
Caractérisation de systèmes nano et mesoporeux par cryoporométrie RMN.

Marc Fleury*¹

¹IFP Energies nouvelles – IFP Energies Nouvelles – 1 avenue de Bois-Préau 92852 Reuil-Malmaison, France

Résumé

La cryoporométrie RMN est une technique bien établie pour déterminer la distribution de taille de pore de systèmes mésoporeux. Elle s'appuie sur le déplacement des températures de fusion T_m de liquides confinés dans un milieu poreux selon la loi de Gibbs-Thomson: $T_{m,bulk} - T_m(x) = K_{gt}/x$

dans laquelle x est relié à une taille de pore. Par exemple l'eau dégèlera respectivement à -29.1 and -5.8°C pour des diamètres de pores de 2 et 10 nm. En mesurant la quantité de liquide en fonction de la température, on peut en déduire la distribution de taille de pores. Cette technique peut en principe être appliquée sur des spectromètres possédant un système de régulation de température par un flux d'azote.

On montre tout d'abord une nouvelle manière de réguler la température par l'utilisation d'un système Peltier inséré dans une sonde d'un spectromètre de fréquence 20 MHz (proton). L'antenne RMN est montée autour d'un cylindre en cuivre qui permet de réguler de manière fine et homogène la température de l'échantillon. Ainsi, on peut prolonger la gamme accessible de taille de pore jusqu'à 1 micron par une gestion appropriée de la rampe de température et en particulier lorsqu'on s'approche de la température de fusion du liquide hors milieux poreux. Par exemple pour l'eau, on peut réaliser des rampes de l'ordre de 0.002°C/min au voisinage de 0°C, ce qui est rendu possible par la grande inertie du dispositif et la gestion aisée du courant circulant dans les éléments Peltier.

On illustrera la technique par différents exemples : (i) des supports de catalyseurs comprenant 3 tailles de pores (micro, méso et macroporosité) et des milieux naturels utilisés dans le domaine du stockage des déchets nucléaires et dans le domaine des hydrocarbures*. En dessous de 2 nm, on détermine uniquement le volume poreux sans spécifier de distribution de tailles. Au-delà de 1 micron, on peut connaître le volume poreux sans pouvoir y associer de tailles. De manière générale, il n'est pas toujours aisé de séparer les composantes liquides et solides dans des milieux poreux ayant des temps de relaxation T_2 très courts (1ms ou moins). En effet l'eau solide générée en milieux poreux lors d'un refroidissement rapide est une glace dénommée " plastique " qui possèdent des temps de relaxation T_2 et T_1 respectivement de 0.1 ms et jusqu'à 100 ms, différent de la glace hors milieux poreux.

* M. Fleury, T. Chevalier, R. Jorand, I. Jolivet, B. Nicot, Oil-water pore occupancy in the Vaca Muerta source-rocks by NMR cryoporometry, Microporous and Mesoporous Materials 311 (2021) 110680.

*Intervenant