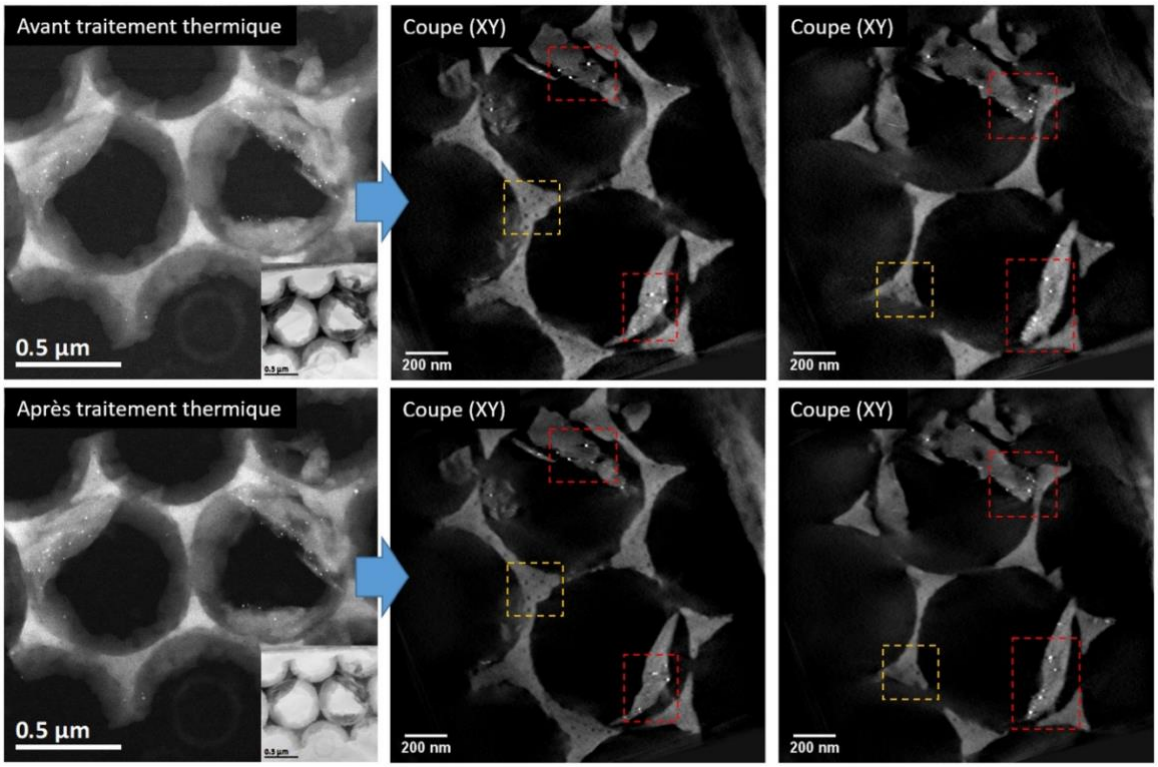

Figure 6-11 : Images STEM en champ sombre annulaire à grand angle (avec en insert, les images STEM en champ clair correspondantes) de l'objet étudié par tomographie électronique avant et après le traitement thermique, ainsi que quelques coupes typiques extraites des deux volumes calculés.

Afin d'étudier de manière plus quantitative l'évolution des paramètres principaux, susceptibles de subir des modifications durant le traitement in situ, qui sont les positions des particules et les tailles des pores, nous avons calculé à partir des volumes obtenus les fonctions de distribution des distances entre particules et les tailles des pores, avant et après le suivi in situ. La Figure 6-12 illustre les positions 3D des particules, dans les deux cas, et les fonctions de distribution des distances correspondantes.

La comparaison des fonctions de distribution des distances entre particules, fonctions qui se superposent parfaitement, montre que les distributions relatives des particules, les unes par rapport aux autres, n'ont pas évolué radicalement durant le traitement thermique. En revanche, pour ce qui est de leurs positions exactes, il n'est pas facile de les comparer particule par particule, ceci en raison d'un petit décalage entre les deux reconstructions (illustré par l'encadré en pointillé jaune de la Figure 6-12) qui s'explique par le fait que la zone étudiée et

la dimension du volume utilisé pour le calcul n'ont pas été exactement les mêmes dans les deux cas. Globalement, ces résultats démontrent très clairement que les particules demeurent très stables durant le suivi in-situ, ce qui peut s'expliquer par leurs interactions relativement fortes avec la couche d'oxyde de fer présente à la surface du cribrum et/ou du foramen.

La Figure 6-12 montre également les distributions en taille des pores de la couche d'aréola qui ont été calculées avant et après le traitement thermique ; mentionnons que pour ce calcul, environ 80 pores ont été considérés, choisis pour qu'ils soient tous visibles dans les deux volumes. De même, les tailles moyennes des pores sont très comparables avant et après le traitement thermique, 12,7 ± 0,3 nm et 12,9 ± 0,3 nm, ce qui démontre que la structure poreuse de la silice reste aussi stable lors de l'étape de calcination et de la réaction d'oxydation du CO étudiée jusqu'à 400°C.

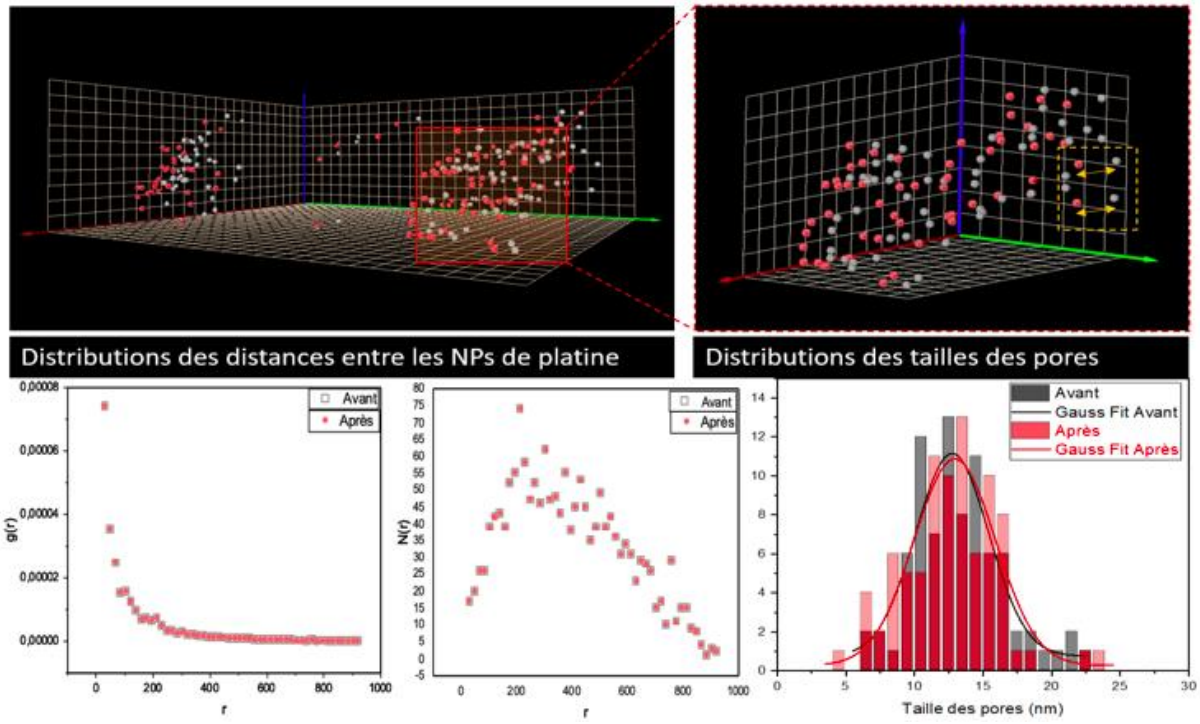

Figure 6-12 : En haut : superposition des localisations spatiales des particules de Pt avant et après le traitement thermique. En bas : les fonctions de distributions des distances entre les particules (à gauche) et des distributions en taille des pores (à droite) avant et après le traitement thermique.

Concernant les distributions des distances entre les NPs de platine, on s'est intéressé au calcul de trois paramètres (Figure 6-12), il s'agit de la distance r, de la fonction N(r) qui représente le nombre de clusters à la distance r entre les NPs et la fonction g(r) qui représente la distribution radiale des distances. Sur la Figure 6-12, on observe que les distances spatiales entre les NPs de platine n'ont pas changé avant et après le traitement thermique, ce qui démontre aussi que

les particules de platine sont restées stables sur le support lors de l'étape de calcination et de la réaction d'oxydation du CO.

6.5 Évolution du catalyseur à haute température (jusqu'à 1000° C)

6.5.1 L'évolution de la microstructure du catalyseur en fonction de la température

L'évolution thermique du catalyseur Pt/diatomée a été suivie *in situ* dans une grande gamme de température, entre 25 et 1000°C, en considérant au début les conditions typiques d'un traitement de calcination, à 300°C sous air, et ensuite celles de la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone (à pression atmosphérique de gaz, dans un mélange $Ar/CO/O_2$) mais en incluant aussi le domaine des hautes températures. La Figure 6-13 montre l'évolution d'une région représentative du catalyseur qui était relativement riche en platine au début de l'étude. Rappelons que, comme démontré précédemment, les nanoparticules et la structure poreuse de la silice diatomée demeurent stables pendant la calcination et le test catalytique jusqu'à une température d'au moins 400°C. Ces observations se confirment ici.

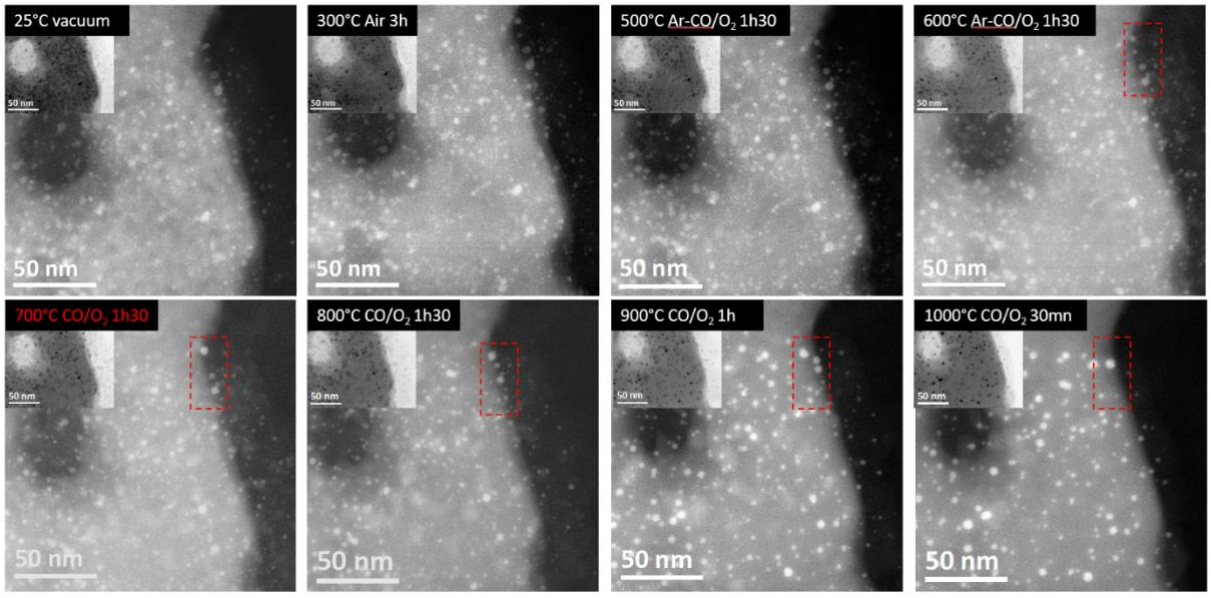

Figure 6-13 : Images STEM-HAADF (avec en insert les images STEM-BF correspondantes) d'une zone représentative de l'échantillon Pt/diatomée enregistrées lors du suivi in situ pendant sa calcination à 300°C sous air et ensuite dans des conditions réactionnelles correspondant à la réaction d'oxydation du CO jusqu'à une température de 1000°C.

Au fur et à mesure que la température augmente dans des conditions réactionnelles, l'échantillon reste stable jusqu'à environ 600°C. À partir de 650°C, on commence à observer l'apparition de plus grandes particules, au détriment des petites. Ces phénomènes commencent à se produire simultanément avec l'apparition des zones plus denses en fer, observées

précédemment par EDS, et associée à une modification structurale de la couche à base de fer. On peut ainsi expliquer le frittage des particules comme étant le résultat de la dégradation de la couche contenant du fer et, par la suite, de la cassure des liaisons Pt-Fe. L'observation de ce phénomène est encore plus marquante sur la Figure 6-14 où on distingue encore plus clairement la formation des zones très denses en fer, à partir de 700°C, qui remplacent la répartition homogène du fer observée initialement, simultanément avec le début du frittage des particules.

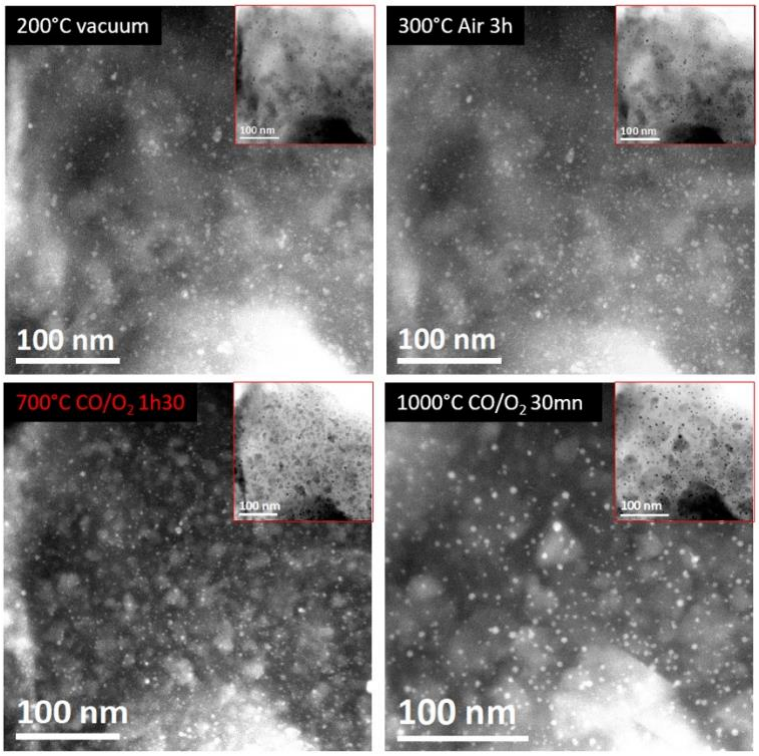

Figure 6-14 : Images STEM-HAADF (avec en insert les images STEM-BF correspondantes) d'une zone représentative de l'échantillon Pt/diatomée suivie in situ lors du traitement thermique, montrant la dégradation de la couche d'oxyde de fer à partir de 700°C et le frittage des particules de Pt.

Entre 700°C et 1000°C, le frittage des particules, qu'on peut associer au phénomène de murissement d'Ostwald, devient de plus en plus prononcé et les tailles des particules augmentent progressivement avec la température. La Figure 6-15 présente les distributions en taille des particules à différentes températures, calculées à partir des images représentées en insert, ainsi que l'évolution de leur taille moyenne en fonction de la température.

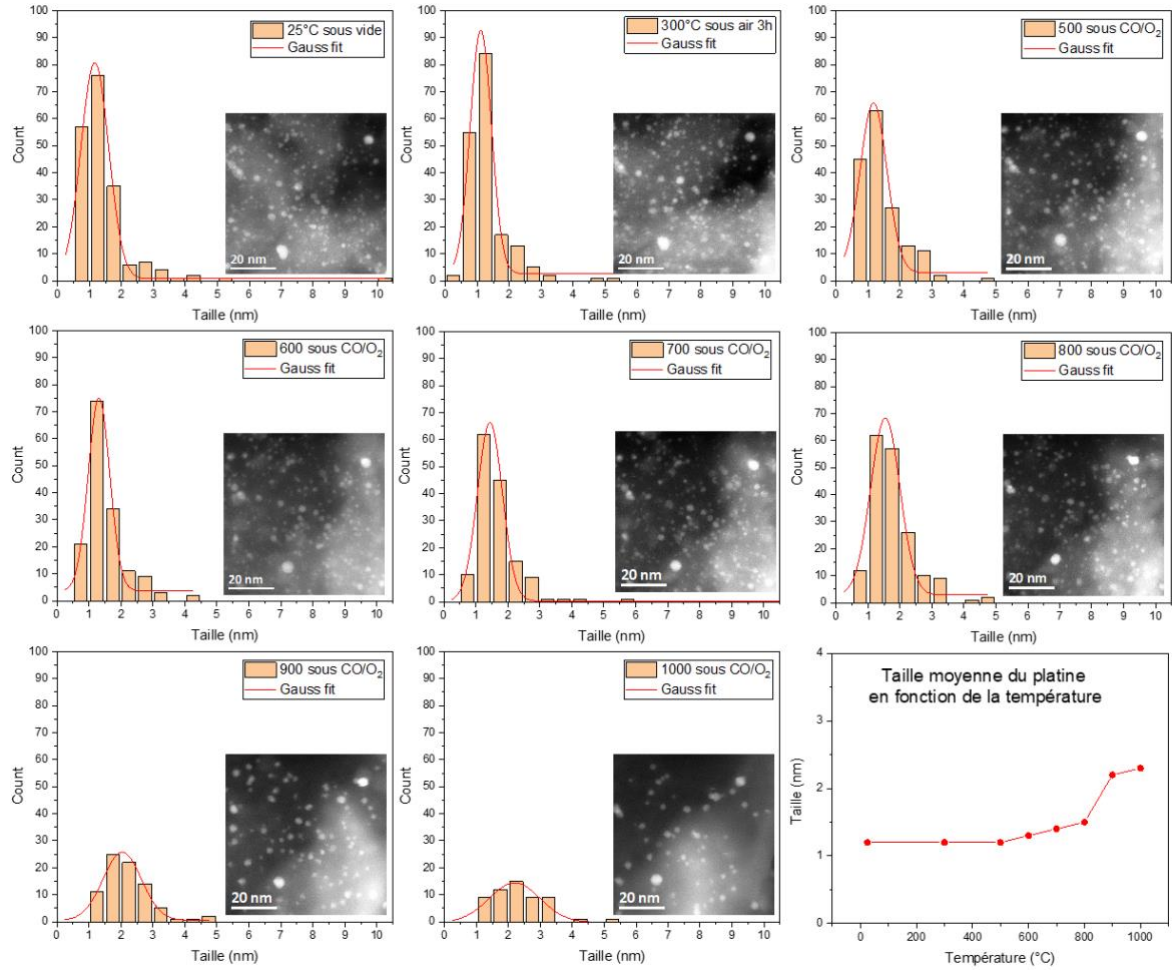

Figure 6-15 : Distributions en taille des particules de Pt, à des températures croissantes, calculées à partie des images présentées en insert, ainsi que l'évolution de leur taille moyenne en fonction de la température déterminée à partir de l'étude in situ de la même zone du catalyseur.

6.6 L'évolution de l'activité catalytique en fonction de la température

La Figure 6-16 montre les évolutions des pressions partielles des 4 fragments ioniques représentatifs des deux gaz de réaction (28 pour le CO, 32 pour le O_2), du gaz de dilution (40 pour Ar) et du produit principal de la réaction (44 pour le CO_2). Des informations sur la cinétique de la réaction peuvent être obtenues en analysant en particulier l'évolution de la pression partielle du CO2 en fonction de la température qui est représentée sur la Figure 6-17.

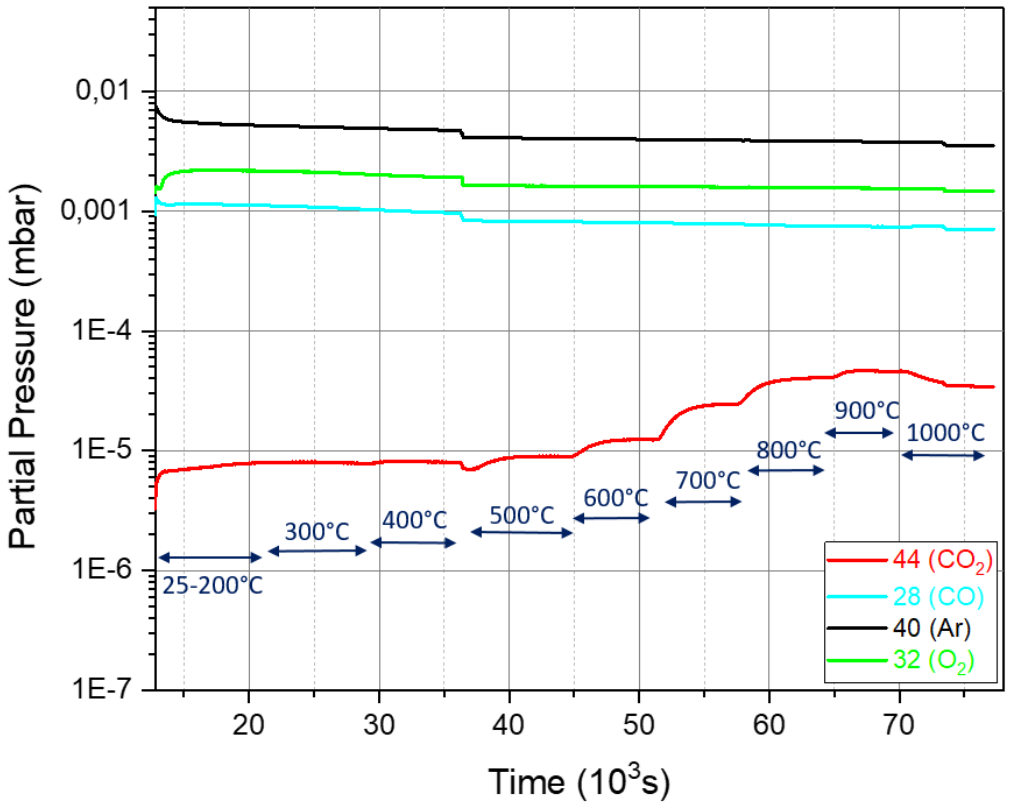

Figure 6-16 : L'évolution en fonction du temps des pressions partielles des fragments ioniques correspondant à quatre types de molécules présentes dans la réaction d'oxydation du CO, Ar, CO, O2 et CO2, pressions déterminées à l'aide de l'analyseur de gaz connecté à la sortie de la cellule environnementale.

Le comportement global et les paramètres mesurés durant la calcination et durant la réaction d'oxydation du CO jusqu'à 400°C sont similaires à ceux observés précédemment. En particulier, le catalyseur est actif entre 25 et 200°C avec une activité qui augmente fortement jusqu'à 200°C environ (Figure 6-17). Ensuite, l'activité monte plus lentement jusqu'au 500°C. Mentionnons que les valeurs absolues des pressions partielles ne peuvent pas être réellement comparées à celles de l'étude présentée dans le paragraphe précèdent (elles sont plus faibles ici), à cause du fait que la quantité de catalyseur est plus petite. À partir de 500°C, la pression partielle du CO_2 commence de nouveau à augmenter fortement avec la température traduisant ainsi un catalyseur de plus en plus actif. À 700°C, la cinétique du processus d'oxydation s'accélère encore et devient la plus rapide parmi toutes celles caractéristiques des autres températures (Figure 6-17). Ceci peut être mis en relation avec l'évolution microstructurale du catalyseur qui se caractérise, à cette température, par une dégradation de la couche cristalline d'oxyde de fer et une fusion considérable des plus petites particules pour obtenir des plus grandes. Une fois cette température dépassée, l'activité du catalyseur continue à augmenter, en accord avec le comportement typique de l'activité d'un catalyseur en fonction de la température,

mais de manière moins importante, étant donné que la taille moyenne des particules n'est plus celle optimale pour cette réaction. Cette augmentation se poursuit jusqu'à 900°C mais, après 1 heure environ à cette température, une diminution significative de la pression partielle du CO_2 peut être observée qui dénote une baisse de son activité catalytique. Cette diminution est encore plus marquée à 1000°C, en raison cette fois-ci de la forte tendance au frittage des particules, ce qui diminue considérablement la surface de la phase active et ainsi le nombre des sites actifs pour l'oxydation du CO.

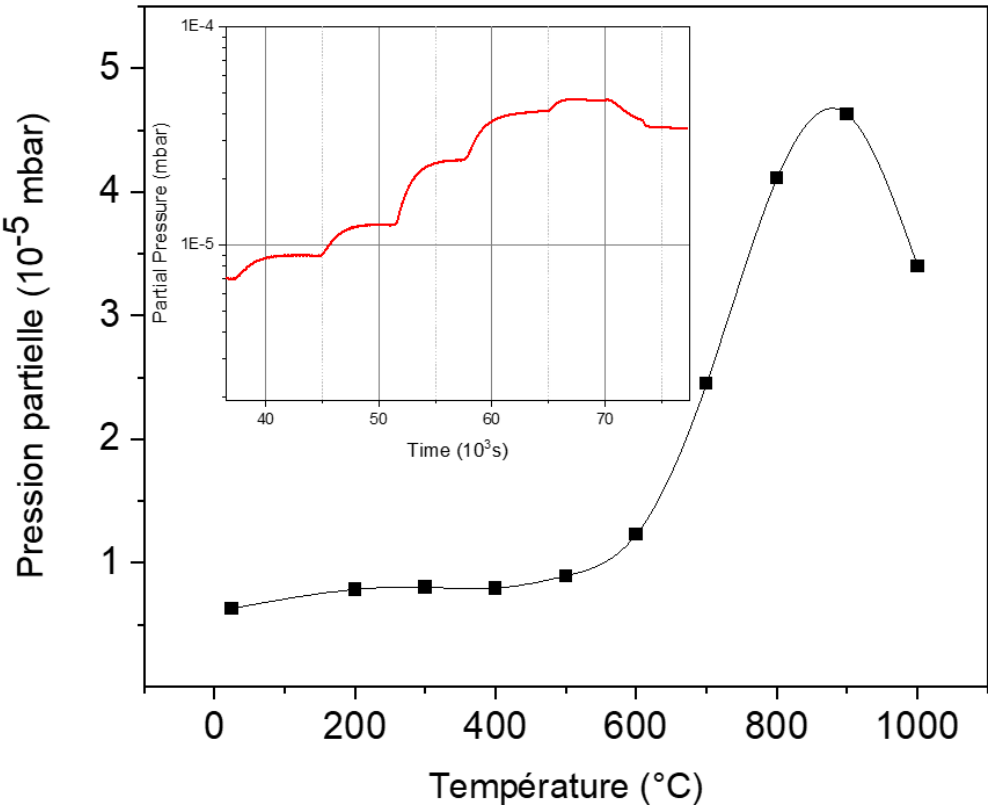

Figure 6-17 : Les évolutions de la pression partielle du CO_2 en fonction du temps et de la température déterminés par spectrométrie de masse.

6.7 Conclusion

Nous avons présenté une étude originale, en mode operando, d'un matériau catalytique conçu en utilisant la silice diatomée naturelle, étudiée dans le chapitre précèdent, comme support et des nanoparticules de Pt comme phase active, catalyseur qui a été testé pour la réaction d'oxydation du CO.

La première partie a été dédiée à l'étude des propriétés microstructurales du catalyseur. Nous avons ainsi montré que les caractéristiques structurales et l'architecture de la silice diatomée ne sont pas affectées par le dépôt des particules et que ces dernières sont bien dispersées sur le support, avec des tailles relativement homogènes et petites (valeur moyennes

1 ± 0,9 nm), un grand nombre étant sous forme de clusters (taille inférieure à 0,5 nm) et/ou d'atomes isolés. Du point de vue de leur localisation, une étude couplée par tomographie électronique et par imagerie à haute résolution a révélé qu'elles sont préférentiellement déposées sur les couches de cribrum et/ou du foramen de la structure diatomée. Dans ces couches en particulier, une analyse chimique par spectroscopie EDS a montré la présence d'oxyde de fer à leur surface, contrairement à la surface des murs d'aréola qui est constituée uniquement de silice. Nous avons pu ainsi relier la localisation préférentielle des particules de Pt sur les couches de cribrum et/ou du foramen à la présence d'une fine couche de fer qui recouvre leur surface et sert de sites d'ancrage pour les atomes de Pt.

Nous avons ensuite étudié in situ l'évolution thermique du catalyseur Pt/diatomée lors d'un traitement composé d'une étape de calcination sous air à 300°C et de la réaction catalytique d'oxydation du monoxyde de carbone entre 25°C et 400°C. Pour ce faire, une cellule environnementale fonctionnant à pression atmosphérique, introduite comme porte-objet dans le microscope électronique, a été utilisée, avec un spectromètre de masse connecté à sa sortie ; rappelons que le but était de corréler l'évolution de la microstructure du catalyseur à ses performances catalytiques dans des conditions proches de celles utilisées dans les réacteurs catalytiques classiques. Le catalyseur s'est montré actif même à température ambiante, en raison très probablement des interactions entre les atomes de Pt et la couche d'oxyde de fer présente à la surface de la silice diatomée. Des performances catalytiques relativement intéressantes, en termes de conversion du CO, ont été obtenues à deux température distinctes, 200°C et 400°C. Plusieurs paramètres qui traduisent la stabilité du catalyseur, en particulier la taille des pores et les distances relatives entre les particules, ont été quantifiés par tomographie électronique, avec des mesures réalisées sur exactement le même grain, avant et après le suivi in-situ ; leur comparaison directe nous a permis de mettre en évidence la très bonne stabilité du catalyseur dans les conditions utilisées.

La dernière partie de ce chapitre a été consacrée à l'étude de l'évolution thermique et de l'activité catalytique du catalyseur à des températures plus élevées, allant jusqu'à 1000°C, en utilisant la même approche basée sur le couplage de la microscopie environnementale à la spectroscopie de masse. Un comportement similaire à celui observé précédemment a été observé jusqu'au 600°C, en particulier une bonne stabilité du catalyseur accompagnée par une augmentation du taux de conversion du monoxyde de carbone avec la température. En revanche, à 700°C, la fine couche d'oxyde de fer observée sur les couches de cribrum et foramen a commencé à se transformer pour donner lieu à des zones plus denses en fer et à

d’autres moins denses. Ceci s’accompagne, au niveau des particules, par une tendance de plus en plus marquée au frittage et, de manière un peu contrintuitive, par une augmentation de la cinétique de la réaction catalytique. Ce comportement peut s’expliquer par le fait que, à cette température et suite à la transformation de la couche de fer, les particules ont atteint leur taille optimale pour l’oxydation du CO, ce qui contribue à augmenter leur activité catalytique, en plus de celle induite par l’augmentation de la température. Pour des températures plus élevées, le taux de conversion de CO continue à augmenter mais plus lentement, jusqu’à environ 900°C, température à laquelle le catalyseur commence à se désactiver fortement, suite au frittage important des particules et à la perte de surface active associée.

Conclusion générale

« La nature est multi-échelle. Nous vivons dans un monde multi-échelle, ce qui signifie que les processus physiques sont différents à différentes échelles » a déclaré Krzysztof Kurowski. Depuis des décennies, l'humain cherche à conquérir l'espace, à visiter d'autres planètes et galaxies. Sa vision à grande échelle lui a permis de voyager vers la lune, d'aller vérifier s'il y a une vie sur mars… Cela n'a été possible qu'en considérant aussi la petite échelle, entre autres par la fabrication de pièces microélectroniques utilisées dans les navettes spatiales et les systèmes aéronautiques. De nouveaux nanomatériaux sont en cours de développement à ce sujet, de plus en plus résistants et légers par rapport aux matériaux conventionnels. Une preuve que les nanosciences et les nanotechnologies ont conquis le présent et cherchent à dominer le futur. Dans ce contexte, les techniques de caractérisation jouent un rôle déterminant pour comprendre et optimiser les propriétés de ces matériaux qui sont de plus en plus complexes. C'est aussi le cas des matériaux poreux qui prennent une place de plus en plus importante dans un grand nombre d'applications d'intérêt technologique ou sociétal. La détermination de leur porosité a fait l'objet d'un grand nombre de développements instrumentaux et méthodologiques, mais malgré cela on n'est pas encore capable de proposer un outil unique pour la quantifier lorsqu'il s'agit des pores coexistant dans une large gamme de taille. C'est dans ce cadre que se situe notre travail dont le but est de rendre possible et de permettre la caractérisation d'un matériau poreux multi-échelle, afin de mieux comprendre et prédire ses propriétés d'intérêt.

Au début de la thèse, nous avons présenté un état-de-l'art des principaux concepts associés à la porosité d'un matériau, des besoins de caractérisation et des défis à surmonter. En considérant en particulier une porosité de taille de pores entre 1 nm à quelques dizaines de micromètres, on peut constater qu'aucune technique expérimentale n'est capable de la décrire quantitativement dans son ensemble. Cela nécessite d'utiliser plusieurs techniques, sans relation directe entre leurs mises en œuvre expérimentales et les objectifs envisagés. Dans ce cadre, nous avons proposé de combiner plusieurs techniques d'imagerie 3D, complémentaires en termes de résolution spatiale et de champ de vision, dans un seul et unique objectif, celui de quantifier une porosité multi-échelle et d'établir des liens entre les résultats obtenus. Ces techniques sont la tomographie électronique tiltée, la tomographie matricielle ATUM-SEM que nous avons utilisée pour la première fois en science des matériaux et l'approche tomographique FIB-SEM utilisées plutôt en biologie, le rôle et la complémentarité des deux dernières étant essentiels pour caractériser la porosité intermédiaire entre le micromètre et le nanomètre. Enfin, nous

avons introduit aussi les principales méthodes et algorithmes d'analyse de données tomographiques ayant comme but la quantification d'une porosité.

Nous avons détaillé au fur et à mesure du deuxième chapitre, de manière plutôt individuelle, les différentes méthodologies utilisées pour la quantification d'une porosité. Du point de vue expérimental et plus spécifiquement concernant la tomographie matricielle, nous avons ainsi constaté que l'étape d'imprégnation et d'enrobage des échantillons dans la résine est cruciale, en vue de la réalisation d'une série exploitable des coupes minces. La résine époxyde (S2 PRESIL) a permis de stabiliser la structure de l'échantillon à travers une bonne infiltration dans les petits pores. Les paramètres utilisés au niveau de la coupe (vitesse, mode vibratoire etc), du bloc de résine, du système de collecte automatique, du support (ruban de Kapton ou bande de silicium) ou encore de l'environnement de l'échantillon (en termes de fluctuations de chaleur thermiques, courants d'air etc.) sont autant des paramètres à optimiser, en fonction de l'échantillon d'étude, pour la préparation de la série de coupes. La deuxième partie du chapitre a schématisé le protocole utilisé pour la quantification de la porosité multi-échelle que nous avons essayé de rendre « universel » pour les trois approches tomographiques ; il s'est avéré qu'une approche unifiée est nécessaire pour comparer les résultats obtenus, étant donné qu'il s'agit à chaque fois d'optimiser les mêmes étapes et paramètres, entre l'acquisition et l'alignement des images, d'une part et l'utilisation des algorithmes de reconstruction d'autre part. Enfin, à la fin de ce chapitre, le rappel des différentes méthodes et algorithmes à appliquer aux images tomographiques pour caractériser une porosité a montré à quel point cet aspect est fortement dépendant du type d'échantillons et de l'information qu'on souhaite obtenir.

Le troisième chapitre a abordé le cœur de la thèse, le développement de la méthodologie multi-échelle et multi-techniques pour la description d'une porosité hiérarchisée en considérant comme premier système la silice précipitée. Cette étude a été réalisé dans le cadre d'un projet FUI (fonds uniques interministériel) dont le but était de développer des mousses isolantes à base de silice précipitée avec comme application principale l'isolation thermique des bâtiments. De notre côté, ceci a nécessité tout d'abord de regrouper, dans un état-de-l'art non-exhaustive, les principales informations et concepts à l'interface entre la structure de la silice précipitée et la conductivité thermique et, de manière plus détaillée, les principaux paramètres morphologiques et topologiques qui caractérisent cette structure. Ensuite, en combinant la tomographie matricielle et électronique, une méthodologie d'analyse commune pour résoudre la porosité multi-échelle sur un échantillon typique a été mise en place, à travers une démarche globale, associant l'acquisition et le traitement des données. Des informations 3D quantitatives

sur la microstructure de l'échantillon ont été obtenues, allant de la description morphologique et topologique globale de la phase poreuse au calcul des paramètres plus spécifiques comme par exemple la surface de contact moyenne entre deux particules primaires. Dans la dernière partie du chapitre, une première étude comparative entres différents échantillons a été réalisée, il s'agissait de déterminer l'influence des paramètres de moussage sur la microstructure des échantillons, entre l'état de poudre dont la conductivité thermique est plus faible et l'état de mousse de conductivité plus grande. Nous avons tout d'abord observé que la taille des particules primaires n'est pas très différente entre les deux états, en revanche la taille des agrégats change considérablement, avec une structure poreuse plus ouverte dans les mousses. Du point de vue quantitatif, une augmentation du volume poreux d'environ 4% dans les mousses par rapport aux poudres a été observée, ainsi que la présence d'une grande macroporosité, avec des pores supérieurs à 70 nm, alors que la structure poreuse des poudres est constituée essentiellement de pores inférieurs à 70 nm. Concernant les valeurs de tortuosité calculées tout d'abord dans la phase poreuse, elles restent proches de 1 pour les deux échantillons, en accord avec la présence d'une structure poreuse très ouverte, alors que pour la phase solide les mousses présentent des valeurs de tortuosité plus faibles, en accord avec une fraction de solide moins importante. Concernant la forme des pores, le paramètre de sphéricité présente une valeur similaire dans les deux types d'échantillons, la grande majorité des pores étant de forme cylindrique allongée avec des valeurs de sphéricité entre 0,55 et 075. Enfin, pour la connectivité, elle est totalement ouverte et accessible, caractéristique qui reste apparemment inchangée après le processus de moussage.

Le quatrième chapitre a été consacré à l'étude de l'influence de l'étape de séchage sur la microstructure de la silice précipitée, en relation avec ses propriétés de conductivité thermique. Il s'agit d'une étude plus complexe, en sachant que les différences microstructurales sont à première vue moins importante qu'entre les échantillons poudres et mousses, mais qui nous a permis d'obtenir, de manière indirecte, plusieurs informations sur l'influence des paramètres microstructuraux sur la conductivité thermique. Nous avons pu ainsi montrer que la microstructure de l'échantillon séché par lyophilisation (caractérisée par une porosité d'environ 80 %, une structure très ouverte, une taille de pores d'environ 30 nm et un rayon de surface de contact entre deux particules primaires d'environ 3,8 nm) permet de minimiser conjointement les deux contributions à la conductivité thermique, celle de la phase poreuse et celle du solide. À l'opposé, l'échantillon séché au four qui dispose d'une porosité plus faible, une taille de pores d'environ 22 nm mais surtout un rayon de surface de contact entre deux particules primaires

plus grand (4,3 nm), favorisant ainsi le transfert de chaleur dans la chaîne squelettique de la phase solide de silice, a une conductivité thermique effective plus grande. Il est évident que plusieurs paramètres peuvent influencer la conductivité thermique, mais certains jouent un rôle plus déterminant. Notre étude a montré que, parmi ces derniers, on peut avoir des caractéristiques de la phase poreuse telle que la porosité ou le nombre de coordination des pores, mais aussi de la phase solide telle que, par exemple, la surface moyenne de contact entre les particules primaires.

Le cinquième chapitre a présenté une étude multi-échelle complète de la porosité dans des structures naturelles de type « diatomée », en combinant les trois approches tomographiques utilisées dans ce travail. Il s'agit toujours de systèmes à base de silice, mais leur réseau poreux « visible » est périodique. Dans une première partie, il nous a semblé utile de présenter un état-de-l'art sur ces systèmes, leurs structures et morphologies ainsi que leurs domaines d'applications. Ensuite, on s'est intéressé à l'étude de la porosité dans les espèces de type « Coscinodiscus » qui présentent une structure 3D hiérarchique caractérisée par une structure valvaire de symétrie radiale qui est constitué de trois composants : le cribrum, le foramen et les murs d'areola. La tomographie matricielle a permis d'obtenir des informations sur l'architecture des murs d'aréola et sur l'ordre à longue distance ; il a été ainsi observé un arrangement spatial particulier des mailles élémentaires de la structure dont les centres sont distribués de manière curviligne, sur un « arc en ciel », ce qui permet d'expliquer la forme macroscopique courbée des structures diatomées. À une échelle plus petite, la tomographie FIB-SEM nous a permis d'obtenir des informations plus résolues spatialement, en particulier un changement progressif de la forme des chambres d'aréola entre les couches de foramen et de cribrum, ainsi que la découverte et la première visualisation des connexions entre ces chambres qui se situent à deux niveaux bien distincts, au niveau du cribrum et proches du foramen. La mise en évidence de ces connexions est essentielle en vue de l'utilisation de ces diatomées dans des applications basées sur le filtrage et sur l'immobilisation des molécules ou d'autres entités nanométriques. À plus haute résolution, la tomographie électronique a permis d'analyser la structure poreuse à l'échelle nanométrique, en mettant par exemple en évidence la présence d'un grand nombre de mésopores qui sont présents dans toutes les couches de cette espèce de diatomée et qui sont caractérisés par une taille nanométrique et une forme entre un cylindre et un ellipsoïde.

Le dernier chapitre regroupe nos travaux et études autour de l'utilisation de la silice diatomée comme support d'une phase nanométrique de Pt, l'ensemble étant conçu et utilisé comme catalyseur pour la réaction d'oxydation du CO. Dans un premier temps, l'analyse par haute

résolution et tomographie du système ainsi obtenu a montré que, sur ce support, la méthode d'imprégnation peut conduire à des particules de taille d'environ 1 nm, bien dispersées et localisés préférentiellement au niveau des couches de cribrum et/ou du foramen. En rajoutant l'analyse chimique par spectroscopie EDS, nous avons observé la présence d'oxyde de fer à la surface de ces couches, en relation avec la localisation préférentielle des particules à ces endroits. La deuxième partie a été dédiée à l'étude in situ de l'évolution de ce matériau catalytique lors d'une étape de calcination sous air à 300°C et de la réaction catalytique d'oxydation du CO entre 25°C et 400°C. Il a été ainsi directement démontré qu'il est actif même à température ambiante, en raison très probablement des interactions établies entre les atomes de Pt et la couche d'oxyde de fer, avec deux paliers majeurs de changement de conversion (à 200°C et à 400°C). Dans la troisième partie, nous nous sommes intéressés au couplage des suivis en temps réel de l'évolution thermique et de l'activité catalytique à des températures plus élevées, allant jusqu'à 1000°C, en utilisant le montage expérimental permettant de combiner la microscopie environnementale à la spectroscopie de masse. Une très bonne stabilité du catalyseur et une augmentation du taux de conversion du CO ont été observées jusqu'à une température de 600 °C. En revanche, à partir de 700 °C, le suivi in situ a révélé une restructuration importante de la couche de fer présente au niveau du foramen et du cribrum qui a été accompagnée par le début du frittage des particules de Pt. En augmentant encore la température, le taux de conversion continue d'augmenter jusqu'à environ 900°C, mais de manière plus lente, et ensuite à cette température la désactivation du catalyseur commence à se produire suite au frittage considérables des particules de Pt. De manière générale, cette étude nous permet de conclure que les propriétés de ce matériau constitué de silice diatomée et d'une phase métallique sont potentiellement intéressantes pour des applications en catalyse.

Bibliographie

1. Berenguer Murcia, Á. Ordered Porous Nanomaterials : The Merit of Small. *ISRN Nanotechnol.* **2013**, 257047 (2013).
2. Wu, L., Li, Y., Fu, Z. & Su, B.-L. Hierarchically structured porous materials : synthesis strategies and applications in energy storage. *Natl. Sci. Rev.* **7**, 1667–1701 (2020).
3. Colella, C. The Fascinating Story of Porous Materials. *Curr. Phys. Chem.* **2**, 126–135 (2012).
4. RESPORE. (s. d.). *Sur Les solides poreux*. Consulté le 01 Fevrier 2021, sur https ://www.respore.fr/solides-poreux
5. Cnrs. (s. d.). *Sur Le domaine de recherche de Gérard Férey :: les solides poreux*. Consulté le 01 Fevrier 2021, sur http ://www2.cnrs.fr/sites/communique/fichier/6_recherche_gf.pdf
6. Le vert (2018). *L'argile :: cette terre qui guérit !* Consulté le 15 Janvier 2021, *sur* https ://www.levert.ma/largile-cette-terre-qui-guerit/
7. Techniques de l'ingénieur (s.d.). *Matériau poreux*. Consulté le 16 Janvier 2021, *sur* https ://www.techniques-ingenieur.fr/glossaire/materiau-poreux
8. Vafai, K. *Handbook of Porous Media*. (CRC Press, 2015).
9. Vafai, K. *Preface : Porous Media and Its Applications in Science, Engineering, and Industry*. vol. 1453 7 (2012).
10. Mujeebu, M. A., Abdullah, M. Z., Bakar, M. Z. A., Mohamad, A. A. & Abdullah, M. K. Applications of porous media combustion technology – A review. *Appl. Energy* **86**, 1365–1375 (2009).
11. Egorov, V. & O'Dwyer, C. Architected porous metals in electrochemical energy storage. *Energy Storage ● Energy Transform.* **21**, 201–208 (2020).
12. Ehsan Mohseni Languri. Heat Transfer in Porous Media. in *Heat Transfer* (ed. Davood Domiri Ganji ED1 - Aziz Belmiloudi) Ch. 27 (IntechOpen, 2011). doi :10.5772/16210.
13. Ran Wei, R. The Rate of Fluid Absorption in Porous Media. (2003).
14. Printsypar, G., Bruna, M. & Griffiths, I. M. The influence of porous-medium microstructure on filtration. *J. Fluid Mech.* **861**, 484–516 (2019).
15. Fan, X. & Jiao, Y. Chapter 5 - Porous Materials for Catalysis : Toward Sustainable Synthesis and Applications of Zeolites. in *Sustainable Nanoscale Engineering* (eds. Szekely, G. & Livingston, A.) 115–137 (Elsevier, 2020). doi :10.1016/B978-0-12-814681-1.00005-9.
16. Sciences et Technologies des Poudres (2018). Qu'est-ce qu'un pore ? https ://nte.mines-albi.fr/STP/co/uc_Pore.html
17. Mays, T. A new classification of pore sizes. *Stud. Surf. Sci. Catal. - STUD SURF SCI CATAL* **160**, 57–62 (2007).
18. Sing, K. Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity. *Pure Appl. Chem. - PURE APPL CHEM* **54**, 2201–2218 (1982).
19. Ma, T. & Yuan, Z.-Y. Hierarchically Structured Porous Materials : From Nanoscience to Catalysis, Separation, Optics, Energy, and Life Science. in 173–207 (2012). doi :10.1002/9783527639588.ch6.

20. Dumesic, J. A., Huber, G. W. & Boudart, M. Principles of Heterogeneous Catalysis. in *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (ed. Ertl, G.) hetcat0001 (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2008). doi :10.1002/9783527610044.hetcat0001.
21. Yang, X.-Y. *et al.* Hierarchically porous materials : synthesis strategies and structure design. *Chem. Soc. Rev.* **46**, 481–558 (2017).
22. Bai, R., Song, Y., Li, Y. & Yu, J. Creating Hierarchical Pores in Zeolite Catalysts. *Trends Chem.* **1**, 601–611 (2019).
23. L. R. A., M. & al. Elaboration and Characterization of Thermal Insulating Material Based on the Synergy of Natural Coconut Husk and Disposable Diaper Pads Fibers. *Int. J. Eng. Technol.* **Vol. 17**, 21–32 (2019).
24. Hoogeboom-Pot, K. M. *et al.* A new regime of nanoscale thermal transport : Collective diffusion increases dissipation efficiency. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, 4846 (2015).
25. Đurović-Petrović, M. Experimental investigation of rockwool insulation hygrothermal properties related to material structure. *Therm. Sci.* **19**, 923–928 (2015).
26. Marmoret, L. Thermo-Physical Characteristics of Building Glass Wool Insulant : A Review of Experimental Results and Well-Adapted Techniques. *Int. J. Syst. Eng.* **1**, Pages : 1-9 (2017).
27. Vancea, C. & Lazău, I. Glass foam from window panes and bottle glass wastes. *Cent. Eur. J. Chem.* **12**, 804–811 (2014).
28. Gao, H. *et al.* Improvement of performance of foam perlite thermal insulation material by the design of a triple-hierarchical porous structure. *Energy Build.* **200**, 21–30 (2019).
29. Wan, P., Wu, Z., Zhang, H., Gao, L. & Wang, J. Porous Nano-SiC as Thermal Insulator : Wisdom on Balancing Thermal Stability, High Strength and Low Thermal Conductivity. *Mater. Res. Lett.* **4**, 104–111 (2016).
30. K. T. Yucel, C. Basyigit, and C. Ozel, "Thermal insulation properties of expanded polystyrene as construction and insulating materials," in 15th Symposium on Thermophysical Properties, pp. 54–66, NIST/ASME, Boulder, Colorado, 2003.
31. Hsu, M.-W., Chen, Y.-S., Horng, R. S.-S., Wu, C.-M. & Lee, S.-K. To Improve the Thermal Properties of Mineral Wool by Adding Aerogel. *Sens. Mater.* **29**, 445–452 (2017).
32. Palumbo, M. Contribution to the development of new bio-based thermal insulation materials made from vegetal pith and natural binders : hygrothermal performance, fire reaction and mould growth resistance. (2015).
33. He, P. *et al.* Highly transparent silica aerogel thick films with hierarchical porosity from water glass via ambient pressure drying. *Mater. Chem. Phys.* **147**, 65–74 (2014).
34. Zhu, J., Zhang, R., Zhang, Y. & He, F. The fractal characteristics of pore size distribution in cement-based materials and its effect on gas permeability. *Sci. Rep.* **9**, (2019).
35. Ozden, A. *et al.* Chapter 2.28 - Gas Diffusion Layers for PEM Fuel Cells : Ex- and In-Situ Characterization. in *Exergetic, Energetic and Environmental Dimensions* (eds. Dincer, I., Colpan, C. O. & Kizilkan, O.) 695–727 (Academic Press, 2018). doi :10.1016/B978-0-12-813734-5.00040-8.
36. Rouquerol, J. *et al.* Liquid intrusion and alternative methods for the characterization of macroporous materials (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.* **84**, 107–136 (2011).

37. Giesche, H. Mercury Porosimetry : A General (Practical) Overview. *Part. Part. Syst. Charact.* **23**, 9–19 (2006).
38. Cebeci, Ö. Z. Mercury intrusion porosimetry theory and its application to air-entrained cement pastes and mortars. (1977).
39. Wang, X. Chapter 3 - Lacustrine Shale Gas Reservoir in the Ordos Basin. in *Lacustrine Shale Gas* (ed. Wang, X.) 93–178 (Gulf Professional Publishing, 2017). doi :10.1016/B978-0-12-813300-2.00003-9.
40. Westermarck, S. Use of Mercury Porosimetry and Nitrogen Adsorption in Characterisation of the Pore Structure of Mannitol and Microcrystalline Cellulose Powders, Granules and Tablets. (2000).
41. Villarroel-Rocha, J., Barrera, D. & Sapag, K. Introducing a self-consistent test and the corresponding modification in the Barrett, Joyner and Halenda method for pore-size determination. *Microporous Mesoporous Mater.* **200**, 68–78 (2014).
42. Alcañiz-Monge, J. & Lozano-Castelló, D. Assessment of ultramicroporosity on carbon molecular sieves by water adsorption. in *Studies in Surface Science and Catalysis* (eds. Rodriguez-Reinoso, F., McEnaney, B., Rouquerol, J. & Unger, K.) vol. 144 201–208 (Elsevier, 2002).
43. Anovitz, L. M. & Cole, D. R. Characterization and Analysis of Porosity and Pore Structures. *Rev. Mineral. Geochem.* **80**, 61–164 (2015).
44. FUTURA SANTE. (s. d.). *Microscope optique*. Consulté le 22 Janvier 2021, *sur* https ://www.futura-sciences.com/sante/definitions/medecine-microscope-optique-7773/
45. Wikipedia. (s. d.). *Microscope confocal*. Consulté le 22 Janvier 2021, *sur* https ://fr.wikipedia.org/wiki/Microscope_confocal
46. Bacle, P., Henry, L. & Rossi-Gendron, C. La Microscopie à Force Atomique pour l'observation de molécules avec une résolution atomique. (2016) https ://culturesciences.chimie.ens.fr/thematiques/chimie-analytique/la-microscopie-a-force-atomique-pour-l-observation-de-molecules-avec
47. Christian, T. Tomographie à rayons X. https ://www.techniques-ingenieur.fr/base-documentaire/mesures-analyses-th1/cnd-methodes-globales-et-volumiques-42585210/tomographie-a-rayons-x-p950/ (2013).
48. Goggin, P. *et al.* Development of protocols for the first serial block-face scanning electron microscopy (SBF SEM) studies of bone tissue. *Bone* **131**, 115107 (2020).
49. Kuo, K. H. *Electron Microscopy Applications to Materials Science*. (Trans Tech Publications Ltd, 1989).
50. Li, Z. *Industrial Applications Of Electron Microscopy*. (CRC Press, 2002).
51. Mestres-Ventura, P. Applications of Electron Microscopy in Medicine : The State of the Art. *Imaging Microsc.* **9**, 44–46 (2007).
52. Schneider, J. P., Hegermann, J. & Wrede, C. Volume electron microscopy : analyzing the lung. *Histochem. Cell Biol.* (2020) doi :10.1007/s00418-020-01916-3.
53. Wikipedia. (s. d.). *Microscopie électronique en transmission*. Consulté le 19 Janvier 2021, https ://fr.wikipedia.org/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_en_transmission
54. Palay, S. L. & Palade, G. E. THE FINE STRUCTURE OF NEURONS. *J. Biophys. Biochem. Cytol.* **1**, 69–88 (1955) doi :10.1083/jcb.1.1.69.

55. Spacek, J. & Lieberman, A. R. Ultrastructure and three-dimensional organization of synaptic glomeruli in rat somatosensory thalamus. *J. Anat.* **117**, 487–516 (1974).
56. BANG, B. & BANG, F. Graphic reconstruction of the third dimension from serial electron microphotographs. *J Ultrastruct Res* 138–9 (1957).
57. Birch-Andersen, A. Reconstruction of the nuclear sites of Salmonella typhimurium from electron micrographs of serial sections. *J Gen Microbiol* 327–329 (1955).
58. Ostroff, L., Fiala, J., Allwardt, B. & Harris, K. Polyribosomes redistribute from den-dritic shafts into spines with enlarged synapsesduring LTP in developing rat hippocampalslices. *Neuron* **Neuron**, 535–545 (2002).
59. Knott, G., Holtmaat, A., Wilbrecht, L., Welker, E. & Svoboda, K. Spine growth precedessynapse formation in the adult neocortex invivo. 1117–1124 (2006).
60. Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission Electron Microscopy : A Textbook for Materials Science*. (Springer US, 2009).
61. Roiban, L. (2010). Tomographie électronique analytique : développement de la cartographie chimique 3D à l'échelle du nanomètre et applications aux catalyseurs inhomogènes. [Thèse de doctorat, Université de Strasbourg]. https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00549871.
62. Biermans, E., Molina, L., Batenburg, K. J., Bals, S. & Van Tendeloo, G. Measuring Porosity at the Nanoscale by Quantitative Electron Tomography. *Nano Lett.* **10**, 5014–5019 (2010).
63. Alvarez, J. *et al.* 3D Analysis of Ordered Porous Polymeric Particles using Complementary Electron Microscopy Methods. *Sci. Rep.* **9**, 13987 (2019).
64. Neumüller, J. Electron tomography—a tool for ultrastructural 3D visualization in cell biology and histology. *Wien. Med. Wochenschr.* **168**, 322–329 (2018).
65. Goggin, P. *et al.* Development of protocols for the first serial block-face scanning electron microscopy (SBF SEM) studies of bone tissue. *Bone* **131**, 115107 (2020).
66. He, Q., Hsueh, M., Zhang, G., Joy, D. C. & Leapman, R. D. Biological serial block face scanning electron microscopy at improved z-resolution based on Monte Carlo model. *Sci. Rep.* **8**, 12985 (2018).
67. Orloff, J., Swanson, L. & Utlaut, M. *High Resolution Focused Ion Beams : FIB and its Applications : The Physics of Liquid Metal Ion Sources and Ion Optics and Their Application to Focused Ion Beam Technology*. (Springer US, 2003). doi :10.1007/978-1-4615-0765-9.
68. Fu, J. & Joshi, S. Optimization Based Geometric Modeling of Nano/Micro Scale Ion Milling of Organic Materials for Multidimensional Bioimaging. *J. Nanotechnol. Eng. Med.* **1**, (2010).
69. Young, R. J. Micro-machining using a focused ion beam. *Vacuum* **44**, 353–356 (1993).
70. Hassan, D., Amin, S., Rehana Solangi, A. & Q. Memon, S. Focused Ion Beam Tomography. in *Ion Beam Techniques and Applications* (eds. Ahmad, I. & Zhao, T.) (IntechOpen, 2020). doi :10.5772/intechopen.88937.
71. FEI Company - Company Profile, Information, Business Description, History, Background Information on FEI Company. https ://www.referenceforbusiness.com/history2/45/FEI-Company.html

72. Kearney, J. The ATUMtome for automated serial sectioning and 3-dimaging. *Microsocpy Anal.* **19–23**, 19–13 (2015).
73. Hayworth, K. J. *et al.* Imaging ATUM ultrathin section libraries with WaferMapper : a multi-scale approach to EM reconstruction of neural circuits. *Front. Neural Circuits* **8**, 68–68 (2014).
74. Eberle, A., Selchow, O., Thaler, M., Zeidler, D. & Kirmse, R. Mission (im)possible – Mapping the brain becomes a reality. *Microsc. Oxf. Engl.* **64**, (2014).
75. Kubota, Y. *et al.* A carbon nanotube tape for serial-section electron microscopy of brain ultrastructure. *Nat. Commun.* **9**, 437 (2018).
76. Ziel, R., Haus, A. & Tulke, A. Quantification of the pore size distribution (porosity profiles) in microfiltration membranes by SEM, TEM and computer image analysis. *J. Membr. Sci.* **323**, 241–246 (2008).
77. LÜTZ-MEINDL, U., LUCKNER, M., ANDOSCH, A. & WANNER, G. Structural stress responses and degradation of dictyosomes in algae analysed by TEM and FIB-SEM tomography. *J. Microsc.* **263**, 129–141 (2016).
78. Liu, Y. (2013). 'Tri-3D' electron microscopy tomography by FIB, SEM and TEM : Application to polymer nanocomposites. [Thèse de doctorat, INSA de Lyon]. https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01077950.
79. Contescu, C. I. *et al.* Development of mesopores in superfine grain graphite neutron-irradiated at high fluence. *Carbon* **141**, 663–675 (2019).
80. Hajnos, M. Porosimetry. in *Encyclopedia of Agrophysics* (eds. Gliński, J., Horabik, J. & Lipiec, J.) 647–650 (Springer Netherlands, 2011). doi :10.1007/978-90-481-3585-1_125.
81. Cieszko, M., Szczepański, Z. & Gadzała, P. Determination of bone porosity based on histograms of 3D μCT images. *J. Mater. Sci.* **50**, 948–959 (2015).
82. Porter, M. & Wildenschild, D. Image analysis algorithms for estimating porous media multiphase flow variables from computed microtomography data : A validation study. *Comput. Geosci.* **14**, 15–30 (2010).
83. Taiwo, O. *et al.* Comparison of three-dimensional analysis and stereological techniques for quantifying lithium-ion battery electrode microstructures. 263(3) :280–92 (2016).
84. Sezgin, M. & Sankur, B. Survey over image thresholding techniques and quantitative performance evaluation. *J. Electron. Imaging* **13**, 146–168 (2004).
85. Berryman, J. G. & Blair, S. C. Use of digital image analysis to estimate fluid permeability of porous materials : Application of two-point correlation functions. *J. Appl. Phys.* **60**, 1930–1938 (1986).
86. Lorensen, W. & Cline, H. Marching Cubes : A High Resolution 3D Surface Construction Algorithm. *ACM SIGGRAPH Comput. Graph.* **21**, 163 (1987).
87. Alyassin, A., Lancaster, J., Downs, J. & Fox, P. Evaluation of new algorithms for the interactive measurement of surface area and volume. *Med. Phys.* **21**, 741–752 (1994).
88. Nakashima, Y. & Watanabe, Y. Estimate of transport properties of porous media by microfocus X-ray computed tomography and random walk simulation. *Water Resour. Res.* **38**, 8–1 (2002).

89. Karadeniz, H., Karakaya, C., Tischer, S. & Deutschmann, O. Mass Transfer Effects in Stagnation Flows on a Porous Catalyst : Water-Gas-Shift Reaction Over Rh/Al2O3. *Z. Für Phys. Chem.* **0**, (2015).
90. Yang, C. & Nakayama, A. A synthesis of tortuosity and dispersion in effective thermal conductivity of porous media. *Int. J. Heat Mass Transf.* **53**, 3222–3230 (2010).
91. Epstein, N. On tortuosity and the tortuosity factor in flow and diffusion through porous media. *Chem. Eng. Sci.* **44**, 777–779 (1989).
92. Peyrega, C. & Jeulin, D. Estimation of tortuosity and reconstruction of geodesic paths in 3D. *Image Anal. Stereol. Int. Soc. Stereol.* **32 (1)**, 27–43 (2013).
93. Hormann, K., Baranau, V., Hlushkou, D., Höltzel, A. & Tallarek, U. Topological analysis of non-granular, disordered porous media : determination of pore connectivity, pore coordination, and geometric tortuosity in physically reconstructed silica monoliths. *New J. Chem.* **40**, 4187–4199 (2016).
94. Fu, J. & Li, C. *Geometric tortuosity characterization of 3D porous media : A comparative study*. (2018).
95. Gommes, C. J., Bons, A.-J., Blacher, S., Dunsmuir, J. H. & Tsou, A. H. Practical methods for measuring the tortuosity of porous materials from binary or gray-tone tomographic reconstructions. *AIChE J.* **55**, 2000–2012 (2009).
96. B. Rowley, D. *The Journal of Geology*. vol. 43 (1935).
97. Wadell, H. Volume, Shape, and Roundness of Rock Particles. *J. Geol.* **40**, 443–451 (1932).
98. Dinda, S. K., Warnett, J. M., Williams, M. A., Roy, G. G. & Srirangam, P. 3D imaging and quantification of porosity in electron beam welded dissimilar steel to Fe-Al alloy joints by X-ray tomography. *Mater. Des.* **96**, 224–231 (2016).
99. Diamond, S. Mercury porosimetry : An inappropriate method for the measurement of pore size distributions in cement-based materials. *Cem. Concr. Res.* **30**, 1517–1525 (2000).
100. Šolcová, O., Matějová, L. & Schneider, P. Pore-size distributions from nitrogen adsorption revisited : Models comparison with controlled-pore glasses. *Appl. Catal. Gen.* **313**, 167–176 (2006).
101. Lindquist, W. B., Venkatarangan, A., Dunsmuir, J. & Wong, T. Pore and throat size distributions measured from synchrotron X-ray tomographic images of Fontainebleau sandstones. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **105**, 21509–21527 (2000).
102. Silin, D. & Patzek, T. Pore space morphology analysis using maximal inscribed spheres. *Phys. Stat. Mech. Its Appl.* **371**, 336–360 (2006).
103. Andreeta, M., Lucas-Oliveira, E., Araujo-Ferreira, A., Trevizan, W. & Bonagamba, T. *Pore Network and Medial Axis simultaneous extraction through Maximal Ball Algorithm*. arXiv preprint arXiv :191204759. (2019).
104. Song, S., Ding, Q. & Wei, J. Improved algorithm for estimating pore size distribution from pore space images of porous media. *Phys. Rev. E* **100**, 053314 (2019).
105. Gostick, J. T. Versatile and efficient pore network extraction method using marker-based watershed segmentation. *Phys. Rev. E* **96**, 023307 (2017).

106. Houston, A. N. *et al.* Quantification of the pore size distribution of soils : Assessment of existing software using tomographic and synthetic 3D images. *Geoderma* **299**, 73–82 (2017)..
107. Dey, T. K. & Zhao, W. Approximating the Medial Axis from the Voronoi Diagram with a ConvergenceGuarantee. *Algorithmica* **38**, 179–200 (2004).
108. Delerue, J. F., Perrier, E., Yu, Z. Y. & Velde, B. New algorithms in 3D image analysis and their application to the measurement of a spatialized pore size distribution in soils. *Phys. Chem. Earth Part Solid Earth Geod.* **24**, 639–644 (1999).
109. Delerue, J.-F. & Perrier, E. DXSoil, a library for 3D image analysis in soil science. *Comput. Geosci.* **28**, 1041–1050 (2002).
110. Smith, P. & Torquato, S. Computer simulation results for the two-point probability function of composite media. *J. Comput. Phys.* **76**, 176–191 (1988).
111. Li, D. S., Saheli, G., Khaleel, M. & Garmestani, H. Quantitative prediction of effective conductivity in anisotropic heterogeneous media using two-point correlation functions. *Comput. Mater. Sci.* **38**, 45–50 (2006).
112. Torquato, S. Statistical Description of Microstructures. *Jun Annu Rev Mater Res* **8**, 77–111 (2002).
113. Song, W., Yao, J., Li, Y., Yang, Y. & Sun, H. New pore size distribution calculation model based on chord length and digital image. *Multiscale Multiphysics Tech. Their Appl. Unconv. Gas Reserv.* **48**, 111–118 (2017).
114. Bloemen, H. H. J. & De Kroon, M. G. M. Transformation of Chord Length Distributions into Particle Size Distributions Using Least Squares Techniques. *Part. Sci. Technol.* **23**, 377–386 (2005).
115. Pandit, A. V. & Ranade, V. V. Chord length distribution to particle size distribution. *AIChE J.* **62**, 4215–4228 (2016).
116. Lu, B. & Torquato, S. Chord-length and free-path distribution functions for many-body systems. *J. Chem. Phys.* **98**, 6472–6482 (1993).
117. Baize, D., Duval, O. & Richard, G. *Les sols et leurs structures : Observations à différentes échelles*. (Editions QUAE GIE, 2013).
118. Modla, S., Guide to Sectioning on the Reichert-Jung Ultracut E Ultramicrotome. Delaware Biotechnology Institute. 2009.
119. Zeiss. (s.d.). *ZEISS Atlas 5*. Consulté le 19 Octobre 2020, sur https://www.zeiss.com/microscopy/int/products/microscope-software/atlas.html
120. Zeiss. (s.d.). *SmartSEM*. Consulté le 19 Octobre 2020, sur https://www.zeiss.fr/microscopie/produits/microscope-software/smartsem.html
121. Thevenaz, P., Ruttimann, U. E. & Unser, M. A pyramid approach to subpixel registration based on intensity. *IEEE Trans. Image Process.* **7**, 27–41 (1998).
122. Thevenaz, P. & Unser, M. A pyramid approach to sub-pixel image fusion based on mutual information. in *Proceedings of 3rd IEEE International Conference on Image Processing* vol. 1 265–268 (IEEE, 1996).
123. Holambe, S. & Kumbhar, P. Comparison between Otsu's Image Thresholding Technique and Iterative Triclass. *Int. J. Comput. Trends Technol.* **33**, 80–82 (2016).

124. Sauvola, J. & Pietikäinen, M. Adaptive document image binarization. *Pattern Recognit.* **33**, 225–236 (2000).
125. Salzer, M., Thiele, S., Zengerle, R. & Schmidt, V. On the importance of FIB-SEM specific segmentation algorithms for porous media. *Mater. Charact.* **95**, 36–43 (2014).
126. PRILL, T., SCHLADITZ, K., JEULIN, D., FAESSEL, M. & WIESER, C. Morphological segmentation of FIB-SEM data of highly porous media. *J. Microsc.* **250**, 77–87 (2013).
127. Kremer, J. R., Mastronarde, D. N. & McIntosh, J. R. Computer Visualization of Three-Dimensional Image Data Using IMOD. *J. Struct. Biol.* **116**, 71–76 (1996).
128. Raparia, D., Alessi, J. & Kponou, A. The Algebraic Reconstruction Technique (ART). in *Proceedings of the 1997 Particle Accelerator Conference (Cat. No.97CH36167)* vol. 2 2023–2025 (IEEE, 1998).
129. Allart, S., Canivet, A., Manuel d'analyse d'images avec le logiciel ImageJ. Consulté le 23 Octobre 2020, sur https ://www.infinity.inserm.fr/wp-content/uploads/2017/11/manuscrit-Formation-ImageJ.pdf
130. Legland, D., Arganda-Carreras, I., & Andrey, P. (2016). MorphoLibJ : integrated library and plugins for mathematical morphology with ImageJ. Bioinformatics, btw413. doi :10.1093/bioinformatics/btw413
131. Sobieski, W. Calculating the Binary Tortuosity in DEM-Generated Granular Beds. *Processes* **8**, 1105 (2020).
132. Peth, S., Beckmann, T., Donath, T., Fischer, J. & Smucker, A. *Pore space analysis of soil aggregates investigated by microtomography using synchrotron radiation*. Hamburger Synchrotron Strahlungslabor HASYLAB am Deutschen ElektronenSynchrotron DESY in der Helmholtz-Gesellschaft HGF. (2006).
133. Pardo-Alonso, S., Vicente, J., Solórzano, E., Rodriguez-Perez, M. Á. & Lehmhus, D. Geometrical Tortuosity 3D Calculations in Infiltrated Aluminium Cellular Materials. *8th Int. Conf. Porous Met. Met. Foams* **4**, 145–150 (2014).
134. Dijkstra, E. W. A note on two problems in connexion with graphs. *Numer. Math.* **1**, 269–271 (1959).
135. Fu, J., Thomas, H. & Li, C.-F. Tortuosity of porous media : Image analysis and physical simulation. *Earth-Sci. Rev.* (2020) doi :10.1016/j.earscirev.2020.103439.
136. Madhoun, I. T. (2017) Measuring Geometrical Tortuosity of Porous Media from 3D Computed Tomography Images. [Mémoire de maîtrise, Université de Qatar]. http ://hdl.handle.net/10576/5290.
137. Levitz, P. & Tchoubar, D. Disordered porous solids : from chord distributions to small angle scattering. *J. Phys. I* **2**, 771–790 (1992).
138. Odgaard, A. & Gundersen, H. J. G. Quantification of connectivity in cancellous bone, with special emphasis on 3-D reconstructions. *Bone* **14**, 173–182 (1993).
139. Kim, C. & YOUN, J. Environmentally friendly processing of polyurethane foam for thermal insulation. *Polym.-Plast. Technol. Eng.* **39**, 163–185 (2000).
140. Kirpluks, M., Cabulis, U., Zeltins, V., Stiebra, L. & Avots, A. Rigid Polyurethane Foam Thermal Insulation Protected with Mineral Intumescent Mat. *Autex Res. J.* **14**, 259–269 (2014).

141. Cai, S., Zhang, B. & Cremaschi, L. Review of moisture behavior and thermal performance of polystyrene insulation in building applications. *Build. Environ.* **123**, 50–65 (2017).
142. Nuclear Power Plants. (s.d.). *Expanded Polystyrene – EPS.* Consulté le 08 Novembre 2020, sur https ://www.nuclear-power.net/nuclear-engineering/heat-transfer/heat-losses/insulation-materials/expanded-polystyrene-eps/
143. Gullbrekken, L., Grynning, S. & Gaarder, J. Thermal Performance of Insulated Constructions—Experimental Studies. *Buildings* **9**, 49 (2019).
144. Insulation-info.co.uk. (s.d.). *Mineral wool : properties, advantages & price.* Consulté le 09 Novembre 2020, sur https ://www.insulation-info.co.uk/insulation-material/mineral-wool
145. Eco-Logis. (s.d.). *Comparatif matériaux d'isolation naturels* Consulté le 09 Novembre 2020, sur https ://www.eco-logis.com/comparatif-isolants-ecologiques/
146. Ministère de la transition écologique. (2020). *Réglementation environnementale RE2020.* Consulté le 09 Novembre 2020, sur https ://www.ecologie.gouv.fr/reglementation-environnementale-re2020
147. Fantucci, S., Lorenzati, A., Kazas, G., Levchenko, D. & Serale, G. Thermal Energy Storage with Super Insulating Materials : A Parametrical Analysis. *6th Int. Build. Phys. Conf. IBPC 2015* **78**, 441–446 (2015).
148. Silica Products. (s. d.). *Application Solutions for Multiple Industries.* Consulté le 10 Novembre 2020, sur https ://www.ppgsilica.com/Applications.aspx
149. Hewitt, N. *Compounding Precipitated Silica in Elastomers : The Definitive User's Guide*. (William Andrew Publishing, 2007).
150. Supersil chemical. (s. d.). *Precipitated silica.* Consulté le 10 Novembre 2020, sur https ://www.supersilsilica.com/
151. Wikipedia. (s. d.). *Precipitated silica.* Consulté le 10 Novembre 2020, sur https ://en.wikipedia.org/wiki/Precipitated_silica
152. Schaer, É. Conception d'un procédé pour la production de microparticules filtrables et redispersables. (Vandoeuvre-les-Nancy, INPL, 1997).
153. Persello, J. Precipitated silica particulates having controlled porosity. (1999). https ://patentimages.storage.googleapis.com/fd/55/d5/c18358f89b32ca/US5968470.pdf
154. Ragueh, D. M. (2011) Filtration de silices précipitées :: mise en évidence des relations entre propriétés macroscopiques et échelles locales dans les dépôts. [Thèse de doctorat, Université Paul Sabatier - Toulouse III]. https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00691605
155. *Théorie cinétique des gaz.* Consulté le 12 Novembre 2020, sur http ://www.afhalifax.ca/magazine/wp-content/sciences/Frottements/TCG/Th%E9orie%20cin%E9tique%20des%20gaz%20(chapitres%204,%205,%206).htm
156. Wikipedia. (s. d.). *Théorie cinétique des gaz.* Consulté le 12 Novembre 2020, sur https ://fr.wikipedia.org/wiki/Th%C3%A9orie_cin%C3%A9tique_des_gaz
157. Connor, N. What is Fourier's Law of Thermal Conduction – Definition. https ://www.thermal-engineering.org/what-is-fouriers-law-of-thermal-conduction-definition/ (2019).
158. Křemenáková, D., Militký, J., Venkataraman, M. & Mishra, R. Thermal Insulation and Porosity—From Macro- to Nanoscale. in *Thermal Physics and Thermal Analysis : From Macro to Micro, Highlighting Thermodynamics, Kinetics and Nanomaterials* (eds. Šesták,

J., Hubík, P. & Mareš, J. J.) 425–448 (Springer International Publishing, 2017). doi :10.1007/978-3-319-45899-1_20.
159. Clyne, B., Golosnoy, I. O., Tan, J.-C. & Markaki, A. Porous Materials for Thermal Management Under Extreme Conditions. *Philos. Transact. A Math. Phys. Eng. Sci.* **364**, 125–46 (2006).
160. Weigold, L. & Reichenauer, G. Correlation between mechanical stiffness and thermal transport along the solid framework of a uniaxially compressed polyurea aerogel. *J. Non-Cryst. Solids* **406**, 73–78 (2014).
161. Bouquerel, M., Duforestel, T., Baillis, D. & Rusaouen, G. Heat transfer modeling in vacuum insulation panels containing nanoporous silicas—A review. *Energy Build.* **54**, 320–336 (2012).
162. Pierre, A. C. & Rigacci, A. Advances in Sol-Gel Derived Materials and Technologies. *Aerogels Handb.* 21–46 (2011).
163. Kaganer, M. G. *Thermal insulation in cryogenic engineering*. (Israel Program for Scientific Translations, 1969).
164. Reichenauer, G., Heinemann, U. & Ebert, H.-P. Relationship between pore size and the gas pressure dependence of the gaseous thermal conductivity. *Proc. Fourth Int. TRIPrinceton Workshop Charact. Porous Mater. Angstroms Millim.* **300**, 204–210 (2007).
165. Chal, B. *et al.* Durability of silica aerogels dedicated to superinsulation measured under hygrothermal conditions. *Microporous Mesoporous Mater.* **272**, 61–69 (2018).
166. Petter Jelle, B. 8 - Nano-based thermal insulation for energy-efficient buildings. in *Start-Up Creation* (eds. Pacheco-Torgal, F. et al.) 129–181 (Woodhead Publishing, 2016). doi :10.1016/B978-0-08-100546-0.00008-X.
167. Notario, B. *et al.* Experimental validation of the Knudsen effect in nanocellular polymeric foams. *Polym. Foams* **56**, 57–67 (2015).
168. Gurav, J. L., Jung, I.-K., Park, H.-H., Kang, E. S. & Nadargi, D. Y. Silica Aerogel : Synthesis and Applications. *J. Nanomater.* **2010**, 409310 (2010).
169. Berardi, U., Zaidi, S. & Kovisto, B. *Aerogel-enhanced blankets : state-of-the-art, market readiness, and future challenges*. 114 (2018). doi :10.14305/ibpc.2018.be-3.01.
170. Wagner, T. *et al.* A High Temperature Capacitive Humidity Sensor Based on Mesoporous Silica. *Sensors* **11**, 3135–44 (2011).
171. Davraz, M. & Gunduz, L. Engineering properties of amorphous silica as a new natural pozzolan for use in concrete. *Cem. Concr. Res.* **35**, 1251–1261 (2005).
172. Bourret, J. *et al.* Effect of the pore volume fraction on the thermal conductivity and mechanical properties of kaolin-based foams. *Cell. Ceram.* **33**, 1487–1495 (2013).
173. Smith, D. *et al.* Thermal Conductivity of Porous Materials. *J. Mater. Res.* **28**, (2013).
174. Łydżba, D., Rajczakowska, M., Różański, A. & Stefaniuk, D. Influence of the Moisture Content and Temperature on the Thermal Properties of Soils : Laboratory Investigation and Theoretical Analysis. *XXIII R--P Semin. Theor. Found. Civ. Eng. 23RSP TFoCE 2014* **91**, 298–303 (2014).
175. Wang, L., Feng, J., Jiang, Y., Li, L. & Feng, J. Thermal conductivity of polyvinylpolymethylsiloxane aerogels with high specific surface area. *RSC Adv.* **9**, 7833–7841 (2019).

176. Sanchez, F. & Sobolev, K. Nanotechnology in concrete – A review. *Constr. Build. Mater.* **24**, 2060–2071 (2010).
177. Romer, R. (2017). Spherical Precipitated Silica. Consulté le 21 Novembre 2020, sur https://www.pcimag.com/articles/102921-spherical-precipitated-silica
178. Babaei, H., Mcgaughey, A. & Wilmer, C. Effect of pore size and shape on the thermal conductivity of metal-organic frameworks. *Chem Sci* **8**, (2016).
179. Yu, Z., Ferrer-Argemi, L. & Lee, J. Investigation of thermal conduction in symmetric and asymmetric nanoporous structures. *J. Appl. Phys.* **122**, 244305 (2017).
180. Ordonez-Miranda, J., Ezzahri, Y. & Joulain, K. *Size effects on the thermal conductivity of nano aerogels*. 5 (2017). doi :10.1109/THERMINIC.2017.8233819.
181. Gueguen, Y. & Dienes, J. Transport properties of rocks from statistics and percolation. *Math. Geol.* **21**, 1–13 (1989).
182. Bernabé, Y., Zamora, M., Li, M., Maineult, A. & Tang, Y. Pore connectivity, permeability, and electrical formation factor : A new model and comparison to experimental data. *J. Geophys. Res. Solid Earth* **116**, 11204 (2011).
183. Reyes-Gasga, J. & García-García, R. Analysis of the electron-beam radiation damage of TEM samples in the acceleration energy range from 0.1 to 2MeV using the standard theory for fast electrons. *Radiat. Phys. Chem.* **64**, 359–367 (2002).
184. ARONOVA, M. A., SOUSA, A. A., ZHANG, G. & LEAPMAN, R. D. Limitations of beam damage in electron spectroscopic tomography of embedded cells. *J. Microsc.* **239**, 223–232 (2010).
185. Burel, A. *et al.* A targeted 3D EM and correlative microscopy method using SEM array tomography. *Development* **145**, dev160879 (2018).
186. Chevallier, Y., Cochet, P. & Fourre, P. Silice precipitee utilisable comme charge renforçante pour elastomeres. (1998).
187. GILLES, J., Grigorova, V., Louapre, D. & Parneix, C. Procede pour preparer un materiau isolant. (2010).
188. Amador, C. & Martin de Juan, L. Chapter 19 - Strategies for Structured Particulate Systems Design. in *Computer Aided Chemical Engineering* (eds. Martín, M., Eden, M. R. & Chemmangattuvalappil, N. G.) vol. 39 509–579 (Elsevier, 2016).
189. Bavnhøj, C. G., Knopp, M. M., Madsen, C. M. & Löbmann, K. The role interplay between mesoporous silica pore volume and surface area and their effect on drug loading capacity. *Int. J. Pharm. X* **1**, 100008 (2019).
190. Xu, W., Jia, M. & Gong, Z. Thermal conductivity and tortuosity of porous composites considering percolation of porous network : From spherical to polyhedral pores. *Compos. Sci. Technol.* **167**, 134–140 (2018).
191. Labaran Tanko, N. The effect of Porosity on Tortuosity. in *International Journal of Scientific & Engineering Research* vol. 9 (2018).
192. FERANIE, S. & LATIEF, F. D. E. TORTUOSITY–POROSITY RELATIONSHIP IN TWO-DIMENSIONAL FRACTAL MODEL OF POROUS MEDIA. *Fractals* **21**, 1350013 (2013).

193. LUO, L., YU, B., CAI, J. & ZENG, X. NUMERICAL SIMULATION OF TORTUOSITY FOR FLUID FLOW IN TWO-DIMENSIONAL PORE FRACTAL MODELS OF POROUS MEDIA. *Fractals* **22**, 1450015 (2014).
194. Cooper, S. J., Bertei, A., Shearing, P. R., Kilner, J. A. & Brandon, N. P. TauFactor : An open-source application for calculating tortuosity factors from tomographic data. *SoftwareX* **5**, 203–210 (2016).
195. Tjaden, B., Brett, D. & Shearing, P. Tortuosity in electrochemical devices : a review of calculation approaches. *Int. Mater. Rev.* **63**, 1–21 (2016).
196. Kolitcheff, S. (2017). Approche multitechnique des phénomènes de diffusion en hydrotraitement de distillats. [Thèse de doctorat, Université de Lyon]. https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-01581795
197. Merkus, H. G. Particle Size, Size Distributions and Shape. in *Particle Size Measurements : Fundamentals, Practice, Quality* (ed. Merkus, H. G.) 13–42 (Springer Netherlands, 2009). doi :10.1007/978-1-4020-9016-5_2.
198. Thomson, P.-R., Aituar-Zhakupova, A. & Hier-Majumder, S. Image Segmentation and Analysis of Pore Network Geometry in Two Natural Sandstones. *Front. Earth Sci.* **6**, 58 (2018).
199. Yang, R. Y., Zou, R. P., Yu, A. B. & Choi, S. K. Pore structure of the packing of fine particles. *J. Colloid Interface Sci.* **299**, 719–725 (2006).
200. Lee, J., Yun, T. & Choi, S.-U. The Effect of Particle Size on Thermal Conduction in Granular Mixtures. *Materials* **8**, 3975–3991 (2015).
201. Prasher, R. Ultralow thermal conductivity of a packed bed of crystalline nanoparticles : A theoretical study. *Phys. Rev. B* **74**, 165413 (2006).
202. Meng, F., Elsahati, M., Liu, J. & Richards, R. F. Thermal resistance between amorphous silica nanoparticles. *J. Appl. Phys.* **121**, 194302 (2017).
203. Tang, S. *et al.* Effects of particle contact characteristics on heat transfer performance of calcined petroleum coke heat exchanger. *Appl. Therm. Eng.* **169**, 114910 (2020).
204. Mokhtar, A., Takami, T. & Horio, M. Analysis of Heat Transfer between Two Particles for DEM simulations. (2007).
205. Fang, K.-C., Weng, C.-I. & Ju, S.-P. An investigation into the structural features and thermal conductivity of silicon nanoparticles using molecular dynamics simulations. *Nanotechnology* **17**, 3909–3914 (2006).
206. GERAMIPOUR, T. & OVEISI, H. Effects of foaming parameters on microstructure and compressive properties of aluminum foams produced by powder metallurgy method. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **27**, 1569–1579 (2017).
207. Potoczek, M. *et al.* Porosity effect on microstructure, mechanical, and fluid dynamic properties of Ti2AlC by direct foaming and gel-casting. *J. Am. Ceram. Soc.* **101**, 5346–5357 (2018).
208. Ho, N. S. K., Li, P., Raghavan, S. & Li, T. The effect of slurry composition on the microstructure and mechanical properties of open-cell Inconel foams manufactured by the slurry coating technique. *Mater. Sci. Eng. A* **687**, 123–130 (2017).
209. DUSAN, T., Radojevic, V. & Aleksic, R. Factors affecting the microstructure of porous ceramics. *J. Serbian Chem. Soc.* **71**, (2006).

210. Sobieski, W. & Lipiński, S. The analysis of the relations between porosity and tortuosity in granular beds. *Tech. Sci.* **20**, 75–85 (2017).
211. Matyka, M., Khalili, A. & Koza, Z. Tortuosity-porosity relation in porous media flow. *Phys. Rev. E* **78**, 026306 (2008).
212. Vicent, M., Sánchez, E., Molina, T., Nieto, M. I. & Moreno, R. Comparison of freeze drying and spray drying to obtain porous nanostructured granules from nanosized suspensions. *J. Eur. Ceram. Soc.* **32**, 1019–1028 (2012).
213. Mujumdar, A. Drying Technology in Agriculture and Food Sciences. *Dry. Technol.* **19(6)**, 1217–1218 (2007).
214. Su, M. *et al.* Effect of drying technique on the morphological and textural characteristics of mesoporous silica synthesized in the microreactor. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **73**, 460–468 (2015).
215. Imago Mundi. (s.d.). *Les Diatomées Bacillariophycées*. Consulté le 15 Janvier 2021, sur http://www.cosmovisions.com/diatomees.htm
216. C, null. I. Two letters from a gentleman in the country, relating to Mr. Leuwenhoek's letter in transaction, No. 282. Communicated by Mr. C. *Philos. Trans. R. Soc. Lond.* **23**, 1494–1501 (1703).
217. Environmental Information System. (s.d.). *History of Diatom Research.* Consulté le 15 Janvier 2021, sur http://wgbis.ces.iisc.ernet.in/biodiversity/sahyadri_enews/newsletter/issue26/article1/chap2.htm
218. Ussing, A. *et al. The Colonial Diatom "Bacillaria paradoxa" : Chaotic Gliding Motility, Lindenmeyer Model of Colonial Morphogenesis, and Bibliography, with Translation of O.F. Müller (1783), "About a peculiar being in the beach-water"*. (2005).
219. Kützing, F. T. *Die kieselschaligen Bacillarien oder Diatomeen.* (Zu finden bei W. Köhne, 1844).
220. Breidbach, O. *Ernst Haeckel : Kunstformen der Natur - Kunstformen aus dem Meer*. (2012).
221. Lauterborn, R. *Untersuchungen über bau, kernteilung und bewegung der diatomeen*. (W. Engelmann, 1896).
222. Saxena, A., Tiwari, A., Kaushik, R., Iqbal, H. M. N. & Parra-Saldívar, R. Diatoms recovery from wastewater : Overview from an ecological and economic perspective. *J. Water Process Eng.* **39**, 101705 (2021).
223. Evans, K. *Diatoms. They're everywhere!* https://www.labroots.com/trending/microbiology/3886/diatoms-they-re-everywhere (2016).
224. McLaughlin, R. *An Introduction to the Microscopical Study of Diatoms*. (2012).
225. Jiang, W. *et al.* Purification of biosilica from living diatoms by a two-step acid cleaning and baking method. *J. Appl. Phycol.* **26**, 1511–1518 (2014).
226. Losic, D., Mitchell, J. G. & Voelcker, N. H. Diatomaceous Lessons in Nanotechnology and Advanced Materials. *Adv. Mater.* **21**, 2947–2958 (2009).
227. Ferrara, M. A. *et al.* Optical properties of diatom nanostructured biosilica in Arachnoidiscus sp : micro-optics from mother nature. *PloS One* **9**, e103750–e103750 (2014).

228. George, J. *et al.* Metabolic Engineering Strategies in Diatoms Reveal Unique Phenotypes and Genetic Configurations With Implications for Algal Genetics and Synthetic Biology. *Front. Bioeng. Biotechnol.* **8**, 513 (2020).
229. JongWah, J., Butcher, S., Wintrebert-Fouquet, M., Dawes, J. & Ferris, J. *Optical and Electronic Properties of Diatoms*. *Optics InfoBase Conference Papers* (2007). doi :10.1364/FIO.2007.JSuA43.
230. De Stefano, L., Rendina, I., De Stefano, M., Bismuto, A. & Maddalena, P. Marine diatoms as optical chemical sensors. *Appl. Phys. Lett.* **87**, 233902–233902 (2005).
231. Mcheik, A. (2018). Étude des propriétés photoniques de diatomées. [Thèse de doctorat, Université de Sorbonne]. https ://tel.archives-ouvertes.fr/tel-02454223
232. Wee, K., Rogers, T., Altan, B., Hackney, S. A. & Hamm, C. Engineering and Medical Applications of Diatoms. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **5**, 88–91 (2005).
233. Losic, D. *Diatom Nanotechnology*. 270 (The Royal Society of Chemistry, 2018). doi :10.1039/9781788010160.
234. Losic, D., Rosengarten, G., Mitchell, J. & Voelcker, N. Pore Architecture of Diatom Frustules : Potential Nanostructured Membranes for Molecular and Particle Separations. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **6**, 982–989 (2006).
235. Ivanov, S. E. & Belyakov, A. Diatomite and its applications. *Glass Ceram.* **65**, 48–51 (2008).
236. Ünal, O., Uygunoğlu, T. & Yildiz, A. Investigation of properties of low-strength lightweight concrete for thermal insulation. *Build. Environ.* **42**, 584–590 (2007).
237. Köhler, L. *et al.* Are Diatoms 'Green' Aluminosilicate Synthesis Microreactors for Future Catalyst Production? *Mol. Basel Switz.* **22**, 2232 (2017).
238. Fischer, C. *et al.* Gold Nanoparticle-Decorated Diatom Biosilica : A Favorable Catalyst for the Oxidation of d-Glucose. *ACS Omega* **1**, 1253–1261 (2016).
239. Round, F. E., Crawford, R. M. & Mann, D. G. *Diatoms : Biology and Morphology of the Genera*. (Cambridge University Press, 2007).
240. Paulmier, G. *Atlas des Diatomophycées des côtes françaises et des aires marines adjacentes*. https ://archimer.ifremer.fr/doc/00000/2452/ (1997).
241. Zhang, D. *et al.* Bio-manufacturing technology based on diatom micro- and nanostructure. *Chin. Sci. Bull.* **57**, 3836–3849 (2012).
242. Mann, D. G. & Droop, S. J. M. 3. Biodiversity, biogeography and conservation of diatoms. *Hydrobiologia* **336**, 19–32 (1996).
243. Sumper, M. A Phase Separation Model for the Nanopatterning of Diatom Biosilica. *Science* **295**, 2430–2433 (2002).
244. Chen, X., Wang, C., Baker, E. & Sun, C. Numerical and experimental investigation of light trapping effect of nanostructured diatom frustules. *Sci. Rep.* **5**, 11977 (2015).
245. Ferrara, M. A. *et al.* Diatom Valve Three-Dimensional Representation : A New Imaging Method Based on Combined Microscopies. *Int. J. Mol. Sci.* **17**, (2016).
246. FRIEDRICHS, L., MAIER, M. & HAMM, C. A new method for exact three-dimensional reconstructions of diatom frustules. *J. Microsc.* **248**, 208–217 (2012).
247. Hildebrand, M., Kim, S., Shi, D., Scott, K. & Subramaniam, S. 3D imaging of diatoms with ion-abrasion scanning electron microscopy. *J. Struct. Biol.* **166**, 316–328 (2009).

248. Round, F. E., Crawford, R. M. & Mann, D. G. *Diatoms : Biology and Morphology of the Genera*. (Cambridge University Press, 1990).
249. John, A. W. G. & Reid, P. C. Continuous Plankton Recorders. 502–512 (2001).
250. Sancetta, C. Three Species of Coscinodiscus Ehrenberg from North Pacific Sediments Examined in the Light and Scanning Electron Microscopes. *Micropaleontology* **33**, 230–241 (1987).
251. Wehr, J., Sheath, R. & Kociolek, P. *Freshwater Algae of North America : Ecology and Classification*. (2015).
252. Hilaluddin, F., Leaw, C. P. & Lim, P. T. Fine Structure of the Diatoms Thalassiosira and Coscinodiscus (Bacillariophyceae) : Light and Election Microscopy Observation. *Ann. Microsc.* **10**, 28–35 (2010).
253. Sar, E. A., Sunesen, I. & Hinz, F. FINE MORPHOLOGY OF COSCINODISCUS JONESIANUS AND COSCINODISCUS CQMMUTATUS AND THEIR TRANSFER TO COSCINODISCOPSIS GEN. NOV. *Diatom Res.* **23**, 401–421 (2008).
254. Losic, D., Pillar, R. J., Dilger, T., Mitchell, J. G. & Voelcker, N. H. Atomic force microscopy (AFM) characterisation of the porous silica nanostructure of two centric diatoms. *J. Porous Mater.* **14**, 61–69 (2007).
255. Roselli, L., Stanca, E., Paparella, F., Mastrolia, A. & Basset, A. Determination of Coscinodiscus cf. granii biovolume by confocal microscopy : comparison of calculation models. *J. Plankton Res.* **35**, 135–145 (2013).
256. Gibaud, A. *et al.* Analysis of diatoms by holotomography. *Surf. Interfaces* **17**, 100358 (2019).
257. Xing, Y. *et al.* Characterization and analysis of Coscinodiscus genus frustule based on FIB-SEM. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **27**, 391–395 (2017).
258. Hasle, G. & Lange, C. Morphology and distribution of Coscinodiscus species from the Oslofjord, Norway, and the Skagerrak, North Atlantic. *Diatom Res.* **7**, 37–68 (2011).
259. Nordic Microalgae. (s. d.). Coscinodiscus Ehrenb. Consulté le 03 Février 2021, sur http ://nordicmicroalgae.org/taxon/Coscinodiscus
260. Hargraves, P. E. Microalgal diversity in the Indian River Lagoon system : how little we know. *Fla. Sci.* 12 (2021).
261. Fang, J. *et al.* Ag/diatomite for highly efficient solar vapor generation under one-sun irradiation. *J. Mater. Chem. A* **5**, 17817–17821 (2017).
262. Tomatis, M. *et al.* A Comparative Study of Mn/Co Binary Metal Catalysts Supported on Two Commercial Diatomaceous Earths for Oxidation of Benzene. *Catalysts* **8**, 111 (2018).
263. Chen, K. *et al.* Growing three-dimensional biomorphic graphene powders using naturally abundant diatomite templates towards high solution processability. *Nat. Commun.* **7**, 13440 (2016).
264. Liu, P. *et al.* An efficient catalyst of manganese supported on diatomite for toluene oxidation : Manganese species, catalytic performance, and structure-activity relationship. *Microporous Mesoporous Mater.* **239**, (2017).
265. Ezzatahmadi, N. *et al.* Catalytic degradation of Orange II in aqueous solution using diatomite-supported bimetallic Fe/Ni nanoparticles. *RSC Adv.* **8**, 7687–7696 (2018).

266. Zhang, Z. & Wang, Z. Diatomite-Supported Pd Nanoparticles : An Efficient Catalyst for Heck and Suzuki Reactions. *J. Org. Chem.* **71**, 7485–7487 (2006).
267. Wang, K. *et al.* Nanocomposites CoPt-x/Diatomite-C as oxygen reversible electrocatalysts for zinc-air batteries : Diatomite boosted the catalytic activity and durability. *Electrochimica Acta* **284**, 119–127 (2018).
268. Li, Q. *et al.* Diatomite Supported Pt Nanoparticles as Efficient Catalyst for Benzene Removal. *Ind. Eng. Chem. Res.* **58**, 14008–14015 (2019).
269. Mergler, Y. J., Hoebink, J. & Nieuwenhuys, B. E. CO Oxidation over a Pt/CoOx/SiO2Catalyst : A Study Using Temporal Analysis of Products. *J. Catal.* **167**, 305–313 (1997).
270. Venezia, A. M. *et al.* Effect of Ti(IV) loading on CO oxidation activity of gold on TiO2 doped amorphous silica. *Appl. Catal. Gen.* **310**, 114–121 (2006).
271. Xu, H., Chu, W., Luo, J. & Liu, M. New Au/FeOx/SiO2 catalysts using deposition–precipitation for low-temperature carbon monoxide oxidation. *Catal. Commun.* **11**, 812–815 (2010).
272. Liu, W. & Flytzanistephanopoulos, M. Total Oxidation of Carbon Monoxide and Methane over Transition Metal Fluorite Oxide Composite Catalysts : I. Catalyst Composition and Activity. *J. Catal.* **153**, 304–316 (1995).
273. Evonik industries. (s. d.). Inorganic Materials for Catalyst Innovation. *AEROSIL, AEROXIDE and SIPERNAT Metal Oxides and Silica Based Materials Industry Information 2242*. Consulté le 03 Février 2021, sur https ://www.silica-specialist.com/en/service-center/downloads/downloads-for-the-catalyst-industry-142580.html
274. Dorling, T. A., Lynch, B. W. J. & Moss, R. L. The structure and activity of supported metal catalysts : V. Variables in the preparation of platinum/silica catalysts. *J. Catal.* **20**, 190–201 (1971).
275. Raman, N. K., Anderson, M. T. & Brinker, C. J. Template-Based Approaches to the Preparation of Amorphous, Nanoporous Silicas. *Chem. Mater.* **8**, 1682–1701 (1996).
276. Kogel, J. E., Krukowski, S. T., Barker, J. M. & Trivedi, N. C. *Industrial minerals and rocks : commodities, markets and uses*. (2006).
277. Liu, L. *et al.* Low-temperature CO oxidation over supported Pt, Pd catalysts : Particular role of FeOx support for oxygen supply during reactions. *J. Catal.* **274**, 1–10 (2010).
278. Siani, A., Alexeev, O. S., Lafaye, G. & Amiridis, M. D. The effect of Fe on SiO2-supported Pt catalysts : Structure, chemisorptive, and catalytic properties. *J. Catal.* **266**, 26–38 (2009).
279. Shampo, M. A. & Kyle, R. A. Ernst Ruska—Inventor of the Electron Microscope. *Mayo Clin. Proc.* **72**, 148 (1997).
280. Swapp, S. (s.d.). *Scanning Electron Microscopy (SEM).* Consulté le 05 Février 2021, sur https ://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html
281. ThermoFischer SCIENTIFIC. (s. d.). *Scanning Electron Microscopy.* Consulté le 05 Février 2021, sur https://www.thermofisher.com/fr/fr/home/materials-science/learning-center/applications/sem-electrons.html
282. Armbrust, E. *et al.* The Genome of the Diatom Thalassiosira Pseudonana : Ecology, Evolution, and Metabolism. *Science* **306**, 79–86 (2004).

Annexe 1

Principe de la microscopie électronique

Les microscopes électroniques ont été développés pour répondre aux limitations des microscopes optiques. En 1931, Ernst Ruska réalisa le premier microscope électronique [279], utilisant le fait que les longueurs d'onde des électrons peuvent être beaucoup plus courtes que les longueurs d'onde de la lumière. Un microscope électronique est un microscope qui utilise un faisceau d'électrons accélérés pour produire l'image de l'objet. C'est un type spécial de microscope ayant une haute résolution d'images, capable de grossir des objets en nanomètres et est obtenu par un système d'électro-aimants qui font office de lentilles, qui sont formés par l'utilisation contrôlée d'électrons dans le vide capturé sur un écran phosphorescent. Il existe deux types de microscopes électroniques, avec des modes de fonctionnement différents : le microscope électronique à balayage (SEM) et le microscope électronique à transmission (TEM).

Interaction électrons-matière

La microscopie électronique à transmission et à balayage repose sur l'interaction des électrons avec la matière. Plus précisément, lorsque le faisceau d'électron primaire frappe la surface de l'échantillon, les caractéristiques des électrons sont modifiées. Ainsi, des phénomènes physiques se produisent sous forme de particules et de rayonnement.

La Figure 7-1 illustre l'ensemble des radiations produits lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Parmi ces derniers, on trouve les électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, rayons X, d'électrons transmis… Ces interactions sont collectées grâce à des détecteurs adaptés et collectent différentes informations sur les propriétés du matériau tel que les propriétés morphologiques, structurales et de compositions.

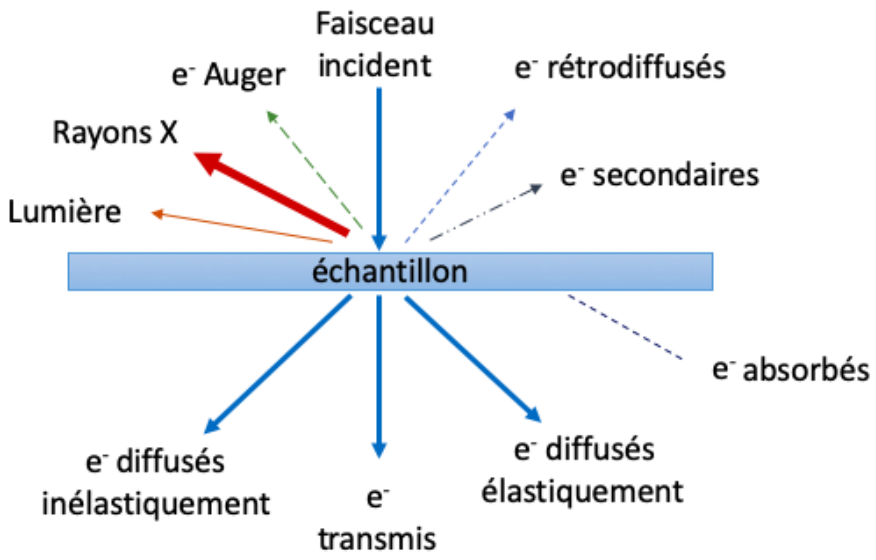

Figure 7-1 : Interaction entre un faisceau d'électrons et un échantillon.

Microscope électronique à transmission (TEM)

Le TEM est un outil très performant pour la science des matériaux et permet de fournir une analyse structurale, morphologique et chimique des échantillons à une échelle nanométrique, voir des détails structuraux sur des atomes individuels. Le TEM est utilisé pour observer des spécimens minces, à travers l'interaction des électrons avec l'échantillon lorsque le faisceau d'électrons est transmis à travers le spécimen, les électrons sont ensuite analysés par le détecteur, qui traduit le signal et permet de générer une image de projection contrastée. Dans le cas des échantillons ayant de grandes épaisseurs, l'échantillon doit être découpé en sections fines (de 30 à 100 nm) par un couteau ultramicrotome.

Principalement, le microscope électronique se présente sous forme d'une colonne verticale à vide et composé de (Figure 7-2) :

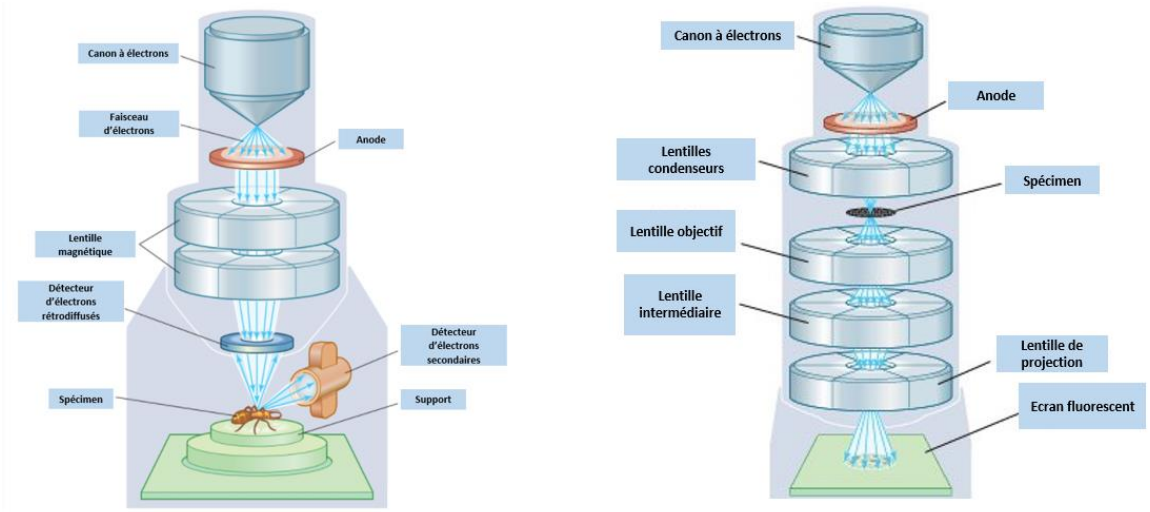

Figure 7-2 : Schéma présentant les composants essentiels du microscope électronique à balayage (À droite) et à transmission (À gauche).

La source d'électrons est sous forme d'un canon thermoélectrique à électrons constitué d'un filament de tungstène, ce dernier est chauffé par l'application d'un courant à haute tension (entre 200 et 1000 kV), ce qui génère des électrons. Ces derniers se déplacent à grande vitesse vers le condenseur. Les lentilles condenseurs font partie des lentilles électromagnétiques (sous forme de bobine de fil enroulée). Principalement, on trouve deux lentilles condenseurs. La première lentille focalise le faisceau d'électrons sur l'échantillon. La deuxième lentille transforme les électrons en un fin faisceau étroit. Le faisceau frappe ensuite le spécimen qui se trouve sur le porte-spécimen (support). Plus précisément, l'échantillon doit être extrêmement fin et peut être sous forme de coupe ultrafine < 100 nm d'épaisseur ou sous forme de suspension déposée sur une membrane de carbone supportée par une grille de cuivre. La partie transmise de l'échantillon passe ensuite par la deuxième bobine qui est l'objectif. Cette dernière dispose une puissance élevée et forme l'image à grossissement intermédiaire. Ensuite, les lentilles oculaires forment l'image finale à fort grossissement. Enfin, on trouve le système de visualisation et d'enregistrement de l'image composé principalement d'un écran fluorescent qui permet de projeter l'image finale et d'une caméra pour enregistrer l'image. Les zones les plus claires de l'image représentent les zones de l'échantillon qui ont été traversées par plus d'électrons, contrairement aux zones les plus sombres de l'image, qui représentent les zones de l'échantillon traversées par moins d'électrons.

La plateforme à l'IPCMS est équipée d'un microscope électronique en transmission, il s'agit d'un Jeol 2100 FEG fonctionnant à 200 kV. L'acquisition des séries d'inclinaison est semi-automatisée et piloté par le logiciel Digtal Micrograph de Gatan.

Tomographie électronique

Il est possible de reconstruire un objet afin d'accéder à sa microstructure 3D à une résolution de l'ordre du nanomètre en utilisant le TEM. La tomographie électronique (ET) est une technique qui permet de reconstruire un objet à partir de l'acquisition de ses projections. Cette technique est considérée comme un outil de caractérisation tridimensionnelle cruciale dans le domaine des sciences de matériaux. Le principe de l'ET est de reconstruire un volume 3D à partir d'une série d'images de projection 2D acquises par TEM. Plus précisément, la collecte de données acquises par TEM est réalisée à partir d'une série d'inclinaison sur un seul axe dans de multiples directions tandis que le faisceau d'électrons possède une direction fixe. L'échantillon est incliné au microscope dans une plage d'environ –80° à +80° pour les porte-objets dédiés à la tomographie, avec un incrément angulaire égale (ex : 1.5 °). Ainsi, à chaque position de l'échantillon, une image est enregistrée. Les images sont ensuite recueillies, alignés puis l'objet est reconstruit en utilisant des méthodes de reconstruction spécifiques.

Microscope électronique à balayage (SEM)

Comme son nom l'indique, le microscope électronique à balayage utilise un faisceau d'électrons focalisé à haute énergie qui balaie la surface de l'échantillon (Figure 7-2), ce qui permet de former l'image et de fournir des informations sur la morphologie externe, la composition chimique, la structure cristalline et l'orientation des matériaux constituant l'échantillon [280]. Principalement, deux phénomènes sont détectés en utilisant des détecteurs spécifiques. Les premiers sont les électrons secondaires résultant d'interactions inélastiques entre le faisceau d'électrons primaires et l'échantillon [281]. Ils proviennent généralement de la surface de l'échantillon et présentent la topographie de l'échantillon. Les électrons rétrodiffusés résultent de collisions élastiques d'électrons avec des atomes entraînant une modification de la trajectoire des électrons. Les électrons rétrodiffusés sont sensibles au numéro atomique des atomes appartenant à l'échantillon. Un élément lourd présente une zone claire (signal intense), un élément léger présente une zone sombre (signal faible).

Annexe 2

Extension de la méthodologie développée à l'étude d'autres espèces de diatomée

À travers l'étude des espèces de diatomées centrées « coscinodiscus » par différentes approches tomographiques, plusieurs fragments de frustules de type centré ont attiré notre attention dû à leurs architectures poreuses 3D uniques. Ainsi, nous avons étendu notre étude à d'autres espèces de diatomées. L'objectif est d'appliquer une méthodologie similaire à celle utilisée dans les diatomées « coscinodiscus », ce qui guidera vers de nouvelles perspectives d'utilisation dans un large éventail d'application. Concernant la reconstruction matricielle SEM (ayant un grand champ de vision), il est possible de détecter et reconstruire différentes espèces de diatomée en même temps. De manière assez similaire avec un champ plus petit et une résolution meilleure, on arrive à détecter les mêmes objets au niveau de l'approche FIB-SEM (Figure 8-1). La combinaison de ces deux approches en plus de l'approche de tomographie électronique à l'échelle nanométrique permettra d'effectuer une analyse 3D sur les espèces de diatomées disposant d'une porosité multi-échelle.

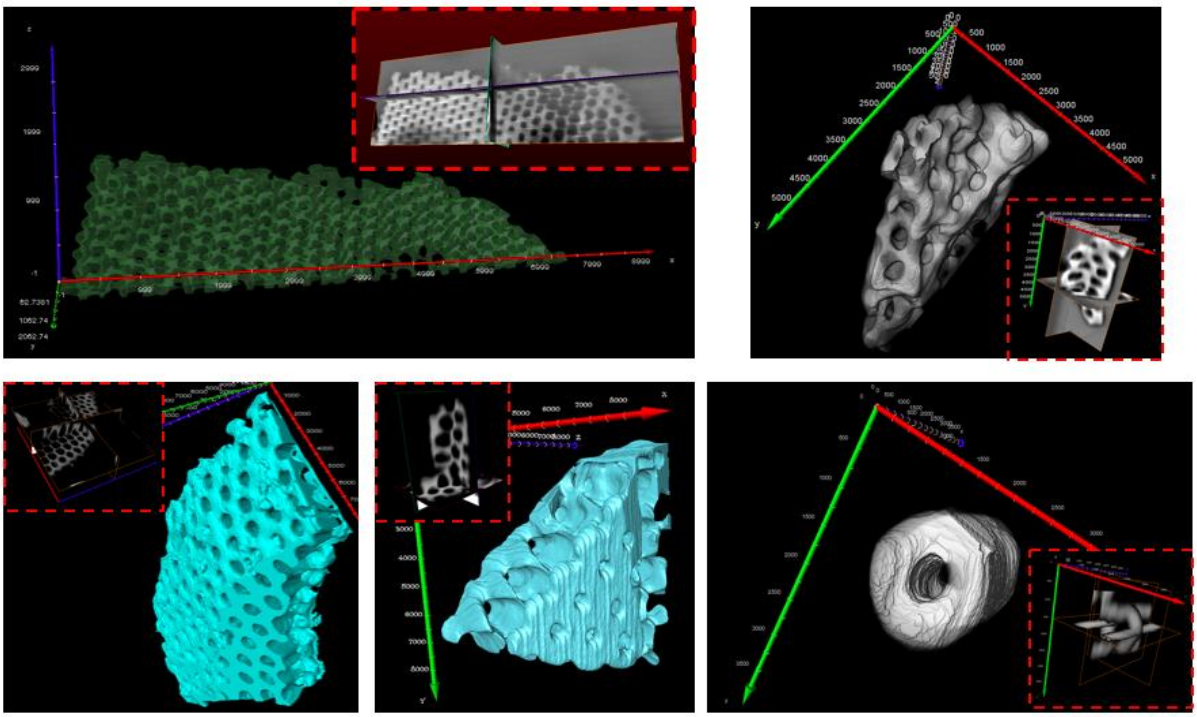

Figure 8-1 : Modèles 3D de différentes espèces de diatomée à partir de l'approche tomographique FIB-SEM ainsi que leurs tranches transversales dans les 3 orientations.

L'espèce Thalassiosira pseudonana (Figure 8-2) a été le premier phytoplancton marin dont le génome a été entièrement séquencé [282]. Elle présente une combinaison unique de processus métaboliques comprenant des gènes qui permet la fixation (carbone, azote), la photosynthèse et l'absorption du fer [282]. Nous avons débuté l'étude sur cette espèce en analysant les images 2D TEM. D'un point de vue structurel, on observe que ces espèces présentent une valve de forme circulaire ayant un diamètre variant entre 7 à 12 µm. À l'intérieur de la valve, on observe la présence de cavités de forme tubulaire, qui lient les composants de la valve. Le nombre de ces tubes varie d'une valve à une autre et présente un nombre compris entre 4 à 7 tubes et d'un diamètre moyen d'environ 210 nm (Figure 8-2 C). Concernant les composants de la valve, elle est principalement composée d'une première couche ayant des cavités de forme principalement pentagonal, on peut toutefois trouver des cavités composées de 6 côtés et proche d'une forme hexagonale. On observe aussi un motif en forme d'arbre qui se propage à partir du centre de la valve. Concernant la deuxième couche, on observe qu'elle est constituée de pores ayant une forme quasi-circulaire d'un diamètre moyen d'environ 31 nm.

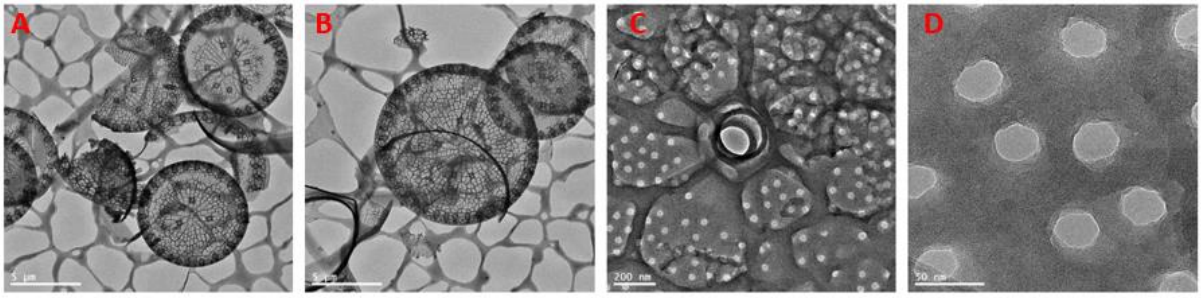

Figure 8-2 : Images TEM de valves de diatomée Thalassiosira pseudonana.

Notre objectif par la suite a été d'effectuer une analyse 3D sur ce type d'espèces en combinant les deux approches tomographie électronique et FIB-SEM pour mieux étudier la structure interne de l'espèce (chambre) et d'essayer d'extraire des informations concernant la structure tubulaire liant les deux composants de l'espèce T. pseudonana, le motif sous forme d'arbre ainsi extraire des informations quantitatives qui peuvent servir à l'utilisation de cette espèce dans différentes applications.

En vue des résultats pertinents obtenus au niveau des diatomées centrées « coscinodiscus », nous nous sommes intéressés à la deuxième classe de frustules, il s'agit de la classe des diatomées pennées, qui sont caractérisées par des frustules bilatéralement symétriques. Nous avons initié cette étude à travers l'observation SEM, qui a été suivi par la réalisation d'une pile d'images à partir de l'approche « slice and view » (Figure 8-3). Cela a permis d'obtenir une reconstruction 3D d'une grande partie de la valve du frustule de diatomée. Dans ce cadre, notre objectif par la suite est d'effectuer une analyse 3D sur ce type de diatomées caractérisées par

des cavités parallèles de motif linéaire. L'analyse 3D permettra peut-être leur utilisation dans diverses applications.

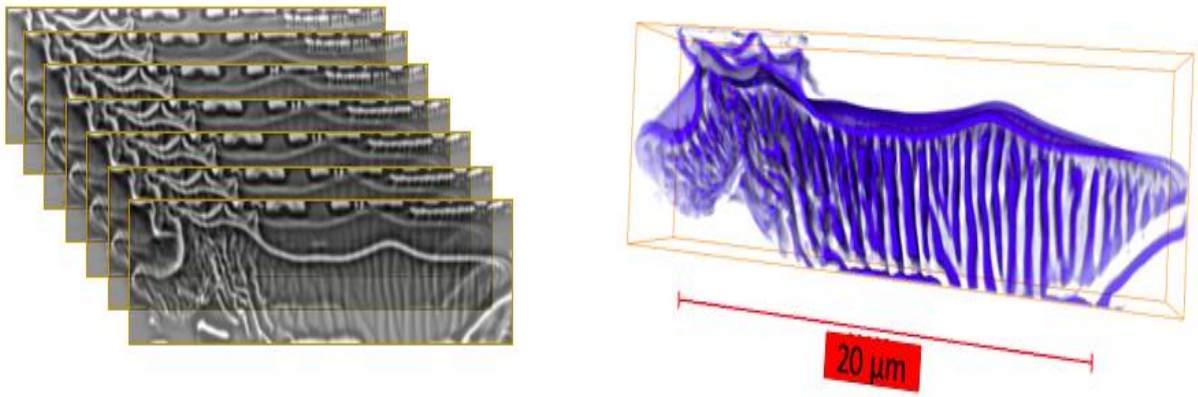

Figure 8-3 : Modèle 3D d'une espèce pennale de diatomées à partir d'une série de coupes FIB-SEM.

Othmane DAROUICH

Quantification multi-échelle de la porosité dans des matériaux poreux à base de silice

Résumé

Les matériaux présentant une porosité multi-échelles et / ou hiérarchique trouvent plusieurs applications dans des domaines tels que l'isolation thermique, la biominéralisation, la catalyse environnementale et la conception de biocapteurs. On se propose de mettre en place une méthodologie de quantification de la porosité multi-échelle et/ou hiérarchisée dans des matériaux structurés à différents échelles spatiales en combinant différentes techniques de tomographie et méthodes d'analyse morphologiques et topologiques des données 3D. Il s'agit de l'utilisation complémentaire de : la tomographie électronique 3D, la microscopie électronique à balayage par faisceau ionique focalisé (FIB-SEM) et la tomographie matricielle ATUMtome. Pour ce faire, dans un premier temps, nous avons présenté le protocole d'optimisation réalisée pour accéder à la quantification de la porosité multi-échelle et/ou hiérarchique. Cette méthodologie nous a permis par la suite d'étudier et de quantifier la porosité de différents échantillons à base de silice précipitée sous différentes formes et issue de différentes étapes de conception. Ensuite, on s'est intéressé à l'étude d'un autre type de silice, cette fois-ci naturel, il s'agit de la diatomée et plus spécialement les espèces de diatomée « coscinodiscus ». Ces derniers disposent d'une structure 3D hiérarchique et ont nécessité l'utilisation des trois approches tomographiques. La dernière étude se situe dans le domaine de la catalyse. En effet, l'analyse 3D de ces espèces de diatomée a permis par la suite de les utiliser comme support pour synthétiser un nouveau catalyseur à base de nanoparticules de platine et qui a été utilisé pour la réaction d'oxydation du monoxyde de carbone.

Mots-clés : porosité, multi-échelle, ATUMtome, tomographie électronique, quantification morphologique et topologique, in situ, opérando

Résumé en anglais

Materials with multiscale and/or hierarchical porosity have several applications in fields such as thermal insulation, biomineralization, environmental catalysis and biosensor design. We propose to set up a methodology for the quantification of multi-scale and/or hierarchical porosity in structured materials at different spatial scales by combining different tomographic techniques and morphological and topological analysis methods of 3D data. This involves the complementary use of : 3D electron tomography, focused ion beam scanning electron microscopy (FIB-SEM) and ATUMtome matrix tomography. For this purpose, firstly, the optimization protocol carried out to access the quantification of the multiscale and/or hierarchical porosity was presented. This methodology allowed us to study and quantify the porosity of different samples based on precipitated silica in different forms and from different design stages. Then, we were interested in the study of another type of silica, this time natural, it is the diatom and more specifically the species of diatom "coscinodiscus". The latter have a hierarchical 3D structure and required the use of the three tomographic approaches. The last study is in the field of catalysis. Indeed, the 3D analysis of these diatom species allowed to use them as support to synthesize a new catalyst based on platinum nanoparticles and which was used for the oxidation reaction of carbon monoxide.

Keywords : porosity, multiscale, ATUMtome, electronic tomography, morphological and topological quantification, in situ, operando