



Nouveaux matériaux cellulosiques ultra-poreux et leurs carbones à partir de solvants verts

Romain Sescousse

► To cite this version:

Romain Sescousse. Nouveaux matériaux cellulosiques ultra-poreux et leurs carbones à partir de solvants verts. Matériaux. École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2010. Français. NNT : 2010ENMP0073 . pastel-00618528

HAL Id: pastel-00618528

<https://pastel.hal.science/pastel-00618528>

Submitted on 2 Sep 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Ecole doctorale n°364 : Sciences Fondamentales et Appliquées

Doctorat ParisTech

T H È S E

pour obtenir le grade de docteur délivré par

l'École nationale supérieure des mines de Paris

Spécialité “Sciences et Génie des Matériaux ”

présentée et soutenue publiquement par

Romain SESCOUSSE

le 26 novembre 2010

Nouveaux matériaux cellulosiques ultra-poreux et leurs carbones
à partir de solvants verts

Directeur de thèse : **Tatiana BUDTOVA**

Jury

M. Naceur BELGACEM, Professeur, UMR 5518, INP-Pagora
M. Jacques DESBRIERES, Professeur, UMR 5254, IPREM
Mme Nathalie JOB, Dr, Département Chimie Appliquée, Université de Liège
M. Bernard SIMON, Ingénieur, Recherche et Développement, SAFT
Mme Tatiana BUDTOVA, Dr, UMR 7635, Mines-Paristech (CEMEF)
Mme Sandrine BERTHON-FABRY, Dr, Mines-Paristech (CEP)
M. Arnaud RIGACCI, Dr, Mines-Paristech (CEP)

Rapporteur
Rapporteur
Examineur
Examineur
Examineur
Invité
Invité

MINES ParisTech
UMR 7635

1 rue Claude Daunesse, BP 207
06904 Sophia-Antipolis Cedex

Remerciements

Je tiens à remercier ma directrice de thèse, Tatiana Budtova pour son encadrement et ses encouragements depuis mon stage de master. Merci Tania du fond du cœur pour tes bons conseils, ton professionnalisme mais aussi pour ton côté très chaleureux et ton rire expressif qui égaye encore les couloirs du labo !

Je remercie les membres du jury pour leurs questions et leurs remarques pertinentes ainsi que pour la discussion constructive que nous avons eu.

Merci à l'ANR et à l'ensemble des partenaires du projet CARBOCELL Bernard Simon (SAFT), Philippe Azaïs (Batscap), Marian Chatenet (LEPMI), Claudia Hildenbrand, Sandrine Berthon Fabry et Arnaud RIGACCI (CEP), Eusebiu Grivei (Timcal), Renaut Mosdale (PaxiTech).

Je remercie également la direction du CEMEF ainsi que l'équipe Physique-Chimie des Polymères (PCP) pour leur accueil. Merci à tous les membres de l'équipe PCP que j'ai eu l'occasion de connaître: Anne LeDuc, Kim Anh Le, Nuno Dos Santos, Monica Spinu, Florian Demé, Innocent Boudimbou ... Merci à Patrick Navard et Edith Peuvrel-Disdier pour les discussions fructueuses lors des réunions ou des conférences passées ensemble.

Merci à mes collègues de bureau PCPistes Emmanuelle Relot et Céline Roux pour m'avoir supporté durant les deux premières années. Merci à Melinda Desse pour les avoir aidé à me supporter au quotidien. Merci à Nicolas Lemoigne pour ces échanges de pensées cellulodiques et pour tous les bons moments passés ensemble. Merci aux collègues de bureau qui ont suivi : Tristan Domenech et Zhidan Sun.

Un grand merci à Marie-Françoise Guénégan et à Sylvie Massol pour leur sourire et leur gentillesse. Merci à toi Roland, « l'énervé de la pétanque » pour ton aide, les pauses café passées ensembles, les barbecues, les parties de pétanques etc...

Merci aux ingénieurs et techniciens qui ont largement contribué à cette thèse : Suzanne Jacomet, Monique Repoux, Francis Fournier, Gabriel Monge, Pierre Ilbizian pour leur maîtrise et leurs précieux conseils. Je remercie également Simon, Lionel et Marc.

Je remercie Sylvie Michel pour son extrême gentillesse. Merci Sylvie de nous avoir fait profiter de ta jeunesse éternelle et de ton humour.

Un grand merci à Mike E. Ries de l'université de Leeds avec qui j'ai intensément collaboré. Merci à toi Mike pour tes précieuses connaissances mais aussi pour ton « english humour » qui a rendu notre collaboration très agréable. Comme tu le remarques, ce n'est pas un chapitre entier de remerciements en ton honneur (tel qu'il était convenu), mais j'ai préféré la qualité à la quantité. Puisses-tu un jour me pardonner ...

Merci à Volker Ribitsch pour son accueil à l'université de Graz. Merci également à Martin Reischl, Birgit Pointner et Rupert Kargl pour leurs précieux conseils lors de mon séjour en Autriche. Je remercie aussi Victoria Eleonore Reichel et Manuel Auer pour m'avoir intégré chaleureusement à la vie autrichienne.

Merci aux étudiants stagiaires avec qui j'ai collaboré : Sébastien Rousselle, Audrey Smacchia, Christophe Fargeaud, Joachim Bokobza, Nicolas Govillot.

Merci à toute la promo de Doctorat Science et Entreprise 2006, en particulier à toi Manu pour nos échanges de ping-pong.

Merci à toute l'équipe qui a participé au JEPO35, la meilleure conférence du siècle !

Merci aux collègues doctorants, en particulier à ceux avec qui j'ai régulièrement partagé des soirées, des sorties, des déjeuners, des pauses café, des parties de contrée et bien plus encore : Raph, Damien, Maxime, Thomas, Larbi, Marie Céline, Nadia, Erwan, Bruno, Frank, Sabine, Christophe, Emile, Benoit, Icham ...

Je remercie ma famille parisienne Anne, Jérémy, Elisa, petite Mahor. Une pensée pour toi Yvette qui nous a quitté trop tôt. Merci également à la famille russo-américaine : Anna, Dinah et Lucien. Une pensée pour mes petites nièces Nastia et Dacha. Sans oublier Maya bien sûr !

Je remercie mes amis les plus proches : Marie-Ananda, Flo, Amélie, Monire, Marie, Gasp, Rosa, Carine, Guigui, Lolo, Eve, Mathieu, Nico, Caro, Brice, Eve et Kabil, Julie, Thibault, Claudia, Rodolphe ... Un grand pardon à tous ceux qui n'ont pas vu leur nom apparaître et qui auraient dû.

Merci à toi Yasmin, pour être toi.

Je remercie enfin mon père et ma mère à qui je dédicace ce manuscrit pour leur amour et leur soutien depuis 28 ans déjà.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION	5
CHAPITRE I -ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE	11
CHAPITRE II -VISCOSITE DES SOLUTIONS DE CELLULOSE DANS UN LIQUIDE IONIQUE: EMIMAc....	49
CHAPITRE III -CINETIQUE DE REGENERATION DE LA CELLULOSE A PARTIR DE CELLULOSE/NaOH8% ET CELLULOSE/LIQUIDES IONIQUES	75
CHAPITRE IV -CARACTERISATION DES AEROCELLULOSES ET DES AEROCELLULOSES PYROLYSES..	111
CHAPITRE V -APPLICATIONS DES MATERIAUX CELLULOSE REGENEREES ET AEROCELLULOSE PYROLYSE	177
CONCLUSION ET PERSPECTIVES	221
ANNEXES	225

Introduction

Les travaux que nous avons effectués au travers de cette thèse s'inscrivent dans un contexte économique, politique et environnemental dont nous exposons les grandes lignes.

Une prise de conscience mondiale est apparue renforcée ces dernières années sur la diminution des réserves pétrolières et du problème engendré par notre dépendance aux ressources d'origine fossile. Bien que les informations divergent selon les sources, de nombreux experts s'accordent à prédire que les réserves de pétrole à un prix acceptable auront disparu d'ici une cinquantaine d'années. Notre dépendance au pétrole est d'abord énergétique. La quasi-totalité des moyens de transport et un grand nombre d'industries utilisent cette ressource énergétique. De plus, le réchauffement climatique planétaire, dont les effets deviennent perceptibles et inquiétants (fonte des glaces, sécheresse, incendies gigantesques...), sont attribués en majeure partie aux rejets de gaz à effets de serre par une très grande majorité des experts en climatologie. Ces gaz sont très largement rejetés dans l'atmosphère par la combustion de carburants issus du pétrole.

Dans l'optique de sortir de cette dépendance énergétique, et de ses effets néfastes sur l'environnement, de nombreux travaux de recherche se sont multipliés ces dernières années pour développer des sources d'énergies alternatives : l'éolien, le photovoltaïque, les biocarburants, les moyens de conversion et de stockage d'énergie (les piles à combustible, les supercondensateurs)... Parmi ces sources d'énergies alternatives, certaines font l'objet de débats passionnés : l'éolien pour la détérioration du paysage, les biocarburants dont certaines formes sont directement en compétition avec l'agriculture paysanne. Sortir du pétrole du point de vue énergétique est donc un problème très complexe et d'actualité.

Si nous sommes dépendants du pétrole d'un point de vue énergétique, nous le sommes également pour la confection de très nombreux matériaux issus de polymères. Les polymères synthétiques sont tous issus du pétrole. Bien que la proportion de pétrole destinée à la fabrication de matériaux polymères soit bien inférieure à celle destinée aux carburants, la raréfaction des ressources fossiles engendrera tôt ou tard des manques. C'est pour cela que le nombre de travaux visant à substituer les matériaux issus d'origine fossile par des matériaux issus de ressources renouvelables grandit. La biomasse est une source renouvelable de matière considérable, groupant de nombreux polymères naturels potentiellement capables de remplir cette mission de substitution. Parmi ceux-ci, la cellulose est un candidat présentant des propriétés très attractives notamment par son abondance : c'est la substance la plus répandue sur terre (sa production se chiffre à plusieurs dizaines de milliards de tonnes par an).

La cellulose est déjà utilisée pour de nombreuses applications telles la fabrication de papier, d'éponges, de films de conservations, de tissus... Les techniques de mise en forme de la cellulose utilisées industriellement sont très bien maîtrisées depuis une centaine d'années. Cependant, les procédés de dissolution (viscose) utilisés à ce jour ne sont pas du tout respectueux de l'environnement. Ils font appel à des procédés chimiques (NaOH très concentré) et rejettent du

disulfure de carbone dans l'atmosphère, un produit hautement toxique. C'est pourquoi, de nombreux travaux ont vu le jour ces 10 dernières années pour chercher des solvants propres. Parmi ceux-ci, nous avons retenu une solution aqueuse NaOH faiblement concentrée ou encore une nouvelle classe de solvant : les liquides ioniques.

Un nouveau matériau constitué de cellulose, l'Aérocellulose, a vu le jour il y a quelques années au Centre de Mise en Forme des Matériaux, suite aux travaux de Roxane Gavillon. Il est très léger du fait de sa grande porosité, (micro et mésoporeux), biodégradable, et il est issu d'un solvant peu polluant, NaOH 8%. La mise en forme de ce matériau est relativement aisée dont voici le procédé simplifié établi par R Gavillon:

- La dissolution : la cellulose est dissoute dans le solvant NaOH 8%
- La gélification : la solution de cellulose/NaOH8% est coulée dans un moule adapté à la forme finale souhaitée. Le système gélifie dans le temps et adopte la forme du moule.
- La régénération : le gel est démoulé dans un bain contenant un coagulant (non-solvant de la cellulose). Le solvant NaOH8% est évacué de l'objet par différence de concentration. L'objet cellulosique est gonflé dans le coagulant. Le coagulant occupe les pores créés lors de la régénération.
- Le séchage supercritique : L'objet en cellulose régénérée est séché par extraction au CO₂ supercritique. Ce mode de séchage permet d'évacuer le coagulant contenu dans les pores de l'objet tout en conservant la porosité. L'objet résultant est l'Aérocellulose.

Ces travaux ont dressé un éventail d'applications dont l'une d'elles a retenu notre attention. La pyrolyse de l'Aérocellulose produit un matériau carboné qui conserve une très grande porosité du précurseur. Une idée d'application a été l'utilisation de ce matériau carboné comme électrode de système de conservation et de stockage d'énergie. Les précédents travaux ont montré des premiers tests en tant que matériau d'électrode pour piles primaires. Ces tests ont été encourageants. C'est pour cela que nous nous sommes focalisés sur cette application (électrode de pile primaire Li/SOCl₂) et que nous l'avons étendue aux matériaux d'électrode pour supercondensateurs.

Les objectifs de ma thèse s'inscrivent dans la continuité des travaux sur le développement d'aerocelluloses à partir de solvant verts et de leurs carbonés. Ils visent à mener de front plusieurs objectifs de natures différentes :

Des objectifs scientifiques

- Comprendre l'influence de différents paramètres de mise en forme de cellulose sur les propriétés rhéologiques de la cellulose dans un nouveau solvant liquide ionique, les propriétés des solutions cellulose/NaOH/eau ayant largement été étudiées ces dernières années.
- Etudier la cinétique de régénération de la cellulose issue des solvants liquides ioniques et NaOH8%, comparer les différents solvants, et déterminer le coefficient de diffusion en fonction de divers paramètres d'élaboration.
- Caractériser la structure poreuse et les propriétés mécaniques des aérocelluloses, par différentes méthodes, pour divers modes d'élaboration, dans le but de contrôler les propriétés finales de l'aérocellulose.
- Elaborer de nouveaux carbonés nanostructurés à partir d'aérocellulose pyrolysé pour des applications électrochimiques.

Des objectifs environnementaux

-L'utilisation de nouveaux solvants respectueux de l'environnement, les liquides ioniques.
-L'utilisation de nouveaux carbones comme matériaux pour les supercondensateurs et pour les piles.
Ces applications s'inscrivant parfaitement dans la politique de substitution des matériaux issus de sources fossiles par des matériaux issus de sources renouvelables.

Des objectifs économiques

-Obtenir des performances de carbones au moins égales à celles des matériaux actuellement industrialisés.

Le projet ANR dans lequel cette thèse fait partie intégrante est « CARBOCELL : Nouveaux carbones nanostructurés à partir de la cellulose et de ses dérivés pour la conversion et le stockage d'énergie ». Son but est de promouvoir un matériau renouvelable, la cellulose, comme vecteur de matériaux de hautes technologies, en particulier les systèmes de stockage et de conversion d'énergie. Ce projet regroupe sept partenaires dont quatre industriels (SAFT, BATSCAP, PAXITECH et TIMCAL) et trois académiques (CEMEF, CEP, LEPMI).

Trois applications électrochimiques sont principalement visées pour ce projet: le développement de matériaux d'électrodes pour les supercondensateurs, les piles à combustible (PEMFC) et les piles primaires Li/SOCl₂. Chacune de ces applications est spécialisée dans un domaine: les supercondensateurs pour le stockage d'énergie, les piles à combustibles pour la conversion d'énergie et les piles primaires Li/SOCl₂ pour la conversion et le stockage d'énergie. Chaque partenaire industriel est spécialisé dans une application (Batscap pour les supercondensateurs, Paxitech pour les piles à combustibles et SAFT pour les piles primaires) et a fourni un cahier des charges pour les objectifs à remplir. Le quatrième partenaire industriel, TIMCAL est spécialisé dans la production de carbone, son rôle dans le projet est de fournir des carbones types afin d'effectuer des comparaisons entre les carbones d'origines fossiles produits industriellement et les nôtres. Le partenaire académique LEPMI est spécialisé dans les électrodes de piles à combustibles. Il travaille en étroite collaboration avec PAXITECH. Son rôle dans le projet est l'optimisation de la dispersion de catalyseur (particules de platine) dans les carbones que lui fournissent le CEMEF et le CEP. Cette étape, relativement complexe est une étude à part entière, faisant intervenir de nombreux paramètres. Nous ne connaissons pas encore les résultats des performances de nos carbones en tant que matériaux d'électrodes pour piles à combustible. C'est la raison pour laquelle nous n'évoquerons pas ce domaine d'application dans cette présente thèse.

Ce présent manuscrit est découpé en cinq chapitres : Etude bibliographique, Rhéologie des solutions de cellulose dans un solvant liquide ionique, Régénération de la cellulose, Caractérisation des aérocelluloses et aérocelluloses pyrolysés et Applications.

Dans le premier chapitre nous balayons un état de l'art de la cellulose et de ses propriétés, de ses solvants (en particuliers les liquides ioniques), des matériaux élaborés à partir de cellulose, des aérogels et des applications énergétiques visées dans ce projet.

Nous verrons dans le second chapitre la caractérisation rhéologique de la cellulose dans un nouveau type de solvant, un liquide ionique (EMIMAc). Les liquides ioniques sont une classe de solvant présentant un immense intérêt pour la dissolution de la cellulose de part leur propriétés physiques

(dissolution sans dérivatisation et relativement aisée). Nous étudierons les propriétés rhéologiques en écoulement des solutions de cellulose/EMIMAc. Deux paramètres seront variés : la température et la concentration en cellulose. A travers toutes ces données, nous explorons une nouvelle manière de déterminer la viscosité intrinsèque en fonction de la température. Celle-ci sera comparée avec les résultats établis par Kim Anh Le, doctorante au CEMEF, qui a utilisé cette technique sur un autre liquide ionique (BMIMCl). Nous déterminerons également les énergies d'activation de nos solutions, déterminées par la loi d'Arrhénius. Nous ferons une comparaison entre les courbes déterminées par la loi d'Arrhénius et celles déterminées par la loi VTF (Vogel-Tamman-Fulcher). Les paramètres VTF seront examinés et nous établirons une relation mathématique simple entre ces paramètres et la concentration de cellulose. A partir de cette relation, nous verrons s'il est possible de l'appliquer à l'énergie d'activation déterminée par la loi d'Arrhénius.

Le troisième chapitre est dédié à l'étape de régénération de cellulose à partir des gels et des solutions de cellulose dans les solvants NaOH 8% et liquides ioniques. La connaissance de la cinétique de régénération de la cellulose est une donnée importante dans le procédé d'élaboration, car elle permet de connaître précisément le temps que met une solution ou un gel de cellulose dans son solvant à se régénérer. Nous déterminerons par l'expérience et par l'analyse des lois de diffusion de Fick la cinétique de régénération en fonction de divers paramètres tels que : la nature du solvant, la température du bain de régénération, le type de coagulant, l'acidité du bain de régénération. Pour chaque mesure présentée, nous établirons un coefficient de diffusion dont l'évolution sera analysée en fonction du paramètre étudié.

Le quatrième chapitre est dédié à la caractérisation des aérocelluloses et des aérocelluloses pyrolysés. Nous verrons dans un premier temps l'influence de nombreux paramètres d'élaboration sur la texture poreuse des aérocelluloses. Pour chacune des étapes de l'élaboration de l'aérocellulose (dissolution, gélification, régénération et séchage), nous avons fait varier entre 1 et 3 paramètres. Nous montrons les tendances obtenues sur la texture poreuse du matériau final, déterminée grâce au microscope électronique à balayage (MEB), à la porosimétrie mercure ou à l'adsorption de diazote à 77K. L'étude du comportement mécanique en compression des aérocelluloses issus de gels de cellulose/lignine/NaOH8% et de solutions de cellulose/EMIMAc en fonction de leur concentration initiale en polymère sera montrée selon deux méthodes différentes. La première méthode fait appel à une cellule de compression uniaxiale classique. La seconde est déduite des mesures de porosimétrie mercure. La porosimétrie mercure est déviée de son usage de détermination de la texture poreuse car le mercure ne pénètre pas dans les pores du matériau. Celui-ci se comprime sous la pression isostatique. Les données de porosimétrie mercure dans le cas des aérocelluloses organiques seront donc utilisées pour étudier le comportement en compression isostatique des matériaux. Les résultats des deux méthodes (compression uniaxiale et isostatique) seront comparés. La deuxième partie de ce chapitre est dédiée à l'étude des propriétés des aérocelluloses pyrolysés. La texture de ces matériaux sera étudiée par microscopie électronique, par adsorption d'azote et par porosimétrie mercure. Contrairement aux matériaux organiques, le mercure pénètre bien dans le matériau carboné. Celui-ci ne subit aucune compression. L'influence des paramètres régissant la dernière étape (pyrolyse) sera étudiée. Nous montrons ensuite une étude des paramètres régissant l'aspect monolithique du matériau final. Cette caractéristique est l'un des défis à relever pour l'application de matériaux d'électrodes pour piles primaires Li/SOCl₂. Enfin nous explorerons les pistes d'optimisation. Nous expliquerons les choix qui ont été faits et nous présenterons les

aérocelluloses carbonisés optimisés pour l'application pile primaire. Nous exposerons les éléments qui la composent détectés par analyse élémentaire ainsi que leurs propriétés texturales.

Le cinquième et dernier chapitre fait état des performances de nos matériaux en vu des applications sur lesquelles nous nous sommes focalisés. Nous avons voulu tester les performances d'un matériau dont l'élaboration est un produit intermédiaire de l'aérocellulose pyrolysé. Il s'agit de cellulose régénérée et non séchée, issue de solutions de cellulose/EMIMAc ou de gels de cellulose/NaOH8%, dont les performances ont été testées en tant que matériau pour membranes humides de filtration. L'avantage d'une telle application est sa mise en œuvre aisée et peu onéreuse car elle ne nécessite pas les procédés lourds tels le séchage supercritique et/ou la pyrolyse. La cellulose régénérée pourrait donc potentiellement être adaptée à une application de grande diffusion comme les membranes de filtration. Les caractérisations des membranes et leurs performances (angle de contact, potentiel de surface zêta, perméabilité à l'eau et sélectivité) ont été déterminées par nos soins au laboratoire autrichien « Institut für Chemie », où j'ai été accueilli par l'équipe « Colloid Science and Rheology » dirigée par le professeur Volker Ribitsch. Cet échange a pu être possible grâce au financement de l'association EGIDE.

La deuxième partie de ce chapitre est consacrée à l'évaluation des performances des aérocelluloses pyrolysés en tant que matériau d'électrode pour la conversion et le stockage d'énergie. La première application étudiée est la confection d'électrodes de supercondensateurs. Nous verrons les propriétés électrochimiques obtenues par quelques aérocelluloses pyrolysés issus de gels de cellulose/NaOH8%. La capacité, la résistance interne, l'énergie spécifique, l'énergie volumique et la puissance spécifique seront déterminées pour chaque matériau testé. Ces tests ont été menés par notre partenaire CEP sur un banc d'essai de supercondensateur développé par C. Hildenbrand. La seconde application vue dans ce chapitre concerne les performances des aérocelluloses pyrolysés en tant que matériau pour électrodes monolithes de piles primaires Li/SOCl₂. Nous verrons les performances en éléments boutons et en éléments cylindriques. Nous étudierons l'influence des paramètres d'élaboration tels que la concentration en cellulose et la nature du bain de régénération sur la capacité volumique et massique des piles. Nous ferons un lien entre certaines caractéristiques texturales tels que le volume poreux ou le diamètre moyen des pores, déterminés par porosimétrie mercure et les capacités énergétiques et volumiques résultantes.

Nous concluons cette thèse en rappelant les principaux résultats obtenus. Nous citerons les applications dont les performances sont encourageantes pour une industrialisation. Enfin, nous donnerons les perspectives que nous pensons pertinentes.

CHAPITRE I : Etude bibliographique

INTRODUCTION	12
I. LE PROCEDE D'ELABORATION D'AEROCELLULOSE ET D'AEROCELLULOSE PYROLYSE.....	13
I.1 LA DISSOLUTION	14
I.2 LA MISE EN FORME.....	14
I.3 LA REGENERATION.....	15
I.4 LE SECHAGE.....	15
I.5 LA PYROLYSE.....	15
II. LA CELLULOSE : ORIGINES ET PROPRIETES	16
II.1 ORIGINE ET BIOSYNTHESE DE LA CELLULOSE.....	16
II.1.1 <i>Structure moléculaire</i>	17
II.1.1.1 Conformation	17
II.1.1.2 Taille des chaines.....	18
II.1.2 <i>Structure supramoléculaire</i>	19
II.2. CRISTALLINITE.....	21
II.2.1 <i>Les différents polymorphes de la cellulose</i>	21
II.2.2 <i>Répartition de la cellulose I_{α} et I_{β} dans la nature</i>	22
III. DISSOLUTION DE LA CELLULOSE	24
III.1 LES PRINCIPAUX SOLVANTS DE LA CELLULOSE	24
III.2 LES PROCEDES DE MISE EN FORME INDUSTRIELS.....	25
III.2.1 <i>Procédé Viscose</i>	25
III.2.2 <i>Le procédé Lyocell</i>	27
III.3 VERS DES SOLVANTS PLUS EFFICACES ET PROPRES	28
III.3.1 <i>Dissolution de la cellulose dans NaOH (7-10%)/eau</i>	29
III.3.1.1 Limite de dissolution.....	30
III.3.1.2 Gélification des solutions de cellulose/NaOH(7-10%)/eau.....	31
III.3.2 <i>Les liquides ioniques</i>	32
IV. REGENERATION DE LA CELLULOSE.....	34
IV.1 ELABORATION DE MEMBRANES	35
IV.2 CINETIQUE DE REGENERATION	36
V. EXTRACTION DU LIQUIDE NON-SOLVANT	37
V.1 SECHAGE PAR EVAPORATION	37
V.2. EXTRACTION DE SOLVANT PAR CRYODESSICATION	38
V.3. EXTRACTION DE SOLVANT PAR VOIE SUPERCRITIQUE.....	39
VI. PYROLYSE DE LA CELLULOSE.....	40
CONCLUSION	40
REFERENCES	41

Introduction

L'aérocellulose est un nouveau matériau en cellulose extrêmement poreux, de la famille des aéogels. Il a été élaboré récemment à partir de cellulose dissoute dans une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium par Gavillon et Budtova [Gavillon 2008] ou à partir de N-méthyl-morpholine-N-oxide (NMMO) par Innerlohinger et al [Innerlohinger 2006]. L'aérocellulose a été nommé ainsi car il possède une porosité extrêmement développée, supérieure à 90%. La taille des pores est modulable selon les conditions d'élaboration et couvre une très large gamme : de quelques dizaines de nanomètres à quelques dizaines de microns. Les surfaces spécifiques sont comprises entre 200 et 300 m².g⁻¹ et les densités peuvent varier de 0,06 à 0,3 g.cm⁻³.

Les objectifs de cette thèse sont l'élaboration et la caractérisation d'aérocellulose et de leur carbones (obtenus par pyrolyse d'aérocellulose) à partir de deux solvants « verts » : NaOH en solution aqueuse et les liquides ioniques.

Ce chapitre a pour but de rassembler les connaissances sur la cellulose, la mise en forme d'objets cellulotiques poreux, notamment l'aérocellulose ainsi que sur leurs propriétés. Cette étude bibliographique est présentée suivant l'ordre de la chaîne d'élaboration d'aérocellulose et d'aérocellulose carbonisé. Les différentes parties de ce chapitre traiteront de l'état de l'art sur les procédés ainsi que sur les matériaux utilisés (cellulose, solvants, coagulants) et obtenus (membranes, aérocellulose, aérocellulose carbonisé) le long du procédé d'élaboration.

La première partie rappelle le processus d'élaboration de l'aérocellulose à travers les différentes étapes.

La seconde partie est consacrée à l'étude de la matière première : la cellulose. Celle-ci sera étudiée selon ses différents aspects physico-chimiques connus, de son origine aux différentes conformations qui la composent.

La troisième partie traite des principaux solvants de la cellulose, produits nécessaires à sa mise en forme. En effet, la cellulose ne peut se trouver à l'état fondu contrairement à la plupart des polymères synthétiques. Nous passerons en revue les solvants et les techniques de mise en forme associées. Nous présenterons les nouveaux solvants dont les connaissances ne cessent de croître ces dernières années. Nous focaliserons notre étude sur deux types différents de solvants dont nous nous sommes servis lors de ce travail de thèse : les solutions aqueuses de soude et les liquides ioniques.

La quatrième partie concerne la régénération de la cellulose. Cette étape, cruciale dans l'élaboration des objets cellulosiques permet de séparer le solvant de la cellulose, une fois que le système a adopté la forme désirée. Cette étape est aussi à l'origine de la création de porosité dans le matériau. Nous verrons, à travers les différentes études sur des applications comme les membranes, les différents effets des paramètres concernant la régénération sur le matériau final.

La cinquième partie est consacrée aux techniques d'extraction du coagulant dans lequel la cellulose est régénérée. Le but de ces techniques d'extraction est de conserver la porosité acquise lors de la régénération. L'extraction représente la dernière étape de l'élaboration de l'aérocellulose.

Enfin, nous verrons à travers la dernière partie de ce chapitre l'obtention de carbone grâce à la pyrolyse de cellulose.

I. Le procédé d'élaboration d'aérocellulose et d'aérocellulose pyrolysé

La Figure I-1 montre les différentes étapes du procédé d'élaboration d'aérocellulose pyrolysé. Nous décrivons chacune de ces étapes : la dissolution, la mise en forme, la régénération, le séchage et la pyrolyse.

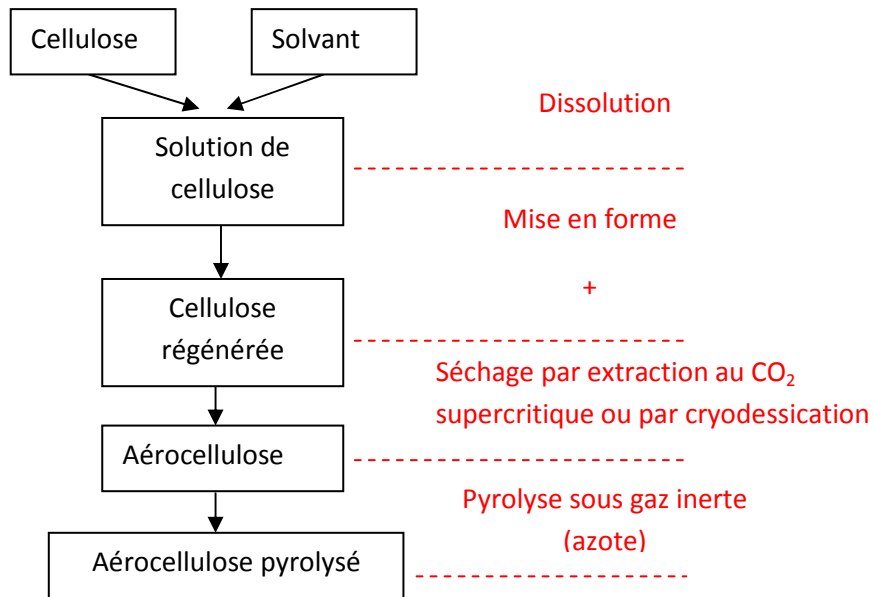


Figure I-1. Elaboration de l'aérocéllulose et de l'aérocéllulose pyrolysé.

I.1 La dissolution

La première étape est la dissolution de la cellulose dans un solvant. Des aérocélluloses ont été élaborés à partir du solvant NMMO par Innerlohinger [Innerlohinger 2006], du solvant NaOH 8% par Gavillon [Gavillon 2007] ou d'un solvant liquide ionique (EMIMAc) par nos soins. La méthode de dissolution est différente selon chaque solvant. Le procédé sera plus rapide si le mélange cellulose/liquide ionique est chauffé pendant la dissolution; il sera en revanche nécessaire de chauffer et de baisser la pression pour dissoudre dans la NMMO et de refroidir pour dissoudre dans NaOH8%.

I.2 La mise en forme

L'étape suivante est la mise en forme de la cellulose. Selon la forme finale désirée, plusieurs techniques peuvent être utilisées. Pour obtenir des billes sphériques de quelques millimètres de diamètre, il est possible de laisser tomber une goutte de solution de cellulose dans le bain de régénération si les paramètres sont choisis de manière adéquate [Sescousse 2010] [Innerlohinger 2006]. Pour obtenir des billes plus petites, de 400 à 1200 µm, une technologie « Jet cutter » a été employée par Prusse [Prusse 2000]. Cette technique consiste à couper un jet continu de solution de cellulose par le moyen de roues tranchantes tournant à grande vitesse. Les éléments coupés du jet forment des micro-sphères et chutent dans le bain de régénération. Pour réaliser des objets

tridimensionnels de plus grande taille, les solutions de cellulose sont coulées dans un moule. Dans le cas des solutions de cellulose dans NMMO ou dans le liquide ionique BMIMCl, les solutions dans leur moule peuvent être cristallisées à température ambiante avant d'être démoulées dans le bain de régénération. Dans le cas des solutions de cellulose/NaOH8%, les solutions dans leur moule peuvent être gélifiées, puis démoulées dans le bain de régénération. Les solutions de cellulose/EMIMAc ne gélifient pas et ne cristallisent pas. Pour garder la forme du moule dans lequel elles ont été coulées, le système entier (moule+solution) doit être plongé dans le bain de régénération. La régénération s'effectue à travers les surfaces libres (en contact avec le coagulant) du moule.

I.3 La régénération

L'étape qui vient immédiatement après la mise en forme est la régénération. Lorsque le gel de cellulose/NaOH8%/eau ou la solution liquide de cellulose est plongé dans un bain de non-solvant (ou coagulant) de la cellulose (ex : eau, acide, alcool...), il apparaît un phénomène de séparation de phase. Le solvant contenu dans la solution ou le gel diffuse vers le coagulant. Parallèlement, le coagulant diffuse vers la solution ou gel de cellulose. Le résultat après coagulation est que les chaînes de cellulose sont rassemblées localement et créent un « réseau » poreux de cellulose gonflé dans le non-solvant utilisé comme coagulant tandis que le solvant a été extrait de la solution ou du gel. Ce procédé est utilisé pour la fabrication de membranes de polymères en solution (cf§.IV.1).

I.4 Le séchage

Deux méthodes de séchage de la cellulose régénérée permettent d'extraire le liquide non solvant contenu dans les pores sans que la structure du gel ne soit altérée: il s'agit du séchage par fluide supercritique (CO₂) et du séchage par cryodessiccation. Ces méthodes permettent d'éviter l'effondrement des pores les plus étroits contrairement à un séchage par évaporation. Ces méthodes seront détaillées dans la section V. Le matériau obtenu après extraction du coagulant est l'aérocellulose.

I.5 La pyrolyse

Enfin, la pyrolyse de l'aérocellulose permet d'obtenir un réseau poreux de carbone dont la structure sera intimement liée à son précurseur aérocellulose. Pendant la pyrolyse sous gaz neutre, une grande

proportion d'atomes d'oxygène et d'hydrogène, et une faible proportion de carbone sont évacuées sous diverses formes gazeuses. Le matériau final est composé de 90 à 95% de carbone, d'environ 1% d'hydrogène et de 3 à 4% d'oxygène.

II. La Cellulose : Origines et propriétés

Hormis les impuretés issues du solvant ou du coagulant qui peuvent subsister à l'état de trace, la cellulose est l'unique composant du matériau final, l'aérocellulose. La cellulose est également la matière première de ce matériau. C'est pourquoi, nous avons tenu à exposer quelques généralités sur la cellulose, de son origine et de ses propriétés physico-chimiques.

II.1 Origine et biosynthèse de la cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre. Son rendement se chiffre à plusieurs dizaines de milliards de tonnes par ans. C'est le composant principal des végétaux (bois, coton, plantes vertes) et de certaines bactéries. Son abondance offre une ressource de matière quasi-inépuisable.

La cellulose, comme l'amidon, est fabriquée naturellement dans les plantes par photosynthèse. Pour se développer, elle a besoin uniquement d'eau, de dioxyde de carbone et de la lumière du soleil. La Figure I-2 montre la réaction chimique de la photosynthèse. Les produits de cette réaction sont le glucose, sous forme d'amidon et de cellulose, et le dioxygène. La photosynthèse participe donc à la transformation du gaz à effet de serre CO_2 en oxygène, nécessaire à la vie.

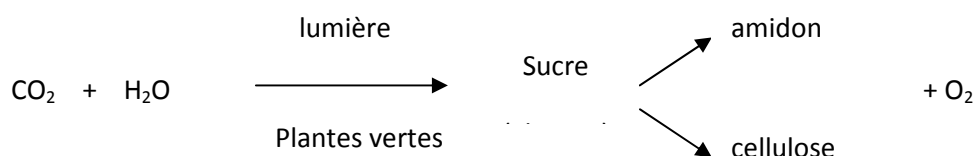


Figure I-2. Schémas de la photosynthèse

La cellulose est le principal composant de la paroi cellulaire des organismes végétaux. La paroi cellulaire est un composite complexe de polysaccharides. La matrice de ce composite est un réseau complexe incluant des hémicelluloses, des pectines, des protéines et de la lignine. La cellulose participe à l'architecture de la paroi cellulaire et fournit une bonne rigidité à la plante. Les autres composants participent au renfort de la paroi cellulaire et au contrôle de l'environnement de la cellule.

II.1.1 Structure moléculaire

La cellulose est un polymère constitué d'unités de D-anhydroglucopyranose (AGU) dont les unités structurales sont reliées par des liens trans β -glycosidiques. Deux molécules AGU reliées par un lien trans forment une molécule de cellobiose, qui est l'unité répétitive composant la cellulose (Figure I-3). Un groupe réducteur est positionné à une extrémité de la chaîne, tandis qu'un groupe non-réducteur est positionné à l'autre extrémité.

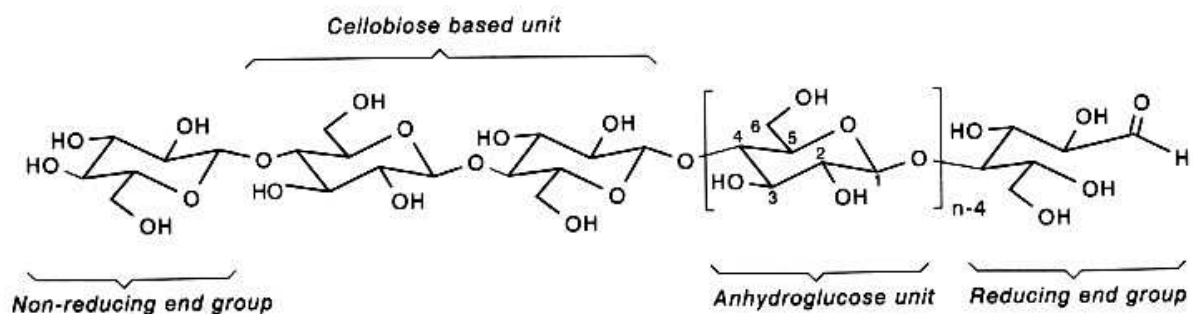


Figure I-3. Représentation d'une molécule de cellulose [Klemm 1998].

II.1.1.1 Conformation

La chaîne cellulose est un homopolymère linéaire dont les unités AGU sont dans un même plan. Cette géométrie s'explique par la conformation moléculaire :

- Les jonctions entre les AGU s'effectuent par des liens trans (ou β) ce qui donne à la molécule une géométrie linéaire et étirée. Dans le cas où les liens seraient cis (ou α), la molécule adopterait une conformation hélicoïdale, comme l'amylose, composé de l'amidon.

- Le cycle pyranose adopte une conformation chaise car c'est la conformation la plus stable thermodynamiquement. Il existerait cependant selon Atalla [Atalla 1987], une faible proportion de conformation bateau et oblique parmi les unités glycosidiques.
- Les 3 fonctions hydroxyles (2 alcools primaires en position C2 et C3 et un alcool secondaire en position C6) sont sur le plan équatorial par rapport au plan du cycle. Cette conformation serait prédominante pour l'ensemble des cycles pyranoses d'après Michell et Higgins [Michell 1965].

Cette géométrie permet aux molécules de s'entasser très près les unes des autres formant une structure compacte et très ordonnée. Les fonctions hydroxyles des AGU favorisent les liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires entre les alcools ou entre les alcools et les oxygènes d'autres AGU. L'ordre entre plusieurs molécules de cellulose, et donc la cristallinité peut s'agencer selon plusieurs géométries (polymorphes) que nous détaillerons plus loin. La cristallinité est l'un des facteurs limitant de la dissolution de la cellulose dans les solvants usuels. Ce point sera également discuté dans les paragraphes suivants.

II.1.1.2 Taille des chaines

L'unité répétitive de la cellulose est la cellobiose. Or selon différents schémas provenant de différentes sources, certains auteurs adoptent que l'unité de répétition est la molécule AGU, ce qui est vrai d'un point de vue chimique mais pas d'un point de vue conformationnel. Afin de lever la confusion, il est utile de dire que le degré de polymérisation (DP) est celui du nombre de répétitions du motif élémentaire de la molécule AGU, et non de la cellobiose (DP=n dans la Figure I-3).

La masse molaire d'un AGU ($C_6H_{10}O_5$) est 162 g/mol. La masse moléculaire moyenne d'une chaîne de cellulose est donc $162 \times n$. La technique la plus employée pour déterminer le DP est la détermination de la viscosité intrinsèque. La valeur du degré de polymérisation varie selon les sources de cellulose et des traitements associés pour l'extraction de celle-ci. Quelques exemples de matériaux cellulosiques et leur DP correspondants sont présentés dans le Tableau I-1.

Matériaux	DP
Coton natif	Jusqu'à 12000
Linter de coton nettoyé et blanchi	800-1200
Pulpe de bois dissoute	600-1200
Filaments et fibres de cellulose artificielle	250-500
Poudre de cellulose (préparée par hydrolyse partielle et désintégration mécanique)	100-200

Tableau I-1. Exemples de matériaux cellulosiques et leur DP correspondant [Klemm 1998]

La cellulose extraite des différentes sources est toujours polydisperse, c'est-à-dire que les chaînes provenant d'une même source ne font pas la même taille, mais sont caractérisées par une distribution de taille. Le degré de polymérisation est en fait un degré de polymérisation moyen. Le plus souvent, la distribution est unimodale mais il arrive parfois qu'elle soit bimodale.

II.1.2 Structure supramoléculaire

La cellulose est synthétisée au sein du plasma de la membrane cellulaire, par un groupement de complexe d'enzymes de synthèse de cellulose, entité issue de la photosynthèse, le CSC « Cellulose Synthase Complex » [Preston 1964][Brown 1976][Mueller 1980]. Chaque complexe d'enzymes composant le CSC synthétise à la même vitesse six macromolécules de cellulose par addition de glucose, le degré de polymérisation atteignant plusieurs milliers d'unités. Ces chaînes se lient entre elles par des liaisons hydrogènes et forment l'unité fibrillaire de base. La cellulose est présente dans les parois de la cellule végétale à différentes échelles.

La Figure I-4 montre les différents niveaux d'arrangements de la cellulose au sein d'une fibre de cellulose à l'état naturel. Les macrofibrilles sont les agrégats de cellulose les plus imposants. Ils sont les principaux constituants des parois de la cellule végétale. Les macrofibrilles sont composées d'agrégats plus petits et de forme identique : les microfibrilles. Les microfibrilles sont directement formées par l'arrangement parallèle des chaînes de cellulose. Celles-ci forment un arrangement cristallin grâce aux liaisons hydrogènes intermoléculaires.

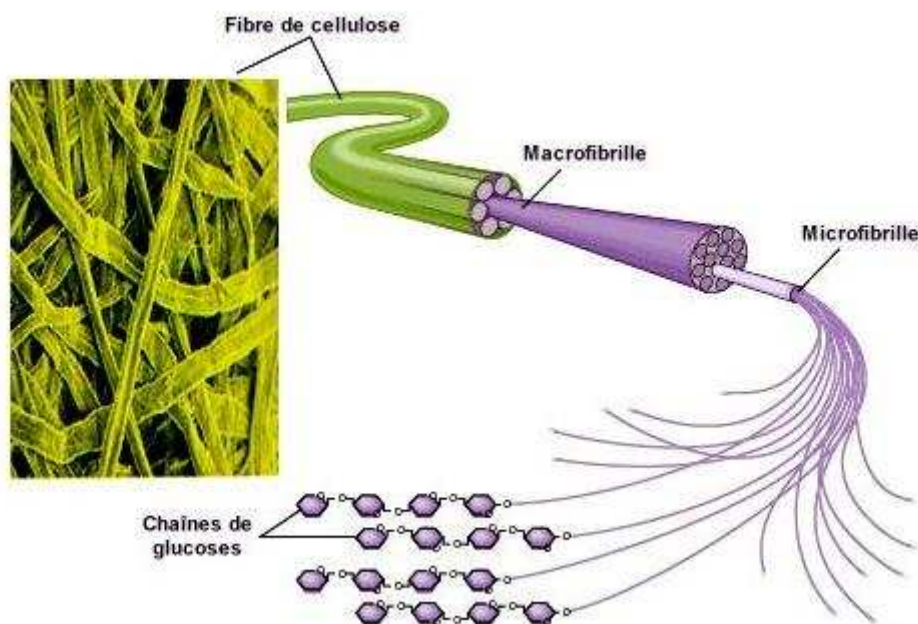


Figure I-4. Structure supramoléculaire de la cellulose. Illustration prise de [Bourbonnais]

Selon certains auteurs, la microfibrille est la plus petite entité composée de chaîne de cellulose à l'état naturel [Klemm 2002], telle qu'elle est schématisée dans la Figure I-4. D'autres auteurs affirment que la plus petite entité est la fibrille élémentaire. Blackwell et Kolpak [Blackwell 1975] définissent la microfibrille comme un arrangement de fibrilles élémentaires doté de défauts aléatoirement répartis. Ces défauts sont à l'origine de l'état amorphe existant en faible proportion dans la microfibrille. Ils sont ainsi la frontière entre les régions amorphes et cristallines. Ces dernières sont appelées cristallites. Un modèle de la structure supramoléculaire des fibres de cellulose a été développé par Hearle [Hearle 1962]. Selon ce modèle, tous les états structuraux de la cellulose (amorphe, fibrille élémentaire, micro et macrofibrilles) ne peuvent être complètement séparés. Les microfibrilles sont imbriquées les unes aux autres par des segments de fibrilles élémentaires aléatoirement répartis. Au niveau d'agrégation inférieur, les fibrilles élémentaires sont liées entre elles par des transitions de chaînes de cellulose établissant la connexion entre plusieurs cristallites. La Figure I-5 représente les différents niveaux d'arrangements moléculaires (fibrilles élémentaires, microfibrilles et macrofibrilles).

Les ordres de grandeurs de ces différentes entités agrégées sont les suivants. La microfibrille dépend très largement de l'espèce considérée. Elle est constituée de 36 à 90 chaînes de cellulose dans le cas des plantes terrestres et de quelques algues vertes [Saxena 2005], soit une section transversale entre 3 et 10 nm. Les microfibrilles provenant de certaines algues vertes peuvent contenir jusqu'à 1400 chaînes de cellulose. Les cristallites constitués d'agrégats ordonnés de fibrilles élémentaires ont un diamètre typique compris entre 4 et 6 nm et une longueur de 10 à 20 nm.

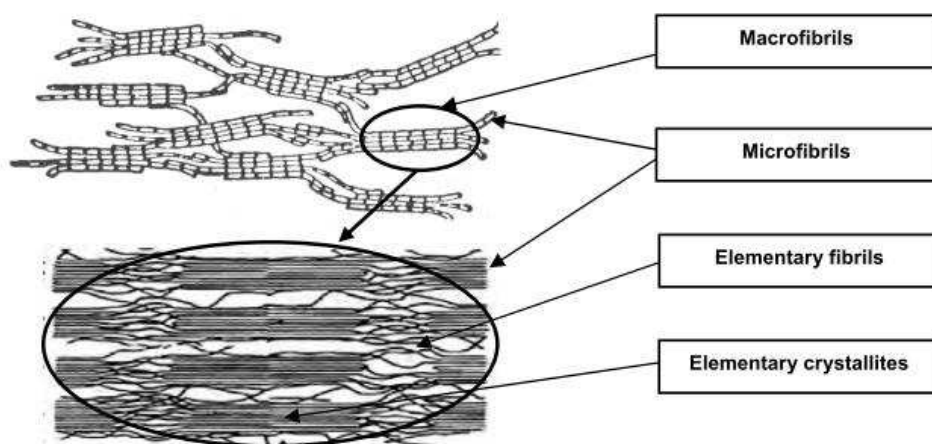


Figure I-5. Représentation des diverses échelles fibrillaires au sein de la paroi végétale. Illustration prise de [Le Moigne 2008] réalisée à partir des illustrations de [Krässig 1993]

II.2. Cristallinité

L'arrangement des atomes au sein de la maille cristalline conduit à quatre polymorphes de la cellulose : cellulose I, II, III, IV, les deux premiers étant les plus courants.

II.2.1 Les différents polymorphes de la cellulose

La cellulose native est la cellulose I. Elle est composée de deux formes : $I\alpha$ et $I\beta$. En général, la forme $I\beta$ est issue du bois et du coton tandis que la forme $I\alpha$ provient plutôt des organismes primitifs comme les bactéries. La cellulose I a la particularité d'avoir les chaînes orientées parallèlement au sein de la maille cristalline. La forme $I\beta$, la plus stable thermodynamiquement, a une maille monoclinique composée de deux chaînes (Figure I-6). La forme $I\alpha$, quant à elle, est triclinique et ne possède qu'une chaîne par maille.

La cellulose II peut être obtenue à partir de la cellulose native de deux manières : la mercerisation (traitement alcalin) ou la dissolution suivie de la régénération (solubilisation puis recristallisation). Sa structure est monoclinique et la maille possède deux chaînes antiparallèles (Figure I-6). Cet arrangement fut proposé en 1974 par Sarko et al [Sarko 1974], puis confirmé par la diffraction de neutrons par Langan et Nishiyama [Langan 1999].

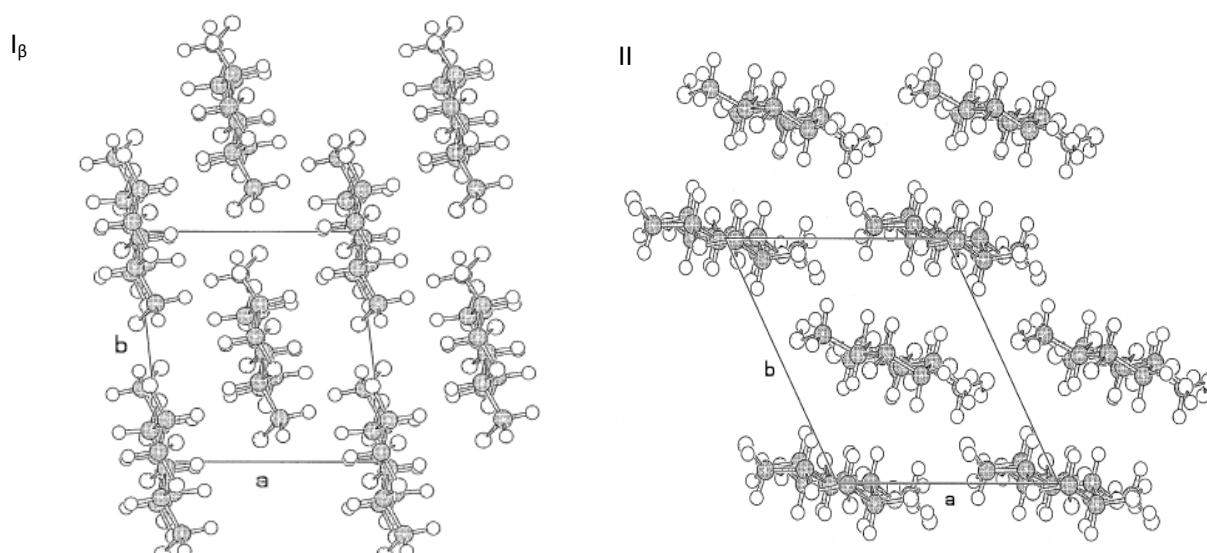


Figure I-6. Plan de coupe ab de la cellulose I_{β} , et de la cellulose II. [Zugenmaier 2001]

La cellulose III et la cellulose IV sont des formes plutôt rares de cristallinité qui requièrent un traitement très spécifique à l'ammoniac à partir des celluloses I ou II (cellulose III), suivi d'un traitement à haute température dans le glycérol (cellulose IV).

II.2.2 Répartition de la cellulose I_{α} et I_{β} dans la nature

Dans la nature, les formes de celluloses cristallines I_{α} et I_{β} coexistent. Il est possible de déterminer leur proportion par analyse CP/MAS ^{13}C RMN ou par spectroscopie FT-IR. D'après une étude visant à déterminer les tendances des répartitions entre la cellulose I_{α} et I_{β} dans la nature, Horii et al [Horii 1997] ont montré que les algues marines et la cellulose bactérienne sont riches en cellulose I_{α} . La fraction massique moyenne en I_{α} par rapport à la cellulose native (I_{α} et I_{β}) pour les algues marines vaut 0.63. Le Tableau I-2 détaille la teneur massique en cellulose I_{α} pour quelques algues marines. La teneur en cellulose I_{α} pour la cellulose bactérienne dépend des souches et de la température de culture. Pour ces organismes, la proportion en cellulose I_{α} est comprise entre 0.64 et 0.71. Un traitement de purification douce avec une solution alcaline aqueuse sur la cellulose bactérienne diminue de quelques pourcent la teneur en cellulose I_{α} .

La cellulose formant la paroi des cellules végétales de plantes de plus grande taille comme le coton et le ramie sont beaucoup plus riches en cellulose I_{β} . Leur fraction massique en cellulose I_{β} atteint 0.8. Lorsque les celluloses natives, y compris cellulose bactérienne et les algues subissent une cuisson à

haute température, leur fraction en I_β augmente pouvant atteindre 0.9. Il est possible d'obtenir des cristaux de cellulose I_β d'une grande pureté à partir de la cellulose de Tunicier par exemple [Yamamoto 1989][Beleon 1989], alors qu'il s'avère impossible d'obtenir la forme I_α pure dans la nature même en utilisant une méthode artificielle.

Dans le cas de la caractérisation des bois, il est difficile de mesurer la teneur exacte des composés cristallins de la cellulose par les mesures de RMN ^{13}C à cause de la faible cristallinité et de la coexistence de la lignine et des hémicelluloses.

Cependant, Wada et al [Wada 1995] ont trouvé que la fraction I_β de la cellulose lignifiée provenant des feuillus comme le *Populus maxomowizsii* est sensiblement la même que celle du coton ou du ramie, c'est-à-dire 0.8. Ce résultat est en désaccord avec leur précédente étude sur les cyprès et les bouleaux qui montraient une proportion dominante de la forme I_α [Tanahashi 1989].

En 1994, Newman [Newman 1994], grâce à une analyse fine des spectres CP/MAS ^{13}C RMN des composés de cellulose, a pu séparer les contributions des hémicelluloses et de la lignine. Il conclut de cette étude que la cristallisation de la cellulose dans le bois est affectée par la présence de lignine et d'hémicellulose, la présence plus ou moins abondante de ces composés influençant la proportion entre la forme I_α et I_β . En 1997 [Newman 1997], il montra à l'aide de la même technique sur un arbre fougère, le *cyathea dealbata*, que les proportions entre les structures I_α et I_β peuvent être similaires ce qui est en contradiction avec l'idée que les organismes cellulotiques seraient séparés en deux groupes distincts, riches en I_α et riches en I_β [Atalla 1989][Sugiyama 1991][Wada 1995bis].

Espèces	Teneur massique en I_α
Valonia macrophysa	0.64
Valonia aegarropila	0.6
Chaetomorpha	0.67
Cladophora	0.65

Tableau I-2 Teneur massique en cellulose I_α pour certaines algues marines. D'après [Horii 2000]

III. Dissolution de la cellulose

Dans le cas d'un polymère thermoplastique, il suffit d'un apport de chaleur pour vaincre les forces intra- et intermoléculaires contribuant à l'énergie libre de fusion. Le polymère dans son état fondu peut ainsi facilement être mis en forme puis refroidi afin qu'il retrouve son taux de cristallinité initial. Il est souvent commode de dissoudre le polymère thermoplastique à partir de son état fondu.

Le cas de la mise en forme de la cellulose n'est pas aussi évident. L'existence des liens très forts inter et intramoléculaire (ponts hydrogènes) rend la fusion impossible. Il est donc indispensable de recourir à la dissolution de la cellulose pour la mise en forme. Une difficulté supplémentaire est que la cellulose ne se dissout pas dans les solvants usuels utilisés pour les polymères d'origine fossile.

III.1 Les principaux solvants de la cellulose

La liste des solvants de la cellulose était très restreinte jusqu'à la dernière décennie, où elle a subi une expansion depuis la découverte des propriétés des liquides ioniques. Ce sujet est très prisé dans la recherche actuelle. Voici les principaux solvants connus de la cellulose avant la découverte des liquides ioniques qui seront vus plus en détail.

- Le bromure de lithium ou le chlorure de lithium en présence de N, N diméthylacetamide (DMA) peut dissoudre la cellulose. Le chlorure de lithium peut être associé à différents solvants (DMSO, 1-méthyl-2-pyrrolidone (NMP), 1,3-diméthyl-2-imidazolidinone (DMI)). [Dupont 2003]
- Les complexes de cuivre comme l'hydroxyde de cuprammonium et de cupriéthylènediamine, les complexes de cadmium tel que le cadoxène peuvent être utilisés comme solvant de la cellulose. Ces systèmes forment un complexe de cellulose avec l'ion métal [Jayme 1971].
- Les solutions aqueuses d'acides très concentrés (sulfuriques, nitriques, phosphoriques) ou de base peuvent dissoudre la cellulose. Les bases minérales fortes comme l'hydroxyde de sodium ou de lithium en solution aqueuse fortement concentrées aboutissent à un composé nommé alkali cellulose. En 1939, Sobue et al [Sobue 1939] ont dressé un diagramme des phases de la cellulose dans le solvant NaOH en solution aqueuse. Dans une gamme très restreinte de température (-6-0°C) et de concentration en hydroxyde de sodium (7-10%NaOH), la cellulose est entièrement dissoute. Ce mode de dissolution a eu un regain d'intérêt ces dernières années car il présente l'avantage d'être simple et peu coûteux en

énergie. Isogai et Atalla ont développé un procédé de dissolution basé sur cette méthode [Isogai 1998].

- Les oxydes d'amine tertiaire sont aussi connus pour dissoudre la cellulose. Ils ont un fort pouvoir de solvation, sont peu toxiques et ne dégradent pas la cellulose. Le plus connu d'entre eux est le système N-méthyl-morpholine-N-oxide/eau. La cellulose se dissout totalement dans ce solvant au dessus de 70°C et pour une concentration massique en eau de 12 à 18%. Ce solvant a beaucoup suscité l'intérêt de l'industrie textile. Il est à l'origine du procédé Lyocell que nous détaillerons dans la section III.2.2.

Toutefois, nombreux de ces solvants ne satisfont pas les exigences industrielles. Un solvant répondant à ces conditions ne doit pas dégrader la cellulose, il doit pouvoir être utilisé à une température modérée (<100°C), récupéré efficacement et recyclé ; il doit aussi être non toxique, d'un coût peu élevé et son impact sur l'environnement doit être minimal. Seulement deux solvants de la cellulose répondent à ces critères : il s'agit de la NMMO et de l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse (7 à 10%). Le premier étant actuellement utilisé dans l'industrie (procédé Lyocell) afin de substituer le procédé viscose extrêmement polluant, le second est sujet à des études en cours.

III.2 Les procédés de mise en forme industriels

Jusqu'à présent, seuls les procédés « viscose » et « lyocell » à base de solvant NaOH concentré (20%) et de NMMO respectivement sont utilisés pour la mise en formes de fibres textiles, de films cellulosiques ou d'éponges. Le procédé viscose utilisé abondamment depuis près d'un siècle est extrêmement polluant car il fait appel à du disulfure de carbone, composé très toxique. Le second procédé, lyocell est beaucoup plus récent, il est plus respectueux de l'environnement mais son inconvénient majeur réside en l'instabilité du solvant qui peut être explosif sous certaines conditions.

III.2.1 Procédé Viscose

Le procédé le plus ancien de dissolution de la cellulose est le procédé viscose. Ce procédé fut breveté pour la première fois en 1892 par Cross, Bevan et Beadle. Ce procédé visait à élaborer des fibres textiles à partir de cellulose, de qualité comparable à de la soie mais économiquement plus rentable. Le procédé viscose appelé aussi rayonne a fait ses preuves et il est encore largement utilisé. Il repose sur la xanthation, technique qui vise à transformer la cellulose de manière à la rendre soluble en solution aqueuse. L'ajout de disulfure de carbone (xanthation) permet d'obtenir le composé appelé

« xanthate de cellulose » ou encore « viscosse ». En voici le procédé schématisé en 3 étapes communes à tous les procédés viscoses.

L'alcalination ou mercerisation

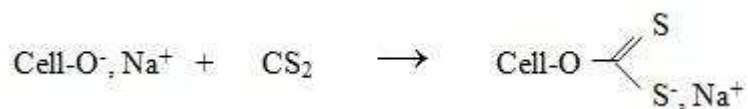
La pâte de bois, obtenue après élimination des composés non-cellulosiques comme la lignine et les hémicelluloses puis blanchie, est broyée puis introduite dans une solution de soude caustique à 18-20% à température 18-25°C. La soude favorise le gonflement de la cellulose et conduit à un mélange d'alcali-cellulose. Ce gonflement permet une meilleure accessibilité au CS₂.



Lors de cette étape, la structure cristalline de la cellulose est modifiée de la structure I à la structure II.

La xanthation

C'est l'étape principale du procédé. L'alcali cellulose réagit avec le sulfure de carbone CS₂ sous forme liquide ou gazeuse pour donner le xanthate de cellulose, soluble dans la soude en solution aqueuse.

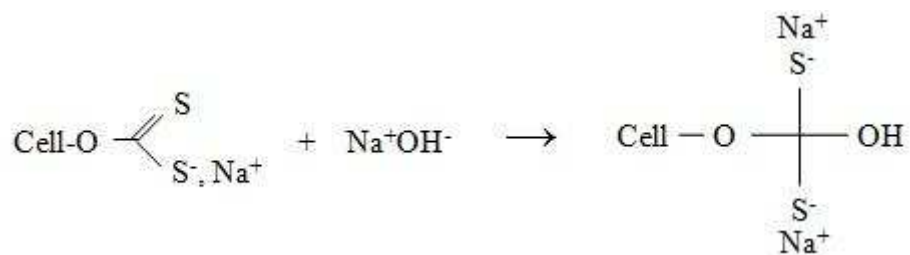


Ce composé est appelé xanthate de cellulose.

La dissolution

Cette étape a pour but de solubiliser le xanthate de cellulose dans une solution d'hydroxyde de sodium à faible concentration.

Le xanthate est mélangé à de la soude à 27g/L entre 25 et 30°C. Le mélange est réalisé sous cisaillement du fait de la viscosité très élevée, d'où le nom du produit final « viscosse ».



Mise en forme de la viscose

Les étapes suivantes varient selon les matériaux désirés : fibres, films ou éponges. Pour l'obtention de fibres ou de films, la solution est filtrée puis extrudée au travers d'une filière (fibre) ou au travers d'une fente étroite (film). Dans le cas des éponges, la viscose est mélangée à des cristaux de sulfates de sodium qui servent d'agent porophore et de coagulant. Le système viscose + cristaux gélifie dans un moule adaptée.

La régénération

La viscose est régénérée dans des solutions aqueuses (Na_2SO_4 ou acide). Lors de cette étape, la xanthate de cellulose est retransformée en cellulose en gardant la forme prédéfinie : fibres, films ou éponges. Le procédé est continu pour les fibres ou des films, ce qui n'est pas le cas des éponges. Le sulfure de carbone est libéré et les cristaux de sulfate de sodium se dissolvent, créant une macroporosité dans le cas des éponges.

Le procédé viscose est simple et efficace. Cependant, il repose sur la modification chimique de la cellulose grâce au sulfure de carbone. Ce composé présente de nombreux inconvénients :

- des risques chimiques : il est très inflammable, irritant pour la peau et les yeux et il est très toxique.
- des risques de pollutions : pollution des eaux par des composés soufrés réducteurs provoquant un appauvrissement des eaux en oxygène ; pollution atmosphérique composée de sulfure de carbone et d'hydrogène sulfuré.

III.2.2 Le procédé Lyocell

Le solvant NMMO

En 1939, Graenacher et ses collaborateurs [Graenacher 1939] découvrent que les oxydes d'amines tertiaires sont capables de dissoudre jusqu'à 10% de cellulose. 20 ans plus tard, Johnson dépose un brevet d'un système de solvants sur la base des oxydes cycliques d'amines, plus particulièrement la NMMO [Johnson 1966]. Ces solvants sont aussi capables de dissoudre d'autres polymères. En 1979,

McCorsley et Varga [Mc Corsley 1977] découvrent une méthode pouvant dissoudre jusqu'à 23% de cellulose grâce à un mélange de NMMO et d'eau : l'eau est retirée progressivement à l'aide d'une pompe à vide jusqu'à la dissolution de la cellulose.

La NMMO est produite par l'oxydation de la N-methylmorpholine avec du peroxyde d'hydrogène (Figure I-7). Le point de fusion de la NMMO pure est de 170°C. L'hydratation avec une molécule d'eau par molécule de NMMO mène au composé NMMO monohydrate soit NMMO(86,7%)/eau(13,3%), abaisse le point de fusion à environ 74°C et améliore le pouvoir de dissolution de la cellulose.

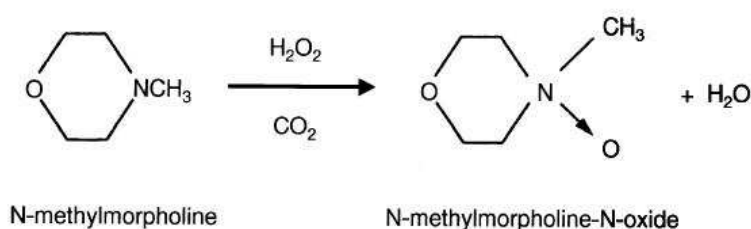


Figure I-7. Formation de la NMMO, pris de [Fink 2001]

Description du Procédé Lyocell

La cellulose réduite à l'état de pâte de bois est malaxée avec une solution aqueuse de NMMO chauffée au dessus de 74°C. L'ajout d'un anti oxydant dans le mélange empêche la dégradation du solvant et la diminution du DP de la cellulose. Pendant le mélange, le vide est créé dans l'enceinte du malaxeur afin d'évaporer l'eau jusqu'à obtenir la proportion requise en eau du composé NMMO-monohydrate. Une fois dissoute, la solution est filtrée, passée dans une filière et filée à une température comprise entre 80 et 120°C. La fibre continue est plongée dans un bain de précipitation pour que la cellulose se régénère. Les fibres sont ensuite lavées, séchées, coupées et emballées. Le solvant dilué dans l'eau de lavage est purifié puis recyclé.

III.3 Vers des solvants plus efficaces et propres

Il existe donc un fort élan de recherche centré sur la découverte de nouveaux solvants de la cellulose, stables, peu onéreux et respectueux de l'environnement.

L'un d'eux, pourtant connu depuis 1939 et découvert par Sobue [Sobue 1939], est l'hydroxyde de sodium en solution aqueuse de concentration 7-10%. Ce solvant n'a pas pu jusqu'à présent rivaliser le procédé viscosé. Il existe plusieurs raisons à cela :

- la technique du procédé viscosé est parfaitement maîtrisée depuis longtemps,
- elle permet d'atteindre des concentrations en cellulose plus élevée, ce qui donne de meilleures propriétés mécaniques
- le respect de l'environnement est un sujet d'intérêt malheureusement très récent.

Un autre type de solvant vient d'une découverte très récente qui date de la fin des années 90 et qui a suscité énormément d'intérêt depuis le début des années 2000 : les liquides ioniques.

III.3.1 Dissolution de la cellulose dans NaOH (7-10%)/eau

L'hydroxyde de sodium à faible concentration est connu depuis 1939 comme étant un solvant de la cellulose. Le diagramme de phase de Sobue (Figure I-8) donne une gamme étroite de température et de concentration en NaOH pour laquelle la dissolution de la cellulose est réalisable (7-10% NaOH, T = -7 ; 0°C). Cependant, ce solvant n'a pas été utilisé industriellement car le pouvoir de dissolution est limité à la cellulose de faible masse moléculaire et pour de faibles concentrations (<7-8%) [Egal 2007].

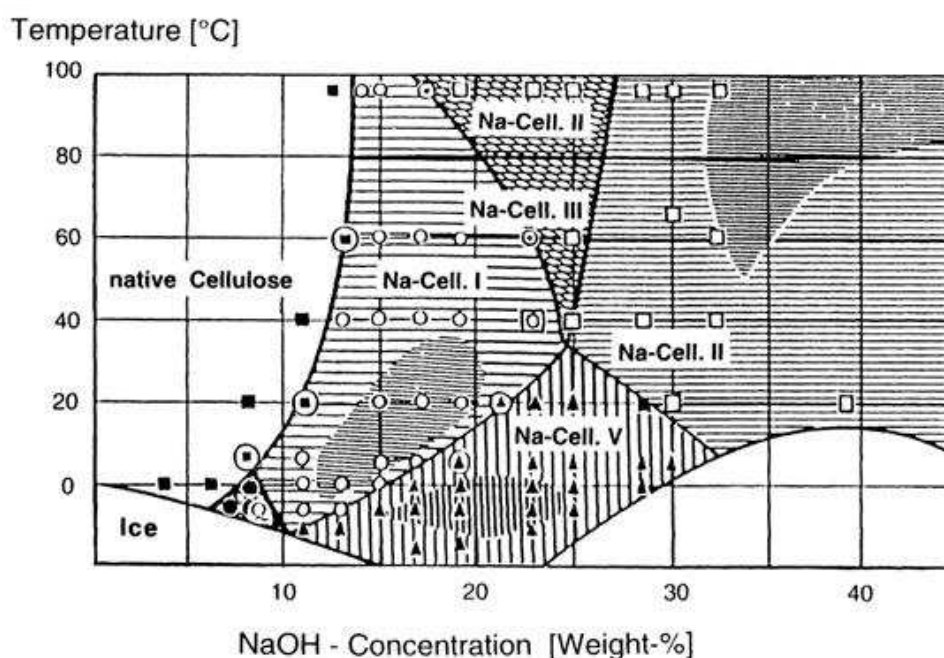


Figure I-8. Diagramme de phase de cellulose-NaOH/eau [Sobue 1939].

III.3.1.1 Limite de dissolution

Les travaux de Cedric Roy [Roy 2002] et de Magali Egal [Egal 2006] ont permis par des études de DSC de quantifier la limite de dissolution de la cellulose microcristalline Avicel (DP=180) dans une solution de NaOH de concentration 7.6, 8 et 9%.

La Figure I-9A montre les différents thermogrammes DSC pour des solutions de cellulose/NaOH 7.6% à différentes concentrations en cellulose [0-7.6%]. Aux erreurs expérimentales près, la valeur de température de fusion des mélanges eutectiques cellulose/NaOH 7.6% est la même que celle de la solution NaOH 7.6% (~-34°C). Les valeurs de température du pic de glace de l'eau libre sont aussi sensiblement égales (~-5°C).

Expérimentalement, la concentration limite en cellulose pour laquelle la dissolution reste possible dans une solution de NaOH 7.6% est 7.6%. En effet, le graphe de la Figure I-9B reporte les enthalpies de fusion réduites des mélanges eutectiques (enthalpie de fusion du mélange celluloseX%/NaOHY% divisé par l'enthalpie de fusion du solvant NaOHY%) en fonction du rapport de la masse de cellulose divisé par la masse de NaOH, pour 2 concentrations de NaOH (7.6 et 8%). Les valeurs de la concentration 7.6% sont déduites de la Figure I-9A. La tendance suit la même évolution et tend vers une enthalpie de mélange eutectique nulle pour une masse en cellulose égale à la masse en NaOH.

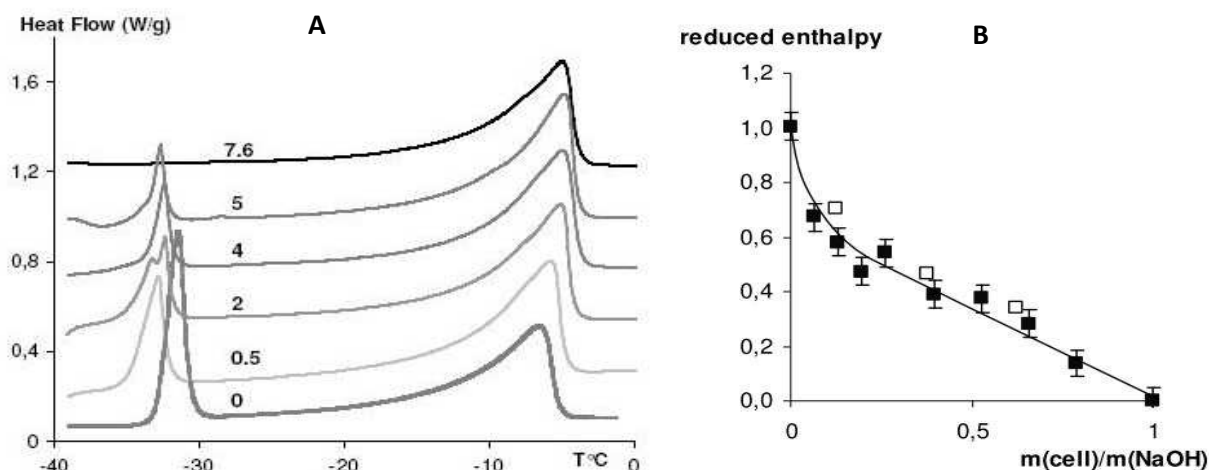


Figure I-9. A : Thermogrammes DSC de solutions cellulose Avicel/NaOH 7,6% de différentes concentrations en cellulose (la concentration est indiquée sur le graphe). B : Enthalpie de fusion réduite en fonction du ratio masse de cellulose/masse de NaOH pour des solutions de cellulose/NaOH 7,6%/eau (carré plein) et cellulose/NaOH 8%/eau (carré vide). [Egal 2006]

Cette étude permet de conclure qu'il n'est pas possible de dissoudre une masse de cellulose supérieure à la masse en NaOH. En extrapolant ce résultat au diagramme de phases établie par Sobue, la limite de solubilité de la cellulose dans une solution aqueuse de soude est égale à 10%. Ces travaux ont aussi montré que pour $m_{\text{cell}}/m_{\text{NaOH}} > 0.4$, le nombre de molécules NaOH liées à une molécule AGU est constant et vaut 4, alors que pour de faibles concentrations en cellulose ($m_{\text{cell}}/m_{\text{NaOH}} < 0.25$), il semblerait que le nombre de molécules NaOH liées à une molécule AGU soit supérieur à 20.

III.3.1.2 Gélification des solutions de cellulose/NaOH(7-10%)/eau

Nous nous intéressons particulièrement à la dissolution de la cellulose dans NaOH 8% car c'est un solvant déjà utilisé pour la confection d'aérocellulose [Gavillon 2007]. L'avantage de ce solvant pour la confection d'objets tridimensionnels est qu'il gélifie dans le temps, ce qui rend la mise en forme aisée grâce à l'utilisation d'un moule. Le temps de gélification, déterminé par rhéologie en mode oscillatoire, diminue si la concentration en cellulose augmente ou si la température augmente [Roy 2002][Gavillon 2007]. La tenue du gel est parfaitement contrôlable grâce aux paramètres gouvernant cette gélification.

III.3.2 Les liquides ioniques

Les solvants organiques des polymères, très efficaces grâce à leur réactivités chimiques sont bien souvent inflammables, très volatils et toxiques (cancérigènes, mutagènes...). De ce fait, l'industrie chimique contribue très largement à la pollution environnementale et à l'effet de serre. C'est pour cette raison que la recherche met l'accent sur des solvants plus propres, possédant de bonnes propriétés de solvation et capables de faire face aux inconvénients des solvants organiques.

Après avoir présenté les solvants de la cellulose NaOH en solution aqueuse et NMMO, nous nous intéressons à une nouvelle classe de solvants : les liquides ioniques. Ces nouveaux solvants répondent eux aussi, et peut être même mieux aux exigences industrielles que nous avons évoquées. Les liquides ioniques appartiennent à la catégorie de la « chimie verte » car ils possèdent des qualités que les solvants organiques n'ont pas, notamment en termes de respect de l'environnement. Les liquides ioniques sont des sels fondus à température ambiante ou proche de l'ambiante. Certains auteurs adoptent une distinction si le liquide ionique est liquide à température ambiante (RTIL : room temperature ionic liquid). Une définition plus large adoptée par la majorité de la communauté scientifique est la suivante : un liquide ionique est un sel dont la température de fusion est inférieure à 100°C, composé d'un cation organique et d'un anion, ce dernier pouvant être organique ou inorganique. Les avantages des liquides ioniques sont considérables :

- Ils sont thermiquement et chimiquement stables.
- Ils présentent un caractère polaire donc une haute conductivité ionique.
- Il existe une gamme extrêmement large de liquides ioniques
- Ils sont ininflammables.
- Leur pression de vapeur est si faible qu'elle n'est pas détectable dans la plupart des cas, ce qui leur confère une nature non-volatile. Cette caractéristique permet théoriquement de recycler le composé après usage, contrairement aux solvants organiques. C'est en ce sens que ces composés sont prometteurs en matière de respect de l'environnement et sont inclus dans le domaine de la « chimie verte » [Kubisa 2005][Zhu 2006].

Un liquide ionique est composé d'un cation et d'un anion. Le cation a une taille plus importante que l'anion dans la plupart des cas. Les cations et les anions peuvent être modifiés afin d'adapter les propriétés à l'application souhaitée, en incorporant par exemple des chaînes alkyl de tailles plus ou moins longues sur le cation, ou en changeant la nature de l'anion... Les possibilités sont immenses. Depuis quelques années, plusieurs centaines de liquides ioniques sont commercialisés.

Les liquides ioniques possèdent une multitude d'applications: catalyseurs, solvants, électrolytes...

Les cations à base imidazole ont beaucoup été étudié pendant cette dernière décennie car ils ont un grand pouvoir de solvation de la cellulose [Swatloski 2002][Zhang 2005]. Deux importants liquides ioniques à base imidazole sont représenté sur la Figure I-11: EMIMAc et BMIMCl.

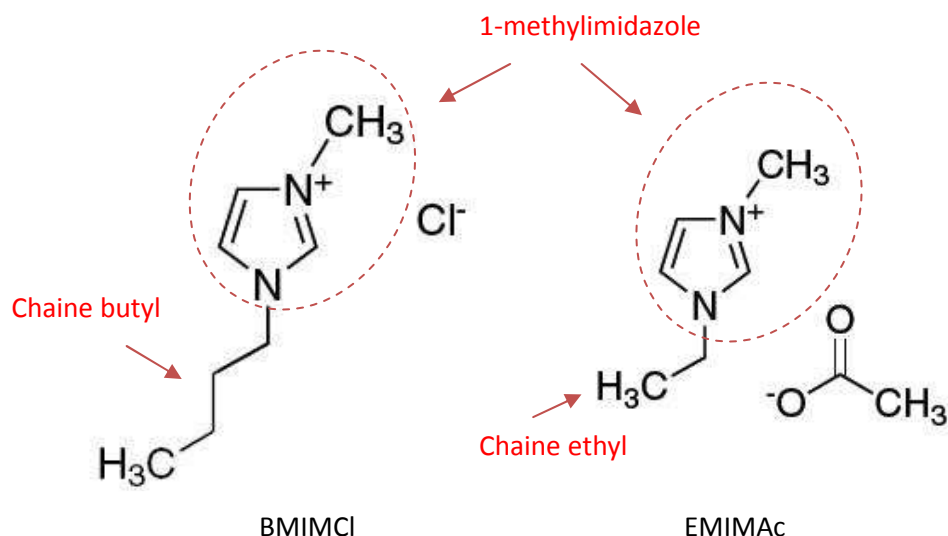


Figure I-11. Formules topologiques des liquides ioniques 1-butyl-3-méthylimidazolium chlorure (BMIMCl) et 1-ethyl-3-méthylimidazolium acétate (EMIMAc).

Swatloski et al [Swatloski 2002] sont les premiers à avoir étudié le pouvoir de dissolution des liquides ioniques sur la cellulose. Ils ont étudié les propriétés de dissolution de liquides ioniques à base imidazolium en faisant varier la nature de l'anion et la longueur de la chaîne alkyl du cation. Les résultats montrent que la solubilité diminue lorsque la chaîne alkyl est supérieure à quatre carbones (butyl). La solubilité est améliorée si l'anion est fortement accepteur de liaison hydrogène. L'anion chlorure est le plus efficace pour la dissolution de la cellulose. Ils ont également trouvé que l'utilisation d'un chauffage par micro-ondes augmente considérablement la solubilité. Ils ont réussi à dissoudre jusqu'à 25% de cellulose dans BMIMCl. Heinze et al [Heinze 2005] [Barthel 2006] ont montré que la cellulose se dissout sans aucun produit de dérivation dans trois liquides ioniques et que la solubilité diminue lorsque le DP de la cellulose augmente.

Le mécanisme de dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques proposé par Ren [Ren 2003] est représenté par le schéma de la Figure I-12 avec le liquide ionique BMIMCl. Les atomes de la cellulose servent de donneur de paire d'électrons et les atomes d'hydrogènes agissent comme accepteur d'électrons. De la même manière, les cations du liquide ionique agissent comme centres accepteurs d'électrons et les anions comme centres donneurs d'électrons. Les deux centres (donneur et accepteur) doivent être suffisamment proches pour permettre les interactions. Les atomes d'oxygène et d'hydrogène des groupes hydroxyles se séparent, ce qui crée l'ouverture des liens d'hydrogène entre les chaînes de cellulose et finalement, la cellulose se dissout.

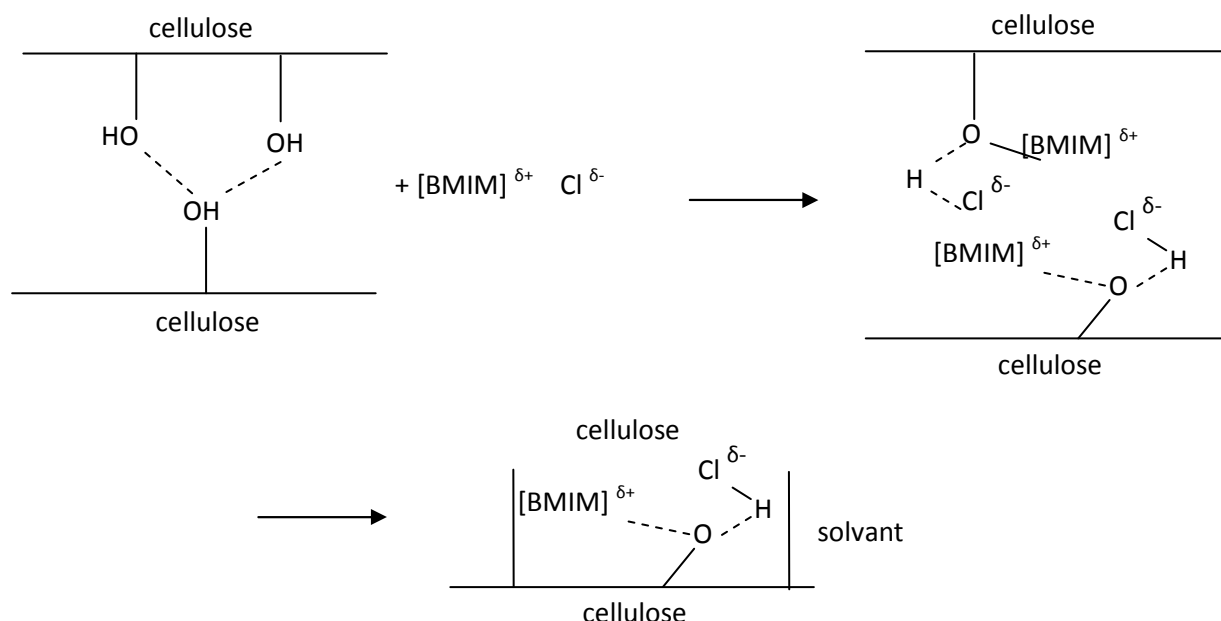


Figure I-12. Mécanisme de dissolution de la cellulose dans BMIMCl (schémas repris de [Feng 2008]).

Avec les solutions issues de ces solvants, le procédé de filage humide peut être utilisé pour obtenir des fibres de cellulose régénérées ; leurs propriétés sont très similaires à celles bien connues de fibres Lyocell [Kosan 2008]. Des nouveaux matériaux en cellulose très variés peuvent être préparés à partir de solutions de cellulose/liquide ionique, comme des composites de celluloses [Zhao 2009], des matériaux poreux [Tsiptsias 2008], des films de cellulose bioactive [Turner 2004], et des microparticules de cellulose fonctionnalisées [Lin 2009]. Un autre aspect important est la possibilité de réaliser des réactions chimiques dans des conditions homogènes [El Seoud 2007]. Une nouvelle tendance est d'utiliser la cellulose comme agent réducteur pour préparer des nanoparticules à partir de solution de cellulose dans des liquides ioniques à base imidazolium [Li 2008].

La méthode de dissolution la plus utilisée est le mélange mécanique à faible vitesse de la cellulose dans le liquide ionique dans une fiole isolée de l'humidité de l'air. Pour accélérer la dissolution, le mélange est chauffé entre 80 et 90°C [Gericke 2009].

IV. Régénération de la cellulose

La régénération de la cellulose est l'étape qui permet de séparer le solvant de la cellulose. Lorsque le système cellulose/solvant est plongé dans un bain contenant un non-solvant de la cellulose, un phénomène de double diffusion va se produire : le solvant va migrer par diffusion vers le coagulant tandis que le coagulant va migrer vers l'intérieur du matériau. Cette étape est à l'origine de la

formation de la structure poreuse. Le matériau obtenu à la fin de cette étape est la cellulose régénérée gonflée dans le coagulant (cellulose II). Le phénomène de coagulation est utilisé de manière plus large dans le domaine de la formation des membranes polymères, dont nous exposons le principe.

IV.1 Elaboration de membranes

Les membranes polymères sont généralement produites par un procédé d'inversion de phase induite par un non solvant (coagulation). L'entrée d'un non solvant dans une solution de polymère provoque une séparation entre une phase riche en polymère, constituant la matrice continue du matériau et une phase discontinue pauvre en polymère à l'origine des pores. Cette technique comporte trois étapes principales :

1. Dissolution d'un polymère dans un milieu solvant.
2. Coulée de cette solution sur un support.
3. Le système est placé dans un bain non-solvant où la solution de polymère est coagulée, avec ou sans étape d'évaporation partielle du milieu solvant avant coagulation.

Voici le mécanisme de formation des membranes. La diffusion de liquides aboutit à la formation d'un système ternaire : polymère, solvant et non solvant. Il est courant d'utiliser un diagramme de phase ternaire pour représenter l'état d'équilibre dans un tel système. Ce diagramme élaboré par Stropnik et al [Stropnik 2000] est représenté sur la Figure I-13. Dans ce dernier, la courbe binodale représente les compositions d'équilibre séparant l'état monophasique de l'état biphasique. La courbe spinodale sépare quant à elle la région métastable de la région instable.

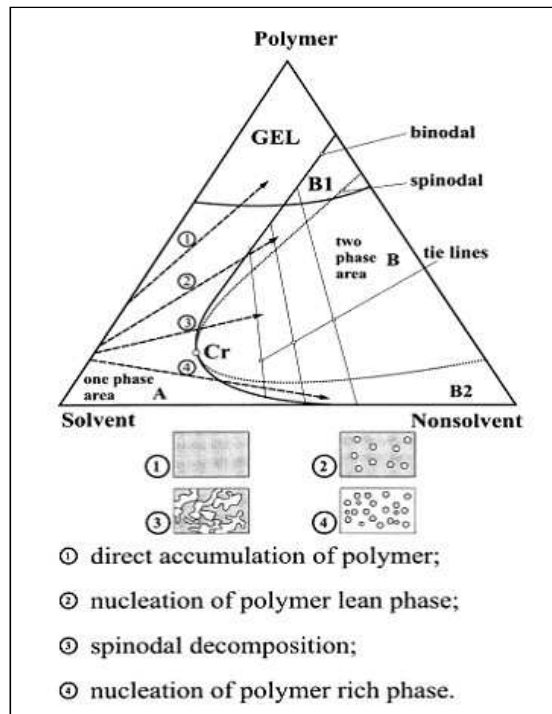


Figure I-13. Diagramme de phase ternaire polymère/solvant/non-solvant. [Stropanik 2000].

Dans la région 1 (haute concentration en polymère), une accumulation directe de polymère peut avoir lieu dans la solution de polymère. Ce mécanisme regroupe des phénomènes comme la vitrification, la cristallisation ou la gélification. Il apparaît alors une morphologie dense très peu poreuse ou non poreuse. Si le chemin pris par la précipitation traverse la courbe binodale au dessus du point critique (région 2), la nucléation en phase appauvrie de polymère peut apparaître, menant à des pores remplis de liquide non solvant. Par contre si la précipitation traverse la courbe binodale en dessous du point critique (région 4), la nucléation en phase riche en polymère peut initialiser le processus de séparation de phase (démixtion). Dans le cas où la séparation de phase a lieu dans le domaine instable, délimité par la courbe spinodale (région 3), la démixtion a lieu immédiatement par décomposition spinodale en formant un réseau entrecroisé de deux phases continues entre le polymère et le non solvant.

IV.2 Cinétique de régénération

Une donnée importante d'un point de vue industriel est de connaître le temps que va mettre une solution ou un gel de cellulose/solvant à régénérer dans un coagulant. Un moyen de connaître cette donnée est de déterminer un coefficient de diffusion du solvant vers le bain de régénération (coagulant). Ceci peut être réalisé en mesurant la quantité de solvant diffusée dans le bain en

fonction du temps. R. Gavillon [Gavillon 2007] a étudié la cinétique de régénération des systèmes de cellulose/NaOH8% et de cellulose/NMMO. Ses conclusions sont :

- la régénération est plus rapide lorsque la concentration en cellulose est plus faible
- la régénération est plus rapide lorsque le solvant NaOH8% est utilisé plutôt que le solvant NMMO
- la régénération est plus rapide lorsque le bain est chauffé

V. Extraction du liquide non-solvant

Une fois la régénération terminée, suivant l'application désirée, il est souvent utile d'extraire le coagulant contenu dans les pores. Vient alors l'étape de séchage. Si le but est de conserver la porosité obtenue lors de la régénération, alors une méthode d'extraction du solvant spécifique est nécessaire : extraction par fluide supercritique ou extraction par cryodessiccation.

V.1 Séchage par évaporation

Lors d'un séchage par évaporation, l'interface liquide-vapeur entre le liquide à la surface du matériau et l'air se déforme au cours du temps et devient de plus en plus courbé. Il se crée ainsi une différence de pression Δp à l'interface liquide-vapeur qui augmente au fur et à mesure que la courbure augmente et dont l'intensité est donnée par la loi de Young-Laplace. Dans une géométrie cylindrique cette loi s'écrit :

$$\Delta p = 2 \frac{\gamma_{LV}}{R}$$

Où R est le rayon de courbure du ménisque sphérique et γ_{LV} est la tension de surface liquide-vapeur (force par unité de longueur).

A l'instant où le liquide disparaît de la surface apparente du matériau, il est en contact uniquement avec les parois capillaires (Figure I-14). Le rayon de courbure R est relié directement au rayon des pores r_p par la relation :

$$R = -\frac{r_p}{\cos\theta}$$

Où θ est l'angle de mouillage entre le liquide et la paroi.

La direction de la tension de surface γ_{LV} est donnée par l'angle de mouillage θ . Par symétrie, la résultante de ces forces attire les parois l'une vers l'autre. Le capillaire peut alors se contracter sur lui-même si la résistance de la paroi est trop faible, ce qui est le cas de la cellulose régénérée avec le non solvant dans les pores.

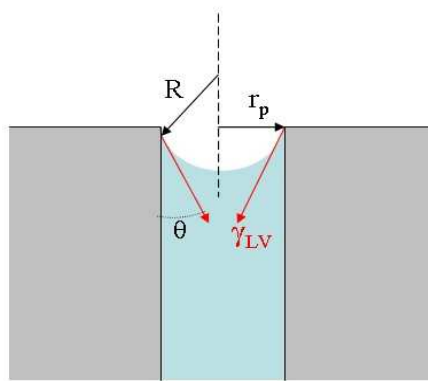


Figure I-14. Représentation des forces agissant sur la paroi d'un pore cylindrique.

Pour diminuer l'effet des forces capillaires sans toucher aux conditions d'élaboration du gel qui conditionnent la texture, le seul moyen est de diminuer l'énergie interfaciale. A l'heure actuelle, il existe deux méthodes capables d'un tel résultat : il s'agit de la cryodessiccation et de l'extraction par voie supercritique.

V.2. Extraction de solvant par cryodessiccation

L'extraction de l'eau contenue dans un produit par cryodessiccation est une méthode bien connue, quelquefois appelée lyophilisation en raison des propriétés des produits issus de ce séchage. L'évacuation du solvant s'effectue par un refroidissement préalable qui transforme le liquide en un cristal. La phase cristalline est ensuite transformée en vapeur par sublimation que l'on réalise par abaissement de pression (Figure I-15). Ce procédé sert à la déshydratation de produits. Il est utilisé dans l'industrie pharmaceutique et agro-alimentaire uniquement pour des produits à haute valeur ajoutée du fait de la faible productivité. En effet, pour atteindre un niveau de vide suffisamment

faible, il faut que le temps de traitement soit très long, ce qui rend la méthode onéreuse. De plus, le passage de l'état liquide à l'état cristallin mène à des variations dimensionnelles qui peuvent faire subir à l'échantillon des contraintes sur le réseau du polymère et conduisent parfois au morcellement de l'échantillon.

V.3. Extraction de solvant par voie supercritique

Afin d'éliminer l'effet de la tension superficielle, Kistler a exposé le principe du séchage supercritique [Kistler 1932]. Cela consiste à faire subir au liquide une variation de température et de pression l'amenant à contourner le point critique qui limite la courbe de vaporisation (Figure I-15). Au-delà de ce point, les états liquide et vapeur ne sont plus discernables : on parle de fluide supercritique. Pour un liquide, l'énergie interfaciale diminue lorsque la température et la pression augmentent et s'annule lorsque le point critique est dépassé. Les forces capillaires sont alors inexistantes et la fine texture des gels ne sera pas modifiée par l'opération de séchage.

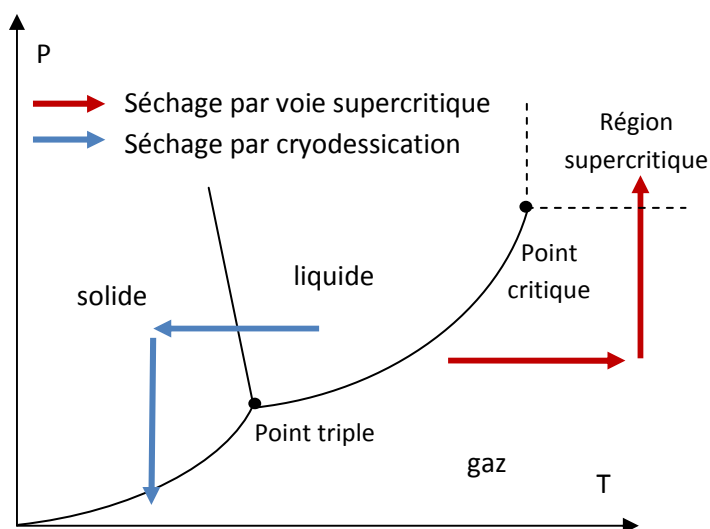


Figure I-15. Principe du séchage par voie supercritique et par voie de cryodessication à travers le diagramme des phases d'un composé arbitraire.

Les fluides utilisés pour le séchage supercritique sont ceux qui possèdent une température et une pression critique peu élevées. Le fluide le plus commun est le CO_2 ($T_c=31.4^\circ\text{C}$, $P_c=7.4\text{ MPa}$). Il présente en effet de nombreux avantages : température critique faible, faible coût, grande inertie chimique, faible viscosité. Néanmoins, afin de pouvoir obtenir l'aérocélulose, il est nécessaire de remplacer le liquide contenu dans les pores ayant servi à la coagulation par un solvant miscible avec le CO_2 (comme l'éthanol ou l'acétone), de manière à ce que le fluide soit monophasique et qu'il n'y ait pas d'interphase liquide-vapeur pendant le séchage.

VI. Pyrolyse de la cellulose

Les fibres de carbone à partir de précurseurs cellulosiques ont largement été étudiées dans les années 70. Les processus physico chimiques qui interviennent pendant la transformation de la cellulose en carbone sont complexes. Des études ont été réalisées sur la pyrolyse de fibres de cellulose naturelles [Pastorova 1994] ou plus généralement sur la dégradation thermique de la biomasse [Shafizadeh 1982]. La transformation de la cellulose en carbone suit deux voies antagonistes. La première est la dépolymérisation des macromolécules. Ce phénomène produit une variété de composés oxygénés comme le CO ou le CO₂, ce qui représente la majeure partie de la perte de masse du résidu solide. La seconde est la déshydratation des unités de glucopyranose. Cette transformation aboutit à une structure polymérique intermédiaire capable de se transformer en structures polyaromatiques à l'état solide. La recherche d'amélioration des propriétés mécaniques des fibres de carbones à partir de cellulose est toujours d'actualité [Plaisantin 2006].

Un paramètre important lors de la pyrolyse est la vitesse de chauffe. En effet, ce paramètre conditionne énormément la quantité des composés issus de la pyrolyse (composés solide, liquide ou gazeux). Pour la production de carbone solide, il a été montré qu'une montée lente en température est préconisée car la fraction de composé solide est favorisée par rapport à celle de composés liquides ou volatils [Mermoud 2006]. Brunner et al [Brunner 1980] ont montré que la production de carbone ainsi que le ratio atomique carbone/oxygène augmentent considérablement entre une montée de 0,8°C/mn et 40°C/mn lors d'une pyrolyse de poudre de cellulose. Nous interpellons le lecteur sur le fait que cette gamme de rampe de température est bien supérieure à celle que nous avons utilisé au cours de notre étude (2°C/mn-4°C/mn).

Conclusion

Nous avons passé en revue les connaissances actuelles concernant différents aspects du projet de thèse. Chaque section de cette étude bibliographique est inspirée d'une étape particulière du procédé d'élaboration de l'aérocellulose pyrolysé.

Parce que la matière première de l'aérocellulose est la cellulose native, nous avons dédié une grande partie de ce chapitre à ce polymère naturel. Afin de comprendre les difficultés rencontrées pour la

mise en forme de la cellulose, il est important de connaître l'origine et les propriétés structurales de ce polysaccharide.

Puisque c'est un polymère infusible, le seul moyen de mise en forme est la dissolution. Une méthode de dissolution peu respectueuse de l'environnement est utilisée abondamment dans l'industrie depuis des dizaines d'années. Parce que la résolution des problèmes environnementaux est devenue une priorité récente, un engouement pour la recherche de nouveaux solvants de la cellulose a vu le jour il y a une vingtaine d'année. Un premier solvant capable de concurrencer le procédé viscosé a vu le jour : la NMMO. Cependant, certains problèmes liés à la stabilité thermique et à la fibrillation sont apparus. Un solvant peu polluant a été utilisé par R. Gavillon pour la mise en forme des aérocelluloses. Ce solvant a l'avantage de gélifier les solutions de cellulose, il facilite donc la mise en forme de l'aérocellulose. Depuis une dizaine d'année, une nouvelle vague de solvants a vu le jour : les liquides ioniques. La recherche scientifique internationale s'est concentrée sur ce sujet. Ils sont décrits comme étant les nouveaux solvants verts. Ils présentent donc un vif intérêt pour la confection d'aérocellulose.

L'étape de régénération est une étape importante qui permet la création de porosité. Ce processus est utilisé pour la fabrication des membranes industrielles. Un point important est de connaître la vitesse de régénération. Les travaux effectués sur le sujet pourront être comparés à nos résultats de cinétique de régénération de la cellulose des solutions de cellulose/liquide ionique.

Le séchage supercritique est le moyen le plus efficace pour extraire le coagulant de la cellulose régénérée. Enfin, la pyrolyse transforme l'aérocellulose en un réseau nanoporeux de carbone. Nous verrons comment optimiser toutes ces étapes pour des applications électrochimiques.

References

[Atalla 1987] Atalla R.H;1987; Structure of cellulose; ACS symposium series; 340; 1-14.

[Atalla 1989] Atalla R H, VanderHart DL; 1989; Studies on the structure of cellulose using Raman spectroscopy and solid state ¹³C NMR; Cellulose and wood: chemistry and technology; édité par Schuerch C; Wiley; 169.

[Barthel 2006] Barthel S, Heinze T; Acylation and carbanilation of cellulose in ionic liquids; 2006; Green Chem.;8 ; 301.

[Beleon 1989] Beleon P S, Tanner S F, Cartier N, Chanzy H; 1989; High-resolution solid-state carbon-13 nuclear magnetic resonance spectroscopy of tunicin; an animal cellulose; *Macromolecules*; 22; 1615.

[Blackwell 1975] Blackwell J, Kolpak FJ; 1975; The cellulose microfibril as an imperfect array of elementary fibrils; *Macromolecules*; 8 (3); 322.

[Bourbonnais] Bourbonnais G; Cégep de Sainte Foix; Site Web: http://www.cegep-ste-foy.qc.ca/profs/gbourbonnais/pascal/fya/chimcell/notesmolecules/glucides_3.htm; Consulté le 26 septembre 2009.

[Brown 1976] Brown Jr RM; Montezinos D; 1976; Cellulose microfibrils: visualization of biosynthetic and orienting complexes in association with the plasma membrane; *Proceedings of the National Academy of Sciences of the USA*; 73; 143.

[Brunner 1980] Brunner PH, Roberts PV; 1980; The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose; *Carbon*; 18 (3); 217.

[Dupont 2003] Dupont AL; 2003; Cellulose in lithium chloride N,N-dimethylacetamide, optimisation of a dissolution method using paper substrates and stability of the solutions; *Polymer*; 44 (15); 4117.

[Egal 2006] Egal M; 2006; Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects; Thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris.

[Egal 2007] Egal M, Budtova T, Navard P; 2007; Structure of aqueous solutions of microcrystalline cellulose-sodium hydroxide below 0°C and the limit of cellulose dissolution; *Biomacromolecules*; 8; 2282.

[El Seoud 2007] El seoud OA, Koschella A, Fidale LC, Dorn S, Heinze T; Applications of ionic liquids in carbohydrate chemistry : a window of opportunities ; 2007 ; *Biomacromolecules* ; 8 ; 2629.

[Feng 2008] Feng L, Chen Z-L; 2008; Research progress on dissolution and functional modification of cellulose in ionic liquids; Journal of molecular liquids; 142; 1.

[Fink 2001] Fink H P, Weigel P, Purz H J, Ganster J; 2001; Structure formation of regenerated cellulose materials from NMMO-solutions; Progress in polymer science; 26; 1473.

[Gavillon 2007] Gavillon R; 2007; Préparation et caractérisation de matériaux celluloseux ultraporeux; Thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris, Cemef, Sophia-Antipolis

[Gavillon 2008] Gavillon R; Budtova T; 2008; New highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solutions; Biomacromolecules; 9; 269.

[Gericke 2009] Gericke M, Schlüter K, Liebert T, Heinze T, Budtova T; 2009; Rheological properties of cellulose/ionic liquid solutions: from dilute to concentrated state; Biomacromolecules; 10; 1188.

[Graenacher 1939] Graenacher C, Salmann R; 1939; cellulose solutions and process of making same; brevet US n° 2,179,181; Society of chemical industry; Basel.

[Hearle 1962] Hearle JWS; 1962; The structure and properties of cellulose fibres; J. Text. Inst. Proc.; 53 (8); 449.

[Heinze 2005] Heinze T, Schwikal K, Barthel S; Ionic liquids as reaction medium in cellulose functionalization; 2005 ; Macromol. Biosci.;5 ; 520.

[Horii 1997] Horii F, Yamamoto H, Hirai A;1997; Microstructural analysis of microfibrils of bacterial cellulose; Die Makromolekulare Chemie; Macromolecular Symposium ; 20; 197.

[Horii 2000] Horii F; 2000; Structure of cellulose: recent developments in its characterization; Wood and cellulose chemistry (second edition); édité par Hon D N-S et Nobuo Shiraishi N; CRC press; 83.

[Innerlohinger 2006] Innerlohinger J, Weber HK, Kraft G; 2006; Aerocellulose: Aerogels and aerogel-like materials made from cellulose; Macromol. Symp.; 244; 126.

[Isogai 1998] Isogai A; Atalla RH; 1998; Dissolution of cellulose in aqueous NaOH solutions; Cellulose ; 5; 309.

[Jayme 1971] Jayme G; 1971; Cellulose and cellulose derivatives; Ed. Bikales NM, Segal L; Interscience; New York.

[Johnson 1966] Johnson DL; 1966; compounds dissolved in cyclic amine oxides; Brevet US n° 3, 447, 939; Eastman Kodak company.

[Kistler 1932] Kistler SS; 1932; Coherent expanded aerogels; J. Phys. Chem.; 36; 52.

[Klemm 1998] Klemm D, Philipp B, Heinze T, Heinze U, Wagenknecht W;1998; Comprehensive cellulose chemistry; vol 1 Fundamentals and analytical methods; Wiley.

[Klemm 2002] Klemm D, Schmauder HP, Heinze T; 2002; Biopolymers-Polysaccharides II. Vol 6; Ed. Steinbüchel A, Wiley-VCH, Weinheim; 275.

[Kosan 2008] Kosan B, Michels C, Meister F; 2008; Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids; Cellulose; 15; 59.

[Kubisa 2005] Kubisa P; 2005; Ionic liquids in the synthesis and modification of polymers; Journal of polymer science: Part A: Polymer chemistry; 43; 4675.

[Krässig 1993] Krässig HA; 1993; Cellulose-Structure, accessibility and reactivity; Polymer Monographs 11; Ed. Huglin MB, Gordon and Breach Science Publishers, Amsterdam.

[Langan 1999] Langan P, Nishiyama Y, Chanzy H; 1999; A revised structure and hydrogen-bonding system in cellulose II from a neutron fiber diffraction analysis; J. Am. Chem. Soc.; 121(43); 9940.

[Le Moigne 2008] Le Moigne N; 2008; Swelling and dissolution mechanisms of cellulose fibres ; Thèse de Mines-Paristech ;

[Li 2008] Li Z, Friedrich A, Taubert A; 2008; Gold microcrystal synthesis via reduction of HAuCl₄ by cellulose in the ionic liquid 1-butyl-3-methylimidazolium chloride; J. Mater.Chem.; 18; 1008

[Lin 2009] Lin CX, Zhan HY, Liu MH, Fu SY, Lucia LA; 2009; Novel preparation and characterisation of cellulose microparticles functionalised in ionic liquids; Langmuir; 25; 10116.

[Mc Corsley 1977] Mc Corsley C C, Varga J K; 1977; Process for making a precursor of a solution of cellulose; Brevet US n°4, 142, 913; Akzona Incorporated.

[Mermoud 2006] Mermoud F, Salvador S, Von de Steene L, Golfier F; 2006; Influence of the pyrolysis heating rate on the steam gasification rate of large wood char particles; Fuel; 85; 1473.

[Michell 1965] Michell A J, Higgins H G, 1965; Conformation and intramolecular hydrogen bonding in glucose and xylose derivatives; Tetrahedron; 21; 1109.

[Mueller 1980] Mueller SC, Brown Jr RM; 1980; Evidence for an intramembrane component associated with a cellulose microfibril synthesizing complex in higher plants; J. Cell. Biol.; 84; 315.

[Newman 1994] Newman R H; 1994; Crystalline Forms of Cellulose in Softwoods and Hardwoods; Journal of wood chemistry and technology; 14; 451.

[Newman 1997] Newman R H; 1997; Crystalline forms of cellulose in the silver tree fern *Cyathea dealbata*; Cellulose; 4; 269.

[Pastorova 1994] Pastorova I, Botto RE, Arisz PW, Boon JJ; 1994; Cellulose char structure: a combined analytical Py-GC-MS, FTIR, and NMR study; Carbohydrate Research; 262; 27.

[Plaisantin 2006] Plaisantin H, Pailler R, Guette A, Birot M, Pillot JP, Daude G, Olry P; 2006; Ex-cellulose carbon fibres with improved mechanical properties; J. Mater. Sci.; 41; 1959.

[Preston 1964] Preston RD; 1964; Formation of wood in forest trees; Ed. Zimmerman MH; Academic Press; New York; 169.

[Prusse 2000] Prusse U, Dalluhn J, Breford J, Vorlop KD; 2000; Production of spherical beads by jetcutting; Chem. Ing. Tech.; 72; 852.

[Ren 2003] Ren Q; 2003; Research on the dissolubility of cellulose in ionic liquids; Master's thesis; Beijing University of Aeronautics and Astronautics in China.

[Roy 2002] Roy C; 2002; Etudes de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude; Thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris.

[Sarko 1974] Sarko A, Muggli R; 1974; Packing analysing of carbohydrates and polysaccharides. III. Valonia cellulose and cellulose II; Macromolecules; 7 (4); 486.

[Saxena 2005] Saxena IM, Brown Jr RM; 2005; Cellulose biosynthesis: current views and evolving concepts; Ann. Bot.; 96; 9.

[Sescousse 2010] Sescousse R, Gavillon R, Budtova T; 2010; Wet and dry porous cellulose beads from cellulose-NaOH-water solutions: influence of the preparation conditions on beads shape and encapsulation of inorganic particles; J. Mater. Sci; DOI: 10.1007/s10853-010-4809-5.

[Shafizadeh 1982] Shafizadeh F; 1982; Introduction to pyrolysis of biomass; Journal of Analytical and Applied Pyrolysis; 3(4); 283.

[Sobue 1939] Sobue H, Kiessig H, Hess K; 1939; The cellulose-sodium hydroxide-water system as a function of the temperature; Z. Physik. Chem. B ; 43; 309

[Stropanik 2000] Stropanik C, Musil V, Brumen M; 2000; Polymeric membrane formation by wet-phase separation: turbidity and shrinkage phenomena as evidence for the elementary processes; Polymer, 41(26); 9227.

[Sugiyama 1991] Sugiyama J, Persson J, Chanzy H; 1991; Combined infrared and electron diffraction study of the polymorphism of native celluloses; *Macromolecules*; 24; 2461.

[Swatloski 2002] Swatloski R P, Spear S K, Holbrey J D, Rogers RD; 2002; Dissolution of cellulose with ionic liquids; *Journal of american society*; 124; 4974.

[Tanahashi 1989] Tanahashi M, Goto T, Horii F, Hirai A, Higushi T; 1989; Characterization of Steam-Exploded Wood III. Transformation of cellulose crystals and changes of crystallinity; *Mokuzai gakkaiishi*; 35; 654.

[Tsiptsias 2008] Tsiptsias C, Stefopoulos A, Kokkinomalis I, Papadopoulou L, Panayiotou C; 2008; Development of micro- and nano-porous composite materials by processing of cellulose with ionic liquids and supercritical CO₂; *Green Chem*; 10; 965.

[Turner 2004] Turner MB, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD; 2004; Production of bioactive cellulose films reconstituted from ionic liquids; 2004; *Biomacromolecules*; 5; 1379.

[Wada 1995] Wada M, Okano T, Sugiyama J, Horii F; 1995; Characterization of tension and normally lignified wood cellulose in *populus maximowiczii*; *Cellulose*; 2; 223.

[Wada 1995bis] Wada M, Sugiyama J, Okano T; 1995; Two crystalline phase (I_{α} / I_{β}) system of native celluloses in relation to plant phylogenesis; *Mokuzai Gakkaishi* 4; 186.

[Yamamoto 1989] Yamamoto H, Horii F, Odani H; 1989; Structural changes of native cellulose crystals induced by annealing in aqueous alkaline and acidic solutions at high temperatures; *Macromolecules*; 22; 4130.

[Zhang 2005] Zhang H, Wu J, He J; 2005; 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose; *Macromolecules*; 38; 8272.

[Zhao 2009] Zhao Q, Yam RCM, Zhang B, Yang Y, Cheng X, Li RKY; 2009; Novel all-cellulose ecocomposites prepared in ionic liquids; *Cellulose*; 16; 217.

[Zhu 2006] Zhu S, Wu Y, Chen Q, Yu Z, Wang C, Jin S, Ding Y, Wu G; Dissolution of cellulose with ionic liquids and its application: a mini review; Green chemistry; 8; 325.

[Zugenmaier 2001] Zugenmaier P; 2001; Conformation and packing of various crystalline fibers; Progress in Polymer Science; 26(9); 1341.

CHAPITRE II: Viscosité des solutions de cellulose dans un liquide ionique: EMIMAc

INTRODUCTION	50
I PARTIE EXPERIMENTALE.....	51
I.1 MATERIEL.....	51
I.2 METHODES.....	51
I.2.1 Dissolution	51
I.2.2 Détermination de la densité des solvants.....	51
I.2.3 Mesures rhéologiques.....	52
II RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	52
II.1 ETUDES PRELIMINAIRES.....	52
II.1.1 Evolution de la densité en fonction de la température.....	52
II.1.2 Effet de l'humidité de l'air sur la viscosité	53
II.2 ANALYSE VISCOSITE-CONCENTRATION ET COMPARAISON DE LA QUALITE DES SOLVANTS	54
II.2.1 Courbes d'écoulement	54
II.2.2 Influence de la concentration sur la viscosité des solutions.....	55
II.2.3 Influence du solvant sur la viscosité des solutions.....	56
II.2.4 Viscosité intrinsèque	57
II.2.4.1 Méthode de détermination	57
II.2.4.1 Evolution avec la température	60
II.3 ANALYSE VISCOSITE-TEMPERATURE.....	63
II.3.1 Loi d'Arrhenius et détermination de l'énergie d'activation	63
II.3.2 Analyse VTF.....	66
II.3.3 Evolution des paramètres avec la concentration.....	69
CONCLUSION	72
RÉFÉRENCES	73

Introduction

Les liquides ioniques à base d'ion imidazolium, comme 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate (EMIMAc), 1-butyl-3-methylimidazolium chloride (BMIMCl), et le 1-allyl-3-methylimidazolium chloride (AMIMCl), ont été découverts comme solvants directs de la cellulose [Swatloski 2002][Zhang 2005]. La dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques, qui se produit sans étape de dérivation, est très attractive. C'est parce que la procédure de dissolution est simple, que les liquides ioniques sont peu volatiles et possèdent une très bonne stabilité thermique qu'ils ont été qualifiés de « solvants verts ».

Dans le but de contrôler les procédés de mise en forme de la cellulose dissoute dans des conditions homogènes et ainsi prédire les propriétés finales des matériaux obtenus, la connaissance des propriétés des solutions est nécessaire. Les études de rhéologie peuvent déterminer les propriétés d'écoulement et le comportement de la viscosité en fonction de la température et de la concentration, ce qui revient à caractériser une macromolécule en solution. Les propriétés viscoélastiques ont été étudiées ces 5 dernières années. Le comportement des modules de cisaillements [Kosan 2008][Sammons 2008][Collier 2009] et la viscosité élongationnelle [Sammons 2008b] en fonction de la concentration en cellulose et de la température ont déjà été discutés. Les concentrations étudiées dans les publications que nous venons de citer sont plutôt élevées, de 10 à 20%. Une étude supplémentaire sur les propriétés rhéologiques en cisaillement des solutions de cellulose/AMIMCl [Kuang 2008] et de cellulose/EMIMAc [Gericke 2009] dans les états dilués et semi-dilués a été réalisée. La viscosité intrinsèque de la cellulose dans EMIMAc a été obtenue pour des échantillons de différentes masses moléculaires dans une large gamme de température, de 0 à 100°C, et la première tentative d'obtenir les constantes de Mark-Kuhn-Houwink a été faite [Gericke 2009]. Cependant, nous n'avons trouvé aucune publication relatant une comparaison des propriétés moléculaires de la cellulose dissoute dans différents liquides ioniques.

Les propriétés des solvants à base d'ion imidazolium sont très différentes ; par exemple EMIMAc est liquide à température ambiante, aucune température de transition vitreuse ou de fusion/cristallisation n'est reportée alors que BMIMCl est solide à température ambiante et fond à environ 70°C. Ces deux solvants de la cellulose sont-ils équivalents en termes de qualité thermodynamique ? Les théories développées pour l'interprétation des propriétés de viscosité en fonction de la température et de la concentration n'ont pas encore été appliquées. Répondre à ce manque a été notre motivation pour cette étude.

Le but de cette étude est triple. D'abord, nous avons appliqué les théories hydrodynamiques, développées pour les solutions de polymère, à la cellulose dissoute dans EMIMAc dans le but de comparer leur propriété moléculaire. Les dépendances des viscosités avec la concentration à différentes températures ont été étudiées en détail et comparées. Puis, nous suggérons une nouvelle manière d'analyser les données de viscosité et de température dans le cas où la dépendance est bien décrite par une relation « Vogel-Tamman-Fulcher (VTF) », la viscosité en fonction de l'inverse de la température n'est pas linéaire et donc ne peut être décrite par la loi d'Arrhénius [Gericke 2009]. Enfin, nous discutons de l'applicabilité d'une dépendance en loi puissance pour décrire l'énergie d'activation en fonction de la concentration.

Dans le cadre d'une collaboration interne au laboratoire, une étude similaire a été réalisée par Kim Anh Le sur des solutions de cellulose dissoutes dans un autre liquide ionique : le BMIMCl. Nous comparons les principaux résultats obtenus par le solvant BMIMCl et par le solvant EMIMAc : l'influence du solvant sur la viscosité et la viscosité intrinsèque. Dans ce chapitre, l'accent est mis sur le solvant EMIMAc. Pour de plus amples détails sur les propriétés des solutions de cellulose/BMIMCl, le lecteur pourra se référer à notre publication, résultat de notre collaboration [Sescousse 2010].

Ce chapitre a aussi pour but de caractériser le produit issu de la première étape de l'élaboration de l'aérocellulose, la dissolution. Des études rhéologiques ont déjà été réalisées sur des solutions de cellulose issues du solvant NaOH 8%, que nous utiliserons également pour la confection d'Aérocellulose [Gavillon 2008]. Nous complétons ainsi les connaissances sur la rhéologie des solvants de la cellulose.

I Partie expérimentale

I.1 Matériel

La cellulose microcristalline Avicel PH-101 (« cellulose » par la suite) provient de FMC Corp. Le degré de polymérisation (DP) est de 180 selon le fabricant. Les liquides ioniques EMIMAc et BMIMCl ont été utilisés tels qu'ils ont été reçus de Sigma-Aldrich.

I.2 Méthodes

I.2.1 Dissolution

La cellulose a été séchée à 50°C pendant 2h avant utilisation. Le solvant et la cellulose ont été versés dans un ballon en verre sous atmosphère azote. Puis, une fois le ballon fermé hermétiquement, la cellulose et le solvant ont été mélangés mécaniquement, à faible vitesse, à 80°C pendant au moins 24 h afin d'être sûr que la dissolution soit totale. A la fin de la dissolution, une solution claire et visqueuse est obtenue. La solution est ensuite stockée à température ambiante à l'abri de l'humidité.

I.2.2 Détermination de la densité des solvants

La densité des solvants a été mesurée à l'aide d'un pycnomètre étalonné de volume 5 mL fourni par VWR. La masse du pycnomètre vide a été mesurée sur une balance de précision. Une fois le pycnomètre rempli de solvant, il est chauffé dans un bain d'huile où la température est contrôlée. A intervalles réguliers de température, l'excédant de solvant débordant du pycnomètre est enlevé puis l'ensemble (pycnomètre et solvant) est pesé. La masse du solvant, déduite de la différence de masse entre le pycnomètre vide et rempli, divisé par la contenance exacte (définie par le constructeur) nous donne la densité du solvant. Pour le solvant BMIMCl, solide à température ambiante, un chauffage

au préalable dans un flacon fermé hermétiquement (afin de préserver le solvant de l'humidité de l'air) est nécessaire. La gamme de températures étudiées est donc plus restreinte pour le solvant BMIMCl [80-130°C] que pour le solvant EMIMAc [0-90°C], liquide à température ambiante.

I.2.3 Mesures rhéologiques

Les mesures rhéologiques en écoulements des solutions de cellulose/EMIMAc ont été effectuées sur un rhéomètre Bohlin Gemini équipé d'une géométrie cône-plan (4°-40mm) et d'une platine Peltier pour le contrôle de la température. La dépendance de la viscosité en fonction du taux de cisaillement pour les solutions de cellulose/EMIMAc a été enregistrée à températures fixes de 0 à 100°C, par incrément de 5°C.

Dans le cas du solvant BMIMCl, K. Anh Le a procédé de manière similaire sur un rhéomètre ARES de TA Instruments équipé d'une géométrie plan-plan. Dans le but de protéger les systèmes de l'absorption d'humidité et de l'évaporation pour les hautes températures, une fine couche d'huile de silicone de faible viscosité (10^{-2} Pa.s à 20°C) a été placée sur le bord de la cellule de mesure, recouvrant entièrement la surface libre de la solution. Les mesures avec le rhéomètre ARES ont également été réalisées sous atmosphère azote. Parce que le BMIMCl et les solutions de cellulose/BMIMCl sont solides à température ambiante, (la température de fusion est de 70°C selon le fabricant), des précautions spéciales ont été prises pour s'assurer de la disparition des cristaux et de l'ordre cristallin. Les solutions ont été chauffées avant les mesures jusqu'à ~140°C et gardées pendant 10 mn. La viscosité en fonction du taux de cisaillement a été relevée à température fixe de 130 à 70°C par décrétement de 5°C.

Les erreurs expérimentales des mesures de viscosité ne dépassent pas 10%.

II Résultats et discussions

II.1 Etudes préliminaires

II.1.1 Evolution de la densité en fonction de la température

La densité des solvants liquides ioniques diminue linéairement sous l'effet de la température comme le montre la Figure II-1. La densité du solvant EMIMAc est légèrement supérieure à celle du solvant BMIMCl. Le taux d'évolution de la densité de ces 2 solvants en fonction de la température est sensiblement égale (6.10^{-4} g.cm⁻³.K⁻¹ pour EMIMAc et 5.10^{-4} g.cm⁻³.K⁻¹ pour BMIMCl). Bien que l'évolution des densités en fonction de la température soit très faible, les courbes de tendances linéaires seront utilisées par la suite pour le calcul de la viscosité intrinsèque.

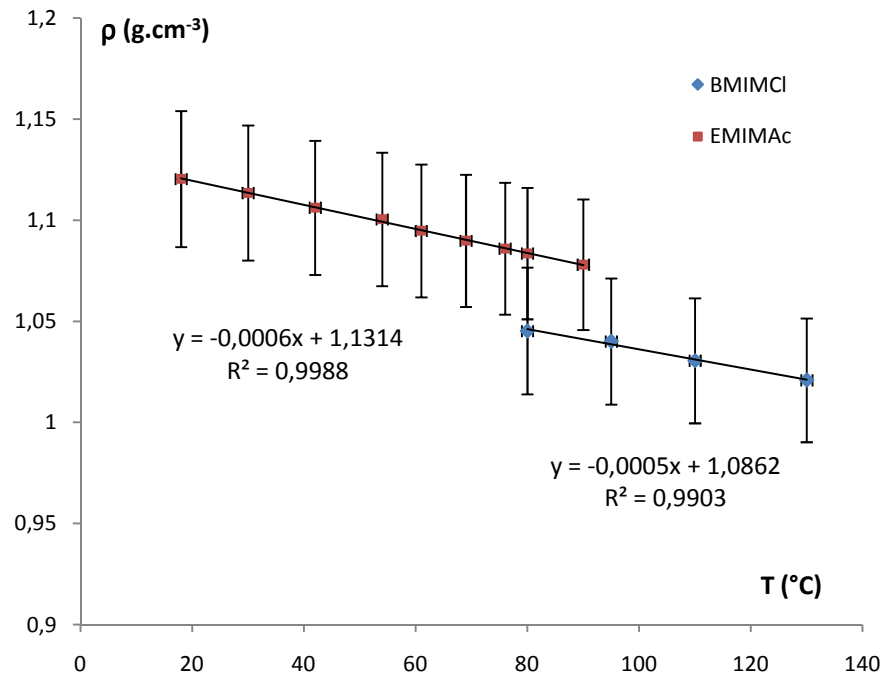


Figure II-1. Evolution de la densité des solvants BMIMCl et EMIMAc en fonction de la température.

II.1.2 Effet de l'humidité de l'air sur la viscosité

Les liquides ioniques étant très hygroscopiques, nous avons voulu observer l'influence de l'humidité de l'air sur les mesures rhéologiques. La Figure II-2 montre l'évolution de la viscosité du solvant EMIMAc, à taux de cisaillement constant en fonction du temps. La surface libre, délimitée par l'entrefer à l'extrémité du cône et le périmètre de la base du cône, est en contact avec l'air. Une décroissance linéaire significative de la viscosité dans le temps est remarquée. Afin de limiter cet effet sur les mesures d'écoulement, un film d'huile minérale, de faible viscosité (10^{-2} Pa.s à 20°C) est appliqué sur la surface libre. Un boîtier en acier inoxydable adapté à la géométrie cône-plan est positionné autour du système dans le but de renforcer la séparation de la surface libre avec l'air et d'améliorer la stabilité thermique. En procédant ainsi, nous nous assurons d'une mesure de viscosité stable pendant la durée de la mesure (Figure II-2).

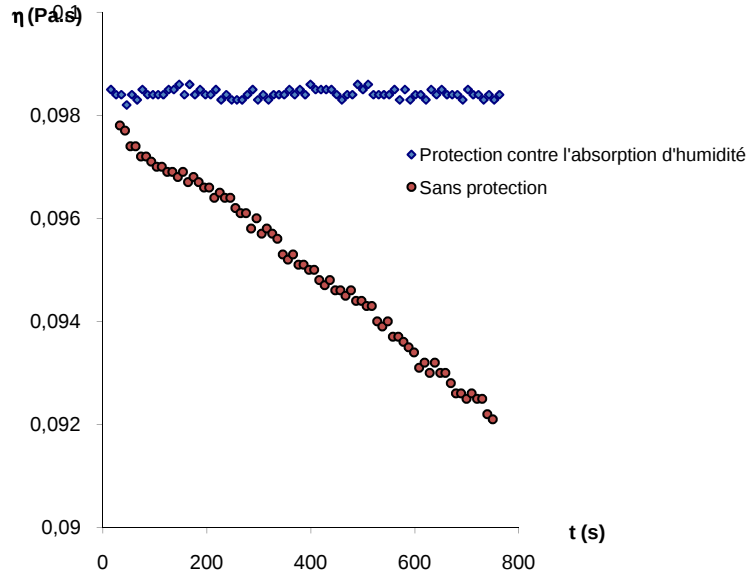


Figure II-2. Effet de la protection de l'humidité de l'air (à l'aide d'un film d'huile minérale déposé sur la surface libre) sur la viscosité du solvant EMIMAc dans le temps. $T=25^{\circ}\text{C}$, $\dot{\gamma}=10\text{ s}^{-1}$.

II.2 Analyse viscosité-concentration et comparaison de la qualité des solvants

II.2.1 Courbes d'écoulement

Les valeurs qui caractérisent la rhéologie de nos solutions et qui sont mentionnées dans ce chapitre ont toutes été extraites des courbes d'écoulements. Il s'agit de mesurer la viscosité d'une solution donnée en fonction du taux de cisaillement à température fixée. Des exemples de courbes d'écoulements de solutions de cellulose/EMIMAc et du solvant EMIMAc sont représentés sur la Figure II-3 pour plusieurs concentrations en cellulose (1, 2 et 4%) et deux températures (0 et 70°C). A titre de comparaison, les courbes d'écoulements du solvant BMIMCl à 70°C sont également représentées. Les courbes d'écoulements du système cellulose/EMIMAc montrent un profil similaire. Pour chaque concentration et chaque température, les courbes obtenues présentent un plateau Newtonien sur au moins deux décades de taux de cisaillements. Comme attendu, l'augmentation de la concentration et la diminution de la température ont pour effet d'augmenter la viscosité des solutions. Ce comportement est commun aux solutions classiques de polymères. Les valeurs des viscosités au plateau sont collectées pour être utilisées par la suite pour les analyses de dépendance de la viscosité en fonction de la concentration ainsi que de la viscosité en fonction de la température.

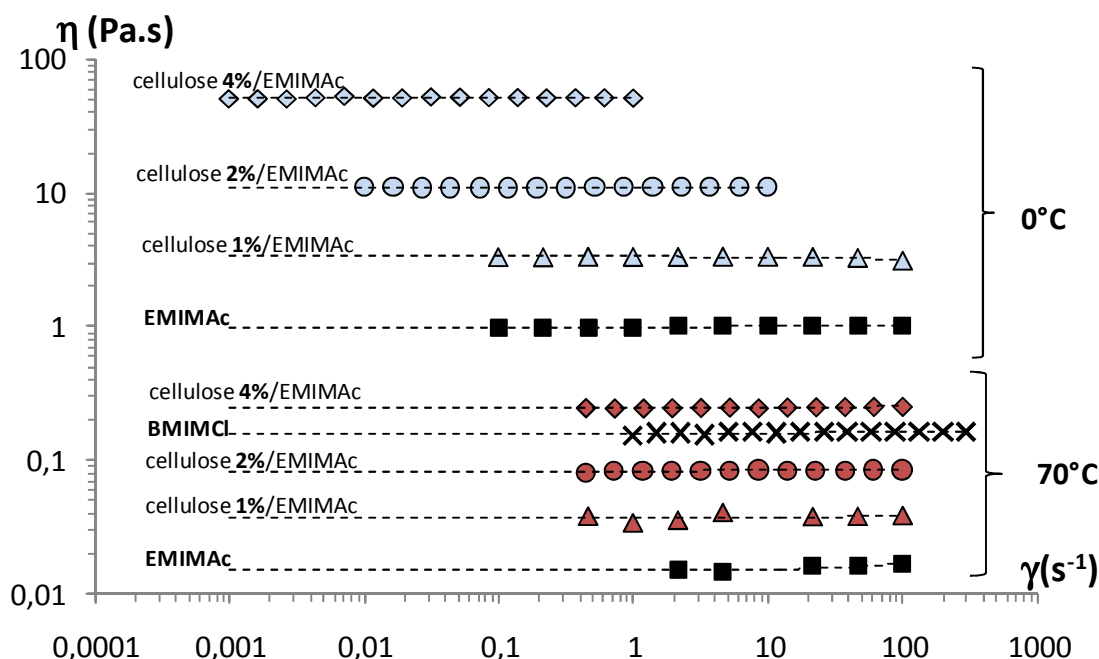


Figure II-3. Courbes d'écoulements de solutions de cellulose/EMIMAc de diverses concentrations (1, 2 et 4%) en celluloses et du solvant EMIMAc pour les températures 0 et 70°C. Comparaison avec le solvant BMIMCl à 70°C. Les pointillés sont les courbes de tendances linéaires.

II.2.2 Influence de la concentration sur la viscosité des solutions

L'influence de la concentration en cellulose sur la viscosité des solutions de cellulose/EMIMAc est montrée dans la Figure II-4. Les données expérimentales sont approximées par une dépendance linéaire dans la région diluée et par une loi puissance $\eta \sim C^n$ dans la région semi-diluée. La transition de l'état dilué à l'état semi-dilué apparaît autour de la concentration en cellulose 2%. Cette valeur sera déterminée plus tard en fonction de la température quand la viscosité intrinsèque sera calculée (cf. §II.2.4.1). Pour chaque température, les valeurs de l'exposant n sont montrées sur la Figure II-4. L'exposant n diminue avec l'augmentation de la température. Cette tendance est tracée dans l'encart de la Figure II-4. L'évolution de l'exposant est parfaitement décrit par une loi polynomiale du second ordre. Les résultats obtenus sont similaires à ceux reportés dans la littérature pour d'autres solutions de cellulose [Matsumoto 2001][Gericke 2009][Blachot 1998].

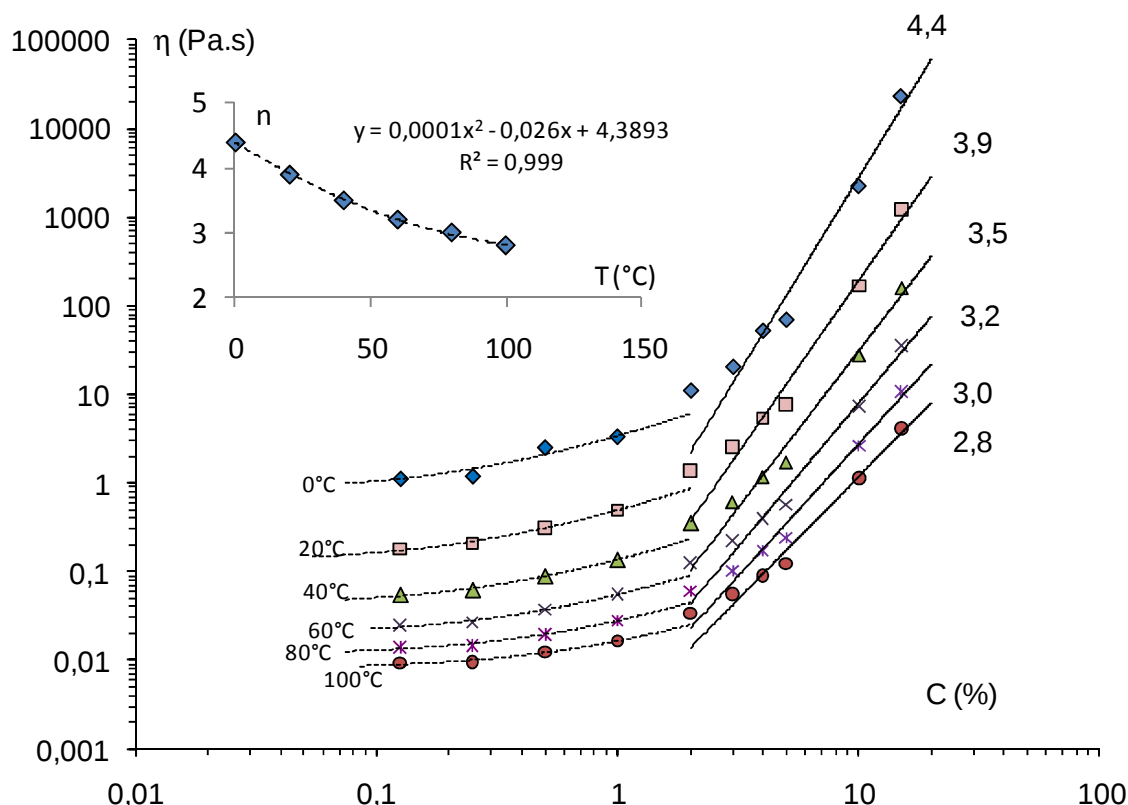


Figure II-4. Viscosité en fonction de la concentration en cellulose pour des solutions de cellulose/EMIMAc pour différentes températures. Les pointillés sont les approximations linéaires (dans la région diluée), les lignes sont les approximations en loi puissance (dans la région semi-diluée). Les exposants de loi puissance sont montrés pour chaque approximation. Encart : Exposants des lois puissances de la région semi-diluée en fonction de la température et courbe de tendance polynomiale (pointillés).

II.2.3 Influence du solvant sur la viscosité des solutions

La viscosité des solutions de cellulose/EMIMAc est 5 à 6 fois plus élevée que celle des solutions de cellulose/BMIMCl à température égale [Sescousse 2010]. La Figure II-5 représente la viscosité relative $\eta_{rel} = \frac{\eta}{\eta_0}$ (où η est la viscosité de la solution et η_0 celle du solvant) pour deux solutions de cellulose/EMIMAc de concentrations différentes. Sur cette même figure, nous avons tracé les résultats sur des solutions de cellulose/BMIMCl de concentrations identiques [Sescousse 2010]. Il est remarquable que les courbes se superposent parfaitement pour les deux solvants dans l'écart de température commun aux deux solutions. Cela signifie que la différence de viscosité observée entre les solutions issues des deux solvants (EMIMAc et BMIMCl) est uniquement due à la différence de viscosité entre les solvants. Cette différence de viscosité est visible dans la Figure II-3 à 70°C. Les hautes valeurs de viscosité absolue des solutions de cellulose/BMIMCl peuvent simplement être dues au fait que les températures étudiées sont bien plus proches de la température de fusion de BMIMCl (70°C d'après le fabricant, 55°C d'après les mesures par DSC réalisées par K Anh Le) comparé à

EMIMAc pour lequel la température de fusion est très basse (elle n'a d'ailleurs pas été reportée ni par le fabricant, ni dans la littérature).

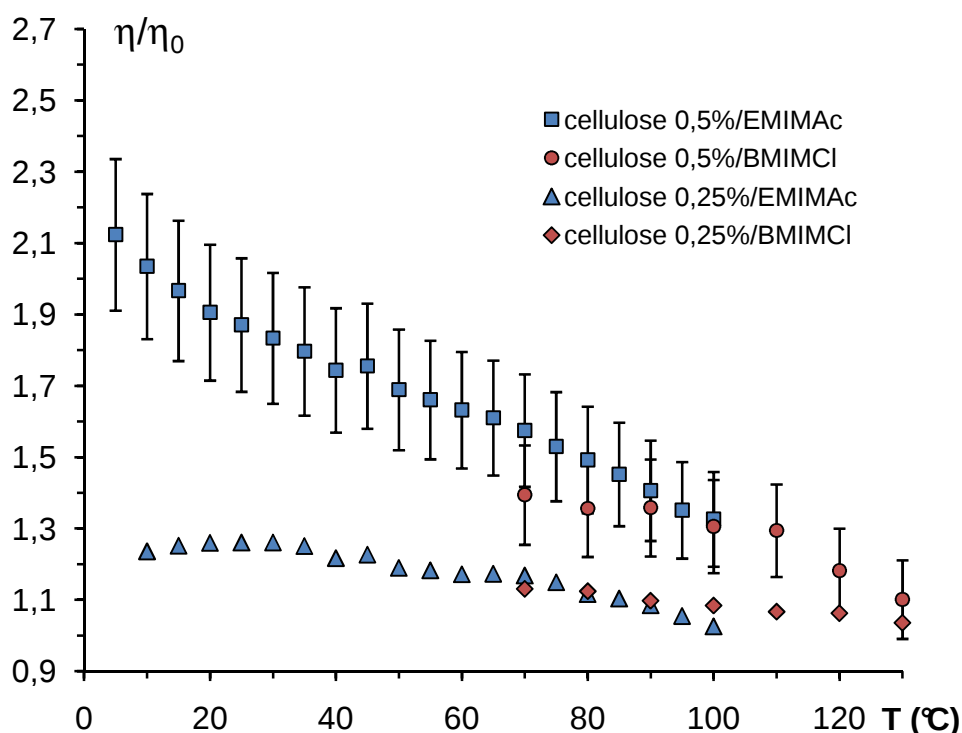


Figure II-5. Viscosité relative en fonction de la température pour des solutions de cellulose/EMIMAc et comparaison avec le système cellulose/BMIMCl [Sescousse 2010] de concentration en cellulose 0,5% (1) et 0,25% (2). Les barres d'erreurs de 10% sont seulement montrées pour les solutions de concentrations en cellulose de 0,5% pour ne pas surcharger le graphe.

II.2.4 Viscosité intrinsèque

II.2.4.1 Méthode de détermination

L'une des propriétés les plus importantes d'un polymère dissout est sa viscosité intrinsèque qui est directement corrélée au rayon de giration de la macromolécule et reflète la qualité thermodynamique du solvant.

La technique traditionnelle pour la détermination de la viscosité intrinsèque est la suivante : les temps d'écoulement du solvant et des solutions de différentes concentrations à travers un capillaire de viscosimètre Ubbelohde sont mesurés. Les viscosités du solvant η_0 et de la solution η sont alors directement liées au temps d'écoulement par une constante de proportionnalité. Cette constante est définie par la géométrie (le diamètre) du capillaire calibrée par le constructeur.

La viscosité intrinsèque $[\eta]$ est définie par :

$$[\eta] = \lim_{C \rightarrow 0} \frac{\eta_{spe}}{C} \quad (1)$$

où C est la concentration en polymère et η_{spe} est la viscosité spécifique de la solution définie par :

$$\eta_{spe} = \frac{\eta}{\eta_0} - 1 \quad (2)$$

En pratique, $\frac{\eta_{spe}}{C}$ (aussi connue sous le nom de viscosité réduite) est tracée en fonction de C . La viscosité intrinsèque est déterminée graphiquement par l'extrapolation linéaire de $\frac{\eta_{spe}}{C}$ lorsque la concentration en polymère est nulle.

Le rapport $\frac{\eta}{\eta_0}$ est défini comme étant la viscosité relative, η_{rel} . Pour que cette détermination de la viscosité intrinsèque soit correcte, il est nécessaire de travailler dans une gamme de concentration en polymère tel que la viscosité relative respecte la condition suivante: $1,1 < \eta_{rel} < 2$. L'écoulement à travers le capillaire dure habituellement quelques minutes et l'opération doit être répétée au moins trois fois afin de négliger les corrections hydrodynamiques.

Il n'a pas été possible d'appliquer cette technique aux solutions de cellulose/EMIMAc, et cela pour deux raisons : premièrement, le solvant est trop visqueux, il n'existe pas de capillaires adéquats; deuxièmement, les liquides ioniques étant très hygroscopiques, le contact avec l'air pendant l'écoulement au travers du capillaire ne peut pas donner de résultats fiables.

Les valeurs des viscosités utilisées pour la détermination de la viscosité intrinsèque sont les valeurs moyennes déduites du plateau newtonien des courbes d'écoulements (Figure II-3). Les concentrations ont été recalculées en g.mL^{-1} , en prenant en considération l'évolution de la densité du solvant en fonction de la température (Figure II-1).

Les courbes $\frac{\eta_{spe}}{C}$ en fonction de C ne présentent pas une allure monotone croissante comme attendue pour une solution diluée de polymère, mais des points assez diffus. Bien que les expériences aient été répétées plusieurs fois, nous avons abouti au même constat. Ce résultat n'est pas acceptable car il n'est pas représentatif d'une solution diluée de polymère. Nous l'attribuons à un cumul d'erreurs provenant de plusieurs sources. D'abord, l'erreur expérimentale commise sur les concentrations (les volumes des solutions préparés étant faibles) nous semble être la plus lourde de conséquence. En effet, l'évolution de la viscosité spécifique en fonction de la concentration présente une allure monotone croissante, dont l'extrapolation de l'approximation linéaire à concentration nulle est proche de 1 (vérifiant l'équation 1). Ce n'est qu'une fois que la viscosité réduite est divisée par la concentration que les courbes perdent leur croissance monotone. L'erreur commise sur la valeur de la mesure (valeur moyenne du plateau) et l'absorption de l'humidité de l'air pendant la mise en place de la solution sur le plateau du rhéomètre jouent également un rôle important.

Pour toutes ces raisons, il n'a donc pas été possible de calculer la viscosité intrinsèque avec précision par l'approximation habituellement utilisée (équation 1). Afin de remédier à ce problème, nous

avons utilisé une approche reportée par Kulicke et Kniewske [Kulicke 1984]. Cette approche est basée non pas sur l'approximation aux faibles concentrations (équation 1), mais sur l'équation générale de la viscosité spécifique, ce qui autorise une large gamme de concentrations:

$$\eta_{spe} = \sum_{k=1}^n B_k (C[\eta])^k \quad (3)$$

où les paramètres B_k sont constants. Comme il a été montré par Kulicke et al, les résultats obtenus pour les solutions aux états dilué et semi-dilué peuvent être raisonnablement approximatés par une forme tronquée de l'équation 3 :

$$\eta_{spe} = C[\eta] + K_H (C[\eta])^2 + B (C[\eta])^n \quad (4)$$

où B est une constante et K_H la constante de Huggins.

Il a été montré par Gericke et al [Gericke 2009] que le solvant EMIMAc est proche d'un solvant thêta (le coefficient α de l'équation de Mark-Kuhn est compris entre 0,4 et 0,6). De ce fait, une bonne approximation est de fixer la constante de Huggins comme étant celle d'un solvant thêta soit : $K_H = 0,5$. Rien n'est connu sur la constante de Huggins pour les solutions de cellulose/BMIMCl. Cependant, étant donné que les deux systèmes présentent la même viscosité relative à température égale (Figure II-5), la valeur $K_H = 0,5$ a aussi été utilisée pour le solvant BMIMCl [Sescousse 2010]. Pour chaque température étudiée, les données expérimentales ont été tracées comme suit: $\ln(\eta_{spe})$ est tracé en fonction de $\ln(C[\eta])$. La viscosité spécifique η_{spe} a été déterminée selon l'équation 2 à partir des valeurs moyennes des viscosités provenant des courbes d'écoulement. $[\eta]$, B et n ont été déterminés à partir du meilleur fit entre les données expérimentales et l'équation 4 (Figure II-6). Pour les solutions de cellulose/EMIMAc, B varie de 5.10^{-3} à 0,1 et n de 5,1 à 3,7 pour les températures allant de 0 à 100°C.

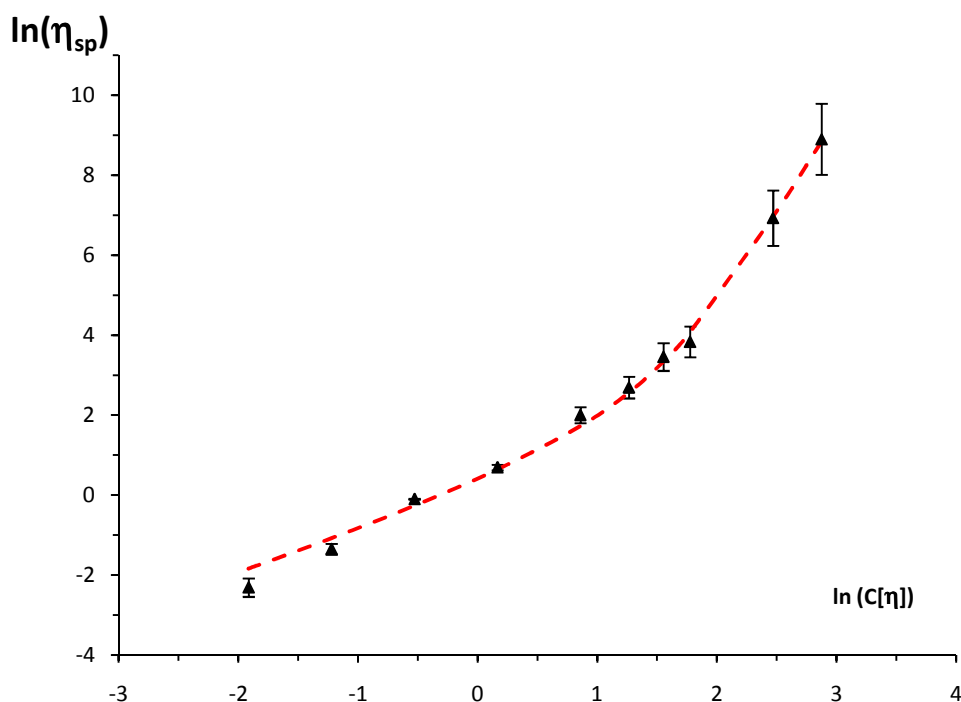


Figure II-6. Données expérimentales de la viscosité spécifique d'une solution de cellulose/EMIMAc à 20°C et correspondance avec la courbe théorique (pointillés) donnée par l'équation 4.

II.2.4.1 Evolution avec la température

L'influence de la température sur la viscosité intrinsèque de la cellulose dans le solvant EMIMAc est présentée sur la Figure II-7. La viscosité intrinsèque de la cellulose dans le solvant BMIMCl est représentée sur la même Figure II-à titre de comparaison [Sescousse 2010]. Pour les deux solvants, les valeurs des viscosités intrinsèques diminuent lorsque la température augmente, ce qui indique une diminution de la qualité thermodynamique du solvant. Un tel comportement a déjà été remarqué pour les systèmes de cellulose microcrystalline dissoute dans le solvant NaOH9%, au dessus de la concentration de recouvrement [Roy 2003] mais aussi pour le solvant EMIMAc, pour des celluloses de plus haute masse moléculaire [Gericke 2009]. Dans le cas des systèmes cellulose/NaOH/eau, il est maintenant connu que les solutions gélifient avec l'augmentation de la température pour une concentration supérieure à la concentration de recouvrement. Ce phénomène de gélification, pour ces systèmes, accompagné d'une micro-séparation de phase, est attribué à la diminution de la qualité thermodynamique du solvant, les interactions cellulose-cellulose devenant prépondérantes sur les interactions cellulose-solvants lorsque la température augmente [Roy 2003][Gavillon 2008]. Cependant, la gélification et la micro-séparation de phase n'apparaissent pas pour les systèmes cellulose/liquides ioniques. Pour une même température, les viscosités intrinsèques de la cellulose dissoute dans BMIMCl sont égales, aux erreurs expérimentales près, à celles de la cellulose dissoute dans le solvant EMIMAc.

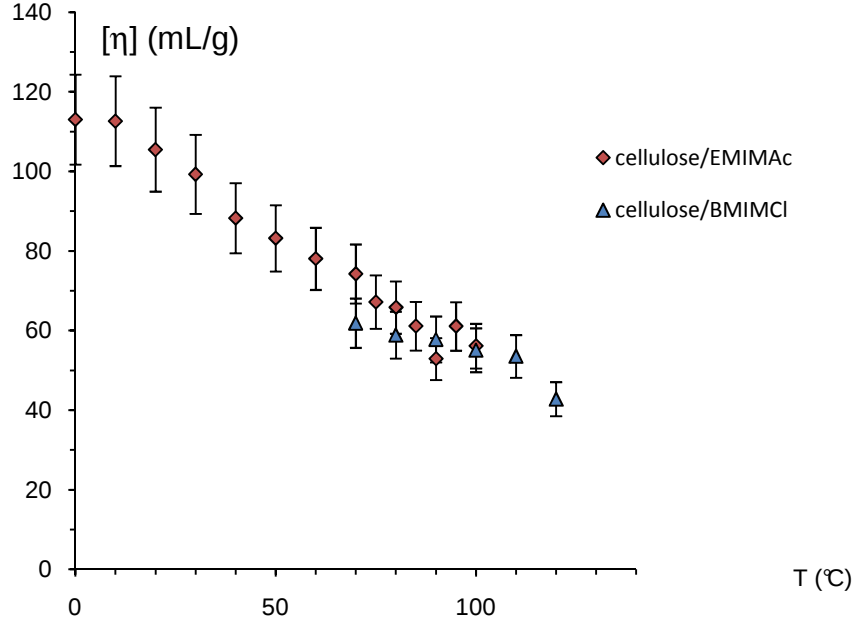


Figure II-7. Viscosité intrinsèque en fonction de la température pour des solutions de cellulose/EMIMAc. Comparaison avec les données de cellulose/BMIMCl [Sescousse 2010].

Le fait que la viscosité intrinsèque diminue avec la température implique que la concentration critique de recouvrement augmente avec la température. Celle-ci est définie comme étant l'inverse de la viscosité intrinsèque :

$$C^* = \frac{1}{[\eta]} \quad (5)$$

La concentration critique de recouvrement est aussi liée au rayon de giration par la formule :

$$C^* = \frac{M_w}{\frac{4}{3}\pi R_g^3 N_a} \quad (6)$$

où M_w est la masse molaire moyenne en masse, R_g le rayon de giration et N_a le nombre d'Avogadro.

La Figure II-8 représente la concentration critique de recouvrement en fonction de la température pour le système cellulose/EMIMAc, comparé au système cellulose/BMIMCl. Celle-ci augmente de 0,008 g/mL à 0,02 g/mL lorsque la température augmente de 0 à 100°C pour le système cellulose/EMIMAc et de 0,016 g/mL à 0,04 g/mL lorsque la température augmente de 70 à 130°C pour le système cellulose/BMIMCl. Les concentrations critiques de recouvrement des 2 systèmes sont identiques dans la gamme de température étudiée commune aux deux solvants [70-100°C].

Ne connaissant pas la valeur de M_w , nous ne pouvons calculer le rayon de giration exact. En revanche, en égalant l'équation 5 et l'équation 6, il vient :

$$[\eta] \propto R_g^3 \quad (7)$$

Ainsi nous pouvons calculer la variation du rayon de giration par rapport à une température de référence (nous avons choisi $T_0 = 0^\circ\text{C}$ pour EMIMAc et $T_0 = 70^\circ\text{C}$ pour BMIMCl) :

$$\frac{R_g(T)}{R_g(T_0)} = \left(\frac{[\eta](T)}{[\eta](T_0)} \right)^{1/3} \quad (8)$$

L'encart de la Figure II-8 représente l'évolution de la réduction du rayon de giration $\frac{R_g(T)}{R_g(T_0)}$ pour les 2 systèmes. Le rayon de giration des macromolécules de celluloses diminue d'environ 20% entre la température 0 et 100°C lorsque la cellulose est dissoute dans EMIMAc ; il diminue d'environ 25% entre 70 et 130°C lorsque la cellulose est dissoute dans BMIMCl.

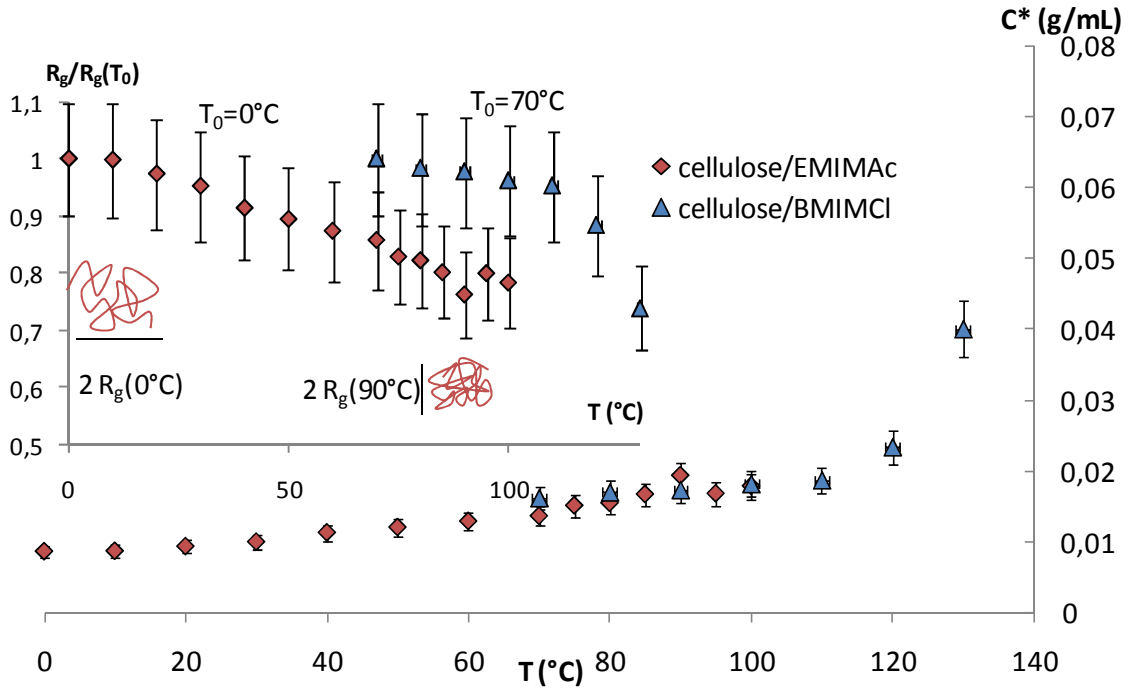


Figure II-8. Evolution de la concentration critique de recouvrement en fonction de la température pour le système cellulose/EMIMAc. Comparaison avec le système cellulose/BMIMCl [Sescousse 2010]. Encart : Evolution du rayon de giration relatif à une température de référence (0°C pour EMIMAc et 70°C pour BMIMCl) des macromolécules de cellulose en fonction de la température pour les 2 systèmes.

La diminution de la viscosité intrinsèque avec l'augmentation de la température implique que la qualité du solvant baisse lorsque la solution est chauffée. Ce résultat est illustré par la diminution du rayon de giration et l'augmentation de la concentration critique de recouvrement. Ceci est vérifié pour les deux systèmes de solvants BMIMCl et EMIMAc. L'évolution des propriétés est très similaire entre les deux systèmes et les valeurs sont extrêmement proches. La Figure II-9 représente la courbe maîtresse des solutions de cellulose/EMIMAc. La très bonne superposition des points issus de différentes températures est une condition nécessaire à l'exactitude des résultats de viscosité

intrinsèque. Ce dernier point permet de valider en partie notre méthode de détermination de la viscosité intrinsèque. La courbe maîtresse du système cellulose/BMIMCl est parfaitement confondue avec celle du système cellulose/EMIMAc [Sescousse 2010]

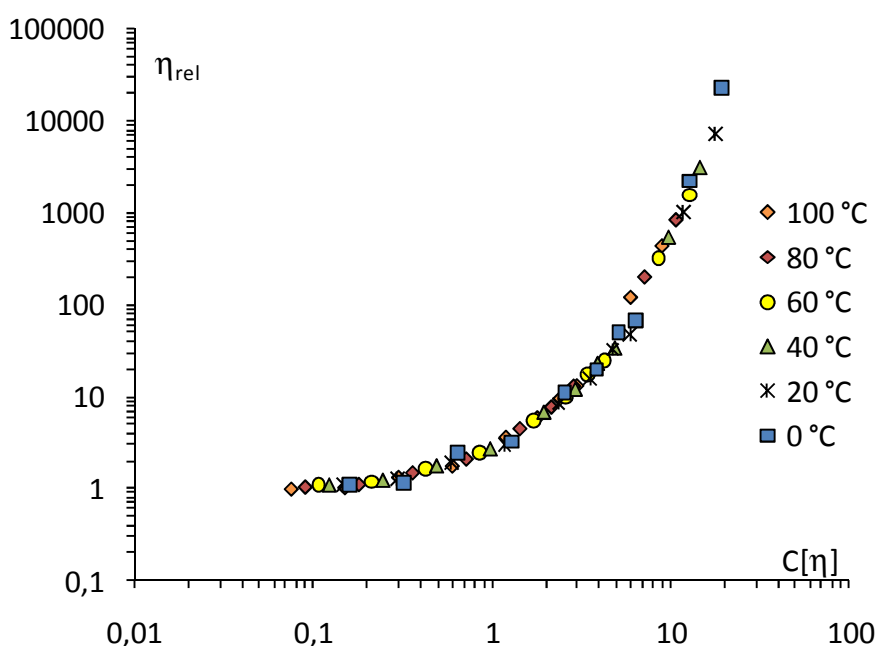


Figure II-9. Courbes maîtresses des solutions de cellulose dans EMIMAc.

II.3 Analyse viscosité-température

II.3.1 Loi d'Arrhenius et détermination de l'énergie d'activation

Une voie classique pour analyser l'influence de la température sur la viscosité est d'utiliser l'approche d'Arrhénius

$$\eta(T) = \eta(\infty) \exp \left(\frac{E_a}{RT} \right) \quad (9)$$

Où E_a est l'énergie d'activation, R la constante universelle des gaz parfaits et $\eta(\infty)$ une constante. Des exemples représentatifs de cette approche sur les systèmes cellulose/EMIMAc et cellulose/BMIMCl [Sescousse 2010] sont montrés dans la Figure II-10: $\ln(\eta)$ est tracé en fonction de l'inverse de la température. L'énergie d'activation est calculée à partir de la pente de l'approximation linéaire des données à chaque concentration en polymère.

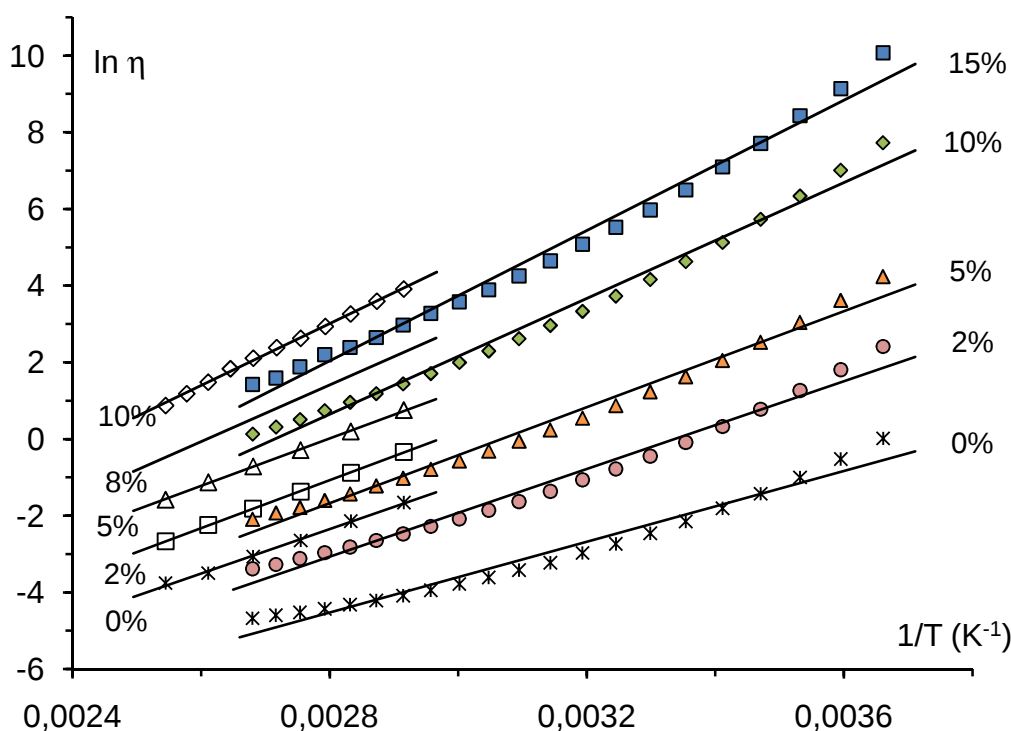


Figure II-10. Viscosité en fonction de l'inverse de la température pour des solutions de diverses concentrations de cellulose/EMIMAc (symboles remplis). Comparaison avec le système cellulose/BMIMCl (symboles vides) [Sescousse 2010].

Considérons d'abord le système cellulose/EMIMAc. Malgré que les meilleures approximations linéaires de $\ln(\eta)$ des solutions de cellulose/EMIMAc en fonction de $1/T$ aient été obtenues avec une déviation standard suffisamment raisonnable ($R^2=0,97-0,98$) pour calculer l'énergie d'activation, il est évident que les données expérimentales devraient être approximées avec une dépendance concave. La dépendance non-linéaire est due au comportement du solvant avec la température. En effet, lorsque l'on trace $\ln(\eta_{rel})$ en fonction de l'inverse de la température, les courbes deviennent parfaitement linéaires (Figure II-11). L'allure concave de $\ln(\eta)$ en fonction de $1/T$ a déjà été reportée dans la littérature [Tokuda 2004][Noda 2001].

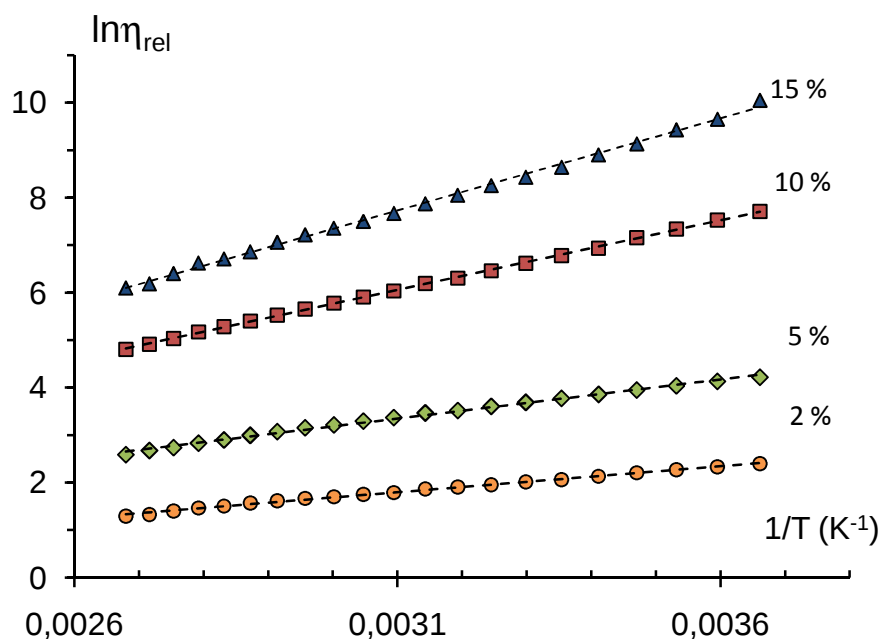


Figure II-11. Viscosité relative de solutions de cellulose/EMIMAc en fonction de l'inverse de la température. Les pointillés sont les approximations linéaires.

L'intervalle de température étudié par K. Anh Le pour les solutions de cellulose/BMIMCl est 2 fois plus restreint que celui des solutions de cellulose/EMIMAc parce que le solvant et les solutions deviennent solides à température ambiante (fusion à environ 55°C), et que la cellulose semble se dégrader au dessus de 130°C. Aucune déviation n'est visible sur la Figure II-10. L'approche d'Arrhénius décrit très bien la dépendance de la viscosité avec la température pour les solutions de cellulose/BMIMCl dans cet intervalle de température, avec une déviation standard minimum de $R^2=0,995$.

Les énergies d'activation ont été calculées pour chaque concentration en cellulose des solutions de cellulose/EMIMAc et cellulose/BMIMCl dans leur intervalle de température étudié respectif. Les résultats pour les deux systèmes sont présentés Figure II-12. E_a augmente de manière monotone avec la concentration en polymère. Les valeurs pour les solutions de cellulose/BMIMCl sont légèrement plus hautes que celles de cellulose/EMIMAc, ce qui est expliqué par la différence de viscosité des solvants.

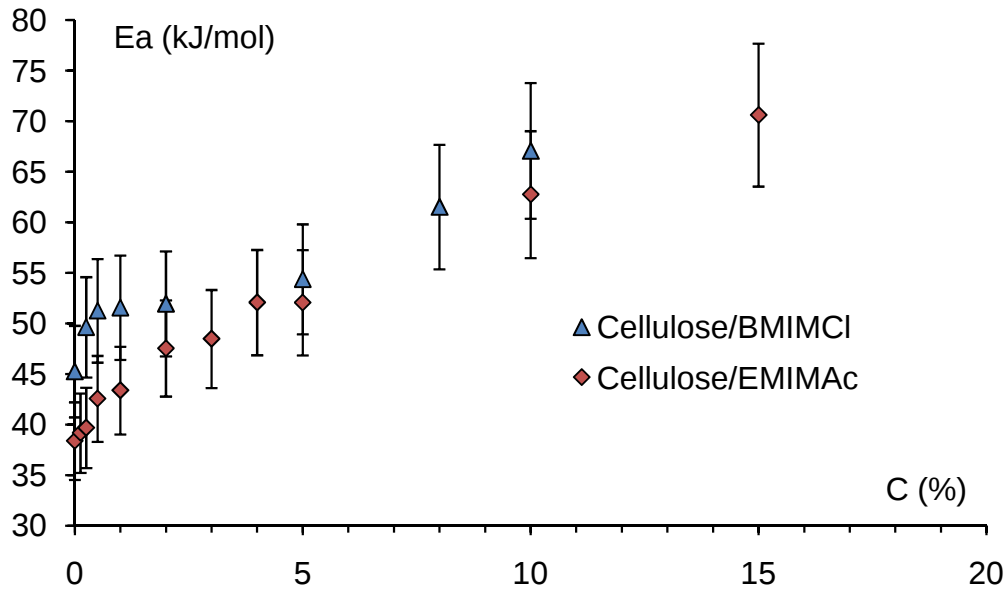


Figure II-12. Energie d'activation en fonction de la concentration en cellulose pour des solutions de cellulose/EMIMAc, comparaison avec les énergies d'activation des solutions de cellulose/BMIMCl [Sescousse 2010].

La comparaison des valeurs absolues des énergies d'activation des solutions de cellulose/EMIMAc avec celles des solutions de cellulose/BMIMCl doit être faite avec prudence: à cause de l'allure concave de $\ln(\eta)$ en fonction de $1/T$, les pentes dépendent de l'intervalle de température pris en considération. Les températures utilisées pour les solutions de cellulose/BMIMCl présentent un intervalle plus restreint que les solutions de cellulose/EMIMAc. Il est parfaitement envisageable que sur un intervalle similaire, la concavité des courbes augmente et que les énergies d'activation déterminées soient légèrement sous-estimées. Si tel est le cas, l'écart des énergies d'activation entre les deux solvants serait renforcé.

II.3.2 Analyse VTF

Une manière d'analyser la dépendance viscosité-température de solutions ne présentant pas le comportement classique de l'approche d'Arrhenius est d'utiliser l'approche VTF :

$$\eta(T) = \eta(\infty) \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (10)$$

où B est une constante, une « pseudo-énergie d'activation », T_0 la température idéale de transition vitreuse, et $\eta(\infty)$ la valeur de la viscosité limite aux hautes températures.

Cette loi décrit mathématiquement un bon nombre de phénomènes liés aux comportements de certains liquides avec la température. Elle est très souvent substituée à la loi d'Arrhénius, lorsque celle-ci fait défaut. Cependant, son origine et le sens physique des paramètres qui servent à la décrire sont assez mal connus et font l'objet d'études récentes [Trachenko 2008].

Nous proposons une méthode originale pour la détermination des constantes B et T_0 . Elle a été utilisée pour la première fois pour l'analyse de la dépendance de la température avec les temps de relaxation du diélectrique de phenyl salicylate [Stikel 1995] et du temps de corrélation obtenu à partir des expériences de relaxation RMN de proton pour les sels de lithium-oxyde de poly(éthylène)[Ries 1998]. L'idée générale est une sorte de linéarisation des données à l'aide d'une fonction construite à partir de l'équation VTF et de sa dérivée avec la température.

Dérivons la viscosité définie par l'expression (10) par rapport à la température. Il vient :

$$\dot{\eta} = \frac{d\eta}{dT} = -\frac{B}{(T-T_0)^2} \eta(\infty) \exp\left(\frac{B}{T-T_0}\right) \quad (11)$$

D'où une dépendance linéaire entre l'expression $\sqrt{-\left(\frac{\eta}{\dot{\eta}}\right)}$ et la température :

$$\sqrt{-\left(\frac{\eta}{\dot{\eta}}\right)} = \frac{1}{\sqrt{B}}(T - T_0) \quad (12)$$

La courbe $\sqrt{-\left(\frac{\eta}{\dot{\eta}}\right)}$ en fonction de T est parfaitement linéaire si les données obéissent à l'approximation VTF et autorise donc une détermination directe de B et T_0 pour une concentration en polymère donnée.

Le terme $\dot{\eta}$ est le taux d'évolution de la viscosité avec la température. Il a été évalué numériquement pour les solutions de cellulose/EMIMAc pour chacune des concentrations en polymère, en dérivant les valeurs de viscosité par rapport aux valeurs de température. Un exemple de $\sqrt{-\left(\frac{\eta}{\dot{\eta}}\right)}$ en fonction de la température pour des solutions de cellulose/EMIMAc de quelques concentrations sélectionnées est montré dans la Figure II-13. La même allure des courbes a été obtenue pour la totalité des solutions étudiées. La dépendance linéaire attendue a été obtenue avec une très bonne approximation ($R^2=0,98-0,99$), ce qui signifie que la viscosité en fonction de la température est très bien décrite par l'approximation VTF. La pente de ces courbes linéaires donne la « pseudo-énergie d'activation B » et l'interception avec l'axe de la température donne la température idéale de transition vitreuse T_0 .

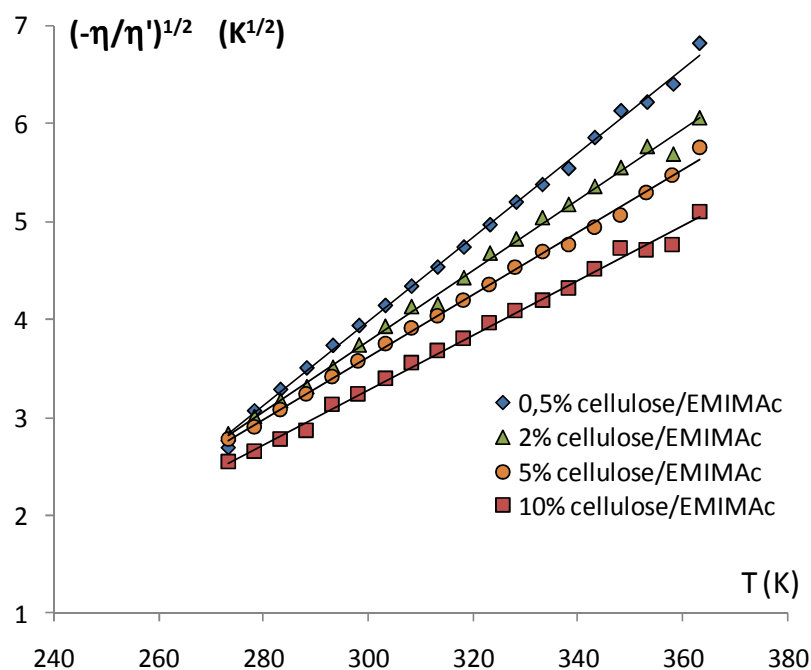


Figure II-13. $\sqrt{-\left(\frac{\eta}{\eta'}\right)}$ en fonction de la température pour des solutions de cellulose/EMIMAc de différentes concentrations. Les lignes pleines sont les approximations linéaires.

La Figure II-14 montre la viscosité des solutions de cellulose/EMIMAc en fonction de l'inverse de la température avec les approximations correspondantes trouvées à partir de l'équation (12). L'approximation VTF est excellente sur toute la gamme de température et de concentration étudiée.

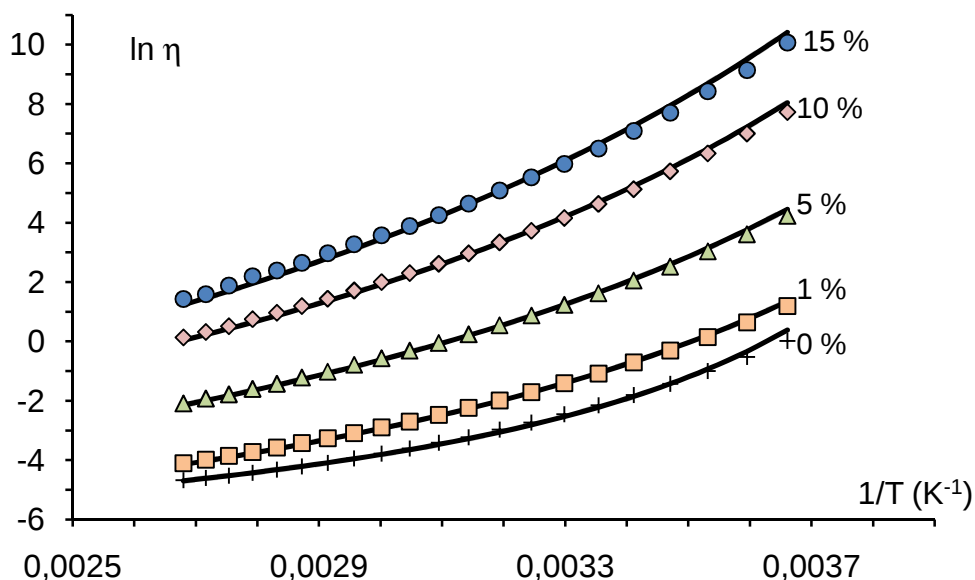


Figure II-14. Données expérimentales (symboles) de la viscosité en fonction de l'inverse de la température pour des solutions de cellulose/EMIMAc de diverses concentrations en cellulose. Comparaison avec les courbes issues de l'approximation VTF de l'équation 10 (traits pleins).

II.3.3 Evolution des paramètres avec la concentration

Tout comme l'énergie d'activation, B et T_0 dépendent de la concentration. Il est intéressant de comprendre et de prédire leur comportement avec la concentration : comparer $B(C)$ avec $E_a(C)$ dont les valeurs sont montrées dans la Figure II-12. Les résultats sont donnés dans les Figures 15 et 16 pour $B(C)$ et pour $T_0(C)$ respectivement. B augmente et T_0 diminue faiblement avec l'augmentation de la concentration en cellulose.

Le modèle algébrique le plus simple pour décrire la dépendance de la pseudo énergie d'activation (et de l'énergie d'activation, comme il sera montré par la suite) avec la concentration est une loi puissance, dans la mesure où l'énergie d'activation devrait être proportionnelle au nombre de barrières de potentiel élémentaire à franchir pour commencer un flux visqueux. Pour la pseudo-énergie d'activation, cette dépendance peut être écrite de la manière suivante :

$$B(C) = kC^a + B(0) \quad (13)$$

où $B(C)$ est la pseudo énergie d'activation de la solution en fonction de la concentration, k et a sont des constantes et $B(0)$ est la valeur de B du solvant. Une approche similaire peut être appliquée pour décrire la dépendance de la température idéale de transition vitreuse avec la concentration :

$$T_0(C) = T_0(0) - mC^b \quad (14)$$

où $T_0(C)$ est la température idéale de transition vitreuse de la solution en fonction de la concentration, m et b sont des constantes et $T_0(0)$ est la valeur de T_0 pour le solvant.

Afin de trouver les constantes des équations 13 et 14, nous avons tracé $\ln(B(C) - B(0))$ et $\ln(T_0(C) - T_0(0))$ en fonction de $\ln(C)$. Si la dépendance de $B(C)$ et $T_0(C)$ avec la concentration est une loi puissance, alors $\ln(B(C) - B(0))$ et $\ln(T_0(C) - T_0(0))$ en fonction de $\ln(C)$ devraient montrer une allure rectiligne dont les pentes seraient les valeurs a et b respectivement. Cette linéarité est parfaitement respectée (voir les encarts des Figures II-15 et II-16 respectivement).

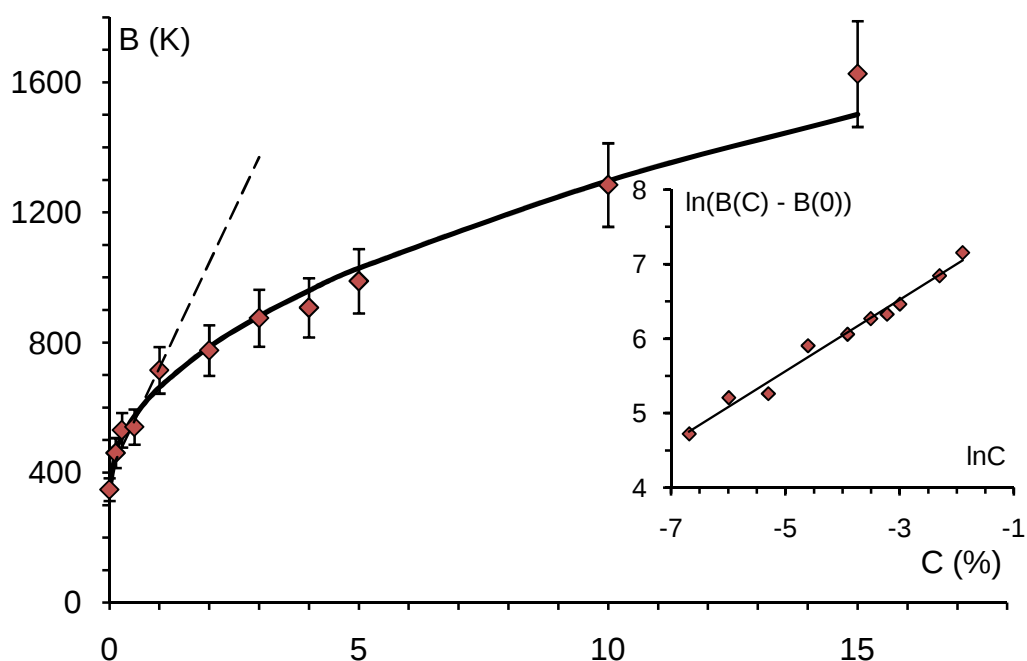


Figure II-15. Dépendance de la pseudo-énergie d'activation avec la concentration en cellulose pour les solutions de cellulose/EMIMAc. La ligne pleine correspond à $B(C)$ calculé selon l'équation 13. Les pointillés correspondent à l'approximation appliquée à la zone de concentration correspondant au régime dilué. Encart : Approximation linéaire pour calculer les constantes a et k de l'équation 13.

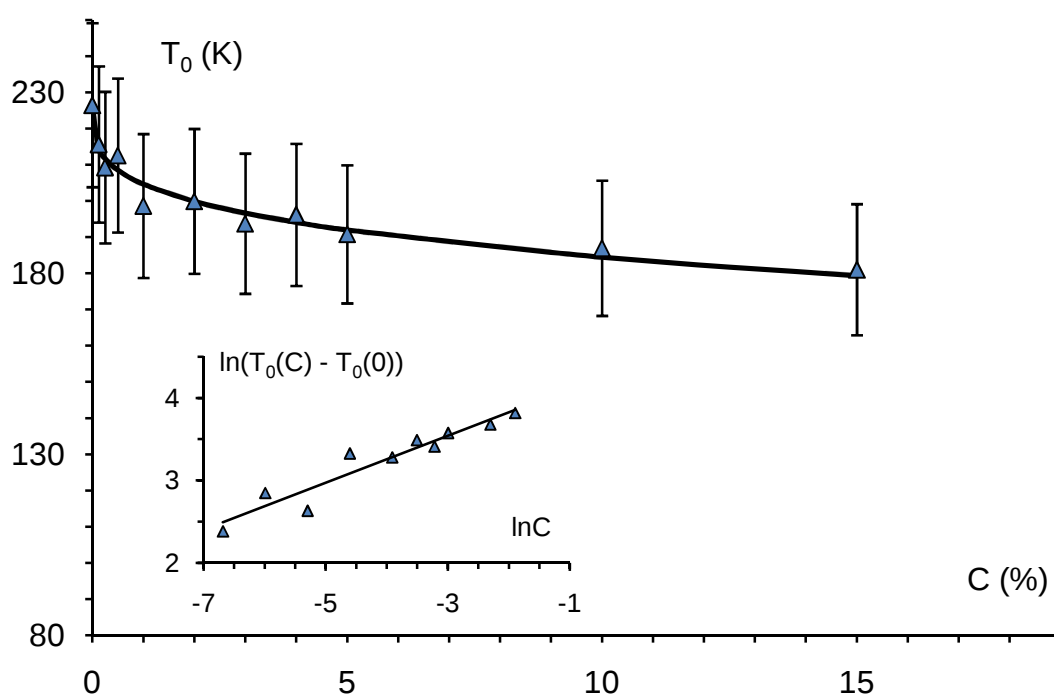


Figure II-16. Dépendance de la température idéale de transition vitreuse avec la concentration en cellulose pour les solutions de cellulose/EMIMAc. La ligne pleine correspond à $T_0(C)$ calculé selon l'équation 14. Encart : Approximation linéaire pour calculer les constantes b et m de l'équation 14.

Les constantes obtenues sont : $a = 0,48$ et $k = 2866$ pour la pseudo-énergie d'activation et $b = 0,29$ et $m = 80,9$ pour la température idéale de transition vitreuse. Ces constantes ont été

utilisées pour tracer $B(C)$ et $T_0(C)$ en fonction de la concentration (voir les lignes pleines des Figures 15 et 16). Les encarts des Figures 15 et 16 montrent que les paramètres $B(C)$ et $T_0(C)$ présentent une dépendance avec la concentration en loi puissance avec une très bonne précision. L'approche VTF peut donc être réécrite comme une dépendance de la viscosité en fonction de la température et de la concentration de la manière suivante :

$$\eta(T) \sim \exp \left(\frac{kC^a + B(0)}{T - T_0(0) + mC^b} \right) \quad (15)$$

Comme il a été mentionné plus haut, la pseudo-énergie d'activation et l'énergie d'activation d'Arrhenius (Figures 15 et 12 respectivement), dépendent de la concentration en polymère, et les tendances sont très similaires. C'est pourquoi, nous avons utilisé l'idée d'une approximation en loi puissance pour décrire la dépendance de l'énergie d'activation avec la concentration en polymère. E_a pourrait donc être présentée comme suit :

$$E_a(C) = E_a(0) + pC^x \quad (16)$$

Où $E_a(0)$ est l'énergie d'activation du solvant et p et x sont les constantes qui peuvent être trouvées en traçant $\ln(E_a(C) - E_a(0))$ en fonction de $\ln(C)$ (encart gauche de la Figure II-17). Les lignes pleines représentées sur la Figure II-17 correspondent aux énergies d'activation calculées en utilisant l'équation 16 avec $p = 4,6$ et $x = 0,75$ pour les solutions de cellulose/EMIMAc. La même analyse a été faite avec les solutions de cellulose/BMIMCl à titre de comparaison, le comportement en loi puissance est semblable [Sescousse 2010]. Les coefficients sont $p = 6,7$ et $x = 0,38$ pour les solutions de cellulose/BMIMCl. Il semble qu'en première approximation, la dépendance avec la concentration de l'énergie d'activation et la pseudo-énergie d'activation en loi puissance donne de bons résultats. Il est intéressant de remarquer que dans le cas des solutions très diluées, lorsque $C < 1\%$, les profils des énergies d'activation en fonction de la concentration peuvent être approximés par des équations linéaires, soit $x=1$ dans l'équation 16. De plus, le coefficient directeur de l'approximation linéaire (p) semble avoir la même valeur pour les 2 solvants (voir l'encart droit de la Figure II-17). Cette approximation linéaire concerne également la pseudo énergie d'activation (pointillés dans la Figure II-15). Plus de données expérimentales pour d'autres systèmes de polymères devraient être analysées dans le but de conclure à l'application générale de la dépendance en loi puissance pour la description de l'énergie d'activation en fonction de la concentration en polymère.

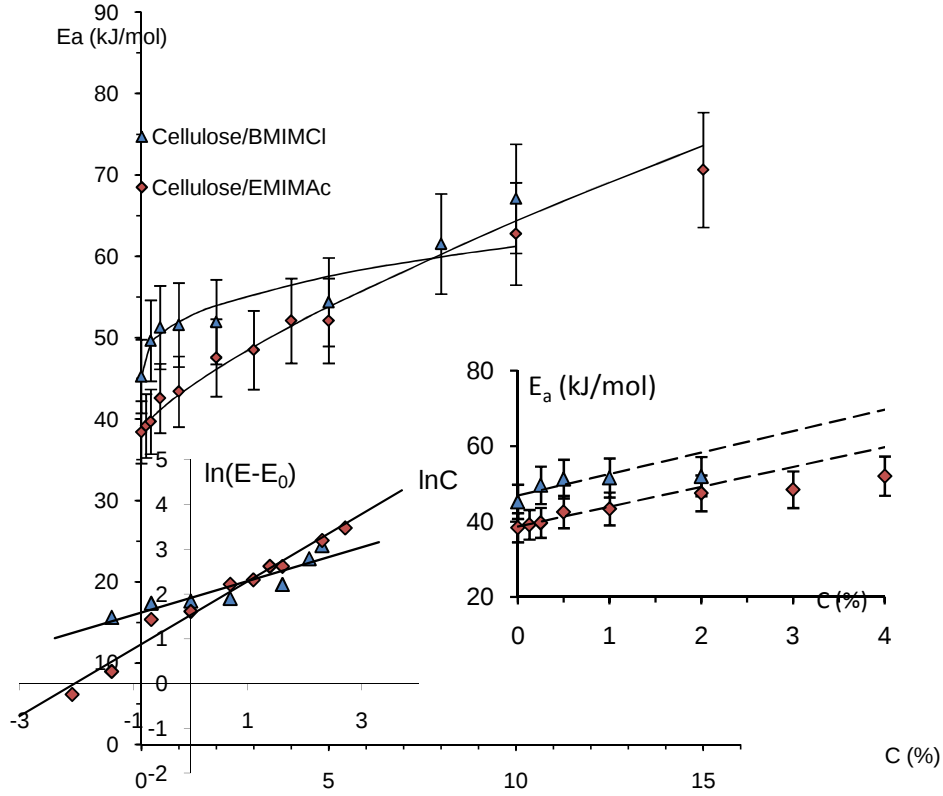


Figure II-17. Energies d'activation des solutions de cellulose/EMIMAc et comparaison avec celles des solutions de cellulose/BMIMCl [Sescousse 2010] (données de la Figure II-12). Les lignes pleines correspondent à E_a déterminée à partir de l'équation 16. Encart gauche : Approximation linéaire pour calculer les constantes p et x de l'équation 16. Encart droit : Energie d'activation dans le domaine des concentrations diluées et approximation linéaire (pointillés).

Conclusion

L'écoulement et la viscosité de la cellulose dissoute dans un liquide ionique à base imidazolium, EMIMAc, ont été étudiés et comparés à travers une large gamme de température et de concentration en polymère couvrant les domaines dilué et semi-dilué. Nous avons également comparé ces propriétés avec la cellulose dissoute dans un autre liquide ionique à base imidazolium, BMIMCl, solide à température ambiante, ces mesures ayant été réalisées de manière similaire par K Anh Le [Sescousse 2010]. La viscosité intrinsèque n'a pas pu être déterminée par la méthode usuelle, à savoir la limite de $\frac{\eta_{spe}}{C}$ lorsque C tend vers 0, à cause des points très diffus de $\frac{\eta_{spe}}{C}$ aux faibles concentrations. Pour remédier à cela, la viscosité intrinsèque a été calculée en utilisant la forme tronquée de l'équation générale de Huggins. En analysant une large gamme de concentration en polymère, cette approche lisse naturellement les points de faible concentration. Nous avons trouvé que pour une même température, les viscosités intrinsèques des 2 solvants coïncident et diminuent lorsque la température augmente. Les deux solvants sont de même qualité hydrodynamique, celle-ci diminuant avec la température. Ce dernier point signifie que les propriétés (morphologie,

mécanique) des matériaux cellulosiques qui sont élaborés à partir de ces deux solvants devraient être les mêmes si les conditions d'élaborations sont équivalentes. Or, la mise en forme de la cellulose à partir d'un liquide ionique va dépendre des propriétés du solvant lui-même : par exemple, les solutions de cellulose/BMIMCl sont solides à température ambiante tandis que les solutions de cellulose/EMIMAc sont liquides. La viscosité des solutions de cellulose/BMIMCl à des températures supérieures à 60-70°C est bien plus élevée que celle des solutions de cellulose/EMIMAc pour la même concentration. Ceci doit naturellement être pris en compte lorsque l'on procède à du filage ou du moulage.

Les énergies d'activation des deux systèmes pour diverses concentrations en cellulose ont été déterminées. La courbe tracée selon le modèle d'Arrhénius pour les solutions de cellulose/EMIMAc est concave à cause des propriétés du solvant. L'approche VTF a été utilisée ; une nouvelle méthode d'analyse de données, la dérivation des données expérimentales en fonction de la température, a été appliquée pour déterminer les constantes VTF. Cette méthode permet la détermination des constantes VTF de manière systématique, ce qui autorise une comparaison de l'énergie d'activation obtenue par la loi d'Arrhénius et la pseudo-énergie d'activation obtenue par l'analyse VTF. Ces paramètres évoluent en loi puissance en fonction de la concentration du domaine dilué au domaine semi-dilué.

Références

[Blachot 1998] Blachot JF, Brunet N, Navard P, Cavaille JY; 1998; Rheological behavior of cellulose/monohydrate of N-methylmorpholine-N-oxide solutions Part 1: Liquid State; Rheol. Acta; 37; 107.

[Collier 2009] Collier JR, Watson JL, Collier BJ, Petrovan S; 2009; Rheology of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/cellulose solutions. II. Shear Rheology; J. Appl. Polym. Sci; 111; 1019.

[Gavillon 2008] Gavillon R, Budtova T; 2008; Aerocellulose: New highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solutions; Biomacromolecules; 9 ; 269.

[Gericke 2009] Gericke M, Schlüter K, Liebert T, Heinze T, Budtova T; 2009; Rheological properties of cellulose/ionic liquid solutions: from dilute to concentrated state; Biomacromolecules; 10; 1188.

[Kosan 2008] Kosan B, Michels C, Meister F; 2008; Dissolution and forming of cellulose with ionic liquids; 2008; Cellulose; 15; 59.

[Kuang 2008] Kuang QL, Zhao JC, Niu YH, Zhang J, Wang ZG; 2008; Celluloses in an ionic liquid: the rheological properties of the solutions spanning the dilute and semidilute regimes; J. Phys. Chem. B; 112; 10234.

[Kulicke 1984] Kulicke W M, Kniewske R; 1984; The shear viscosity dependence on concentration, molecular weight and shear rate of polystyrene solutions; Rheologica Acta; 23; 75.

[Matsumoto 2001] Matsumoto T, Tatsumi D, Tamai N, Takaki T ; 2001; Solution properties of celluloses from different biological origins in LiCl DMAc; Cellulose; 8; 275.

[Noda 2001] Noda A, Hayamizu K, Watanabe M; 2001; Pulsed-gradient spin-echo ^1H and ^{19}F NMR ionic diffusion coefficient, viscosity and ionic conductivity of non-chloroaluminate room temperature ionic liquids; J.Phys.Chem. B; 105; 4603.

[Ries 1998] Ries M E, Klein M G, Ward I M; 1998; Proton NMR study of Rouse dynamics and ideal glass transition temperature of poly(ethylene oxide) LiCF_3SO_3 complexes; Macromolecules; 31;4950.

[Roy 2003] Roy C, Budtova T, Navard P; 2003; Rheological properties and gelation of aqueous cellulose-NaOH solutions; Biomacromolecules; 4; 259.

[Sammons 2008] Sammons RJ, Collier JR, Rials TG, Petrovan S; 2008; Rheology of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/cellulose solutions. I. Shear rheology; J. Appl. Polym. Sci.; 110; 1175.

[Sammons 2008b] Sammons RJ, Collier JR, Rials TG, Petrovan S; 2008; Rheology of 1-butyl-3-methylimidazolium chloride/cellulose solutions. III. Elongational rheology; J. Appl. Polym. Sci.; 110; 3203.

[Sescousse 2010] Sescousse R, Anh Le K, Ries ME, Budtova T; Viscosity of cellulose-imidazolium-based ionic liquids solutions; J. Phys. Chem. B; 114; 7222.

[Stikel 1995] Stikel F, Fischer EW, Richert R; 1995; Dynamics of glass forming liquids.I.Temperature-derivative analysis of dielectric relaxation data; J. Chem. Phys; 102; 6251

[Swatloski 2002] Swatloski RP, Spear SK, Holbrey JD, Rogers RD ; 2002 ; Dissolution of cellulose with ionic liquids ; J. Am. Chem. Soc; 124; 4974.

[Tokuda 2004]Tokuda H, Hayamizu K, Ishii K, Susan AB, Watanabe M; 2004; Physico-Chemical characteristics and structures of room temperature ionic liquids. 1. Variation of anionic species; J. Phys. Chem. B; 108; 16593.

[Trachenko 2008] Trachenko K; 2008; The Vogel-Fulcher-Tamman law in the elastic theory of glass transition; Journal of Non-Crystalline Solids; 354; 3903.

[Zhang 2005] Zhang H, Wu J, Zhang J, He J; 2005; 1-allyl-3-methylimidazolium chloride room temperature ionic liquid: a new and powerful nonderivatizing solvent for cellulose; Macromolecules; 38; 8272.

CHAPITRE III : Cinétique de régénération de la cellulose à partir de cellulose/NaOH8% et cellulose/liquides ioniques

INTRODUCTION	77
I. PARTIE EXPERIMENTALE	78
I.1 MATERIEL	78
I.1.1 Cellulose	78
I.1.2 Solvants	78
I.1.3 Coagulants	78
I.2 METHODES	79
I.2.1 Préparation des échantillons	79
I.2.1.1 Dissolution de la cellulose dans NaOH 8%	79
I.2.1.2 Dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques EMIMAc et BMIMCl	79
I.2.1.3 Préparation des échantillons de gels de cellulose5%/NaOH8%	79
I.2.1.4 Préparation des échantillons de solutions de cellulose 5%/NaOH8%, de cellulose/EMIMAc et de cellulose/BMIMCl	80
I.2.2 Méthodes de calibrations	81
I.2.2.1 Calibration par pH-métrie	81
I.2.2.2 Calibration par conductimétrie	82
I.2.2.3 Calibration par réfractométrie	83
I.2.3 Mesure de la quantité de solvant libérée en fonction du temps	84
II. RESULTATS ET DISCUSSIONS	85
II.1 DETERMINATION DU COEFFICIENT DE DIFFUSION DU SOLVANT : CHOIX DE L'APPROCHE	85
II.2 ETUDES PRELIMINAIRES: CHOIX DES PARAMETRES DE L'EQUATION DE FICK	88
II.2.1 Epaisseur de l'échantillon, étude du changement de dimension	88
II.2.2 Masse de solvant libérée: calcul de la masse théorique	92
II.2.2.1 Calcul de la masse théorique de solvant libérée dans le bain	93
II.2.2.2 Masse théorique de solvant résiduel au cours de plusieurs bains de régénération	95
II.3 INFLUENCE DES PARAMETRES DE REGENERATION SUR LA CINETIQUE DE REGENERATION	98
II.3.1 Solvant NaOH8%	98
II.3.1.1 Influence des conditions de gélification	98
II.3.1.2 Influence de l'acidité du bain de régénération	101
II.3.1.3 Influence de la température du bain de régénération	102
II.3.2 Solvants liquides ioniques : EMIMAc et BMIMCl	103
II.3.2.1 Influence de la concentration	104
II.3.2.2 Influence de la température	105
II.3.3 Comparaison des solvants NaOH8% et liquides ioniques	106
CONCLUSION	107
RÉFÉRENCES	108

Introduction

Les conditions de régénération de la cellulose issue de solution de cellulose/NaOH(7-9%) sur les propriétés des membranes (morphologie, perméabilité) ou des fibres (résistance à la rupture) résultantes de ce procédé ont largement été étudiées [Kuo 2005][Cao 2006][Yang 2007].

La régénération de la cellulose à partir de cellulose dissoute dans des liquides ioniques a aussi été réalisée pour diverses applications comme par exemple l'élaboration de membranes [Turner 2004], de films dendrimères [Bagheri 2008] ou comme traitement de la cellulose pour l'amélioration de la vitesse d'hydrolyse par cellulase [Zhao 2009].

Il existe un nombre important de publications concernant la régénération de la cellulose à partir de solvants respectueux de l'environnement, comme les liquides ioniques ou les solutions aqueuses d'hydroxydes de sodium, pour diverses applications. Il est surprenant qu'aucune publication ne traite de la cinétique de régénération. Cette propriété permet de connaître le temps nécessaire à la régénération de la cellulose. Cette donnée est bien sûr très utile pour une industrialisation du procédé.

Nous présentons dans ce chapitre une étude sur l'influence de divers paramètres d'élaboration de cellulose régénérée sur la cinétique de régénération pour différents solvants : NaOH8%, et deux liquides ioniques (EMIMAc et BMIMCl). La cinétique de régénération est associée à un coefficient de diffusion du solvant vers le bain de régénération. Cette diffusion est contrôlée par la loi de Fick. Plus ce coefficient est grand, plus la régénération est rapide. Les paramètres étudiés pour cette étude sont:

Pour le solvant NaOH 8%

- **les conditions de gélifications:** il est probable que la cinétique de régénération soit différente selon la nature de l'échantillon (solution, gel ou gel ayant vieilli).
- **la nature et l'acidité du coagulant:** nous verrons si le coefficient de diffusion est altéré entre un coagulant neutre (l'eau) et des coagulants acides (acide acétique de différentes concentrations).
- **la température du bain de régénération:** il est très probable que la diffusion soit accélérée lorsque la température du bain augmente, du fait de l'augmentation de l'agitation des molécules de solvant.

Pour les solvants liquides ioniques

- **la concentration en cellulose**
- **la température du bain de régénération**

Nous comparerons également la régénération dans les deux systèmes de solvant.

I. Partie expérimentale

I.1 Matériel

I.1.1 Cellulose

La cellulose utilisée est la cellulose microcristalline Avicel. Elle possède un faible DP (170) nécessaire à une bonne dissolution dans le solvant NaOH 8%. Elle a été fournie par FMC corporation.

I.1.2 Solvants

NaOH

Le solvant NaOH est fourni par Sigma Aldrich sous forme de pastilles. L'hydroxyde de sodium est dissout dans de l'eau distillée. La concentration utilisée dans un premier temps est 12%. Cette concentration sera ramenée à 8% lors du processus de dissolution de la cellulose.

EMIMAc

Le solvant EMIMAc est fourni par Sigma Aldrich. Son nom complet est le 1-ethyl-3-methylimidazolium acetate. Il se trouve sous forme liquide à température ambiante.

BMIMCl

Le solvant BMIMCl est fourni par Sigma Aldrich. Son nom complet est le 1-butyl-3-methylimidazolium chloride. Il se trouve sous forme de cristaux à température ambiante.

I.1.3 Coagulants

Eau

L'eau utilisée comme coagulant, pour la dilution de NaOH et pour la dilution de l'acide acétique est de l'eau distillée.

Acide acétique

L'acide acétique est fourni par Sigma Aldrich sous forme de bouteilles d'acide dilué, de concentration 1M. Les différentes concentrations utilisées sont obtenues par dilution avec de l'eau distillée.

I.2 Méthodes

I.2.1 Préparation des échantillons

Nous expliquons dans un premier temps le protocole de dissolution de la cellulose dans les différents solvants utilisés. Puis, nous verrons par la suite qu'il est indispensable de donner une forme géométrique de dimension connue des échantillons pour le calcul du coefficient de diffusion. Pour des raisons pratiques, la forme plan semi-infini a été retenue. Il s'agit de donner à l'échantillon une forme de cylindre plat dont le diamètre est au moins dix fois supérieur à l'épaisseur. Nous détaillerons donc la méthode utilisée pour donner cette forme aux gels et aux solutions de cellulose.

I.2.1.1 Dissolution de la cellulose dans NaOH 8%

Le protocole de dissolution est le suivant. De l'eau distillée est ajoutée à la cellulose afin d'amorcer le gonflement, puis refroidie à +5°C. Une solution de NaOH 12% est préparée et stockée à -6°C. Une fois que le mélange cellulose/eau et NaOH 12% ont atteint leur température de stockage respectif, NaOH 12% est versé dans le bécher contenant le mélange cellulose/eau. La quantité de NaOH versée est égale à deux fois la quantité d'eau présente dans le bécher contenant la cellulose, de manière à ce que la concentration finale en NaOH soit 8%. Le bécher est ensuite placé dans un bain réfrigérant à -6°C et le système est mélangé à l'aide d'un mélangeur à 1000 tour/min pendant 2h. La solution obtenue, d'une couleur translucide légèrement jaunâtre est stockée au réfrigérateur (entre 2 et 6°C) afin de limiter la gélification. A cette température, la solution peut être utilisée pendant plusieurs semaines avant de se gélifier.

I.2.1.2 Dissolution de la cellulose dans les liquides ioniques EMIMAc et BMIMCl

La cellulose et le liquide ionique sont mis dans un ballon. Celui-ci est immédiatement refermé de manière hermétique afin que l'humidité de l'air ne soit pas adsorbée dans le liquide ionique. Le système est chauffé à une température de 80-90°C sous faible agitation mécanique pendant une durée minimale de 12h. Une fois que la solution est transparente et limpide, le processus est arrêté. La solution est stockée dans un dessiccateur afin de la préserver de l'humidité de l'air.

I.2.1.3 Préparation des échantillons de gels de cellulose 5%/NaOH 8%

Une couronne en téflon, de diamètre et d'épaisseur bien déterminés repose sur une pastille de téflon. Le diamètre de la pastille est identique au diamètre extérieur de la couronne (Figure III-1). La solution de cellulose 5%/NaOH 8% est versée à l'intérieur du récipient formé par la pastille et la couronne. Une pastille supplémentaire, identique à la première est ensuite posée sur la couronne contenant la solution afin d'éviter l'évaporation du solvant. Le système est maintenu par un poids, puis est mis à l'étuve à la température de 50 ou 80°C. Au bout d'un certain temps (15 mn, 90 mn, 2h ou 20h), le système est sorti de l'étuve. L'échantillon gélifié a épousé la forme de l'intérieur de la

couronne (cylindre plat). Il est retiré délicatement du moule et pesé. Le gel est ensuite délicatement plongé dans le bain de régénération.

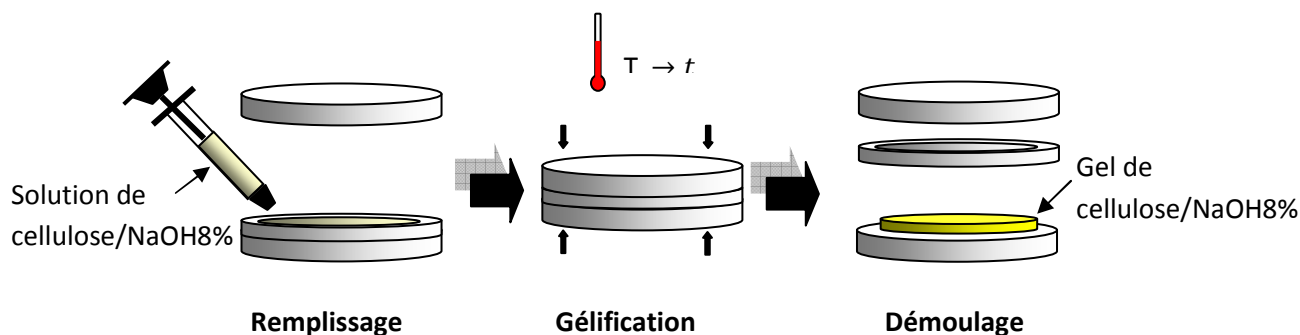


Figure III-1. Méthode de préparation de pastille cylindrique de gel de cellulose/NaOH8% pour l'étude de cinétique de régénération.

I.2.1.4 Préparation des échantillons de solutions de cellulose 5%/NaOH8%, de cellulose/EMIMAc et de cellulose/BMIMCl

Il n'est pas possible de déterminer le coefficient de diffusion du solvant vers le non-solvant par une approximation de la loi de Fick si la forme de l'échantillon ne respecte pas une certaine géométrie : plan semi-infini, sphère ou cylindre allongé. Si les solutions non gélifiées sont versées ou plongées dans le non solvant sans précaution particulière, il n'est pas possible de contrôler les dimensions de l'échantillon. C'est pour cela que les solutions de cellulose sont contenues dans un moule possédant les caractéristiques géométriques souhaitables (en forme de pastilles cylindriques, pour l'approximation plan semi-infini). Les solutions de cellulose dans les solvants NaOH8%, EMIMAc et BMIMCl sont très visqueuses. Nous avons exploité cette caractéristique afin d'élaborer un moule adapté à l'étude de la cinétique de régénération. La fonction de ce moule est de retenir la solution de cellulose alors que les molécules de non-solvant peuvent aisément pénétrer et circuler à l'intérieur de celui-ci. Les parois du moule sont composées de mailles en acier inoxydable dont la taille des motifs est de 50 μm . Les mailles sont suffisamment serrées pour éviter la fuite de la solution visqueuse pendant la préparation de l'échantillon.

La solution est versée dans le moule cylindrique en maille d'acier inoxydable (Figure III-2). Un couvercle équipé de mailles identiques au moule est posé de manière à recouvrir la solution. Des pinces en acier inoxydable maintiennent fermement le système, qui est pesé puis plongé dans le bain de régénération.

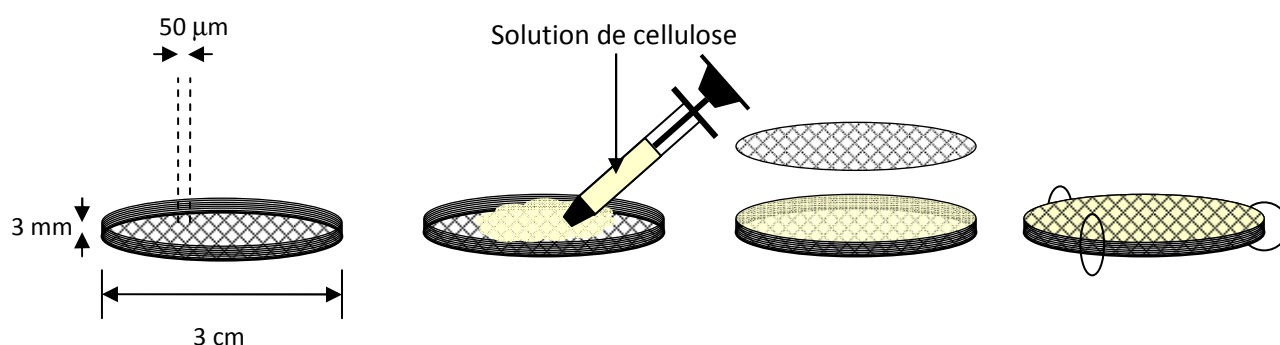


Figure III-2. Principe de préparation d'échantillon de solutions de cellulose pour l'étude de cinétique de régénération

I.2.2 Méthodes de calibrations

Afin de mesurer la quantité de non-solvant libérée dans le bain au cours de la régénération, plusieurs méthodes indirectes ont été utilisées, chacune étant utilisée pour un solvant spécifique.

- mesure du pH du bain de régénération
- mesure de la conductivité
- mesure de l'indice de réfraction

Chacune de ces grandeurs est liée à la quantité de non-solvant présente à l'intérieur du bain. La méthode consiste à relever au cours du temps l'une de ces grandeurs. Puis, celle-ci est convertie en quantité de non-solvant présente dans le bain à cet instant grâce à une courbe de calibration établie au préalable.

I.2.2.1 Calibration par pH-métrie

Cette méthode a été utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion de NaOH 8% vers le bain de régénération eau ou acide.

La courbe de calibration utilisée est une courbe de dosage d'un acide faible par une base forte par pH-métrie. Le volume exact de non-solvant qui sera utilisé pour la cinétique de régénération est contenu dans un bécher sous agitation magnétique. L'électrode d'un pH-mètre plonge dans le bain. Des volumes précis de NaOH 8% sont ajoutés dans un bécher contenant le volume et la concentration du coagulant qui seront utilisés pour la régénération. Le pH est relevé en fonction du volume cumulé de NaOH 8%.

La courbe pH en fonction du volume NaOH 8% ajouté est caractéristique d'un dosage acide faible par une base forte dont la forme et l'expression théorique sont bien connues (Figure III-3). Afin de limiter les erreurs qui seraient éventuellement commises lors du saut de pH à l'approche de l'équivalence, notre choix s'est porté sur la restriction de cette courbe bien avant l'équivalence. Le ratio du volume

de l'échantillon sur le volume du bain d'acide est choisi de manière à ne pas dépasser le virage précédent l'équivalence.

L'expression théorique du pH en fonction du volume de NaOH8% ajouté est proche de la courbe de calibration, mais pas suffisamment pour pouvoir l'utiliser comme conversion pH- $V_{\text{NaOH8\%}}$ libéré. Pour cette raison, la correspondance entre le volume de NaOH8% ajouté et le pH est donnée par une translation de l'expression théorique du pH (théorique retouché dans l'encart de la figure III-3).

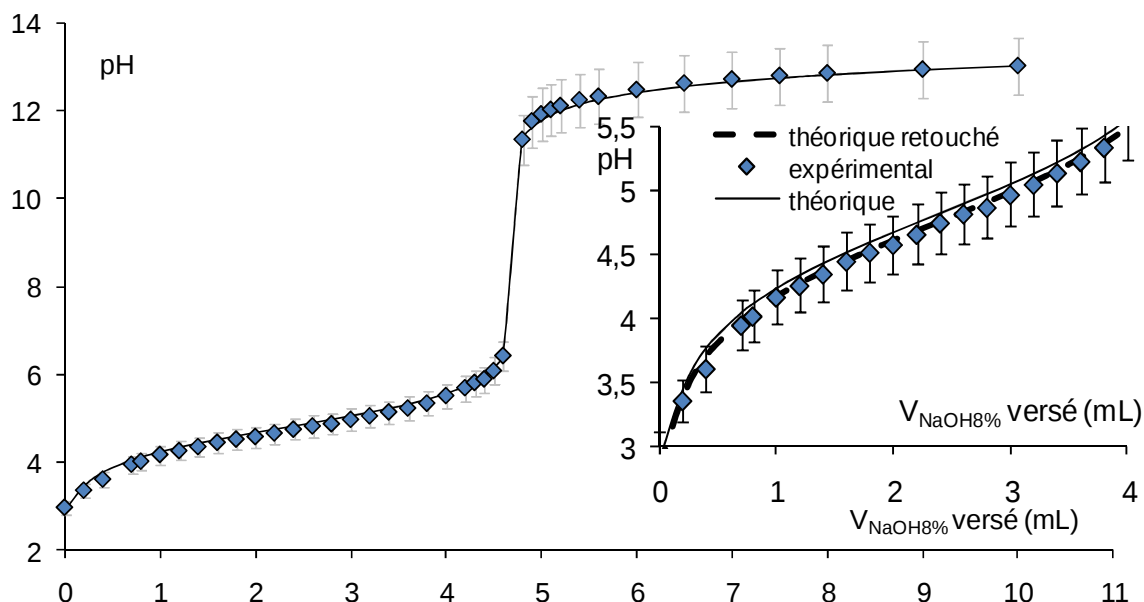


Figure III-3. Courbe de calibration (dosage acide acétique 0,1M par NaOH8%) et courbe théorique pour la détermination du coefficient de diffusion du solvant NaOH8% lors de la régénération de la cellulose. Encart : zone utilisée pour la calibration, courbe théorique et courbe théorique translatée.

I.2.2.2 Calibration par conductimétrie

Cette méthode a été utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion de NaOH8% vers le bain de régénération eau. Nous avons procédé de la même manière que la calibration par pH-métrie. Une électrode reliée à un conductimètre plonge dans un bain d'eau. La conductivité est relevée en fonction du volume cumulé de NaOH8%.

La conductivité d'une solution augmente linéairement avec la concentration d'ion (Figure III-4). La correspondance entre la concentration et la conductivité est donnée par l'équation de la courbe de tendance linéaire.

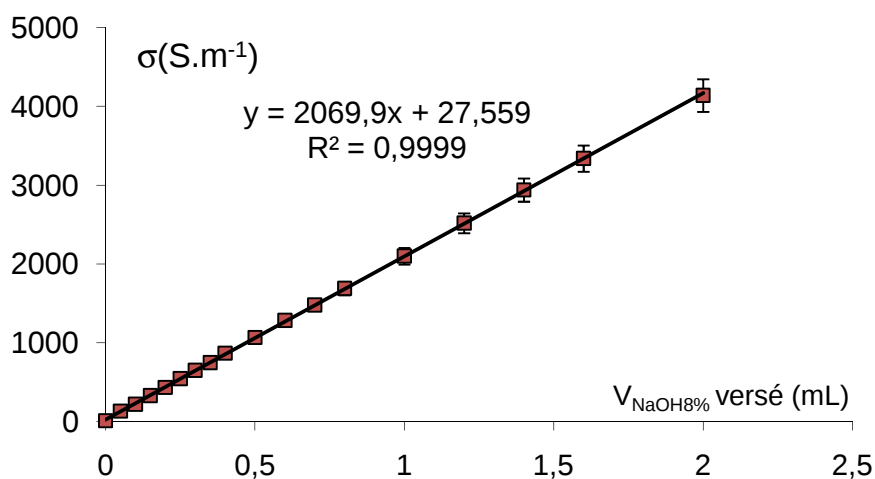


Figure III-4. Courbe de calibration pour la détermination de la quantité de NaOH8% dans un bain d'eau (200 mL, 23°C). Conductivité en fonction du volume NaOH 8% versé.

I.2.2.3 Calibration par réfractométrie

Cette méthode a été utilisée pour la détermination du coefficient de diffusion des liquides ioniques (BMIMCl et EMIMAc) vers le bain de régénération eau. Des solutions aqueuses de BMIMCl et de EMIMAc de diverses concentrations (jusqu'à 38%) ont été réalisées. Un prélèvement de quelques gouttes est posé sur l'optique d'un réfractomètre. L'indice de réfraction est déterminé visuellement. L'indice de refraction n a été relevé en fonction de la concentration de liquides ioniques BMIMCl et EMIMAc. Celui-ci augmente linéairement avec la concentration en liquide ionique comme le montre la Figure III-5. La correspondance entre la concentration et l'indice de réfraction est donnée par l'équation de la courbe de tendance linéaire.

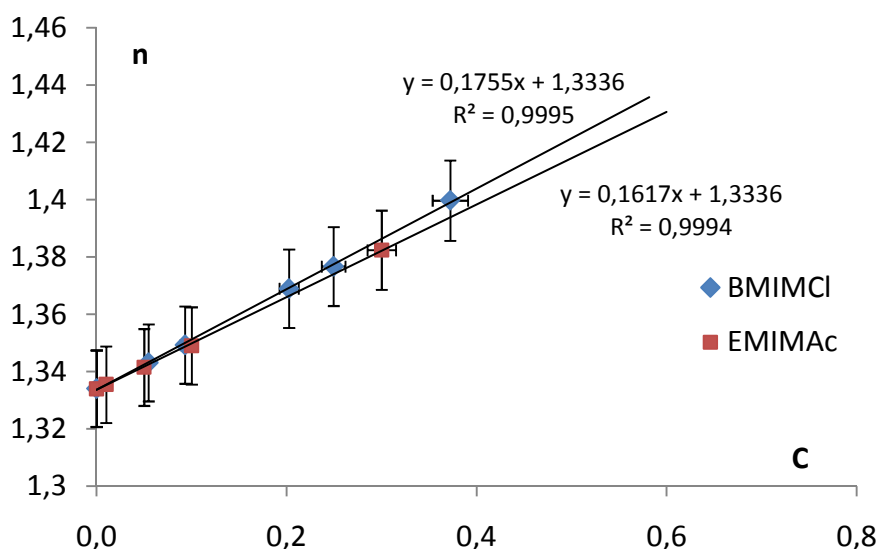


Figure III-5. Courbe de calibration pour la détermination de la quantité de liquide ionique dans un bain d'eau. Indice de réfraction en fonction de la concentration massique en liquide ionique.

I.2.3 Mesure de la quantité de solvant libérée en fonction du temps

L'échantillon de gel ou de solution de cellulose est plongé dans un bécher contenant un volume précis de coagulant. Le coagulant est mis sous agitation magnétique, à 400 tours/mn afin de rendre la concentration du solvant homogène dans le bécher. L'échantillon repose sur un plan troué dans le but de le protéger de l'aimant en rotation. Afin de déterminer la quantité de solvant qui est libérée en fonction du temps, la méthode varie selon le solvant et le coagulant utilisé. La Figure III-6 illustre les méthodes utilisées décrites ci-dessous.

Pour le solvant NaOH8% et les coagulants acide et eau, le pH est relevé au cours du temps grâce à une électrode plongée dans le bain reliée à un pH-mètre. La quantité de solvant est ensuite calculée grâce à l'expression de la courbe théorique retouchée de la calibration (Figure III-3).

Pour le solvant NaOH8% et le coagulant eau, une cellule de conductimètre plonge dans le bain de régénération. La conductivité du bain est relevée au cours du temps. La quantité de solvant libérée est ensuite calculée à l'aide de la courbe de calibration (Figure III-4). Les mesures par conductimétrie et par pH-métrie ont été couplées pour le coagulant eau. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont identiques.

Pour les solvants EMIMAc ou BMIMCl et le coagulant eau, environ 0,5 g sont prélevés du bain de régénération à intervalles de temps réguliers. A la fin de la régénération, la concentration maximum en liquide ionique est inférieure à 3%. Entre le début et la fin de la régénération, l'indice de réfraction varie (d'après la Figure III-5) entre 1,33 et 1,34. La précision du réfractomètre (0,001) est insuffisante pour suivre avec précision l'évolution de la quantité de solvant diffusée dans le bain. Pour accroître la précision, nous avons donc procédé à l'évaporation contrôlée de l'eau contenue dans les prélèvements. Ces prélèvements sont mis dans une étuve chauffée à 80°C, afin d'évaporer l'eau jusqu'à ce que leurs masses diminuent de 90%. Une fois leurs nouvelles masses pesées, l'indice de réfraction des prélèvements est mesuré. La concentration initiale du prélèvement est calculée grâce à la courbe de calibration et de la différence de masse avant et après l'évaporation de l'eau.

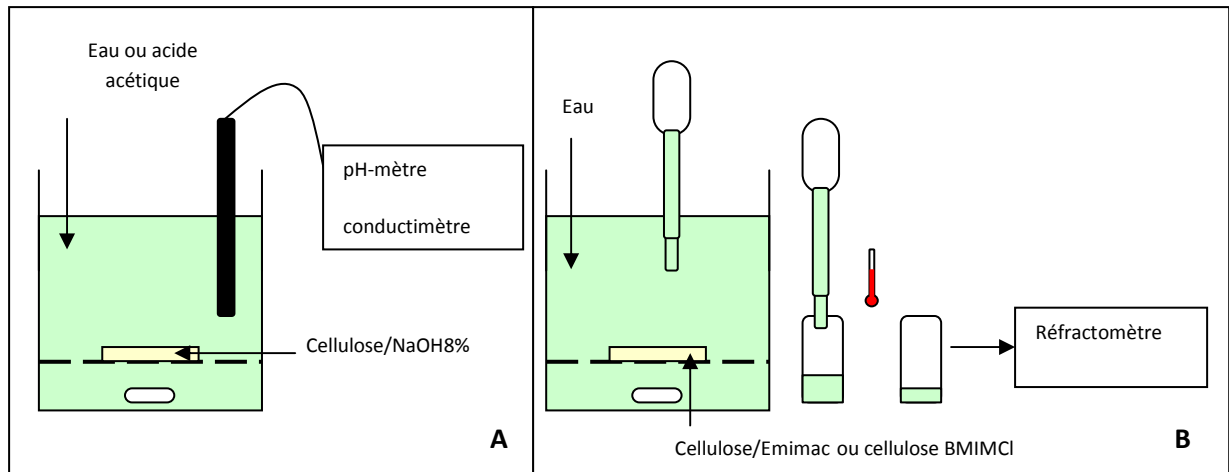


Figure III-6. Schémas expérimentaux des méthodes de détermination de la quantité de solvant libérée au cours de la régénération. A. Mesure par pH-métrie ou conductimétrie. B. Mesure par réfractométrie.

II. Résultats et discussions

II.1 Détermination du coefficient de diffusion du solvant : choix de l'approche

La Figure III-7 représente l'évolution de la concentration de solvant dans un système contenant un échantillon de cellulose/solvant se régénérant dans un bain de non-solvant au cours du temps. Cette évolution peut être décrite suivant 3 étapes :

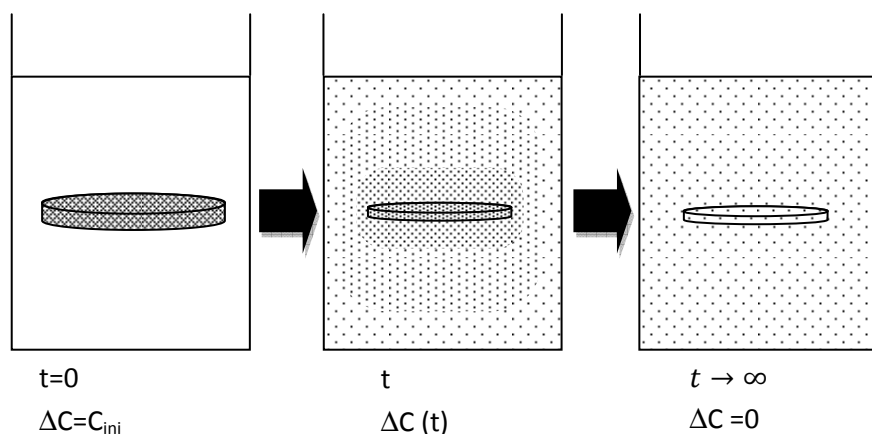


Figure III-7. Evolution de la concentration de solvant en fonction du temps de régénération

A $t=0$, La concentration de solvant est nulle dans le bain de régénération. Elle est maximale dans l'échantillon de gel ou de solution de cellulose/solvant. La différence de concentration entre le bain et l'échantillon est maximale.

A t , La diffusion de solvant de l'échantillon vers le bain de régénération a lieu. Elle est induite par la très forte différence de concentration entre l'échantillon et le bain de régénération. La concentration de solvant dans l'échantillon cellulosique diminue tandis qu'elle augmente dans le bain. La différence de concentration diminue dans le temps, ce qui implique une diminution de la diffusion. Parallèlement, nous avons remarqué dans le cas du solvant NaOH8% que le volume de l'échantillon diminue dans le temps.

Lorsque $t \rightarrow \infty$, la concentration est homogène dans tout le système et vaut :

$$C = \frac{M_{ini}}{V_{bain} + v_{ini}} \quad (1)$$

Avec :

- M_{ini} : masse initiale de solvant contenue dans l'échantillon de cellulose/solvant :

$$M_{ini} = (1 - C_{cell}).m \quad (2)$$

- C_{cell} : concentration initiale massique de cellulose

- m : masse de l'échantillon de cellulose/solvant

- v_{ini} : volume initial de l'échantillon de cellulose/solvant
- V_{bain} volume du bain

La détermination du coefficient de diffusion a été réalisée selon une approche de diffusion gouvernée par la loi de Fick :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (3)$$

où C est la concentration de la substance diffusante, t est le temps, x est la direction de diffusion et D est le coefficient de diffusion.

Plusieurs formules analytiques découlent de cette équation selon le mode de diffusion et selon la géométrie caractéristique de l'échantillon: sphère, cylindre et plan semi-infini. Nous avons réalisé des cylindres dont la hauteur est dix fois inférieure au diamètre afin d'utiliser la solution analytique pour un plan semi-infini. Cette solution peut s'écrire selon deux équations [Crank 1975]:

$$\frac{M_t}{M^*} = 4 \left[\frac{Dt}{l^2} \right]^{1/2} \left[\frac{1}{\sqrt{\pi}} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \left(\frac{nl}{\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (4)$$

$$\frac{M_t}{M^*} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \left(\frac{1}{(2n+1)^2} \right) \exp \left(\frac{-D(2n+1)^2 \pi^2}{l^2} t \right) \quad (5)$$

où :

- M_t est la masse de solvant libérée en fonction du temps,
- M^* est la masse de solvant libérée lorsque $t \rightarrow \infty$,
- D est le coefficient de diffusion,
- l est la demi-épaisseur car la diffusion a lieu dans les deux directions perpendiculaires au plan de l'échantillon,
- t est le temps.

La première est plutôt utilisée pour décrire le début de la diffusion et peut être simplifiée pour donner une approximation dite « approximation aux temps courts ».

$$\frac{M_t}{M^*} = 4 \left[\frac{Dt}{\pi l^2} \right]^{1/2} \quad (6)$$

Cette approximation est valable pour $0 < \frac{M_t}{M^*} < 0,6$

La seconde quant à elle est utilisée pour décrire la fin de la diffusion et peut également être simplifiée pour donner une approximation dite « approximation aux temps long ».

$$\frac{M_t}{M^*} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \exp\left(\frac{-D\pi^2}{l^2} t\right) \quad (7)$$

Cette approximation est valable pour $0,4 < \frac{M_t}{M^*} < 1$.

Il existe un domaine où les deux approximations sont valables : $0,4 < \frac{M_t}{M^*} < 0,6$. Une 3^e équation découlant de l'une ou de l'autre des deux premières approximations est très utile. Il s'agit du cas où la moitié du solvant a été libérée. En incorporant $\frac{M_t}{M^*} = 0,5$ dans l'une des deux approximations, il découle :

$$D = \frac{0,0492}{\left(\frac{t}{l^2}\right)_{0,5}} \quad (8)$$

où $\left(\frac{t}{l^2}\right)_{0,5}$ est le temps caractéristique lorsque la moitié du solvant est libérée, divisé par l'épaisseur au carré.

La quantité $\frac{M_t}{M^*}$ a été tracée en fonction de $\sqrt{t}$. Une courbe linéaire jusqu'à $\frac{M_t}{M^*} = 0,8$ passant par l'origine a été obtenue. Cette vérification nous permet d'affirmer que le mécanisme de diffusion est bien gouverné par les approximations de la loi de Fick citées ci-dessus.

Pour la détermination du coefficient de diffusion, les équations (6), (7) et (8) sont utilisées. La masse de solvant est mesurée en fonction du temps par une méthode indirecte (cf. § 1.2.2.) au cours de la régénération. Les données expérimentales $\frac{M_t}{M^*}$ sont tracées en fonction de $\frac{t}{l^2}$. Aussi, les données théoriques des approximations aux temps courts (équation 6) et aux temps long (équation 7) sont

tracées sur le même graphe comme le montre la Figure III-8. Le coefficient de diffusion choisi pour chacune des approximations est celui pour lequel la courbe théorique est la plus proche des données expérimentales dans leurs gammes de validité respectives. Le coefficient de diffusion déterminé par l'équation 8 est obtenu grâce au temps pour lequel $\frac{M_t}{M^*} = 0,5$. Une moyenne est ensuite réalisée sur les 3 coefficients de diffusions.

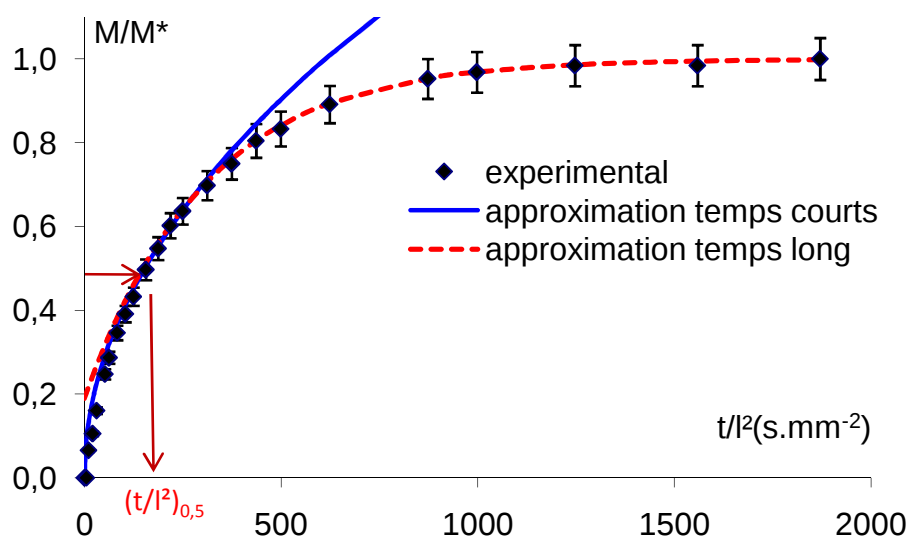


Figure III-8. Exemple de courbe de diffusion. Masse relative de solvant en fonction du temps divisé par la demi-épaisseur au carré. Représentation des approximations de la loi de Fick aux temps courts et aux temps longs, ainsi que la détermination graphique de $\left(\frac{t}{l^2}\right)_{0,5}$.

II.2 Etudes préliminaires: choix des paramètres de l'équation de Fick

Les paramètres déterminants des équations d'approximation de la loi de Fick dans le cas d'un plan semi-infini sont la demi-épaisseur l ainsi que la masse totale de solvant libérée M^* . C'est pour cela qu'il est important d'étudier au préalable l'évolution de l'épaisseur dans le cas d'une contraction volumique ainsi que d'effectuer une comparaison entre la masse totale de solvant libérée théorique et expérimentale.

II.2.1 Epaisseur de l'échantillon, étude du changement de dimension

Il a été observé que le volume d'un échantillon de cellulose/NaOH8% évolue lors de l'étape de régénération. Le volume ainsi que la masse de l'échantillon diminuent de 40% en moyenne entre le début et la fin de la régénération. La diminution de la taille de l'échantillon doit être obligatoirement

prise en compte dans la détermination du coefficient de diffusion. En effet, l'un des paramètres clefs de l'approximation de Fick est l'épaisseur de l'échantillon élevée au carré.

En supposant que le rapport des dimensions géométriques de l'échantillon ne change pas au cours du temps :

$$\frac{\Phi(t)}{e(t)} = cte \rightarrow \frac{\Phi_i}{e_i} = \frac{\Phi_f}{e_f} \rightarrow \frac{\Phi_i}{\Phi_f} = \frac{e_i}{e_f} \quad (9)$$

Où $\Phi(t)$ et $e(t)$ sont le diamètre et l'épaisseur de l'échantillon au cours du temps. Φ_i, e_i , diamètre et épaisseur initial du gel de cellulose/NaOH8%. Φ_f, e_f sont le diamètre et l'épaisseur final de la cellulose régénérée gonflée dans le non-solvant.

Le volume final est réduit de 40% par rapport au volume initial :

$$V_f = 0,6V_i \quad (10)$$

$$\pi \left(\frac{\Phi_f}{2} \right)^2 e_f = 0,6\pi \left(\frac{\Phi_i}{2} \right)^2 e_i \quad (11)$$

$$\frac{e_f}{e_i} = 0,6 \left(\frac{\Phi_i}{\Phi_f} \right)^2 \quad (12)$$

Soit, d'après l'équation 9 :

$$\left(\frac{e_f}{e_i} \right)^3 = 0,6 \quad (13)$$

$$e_f = 0,84 e_i \quad (14)$$

Une diminution de 40% en volume entraîne donc une diminution de 16% de l'épaisseur (ainsi que du diamètre) d'un échantillon cylindrique.

Une étude a spécialement été réalisée afin de connaître la dépendance de l'épaisseur en fonction du temps au cours de la régénération. Cette étude a pour but de déterminer l'impact de cette dépendance sur le coefficient de diffusion.

La mesure directe de l'épaisseur d'un échantillon de cellulose/NaOH8% pendant la régénération est trop délicate en raison de la souplesse et de la fragilité de l'échantillon, surtout au début de la régénération. Une mesure directe entraînerait donc une grande erreur de mesure et engendrerait le risque de rupture de l'échantillon. C'est pour cette raison que nous avons procédé à une mesure indirecte.

La réduction de volume et de masse entre le gel initialement introduit et la cellulose régénérée est la même. La densité de l'échantillon n'a pas évolué entre le début et la fin de la régénération. Nous

supposons donc que la densité reste constante tout au cours de la régénération. Plus l'échantillon rétrécit, moins de quantité de coagulant peut être absorbée à l'intérieur de l'échantillon. La masse de l'échantillon au cours de la régénération est en grande partie liée à la quantité de liquide (solvant et non-solvant) à l'intérieur de celui-ci. Le fait que la densité de l'échantillon ne soit pas affectée au cours de la régénération s'explique par la très faible différence de masse volumique entre le solvant et le non-solvant ($\rho_{\text{eau}}=1\text{g/cm}^3$, $\rho_{\text{NaOH8\%}}=1,04\text{g/cm}^3$).

Au cours de la régénération, l'échantillon est extrait du bain de régénération à intervalles de temps réguliers. Sa masse ainsi que son diamètre sont mesurés. Pendant ce temps, le pH du bain est relevé. L'échantillon est ensuite immédiatement replongé dans le bain de régénération.

La détermination de l'épaisseur $e(t)$ est déduite du diamètre $\Phi(t)$ et de la masse volumique de l'échantillon ρ par l'équation :

$$e(t) = \frac{4m(t)}{\pi\Phi^2(t)\rho} \quad (15)$$

La Figure III-9 représente la réduction de l'épaisseur en fonction du temps au cours de la régénération, définie par $R = \frac{e_i - e(t)}{e_i}$. L'évolution de la masse relative de NaOH8% libérée dans le bain est représentée sur le même graphe. La corrélation entre les deux courbes est évidente. Il existe donc un lien fort entre la réduction de l'épaisseur et la quantité de solvant libérée.

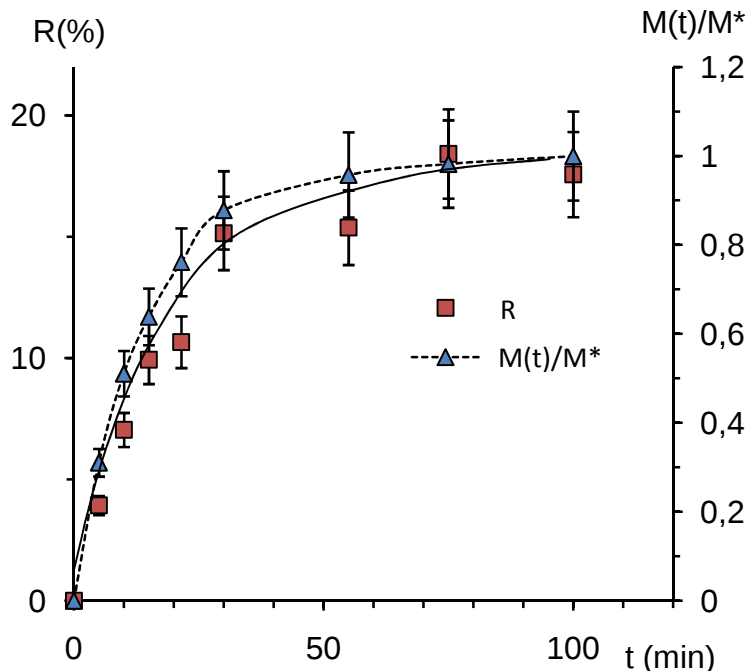


Figure III-9. Evolution de la réduction de l'épaisseur et de la quantité de NaOH8% libérée normalisée d'un échantillon de cellulose/NaOH8% régénéré dans de l'eau en fonction du temps.

La réduction de l'épaisseur a été tracée en fonction de la masse de solvant relative NaOH8% libérée dans le bain (Figure III-10). La dépendance de la réduction de l'épaisseur en fonction de la masse de solvant est une dépendance polynomiale d'ordre 2.

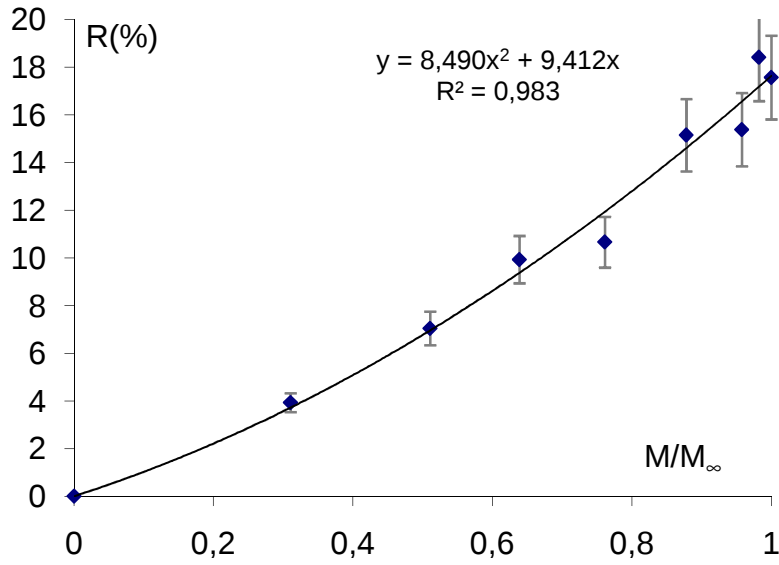


Figure III-10. Corrélation entre la réduction de l'épaisseur et la quantité de NaOH relative libérée d'un échantillon de cellulose/NaOH8% régénéré dans de l'eau. D'après les données de la Figure III-9.

Pour le calcul du coefficient de diffusion du solvant vers le bain de régénération, deux choix peuvent être envisagés.

- Soit la dépendance dans le temps de l'épaisseur, donc l'évolution de l'épaisseur en fonction de $\frac{M}{M_\infty}$, est prise en compte dans la détermination du coefficient de diffusion, c'est-à-dire (Figure III-10):

$$e(t) = e_i \left[1 - 8,49 \cdot 10^{-2} \left(\frac{M(t)}{M_\infty} \right)^2 - 9,41 \cdot 10^{-2} \left(\frac{M(t)}{M_\infty} \right) \right] \quad (16)$$

- Soit cette évolution n'est pas prise en compte. L'épaisseur est considérée constante dans le calcul et prise égale à la moyenne entre l'épaisseur finale et initiale :

$$e(t) = cste = e = \frac{e_i + e_f}{2} \quad (17)$$

Le premier choix (équation 16) est le plus rigoureux. Cependant, cette méthode implique une lourdeur de calcul dont nous souhaitons nous affranchir par une simplification : le deuxième choix (équation 17). Pour valider la simplification, nous avons déterminé le coefficient de diffusion d'un gel de cellulose/NaOH8% par les deux approches (Figure III-11). Les courbes obtenues selon les deux approches sont sensiblement proches. Le coefficient de diffusion, calculé grâce à l'épaisseur moyenne, varie de 4,2% par rapport à celui calculé en tenant compte de l'évolution de l'épaisseur. Cette variation est relativement faible par rapport aux erreurs expérimentales (estimées à 10%). Nous conviendrons par la suite, uniquement de l'utilisation de l'épaisseur moyenne mesurée entre le début et la fin de la régénération pour le calcul du coefficient de diffusion.

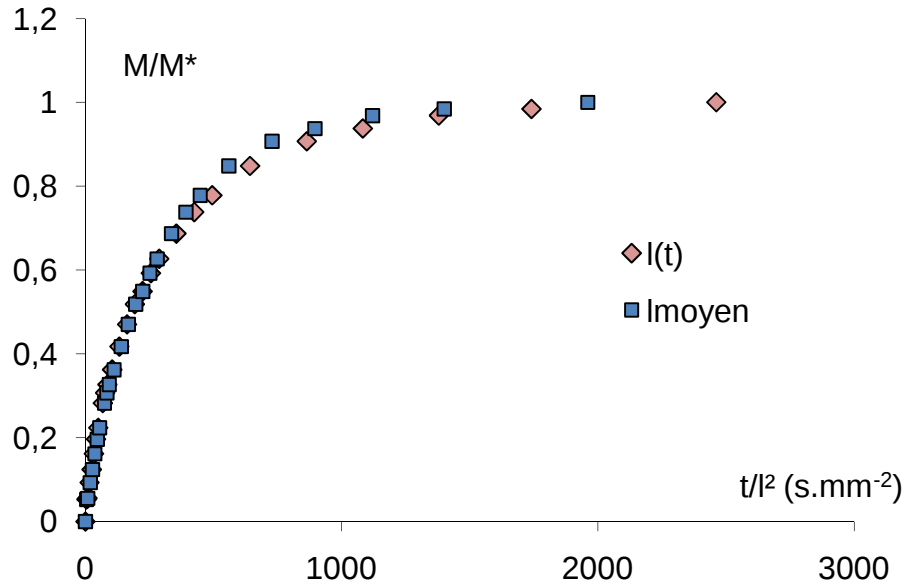


Figure III-11. Résultats expérimentaux de la masse de NaOH8% libérée (M) rapporté à la masse de NaOH8% lorsque la diffusion est terminée (M^*) en fonction du temps divisé par la demi-épaisseur. Dans un cas, l'épaisseur est prise comme l'épaisseur moyenne, dans l'autre, l'évolution de l'épaisseur dans le temps est prise en compte et calculée selon l'équation 16.

II.2.2 Masse de solvant libérée: calcul de la masse théorique

Cette partie vise à exprimer la quantité de solvant libérée dans le bain de régénération lorsque la diffusion du solvant vers le coagulant (ou bain de régénération) est terminée. Cette diffusion cesse lorsque la différence de concentration de solvant entre l'objet à régénérer et le coagulant est nulle. A la fin de la diffusion, puisque la concentration est nivelée dans tout le système (échantillon+bain), du solvant reste confiné à l'intérieur de l'objet régénéré.

Dans un premier temps, nous exprimerons la masse de solvant retenue dans l'échantillon à la fin d'un bain de régénération unique. Nous en déduirons la masse de solvant théorique contenue dans le bain. Cette expression sera utilisée afin d'être comparée avec la quantité de solvant déterminée expérimentalement. L'écart entre le théorique et l'expérimental nous informe de l'erreur commise au cours des expériences de cinétique de régénération.

Dans un second temps, nous exprimerons la masse de solvant retenue dans l'échantillon à la fin de plusieurs bains de régénérations consécutifs. Nous mettrons en avant une problématique industrielle que nous tenterons d'éclaircir. Pour atteindre une très faible quantité résiduelle de solvant à l'intérieur de l'échantillon, deux paramètres sont mis en avant : le rapport entre le volume du bain et l'échantillon ainsi que le nombre de bains consécutifs. Le choix de privilégier l'un ou l'autre des paramètres sera discuté.

II.2.2.1 Calcul de la masse théorique de solvant libérée dans le bain

Cette étude préalable à la caractérisation de la cinétique de régénération est essentielle. En effet, elle permet de vérifier si la masse de solvant déterminée à la fin de la régénération est en adéquation avec la masse de solvant attendue.

Le calcul de la masse théorique de solvant présente dans le bain lorsque $t \rightarrow \infty$ repose sur les hypothèses suivantes :

- La masse du système (échantillon +bain) est conservée
- Le volume du système est conservé
- La régénération est terminée lorsque la concentration de solvant est homogène dans tout le système.
- A la fin du processus, l'échantillon présente une porosité ouverte, il est « transparent » aux molécules de solvant qui peuvent circuler librement à l'intérieur de l'échantillon
- Le volume de l'échantillon est diminué de $(1 - \alpha)$ en moyenne.

Les symboles utilisés dans les calculs suivants sont décrits dans le Tableau III-1.

$$M^* = M_{syst} - M_{e\infty} \quad (18)$$

Avec :

$$\begin{cases} M_{syst} = M_{e_0} = (1 - C_{cell}).m & (19) \\ M_{e\infty} = C_{\infty}.v_{\infty} & (20) \end{cases}$$

$$C_{\infty} = \frac{M_{e_0}}{v_0 + V_{bain}} = \frac{(1 - C_{cell}).m}{v_0 + V_{bain}} \quad (21)$$

Avec : $v_{\infty} = \alpha.v_0$ et $m = \rho.v_0$

$$M_{e\infty} = \frac{(1 - C_{cell}).m.\alpha.v_0}{v_0 + V_{bain}} = \frac{(1 - C_{cell}).m.\alpha}{1 + \frac{V_{bain}}{v_0}} = \frac{(1 - C_{cell}).\rho.v_0.\alpha}{1 + \frac{V_{bain}}{v_0}} \quad (22)$$

D'où la masse de solvant libérée dans le bain à la fin de la régénération en fonction du volume de l'échantillon :

$$M^* = (1 - C_{cell}).\rho.v_0 \left[1 - \frac{\alpha}{1 + \frac{V_{bain}}{v_0}} \right] \quad (23)$$

ou en fonction de la masse de l'échantillon :

$$M^* = (1 - C_{cell}).m \left[1 - \frac{\alpha}{1 + \frac{V_{bain}}{\frac{m}{\rho}}} \right] \quad (24)$$

symboles	Description	Unité
M^*	Masse de solvant libérée dans le bain à la fin de la régénération	g
M_{syst}	Masse de solvant présente dans le système (bain+échantillon) à la fin de la régénération	g
$M_{e\infty}$	Masse de solvant présente dans les pores de l'échantillon à la fin de la régénération	g
M_{e0}	Masse de solvant présente initialement dans l'échantillon de gel ou de solution de cellulose /solvant	g
C_{cell}	Concentration en masse de cellulose dans la solution initiale de cellulose/solvant	
m	Masse initiale de l'échantillon de gel ou de solution de cellulose/solvant	g
v_{∞}	Volume final de l'échantillon de cellulose régénérée	L
v_0	Volume initial de l'échantillon de gel ou de solution de cellulose/solvant	L
C_{∞}	Concentration de solvant dans le système(bain+échantillon) à la fin de la régénération	g.L ⁻¹
V_{bain}	Volume initial du bain de régénération	L
α	Ratio du volume final et du volume initial	
ρ	Densité de la solution de cellulose/solvant	g.L ⁻¹

Tableau III-1. Description des symboles utilisés pour le calcul de la masse de solvant libérée dans le bain de régénération.

Pour une solution de cellulose 5%/NaOH 8%, le volume de l'échantillon diminue de 40%. Dans ce cas, l'équation 24 s'écrit :

$$M^* = 0,95. m \left[1 - \frac{0,6}{1 + \frac{V_{bain}}{m}} \right] \quad (25)$$

Il est bien évident que si le volume de bain est bien plus important que le volume de l'échantillon, le 2^{ème} terme devient négligeable. Dans ce cas, il est possible d'écrire en première approximation :

$$M^* \approx 0,95. m = M_{syst} \quad (26)$$

Cette approximation revient à considérer que la masse de NaOH 8% contenue dans l'échantillon à la fin de la régénération est quasiment nulle.

Nous avons pris le soin de calculer le rapport entre la quantité de solvant présente dans le bain à la fin de la régénération déterminée expérimentalement avec celle déterminée en utilisant l'équation

25. Pour toutes les expériences de cinétiques, $\frac{M_{expérimental}^*}{M_{théorique}^*}$ est compris entre 85 et 110%. Ce rapport

ne suit aucune tendance particulière concernant les conditions de régénération. Cet écart entre le théorique et l'expérimental est dû aux incertitudes sur les mesures. Cependant, cet écart est jugé acceptable. Il a été décidé pour le calcul du coefficient de diffusion, d'utiliser la valeur expérimentale de la masse de solvant libérée à la fin de la cinétique de régénération.

II.2.2.2 Masse théorique de solvant résiduel au cours de plusieurs bains de régénération

Intéressons nous du point de vue du procédé industriel. Pour qu'il y ait régénération complète de la cellulose, il est préférable que le solvant soit entièrement évacué de la cellulose régénérée. Dans la fabrication industrielle d'objets cellulosiques, la régénération est effectuée soit par flux continu de coagulant comme c'est le cas pour les fibres et les films, soit par batch dans le cas des éponges. Une représentation schématique de la régénération par plusieurs échanges de bain est donnée par la Figure III-12.

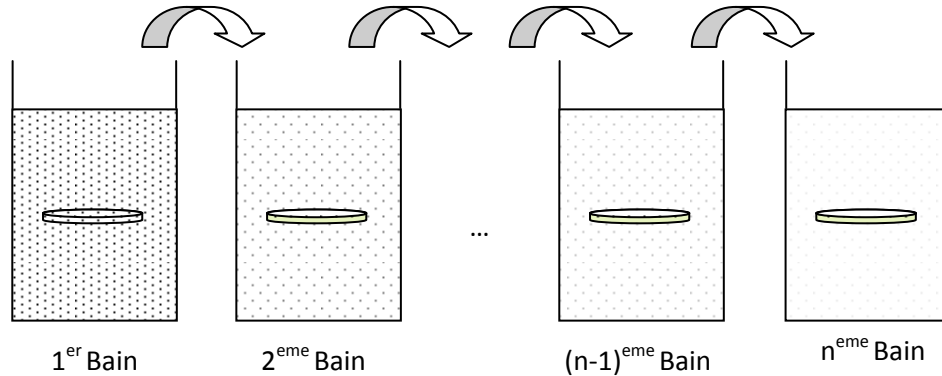


Figure III-12. Schémas représentant la diminution de la concentration du solvant dans le système au cours des différents bains de régénération.

Dans le cas d'une régénération par batch, afin d'évacuer un maximum de solvant, deux solutions sont envisageables.

La première consiste à utiliser un fort ratio entre le volume du bain et le volume de l'échantillon cellulosique. Dans ce cas, la quantité de solvant restant dans l'échantillon à la fin du processus de régénération est faible ainsi que le nombre de bains de régénérations consécutifs.

La seconde consiste à utiliser un faible ratio entre le volume du bain de régénération et le volume de l'échantillon. Dans ce cas, la quantité de solvant restant dans l'objet cellulosique à la fin du processus est considérable. Cette solution nécessite plusieurs bains de coagulation consécutifs jusqu'à l'obtention d'une quantité de solvant au sein de l'échantillon suffisamment faible pour satisfaire les exigences de l'application. Dans ce cas, l'équation complète (équation 22) est nécessaire pour estimer la quantité de solvant restant dans l'échantillon à la fin de chaque bain de régénération et ainsi déterminer le nombre de bains suffisant.

Lorsque la diffusion est terminée dans le premier bain de régénération, la masse de solvant contenue dans l'échantillon, $M_{1e\infty}$, est donnée par l'équation 22. Lorsque la diffusion est terminée lors du 2^e bain de régénération, la masse de solvant contenue dans l'échantillon est :

$$M_{2e\infty} = C_{2\infty} \cdot v_{2\infty} \quad (27)$$

Où $C_{2\infty}$ et $v_{2\infty}$ sont respectivement la concentration de solvant contenue dans le système (échantillon+bain) et le volume de l'échantillon dans le 2^e bain à la fin de la diffusion.

Si l'on considère que la diminution de volume de l'échantillon a lieu uniquement lors du premier bain :

$$v_{2\infty} = v_{\infty} = \alpha \cdot v_0 \quad (28)$$

$$C_{2\infty} = \frac{M_{1e\infty}}{v_{\infty} + V_{bain}} = \frac{M_{1e\infty}}{\alpha \cdot v_0 + V_{bain}} \quad (29)$$

$$M_{2e\infty} = \frac{M_{1e\infty}}{1 + \frac{V_{bain}}{\alpha \cdot v_0}} \quad (30)$$

Il vient par récurrence :

$$M_{ne\infty} = \frac{M_{(n-1)e\infty}}{1 + \frac{V_{bain}}{\alpha \cdot v_0}} \quad (31)$$

Soit, d'après l'équation 22 :

$$M_{ne\infty} = \frac{(1 - C_{cell}) \cdot \rho \cdot v_0 \cdot \alpha}{\left(1 + \frac{V_{bain}}{v_0}\right) \left(1 + \frac{V_{bain}}{\alpha \cdot v_0}\right)^{n-1}} \quad (32)$$

Il est donc évident que plus le nombre de bains est élevé, plus la quantité de solvant diminue et ce d'autant plus que le volume du bain est grand par rapport à celui de l'échantillon.

L'obtention d'une masse minimale de solvant dans le bain de régénération est donc actionnée par 2 leviers : le premier étant le ratio $\frac{V_{bain}}{v_0}$, le deuxième étant le nombre de bains n .

Favoriser le premier au dépend du second conduit à un processus de régénération plus rapide. En effet, le temps de régénération complète est diminué d'autant que l'on exclue des étapes. De plus, l'évacuation du solvant par diffusion lors des derniers bains de régénération est bien plus longue que lors des premiers bains à cause de la plus faible différence de concentration de solvant entre l'échantillon et le bain.

Cependant, favoriser le nombre de bains par rapport au ratio $\frac{V_{bain}}{v_0}$ permet une économie de coagulant. En effet, pour la même quantité de solvant restant dans l'échantillon à la fin des bains de régénération, le volume cumulé des bains dont le ratio $\frac{V_{bain}}{v_0}$ est faible est très inférieur à celui dont le ratio est fort.

La Figure III-13 montre l'évolution de la masse de solvant résiduel $M_{ne\infty}$ à l'intérieur d'un échantillon de volume initial $v_0 = 1 \text{ cm}^3$ de cellulose5%/NaOH8% en fonction du ratio $\frac{V_{bain}}{v_0}$ et du nombre de bains consécutifs. Si l'on se fixe que la limite acceptable est 10^{-6} g de masse résiduelle de solvant, nous avons 6 choix possibles dont 2 cas extrêmes :

- Le premier consiste à réaliser 7 échanges de bains de régénération de 3,5 mL chacun. Il en coutera le temps de 7 bains différents et $3,5 \times 7 = 24,5\text{mL}$ de coagulant.
- Le second consiste à réaliser 2 échanges de bains de régénération de 600 mL chacun. Il en coutera le temps de 2 bains différents (ce qui est environ 3,5 fois plus rapide que le premier cas si l'on considère que le temps passé dans chaque bain est le même), et $600 \times 2 = 1200\text{mL}$ de coagulant (ce qui est presque 50 fois plus élevé que dans le premier cas).

Le deuxième cas sera privilégié pour un coagulant peu onéreux tandis que le premier cas sera privilégié dans le cas contraire. Industriellement, un compromis doit être trouvé entre le temps total de régénération, fortement lié au nombre de bains consécutifs, minimisé lorsque $\frac{V_{\text{bain}}}{v_0}$ est fort, et le moindre cout du coagulant privilégié lorsque $\frac{V_{\text{bain}}}{v_0}$ est faible. Ceci est un choix qui met en compétition productivité et économie de solvant. Il sera cependant indispensable de s'assurer que la structure finale du matériau n'est pas influencée par l'un ou par l'autre de ces paramètres. Ceci pourrait être une étude perspective intéressante.

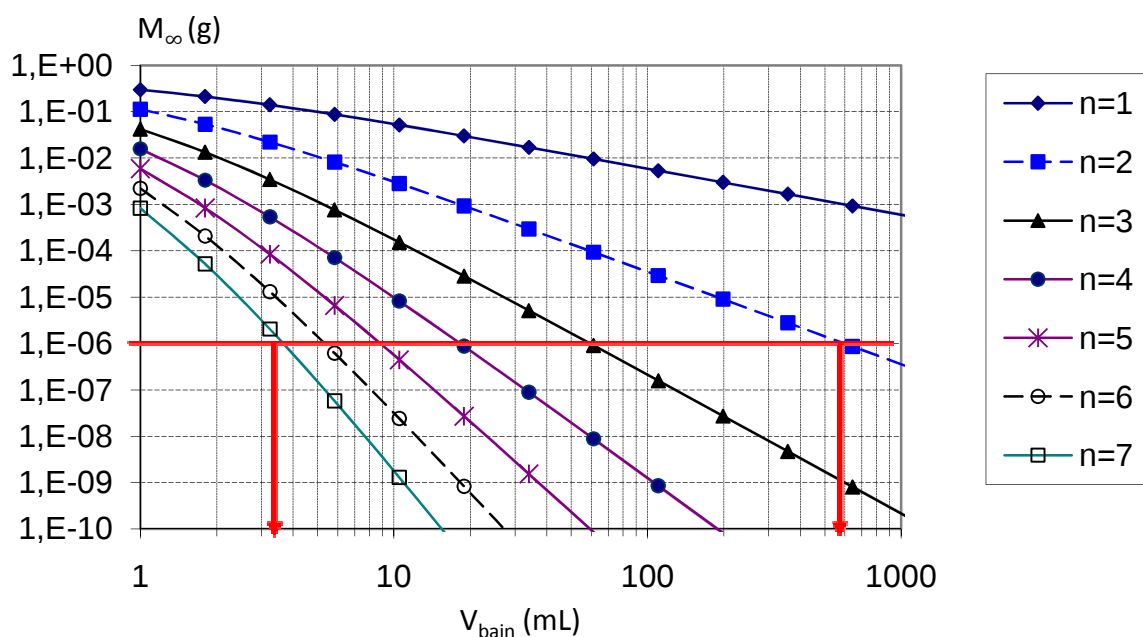


Figure III-13. Masse de NaOH8% résiduelle dans un échantillon de cellulose régénérée à partir d'un échantillon de 1 mL de cellulose5%/NaOH8% en fonction du volume de bain et du nombre de bain consécutifs n . Calculée à partir de l'équation 32.

II.3 Influence des paramètres de régénération sur la cinétique de régénération

De nombreux paramètres influencent la cinétique de régénération de la cellulose. Certains ont déjà été mis en lumière lors d'une précédente étude. Roxane Gavillon [Gavillon 2007] a étudié l'influence de la concentration en cellulose et de la température pour deux systèmes: cellulose Avicel dissout dans NaOH7,6% et cellulose Solucell dissout dans NMMO. Nous avons décidé de compléter cette étude en fixant le type de cellulose utilisé: Avicel. Ce choix est justifié par le fait que la cellulose Avicel, de faible DP(170), se dissout aisément dans le solvant NaOH8%, alors que la dissolution ne serait pas totale pour un type de cellulose de DP supérieur. Le solvant NaOH 8% est comparé à une famille de nouveaux solvants : les liquides ioniques. Ces nouveaux solvants sont annoncés comme les solvants les plus prometteurs pour une utilisation industrielle future. Il nous semble donc essentiel de mettre en évidence la cinétique de régénération de la cellulose dissoute dans ces solvants.

II.3.1 Solvant NaOH8%

Les solutions de cellulose/NaOH8% ont la particularité de se gélifier. Ce phénomène est un avantage lorsque l'on souhaite mettre en forme l'objet cellulosique régénéré. La gélification de la solution de cellulose/NaOH8% est dépendante du temps et de la température comme l'a montré Cédric Roy [Roy 2002]. Les conditions de gélification et de vieillissement influent énormément sur les propriétés physiques du gel de cellulose/NaOH 8%. Nous avons étudié l'effet des conditions de gélification sur la cinétique de régénération. Dans de nombreuses publications, le coagulant utilisé pour la régénération de la cellulose est un coagulant acide (voir par exemple [Zhang 2001][Hongo 1996][Isogai 1998]). C'est pourquoi, nous avons étudié l'influence de la concentration en acide acétique sur la cinétique de régénération de systèmes cellulose/NaOH8%. L'influence de la température sur la cinétique de régénération dans un bain d'acide acétique et dans un bain d'eau a été déterminée. Les résultats seront comparés entre les deux différents bains mais aussi avec les résultats obtenus précédemment par Roxane Gavillon [Gavillon 2007].

II.3.1.1 Influence des conditions de gélification

La gélification, caractéristique du changement des propriétés physiques d'un état visqueux à un état élastique peut être mise en évidence par la rhéologie oscillatoire comme l'ont montré Winter et Chambon [Winter 1986][Chambon 1985]. Roy et al [Roy 2003] et Gavillon [Gavillon 2007] ont étudié le comportement rhéologique de solutions de cellulose/NaOH(7-9%) au cours de la gélification se basant sur la méthode établie par Winter et Chambon. Dans cette méthode, le point de gélification est défini comme le point de jonction entre le module de cisaillement élastique G' et le module de cisaillement visqueux G'' comme le montre la Figure III-14. Il est caractérisé par un temps, dit « temps de gélification » et une valeur du module élastique. Cette méthode présente un inconvénient, à savoir que ce point de « gélification » est dépendant de la fréquence d'oscillation utilisée. Cependant, elle donne une bonne approximation du point de gel. Au-delà du point de

gélification, le module élastique augmente infiniment tandis que le module visqueux tend vers un plateau.

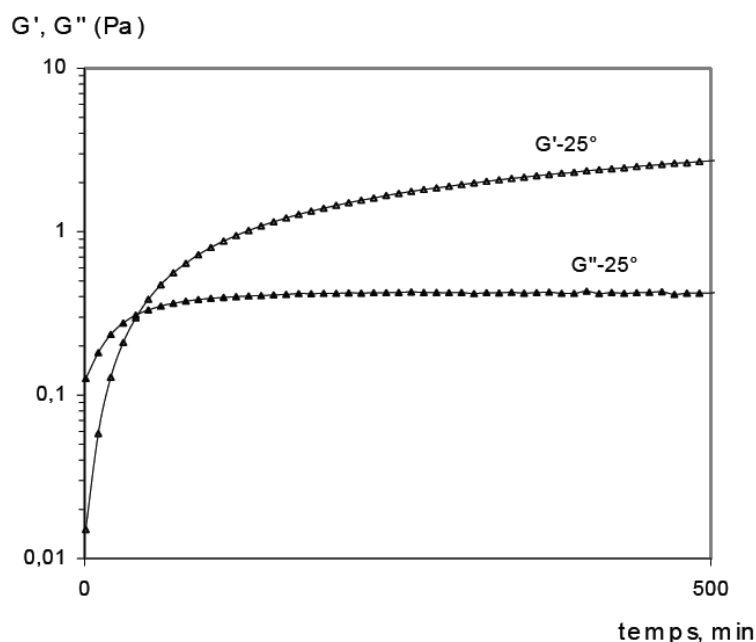


Figure III-14. Evolution de G' et G'' au cours du temps à la température de 25°C ($\omega=1$ rad/s) [Roy 2002]

L'évolution entre le temps de gélification et la température est exponentielle comme le montre la Figure III-15. Plus la température augmente, plus la solution se gélifie rapidement.

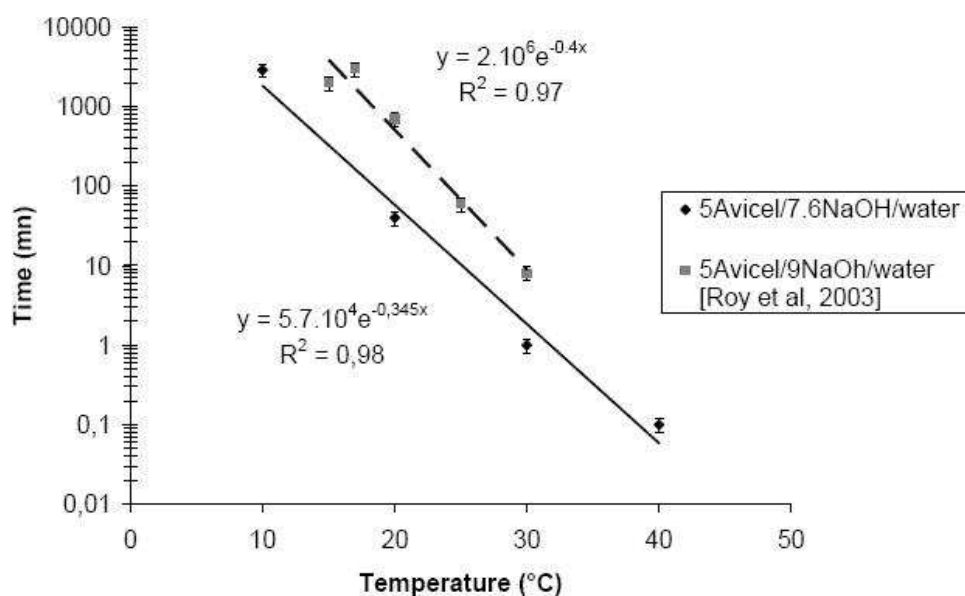


Figure III-15. Temps de gélification de cellulose5%/NaOH7,6% et cellulose5%/NaOH9% en fonction de la température[Gavillon 2007].

Nous avons voulu observer l'effet du phénomène de vieillissement du gel (augmentation du module élastique après le point de gel) sur la cinétique de régénération en variant le temps et la température. En se basant sur la Figure III-15, l'échantillon de solution de cellulose5%/NaOH8% a été

gélifié à une température donnée pendant un temps supérieur au temps de gélification. Ainsi les coefficients de diffusion de 4 conditions de gélification ont été déterminés. 2 gélifications douces (80°C pendant 15 mn et 50°C pendant 2 h) et 2 gélifications fortes (80°C pendant 90 mn et 50°C pendant 20 h) ont été utilisées pour l'étude de la cinétique de régénération. Les gels vieillis (gélification forte) présentent un module d'élasticité bien supérieur aux gels non vieillis (gélification douce). Les longs temps de chauffe couplés à une température élevée mènent à deux phénomènes : une légère perte de masse (synérèse due à la micro-séparation de phase et probablement dégradation de la cellulose) et augmentation des liens cellulose-cellulose. Ces deux phénomènes induisent une densification et sont dus à une baisse de la qualité thermodynamique du solvant avec la température [Gavillon 2007][Roy 2003][Egal2006].

Afin de comparer l'effet de la gélification sur la cinétique de régénération, le coefficient de diffusion d'une solution non gélifiée a aussi été déterminé. Le coagulant utilisé est de l'acide acétique en concentration 0,1 mol.L⁻¹, le volume est 100 mL et la température du bain est 22°C. Le Tableau III-2 présente les coefficients de diffusion obtenus pour les 5 modes de préparation de l'échantillon.

Température de gélification	Temps de gélification	D (10 ⁻¹⁰ m ² /s)
80°C	15 mn	3.2±0.3
80°C	90 mn	3.6±0.3
50°C	2 h	3.3±0.3
50°C	20 h	3.2±0.3
Échantillon non gélifié	-	1.1±0.1

Tableau III-2. Coefficient de diffusion du solvant de 4 échantillons de cellulose5%/NaOH8% gélifiés dans différentes conditions de temps et de température et régénérés dans un bain d'acide acétique(0,1 mol.L⁻¹, 100 mL). Comparaison avec un échantillon non gélifié.

Quelques soient les conditions de gélification, le coefficient de diffusion obtenu reste inchangé compte tenu de l'erreur commise. Ce résultat s'explique très probablement par le fait que la taille des molécules de NaOH reste très inférieure à la distance moyenne entre deux enchevêtrements de chaînes de cellulose, même lorsque les conditions de gélifications sont fortes. Les enchevêtrements sont donc trop distants entre eux pour pouvoir gêner le mouvement des molécules de NaOH. La cinétique de régénération de la cellulose dans un bain d'acide doit être décrite comme une approche de la théorie des membranes ou théorie du volume libre, qui n'est pas sensible à la structure du gel au niveau moléculaire [Amsden 1998].

En revanche, il est intéressant de noter que le coefficient de diffusion d'un échantillon non gélifié est 3 fois plus faible que celui d'un échantillon gélifié. Ceci peut être expliqué grâce à une micro-séparation de phase entre la cellulose et le solvant lors de la gélification. Les systèmes de cellulose/NaOH/eau sont composés de chaînes de cellulose liées à des molécules d'hydrates de soude et des hydrates de soude libres [Roy 2002][Egal 2006]. Lors de la gélification, il est très probable que les hydrates de soude libres soient concentrés dans les parties dépourvues de cellulose, c'est-à-dire entre les enchevêtrements. De ce fait, même si la concentration globale est la même entre une solution et un gel de cellulose/NaOH, la concentration locale en NaOH, entre les enchevêtrements d'un gel est beaucoup plus élevée (Figure III-16). La viscosité, du fait de l'absence de chaînes dans ces domaines est plus faible. Ces deux facteurs (concentration en NaOH localement

élevée et diminution locale de la viscosité) facilitent la diffusion. Ce résultat signifie que la régénération de la cellulose à partir de solution de cellulose/NaOH8% sera plus longue que celle à partir de gel de cellulose/NaOH8% pour la même concentration et la même géométrie.

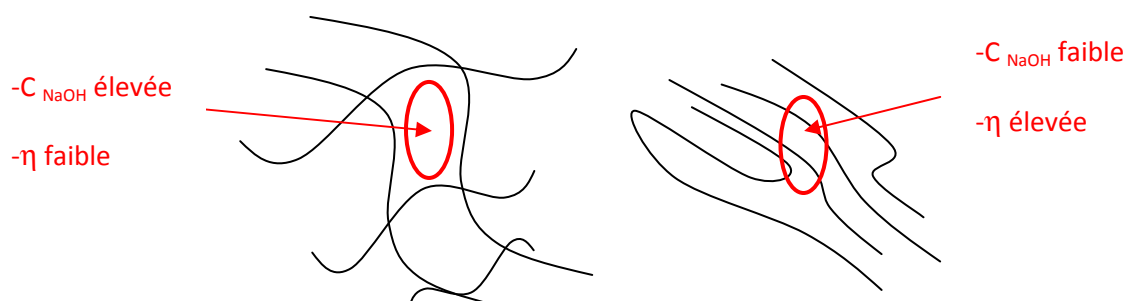


Figure III-16. Représentation schématique d'un gel (gauche) et d'une solution de cellulose/NaOH8%.

I.3.1.2 Influence de l'acidité du bain de régénération

Nous avons étudié l'influence de la concentration du coagulant acide acétique sur la cinétique de régénération. Puisque aucune condition de gélification n'a d'influence sur la cinétique de régénération, un seul mode de gélification : 80°C pendant 15 mn, a été choisi pour cette étude. De l'eau pure et 4 concentrations en acide acétique 0.1, 0.05, 0.01 et 5.10^{-3} mol.L⁻¹ ont été utilisées à 22°C. La Figure III-17 montre que le coefficient de diffusion ne dépend pas de la concentration en acide acétique. Ce résultat signifie que la régénération de la cellulose dans un bain d'eau ou d'acide à partir de gels de cellulose/NaOH de même taille et de même condition de température prendra le même temps.

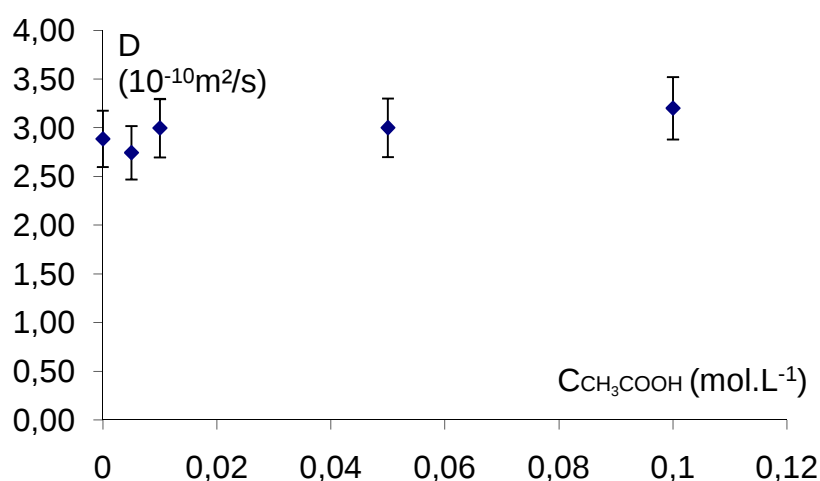


Figure III-17. Coefficient de diffusion de NaOH à partir de gels de cellulose5%/NaOH8% dans un bain de régénération de différentes concentrations en acide acétique.

II.3.1.3 Influence de la température du bain de régénération

L'augmentation de la température accélère l'agitation moléculaire décrite par le mouvement brownien et donc la diffusion. Ce phénomène a été mis en évidence pour la cinétique de régénération des gels de cellulose5%/NaOH8% dans l'eau et dans l'acide. La Figure III-18 représente la courbe de diffusion de gels de cellulose5%/NaOH8% dans des bains d'acide acétique à différentes températures.

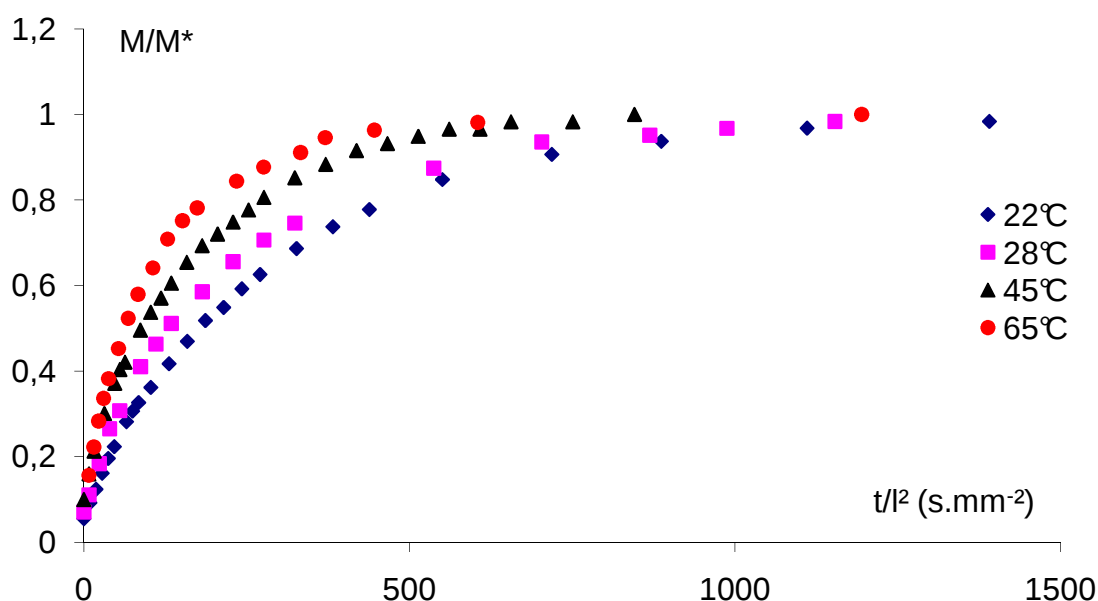


Figure III-18. Courbe de diffusion de gels de cellulose5%/NaOH8% dans des bains d'acide acétique (0,1mol.L⁻¹, 100 mL) pour différentes températures.

Les valeurs des coefficients de diffusion obtenus pour le coagulant acide et le coagulant eau sont données dans le Tableau III-3.

Acide acétique	Tbain (°C)	22	28	37	45	65
	$D(10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}) \pm 0,3$	3.2	3.6	4.3	5.5	7
eau	Tbain (°C)	23	28.4	45.4		
	$D(10^{-10} \text{ m}^2/\text{s}) \pm 0,3$	2.9	3.9	5		

Tableau III-3. Valeur des coefficients de diffusion de NaOH8% vers les bains acide acétique et eau pour différentes températures.

Le logarithme des coefficients de diffusion obtenus pour chaque température a été tracé en fonction de l'inverse de la température pour le coagulant acide acétique 0,1 mol.L⁻¹ et le coagulant eau (Figure III-19). L'obtention d'une courbe rectiligne dans les deux cas montre que le coefficient de diffusion est gouverné par la loi d'Arrhénius :

$$D = Ae^{\frac{-E_a}{RT}} \quad (33)$$

Où A est une constante, E_a l'énergie d'activation, R la constante des gaz parfaits et T la température.

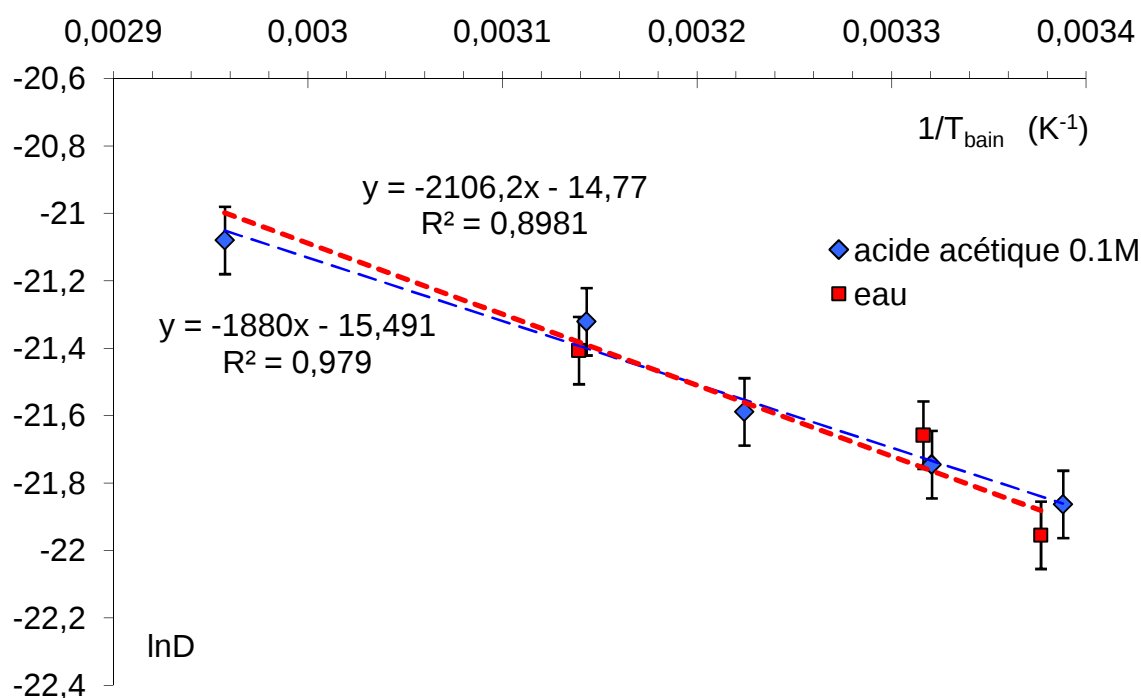


Figure III-19. Logarithme du coefficient de diffusion en fonction de l'inverse de la température pour le coagulant acide acétique (0,1mol.L⁻¹, 100 mL) et le coagulant eau (200 mL).

Les valeurs des coefficients de diffusion du coagulant acide acétique et eau sont très proches, ce qui confirme nos attentes (cf. § I.3.1.2). Les pentes, donc les énergies d'activation, ont des valeurs très voisines. Les valeurs des énergies d'activation sont les suivantes :

Pour l'acide acétique : $E_{\text{NaOH}8\% \rightarrow \text{ac. acétique} 0,1\text{M}}} = 16 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

Pour l'eau : $E_{\text{NaOH}8\% \rightarrow \text{eau}}} = 18 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

A titre de comparaison, Gavillon [Gavillon 2007] avait trouvé une énergie d'activation de 21 kJ.mol⁻¹ pour la régénération de la cellulose à partir de gels de cellulose 5%/NaOH 7.6% dans de l'eau et une énergie d'activation de 23 kJ.mol⁻¹ pour la régénération de la cellulose à partir de cellulose 3%/NMMO dans de l'eau.

II.3.2 Solvants liquides ioniques : EMIMAc et BMIMCl

La cinétique de régénération de la cellulose à partir de cellulose dissoute dans le solvant NaOH a déjà été déterminée par nos soins (cf. § II.3.1) et par Gavillon. Cependant, l'étude de la cinétique de régénération de cellulose à partir de cellulose dissoute dans les liquides ioniques n'a jamais été réalisée. Dans cette étude nous montrons l'influence de la concentration en cellulose et de la température du bain de régénération sur la cinétique de régénération. Le coagulant utilisé est de l'eau distillée.

II.3.2.1 Influence de la concentration

Les coefficients de diffusion des solvants EMIMAc et BMIMCl vers le bain de régénération (eau) sont représentés sur le Tableau III-4 en fonction de la concentration en cellulose.

Des dispositions spéciales ont été prises pour la détermination des coefficients de diffusion des solvants ($C_{\text{cellulose}}=0\%$) dans l'eau.

Pour le solvant EMIMAc : des filtres en fibre de verre ont été rajoutés sur les mailles du système décrit dans la section I.2.1.4 afin que le solvant ne fuie pas au travers des mailles avant l'immersion dans le bain.

Pour le solvant BMIMCl : le solvant a été fondu puis versé dans le système décrit dans la section I.2.1.4, de la même manière que les solutions de cellulose. Le système a ensuite été recristallisé à température ambiante avant d'être immergé dans le bain.

Bien que les résultats soient en accords avec nos attentes (la diffusion du solvant seul dans l'eau est plus rapide que la diffusion du solvant à partir d'une solution de cellulose), l'erreur obtenue est selon nous très importante du fait de la très grande hygroscopie des solvants et des difficultés de manipulation. Nous avons voulu vérifier par des estimations issues de données de la littérature à partir du coefficient d'auto-diffusion de l'ion EMIM⁺[Seki 2010][Liu 2010]. D'abord, connaissant la viscosité de EMIMAc (cf. Chap II) aux températures correspondantes (27°C [Seki 2010] et 30°C [Liu 2010]), la taille des molécules a été estimée par la relation de Stokes-Einstein :

$$D = \frac{K_B T}{6\pi\eta R} \quad (32)$$

Où K_B est la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité et R le rayon hydrodynamique de la molécule.

Puis, une fois la valeur de la taille (R) connue, le coefficient de EMIMAc dans l'eau a été calculé par la même relation avec la viscosité de l'eau pour les températures 27 et 30°C.

La diffusion de EMIMAc dans l'eau ($C=0\%$) a une valeur très proche de celle estimée par la littérature. Le coefficient de diffusion des solvants liquides ioniques EMIMAc et BMIMCl décroît avec la concentration en cellulose comme le montre le Tableau III-4. Ce comportement est attendu car plus la concentration en cellulose augmente, plus la cellulose régénérée sera dense et donc la structure sera plus compacte. Ceci engendre une gêne dans la mobilité des molécules de solvant au travers de la structure poreuse.

Il semblerait que la cinétique de régénération soit légèrement plus rapide avec le solvant EMIMAc qu'avec le solvant BMIMCl au dessus d'une certaine concentration en cellulose (environ 3%). Ce résultat est à prendre avec précaution compte tenu des erreurs expérimentales. Globalement, les valeurs des coefficients de diffusion sont approximativement identiques entre les deux solvants, à température ambiante.

Concentration cellulose (%)	0	0	1	2,5	3	5	10	15
$D_{EMIMAc \rightarrow eau}$ ($10^{-10} m^2/s$)	3,9	4 (1) 7 (2)	0,85		0,70	0,65	0,52	0,64
$D_{BMIMCl \rightarrow eau}$ ($10^{-10} m^2/s$)	2			0,80		0,60	0,40	

Tableau III-4. Coefficients de diffusion des solvants EMIMAc et BMIMCl à partir de solutions de cellulose/EMIMAc et de solutions de cellulose/BMIMCl, dans de l'eau en fonction de la concentration en cellulose, à une température de bain de 22°C. (1) déduit de [Liu 2010], (2) déduit de [Seki 2010].

II.3.2.2 Influence de la température

De la même manière que pour le solvant NaOH8%, le coefficient de diffusion augmente lorsque la température du bain de régénération augmente. Les valeurs du coefficient de diffusion en fonction de la température du bain sont répertoriées dans le Tableau III- 5.

Tbain (°C)	22	36	54	80
Solvant EMIMAc $D(10^{-10} m^2/s)$	0,7	1,5	2	2,7
Tbain (°C)	22	42		
Solvant BMIMCl $D(10^{-10} m^2/s)$	0,6	0,9		

Tableau III- 5. Valeurs des coefficients de diffusion des solvants EMIMAc et BMIMCl à partir de solutions cellulose5%/BMIMCl et cellulose5%/EMIMAc vers le bain de régénération (eau) pour différentes températures.

Le logarithme du coefficient de diffusion est tracé en fonction de l'inverse de la température (Figure III-20). Le fait que le coefficient de diffusion du solvant EMIMAc soit supérieur au coefficient de diffusion du solvant BMIMCl, évoqué dans le paragraphe précédent, semble se confirmer. L'énergie d'activation est calculée selon la loi d'Arrhénius à partir du coefficient directeur des courbes de tendances.

Pour le solvant BMIMCl , une approximation grossière donne $E_{BMIMCl \rightarrow eau} = 14 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$
 Pour le solvant EMIMAc $E_{EMIMAc \rightarrow eau} = 19 \pm 3 \text{ kJ.mol}^{-1}$

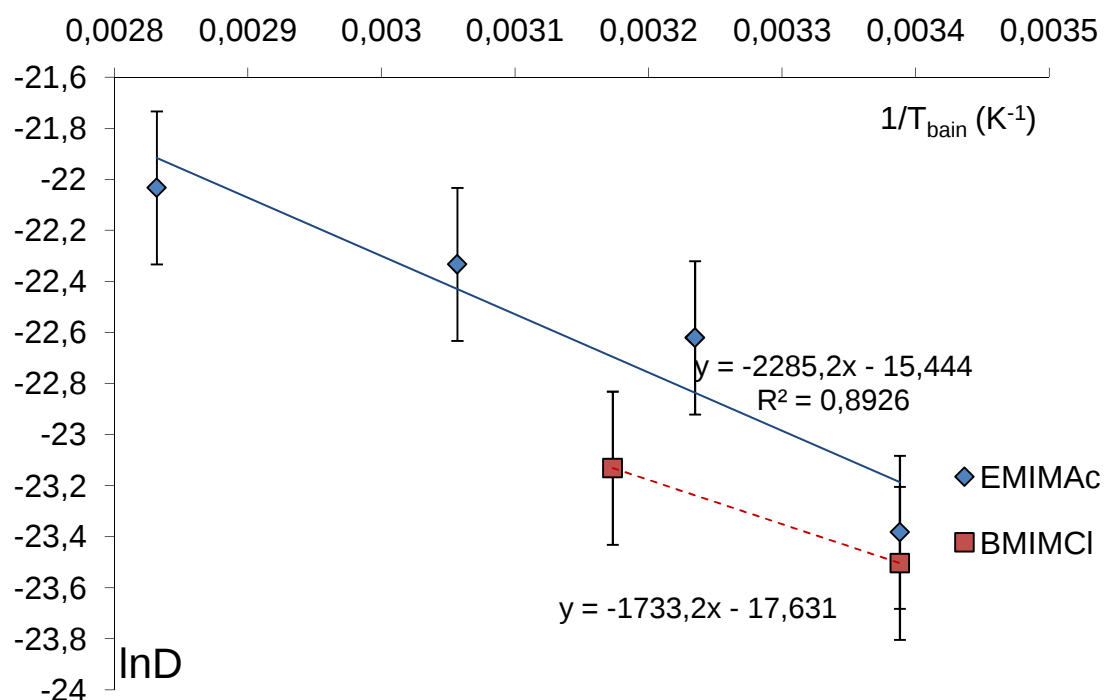


Figure III-20. Logarithmes des coefficients de diffusion des solvants EMIMAc et BMIMCl à partir de solutions de cellulose5%/EMIMAc et cellulose5%/BMIMCl vers le bain de régénération (eau, 100mL) en fonction de l'inverse de la température

II.3.3 Comparaison des solvants NaOH8% et liquides ioniques

Nous avons représenté les valeurs des coefficients de diffusion en fonction de la concentration en cellulose de NaOH 8% et des liquides ioniques EMIMAc et BMIMCl lors de la régénération de solution ou de gel de cellulose sur la Figure III-21. Le coagulant est de l'eau à la température 22°C.

La cinétique de régénération de la cellulose issue d'un gel de cellulose/NaOH8% est plus rapide que celle issue d'une solution de cellulose/EMIMAc ou d'une solution de cellulose/BMIMCl. Cette différence de cinétique de régénération entre les solvants s'explique par deux facteurs. Le premier est que les échantillons de cellulose/liquide ionique utilisés pour cette étude sont des solutions et non des gels. Nous avons vu que la cinétique de régénération est plus rapide pour un gel que pour une solution. Le second facteur provient de la différence de taille des molécules de solvant ainsi que de la différence de viscosité. La taille des molécules de solvant NaOH est bien inférieure à celle des liquides ioniques. De plus, la viscosité du solvant NaOH8%, du même ordre de grandeur que celle de l'eau ($\approx 10^{-3}$ Pa.s à 25 °C) est bien inférieure à la viscosité des liquides ioniques ($\approx 0,1$ Pa.s à 25°C pour EMIMAc, cf. § Chap II-Figure II-2). D'après la loi de Stokes-Einstein (équation 32), les molécules dont le mouvement brownien est causé par l'agitation thermique et sont apparentées à des sphères, il est évident que la diffusion du solvant NaOH soit plus rapide que celle des liquides ioniques.

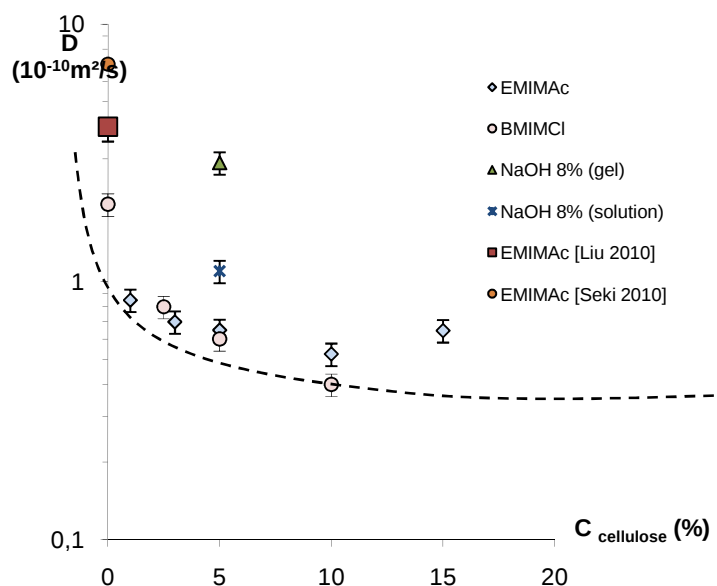


Figure III-21. Coefficients de diffusions des solvants EMIMAc, BMIMCl, NaOH8% vers le bain de régénération (eau) à partir de solution et de gels de cellulose, en fonction de la concentration en cellulose.

Conclusion

L'influence de plusieurs paramètres d'élaboration (nature du solvant, conditions de gélification, nature et acidité du coagulant, température du bain de régénération, concentration en cellulose) sur la cinétique de régénération de la cellulose à partir de différentes solutions de cellulose a été déterminée. La régénération est contrôlée par la diffusion du solvant vers le bain de régénération. Cette diffusion est bien décrite par l'approche de Fick et par son approximation selon Crank [Crank 1975]. Après une étude préliminaire sur l'évolution des dimensions de l'échantillon de cellulose pendant la régénération, nous en avons déduit que le paramètre pertinent pour l'approximation de la loi de diffusion est l'épaisseur moyenne entre le début et la fin de la régénération.

La cinétique de régénération est associée au coefficient de diffusion du solvant (NaOH8%, EMIMAc ou BMIMCl) vers le bain de régénération. Le coefficient de diffusion de NaOH8% lors de la régénération est indépendant de la concentration en acide acétique du bain (dans la gamme 0-0,1 mol.L⁻¹) et des conditions de gélification. Par contre la régénération est trois fois plus lente lorsque la cellulose est à l'état de solution par rapport à un état gélifié dû à la différence de viscosité locale du solvant. L'augmentation de la température du bain de régénération mène à l'augmentation du coefficient de diffusion qui obéit à la loi d'Arrhénius. La diffusion est plus rapide lorsque la cellulose est issue de solutions de cellulose/NaOH8% que de solutions de cellulose/EMIMAc ou BMIMCl. Ceci est dû à la différence de viscosité et à la différence de taille des molécules. Nous verrons dans le prochain chapitre l'influence de certains de ces paramètres sur la texture poreuse et la morphologie des aérocéluloses.

Références

[Amsden 1998] Amsden B; 1998; Solute diffusion within hydrogels. Mechanisms and models. *Macromolecules*; 31; 8382.

[Bagheri 2008] Bagheri M, Rodriguez H, Swatloski RP, Spear S, Daly DT, Rogers RD; 2008; Ionic liquid-based preparation of cellulose dendrimer films as solid supports for enzyme immobilization; *Biomacromolecules*; 9 (1); 381.

[Cao 2006] Cao Y, Tan H; 2006; Preparation and properties of microporous cellulose membranes from novel cellulose/aqueous sodium hydroxide solutions; *J. Appl. Polym. Sci.*; 102; 920.

[Chambon 1986] Chambon F, Winter H H; 1986; Analysis of linear viscoelasticity of a crosslinking polymer at the gel point; *Journal of Rheology*; 30; 367.

[Crank 1975] Crank J; 1975; *The mathematics of Diffusion*, 2nd edition; Clarendon Press; Oxford

[Egal 2006] Egal M; 2006; Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects; Thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris.

[Gavillon 2007] Gavillon R; 2007; Préparation et caractérisation de matériaux celluloseux ultraporeux; Thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris, Cemef, Sophia-Antipolis.

[Gavillon, Budtova 2007] Gavillon R, Budtova T; Kinetics of cellulose regeneration from cellulose-NaOH-water gels and comparison with cellulose-N-methylmorpholine-N-oxide-water solutions; 2007; *Biomacromolecules*; 8; 424.

[Hongo 1996] Hongo T, Yamane C, Saito M, Okajima K; 1996; Super-molecular structures controlling behavior of regenerated cellulose membranes; *Polymer Journal*; 28; 769.

[Isogai 1998] Isogai A, Atalla RH; 1998; Dissolution of cellulose in NaOH solutions; *Cellulose*; 5; 309.

[Kuo 2005] Kuo YN, Hong J; 2005; A new method for cellulose membrane fabrication and the determination of its characteristics; *J. Colloid Interface Sci.*; 285; 232

[Liu 2010] Liu H, Sale KL, Holmes BM, Simmons BA, Singh S; 2010; Understanding the Interactions of Cellulose with Ionic Liquids: A Molecular Dynamics Study; *J. Phys. Chem. B*; 114; 4293.

[Roy 2002] Roy C; 2002; Etudes de mélanges de cellulose dans des solutions aqueuses de soude; Thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris, Cemef, Sophia-Antipolis.

[Roy 2003] Roy C, Budtova T, Navard P; 2003; Rheological properties and gelation of aqueous cellulose-NaOH solutions; *Biomacromolecules*; 4; 259.

[Seki 2010] Seki S, Kobayashi T, Kobayashi Y, Takei K, Miyashiro H, Kikuko H, Tsuzuki S, Mitsugi T, Umebayashi Y; 2010; Effects of cation and anion on physical properties of room-temperature ionic liquids; *Journal of Molecular Liquids*; 152, 9.

[Winter 1985] Winter H H, Chambon F ; 1985 ; Stopping of crosslinking reaction in a PDMS polymer at the gel point; *Polymer Bulletin*; 13; 499.

[Yang 2007] Yang G, Miyamoto H, Yamane C, Okajima K ; 2007 ; Structure of regenerated cellulose films from cellulose/aqueous NaOH solution as a function of coagulation conditions ; *Polym. J*; 39; 34.

[Zhang 2001] Zhang L, Ruan D, Zhou J; 2001; Structure and properties of regenerated cellulose films prepared from cotton linters in NaOH/urea aqueous solutions; *Industrial and Engineering Chemistry Research*; 40; 5923.

[Zhao 2009] Zhao H, Jones CL, Baker GA, Xia S, Olubajo O, Person VN; 2009; Regenerating cellulose from ionic liquids for accelerated enzymatic hydrolysis; *Journal of biotechnology*; 139; 47.

CHAPITRE IV : Caractérisation des aérocelluloses et des aérocelluloses pyrolysés

INTRODUCTION	113
I.PARTIE EXPERIMENTALE	113
I.1 MATERIEL	113
I.2 METHODES	114
I.2.1 Préparation des échantillons	114
I.2.1.1 Cellulose régénérée	114
I.2.1.2 Séchage	115
I.2.1.3 Pyrolyse	117
I.2.2 Présentation des techniques de caractérisation	118
I.2.2.1 Porosimétrie mercure	118
I.2.2.2 Porosimétrie par adsorption de diazote	121
I.2.2.3 Microscope électronique à balayage	124
I.2.2.4 Essais de compression mécanique (uniaxiale)	124
II. CARACTERISATION DES AEROCELLULOSES	125
II.1 CARACTERISATION TEXTURALE	126
II.1.1 Influence des paramètres gouvernant la dissolution	126
II.1.1.1 Concentration initiale en cellulose	126
II.1.1.2 Nature du solvant	130
II.1.1.3 Influence de la concentration en lignine	132
II.1.2 Influence des paramètres gouvernant la gélification	135
II.1.3 Influence des paramètres gouvernant la régénération	137
II.1.3.1 Type de coagulant	138
II.1.3.2 Concentration en coagulant acide	139
II.1.3.3 Température du bain de régénération	141
II.1.4 Influence des paramètres gouvernant le séchage	142
II.2 PROPRIETES MECANQUES	145
II.2.1 Compression uniaxiale	146
II.2.1.1 Influence de la concentration initiale en cellulose	148
II.2.1.2 Influence de l'ajout de lignine	150
II.2.2 Compression isostatique par porosimétrie mercure	152
II.2.2.1 Comportement mécanique dans le domaine élastique	154
II.2.2.2 Comportement mécanique dans le domaine plastique	154
II.2.3 Comparaison des résultats	156
III. CARACTERISATION DES AEROCELLULOSES PYROLYSES	157
III.1 CARACTERISATION TEXTURALE	158
III.1.1 Influence des paramètres gouvernant la pyrolyse	158
III.1.1.1 Rampe de température	158
III.1.1.2 Température maximale de pyrolyse	159
III.1.1.3 Palier de température	160
III.1.2 Influence du solvant	161

III.1.3 Influence du coagulant.....	162
III.2 ASPECT MONOLITHIQUE.....	163
III.2.1 Facteur de forme	163
III.2.2 Coagulant.....	164
III.2.3 Conditions de pyrolyse	164
IV OPTIMISATION POUR APPLICATION MATERIAU D'ELECTRODES POUR PILES PRIMAIRES LI/SOCL₂	165
IV.1 ELABORATION DES AEROCELULUSES OPTIMISES POUR LA PYROLYSE.....	165
IV.2 CARACTERISATION DES AEROCELULUSES OPTIMISES ORGANIQUES ET PYROLYSES.....	167
IV.2.1 Caractérisation texturale.....	167
IV.2.2 Composition chimique	171
CONCLUSION	172
RÉFÉRENCES.....	172

Introduction

Après s'être intéressés en détail à la rhéologie des solutions de cellulose dans deux familles de solvants ainsi qu'à la cinétique de régénération de gels ou de solutions de cellulose, nous avons procédé à la production d'une large gamme d'aérogels. Les aérogels de cellulose (aérocellulose) ainsi que les aérogels de carbones issus de la pyrolyse des aérocelluloses ont été élaborés selon la procédure générale décrite dans le chapitre I. Chaque étape de l'élaboration (dissolution, gélification, régénération, séchage, pyrolyse) possède un nombre important de paramètres influençant plusieurs aspects du matériau final.

L'application principalement visée pour les aérogels de carbone est l'élaboration d'électrodes de carbone pour des piles primaires Li/SOCl₂. Le défi relève à la fois de la confection d'aérogels de carbone présentant une texture poreuse adéquate mais aussi, afin que le projet puisse être industriellement intéressant, il est nécessaire que ces aérogels de carbone soient monolithiques. Outre le défi environnemental de la production de matériaux dont l'élaboration est respectueuse de l'environnement, l'innovation relève aussi d'un défi économique qui réside dans le fait que les aérogels de carbone monolithiques seraient directement introduits dans la structure métallique de la pile. Ce nouveau moyen de production d'électrodes permettrait au constructeur d'éliminer des processus tels que le broyage des aérogels de carbone, le mélangeage avec un liant chimique ainsi que le remoulage. C'est pourquoi, nos efforts ont été concentrés à la fois sur l'obtention de matériaux dotés des principales caractéristiques texturales adéquates (taille des pores, volume poreux, surface spécifique ...) mais aussi sur l'aspect monolithique de l'aérogel de carbone final.

En vu des diverses applications qui peuvent découler de ce matériau, nous avons décidé de mettre en lumière l'influence ou non des paramètres les plus pertinents sur la texture et le comportement mécanique des aérocelluloses ainsi que sur la texture, les propriétés chimiques et l'aspect monolithique ou non dans le cas des aérogels de carbone.

Voici les grandes lignes de ce chapitre :

- Influence de paramètres d'élaboration sur la texture de l'aérocellulose
- Influence de paramètres d'élaboration sur les propriétés mécaniques de l'aérocellulose
- Influence de paramètres d'élaboration sur la texture de l'aérocellulose pyrolysé
- Influence de paramètres sur l'aspect monolithique de l'aérocellulose pyrolysé
- Choix d'optimisation

I.Partie expérimentale

I.1 Matériel

NaOH, EMIMAc, Acide acétique, cellulose sont les mêmes produits décrits dans les chapitres précédents.

La lignine utilisée est la lignine Organosolv, sous forme de poudre obtenue par le procédé Organocell [Lindner 1989][Lindner 1990]. Cette lignine nous a gentiment été fournie par le vTI-Institute for Wood Chemistry, Hambourg, Allemagne. La pulpe initiale vient de Norway Spruce. Le poids moléculaire est $M_w=7300\text{g.mol}^{-1}$ avec une polydispersité de 4,1 telle qu'elle a pu être déterminée par chromatographie par perméation de gel (GPC) en utilisant une calibration au polyéthylène glycol. La lignine est soluble dans les solutions aqueuses neutres et de fort pH.

Acide sulfurique, éthanol (pureté 96%) et acétone (pureté 98%) proviennent de VWR, les bouteilles de CO_2 proviennent de Air Liquide avec une pureté de 99,9%.

I.2 Méthodes

Nous présentons les différentes techniques et modes opératoires utilisés pour l'élaboration des aérocéluloses organiques et pyrolysés. Nous présentons également les techniques utilisées pour la caractérisation texturale (adsorption azote, porosimétrie mercure, microscope électronique à balayage) et la caractérisation du comportement mécanique (essais de compression uniaxiale, porosimétrie mercure).

I.2.1 Préparation des échantillons

I.2.1.1 Cellulose régénérée

Les solutions de cellulose/NaOH8% et de cellulose/EMIMAc sont élaborées suivant le protocole décrit dans le chapitre III. Les concentrations en cellulose sont 5 et 7% pour le système NaOH8% et 3, 5, 10, 15% pour le système EMIMAc. Les solutions de lignine/NaOH8% sont obtenues en mélangeant à l'aide d'un agitateur magnétique les quantités de lignine et de NaOH8% souhaitées. Pour accélérer la dissolution, le mélange est effectué sous chauffage à environ 50°C. Une fois la solution obtenue, elle est refroidie puis stockée entre 0 et 4°C.

Les mélanges de cellulose/lignine/NaOH8% sont élaborés par le versement de solutions de cellulose/NaOH8% et de lignine/NaOH8% en proportions calculées pour obtenir les concentrations de cellulose 4% et de lignine 3.3, 4.3, 6.4 et 8.6%. Le système est mélangé mécaniquement à -6°C pendant 2h à la vitesse de 1000 tours/min. Le mélange est ensuite stocké hermétiquement entre 0 et 4°C pour limiter la gélification.

Cellulose régénérée issue de cellulose/NaOH 8% et de cellulose/lignine/NaOH 8%

Les solutions sont versées dans des moules cylindriques de dimensions différentes selon l'objectif de leur préparation. Pour les études de caractérisation texturale, entre 10 mL et 50 mL de solution sont versés dans des flacons cylindriques de prélèvement en polypropylène de diamètre 3,2 cm. Pour les matériaux destinés à l'optimisation des aérogels de carbone monolithes, environ 250 mL de solution sont versés dans des éprouvettes graduées en verre de diamètre 3,5 cm.

Les contenants cylindriques sont ensuite fermés hermétiquement puis disposés dans une étuve à 65°C pendant 2h pour la gélification des mélanges cellulose/lignine/NaOH8%. Une fois les gels obtenus, ceux-ci sont démoulés dans le bain de régénération. Les bains de régénération sont changés une à deux fois par jour jusqu'à ce que le solvant soit à l'état de trace (cf. Chapitre III, Figure III-13). Un lavage à l'eau est effectué après régénération complète.

Cellulose régénérée issue de cellulose/EMIMAc

Les solutions de cellulose/EMIMAc ne permettent pas de gélification. Afin de palier à ce problème, nous avons confectionné des moules cylindriques par l'assemblage d'un tube de diamètre 1 cm et de longueur 1,5 cm reposant à la verticale sur une grille en acier inoxydable dont la maille caractéristique est de 50 μm . La solution est versée dans ce moule. La grande viscosité de la solution (cf. Chapitre II) l'empêche de fuir au travers des mailles. Une fois le moule rempli, une nouvelle grille est posée sur la surface libre du tube. Le système (grilles + tube + solution) est ensuite plongé dans le bain de régénération (eau). La diffusion entre le solvant et le coagulant s'effectue au travers des grilles, dans la direction de l'axe du cylindre.

I.2.1.2 Séchage

La méthode de séchage au CO_2 supercritique, introduite par Kistler [Kistler 1932] est couramment utilisée pour la confection des aérogels [Tan 2001][Fischer 2006]. Pour cela, il est nécessaire de remplacer l'eau par un liquide compatible avec le CO_2 . C'est pour cette raison que préalablement au séchage supercritique, une étape d'échange de solvant entre l'eau et l'acétone doit être effectuée. Les échantillons de cellulose régénérée sont plongés dans un bain d'acétone fermé hermétiquement. Ce bain est changé régulièrement jusqu'à ce que l'acétone remplace entièrement l'eau qui occupe les pores. Afin d'éliminer un maximum d'eau, des pièges à solvant sous forme granulaires sont disposés dans le bain. La viscosité du bain est contrôlée régulièrement jusqu'à l'obtention de la viscosité de l'acétone ($0,4 \cdot 10^{-3}$ Pa.s à 25 °C).

Les échantillons immergés dans l'acétone sont ensuite introduits dans un autoclave situé dans le laboratoire du CEP. Le schéma de la boucle de séchage est présenté sur la Figure IV-1. De l'acétone est versé dans le même autoclave jusqu'à recouvrement total des échantillons afin d'éviter l'évaporation de l'acétone contenu dans les échantillons. L'autoclave est solidement scellé et pressurisé jusqu'à 50 bars avec du CO_2 à l'état gazeux. La

température du système augmente du fait de la compression. L'excès d'acétone est purgé tout en maintenant la pression et la température constante (37°C). Quand l'excès d'acétone a été entièrement évacué de l'autoclave, le système est mis sous pression jusqu'à 80 bars tout en maintenant la température constante. Dans ces conditions, le CO₂ passe de l'état gazeux à l'état supercritique (Figure IV-2) et solubilise l'acétone interstitielle. Une fois l'équilibre thermodynamique atteint, la phase liquide est échangée avec le CO₂ supercritique à travers un lavage dynamique. Ce lavage admet un débit de CO₂ supercritique de 5,5 kg/h pendant 5 heures afin d'être sûr que la quasi-totalité du liquide interstitiel ait diffusé vers l'extérieur de l'échantillon. Une valve en sortie d'autoclave s'ouvre automatiquement afin que la pression à l'intérieur de l'autoclave soit conservée à une valeur de 80 bars, la température étant maintenue à 37°C. Dans ces conditions, le mélange acétone/CO₂ est monophasique ce qui permet d'éviter l'apparition de tension de surface [Fischer 2006]. Une fois le lavage dynamique terminé, le système est lentement dépressurisé (4 bars/h à 37°C) afin d'éviter la condensation du CO₂ et le phénomène de fissure lié à la faible perméabilité des échantillons. Une fois la pression atmosphérique atteinte, le système est refroidi puis l'autoclave est ouvert.

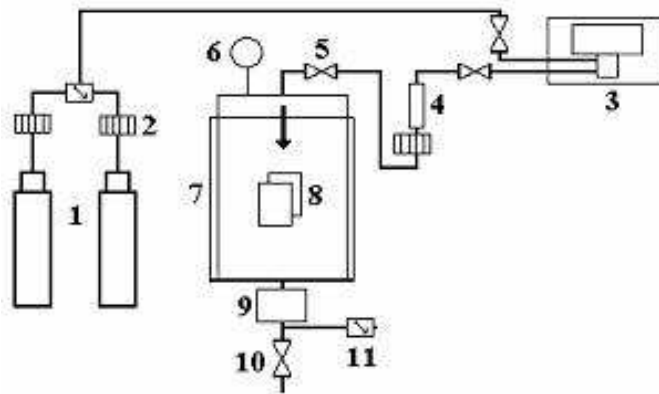


Figure IV-1. Représentation schématique de la boucle de séchage du CEP. (1) Bouteilles d'approvisionnement en CO₂, (2) thermocouples, (3) Surpresseur + bain thermostaté, (4) Capacité tampon, (5) Vanne d'alimentation, (6) manomètre, (7) Autoclave 1L, (8) Echantillons, (9) Vanne autorégulation, (10) ligne de purge, (11) réducteur de pression. Photo CEP issue de [Gavillon 2007]

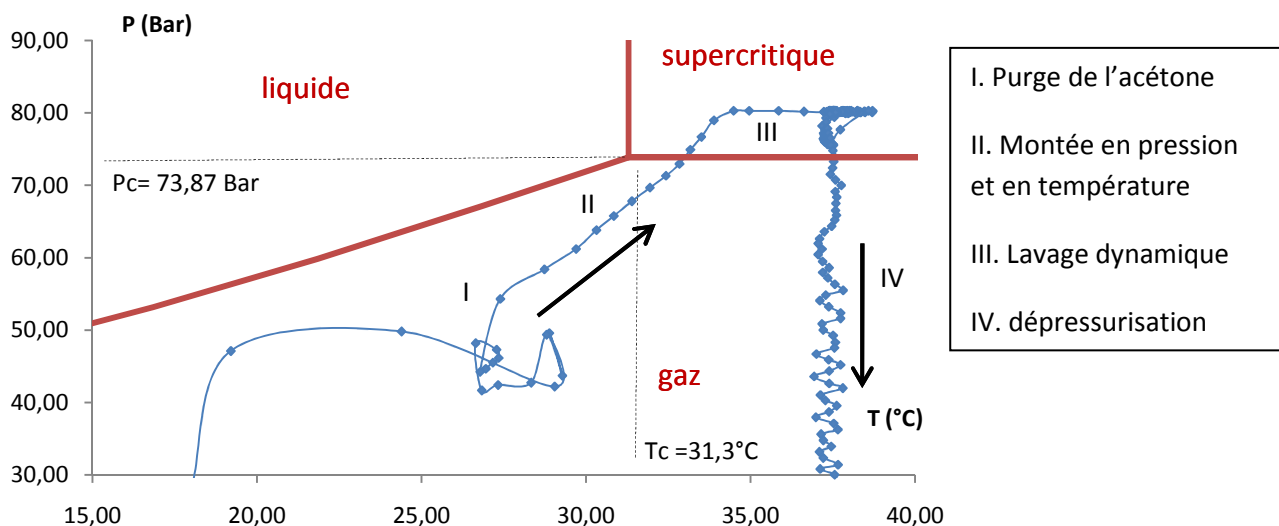


Figure IV-2. Pression et température de l'autoclave lors d'un séchage au CO_2 supercritique de cellulose régénérée. Superposition avec le diagramme de phase du CO_2 .

I.2.1.3 Pyrolyse

La pyrolyse des échantillons a été réalisée au CEP. Les échantillons présentés pour la caractérisation ont été pyrolysés dans un four à chambre. Celui-ci, présentant des signes de faiblesse de performance et n'atteignant plus les températures désirées, il a été remplacé au cours de la thèse par un four tubulaire. Les échantillons pyrolysés dans le four tubulaire sont uniquement les échantillons de carbone optimisés.

Nous gardons la plus grande vigilance quant à l'utilisation de deux fours distincts : l'un est plus récent que l'autre, le mode de mise en atmosphère inerte (sous azote) est différent, les volumes et les températures diffèrent selon le four utilisé. C'est la raison pour laquelle, nous ne faisons aucune comparaison d'échantillons pyrolysés dans des fours différents. Voici le protocole expérimental utilisé pour chacun.

Four à chambre

Les échantillons d'aérocélulose sont disposés à l'intérieur d'une coupelle. Celle-ci est insérée dans la chambre du four et posée sur un lit de sable (Figure IV-3). Une coupole en porcelaine est disposée par-dessus la coupelle confinant les échantillons. Auparavant, un thermocouple ainsi qu'un tube en verre sont insérés dans le système. Le thermocouple, lié à un système d'acquisition témoigne de la température réelle des échantillons. Le tube en verre est la voie d'entrée du gaz inerte, le diazote, afin d'éviter toute combustion. Le four est relié à un système électronique de programmation de la température.

Une fois le système mis en place, le four est verrouillé. Le programme de température désiré est lancé et le diazote est envoyé dans le milieu environnant des échantillons. La mesure de la masse d'un témoin avant et après la pyrolyse permet de s'assurer qu'il n'y ait pas eu combustion.

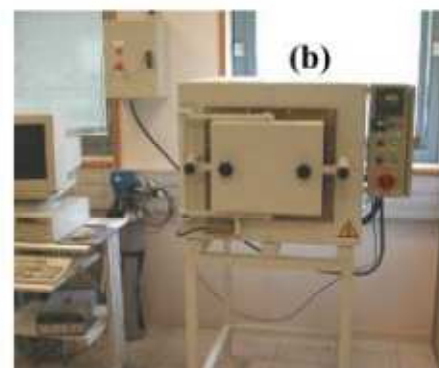
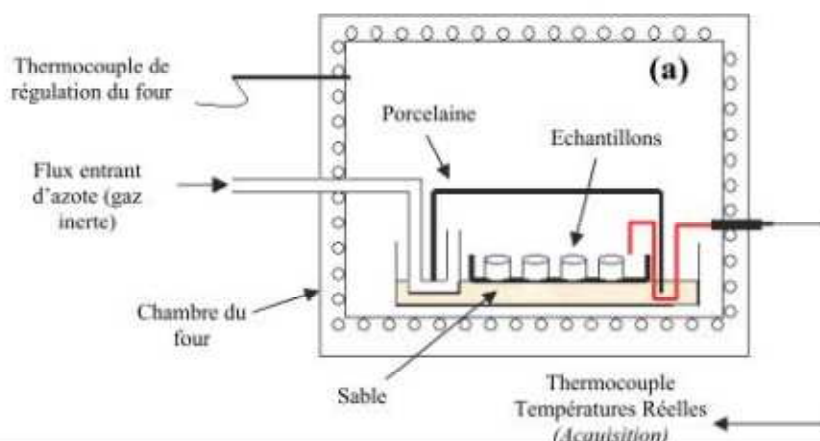


Figure IV-3. Représentation schématique (a) et photo (b) du four à chambre utilisé pour la pyrolyse. Photo issue de [Fischer 2006]

Four tubulaire

L'échantillon qui repose sur une nacelle est inséré dans le compartiment cylindrique du four (Figure IV-4). Le système est fermé hermétiquement. Un thermocouple est relié au système de contrôle de la température. L'autre, plus proche des échantillons, sert de témoin de la température réelle. Un flux d'azote est envoyé dans toute la cavité du four et ressort par l'autre extrémité. Un témoin est inséré dans le four afin de s'assurer par le contrôle de sa masse qu'il n'y ait pas combustion. L'écart entre la température imposée et la température réelle est inférieur à 5°C alors que dans le cas du four à chambre, cet écart atteint 30°C. Le four tubulaire est donc plus précis.

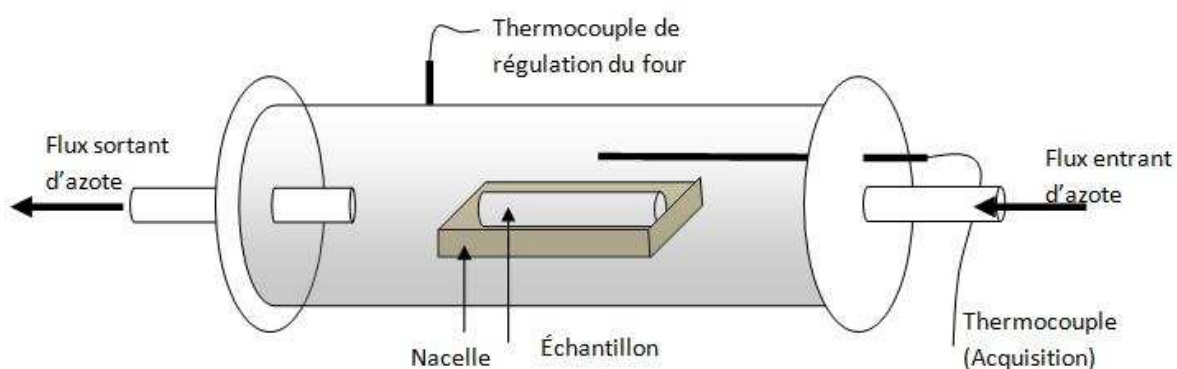


Figure IV-4. Représentation schématique du four tubulaire utilisé pour la pyrolyse.

I.2.2 Présentation des techniques de caractérisation

I.2.2.1 Porosimétrie mercure

Les caractérisations par porosimétrie mercure ont été réalisées chez SAFT sur un appareil de type « Autopore IV » de Micromeritics dont la gamme de pression est 0-30000 PSI.

La porosimétrie mercure est habituellement utilisée pour la détermination des propriétés texturales d'un matériau poreux. Le principe général de cette technique repose sur la non-

mouillabilité du mercure avec la plupart des matériaux. Contrairement à un liquide mouillant, la tension superficielle du mercure avec l'air étant extrêmement élevée (436 mN.m⁻¹, à 20°C), celui-ci ne peut pénétrer grâce aux forces de capillarités au sein des pores du matériau. Une pression externe doit être exercée pour que le mercure pénètre le poreux. Cette pression est inversement proportionnelle à la taille des pores. La loi énoncée par Washburn [Washburn 1921] montre que lorsque l'équilibre est atteint, la pression exercée est liée à une taille de pore caractéristique (équation 1). Il est donc possible, à partir des données de volume de mercure injecté en fonction de la pression, d'en déduire une distribution de taille des pores.

$$P_{Hg} = - \frac{2 \gamma \cos \theta}{r_p} \quad (1)$$

Où : P_{Hg} est la pression de mercure appliquée

γ est la tension de surface du mercure

θ est l'angle de contact entre le mercure et le matériau constituant la paroi des pores

r_p est le rayon caractéristique du pore.

Cette équation peut s'appliquer uniquement sous la condition que le matériau soit suffisamment résistant pour supporter les pressions infligées. Nous verrons dans le cas contraire (compression du matériau) comment extraire des informations liées aux propriétés mécaniques.

Un volume parfaitement calibré de mercure est introduit dans un pénétromètre contenant un échantillon de solide poreux, dans lequel le vide a été réalisé au préalable (Figure IV-5). Le pénétromètre est relié à un capteur de pression. Une succession de pression est appliquée dans le pénétromètre. A l'équilibre, le déplacement du niveau de mercure au sein de la colonne indique le volume de mercure absorbé par l'échantillon. Ce volume, rapporté à la masse de l'échantillon, v_{Hg} est relevé lorsque l'équilibre est atteint pour chaque pression appliquée.

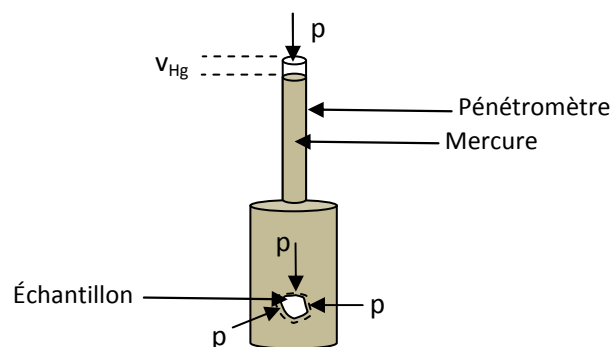


Figure IV-5. Schémas du dispositif de porosimétrie par intrusion de mercure.

Il est d'usage de transformer la courbe « volume de mercure injecté en fonction de la pression » par une distribution de taille des pores grâce au changement de variables pression/taille caractéristique de pores basé sur la théorie de Washburn (équation 1). Cette méthode est réalisable uniquement si le matériau ne subit aucune contraction volumique sous l'effort des contraintes exercées par la pression du mercure injecté. Dans le cas contraire, commun à un grand nombre d'aérogels, l'interprétation des résultats est beaucoup plus délicate.

La détermination d'une distribution de taille de pores des aérogels ayant subis une contraction volumique lors d'une porosimétrie mercure fait débat au sein de la communauté scientifique. Du fait de la non-pénétration du mercure dans les pores, «la détermination de la distribution de la taille des pores par la simple loi énoncée par Washburn est fausse», s'accorde à dire la communauté scientifique à l'unanimité. Cette méthode était pourtant acceptée dans la littérature avant les années 90, comme le soulignent Duffours et al [Duffours 1995]. En 1995, Majling et al [Majling 1995] proposent d'utiliser la porosimétrie mercure comme moyen de déterminer les propriétés mécaniques des aérogels. Dans le même temps, Scherer et al [Scherer 1995] vont plus loin : l'utilisation de la porosimétrie mercure selon eux sert uniquement à déterminer les caractéristiques mécaniques sous contrainte isostatique de ces matériaux. Leurs travaux montrent que le module de compressibilité K et le module d'Young E évoluent selon une loi puissance en fonction de la densité de l'aérogel : $E \text{ et } K \propto \rho^m$. En aucun cas, selon Scherer, il est possible d'établir une distribution de taille des pores. Pourtant, se basant sur les travaux de Scherer et sur ses propres travaux, Pirard et al [Pirard 1995] donnent un sens physique au coefficient m et proposent une méthode permettant d'établir une distribution de taille des pores [Pirard 1997]. Cette méthode fait appel à l'utilisation d'une technique de caractérisation supplémentaire : l'adsorption d'azote ou le MEB. Ces travaux seront suivis de nombreuses publications [Pirard 1999][Pirard 2003][Fischer 2006]. L'interprétation de la porosimétrie non intrusive dans le cas des aérogels peut donc être analysée de deux points de vue différents : une approche purement mécanique ainsi qu'une approche texturale. Par soucis de complémentarité, nous aborderons le sujet selon ces deux approches dans deux parties distinctes.

Dans le cas de nos aérogels de carbone, aucune déformation n'a été constatée et une quantité non négligeable de mercure reste piégée dans l'échantillon après la mesure, ce qui indique uniquement une intrusion de mercure. L'équation de Washburn peut être utilisée pour la détermination de la distribution de la taille des pores. Nous présentons dans la section III.1 l'influence des différents paramètres d'élaboration sur la distribution de taille des pores déterminée selon cette méthode.

Dans le cas de nos aérogels organiques, l'échantillon se contracte et la différence de masse de l'échantillon avant et après la mesure est extrêmement faible. Cette différence non significative de la présence de mercure est attribuée aux imprécisions de mesures. La limite de l'utilisation de l'équation de Washburn est atteinte.

Nous présentons dans ce chapitre, les résultats de porosimétrie mercure pour évaluer :

- l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés mécaniques des aérocelluloses selon les travaux de Scherer et al. (cf. §II.2.2)
- l'influence des paramètres d'élaboration sur les propriétés texturales des aérocelluloses selon les travaux de Pirard et al. L'approche de Pirard suggère que la taille des pores les plus larges après une compression à une pression P est donnée par :

$$D = \frac{k_f}{P^{0,25}} \quad (2)$$

où D est la taille caractéristique des pores (en nm) et k_f une constante, dite « constante de flambement » (en nm.Pa^{0,25}) qui dépend des propriétés mécaniques de la paroi des pores.

La méthode de Pirard nécessite donc l'obtention de la constante de flambement. La détermination de cette constante nécessitant une étude expérimentale relativement lourde, elle a été choisie de manière arbitraire. Nous présentons des distributions de taille de pores **uniquement à titre de comparaison** afin d'observer l'influence ou non de l'ajout de lignine dans l'élaboration (cf. §II.1.1.3). **Les unités de distribution de tailles des pores ne reflètent pas la réalité et sont arbitraires. Nous invitons le lecteur à rester vigilant sur ce point.**

I.2.2.2 Porosimétrie par adsorption de diazote

Les essais de porosimétrie par adsorption de diazote ont été réalisés chez SAFT sur un appareil de type « Belsorp Mini II » de Bel Japan.

La technique de caractérisation par adsorption d'azote est basée sur les théories de l'adsorption d'un gaz par un solide. L'intérêt de cette technique réside en la caractérisation de la texture de matériaux poreux ou de matériaux finement divisés présentant une grande surface spécifique. Les pores des matériaux poreux sont classés par l'IUPAC en trois catégories suivant leur taille :

- les micropores : leur diamètre est inférieur à 2 nm
- les mésopores : leur diamètre est compris entre 2 et 50 nm
- les macropores : leur diamètre est supérieur à 50 nm

Phénomène d'adsorption

L'adsorption représente le phénomène induit lorsqu'un fluide est en contact avec un solide. Le fluide est retenu à la surface du solide avec lequel il a été mis en contact. Le solide est communément appelé « adsorbant » tandis que le fluide est appelé « adsorbable ». On parle de désorption lorsque l'adsorbable est libéré de l'adsorbant. Il existe deux types d'adsorption : l'adsorption chimique et l'adsorption physique.

- Dans le cas de l'adsorption chimique, l'adsorbable est retenu à la surface par des échanges d'électrons semblables à des liaisons chimiques, ce qui a pour conséquence une modification des propriétés de surface du matériau ne permettant qu'une adsorption monomoléculaire et difficilement réversible.

- Dans le cas de l'adsorption physique, ce sont des liaisons faibles de type force de Van der Waals qui sont à l'origine du phénomène, analogues aux forces impliquées lors d'une liquéfaction. Ce phénomène est donc réversible et est utilisé pour la caractérisation de la

texture des matériaux divisés. L'adsorbable le plus couramment utilisé est le diazote à la température normale de liquéfaction (77K).

La quantité de gaz retenue dépend de trois paramètres : l'étendue de l'interface, la pression du gaz et la température. On appelle « isotherme d'adsorption », l'ensemble des états d'équilibres qui à température ambiante, correspondent à des pressions comprises entre 0 et la pression de vapeur saturante du gaz, notée p_0 par la suite. L'isotherme d'adsorption est représentée graphiquement par la quantité de gaz adsorbé (n_{ads}), divisée par la masse d'adsorbant en fonction de la pression relative (pression appliquée divisée par p_0). Elle donne des informations précieuses sur la texture poreuse de l'échantillon dans le domaine des micro et des mésopores.

Les molécules de diazote s'adsorbent sur la surface du substrat dans un ordre bien défini. La Figure IV-6 représente une isotherme d'adsorption illustrée par les différentes étapes d'adsorption en fonction de l'allure de la courbe. Aux pressions relatives d'équilibre les plus basses, les sites privilégiés d'adsorptions sont les sites présentant l'énergie d'interaction la plus grande soit les pores les plus petits (micropores) ou les angles (domaine A). Vient ensuite le remplissage monomoléculaire de la surface (domaine B) : statistiquement, toute la surface du solide est remplie d'une couche monomoléculaire. Lorsque la pression augmente, le remplissage multimoléculaire a lieu (domaine C) et enfin, lorsque la pression atteint la pression de vapeur saturante intervient la condensation capillaire des molécules de l'adsorbable, les pores sont remplis de l'adsorbable en phase liquide (domaine D).

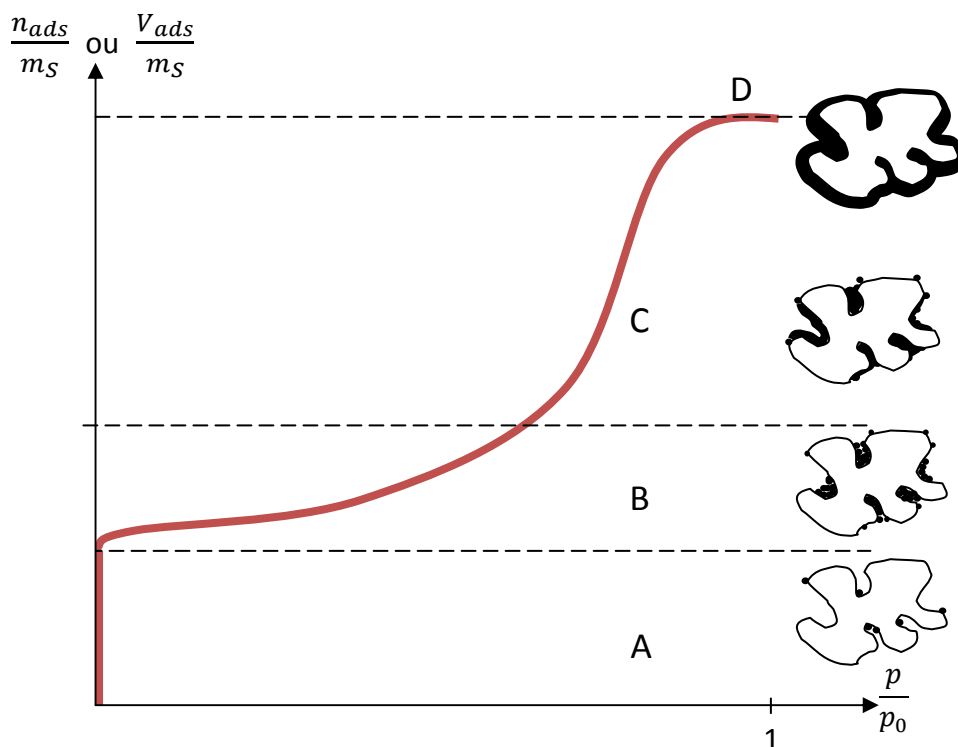


Figure IV-6. Schéma d'une isotherme d'adsorption d'un matériau poreux. Inspiré de [Rouquerol 2003]

A ce jour, la littérature recense 6 familles d'isothermes représentées sur la Figure IV-7

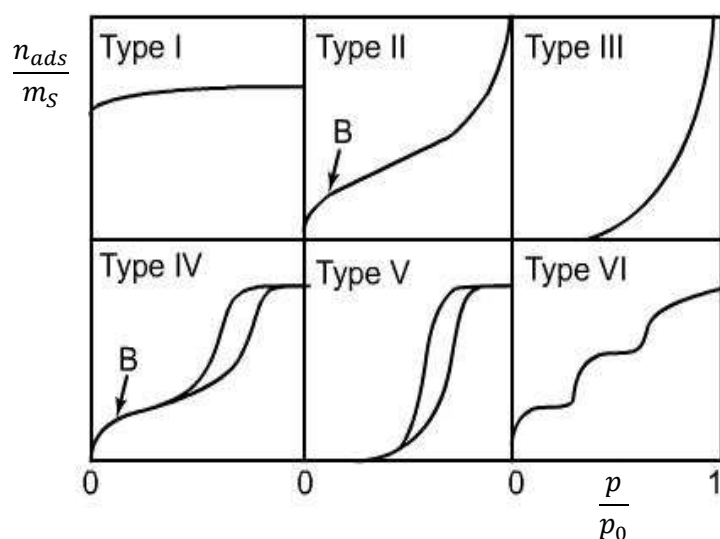


Figure IV-7. Classification des isothermes d'adsorption/désorption. Inspiré de [Rouquerol 2003].

Le type I est caractérisé par la présence d'un palier horizontal. Ce palier témoigne de la saturation de l'adsorbant à des faibles pressions, l'échantillon présente donc uniquement des micropores. La largeur de ces micropores est d'autant plus faible que la pression relative pour laquelle ils se remplissent est basse.

Les isothermes d'adsorption de type II sont caractéristiques des matériaux macroporeux ou non-poreux. L'augmentation progressive de la quantité d'adsorbable en fonction de la pression relative traduit une augmentation progressive de l'épaisseur de la couche adsorbée. On parle de couche multimoléculaire. Le point B montre le début du changement de concavité caractéristique de la fin de l'adsorption monomoléculaire.

Les isothermes d'adsorption de type IV ont la même allure que les isothermes d'adsorption de type II pour les basses pressions. Pour les pressions proches de la pression de vapeur saturante, l'isotherme présente un palier plus ou moins grand, caractéristique de la liquéfaction du gaz causée par la condensation capillaire des mésopores. La désorption n'est pas réversible d'où la présence d'une hystérèse.

Les isothermes de type III et V diffèrent des isothermes de type II et IV aux basses pressions. Le changement de courbures aux pressions les plus faibles indique de faibles interactions entre l'adsorbant et l'adsorbable, par exemple entre une surface hydrophobe et l'eau.

L'isotherme de type VI est beaucoup plus rare, elle a été observée sur des surfaces énergétiquement homogènes sur lesquelles les couches se forment les unes après les autres.

Nous venons de présenter les isothermes référencés par l'IUPAC. Cependant, les isothermes observées expérimentalement sont bien plus diverses et sont généralement des isothermes composites. La Figure IV-6 en est un bon exemple : c'est une isotherme composite de type II et IV. L'isotherme d'adsorption nous informe d'une part grâce à son type, de la présence et de la nature de la porosité. D'autre part, elle permet d'évaluer la proportion de micropores ou de mésopores selon l'importance de chaque domaine de la Figure IV-6. Par exemple, plus

la valeur du plateau délimitant les domaines A et B est grande, plus l'échantillon présentera une microporosité élevée.

Les propriétés texturales présentées dans ce chapitre ont été déterminées par SAFT. Sont reportées les caractéristiques suivantes, dont la méthode de détermination est expliquée dans la référence [Rouquerol 2003]:

A partir des mesures de porosimétrie mercure

- la densité
- le volume des pores dont la taille est supérieure à 6nm, $V_{\text{pores}} > 6 \text{ nm} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
- la taille moyenne des pores quand le mercure pénètre l'échantillon, $D_{\text{moyen}} (\text{nm})$

A partir des mesures d'adsorption azote

- l'aire spécifique selon la théorie BET, aire spécifique totale $a_{\text{BET}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$
- l'aire spécifique selon la théorie BJH, correspondant aux mésopores $a_{\text{BJH}} (\text{m}^2.\text{g}^{-1})$
- le volume des mésopores par l'exploitation BJH $V_{\text{BJH}} (\text{cm}^3.\text{g}^{-1})$
- la taille des mésopores correspondant au pic de répartition $D_{\text{moyen}} (\text{nm})$
- le rapport du volume des mésopores (V_{BJH}) et du volume obtenu par porosimétrie mercure (V_{pores})

I.2.2.3 Microscope électronique à balayage

Les observations au microscope électronique à balayage (MEB) ont été réalisées avec un appareil PHILIPS XL 30 ESEM permettant de travailler en mode haut vide ainsi qu'en atmosphère et en pression contrôlée. Les échantillons séchés par voie supercritique ont été recouverts d'or avant observation. Le mode pression contrôlé a été utilisé pour les autres échantillons (cryodessiccation).

I.2.2.4 Essais de compression mécanique (uniaxiale)

Les essais de compression mécaniques ont été réalisés sur une machine universelle de traction-compression « Instron » electro-mécanique à vis, type 1120, de capacité maximale 1000 daN, de vitesse maximale 1000 mm/mn. Le capteur de force utilisé est 500 daN.

Les essais de compression uniaxiale visent à déterminer des propriétés telles que le module de Young, la contrainte de déformation plastique, l'énergie d'absorption. Cette technique s'appuie sur la compression d'un matériau ayant une géométrie bien définie (cylindrique dans notre cas). La machine de compression est dotée d'un capteur de force et d'un capteur de déplacement. Le déplacement est programmé à une certaine vitesse de déplacement. La force résistante du matériau qui subit la compression est relevée en fonction du déplacement. Les données brutes « force-déplacement » sont transformées en données « contrainte-déformation » afin que les résultats soient intrinsèques au matériau, c'est-à-dire qu'ils ne dépendent pas de la géométrie de l'échantillon. La contrainte exercée par la cellule sur le matériau est définie par :

$$\sigma = \frac{F}{S} \quad (3)$$

Où F est la force exercée par la cellule de compression sur l'échantillon et S est la surface de contact entre la cellule et l'échantillon.

La déformation ε lors d'un essai de compression uniaxiale est définie selon:

$$\varepsilon = 1 - \frac{l}{l_0} \quad (4)$$

Où l est la longueur de l'échantillon au cours de la compression et l_0 est la longueur initiale. Les propriétés mécaniques sont déterminées à partir de la courbe contrainte-déformation. Les méthodes d'analyses seront présentées dans la section II.2.1

Choix de la vitesse de compression

La vitesse de déformation $\dot{\varepsilon}$ est la dérivée de la déformation par rapport au temps, soit:

$$\dot{\varepsilon} = -\frac{1}{l_0} \frac{dl}{dt} \quad (5)$$

$\dot{\varepsilon}$ s'exprime en s^{-1} . $\frac{dl}{dt}$ est la vitesse de compression de l'échantillon (en $mm.s^{-1}$).

Nous avons décidé de comparer nos résultats avec ceux de R. Gavillon [Gavillon 2007] qui a étudié les propriétés mécaniques des aérocelluloses issus du solvant NaOH 8%. Les aérocelluloses sélectionnés pour la compression uniaxiale sont ceux qui présentent une forme cylindrique la plus régulière. Les dimensions des cylindres sont différentes selon la nature du solvant du fait du volume de solution restreint pour les aérocelluloses issus du solvant EMIMAc. Tous les échantillons présentent le même rapport longueur/diamètre = 3/2. Les aérocelluloses issus du solvant EMIMAc ont un diamètre d'environ 8 mm et une longueur d'environ 1,2 cm. Ceux provenant du solvant NaOH 8% ont un diamètre de 2 cm et une longueur de 3 cm, dimensions identiques aux échantillons de R.Gavillon. L'un des résultats publiés dans ses travaux montre que les propriétés mécaniques des aérocelluloses sont sensibles à la vitesse de déformation, ce que nous avons vérifié. C'est pourquoi, nous avons adapté la vitesse de compression, $-\frac{dl}{dt}$ (l étant la longueur du cylindre) aux dimensions de nos aérocelluloses pour ceux issus du solvant EMIMAc. La vitesse de compression utilisée par R. Gavillon est $-\frac{dl}{dt} = 0,1 \text{ mm.s}^{-1}$, soit, d'après les dimensions de ses échantillons, une vitesse de déformation de $\dot{\varepsilon} = 0,0033 \text{ s}^{-1}$. Pour conserver cette valeur, nous avons comprimé nos échantillons issus de cellulose/EMIMAc à une vitesse de $0,04 \text{ mm.s}^{-1}$.

II. Caractérisation des aérocelluloses

Dans cette partie, nous nous intéressons aux propriétés physiques des aérogels organiques. Nous passons en revue chaque paramètre d'élaboration dans le but de mettre en évidence son influence sur les propriétés de texture et de tenue mécanique du matériau final. Une gamme très large de paramètres est consacrée à la détermination des propriétés de texture mis en évidence par la porosimétrie mercure, l'adsorption d'azote et la microscopie électronique à balayage. Une gamme plus restreinte des paramètres (concentration en cellulose, ajout de lignine) est consacrée à la détermination des propriétés mécaniques. Ces propriétés mécaniques sont déterminées par deux

techniques : essais de traction uniaxiale et porosimétrie mercure. Une comparaison sera faite entre les données des deux techniques.

II.1 Caractérisation texturale

Nous présentons dans l'ordre de la chaîne d'élaboration l'influence des différents paramètres regroupés par étape : la dissolution, la gélification, la régénération, le séchage. Etant donné le nombre important de paramètres étudiés, l'identification de l'influence d'un seul paramètre a été réalisée par croisement des données. Pour chaque paramètre étudié, un Tableau IV-récapitule l'ensemble des paramètres d'élaboration. Ce mode de présentation entraîne des répétitions. Cependant, il a l'avantage de ne pas perdre le lecteur en l'obligeant à se conférer à un Tableau IV-général.

II.1.1 Influence des paramètres gouvernant la dissolution

La première étape de l'élaboration de l'aérocellulose est la dissolution. Les paramètres pertinents regroupés dans cette étape sont :

La concentration initiale en cellulose : il paraît évident que le réseau poreux va se densifier lorsque la concentration initiale en cellulose augmente.

Le type de solvant

La présence de lignine : Nous avons décidé d'incorporer dans nos aérocelluloses un autre biopolymère constituant des parois végétales : la lignine. Le rôle de la lignine à l'état naturel est le renfort mécanique des fibres végétales [Chesson 1993]. La lignine Organosolv est soluble dans le solvant NaOH 8%. L'ajout de lignine dans nos matériaux avait pour objectif de savoir si les deux polymères séparés de leurs espaces naturels et traités peuvent de nouveau interagir et former un réseau interpénétré. Nous verrons comment la concentration initiale en lignine change la texture finale.

II.1.1.1 Concentration initiale en cellulose

Le Tableau IV-1 décrit les modes de préparations choisis pour mettre en évidence l'influence de la concentration initiale en cellulose. Le Tableau IV-2 présente les propriétés texturales.

	DISSOLUTION			GELIFICATION		REGENERATION		SECHAGE
échantillon	C cellulose (%massique)	type de solvant	C lignine (%massique)	temps de gélification	T° gélification	type de coagulant	T° bain de régénération	type de séchage
AE01	3	EMIMAc	–	–		eau	22°C	CO ₂ sup.
AE02	5	EMIMAc	–	–		eau	22°C	CO ₂ sup.
AE03	10	EMIMAc	–	–		eau	22°C	CO ₂ sup.
AE04	15	EMIMAc	–	–		eau	22°C	CO ₂ sup.
AE05	7	NaOH8%	–	60h	25°C	eau	22°C	CO ₂ sup.
AE06	5	NaOH8%	–	2h	50°C	eau	22°C	CO ₂ sup.
AE07	5	NaOH8%	–	20h	50°C	eau	22°C	CO ₂ sup.

Tableau IV-1. Paramètres d'élaboration pour la mise en évidence de l'influence de la concentration initiale en cellulose sur la texture.

échantillon	C°cellulose (%massique)	porosimétrie mercure		adsorption N ₂ (77K)				
		densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
AE01	3	0,137	6,56	228	203	1,18	28	0,18
AE02	5	0,142	6,26	209	195	1,23	28	0,20
AE03	10	0,292	2,83	182	176	0,71	16	0,25
AE04	15	0,384	1,94	128	139	0,57	12	0,29
AE05	7	0,256	3,17	179	186	1,12	68	0,35
AE06	5	0,19	4,41	292	316	1,88	38	0,43
AE07	5	0,166	5,13	257	272	1,29	22	0,25

Tableau IV-2. Influence de la concentration initiale en cellulose sur la texture. Se reporter au Tableau IV-1 pour les paramètres d'élaboration.

Dans chacun des cas, quelque soit le solvant, les conditions de gélifications, le coagulant utilisé, l'augmentation de la concentration en cellulose a toujours pour conséquence la densification du réseau et une diminution du volume poreux (Figure IV-8). Cette conclusion confirme nos attentes énoncées au début de ce chapitre. Le volume des méso et macropores déterminé par porosimétrie mercure est très sensible à la concentration initiale en cellulose. La surface spécifique BET diminue également lorsque la concentration augmente (Figure IV-9).

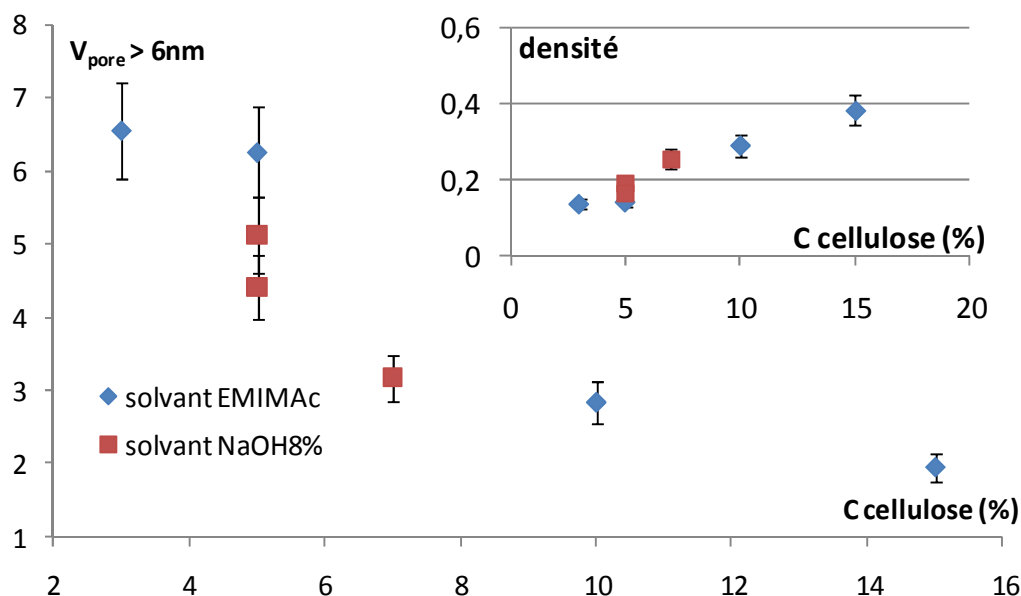


Figure IV-8. Volume poreux et densité (encart) en fonction de la concentration initiale en cellulose pour les aérocelluloses issus des systèmes EMIMAc et NaOH 8%.

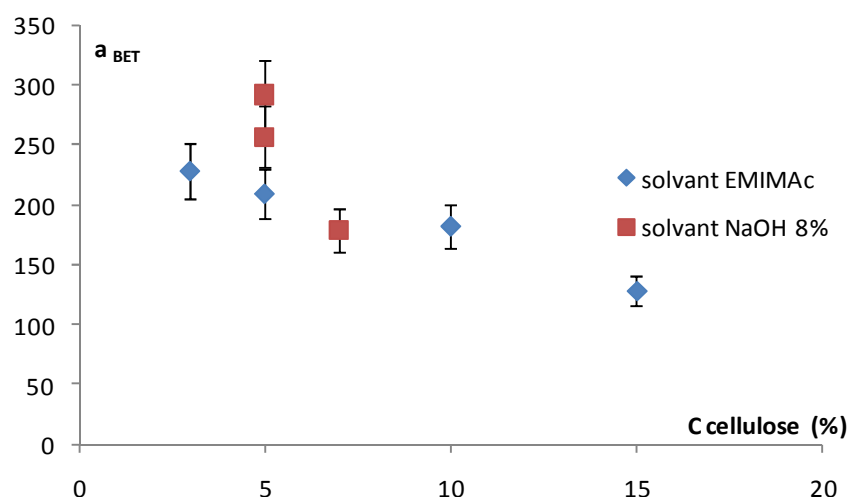


Figure IV-9. Surface spécifique déterminée par analyse BET des aérocelluloses issus des systèmes EMIMAc et NaOH 8% en fonction de la concentration initiale en cellulose.

La même évolution se retrouve sur les autres échelles des pores : le volume des mésopores diminue lorsque la concentration en cellulose augmente. Cette tendance est bien illustrée sur la distribution de taille des pores (dans la gamme des micro et mésopores) obtenue par l'exploitation BJH selon la méthode décrite dans [Rouquerol 2003] (Figure IV-10). Il est évident que lorsque la concentration initiale en cellulose augmente, la largeur de la répartition (donc le volume poreux) diminue et la taille moyenne des pores se déplace vers les plus petits pores.

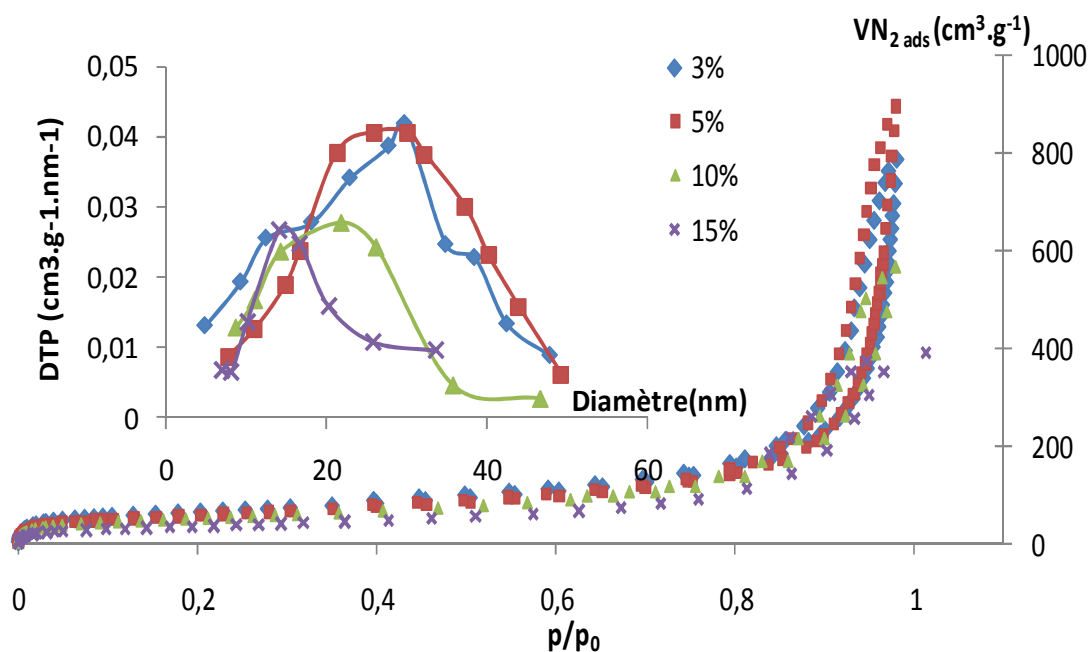


Figure IV-10. Isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et distribution de taille des pores d'échantillons d'aérocellulose à partir du solvant EMIMAc pour diverses concentrations initiales en cellulose.

La Figure IV-11 représente des clichés MEB d'aérocelluloses issus de solutions de cellulose/EMIMAc de concentration initiale en cellulose 3, 10 et 15%. Au sein de ces matériaux, la cellulose se présente sous forme de globules, attachés les uns aux autres. Plus la concentration initiale en cellulose augmente, plus la taille de ces globules diminue. La morphologie de ces globules est fibreuse comme en atteste le cliché sur l'aérocellulose provenant de cellulose3%/EMIMAc de plus fort grossissement.

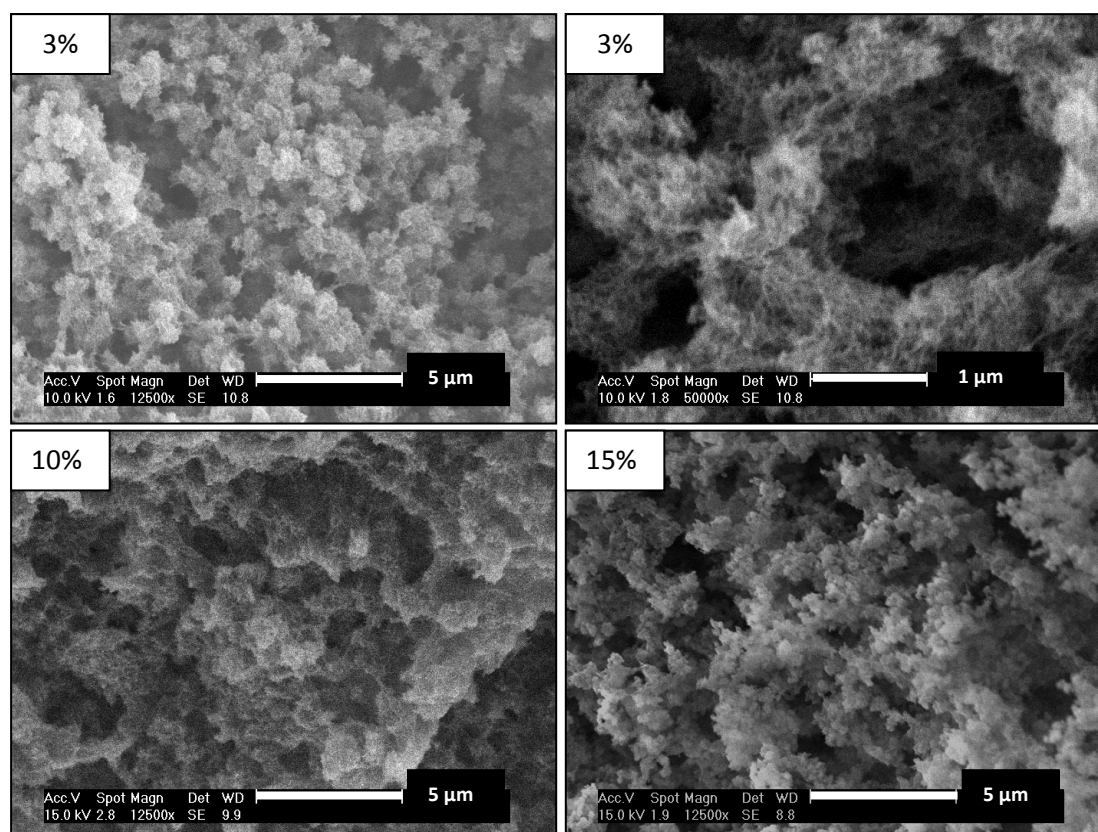


Figure IV-11. Clichés MEB d'échantillons d'aérocellulose issus de solutions de cellulose/EMIMAc pour diverses concentrations initiales en cellulose.

II.1.1.2 Nature du solvant

Pour cette étude, nous avons sélectionné deux solvants : le liquide ionique EMIMAc, dont les propriétés rhéologiques ont été étudiées (cf. chapitre II) et une solution aqueuse NaOH 8%. Les paramètres relatifs à toute la chaîne d'élaboration sont résumés dans le Tableau IV-3. Les résultats concernant la texture poreuse sont mis en évidence dans le Tableau IV-4.

échantillon	DISSOLUTION			GELIFICATION		REGENERATION		SECHAGE
	C°cellulose (%massique)	type de solvant	C°lignine (%massique)	temps de gélification	T° gélification	type de coagulant	T° bain de régénération	type de séchage
AE02	5	EMIMAc	—	—	—	eau	22°C	CO ₂ sup.
AE06	5	NaOH8%	—	2h	50°C	eau	22°C	CO ₂ sup.
AE07	5	NaOH8%	—	20h	50°C	eau	22°C	CO ₂ sup.

Tableau IV-3. Paramètres d'élaboration pour la mise en évidence de l'influence de la nature du solvant (EMIMAc ou NaOH8%) sur la texture.

échantillon	solvant	porosimétrie mercure		adsorption N ₂ (77K)				
		densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
AE02	EMIMAc	0,142	6,26	209	195	1,23	28	0,20
AE06	NaOH 8%	0,19	4,41	292	316	1,88	38	0,43
AE07	NaOH 8%	0,166	5,13	257	272	1,29	22	0,25

Tableau IV-4. Influence de la nature du solvant (EMIMAc ou NaOH8%) sur la texture. Se reporter au Tableau IV-3 pour les paramètres d'élaboration.

A concentration en cellulose égale, la cinétique de régénération est plus rapide avec le solvant NaOH (cf. chapitre III) qu'avec le solvant EMIMAc due à une taille de molécule plus faible. La porosité de l'aérocellulose issu de EMIMAc est plus importante que celui issu de NaOH 8%. En revanche, la tendance est inversée en ce qui concerne les mésopores, les valeurs de surface spécifique BJH ainsi que de volume mésoporeux sont plus importantes avec le solvant EMIMAc qu'avec NaOH 8%.

Nous avons vu dans la section précédente que la morphologie de la structure des aérocelluloses issus de solutions de cellulose/EMIMAc est globulaire (Figure IV-11), alors que celle des aérocelluloses provenant des gels de cellulose/NaOH8% est fibreuse comme en atteste les clichés MEB présentés sur la Figure IV-12. La raison de cette différence est probablement la même que celle qui a été donnée par Gavillon et al qui ont étudié les différences de morphologie des aérocelluloses issus de NaOH 8% et NMMO [Gavillon 2008]. La morphologie globulaire observée pour les objets issus de solutions de cellulose/EMIMAc est semblable à celle des objets issus de solutions de mélanges cellulose/NMMO liquides observée par Gavillon et al. Au contraire, de nets filaments sont distingués pour des objets issus de gels de cellulose/NaOH8% et des mélanges cristallisés de solutions de cellulose/NMMO. Dans les deux derniers cas, avant la régénération, le matériau a déjà subi une séparation de phase entre le solvant libre (cristaux de NMMO ou hydrates de NaOH) et les chaînes de cellulose liées au solvant. La régénération se produit en deux étapes : le coagulant dilue d'abord les régions de solvant libre, puis libère le reste de solvant lié aux chaînes de cellulose. Dans le mélange de cellulose/NMMO à l'état liquide, la solution est distribuée dans l'espace de manière homogène et la séparation de phase se produit en une seule étape à travers une décomposition spinodale [Biganska 2009] créant de petites sphères régulières. Les systèmes cellulose/EMIMAc et les mélanges cellulose/NMMO à l'état liquide sont dans le même état, contrairement aux gels ou aux solutions cristallisées.

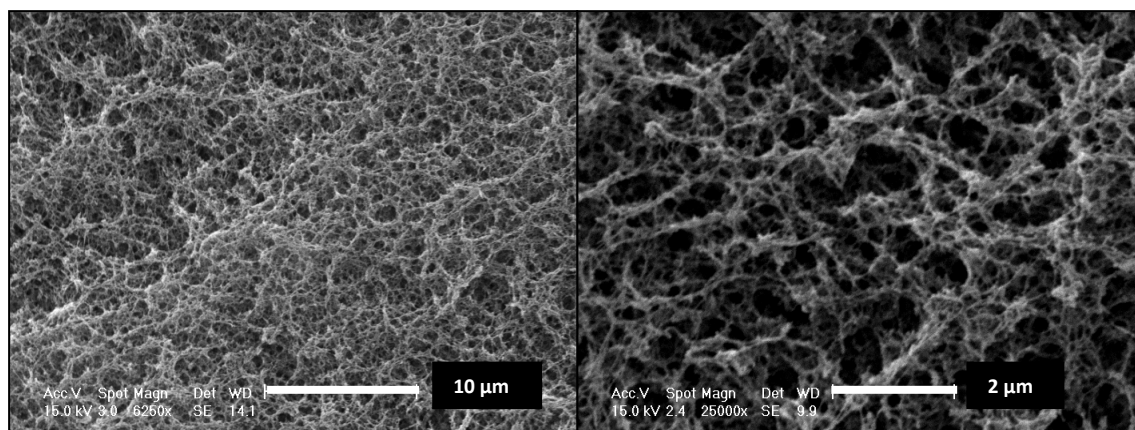


Figure IV-12. Clichés MEB d'aérocéluloses provenant de cellulose 5%/NaOH 8% régénérés dans éthanol 50%-eau.

II.1.1.3 Influence de la concentration en lignine

A l'état naturel, la lignine est très souvent liée à la cellulose, notamment dans le bois. Elle participe au renforcement mécanique du végétal, liant les chaînes de cellulose entre elles. Beaucoup de procédés chimiques lourds sont utilisés pour séparer la cellulose de la lignine, celle-ci étant considérée comme un déchet (dans l'industrie papetière par exemple, la couleur brunâtre de la lignine ne convenant pas pour un papier de qualité). Dans un souci de valorisation des polymères issus de la biomasse, nous avons mené une étude afin d'observer si l'ajout de lignine a une influence sur la texture ou sur la tenue mécanique des aérocéluloses.

Les paramètres d'élaboration des objets ligno-cellulosiques sont résumés dans le Tableau IV-5 et les caractéristiques de texture déterminées par porosimétrie mercure et adsorption d'azote sont présentées dans le Tableau IV-6.

	DISSOLUTION			GELIFICATION		REGENERATION		SECHAGE	
échantillon	C°cellulose (%massique)	type de solvant	C°lignine (%massique)	temps de gélification	T° gélification	type de coagulant		T° bain de régénération	type de séchage
AE08	4	NaOH8%	4,3	2h	65°C	CH ₃ COOH	0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE09	4	NaOH8%	6,4	2h	65°C	CH ₃ COOH	1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE10	4	NaOH8%	8,6	2h	65°C	CH ₃ COOH	0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.

Tableau IV-5. Paramètres d'élaboration pour la mise en évidence de l'influence de la concentration initiale en lignine Organosolv sur la texture.

Echantillon	C°lignine (%massique)	porosimétrie mercure		adsorption N ₂ (77K)				
		densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
AE08	4,3	0,135	6,62	210	186	0,73	18	0,11
AE09	6,4	0,131	7,11	194	175	0,72	9	0,10
AE10	8,6	0,119	7,62	218	196	0,59	16	0,08

Tableau IV-6. Influence de la concentration initiale en lignine Organosolv sur la texture. Se reporter au Tableau IV-5 pour les paramètres d'élaboration.

La comparaison des échantillons AE08 et AE10 montre une augmentation de la porosité lorsque la concentration initiale en lignine augmente. Ce phénomène est dû au fait qu'une très grande partie de la lignine est libérée dans le bain de régénération. Plus la concentration en lignine est élevée, plus de lignine sera libérée de l'échantillon. Cette libération entraîne une augmentation considérable de la porosité.

L'échantillon AE09 a une densité sensiblement égale à celle de l'échantillon AE08, alors qu'il a été conçu avec une concentration en lignine plus élevée. Ceci est dû à la différence d'acidité du bain de régénération. En effet, nous avons constaté visuellement, grâce à la couleur très distincte de la lignine, que plus le bain de régénération est acide, plus la lignine coagule et reste piégée dans le réseau de cellulose. La lignine organosolv se dissout plus facilement dans les milieux aqueux neutres et basiques et précipite dans les milieux acides. Régénérer un gel de cellulose/lignine/NaOH 8% dans un milieu acide entraîne une diminution de la quantité de lignine libérée du gel par rapport à un coagulant de pH neutre comme l'eau. Plus le coagulant est acide, moins de lignine est libérée, ce qui implique une plus faible porosité. Cependant, la teneur en lignine libérée reste tout de même considérable.

Ce résultat est corroboré par l'analyse de la quantité de lignine restant dans l'échantillon. La proportion entre la quantité de cellulose et de lignine contenue dans 2 échantillons a été déterminée à Hambourg en Allemagne par le VTI-Institute for Wood Chemistry pour des aérocelluloses issus de la même solution initiale à haute concentration en lignine mais régénérés dans des bains d'acide acétique de différentes concentrations (0,1 mol.L⁻¹ et 1 mol.L⁻¹). La solution initiale est cellulose4%/lignine8,6%/NaOH8%, donnant la proportion lignine:cellulose=2,15. La quantité de lignine a été déterminée en utilisant un spectromètre UV et en distinguant 2 types de lignine : la lignine Klason et la lignine « acide-soluble ». La quantité de lignine « acide-soluble » est très faible, représentant 3-5% de la lignine Klason. La proportion entre la lignine et la cellulose sur le matériau final est de 0,15 et de 0,33 pour les aérocelluloses issus respectivement des coagulants dilués et concentrés. En d'autres mots, puisque la quantité de cellulose reste inchangée entre le gel et le matériau sec, 82% de lignine qui était mélangée à la cellulose a été libérée pendant la régénération dans l'acide acétique 0,1 mol.L⁻¹ et 65% a été libérée dans le bain d'acide acétique de 1 mol.L⁻¹. Ceci est une preuve directe que les macromolécules de lignine et de cellulose ne sont pas liées entre elles. Une raison des plus probables serait due aux interactions électrostatiques répulsives dans NaOH8%.

Les clichés MEB de la Figure IV-13 montrent l'augmentation du volume poreux lorsque la concentration acide du bain diminue (Figure IV-13A et 13B) et lorsque la concentration initiale en lignine augmente (Figure IV-13B et 13C).

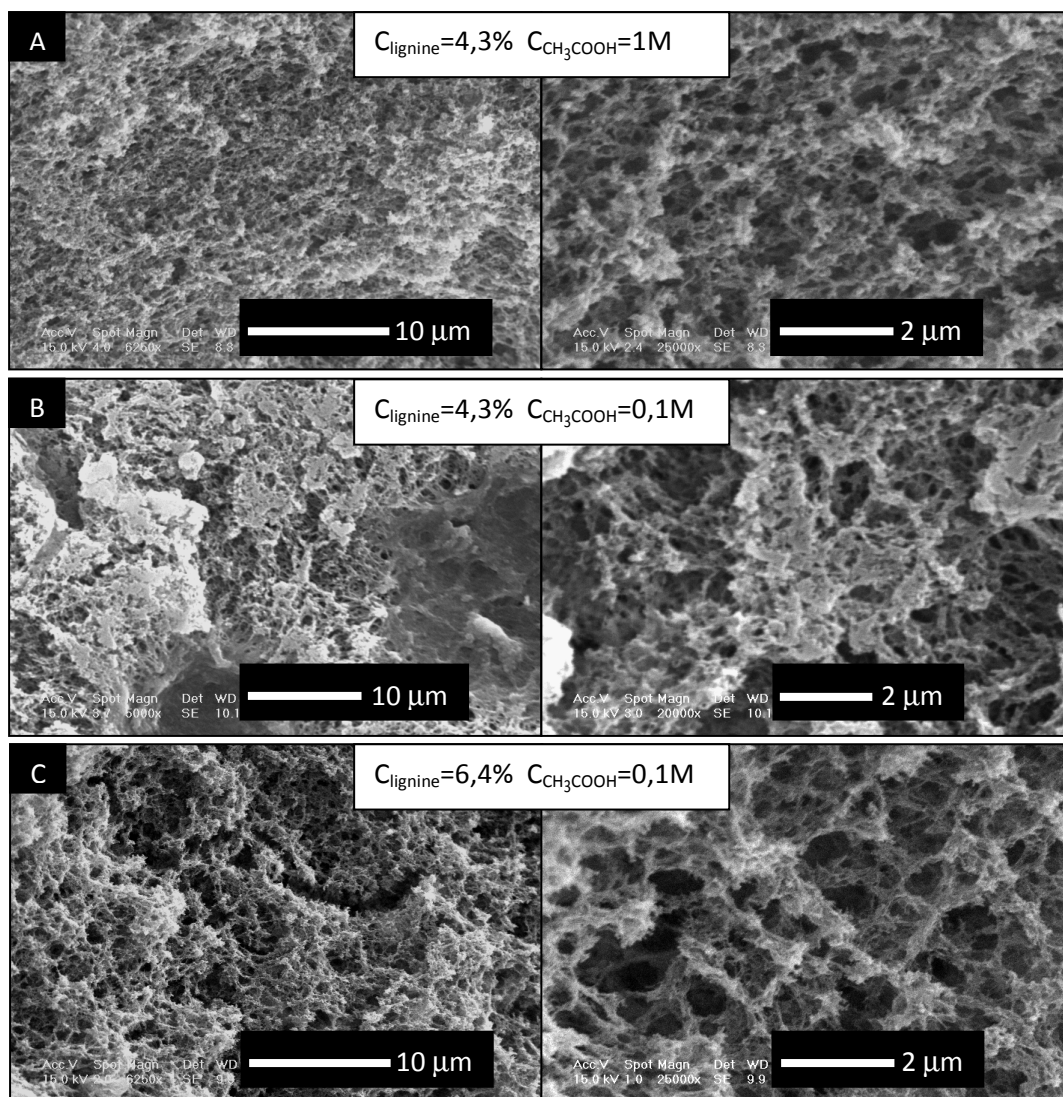


Figure IV-13. Clichés MEB d'aérocéluloses à partir de gels de cellulose 4%/lignine 4,3%/NaOH8% régénérés dans CH_3COOH 1mol/L (A), dans CH_3COOH 0,1mol/L (B) et d'aérocéluloses à partir de gels de cellulose4%/lignine 6,4%/NaOH8% régénérés dans CH_3COOH 0,1mol/L (C).

La Figure IV-14 montre la distribution de taille de pores d'aérocélulose issus de gels de cellulose4%/lignine4,3%/NaOH8% et de cellulose4%/lignine8,6%/NaOH8%. Cette distribution de taille des pores a été déterminée par la méthode proposée par Pirard [Pirard 1997] à partir des données de porosimétrie Hg. Nous rappelons que pour la détermination de la distribution de la taille des pores réelle selon cette méthode, il est nécessaire de connaître la constante de flambement k_f qui n'a pas été déterminée pour ce matériau. Afin d'effectuer une comparaison qualitative de l'effet de la concentration en lignine, nous avons pris cette constante égale à 1, les unités étant arbitraires. Il est clairement mis en évidence que l'augmentation de la concentration initiale en lignine provoque une augmentation significative du volume poreux, de la taille moyenne des pores et un élargissement de la gamme de répartition de la taille des pores.

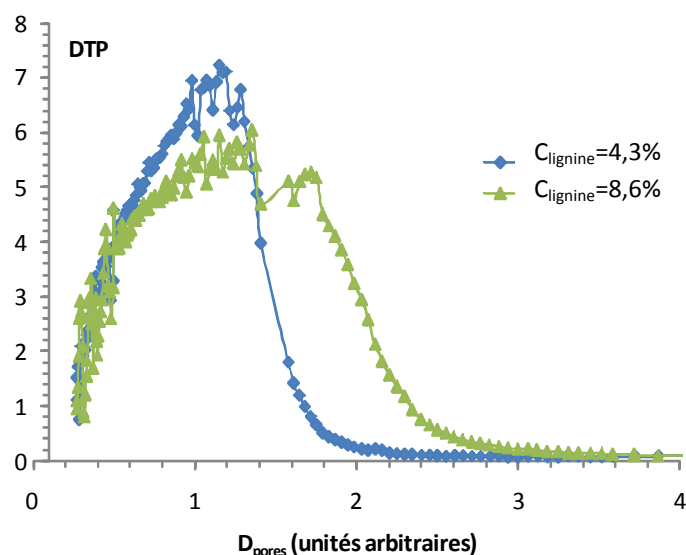


Figure IV-14. Distribution de taille des pores d'aérocéluloses issus de gels de cellulose4%/lignine 4,3%/NaOH8% et de gels de cellulose4%/lignine 8,7%/NaOH8% régénérés dans CH_3COOH (0,1mol/L).

II.1.2 Influence des paramètres gouvernant la gélification

Nous rappelons que l'une des principales caractéristiques des solutions de cellulose/NaOH8% est sa capacité à gélifier. Cette propriété qui est néfaste pour la mise en forme de fibres ou de films de cellulose est un avantage considérable pour la mise en forme des objets cellulosiques tridimensionnels. La gélification de ces solutions a largement été étudiée ces dernières années [Roy 2003][Egal 2006][Gavillon 2007]. Il ressort de ces études que la gélification est un phénomène qui dépend très fortement de la concentration en cellulose, de la température et du temps. Ce phénomène est irréversible. Le point de gélification est déterminé lorsque les propriétés élastiques (module élastique G') de la solution sont au moins égales aux propriétés visqueuses (module visqueux G''). A concentration constante, ce point de gélification est atteint d'autant plus rapidement que la température est élevée. Passé ce point de gélification, les modules de cisaillement élastiques et visqueux ne cessent de croître. Le gel devient de plus en plus rigide et adopte une couleur jaunâtre et opaque : c'est le vieillissement.

Plus la solution est vieillie, plus le gel possède une cohésion interne et plus aisée est la manipulation lors du démoulage. Ce point peut être d'une importance capitale selon les applications désirées (bloc d'aérocélulose monolithe par exemple).

Connaissant les points de gélification en fonction des divers paramètres (concentration, température, temps) grâce aux études antérieures, nous avons procédé au versement dans des moules cylindriques adaptés des solutions de cellulose/NaOH8% que nous avons laissé gélifier puis vieillir. Les conditions de temps et de température de vieillissement sont résumées dans le Tableau IV-7. Les termes « temps de gélification » et « température de gélification » sont utilisés par abus de langage, car ils sont relatifs à l'étape de gélification. Nous proposons une comparaison des différentes conditions de gélification (faible ou forte) avec un échantillon non gélifié. Ce dernier a été réalisé par le versement dans un moule de la

solution de cellulose/NaOH8%. Le système a immédiatement été plongé dans le bain de régénération laissant ainsi une surface libre permettant l'échange entre le solvant et le coagulant. Les propriétés texturales correspondantes sont présentées dans le Tableau IV-8.

	DISSOLUTION			GELIFICATION		REGENERATION			SECHAGE
échantillon	C°cellulose (%massique)	type de solvant	C°lignine (%massique)	temps de gélification	T° gélification	type de coagulant		T° bain de régénération	type de séchage
AE11	5	NaOH8%	—	2h	50°C	H ₂ SO ₄	0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE12	5	NaOH8%	—	20h	50°C	H ₂ SO ₄	0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE06	5	NaOH8%	—	2h	50°C	eau		22°C	CO ₂ sup.
AE07	5	NaOH8%	—	20h	50°C	eau		22°C	CO ₂ sup.
AE13	5	NaOH8%	—	20h	50°C	éthanol		22°C	CO ₂ sup.
AE14	5	NaOH8%	—	50h	50°C	éthanol		22°C	CO ₂ sup.
AE15	5	NaOH8%	—	non gélifié		CH ₃ COOH	0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE17	5	NaOH8%	—	20 h	50°C	CH ₃ COOH	0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.

Tableau IV-7. Paramètres d'élaboration pour la mise en évidence de l'influence des conditions de gélification sur la texture.

échantillon	conditions de gélification: temps-T°	porosimétrie mercure		adsorption N ₂ (77K)				
		densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
AE11	2h-50°C	0,182	4,74	275	285	1,6	32	0,34
AE12	20h-50°C	0,132	6,49	235	236	1,2	24	0,18
AE06	2h-50°C	0,19	4,41	292	316	1,88	38	0,43
AE07	20h-50°C	0,166	5,13	257	272	1,29	22	0,25
AE13	20h-50°C	0,148	5,51	183	187	0,67	3,9	0,12
AE14	50h-50°C	0,159	5,5	179	186	0,63	3,8	0,11
AE15	non gélifié	0,188	4,57	236	234	1,43	28	0,31
AE17	20h-50°C	0,129	6,61	244	260	1,29	32	0,20

Tableau IV-8. Influence des conditions de gélification sur la texture. Se reporter au Tableau IV-7 pour les paramètres d'élaboration.

Il existe une différence de texture entre une gélification douce (2h à 50°C) et une gélification forte (20h à 50°C). Selon le Tableau IV-8, il semble qu'une gélification forte augmente le volume poreux global, celui des macropores en particulier, le volume des mésopores (V_{BJH}) a tendance à diminuer légèrement (« AE11 et AE12 » ou « AE06 et AE07 »). Cette différence de texture est très accentuée entre un échantillon non gélifié et gélifié (AE15 et AE17). Le phénomène se stabilise après un certain temps de vieillissement (AE13 et AE14) : les valeurs de densité, de volume poreux et mésoporeux sont sensiblement les mêmes.

Nous pouvons expliquer ceci de la manière suivante : lorsque la solution est conservée au dessus de la température maximale de solubilité, 0°C [Sobue 1939]; les molécules de NaOH en solution perdent leur pouvoir de dissolution. Les interactions entre les chaînes de cellulose deviennent prépondérantes sur les interactions entre les chaînes de cellulose et les molécules de solvant. Il s'ensuit la formation d'un réseau tridimensionnel de chaînes de cellulose gonflées dans le solvant. Un gel est obtenu lorsque les enchevêtrements sont suffisamment nombreux. Une séparation des

phases progressive intervient entre les chaînes de cellulose et le solvant NaOH 8%. Lors du vieillissement, les liaisons continuent de se former entre les chaînes de cellulose encore en solutions et celles formant les parois du réseau gonflé dans le solvant, ce qui contribue à renforcer la cohésion du réseau. Soient C_1 , C_2 et C_3 les concentrations locales de solvant libre au sein de la solution, d'une maille du gel tout juste formé et d'une maille du gel vieilli respectivement (Figure IV-15).

Il vient :

$$C_1 = C_m < C_2 < C_3$$

Où C_m est la concentration moyenne de solvant.

Lors de la régénération, la diffusion du solvant vers le bain de régénération est facilitée dans le cas du gel vieilli, la diffusion étant « orientée » par les mailles du gel qui seront les futures parois du réseau poreux de la cellulose régénérée.

Dans le cas du gel tout juste formé, la diffusion du solvant vers le bain de régénération est aussi « guidée » par la direction des mailles, mais elle est en partie gênée par les chaînes de cellulose encore en solution.

Dans le cas de la solution, la diffusion du solvant vers le bain de régénération est très fortement gênée par les chaînes de celluloses en solutions à cause de la viscosité locale plus importante par rapport à la solution vieilliée, d'où une faible cinétique de régénération (cf chap III).

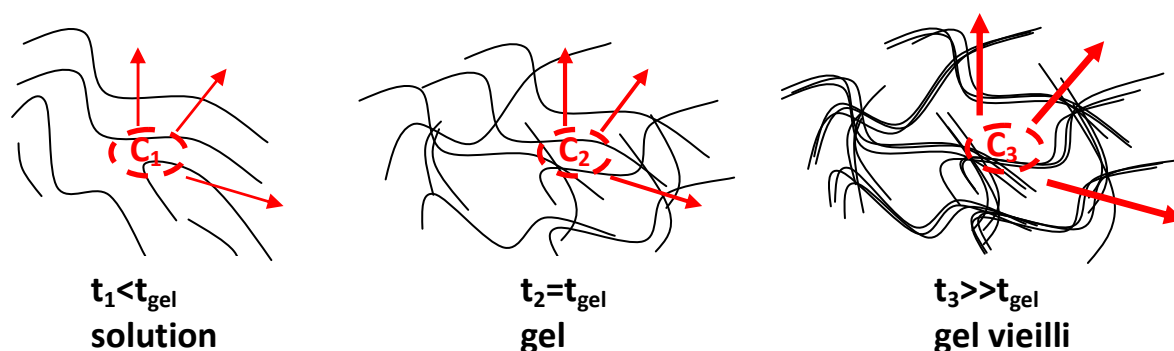


Figure IV-15. Schéma représentatif de l'évolution de la structure lors du vieillissement d'une solution de cellulose/NaOH 8%. Le temps t_1 correspond à l'état de solution, t_2 celui de gel (ou gélification faible), t_3 celui de gel vieilli (ou gélification forte).

II.1.3 Influence des paramètres gouvernant la régénération

Une fois la solution de cellulose/NaOH 8% gélifiée et vieilliée selon les conditions souhaitées, le gel est ensuite démoulé délicatement dans un « bain de régénération ». Ce bain est composé d'un liquide généralement peu visqueux et non solvant de la cellulose. La différence de concentration existant entre les deux milieux (échantillon et coagulant) est le moteur d'une double diffusion : du solvant (de l'échantillon vers le bain de régénération) et du coagulant (du bain de régénération vers l'échantillon). Cette double diffusion se termine

lorsque la concentration en solvant et en coagulant est nivelée dans tout le système (échantillon + bain). C'est l'étape de « régénération ». Cette technique par inversion de phase est très largement utilisée dans l'industrie, notamment pour la fabrication de membranes polymères perméables sélectives, (cf. Chapitre V). Cette étape est très importante car d'une part, elle est à l'origine de la formation des pores, d'autre part, elle permet d'extraire le solvant de l'échantillon de cellulose. Le matériau obtenu est de la cellulose régénérée poreuse gonflée dans le coagulant.

Pour l'élaboration de tous nos échantillons d'aérocellulose, le coagulant était en très large excès ($v_{\text{échantillon}}/v_{\text{bain}} \ll 1/10$). Le bain a été changé 1 à 2 fois par jour pendant 5 jours de manière à ce que le solvant n'existe plus qu'à l'état de trace dans l'échantillon. Nous invitons le lecteur à se référer à la Figure III-13 du chapitre III pour s'en persuader.

Il nous a semblé pertinent d'étudier 3 paramètres pour cette étape de régénération. La nature du coagulant, dont les propriétés chimiques peuvent influencer la texture finale du matériau, la concentration de ces coagulants ainsi que la température du bain de régénération.

II.1.3.1 Type de coagulant

De nombreuses équipes de recherches se sont penchées sur l'influence de la nature du coagulant lors de la régénération de membranes de cellulose par inversion de phase [Mao 2006][Inamoto 1996] sur la texture, les propriétés mécaniques, la sélectivité... Il ressort principalement de ces études 3 grandes familles de coagulants permettant d'ajuster les propriétés finales des membranes: les coagulants acides [Matsui 1995][Zhang2002], organiques [Lu 2008], et les sels aqueux [Ruan 2004].

Nous avons décidé de privilégier l'étude des solvants acides (acide acétique et acide sulfurique), l'eau ainsi que l'éthanol (Tableau IV-9 et Tableau IV-10). Tous les échantillons ont subi des bains de rinçage à l'eau successifs, après la régénération dans leurs coagulants respectifs.

	DISSOLUTION			GELIFICATION		REGENERATION		SECHAGE
échantillon	C°cellulose (%massique)	type de solvant	C°lignine (%massique)	temps de gélification	T° gélification	type de coagulant	T° bain de régénération	type de séchage
AE07	5	NaOH8%	—	20h	50°C	eau	22°C	CO ₂ sup.
AE17	5	NaOH8%	—	20 h	50°C	CH ₃ COOH 0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE12	5	NaOH8%	—	20h	50°C	H ₂ SO ₄ 0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE13	5	NaOH8%	—	20h	50°C	éthanol	22°C	CO ₂ sup.

Tableau IV-9. Paramètres d'élaboration pour la mise en évidence de l'influence de la nature du bain de régénération (eau, acide, éthanol, mélange éthanol-eau) sur la texture.

échantillon	nature coagulant	porosimétrie mercure		adsorption N ₂ (77K)				
		densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
AE07	eau	0,166	5,13	257	272	1,29	22	0,25
AE17	CH ₃ COOH (0,1 M)	0,129	6,61	244	260	1,29	32	0,20
AE12	H ₂ SO ₄ (0,1 M)	0,132	6,49	235	236	1,2	24	0,18
AE13	éthanol	0,148	5,51	183	187	0,67	3,9	0,12

Tableau IV-10. Influence de la nature du bain de régénération (eau, acide, éthanol, mélange éthanol-eau) sur la texture. Se reporter au Tableau IV-9 pour les paramètres d'élaboration.

La régénération de la cellulose dans l'eau montre une densité plus élevée que dans les autres coagulants (Tableau IV-10). Cependant, le volume poreux reste très important et l'échantillon présente une mésoporosité très élevée, ce qui lui confère une grande surface spécifique. Il ressort de cette étude que la nature de l'acide ne change pas beaucoup la texture. Toutes les caractéristiques de la texture poreuse sont comparables entre l'acide acétique et l'acide sulfurique. La force de l'acide (fort dans le cas de l'acide sulfurique et faible dans le cas de l'acide acétique) n'a donc aucune influence sur la texture du matériau final. En revanche, la concentration de l'acide a une légère influence sur la texture, comme nous le verrons dans la prochaine section. La coagulation avec l'éthanol a comme effet une légère densification du matériau. Cependant, le volume poreux reste tout à fait considérable, de même que les aires spécifiques. Seul le volume mésoporeux est environ 2 fois plus faible.

II.1.3.2 Concentration en coagulant acide

Nous avons vu que pour une certaine concentration spécifique en coagulant acide, la nature de l'acide n'influence pas la texture du matériau final. Nous nous proposons d'étudier l'influence de la concentration pour chacun des 2 acides étudiés et une comparaison avec le coagulant eau. Les conditions de préparations sont résumées sur le Tableau IV-11, les résultats Tableau IV-12.

	DISSOLUTION			GELIFICATION		REGENERATION		SECHAGE	
échantillon	C°cellulose (%massique)	type de solvant	C°lignine (%massique)	temps de gélification	T° gélification	type de coagulant		T° bain de régénération	type de séchage
AE17	5	NaOH8%	—	20 h	50°C	CH ₃ COOH	0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE18	5	NaOH8%	—	20h	50°C	CH ₃ COOH	0,01 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE19	5	NaOH8%	—	20h	50°C	CH ₃ COOH	0,001 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE07	5	NaOH8%	—	20h	50°C	eau		22°C	CO ₂ sup.
AE11	5	NaOH8%	—	2h	50°C	H ₂ SO ₄	0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE20	5	NaOH8%	—	2h	50°C	H ₂ SO ₄	0,02 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE21	5	NaOH8%	—	2h	50°C	H ₂ SO ₄	5.10 ⁻⁴ mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE22	5	NaOH8%	—	2h	50°C	H ₂ SO ₄	10 ⁻⁴ mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE06	5	NaOH8%	—	2h	50°C	eau		22°C	CO ₂ sup.

Tableau IV-11. Paramètres d'élaboration pour la mise en évidence de l'influence de la concentration en acide (acétique et sulfurique) du bain de régénération sur la texture.

Le Tableau IV-12 nous montre les propriétés texturales des aérocéluloses issus d'une coagulation dans l'acide acétique et l'acide sulfurique pour diverses concentrations. Pour les deux systèmes, les aires spécifiques sont relativement stables. Les volumes des mésopores (V_{BJH}) ont tendance à augmenter lorsque la concentration diminue, excepté pour la concentration 0,1 mol/L.

La densité a tendance à baisser en fonction de la concentration de l'acide dans le cas du coagulant acide acétique. Cette tendance est un peu moins évidente dans le cas du coagulant acide sulfurique. Cependant, hormis la concentration la plus élevée d'acide sulfurique (0,1 mol/L), la densité diminue en fonction de la concentration du coagulant.

échantillon	coagulant acide-concentration	porosimétrie mercure		adsorption N ₂ (77K)				
		densité	$V_{\text{pores}} > 6\text{nm}$ (cm ³ .g ⁻¹)	a_{BET} (m ² .g ⁻¹)	a_{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V_{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D_{moyen} (nm)	$V_{\text{BJH}}/V_{\text{pores}}$
AE17	CH ₃ COOH (0,1M)	0,129	6,61	244	260	1,29	32	0,20
AE18	CH ₃ COOH (0,01M)	0,148	5,77	252	255	1,06	16	0,18
AE19	CH ₃ COOH (0,001M)	0,153	5,47	249	250	1	22	0,18
AE07	eau	0,166	5,13	257	272	1,29	22	0,25
AE11	H ₂ SO ₄ (0,1M)	0,182	4,74	275	285	1,6	32	0,34
AE20	H ₂ SO ₄ (0,02M)	0,14	5,08	264	255	0,76	4	0,15
AE21	H ₂ SO ₄ (5.10 ⁻⁴ M)	0,167	5,24	269	262	0,88	4	0,17
AE22	H ₂ SO ₄ (10 ⁻⁴ M)	0,173	4,94	262	257	1,34	28	0,27
AE06	eau	0,19	4,41	292	316	1,88	38	0,43

Tableau IV-12. Influence de la concentration en acide (acétique et sulfurique) du bain de régénération sur la texture. Se reporter au Tableau IV-12 pour les paramètres d'élaboration.

Pour illustrer cette évolution, nous avons représenté sur la Figure IV-16 la porosité en fonction de la concentration des coagulants acide acétique et acide sulfurique. La porosité ε est déterminée en fonction de la densité par la formule :

$$\varepsilon = 1 - \frac{\rho}{\rho_s} \quad (6)$$

Où

ρ est la densité apparente du matériau, déterminée par porosimétrie mercure et ρ_s est la densité du squelette, $\approx 1,5$ pour la cellulose microcristalline [Sun 2005].

Une très légère hausse de la porosité est observée en fonction de la concentration en acide. La gamme de porosité varie entre 88,4 et 91% selon la concentration en acide. Il est remarquable que la porosité des matériaux obtenus par les deux coagulants acides soit la même. On peut donc en conclure que les coagulants acide acétique et acide sulfurique offrent au matériau final une texture équivalente, et ce quelque soit la concentration utilisée. La différence liée aux différentes conditions de gélifications est incluse dans l'incertitude.

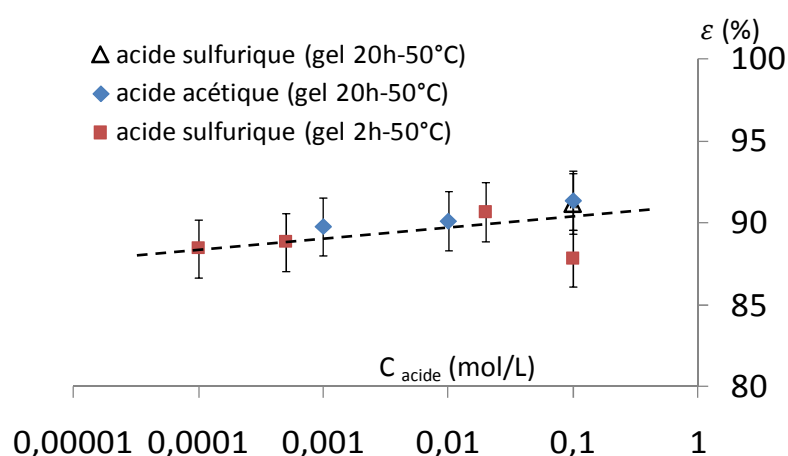


Figure IV-16. Porosité en fonction de la concentration de coagulant acide (acétique et sulfurique) utilisé pour le bain de régénération.

II.1.3.3 Température du bain de régénération

Le dernier paramètre étudié de l'étape de régénération est la température du bain de régénération. L'influence de celui-ci a été étudiée en comparant deux températures de bain: 22 et 50°C. Les paramètres d'élaboration sont résumés dans le Tableau IV-13, les caractéristiques texturales dans le Tableau IV-14.

échantillon	DISSOLUTION			GELIFICATION		REGENERATION		SECHAGE
	C°cellulose (%massique)	type de solvant	C°lignine (%massique)	temps de gélification	T° gélification	type de coagulant	T° bain de régénération	type de séchage
AE17	5	NaOH8%	—	20 h	50°C	CH ₃ COOH 0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.
AE23	5	NaOH8%	—	20 h	50°C	CH ₃ COOH 0,1 mol/L	50°C	CO ₂ sup.

Tableau IV-13. Paramètres d'élaboration pour la mise en évidence de l'influence de la température du bain de régénération sur la texture.

échantillon	T° bain	porosimétrie mercure		adsorption N ₂ (77K)				
		densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
AE17	22°C	0,129	6,61	244	260	1,29	32	0,20
AE23	50°C	0,123	7,25	202	199	1,09	4,8	0,15

Tableau IV-14. Influence de la température du bain de régénération sur la texture. Se reporter au Tableau IV-13 pour les paramètres d'élaboration.

La comparaison entre l'échantillon coagulé dans un bain à température ambiante (22°C) avec celui coagulé dans un bain chauffé à 50°C confirme nos attentes (Tableau IV-14). Le volume poreux V_{pores} de l'échantillon régénéré à 50°C est le plus important de tous les échantillons. La température du bain de régénération influe donc beaucoup sur la création de porosité. Ce paramètre est aussi le plus influent sur la cinétique de régénération (cf chapitre III). Contrairement au volume poreux global, le volume poreux dédié à la mésoporosité (V_{BJH}) diminue lorsque la température augmente. Le volume microporeux étant nul, l'augmentation de la température favorise donc la création des macropores. Une conséquence est la diminution de la surface spécifique lorsque la température augmente.

II.1.4 Influence des paramètres gouvernant le séchage

L'étape de séchage au CO₂ supercritique est une étape qui pourrait être un frein à une industrialisation de masse de part le temps nécessaire au processus (24 h), l'énergie consommée (80 bars de pression pendant 8h) et son coût. C'est pourquoi, nous avons voulu vérifier si le séchage au CO₂ supercritique est une étape nécessaire à l'obtention des aérocéluloses ou s'il est possible de s'en affranchir avec un séchage à l'air, quitte à obtenir des aérogels moins poreux. Le Tableau IV-15 présente les paramètres d'élaboration, le Tableau IV-16 les propriétés texturales.

échantillon	DISSOLUTION			GELIFICATION		REGENERATION			SECHAGE
	C°cellulose (%massique)	type de solvant	C°lignine (%massique)	temps de gélification	T° gélification	type de coagulant	T° bain de régénération		type de séchage
AE24	5	NaOH8%	—	20 h	50°C	CH ₃ COOH	0,1 mol/L	22°C	Air
AE17	5	NaOH8%	—	20 h	50°C	CH ₃ COOH	0,1 mol/L	22°C	CO ₂ sup.

Tableau IV-15. Paramètres d'élaboration pour la mise en évidence de l'influence du mode de séchage (séchage au CO₂ supercritique ou simple séchage à l'air) sur la texture.

Le Tableau IV-16 et la Figure IV-17 nous montrent que le séchage au CO₂ supercritique est inévitable pour conserver une porosité. Quasiment aucune porosité ne subsiste à l'effondrement des pores. Celui-ci est induit par la très grande différence de pression capillaire de part et d'autre du ménisque au sein du pore formé par l'évaporation du liquide. L'échantillon séché à l'air montre un volume poreux dérisoire. De plus, le logiciel d'exploitation de l'adsorption azote est incapable d'identifier une surface spécifique BET ainsi qu'un diamètre moyen de mésopores.

échantillon	mode de séchage	porosimétrie mercure		adsorption N ₂ (77K)				
		densité	V _{pores} >6nm (cm ³ .g ⁻¹)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
AE24	air	1,27	0,09		19	0,03		0,33
AE17	CO ₂ Sup.	0,129	6,61	244	260	1,29	32	0,20

Tableau IV-16. Influence du mode de séchage (séchage au CO₂ supercritique ou simple séchage à l'air) sur la texture. Se reporter au Tableau IV-15 pour les paramètres d'élaboration.

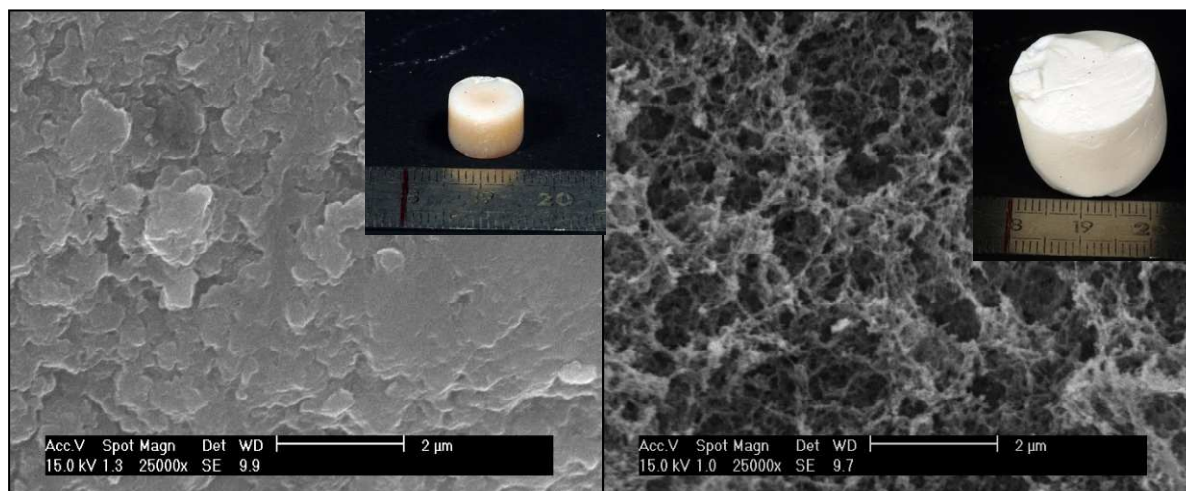


Figure IV-17. Illustration par photographies et clichés MEB de la contraction volumique lors d'un séchage évaporatif. Echantillons AE24 (gauche) et AE17 (droite).

Une alternative au séchage supercritique est le séchage par « freeze drying » ou « cryodessication ». Le principe est le suivant : l'échantillon régénéré dont le réseau est gonflé dans l'eau est plongé dans l'azote liquide. La structure est figée, l'eau contenue dans les pores est gelée. Un vide poussé est immédiatement infligé à l'échantillon. Ainsi, la glace contenue dans les pores se transforme immédiatement en vapeur sans passer par l'état liquide, c'est la sublimation (Figure IV-18). Ce phénomène élimine la tension de surface existant entre le liquide et le gaz, empêchant ainsi l'effondrement des pores.

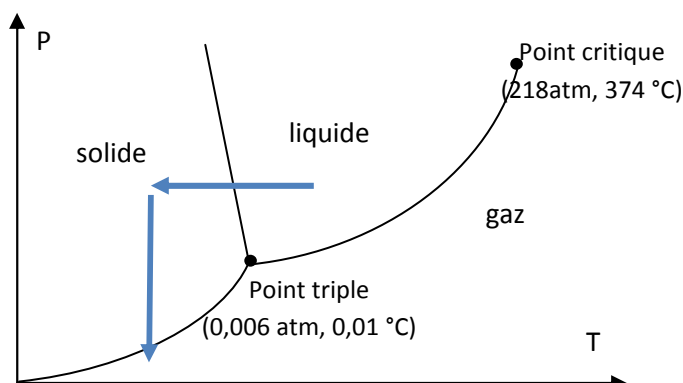


Figure IV-18. Diagramme de phase de l'eau. Les flèches bleues représentent les étapes d'un séchage par cryodessication.

Nous avons utilisé cette technique de séchage uniquement à but de comparaison qualitative. La cellule utilisée pour la mise sous vide est l'enceinte du microscope électronique à balayage, utilisé en mode pression contrôlée. L'enceinte du MEB muni d'une platine de refroidissement Peltier est refroidi à -10°C . L'échantillon de cellulose régénérée gonflée dans l'eau est plongé dans l'azote liquide pendant quelques secondes. Une fois la structure figée, il est introduit dans l'enceinte du MEB. Celle-ci est immédiatement dépressurisée jusqu'à 0,8-1,1 mBar. La Figure IV-19 montre un cliché MEB d'un aérocellulose séché par cryodessiccation au sein du microscope et un cliché MEB d'un aérocellulose séché par CO_2 supercritique. L'échantillon séché par cryodessiccation présente des pores nettement plus grands que ceux issus du séchage par voie supercritique.

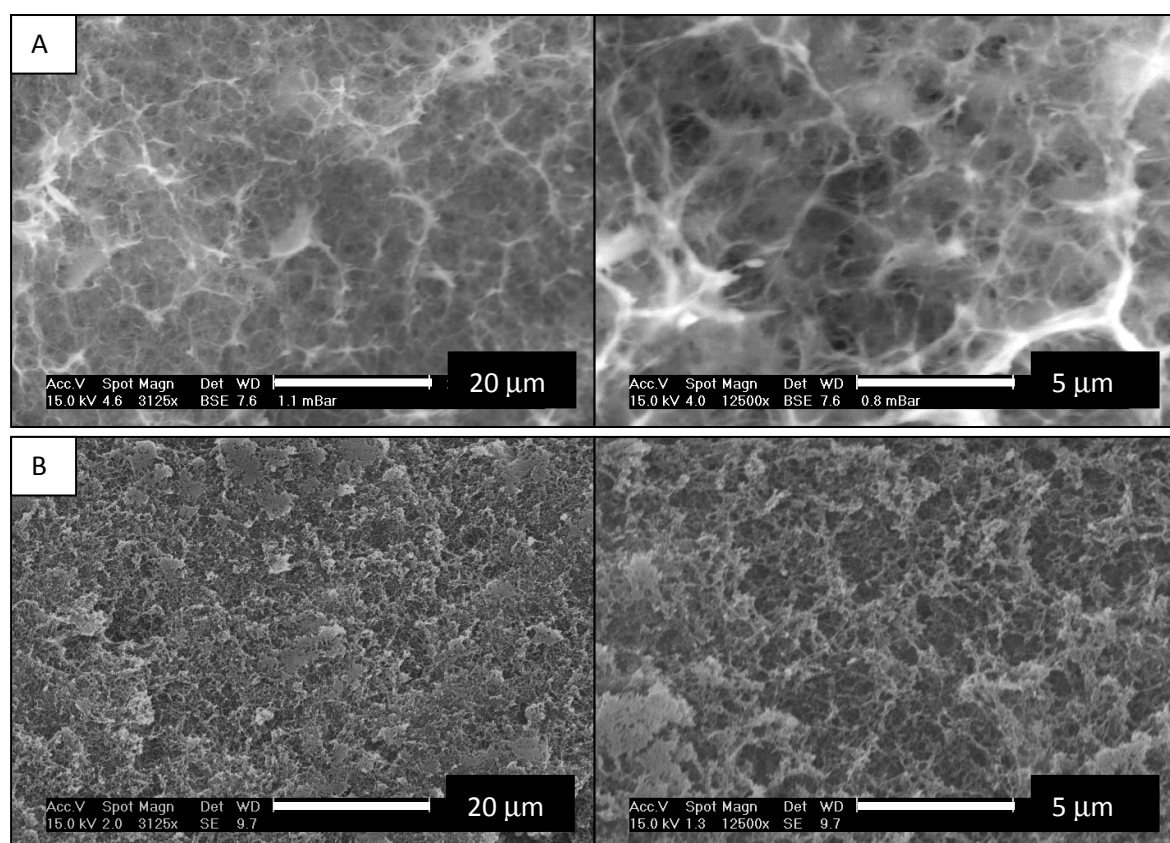


Figure IV-19. Clichés MEB d'aérocéluloses élaborés à partir de cellulose 5%NaOH 8%, régénérés dans CH_3COOH $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$, séchée par cryodessiccation in situ (A) et par voie supercritique (B).

L'étude suivante montre l'importance de cette contraction lors du séchage supercritique. Le suivi du volume et de la masse de l'échantillon à chaque stade de son élaboration est représenté sur le diagramme de la Figure IV-20. L'échantillon utilisé pour cette étude est issu de gel de cellulose 5%/NaOH 8%, gélifié 20h à 50°C , régénéré dans de l'acide acétique ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à 22°C . Cependant, à concentration en cellulose constante (5%), nous avons obtenu les mêmes résultats avec une déviation inférieure à 2% quelques soient les modes de gélification et de régénération évoqués précédemment. La différence entre les données de volume et de masse est due à la densité.

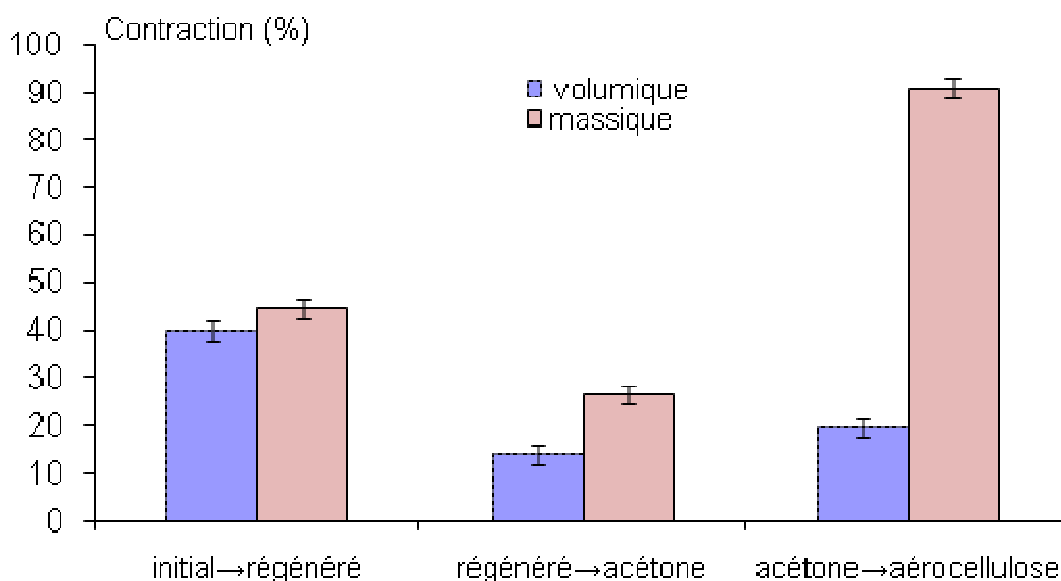


Figure IV-20. Contraction volumique et massique lors des différentes étapes de l'élaboration d'un aérocellulose issu de cellulose 5%/NaOH 8% gélifié 20h à 50°C, coagulé dans CH_3COOH ($0,1 \text{ mol.L}^{-1}$) à 22°C.

La contraction volumique observée entre l'état gélifié et l'état régénéré est évidente : la cellulose coagule dans l'acide acétique (ou dans l'eau) qui n'est pas solvant de la cellulose, ce qui implique une densification du réseau. La cinétique de cette contraction a fait l'objet d'une étude (cf. chapitre III).

La contraction entre l'état régénéré gonflé dans l'eau et l'état de l'échantillon gonflé dans l'acétone est due à la plus faible affinité de la cellulose avec l'acétone comparée à celle de l'eau. Pour illustrer ceci, un test simple au microscope optique a été réalisé. Des fibres de coton sèches et blanchies ont été gonflées dans de l'eau et dans de l'acétone : le coton étant différent de la cellulose microcristalline, ce test a pour seul but de montrer qualitativement la différence d'affinité entre l'eau et l'acétone avec la cellulose. Le diamètre des fibres gonflées dans l'eau a augmenté de $20 \pm 3\%$ alors qu'il n'a augmenté que de $10 \pm 2\%$ pour celles gonflées dans l'acétone.

Enfin, la différence de volume entre l'échantillon gonflé dans l'acétone et l'échantillon séché par voie supercritique est due à une contraction de certains pores. Cette contraction est la conséquence de la présence d'une très faible tension de surface à cause des traces de solvant, d'eau, de coagulant ou d'acétone qui subsistent dans les pores les plus petits.

II.2 Propriétés mécaniques

Une mousse solide est un matériau pouvant atteindre une porosité supérieure à 70%. Elle est formée d'un réseau interconnecté de plans formant les angles et les faces des cellules. Le réseau cellulaire le plus simple est en deux dimensions composé de prismes et possède une structure dite « nid d'abeille ». Les mousses solides à trois dimensions sont composées de cellules polyèdres. Si la matière solide est distribuée dans les faces des cellules, la mousse est dite à porosité fermée. Si la

matière est distribuée uniquement dans les arrêtes des cellules, la mousse est dite à porosité ouverte.

Une caractéristique importante d'une mousse est sa densité relative. La densité relative ρ_{rel} d'une mousse est la densité de la mousse ρ divisée par celle de la matière qui constitue le squelette ρ_s :

$$\rho_{rel} = \frac{\rho}{\rho_s} \quad (7)$$

La porosité de la mousse s'écrit donc d'après l'équation (6):

$$\varepsilon = 1 - \rho_{rel} \quad (8)$$

Les aérogels sont un cas particulier des mousses solides. Ils présentent une très faible densité. La taille des cellules du réseau solide est nanoporeuse. De surcroît, ils présentent une surface spécifique très élevée. La microstructure solide est composée de particules connectées ou de chaînes polymériques. En raison de leur grande porosité, ils présentent de faibles propriétés mécaniques. Les aérogels sont souvent fragiles et cassant comme les verres ou la céramique.

Plusieurs auteurs ont montré de façon empirique qu'une relation en loi puissance existe entre les propriétés mécaniques et la densité volumique des mousses et aérogels, par exemple pour le module de Young : $E \sim \rho^n$. Le modèle de Gibson et Ashby prévoit pour les mousses régulières à porosité ouverte $n=2$ [Gibson 1997]. Pour les aérogels, l'exposant déterminé par différents auteurs est plus grand : $n=2,5-4$. Par exemple, $n=2,7$ pour des aérogels de résorcinol formaldéhyde [Pekala 1990] et sur des aérogels de silice $n=3,2$ [Cross 1989] et $n=3,7$ [Woignier 1989]. La raison de cette différence entre le comportement des mousses et celui des aérogels peut-être expliquée par la formation du réseau de l'aérogel lui-même pendant une transition sol-gel. Les structures des gels admettent beaucoup de défauts comme des fins de chaînes suspendues ou des boucles qui ne participent pas à la réponse matérielle de la sollicitation mécanique. Les aérocelluloses ne sont ni des aérogels qui sont obtenus par gélification chimique, ni des mousses qui sont obtenues par introduction de bulles de gaz dans un milieu continu. La structure de l'aérocellulose est formée pendant la régénération (ou coagulation) de la cellulose d'une solution dans un non-solvant ; beaucoup de défauts de structures devraient être créés pendant ce procédé et l'on devrait s'attendre à un exposant similaire à ceux trouvés pour les aérogels.

II.2.1 Compression uniaxiale

Nous avons voulu poursuivre l'étude d'essais de compression mécanique commencée par Gavillon [Gavillon 2007] sur des aérocelluloses élaborés à partir du solvant NaOH 8%. Le but de cette étude est multiple:

- De caractériser le comportement mécanique des aérocelluloses issus du solvant EMIMAc.
- De déterminer l'influence de l'ajout de lignine dans la préparation d'aérocellulose sur les propriétés mécaniques.

- De comparer deux techniques de caractérisation mécanique: compression uniaxiale et compression isostatique (porosimétrie mercure).
- De comparer les propriétés mécaniques d'aérocéluloses issus de deux solvants : EMIMAc et NaOH 8%.

La Figure IV-21 montre une courbe de contrainte-déformation typique illustrée par des clichés photographiques réalisés toutes les 2 mn pendant l'essai. L'équidistance entre les marques pendant toute la durée de l'essai montre que la compression est homogène. L'essai de compression a été réalisé à partir d'aérocélulose issu de solutions de cellulose 15%/EMIMAc. Sur cette courbe, nous distinguons 3 domaines de déformations :

- Le domaine élastique (I). Il est caractéristique d'une évolution linéaire entre la contrainte et la déformation. De cette zone, se dégage une propriété élastique très importante, le module de Young, déterminé expérimentalement par la dérivée de la contrainte à l'origine.

$$E = \left(\frac{\delta \sigma}{\delta \varepsilon} \right)_{\varepsilon \rightarrow 0} \quad (9)$$

- Le domaine de déformation plastique, plateau (II). Ce domaine représente un plateau presque horizontal. Il commence au seuil de la contrainte plastique σ_{pl} , contrainte limite à partir de laquelle la déformation est irréversible (ou déformation plastique). Dans cette zone de déformation, une grande énergie est absorbée pour une faible contrainte appliquée. L'énergie d'absorption W est l'aire comprise entre la courbe et l'axe des déformations jusqu'à la limite ε désirée, ici définie $\varepsilon = 0,4$.

$$W_{0,4} = \int_0^{0,4} \sigma(\varepsilon) d\varepsilon \quad (10)$$

- Le domaine de déformation plastique III est le domaine où la contrainte augmente très fortement avec la déformation. Dans ce domaine, les parois des pores collapsent, on a une véritable densification de la structure

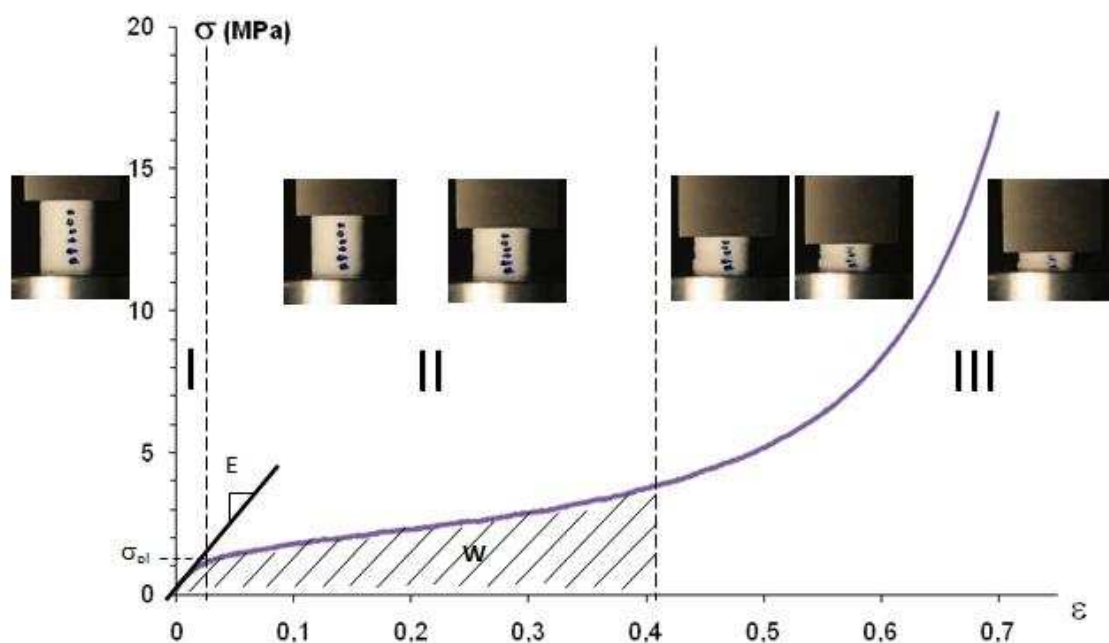


Figure IV-21. Illustration des différentes zones de déformation sur un aérocellulose issu d'une solution de cellulose 15% / EMIMAc.

II.2.1.1 Influence de la concentration initiale en cellulose

Gavillon avait étudié l'influence de la concentration en cellulose sur les propriétés mécaniques des aérocelluloses issus du système cellulose/NaOH 8% [Gavillon 2007]. De la même façon, nous avons étudié l'influence de la concentration en cellulose sur les propriétés mécaniques des aérocelluloses issus du solvant EMIMAc. La Figure IV-22 représente les courbes de contrainte-déformation des aérocelluloses issus du solvant EMIMAc pour 4 concentrations : 3, 5, 10 et 15%.

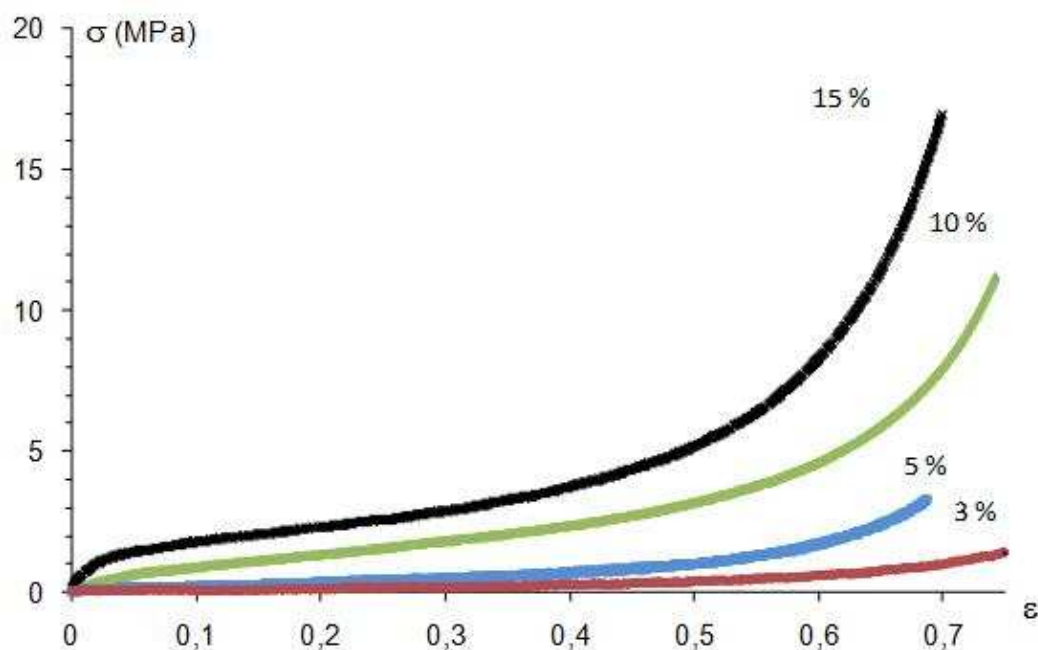


Figure IV-22. Courbes de contraintes-déformations des aérocelluloses issus du solvant EMIMAc pour diverses concentrations initiales en cellulose.

Nous avons reporté dans la Figure IV-23 la densité (mesurée grâce aux dimensions et à la masse du cylindre avant la compression) des aérocelluloses issus des systèmes cellulose/EMIMAc en fonction de la concentration initiale en cellulose. Sur cette même figure, nous avons aussi reporté les différentes propriétés mécaniques E , σ_{pl} et W en fonction de la densité. Toutes ces propriétés sont comparées au système cellulose/NaOH 8% [Gavillon 2007].

La densité augmente linéairement avec la concentration en cellulose. Le système cellulose/NaOH 8% se positionne sur la même courbe que le système cellulose/EMIMAc. Nous rappelons qu'il n'est pas possible d'obtenir des concentrations initiales en cellulose supérieures à 8% massiques dans les solutions et gels de cellulose/NaOH 8% [Egal 2007]. Dans le cas des liquides ioniques dont le solvant EMIMAc fait partie, cette concentration maximale peut atteindre 15 voir 20%. Ce levier est très intéressant si l'application désirée est très sensible aux propriétés mécaniques. En effet, que ce soit pour le module de Young, l'énergie d'absorption plastique ou la contrainte plastique, l'évolution de ces propriétés suit une loi puissance en fonction de la densité. Cette évolution en loi puissance est plus ou moins prononcée suivant les propriétés observées.

On note dans l'ordre croissant les exposants suivants: $m=2,22$ pour l'évolution de σ_{pl} en fonction de la densité, $m=2,51$ pour celle de W et $m=3,37$ pour celle de E . La comparaison du solvant aqueux NaOH 8% avec le solvant EMIMAc donne des résultats très semblables. Les exposants sont les mêmes pour W et σ_{pl} pour les deux systèmes (leur différence est inférieure à 10%). Les valeurs des exposants sont très voisines de celles observées pour des aérogels [Pekala 1990]. Pour le module de Young, nous relevons un exposant de 2,97 pour le système cellulose/NaOH8% contre 3,37 pour le système cellulose/EMIMAc, ce qui confirme l'hypothèse que les aérocelluloses sont des matériaux qui se comportent mécaniquement comme des aérogels.

La très bonne concordance des propriétés mécaniques des aérocelluloses issus des deux solvants nous montre que la structure poreuse du matériau est semblable sur la gamme de recouvrement quelque soit le solvant utilisé. L'avantage d'utiliser un liquide ionique comme solvant sera d'augmenter la capacité de dissoudre de hautes concentrations en cellulose pour varier la porosité et obtenir des matériaux plus résistants à la compression.

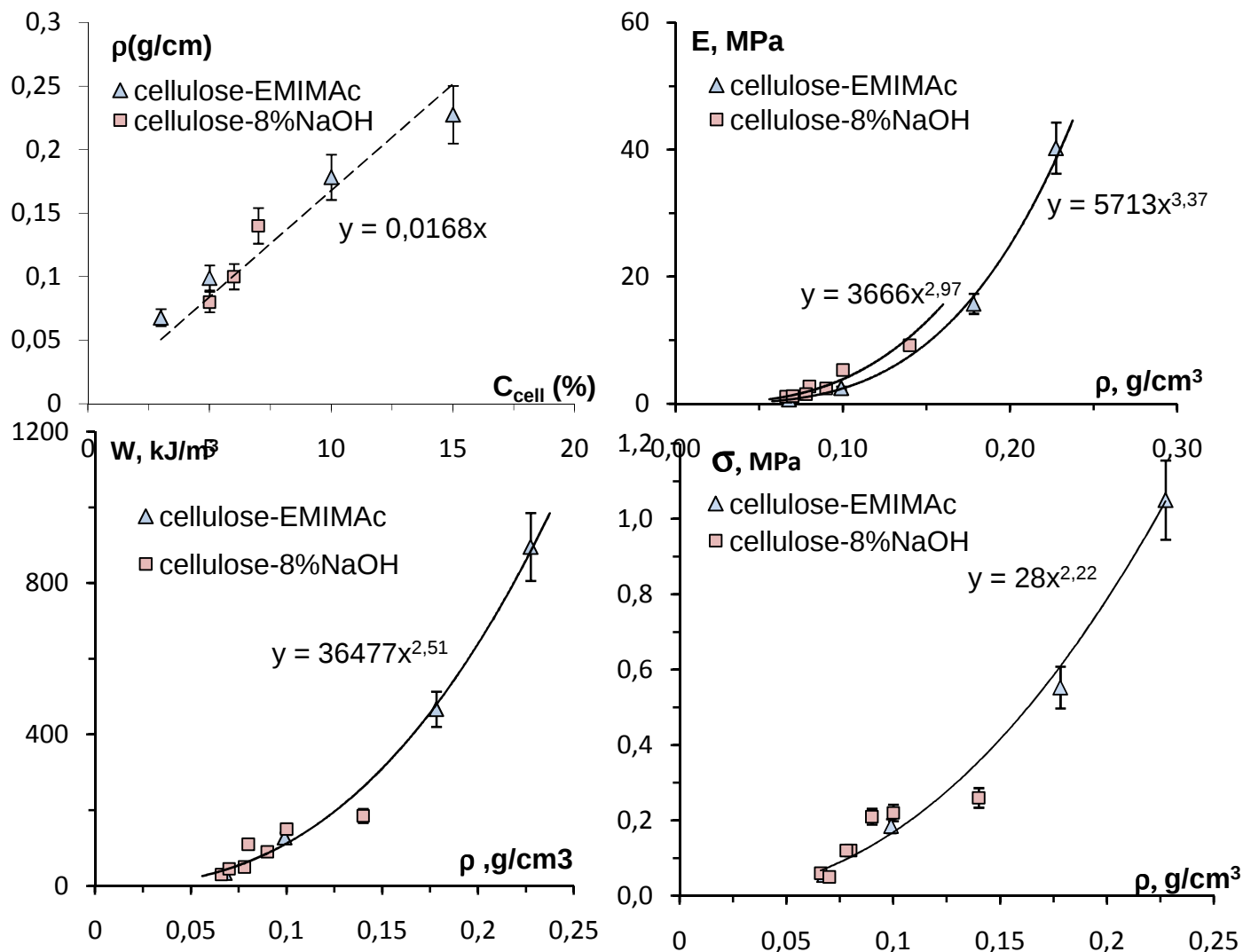


Figure IV-23. Densité en fonction de la concentration initiale en cellulose et propriétés mécaniques (E , W , σ_{pl}) pour des aérocelluloses issus du solvant EMIMAc. Comparaison avec le solvant NaOH 8% dont les données sont issues de [Gavillon 2007].

II.2.1.2 Influence de l'ajout de lignine

Nous nous intéressons maintenant à l'ajout de lignine dans les aérocelluloses issus du système cellulose/lignine/NaOH. La concentration initiale en cellulose est constante et vaut 4%. La concentration initiale en lignine varie de 3,3 à 8,6%. Les échantillons ont été régénérés dans un bain d'acide acétique de concentration 0,1 mol.L⁻¹. La géométrie des échantillons est cylindrique et les dimensions sont environ une longueur de 3 cm pour un diamètre de 2 cm. Pour respecter la vitesse

de déformation choisie précédemment et effectuer une comparaison fiable, la compression a été réalisée selon une vitesse de 0,1 mm/s.

Les courbes de contrainte-déformation sont présentées sur la Figure IV-24. Les résultats concernant les caractéristiques mécaniques sont présentés sur le Tableau IV-17.

Il ressort de cette étude que les propriétés mécaniques diminuent très fortement avec la concentration initiale en lignine. Ces résultats sont en parfait accord avec l'étude de l'influence de la concentration en lignine sur la texture poreuse. Nous pouvons confirmer l'hypothèse évoquée lors de cette précédente étude. Plus la concentration initiale en lignine est importante, plus de lignine sera libérée dans le bain de régénération créant de la porosité et plus les propriétés mécaniques s'en retrouvent diminuées. Du fait du manque de précision sur la densité, nous ne pouvons tracer les propriétés mécaniques en fonction de la densité comme nous l'avons fait dans le cas du système EMIMAc.

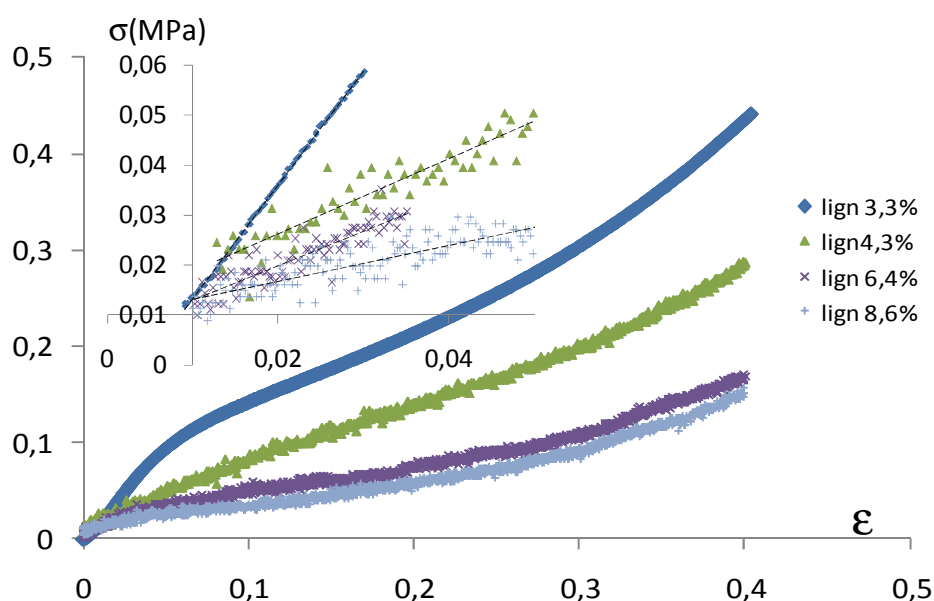


Figure IV-24. Courbes de contrainte-déformation d'aérocéluloses issus de gels de cellulose 4%/lignine/NaOH 8% pour différentes teneurs initiales en lignine, régénérés dans CH_3COOH (0,1 mol/L).

$C_{\text{lignine}}(\%)$	Densité	E (MPa)	W(kJ.m ⁻³)	σ_{pl} (Mpa)
3,3	0,11	2,27	88,0	0,1
4,3	0,10	0,75	56,6	0,06
6,4	0,08	0,51	31,9	0,035
8,6	0,08	0,35	26,2	0,025

Tableau IV-17. Densité et propriétés mécaniques en compression d'aérocéluloses issus de gels de cellulose 4%/lignine/NaOH 8% pour différentes teneurs initiales en lignine, régénérés dans CH_3COOH (0,1 mol/L).

Par l'étude de l'influence de deux paramètres (concentration initiale en cellulose et ajout de lignine), nous avons montré la possibilité de moduler les propriétés mécaniques de l'aérocellulose. Il est en effet possible de densifier la structure par l'augmentation de la concentration en cellulose au-delà de 8%, à condition de préférer le solvant EMIMAc à celui de NaOH 8%. Au contraire, si l'on souhaite alléger la structure pour avoir un matériau plus poreux tout en gardant le solvant NaOH 8%, il est possible d'ajouter une certaine quantité de lignine. Nous montrons ainsi une forme de valorisation de la lignine, un moyen de créer de la porosité directement issue de la biomasse.

II.2.2 Compression isostatique par porosimétrie mercure

Le mercure introduit sous pression dans le pénétromètre ne pénètre pas à l'intérieur de l'échantillon d'aérocellulose. Si tel était le cas, du mercure serait resté piégé dans quelques pores lors de la dépressurisation. La différence relative de la masse de l'échantillon avant et après la mesure n'excède pas 0,05% sur un échantillon de masse 0,04 mg. Cette différence est trop faible pour être significative de la présence de mercure, elle est due aux imprécisions de la mesure.

Le mercure agit donc comme étant le milieu recouvrant l'échantillon par lequel une pression isostatique est appliquée sur la surface externe de celui-ci. L'analyse de compression isostatique d'un échantillon est analogue à l'analyse de compression uniaxiale.

Le matériau est communément caractérisé par le « module de compressibilité », noté K . A température constante, ce module est défini par l'équation :

$$dP = -K \cdot \frac{dV}{V} \quad (11)$$

où V est le volume de l'échantillon et P la pression appliquée. Cette équation est valable dans tout le domaine de déformation.

Cette équation peut aussi être présentée sous la forme:

$$\Delta P = -K \cdot \frac{\Delta V}{V} \quad (12)$$

où $\frac{\Delta V}{V}$ est la contraction volumique de l'échantillon, définit par

$$\frac{\Delta V}{V} = \frac{V - V_i}{V_i} \quad (13)$$

V_i étant le volume initial de l'échantillon.

Le module de compressibilité est donc le coefficient de proportionnalité existant entre la déformation volumique

$\frac{\Delta V}{V}$ et la différence de pression appliquée ΔP . C'est aussi l'inverse du coefficient de compressibilité. Le v , P , la pression exercée par le mercure sur l'échantillon.

Les données brutes d'une compression isostatique sont le volume de mercure cumulé injecté rapporté à la masse de l'échantillon V_{Hg} en fonction de la pression appliquée comme le montre la Figure IV-25.

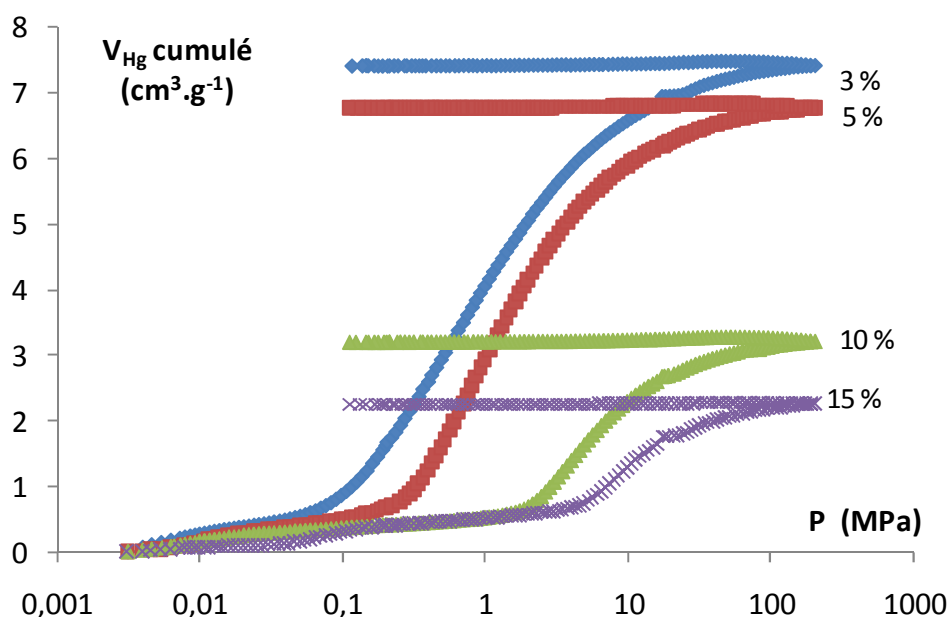


Figure IV-25. Volume de mercure cumulé en fonction de la pression appliquée lors d'une compression isostatique pour des aérocelluloses issus de solutions de cellulose/EMIMAc de diverses concentrations initiales en cellulose.

Il est commode d'utiliser le changement de variable suivant:

$$\frac{\Delta V}{V} = -\rho_0 \cdot V_{Hg} \quad (14)$$

où ρ_0 est la densité du matériau. Celle-ci est déterminée par la pesée de l'échantillon sur une balance de très haute précision et par le volume de l'échantillon. Ce volume est déterminé par la différence de volume de mercure lorsque le pénétromètre est rempli sans échantillon par rapport au volume de mercure en présence de l'échantillon dans le pénétromètre, à pression atmosphérique.

Il est d'usage de tracer la pression en fonction de la contraction volumique $\frac{\Delta V}{V}$. En procédant ainsi, nous obtenons à partir des données de la Figure IV-25 le graphe présenté sur la Figure IV-26. De manière analogue à la courbe de contrainte-déformation dans le cas d'une compression uniaxiale, nous distinguons une partie linéaire pour les faibles déformations volumiques et une partie évoluant en loi puissance. Ces deux domaines délimitent la zone de déformation élastique et la zone de déformation plastique.

II.2.2.1 Comportement mécanique dans le domaine élastique

Dans le domaine élastique, le module K est constant par rapport au volume, c'est l'analogue du module de Young pour la déformation uniaxiale: $K = K_e$

Il est ainsi aisé de déterminer la constante K à partir de la pente de la partie linéaire (zone élastique) de la courbe de compression (Figure IV-26). Le Tableau IV-18 recense les densités et les modules de compressibilité obtenus, pour les différentes concentrations initiales en cellulose. En accord avec nos attentes, le module de compressibilité augmente en fonction de la densité. Nous verrons un peu plus loin la nature de l'évolution du module avec la densité.

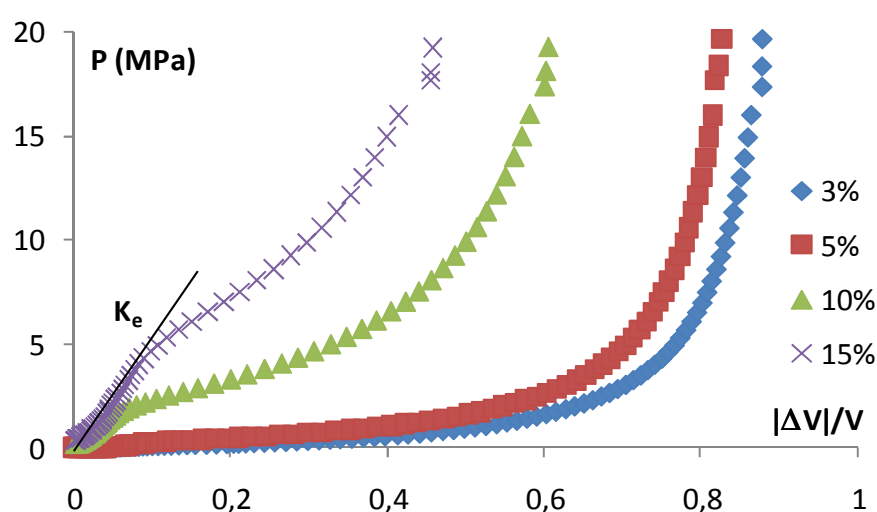


Figure IV-26. Evolution de la pression en fonction de la contraction volumique pour des aérocelluloses issus de solutions de cellulose/EMIMAc de diverses concentrations initiales en cellulose.

concentration cellulose	densité (poro Hg)	K (MPa)
3 %	0,13	1,1
5 %	0,14	4,1
10 %	0,29	28,7
15 %	0,38	58,6

Tableau IV-18. Module de compressibilité élastique pour des aérocelluloses issus de solutions de cellulose/EMIMAc de diverses concentrations initiales en cellulose.

II.2.2.2 Comportement mécanique dans le domaine plastique

Dans la partie non-linéaire, K n'est pas constant et évolue en loi puissance en fonction du volume tel que [Scherer 1995b]:

$$K(V) = K_0 \cdot \left(\frac{V_0}{V}\right)^m \quad (15)$$

Où K_0 et V_0 sont le module et le volume de l'échantillon au début de la déformation en loi puissance. En intégrant l'équation 11 avec l'expression 15, il vient:

$$\int_{P_0}^P dP = -K_0 \cdot V_0^m \int_{V_0}^V \frac{1}{V^{m+1}} dV \quad (16)$$

Ce qui mène à:

$$P = P_0 + \frac{K_0}{m} \left(\left(\frac{V_0}{V} \right)^m - 1 \right) \quad (17)$$

Les constantes K_0 , P_0 et V_0 sont déterminées graphiquement: P_0 et V_0 sont les coordonnées du point d'inflexion de la courbe, point à partir duquel commence la loi puissance. K_0 est la dérivée de la courbe en ce point. Nous pouvons pour chaque concentration en cellulose, déterminer K_0 , P_0 et V_0 et ainsi obtenir l'exposant m en ajustant la courbe théorique avec les données expérimentales. La Figure IV-27 représente la comparaison entre la courbe théorique obtenue par la méthode que nous venons d'énoncer et les données expérimentales sur un aérocélulose issu de solution de cellulose 3%/EMIMAc. Le résultat est plutôt satisfaisant, en particulier pour des valeurs de $\frac{\Delta V}{V} < 0,6$.

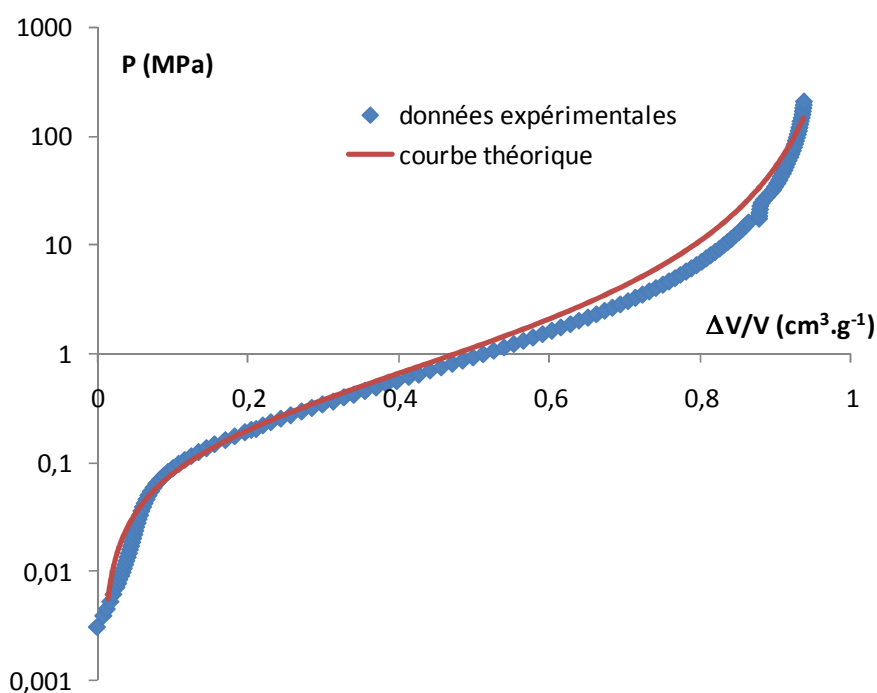


Figure IV-27. Evolution de la pression de mercure appliquée en fonction de la contraction volumique pour un aérocélulose issu de solutions de cellulose 3%/EMIMAc. Comparaison avec la courbe théorique.

Nous avons répété l'opération pour les aérocéluloses issus de diverses concentrations initiales en cellulose. Les résultats sont présentés dans le Tableau IV-19. Il est remarquable que si l'évolution des paramètres K_0 , P_0 et V_0 est très sensible à la densité initiale de l'aérocélulose, l'exposant m quant à lui ne varie quasiment pas. La valeur moyenne de cet exposant m est alors :

$$m = 2,42 \pm 0,12$$

Concentration	densité	P ₀ (MPa)	V ₀ (cm ³ .g ⁻¹)	K ₀ (MPa)	m
3 %	0,13	0,16	6,56	1,07	2,21
5 %	0,14	0,48	5,97	2,21	2,49
10 %	0,29	2,14	2,57	10,17	2,47
15 %	0,38	6,95	1,92	23,91	2,53

Tableau IV-19. Paramètres régissant la compression isostatique dans la totalité du domaine de contraction (équation 17) sur des aérocelluloses issus de solutions de cellulose/EMIMAc pour diverses concentrations initiales en cellulose.

II.2.3 Comparaison des résultats

Nous comparons les résultats obtenus par les deux techniques de caractérisation des propriétés mécaniques des aérocelluloses issus de solutions de cellulose/EMIMAc dans le domaine élastique.

Il existe une étroite relation entre le module de Young et le module de compressibilité donné par la relation :

$$K = \frac{E}{3(1-2\nu)} \quad (18)$$

où ν est le coefficient de Poisson, rapport entre la déformation transversale et la déformation axiale. Nous avons constaté que le diamètre est constant tout au long de l'essai de compression uniaxiale dans le domaine de déformation étudié (voir photos de la Figure IV-21). Ceci implique que le coefficient de Poisson $\nu = 0$ (bien que la plupart des coefficients de Poisson des aérogels référencés dans la littérature présentent des coefficients de Poissons compris entre 0,1 et 0,4):

$$3K = E \quad (19)$$

Nous avons utilisé cette dernière équation pour calculer le module de Young théorique des aérocelluloses issus du solvant EMIMAc à partir des données de porosimétrie mercure. Le module de Young calculé est alors comparé au module de Young déterminé par compression uniaxiale (Figure IV-28). La comparaison des deux techniques est très satisfaisante : l'exposant obtenu par porosimétrie mercure est $m=3,2$ alors que pour celui obtenu par mesure directe de compression uniaxiale est $m=3.4$.

La comparaison des deux types de solvants donne également des résultats très similaires : $m=3$ pour le solvant NaOH 8%. Un exposant très proche de ces valeurs a été obtenu pour des aérogels issus d'acétate de cellulose réticulé [Fischer 2006].

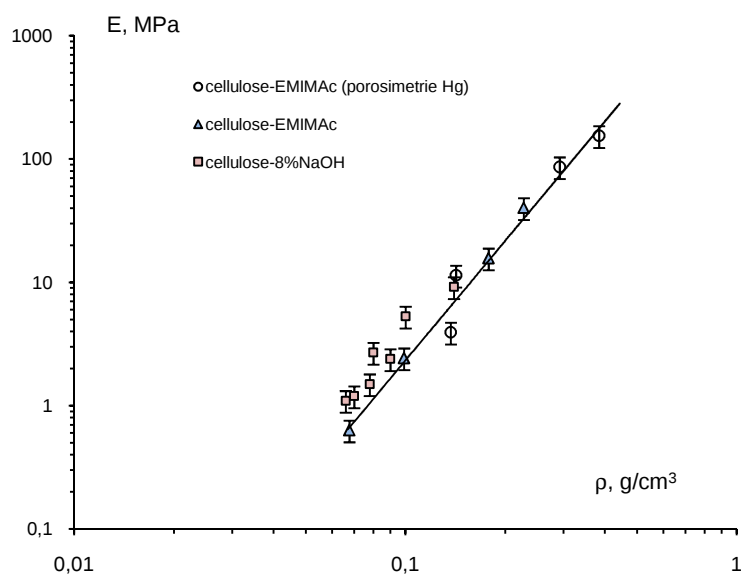


Figure IV-28. Modules de Young en fonction de la densité des aérocéluloses issus des solvants NaOH 8% [Gavillon 2007] et EMIMAc. Comparaison avec les modules de Young des aérocéluloses issus du solvant EMIMAc et déterminés par porosimétrie mercure à l'aide de l'équation 19.

La très bonne concordance des valeurs du module de Young déterminées par compression uniaxiale avec celle déterminées par compression isostatiques atteste de la fiabilité des résultats mais aussi de l'isotropie de la morphologie du réseau. Le réseau ne présente aucune orientation particulière, ce point étant confirmé par les clichés de microscopie électronique.

III. Caractérisation des aérocéluloses pyrolysés

L'étape de pyrolyse a pour but d'obtenir des carbones ayant une texture convenable pour des applications électrochimiques. Ainsi, l'aérocélulose pyrolysé doit conserver la morphologie du réseau poreux de son précurseur organique. La pyrolyse fait subir au matériau une contraction volumique tant à l'échelle macroscopique qu'à l'échelle de la porosité. Nous reprenons dans cette partie l'étude de quelques paramètres évoqués lors de la caractérisation des aérocéluloses avant la pyrolyse. Nous y ajoutons l'étude concernant les paramètres relatifs à l'étape de pyrolyse. Nous verrons aussi les caractéristiques chimiques déterminées par analyse élémentaire. Nous terminerons enfin par les facteurs permettant d'obtenir des aérocéluloses pyrolysés monolithiques, nécessaires à la confection d'électrodes de piles primaires Li/SOCl₂.

III.1 Caractérisation texturale

Lors de la pyrolyse, la structure se densifie, la taille des pores ainsi que le volume poreux diminuent. La tendance de la majeure partie des paramètres d'élaboration des aérocelluloses étudiés dans ce chapitre reste inchangée lorsque les aérocelluloses sont pyrolysés. C'est pourquoi, pour éviter des lourdeurs, nous n'avons pas réitéré l'analyse texturale en fonction des différents paramètres d'élaboration. Cependant, nous faisons une exception quant au solvant utilisé pour l'élaboration d'aérocellulose pyrolysé. Nous verrons que le solvant EMIMAc n'est pas adapté. Nous verrons aussi l'intérêt que nous avons porté au coagulant éthanol, à condition de prendre soin de procéder à un échange de solvant avec l'eau avant le séchage.

L'aérocellulose pyrolysé est doté d'une structure suffisamment résistante pour ne pas subir de compression lors des essais de caractérisation par porosimétrie mercure. C'est pourquoi, parmi les résultats des caractérisations texturales, nous avons ajouté les diamètres moyens des pores (supérieurs à 6 nm) déterminés par la loi de Washburn. Nous avons aussi pu obtenir une distribution de taille des pores suivant la même technique.

III.1.1 Influence des paramètres gouvernant la pyrolyse

Nous avons mis en évidence l'influence de 3 paramètres concernant l'étape de pyrolyse. Il s'agit de :

- la température maximale,
- la rampe de montée en température,
- la programmation ou non d'un palier de température à 300°C.

III.1.1.1 Rampe de température

La Figure IV-29 montre l'influence de la vitesse de montée en température sur la texture poreuse. Sur cette Figure IV-est représentée la distribution de taille des pores déterminée par porosimétrie Hg d'aérocelluloses pyrolysés suivant une montée en température de 2°C/mn et de 4°C/mn. Il semble qu'une montée en température rapide est propice à l'obtention d'un plus grand volume poreux : 1,13 cm³.g⁻¹ pour une rampe de température de 2°C/mn contre 1,58 cm³.g⁻¹ pour une rampe de 4°C/mn. La montée en température de 4°C/mn a pour conséquence une distribution de taille de pores plus étroite, une taille moyenne des pores plus faible et une augmentation du diamètre moyen des pores en comparaison à une montée en température de 2°C/mn. Les surfaces spécifiques et les volumes microporeux sont proches : 475 m²/g et 0,15 cm³/g pour une montée à 4°C/mn, 434 m²/g et 0,14 cm³/g pour une montée à 2°C/mn. Ces résultats ne vont pas dans le sens de Brunner [Brunner 1980] qui a trouvé que plus la montée en température est lente lors d'une pyrolyse sur de la poudre de cellulose, plus de microporosité et de surface spécifique sont développées. Cependant, l'écart de montée en température (2 et 4°C/mn) est bien inférieur à celui étudié par Brunner et al (0,8 et 40°C/mn).

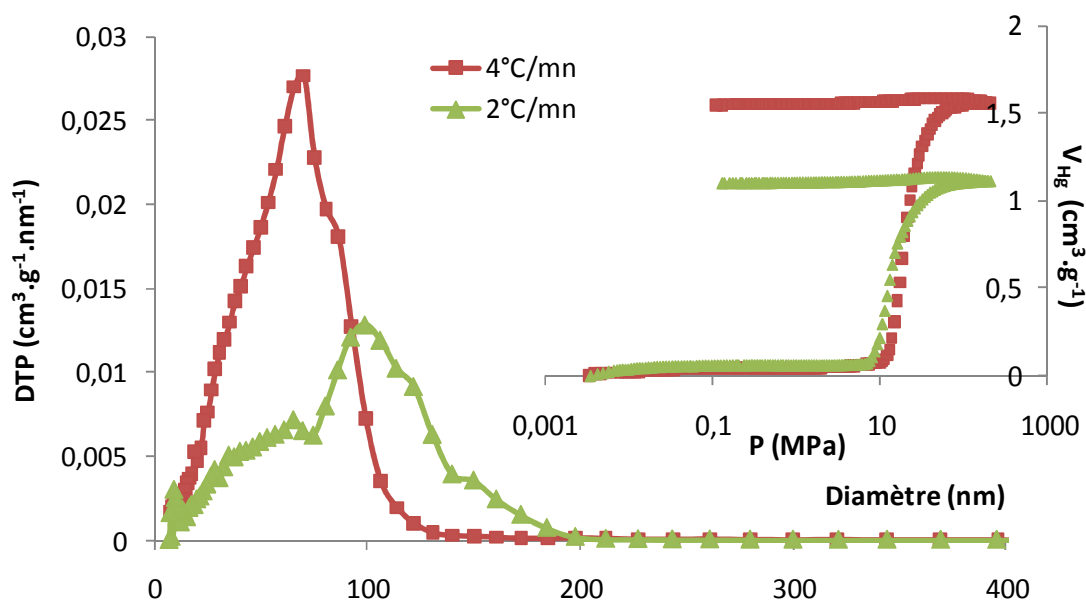


Figure IV-29. Données brutes d'essais de porosimétrie Hg (encart) et distribution de taille de pores sur des aérocelluloses issus de gels de cellulose 5%/NaOH 8% régénérés dans CH_3COOH ($0,001 \text{ mol.L}^{-1}$), pyrolysés jusqu'à $T_p=800^\circ\text{C}$ avec une rampe de montée en température de 2°C/mn et de 4°C/mn .

III.1.1.2 Température maximale de pyrolyse

La Figure IV-30 montre l'influence de la température maximale de pyrolyse sur la texture poreuse. Sur cette Figure IV-est représentée la distribution de taille des pores déterminée par porosimétrie Hg d'aérocelluloses pyrolysés pour des températures maximales de pyrolyses $T_p=830$, 950 et 1050°C . L'influence d'une augmentation de la température a pour conséquence l'augmentation du volume poreux. Cette augmentation est très marquée entre les températures $T_p=830^\circ\text{C}$ ($0,64 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) et $T_p=950^\circ\text{C}$ ($1,06 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Cette différence de valeur du volume poreux diminue très fortement entre les températures $T_p=950^\circ\text{C}$ et $T_p=1050^\circ\text{C}$ ($1,12 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$). Ce résultat est en accord avec plusieurs études concernant la pyrolyse de matériaux cellulosiques naturels comme la noix de coco [Li 2008] ou le yucca [Kzesinska 2007], où la porosité augmente avec la température de pyrolyse maximale. Herrera et al en viennent à la même conclusion par une méthode de simulation numérique [Herrera 2008].

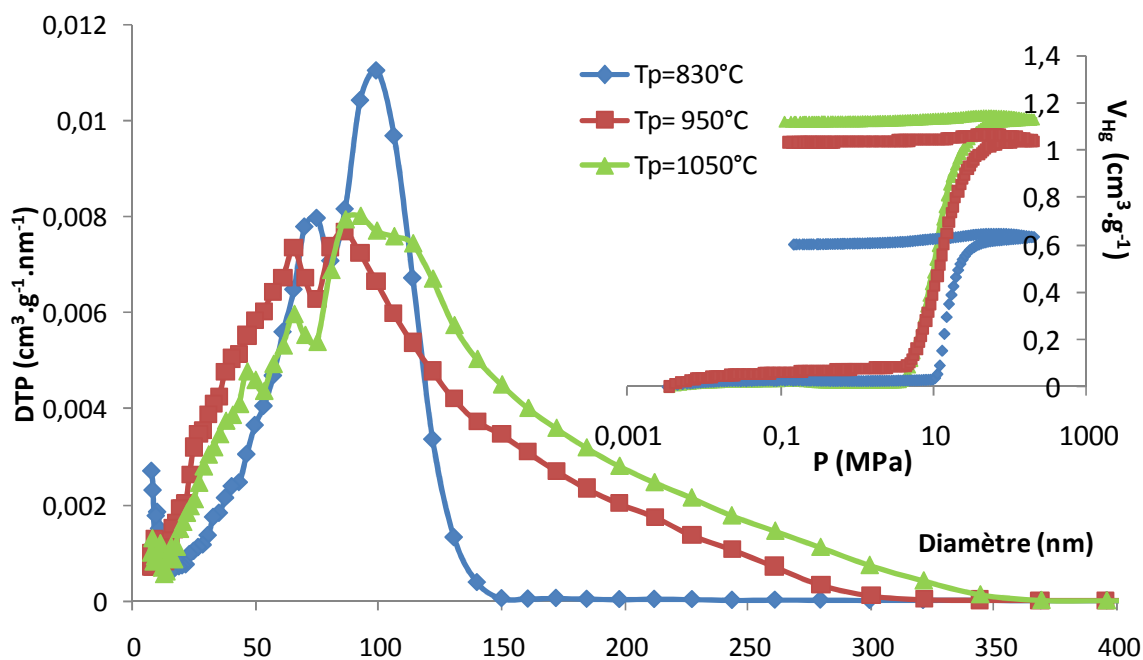


Figure IV-30. Données brutes d'essais de porosimétrie Hg et distribution de taille de pores sur des aérocelluloses issus de gels de cellulose 5%/NaOH 8% régénérés dans CH_3COOH (0, 1 mol.L⁻¹), pyrolysés jusqu'à $T_p=830$, 950 et 1050°C avec une rampe de montée en température de 4°C/mn.

III.1.1.3 Palier de température

La Figure IV-31 montre l'influence de la présence d'un palier de pyrolyse sur la texture poreuse. Sur cette Figure IV-est représentée la distribution de taille des pores déterminée par porosimétrie Hg d'aérocelluloses pyrolysés sans et avec un palier de température. Ce palier est imposé à 300°C pendant 3h. Cette température (300°C) correspond au maximum de perte de masse d'après les mesures en ATG [Gavillon 2007]. L'influence du palier de température a pour effet l'augmentation du volume poreux : de 2,54 cm³.g⁻¹ pour une montée en température sans palier à 2,93 cm³.g⁻¹ pour un profil de température présentant un palier à 300°C.

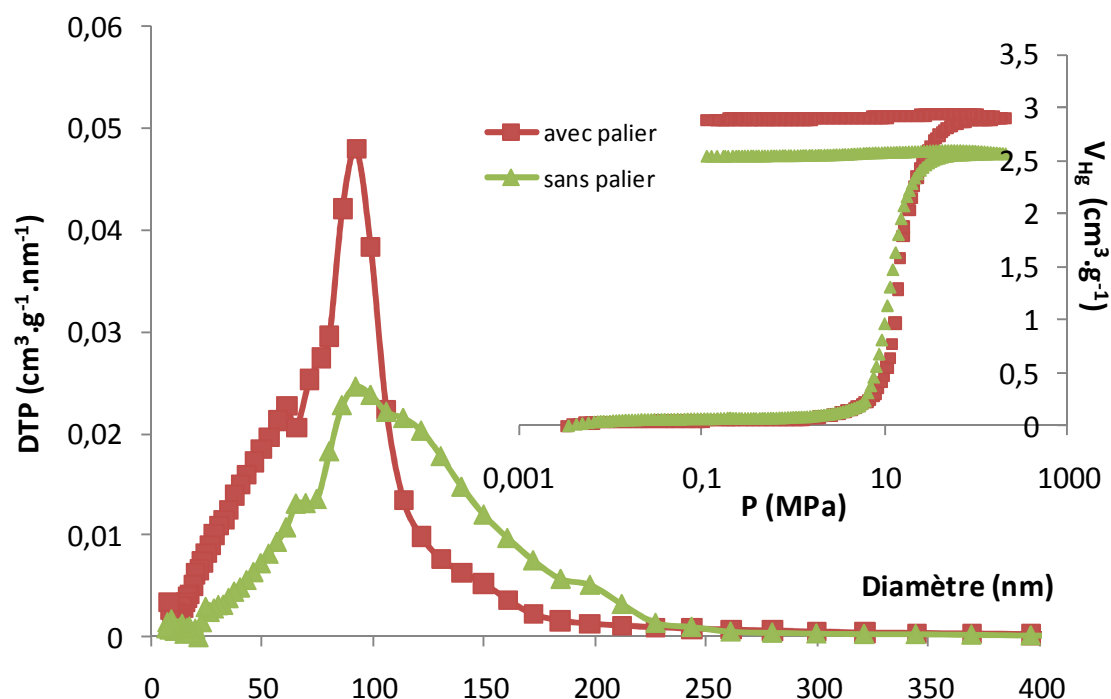


Figure IV-31. Données brutes d'essais de porosimétrie Hg et distribution de taille de pores sur des aérocéluloses issus de gels de cellulose 5%/NaOH 8% régénérés dans l'éthanol, pyrolysés jusqu'à 1050°C avec un palier de 3h à 300°C.

III.1.2 Influence du solvant

Bien que le solvant EMIMAc permette d'obtenir des aérocéluloses dont la texture est tout à fait semblable à ceux issus du solvant NaOH 8%, il n'en n'est rien une fois les échantillons pyrolysés. Les échantillons se densifient considérablement, ils perdent une immense partie de leur porosité. Les textures de deux aérocéluloses pyrolysés issus du solvant EMIMAc sont comparées avec un échantillon issu du solvant NaOH 8% élaboré avec les mêmes paramètres (Tableau IV-20 et 21). Les échantillons CAR01 et CAR02 présentent un volume poreux extrêmement faible, en particulier les mésopores. La raison qui mène à cette densification du réseau est encore inconnue. Des études plus approfondies devraient être menées.

	DISSOLUTION		GELIFICATION	REGENERATION		PYROLYSE			
échantillon	C°cellulose (%massique)	type de solvant	conditions gélification	type de coagulant	T° bain de régénératio	rampe 1 (°C/mn)	palier à 300°C	rampe 2 (°C/mn)	Tmax
CAR01	5	EMIMAc	-	eau	22°C	2	non	-	810°C
CAR02	10	EMIMAc	-	eau	22°C	2	non	-	810°C
CAR12	5	NaOH 8%	2h-50°C	eau	22°C	2	non	-	800°C

Tableau IV-20. Paramètres d'élaboration pour la mise en évidence de l'influence du solvant sur la texture poreuse des aérocéluloses pyrolysés.

échantillon	C°cellulose (%massique)	porosimétrie mercure			adsorption N ₂ (77K)				
		densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
CAR01	5	0,67	0,27	-	-	21	0,04	3,8	0,15
CAR02	10	1,03	0,21	34	35	36	0,06	3,8	0,29
CAR12	5	0,51	1,2	64	422	119	0,336	2,5	0,28

Tableau IV-21. Propriétés texturales d'aérocéluloses pyrolysés issus du solvant EMIMAc (CAR01 et CAR02) et issus du solvant NaOH 8% (CAR12).

III.1.3 Influence du coagulant

Nous avons réalisé des échantillons d'aérocéluloses pyrolysés issus de gels de cellulose/NaOH8% régénérés dans de l'éthanol ainsi que des mélanges éthanol-eau. Il s'avère que ce coagulant offre une porosité compatible avec l'application électrode pour pile primaire Li/SOCl₂. Cependant, il est nécessaire de passer par une étape de rinçage dans un bain d'eau. Si cette précaution n'est pas respectée, il semble que de l'éthanol reste piégé dans les pores de la cellulose séchée. Lors de la pyrolyse, un dégagement gazeux se produit donnant lieu à une très forte macroporosité. L'aérogel obtenu perd la géométrie initiale, il est extrêmement friable et ne présente pas une porosité intéressante pour les applications visées. La Figure IV-32 illustre par des clichés et par une distribution de taille des pores la perte de la géométrie ainsi que de la porosité si une étape de rinçage à l'eau n'est pas respectée.

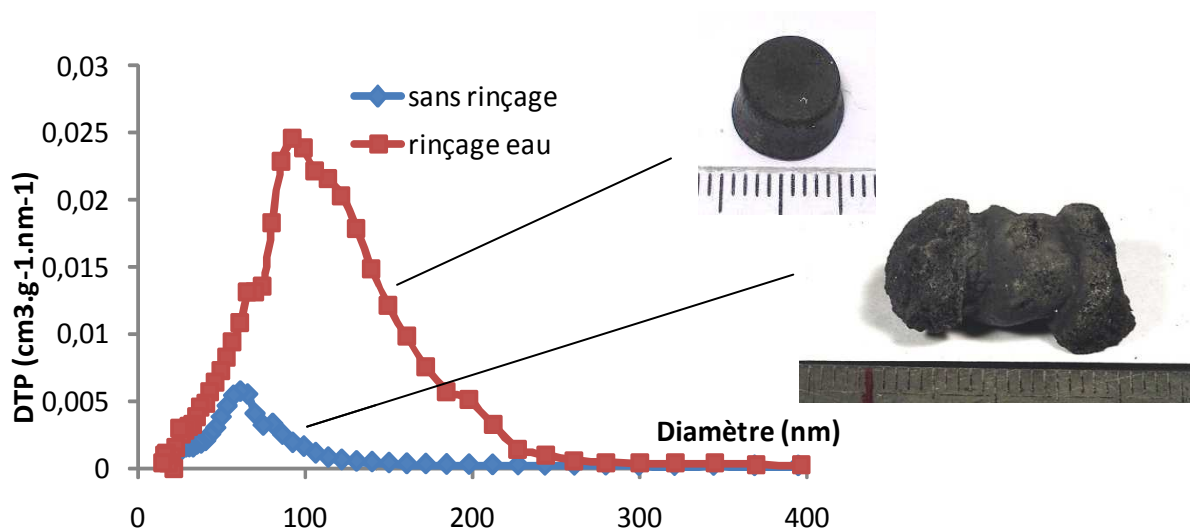


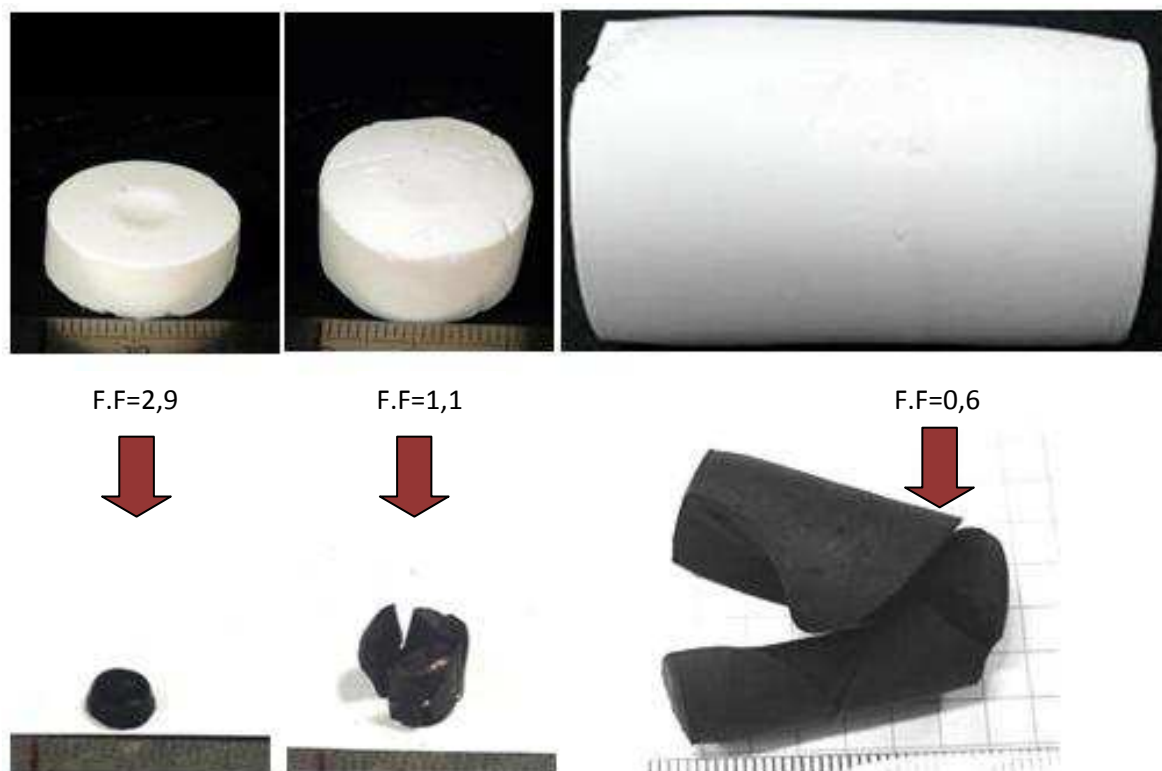
Figure IV-32. Distribution de taille des pores par porosimétrie Hg d'aérocéluloses pyrolysés issus de gels de cellulose/NaOH 8% régénérés dans l'éthanol avec et sans rinçage à l'eau avant l'étape de séchage.

III.2 Aspect monolithique

Les paramètres agissant sur l'aspect monolithique des échantillons carbonisés mis en évidence dans la première partie du projet sont les suivants : facteur de forme (rapport du diamètre sur la longueur de l'échantillon avant pyrolyse), le type coagulant et les conditions de pyrolyse.

III.2.1 Facteur de forme

Le facteur de forme joue un rôle prépondérant dans la conservation de l'aspect monolithique pour une montée en température sans palier à 300°C. Plus l'objet cellulosique est de forme plate, plus il conservera son aspect monolithique lors de la pyrolyse, c'est-à-dire lorsque le ratio diamètre/épaisseur >1 (Figure IV-33). Il est possible d'élaborer des électrodes de carbone monolithes pour éléments de piles boutons en utilisant un fort ratio diamètre/épaisseur. Cependant, le but principal du projet est une application d'électrodes en éléments cylindriques. Les dimensions des cylindres sont donc imposées par le calibre des piles: un diamètre d'environ 1 cm et une longueur d'environ 2,5 cm.



III.2.2 Coagulant

Toujours pour une montée en température sans palier lors de la pyrolyse des échantillons, nous avons remarqué qu'un coagulant permet de conserver l'aspect monolithe de l'aérocellulose précurseur et ce, malgré un ratio diamètre/épaisseur proche de 1. Il s'agit du coagulant éthanol.

La Figure IV-34 illustre la bonne conservation de la forme géométrique de deux échantillons issus de gels de cellulose 5%/NaOH 8% régénérés dans l'éthanol, lavés à l'eau, séchés par voie CO₂ supercritique et pyrolysés à 800°C.



Figure IV-34. aérocelluloses et aérocelluloses pyrolysés issus de gels de cellulose 5%/NaOH 8% régénérés dans l'éthanol, lavés à l'eau, séchés par voie CO₂ supercritique et pyrolysés à 800°C.

III.2.3 Conditions de pyrolyse

Les derniers paramètres identifiés permettant l'obtention d'aérocelluloses carbonisés monolithes sont les conditions de pyrolyse. L'imposition d'un palier de température à 300°C, plutôt qu'une montée directe en température jusqu'à la température maximale permet l'obtention d'un bloc monolithe et ce quelque soient le coagulant utilisé et le facteur de forme (Figure IV-35). La raison la plus probable est que la majorité de la masse est perdue autour de cette température [Gavillon 2007], ce qui implique d'énormes contraintes internes. Il est donc important que le profil de température soit le plus doux autour de cette température afin d'éviter le craquage de l'échantillon.

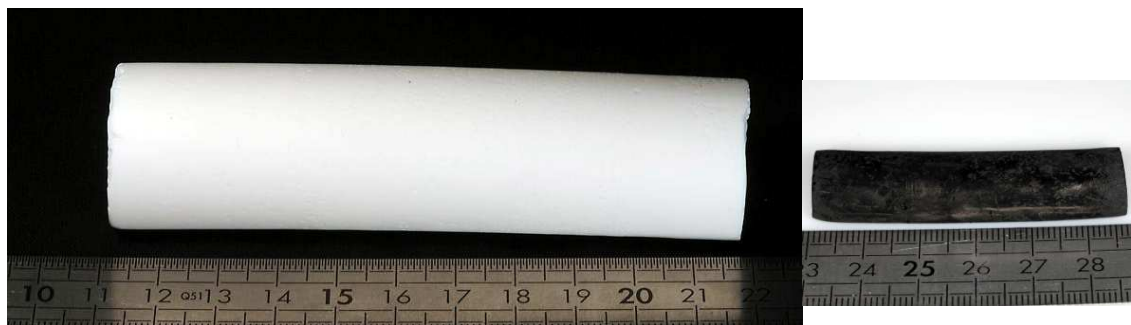


Figure IV-35. aérocellulose pyrolysé monolithe et son précurseur organique issus de gel de cellulose 7%/NaOH 8% régénéré dans l'eau. Pyrolyse avec palier de 3h à 300°C. Température maximale de pyrolyse : 1050°C.

L'augmentation du ratio diamètre/épaisseur étant exclue pour l'application électrode pour piles primaires, nous avons optimisé l'obtention de l'aspect monolithique en optant pour les coagulants à base d'éthanol et en imposant un palier de température à 300°C lors de la pyrolyse.

IV Optimisation pour application matériau d'électrodes pour piles primaires Li/SOCl₂

Nous présentons dans un premier temps les voies d'optimisation de la procédure d'élaboration des aérocelluloses et des aérocelluloses carbonisés pour l'application d'électrodes de piles Li/SOCl₂. Nous verrons par la suite en détail les caractéristiques texturales des aérocelluloses organiques et pyrolysés en fonction des divers paramètres d'optimisation retenus.

IV.1 Elaboration des aérocelluloses optimisés pour la pyrolyse

Nous récapitulons l'influence de divers paramètres d'élaboration pertinents sur la texture et la morphologie vue dans les sous chapitres précédents. Nous présentons ici les paramètres d'élaborations des aérocelluloses ainsi que des aérocelluloses carbonisés optimisés et expliquons les choix qui ont été optés.

Solvants

Nous avons expérimenté une gamme de 2 solvants : un liquide ionique EMIMAc et un solvant aqueux, NaOH 8%. Le second est bien maîtrisé dans notre laboratoire depuis une dizaine d'année ; le premier quant à lui fait parti d'une nouvelle classe de solvants dont les recherches sont encore en plein essor. Nous avons réussi à élaborer des aérogels organiques avec le solvant EMIMAc, présentant des caractéristiques de texture comparable avec le solvant NaOH 8%. Cependant, un phénomène se produit lors de la pyrolyse dont la conséquence est une densification radicale du réseau. Après quatre essais infructueux, et

compte tenu des difficultés de conservation, de manipulation et du coût, nous avons jugé que ce solvant ne serait pas adapté à l'application désirée.

Concentration en cellulose

La concentration 5% respecte cette condition. Au-delà de 7% en cellulose, la dissolution dans NaOH 8% n'est pas totale. Pour augmenter les gammes de texture poreuse, nous avons aussi réalisé des aérocelluloses carbonisés à partir d'une concentration initiale en cellulose de 7%. Les matériaux réalisés à partir des concentrations initiales en cellulose de 5 et 7% respectent les conditions de textures ainsi que la tenue mécanique exigées par l'application.

Conditions de gélification

Nous avons vu précédemment qu'il n'existait pas de tendance très claire entre les différentes conditions de gélification (en temps et en température), en matière de texture poreuse. Les conditions de gélification ont donc été choisies selon un compromis entre le temps d'attente, la température et la facilité de manipulation. Ce dernier critère est très important pour l'obtention des monolithes afin d'éviter une fissuration du gel lors du démoulage dans le coagulant. Compte tenu de l'importance des volumes des moules utilisés (~200mL) pour la confection des cylindres d'aérocellulose carbonisés, les conditions de gélification sont choisies en conséquence: 50°C pendant 48h. Ces conditions sont bien entendu modulables, en augmentant la température et en diminuant le temps d'attente.

Type de coagulants

Les aérocelluloses issus des coagulants acides présentent des caractéristiques de texture comparables avec le coagulant « eau » (cf. Tableau IV-12). L'eau est donc un bon coagulant. Un autre coagulant présentant de bonnes caractéristiques de texture poreuse est l'éthanol, à condition qu'une étape de lavage à l'eau soit réalisée avant la préparation du séchage au CO₂ supercritique (cf. Figure IV-32). Dans le but d'élargir la gamme des coagulants, nous avons testé des mélanges de ces coagulants (eau+éthanol) pour différentes proportions volumiques : 25-75 ; 50-50 ; 75-25.

Température du bain

Compte tenu de la grande taille des échantillons gélifiés destinés à devenir des aérocelluloses carbonisés, les bains de régénérations sont imposants (bacs de 8 litres) et peuvent difficilement être entreposés à température contrôlée. Nous avons réalisé des échantillons régénérés à 22°C (température ambiante) et un échantillon à 50°C.

Conditions de pyrolyse

Afin de garder l'aspect monolithique des aérocelluloses (cf. §III.2), les conditions de pyrolyses optimisées sous azote sont les suivantes : une première rampe de température de 4°C/mn jusqu'à 300°C, un palier de température à 300°C pendant 3h, une deuxième rampe de température de 2°C/mn jusqu'à 1050°C, un palier à 1050°C pendant 2h, puis une descente de température inertielle.

Les paramètres choisis pour l'optimisation des aérocelluloses carbonisés monolithes sont répertoriés dans le Tableau IV-22.

	DISSOLUTION		GELIFICATION	REGENERATION		PYROLYSE			
échantillon	C cellulose (%massique)	type de solvant	conditions gélification	type de coagulant	T° bain de régénération	rampe 1 (°C/mn)	palier à 300°C	rampe 2 (°C/mn)	Tmax
CMONO 07	5	NaOH8%	≈48h à 50°C	eau	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 08	5	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol50%/eau50%	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 10	5	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 02	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	eau	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 11	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol25%/eau75%	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 06	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol50%/eau50%	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 04	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 09	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	eau	50°C	4	oui	2	1050°C

Tableau IV-22. Nomenclature et mode de préparation des aérocelluloses carbonisés monolithes optimisés.

IV.2 Caractérisation des aérocelluloses optimisés organiques et pyrolysés

IV.2.1 Caractérisation texturale

Les Tableaux 23 et 24 représentent respectivement les propriétés texturales des aérocelluloses pyrolysés optimisés et de leurs précurseurs organiques.

	porosimétrie Hg		adsorption N ₂ (77K)				
échantillon	densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
MONO 07	0,164	5,48	200	189	1,28	52	0,23
MONO 08	0,13	7,35	167	154	0,9	24	0,12
MONO 10	0,207	4,12	145	129	0,37	3,8	0,09
MONO 11	0,175	4,95	171	158	0,65	3,8	0,13
MONO 06	0,142	6,52	170	163	0,78	3,8	0,12
MONO 04	0,232	3,71	150	137	0,42	3,8	0,11
MONO 09	0,211	4,37	200	183	0,65	3,8	0,15

Tableau IV-23. Caractérisation texturale des aérocelluloses optimisés dont l'élaboration est décrite dans le Tableau IV-22.

échantillon	porosimétrie Hg			adsorption N ₂ (77K)				
	densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
CMONO 07	0,347	2,28	73	562	181	0,81	1,22	0,36
CMONO 08	0,196	4,36	83	340	172	0,69	3,8	0,16
CMONO 10	0,286	2,9	92	244	174	0,52	3,8	0,18
CMONO 02	0,348	2,24	61	294	148	0,79	3,8	0,35
CMONO 11	0,28	2,86	77	279	159	0,48	3,8	0,17
CMONO 06	0,26	3,17	61	297	159	0,52	3,8	0,16
CMONO 04	0,295	2,64	65	252	135	0,67	3,4	0,25
CMONO 09	0,24	3,49	55	276	134	0,37	3,8	0,11

Tableau IV-24. Caractérisation texturale des aerocelluloses pyrolysés optimisés.

Les observations à la plus grande magnitude du MEB pour laquelle la résolution est acceptable sur les échantillons pyrolysés ne montrent aucune différence de morphologie de la texture quelques soient les paramètres d'élaboration (Figure IV-36A et 36B). En revanche, la résolution maximale est suffisante pour illustrer la densification du réseau et la disparition totale des macropores après pyrolyse (Figure IV-36A et 36C).

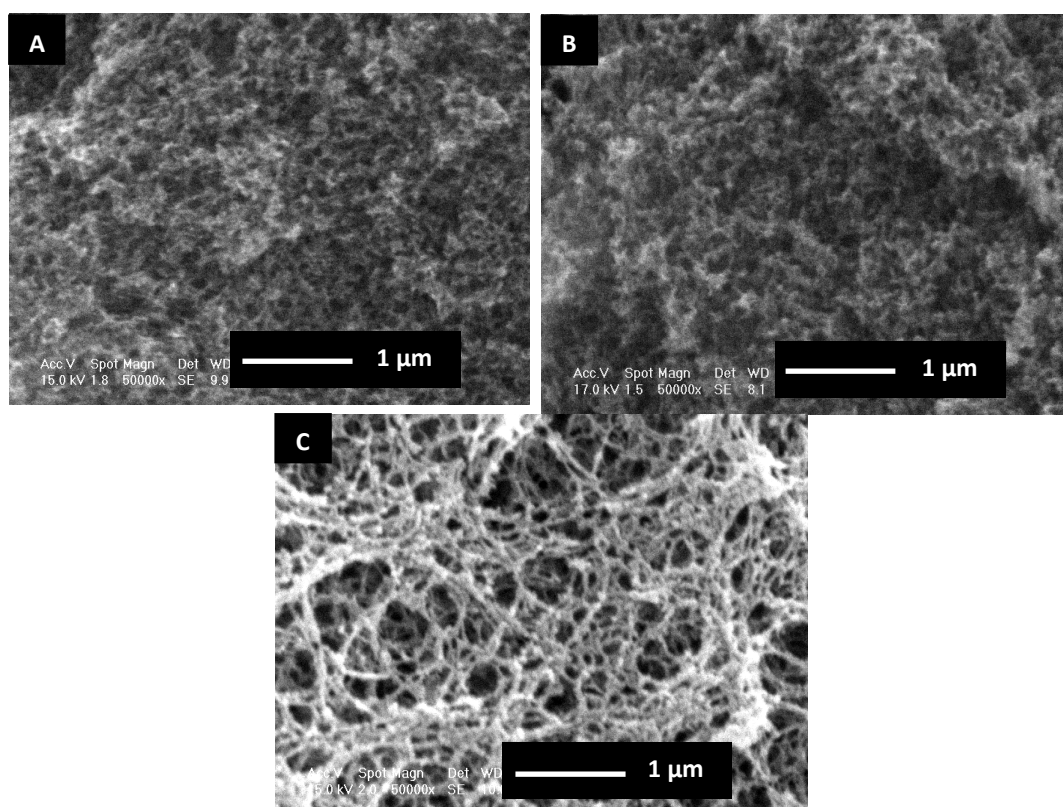


Figure IV-36. Clichés MEB des aérocelluloses carbonisées monolithes CMONO 04 (A) et CMONO 02 (B) et de l'aérocellulose organique précurseur de CMONO 04 (C)

La Figure 37 représente des clichés MEB réalisés sur des aérocelluloses organiques précurseurs des aérocelluloses pyrolysés CMONO 10 et CMONO04, issus respectivement de gels de cellulose5%/NaOH8% et de cellulose7%/NaOH8%. Ainsi, nous pouvons voir que pour

la plus faible concentration initiale en cellulose, nous pouvons observer des pores de plus grande taille. De plus, les tailles de pores de l'échantillon MONO 04 semblent plus régulières que celles de l'échantillon MONO 10.

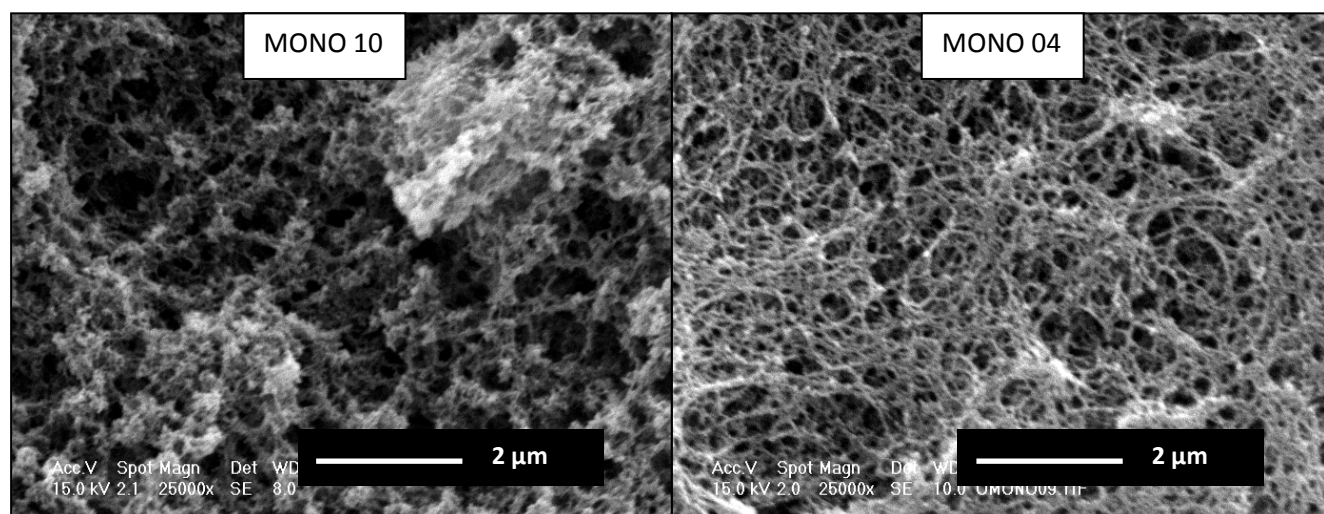


Figure IV-37. Clichés MEB d'aérocéluloses issus de gels de cellulose 5%/NaOH 8% (gauche) et de cellulose 7%/NaOH 8% (droite) régénérés dans l'éthanol.

Nous pouvons observer la même tendance sur les aérocéluloses carbonisées de manière quantitative à partir des données de porosimétrie Hg. La Figure IV-38 représente les distributions de taille des pores des aérocéluloses carbonisées optimisées pour deux concentrations initiales en cellulose : 5% et 7%. La taille des pores des aérocéluloses carbonisées issus de la concentration 7% est bien plus homogène, leur distribution est plus étroitement centrée autour du pic de répartition, ce qui confirme les observations qualitatives de la Figure IV-37.

Sur la même figure (Figure IV-38) est mise en évidence l'influence de la concentration du mélange eau-éthanol comme coagulant. En comparant le coagulant eau au coagulant éthanol 100%, nous observons la conséquence suivante. L'utilisation du coagulant éthanol 100% déplace la répartition vers les pores les plus grands. Cette distribution est plus centrée autour de la taille moyenne. Cette observation est plus évidente dans le cas d'une concentration initiale en cellulose de 5%. La raison de ce comportement reste une question ouverte.

Le mélange de ces 2 coagulants donne une texture très intéressante, en particulier pour le mélange éthanol 50%-eau 50%. Le diamètre moyen des pores ne change pas de manière significative, il est compris entre les diamètres moyens des pores des aérocéluloses issus de chacun des 2 coagulants (éthanol et eau). En revanche, le volume poreux global est supérieur à celui des aérocéluloses issus du coagulant eau ainsi que du coagulant éthanol. La répartition de la taille des pores est plus resserrée autour de la valeur moyenne. Une explication à ce phénomène est la propriété exothermique du mélange eau-éthanol. En effet, les gels de cellulose/NaOH 8% ont été plongés dans le bain de régénération immédiatement après que le mélange coagulant eau-éthanol ait été réalisé. L'augmentation du volume poreux a donc été amplifiée par l'élévation de la température du bain de régénération.

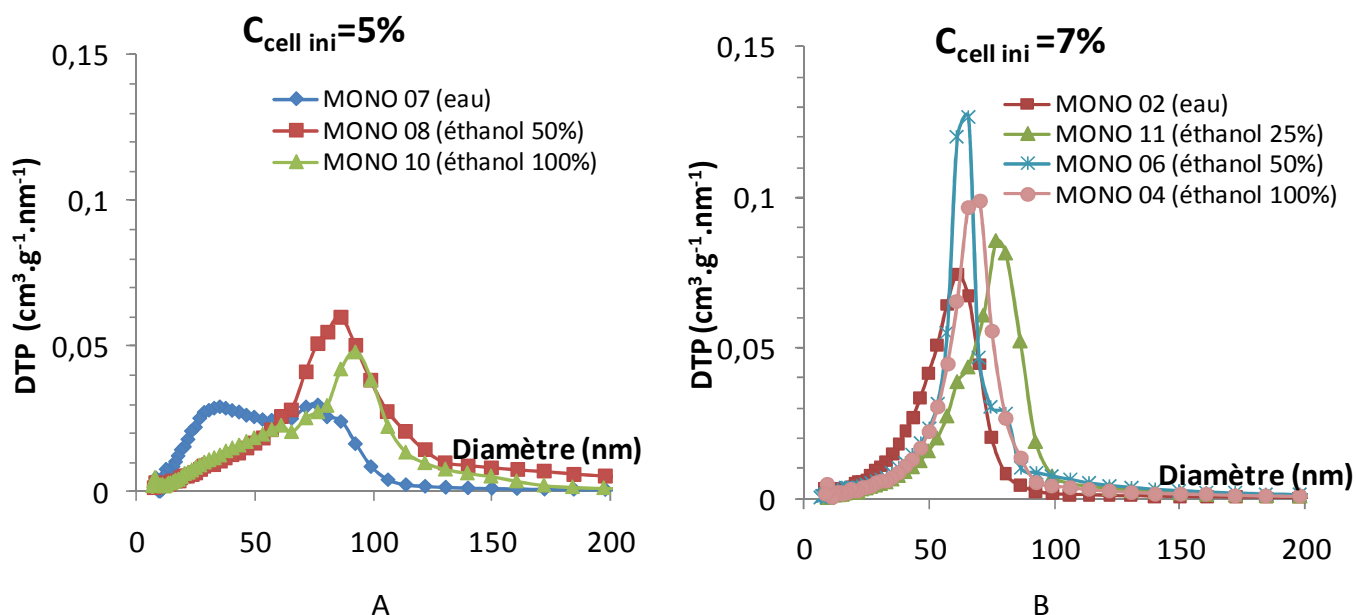


Figure IV-38. Distribution de taille des pores d'aérocéluloses carbonisées issus de gels de cellulose 5%/ NaOH 8% (A) et de cellulose 7%/NaOH 8% (B) à partir des données de porosimétrie Hg. Influence du bain de régénération (mélanges eau-éthanol). Les données brutes de porosimétrie sont données en Annexe I. Les données brutes de porosimétrie des précurseurs organiques sont données en Annexe II.

Sur la Figure IV-39 sont représentées les distributions de taille des pores d'aérocéluloses carbonisées issus de gels de cellulose 5%/NaOH 8% à partir des données des isothermes d'adsorption d'azote. Il ressort de ce graphe que dans la gamme des mésopores, le coagulant eau présente un plus grand volume poreux que les coagulants éthanol et éthanol-eau. Ce résultat était déjà visible sur la distribution de taille des pores par porosimétrie mercure (Figure IV-38).

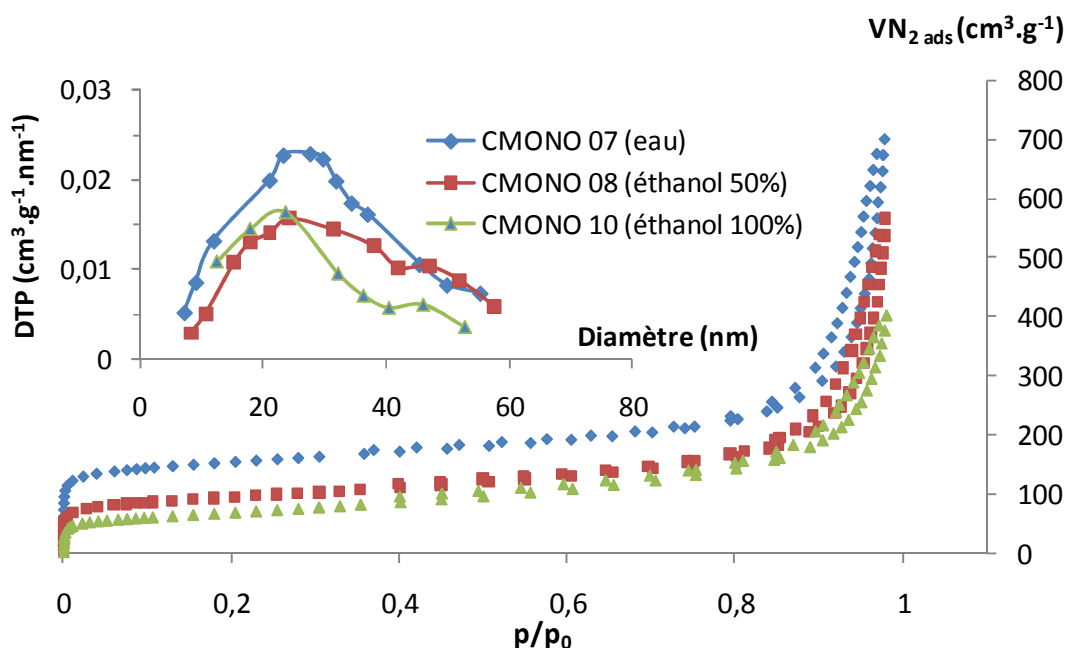


Figure IV-39. Distribution de taille des mésopores d'aérocéluloses carbonisés issus de gels de cellulose 5%/ NaOH 8% à partir des données des isothermes d'adsorption d'azote. Influence du bain de régénération (mélanges eau-éthanol).

IV.2.2 Composition chimique

Le Tableau IV-25 présente les concentrations des éléments C, H, O et Na des aérocéluloses carbonisés optimisés, déterminés par analyse élémentaire. Ces mesures ont été réalisées par le Service Central d'Analyse à Vernaison. Les trois premiers éléments composent la cellulose dont sont issus les aérocéluloses carbonisés, le troisième (sodium) sert d'indicateur de la quantité de solvant restant.

Il est à noter que l'élément sodium reste en quantité non négligeable, pouvant aller jusqu'à 0,5%.

échantillon	C (%)	H (%)	O (%)	Na (%)
CMONO 07	93,51	0,77	1,4	<500 ppm
CMONO 08	89,22	1,27	5,85	0,1
CMONO 10	89,15	0,96	4,6	0,38
CMONO 02	94,54	1,13	2,94	0,2
CMONO 11	91,42	0,93	4,05	0,22
CMONO 06	94,12	0,9	3,36	0,18
CMONO 04	91,97	0,89	4,94	0,48
CMONO 09	92,2	0,87	3,9	0,15

Tableau IV-25. Analyses élémentaires des aérocéluloses carbonisés monolithes présentés dans le Tableau IV-22.

Conclusion

Tout comme l'étude de la cinétique de régénération, nous avons identifié certains paramètres d'élaboration qui ont plus ou moins d'influence sur la texture finale des aérocelluloses. Il est possible de moduler la texture en actionnant les leviers suivants :

- Varier la concentration initiale en cellulose,
- Varier la température du bain de régénération,
- Ajouter de la lignine dans les solutions initiales pour créer des canaux et des pores supplémentaires,
- Varier le type de bain de régénération : eau, éthanol ou mélange éthanol-eau.

Deux paramètres utilisés pour l'étude de la caractérisation texturale ont été sélectionnés pour une étude du comportement mécanique. L'augmentation de la concentration initiale de cellulose augmente la densité et améliore les propriétés mécaniques. La dépendance en loi puissance des propriétés mécaniques des aérocelluloses avec la densité est caractéristique des aérogels.

La présence de la lignine organosolv augmente la porosité de l'aérocellulose car elle est libérée dans le bain de régénération. L'augmentation de la concentration initiale de lignine diminue la densité et la tenue mécanique. Ce dernier point met en évidence l'absence de cohésion de la lignine avec la cellulose.

Les aérocelluloses ont été pyrolysés en vue d'une application énergétique comme électrodes de piles primaires Li/SOCl₂. Pour cela, il faut que les aérocelluloses pyrolysés respectent une certaine texture (que nous verrons dans le prochain chapitre) et une certaine géométrie (des cylindres monolithes de diamètre ~1 cm et de longueur ~2,5 cm). Nous avons donc passé en revue les paramètres permettant de respecter ce cahier des charges. Il en ressort que la mise en place d'un palier de température pendant la pyrolyse à 300°C améliore considérablement la porosité et la monolithicité des échantillons. Ce dernier point est dû au ralentissement du processus de perte de masse de l'échantillon dont la majeure partie est évacuée autour de 300°C, et donc à la diminution des contraintes internes.

Nous avons élaboré une dizaine d'échantillons optimisés pour l'application concernée. Les paramètres que nous avons sélectionnés sont le solvant NaOH8%, les concentrations initiales en cellulose de 5 et 7%, les coagulants éthanol, eau et éthanol-eau, un palier de température à 300°C. L'analyse élémentaire des carbones optimisés donne une concentration massique d'élément carbone comprise entre 89 et 95%. Les tests électrochimiques des carbones optimisés sont présentés dans le prochain chapitre.

Références

[Biganska 2009] Biganska O, Navard P; 2009; Morphology of cellulose objects regenerated from cellulose_N-methylmorpholine-N-oxide_water solutions; Cellulose; 16; 179.

[Brunner 1980] Brunner PH, Roberts PV; 1980; The significance of heating rate on char yield and char properties in the pyrolysis of cellulose; Carbon; 18 (3); 217.

[Chesson 1993] Chesson A; 1993; Mechanistic model of forage cell wall degradation. In: Forage cell wall structure and digestibility, Jung HG, Buxton DR, Hatfield RD, Ralph J (ed), Madison, UAS Wisconsin; 358.

[Cross 1989] Cross J, Goswin R, Gerlach R, Fricke J; 1994; Mechanical properties of SiO₂-aerogels; revue de Physique Appliquée, Colloque C4, Supplément au n°4, Tome 24, C4-185

[Duffours 1995] Duffours L, Woignier T, Phalippou J; 1995; Plastic Behaviour of aerogels under isostatic pressure; Journal of Non-Crystalline Solids; 186; 321.

[Egal 2006] Egal M; 2006; Structure and properties of cellulose/NaOH aqueous solutions, gels and regenerated objects; Thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris.

[Egal 2007] Egal M, Budtova T, Navard P; 2007; Structure of aqueous solutions of microcrystalline cellulose-sodium hydroxide below 0°C and the limit of cellulose dissolution; Biomacromolecules; 8; 2282.

[Fischer 2006] Fischer F; Synthèse et Etude de matériaux nanostructurés à base d'acétate de cellulose pour applications énergétiques; 2006; Thèse soutenue à l'école des Mines de Paris, Centre énergétique et Procédés, Sophia-Antipolis.

[Gavillon 2007] Gavillon R; 2007; Préparation et caractérisation de matériaux celluloseux ultraporeux; Thèse soutenue à l'Ecole des Mines de Paris, Cemef, Sophia-Antipolis.

[Gavillon 2008] Gavillon R, Budtova T; 2008; Aerocellulose: new highly porous cellulose prepared from cellulose-NaOH aqueous solutions; Biomacromolecules; 9; 269.

[Gibson 1997] Gibson L.J, Ashby M.F; 1997; Cellular solids. Structure and properties; Second Edition, Cambridge University press.

[Herrera 2008] Herrera LF, Junpirom S, Do DD, Tangsathitkulchai C; 2008; Computer synthesis of char and its characterization; Carbon; 47(3); 839.

[Inamoto 1996] Inamoto M, Miyamoto I, Hongo T, Iwata M, Okajima K; 1996; Morphological formation of the regenerated cellulose membranes recovered from its cuprammonium solution using various coagulants; Polymer Journal; 28 n°6; 507.

[Kistler 1932] Kistler S; 1932; Coherent expanded aerogels; J Phys Chem; 36; 52

[Krzyszowska 2007] Krzyszowska M, Zachariasz J; 2007; Correlation between the carbonization temperature and the physical parameters of porous carbons derived from Yucca flaccida; J.Phys. Conf. Serv; 79; Paper No.012011.

[Li 2008] Li W, Yang K, Zhang L, Guo S, Xia H ; Effects of carbonization temperatures on characteristics of porosity in coconut shell chars and activated carbons derived from carbonized coconut shell chars ; 2008 ; Ind. Crops Prod.; 28; 190.

[Lindner 1989] Lindner A, Wegener G; 1989; Characterisation of lignins from organosolv pulping according to the organocell process, Part 2. Residual Lignins; Journal of Wood Chemistry and Technology; 9; 443.

[Lindner 1990] Lindner A, Wegener G; 1990; Characterisation of lignins from organosolv pulping according to the organocell process, Part 3. Permanganate oxidation and thioacidolysis. Journal of Wood Chemistry and Technology; 10; 331.

[Lu 2008] Lu Y, Wu Y; 2008; Influence of coagulation bath on morphology of cellulose membranes prepared by NMMO method; Frontiers of Chemical Engineering in China; 2; 204.

[Majling 1995] Majling J, Komarneni S, Fajnor V S; 1995; Mercury porosimeter as a means to measure mechanical properties of aerogels; Journal of Porous Materials; 1; 91.

[Mao 2006] Mao Y, Zhou J, Cai J; 2006; Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solutions; J Membrane Science; 279; 246.

[Matsui 1995] Matsui T, Sano T, Yamane C, Kamide K, Okajima K; 1995; Structure and morphology of cellulose film coagulated from novel cellulose/aqueous sodium hydroxide solution by using aqueous sulfuric acid with various concentrations; Polymer Journal; 27 n°8; 797.

[Pekala 1990] Pekala RW, Alviso CT, LeMay JD; 1990; Organic aerogels: microstructural dependence of mechanical properties in compression, Journal of Non-crystalline Solids, 125, 67.

[Pirard 1995] Pirard R, Blacher S, Brouers F, Pirard J P; 1995; Interpretation of mercury porosimetry applied to aerogels; Journal of Material Research; 10; 2114.

[Pirard 1997] Pirard R, Pirard J P; 1997; Aerogel compression theoretical analysis; Journal of Non-Crystalline Solids; 212; 262.

[Pirard 1999] Pirard R, Sahouli B, Blacher S, Pirard J P; 1999; Sequentially compressive and intrusive mechanisms in porosimetry of carbon blacks; Journal of Colloid and Interface Science; 217; 216.

[Pirard 2003] Pirard R, Rigacci A, Maréchal J C, Quenard D, Chevalier B, Achard P, Pirard J P; 2003; Characterization of hyperporous polyurethane-based gels by non-intrusive mercury porosimetry; Polymer; 44;4881.

[Ruan 2004] Ruan D, Zhang L, Mao Y, Zeng M, Li X; 2004; Microporous membranes prepared from cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution; J Membrane Science; 241; 265.

[Rouquerol 2003] Rouquerol F, Luciani L, Llewellyn P, Denoyel R, Rouquerol J, 2003; Texture des matériaux pulvérulents ou poreux; Techniques de l'ingénieur, Paris ; 1050

[Roy 2003] Roy C, Budtova T, Navard P; 2003; Rheological properties and gelation of aqueous cellulose-NaOH solutions; Biomacromolecules; 4; 259.

[Scherer 1995] Scherer GW, Smith DM, Stein D; 1995; Section 4. Structure-property relationships. C. Mechanical deformation of aerogels during characterization; Journal of Non-Crystalline Solids; 186; 309.

[Scherer 1995b] Scherer GW, Smith DM, Qiu X, Anderson JM; 1995; Compression of aerogels; Journal of Non-Crystalline Solids; 186; 316.

[Sobue 1939] Sobue H, Kiessig H, Hess K; 1939; The cellulose-sodium hydroxide-water system as a function of the temperature; Z. Physik. Chem. B ; 43; 309.

[Sun 2005] Sun C; 2005; True density of microcrystalline cellulose; Journal of Pharmaceutical Sciences; 94; 2132.

[Tan 2001] Tan C, Fung B, Newman JK, Vu C; 2001; Organic aerogels with very high impact strength; Adv Mater, 13, 644.

[Washburn 1921] Washburn EW; 1921; Note on a method of determining the distribution of pore sizes in a porous material; Proceedings of the National Academy of Science; 7;115.

[Woignier 1989] Woignier T, Phalippou J, Vacher R; 1989; Parameters affecting elastic properties of silica aerogels, J . Mater. Res, 4, 688.

[Zhang 2002] Zhang L, Ruan D, Gao S; 2002; Dissolution and regeneration of cellulose in NaOH/thiourea aqueous solution; Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics; 40; 1521.

CHAPITRE V : Applications des matériaux cellulose régénérée et aérocellulose pyrolysé

INTRODUCTION	178
I. CELLULOSE REGENEREES POUR FILTRATION MEMBRANAIRE.....	179
I.1 GENERALITES SUR LES MEMBRANES DE FILTRATION	179
I.2 PARTIE EXPERIMENTALE	180
I.2.2 <i>Elaboration de membranes humides</i>	180
I.2.1 <i>Elaboration des membranes fines</i>	180
I.3 RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	181
I.3.1 <i>Mesure d'angle de contact</i>	181
I.3.2 <i>Mesure de potentiel Zêta</i>	183
I.3.3 <i>Filtration frontale</i>	186
I.3.3.1 Perméabilité à l'eau : coefficient d'ultrafiltration UFR.....	187
I.3.3.2 Rétention de dextran.....	191
II. AEROCELLULOSE PYROLYSE POUR APPLICATIONS ELECTROCHIMIQUES.....	194
II.1 STOCKAGE D'ENERGIE : APPLICATION SUPERCONDENSATEUR.....	194
II.1.1 <i>Généralités sur les supercondensateurs</i>	194
II.1.2 <i>Partie expérimentale</i>	195
II.1.2.1 Préparation des électrodes	195
II.1.2.1.1 <i>Elaboration et propriétés des aérocelluloses pyrolysés</i>	195
II.1.2.1.2 <i>Elaboration du mélange carbone/PTFE</i>	196
II.1.2.1.3 <i>Mise en forme de l'électrode</i>	197
II.1.2.2 Montage du super condensateur.....	197
II.1.3 <i>Résultats et discussions</i>	198
II.1.3.1 Mesures de charge-décharge.....	198
II.1.3.2 Mesures de voltamétrie cyclique.....	199
II.1.3.3 Mesures d'auto-décharge	201
II.1.3.4 Propriétés énergétiques	202
II.2 CONVERSION ET STOCKAGE D'ENERGIE : APPLICATION PILES PRIMAIRES Li/SOCl ₂	204
II.2.1 <i>Généralités sur les piles primaires Li/SOCl₂</i>	204
II.2.1 <i>Electrodes pour éléments boutons</i>	206
II.2.1.1 Capacité en fonction de la nature du coagulant	210
II.2.1.2 Capacité en fonction de la concentration initiale en cellulose	211
II.2.1.3 Relation Capacité-texture	211
II.2.2 <i>Electrodes pour éléments cylindriques L14250</i>	214
II.2.3 <i>Résumé des performances en tant que matériau d'électrode pour piles Li/SOCl₂</i>	216
CONCLUSION	217
REFERENCES.....	218

Introduction

Nous consacrons ce chapitre à différentes applications qui peuvent découler des matériaux cellulotiques ou carbonés que nous avons élaborés et caractérisés. Les deux grands axes d'applications choisis sont la filtration membranaire et le stockage d'énergie. Alors que le second nécessite le procédé complet d'élaboration d'aérocellulose pyrolysé, le premier peut être élaboré à partir de cellulose régénérée, soit deux étapes seulement. Nous avons élaboré, pour l'étude de l'application de filtration membranaire, des membranes à l'état humide à partir de cellulose régénérée. Pour l'étude des applications de conversion et stockage d'énergie, nous avons réalisé des électrodes de supercondensateur et des électrodes de pile primaire Li/SOCl₂ à partir d'aérocellulose pyrolysé. Nous rappelons les principales étapes de l'élaboration de l'aérocellulose pyrolysé à travers les matériaux intermédiaires et les applications que nous avons choisies d'étudier dans la Figure V-1.

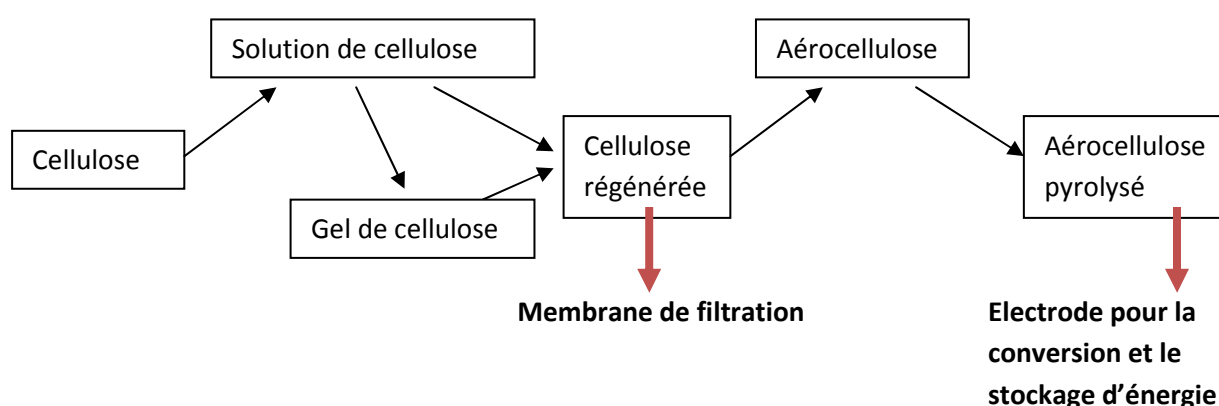


Figure V-1. Schémas d'élaboration d'aérocellulose pyrolysé.

Bien que nous ayons utilisé plusieurs paramètres pour l'élaboration des membranes à l'état humide, nous présentons une étude globale. Le but de cette étude est, à travers leur caractérisation et la détermination de leur performance, d'affirmer si oui ou non les membranes issues de la régénération de la cellulose dissoute dans NaOH 8% ou EMIMAc sont adaptées à l'application de la filtration. En aucun cas, cette étude permet d'évaluer précisément le comportement des performances des membranes en fonction de certains paramètres d'élaboration. Nous n'avons pour cela que très peu de statistiques et cela n'était pas le but recherché.

En ce qui concerne le domaine d'application « stockage d'énergie », nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'électrodes pour supercondensateurs. Là aussi, nous présentons une étude de performances sur quelques matériaux « test » afin de pouvoir dire si nos matériaux sont adaptés ou non aux applications visées.

Dans le domaine d'application « stockage et conversion d'énergie », nous avons élaboré des électrodes pour pile primaire Li/SOCl₂. Les caractérisations texturales présentées dans le chapitre précédent semblaient prédire une compatibilité avec l'application. C'est pourquoi nos efforts ont été focalisés sur cette application. Les aérocelluloses pyrolysées ont été optimisées dans ce but. Les principaux défis sont une texture du matériau adaptée et un aspect monolithique de la cellulose pyrolysée. Cette partie a été détaillée dans le chapitre précédent. Nous présentons dans ce chapitre

les performances des électrodes en fonction de leur texture à travers l'évolution de la concentration initiale de cellulose et la nature du bain de régénération (différentes proportions du mélange éthanol-eau).

I. Cellulose régénérée pour filtration membranaire

I.1 Généralités sur les membranes de filtration

La filtration membranaire est utilisée pour séparer des espèces dissoutes ou en suspension d'un fluide. La filtration est utilisée dans le but de purifier un liquide ou de concentrer des espèces choisies en abaissant ou en augmentant la concentration de celles-ci, par l'écoulement d'un fluide au travers d'une membrane. Cette technique est surtout utilisée dans les domaines de la médecine, de la biotechnologie et de l'électronique.

Selon la taille des espèces à filtrer, une classification selon le diamètre des pores de la membrane a été adoptée. La filtration en milieu liquide est un procédé qui fait appel à des membranes dont les diamètres de pores diminuent selon le procédé utilisé, dans l'ordre : membrane de microfiltration, d'ultrafiltration, de nanofiltration et d'osmose inverse [Maurel].

- La microfiltration permet la rétention de particules dont les tailles peuvent varier entre 0,1 μm et 10 μm sous des pressions allant de 0,3 à 3 bars. Les particules concernées par ce procédé peuvent être par exemple des bactéries, des émulsions d'huile, des pigments de peinture...
- L'ultrafiltration permet la rétention de particules dont les tailles peuvent varier de 1 à 100 nm sous des pressions allant de 1 à 5 bars. Les particules concernées peuvent être par exemple des colloïdes, des protéines, des virus...
- La nanofiltration permet la rétention de particules dont la taille est proche du nanomètre sous des pressions allant de 3 à 10 bars. Les composés non ionisés dont la masse molaire est supérieure à 300 g/mol sont fortement retenus.
- L'osmose inverse ne laisse passer que l'eau et les solvants et arrête tous les sels. Cette technique est utilisée principalement pour la déminéralisation des eaux ou pour la concentration des jus de fruits. La filtration s'effectue sous des pressions pouvant aller de 10 à 100 bars.

Les membranes en polymères sont très répandues à l'échelle industrielle et représentent environ 80% du marché car leur mise en œuvre est aisée, elles couvrent tous les domaines d'utilisation (de la

microfiltration à l'osmose inverse) et ont un faible coût de production [Remigy]. Parmi les membranes en polymère, les membranes issues de dérivés cellulosiques comme le nitrate de cellulose, l'acétate et le tri-acétate de cellulose sont largement industrialisées.

Les performances des membranes sont évaluées par leur perméabilité et leur sélectivité. Ces deux grandeurs dépendent de la taille des pores de la membrane et des caractéristiques intrinsèques au matériau comme le caractère hydrophile/hydrophobe de la membrane ainsi que les phénomènes de charge en surface.

I.2 Partie expérimentale

L'élaboration des membranes humides a été réalisée au CEMEF. L'élaboration des membranes fines ainsi que toutes les caractérisations ont été réalisées à l'«Institut für Chemie» dans l'équipe « Colloid Science and Rheology », dirigée par Pr. V. Ribitsch dans le cadre d'une coopération européenne. Les caractérisations ont été réalisées en utilisant les approches et l'équipement du laboratoire d'accueil.

I.2.2 Elaboration de membranes humides

Les solutions de cellulose 7%/NaOH 8% et de cellulose 7, 10 et 15%/EMIMAc ont été versées dans des boîtes de pétri en verre. La solution a été étalée par l'action de la gravité sur la quasi-totalité de la surface de la boîte de pétri. Dans le cas des solutions de cellulose 7%/NaOH 8%, la boîte a été scellée durant une demi-journée, le temps de la gélification. Une fois la solution gélifiée, la boîte de pétri a été immergée dans un bain contenant le coagulant. Divers coagulants ont été utilisés : eau, acide acétique (0,1 mol/L), et de l'eau chauffée à 50°C. Dans le cas des solutions de cellulose/EMIMAc, de l'eau à température ambiante a été utilisée comme coagulant. Plusieurs échanges de coagulant ont été effectués jusqu'à régénération complète. Les membranes obtenues présentent une épaisseur d'environ 2 mm. Elles ont ensuite été découpées par un emporte pièce circulaire de diamètre 4 cm pour les mesures de filtration ou en rectangle de dimension 76x26 mm (dimension d'une lame de microscope porte-objet) pour les mesures de potentiel zéta. Une fois mises en forme, les membranes humides ont été conservées dans de l'eau.

I.2.1 Elaboration des membranes fines

Les membranes fines dédiées à la mesure du potentiel zéta ont été élaborées par une technique de dépôt par centrifugation (« spin-coating »). Cette technique utilisée dans le domaine de la micro-électronique permet d'obtenir des couches minces, d'épaisseur régulière sur toute la surface du substrat. Une lame de microscope porte-objet en verre parfaitement propre servant de substrat est fixée sur la partie mobile du spin-coater. Une faible quantité de solution de cellulose/EMIMAc est déposée sur le substrat. Le couvercle du spin coater est refermé. Le système est mis en rotation à une vitesse de 2000 tours/mn pendant 30 s. La lame et la couche mince de solution de cellulose/EMIMAc sont ensuite retirées puis immergées dans un bain d'eau pour la régénération de

la cellulose. Le film obtenu est ensuite conservé dans de l'eau. L'épaisseur du film est d'environ 500 μm .

I.3 Résultats et discussions

I.3.1 Mesure d'angle de contact

La détermination de l'angle de contact s'effectue à l'aide d'un tensiomètre. Cet appareil est constitué d'une seringue dont le diamètre de l'aiguille est parfaitement connu, d'un plateau horizontal motorisé, d'une optique de microscope reliée à une caméra, elle-même reliée à un ordinateur et d'un logiciel d'analyse d'image. La méthode habituelle de détermination de l'angle de contact est la méthode de la goutte statique : le substrat est posé sur le plateau, une goutte de liquide est posée sur ce substrat, le focus est établi sur le profil de la goutte. Une image est ensuite capturée et analysée par le logiciel d'analyse d'image. Celui-ci nous donne l'angle existant entre l'interface air-liquide et l'interface substrat-air à l'extrémité de la goutte (Figure V-2). Cet angle est appelé « angle de contact », il est directement relié à la tension interfaciale entre le substrat et le liquide. Il témoigne des interactions existantes entre la surface du substrat et le liquide. Plus cet angle est petit, plus les interactions entre le substrat et le liquide sont importantes et plus le liquide est dit « mouillant ».

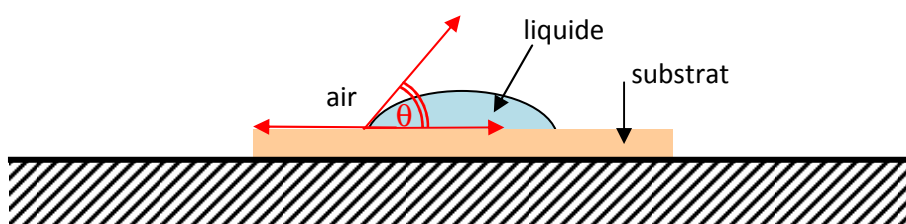


Figure V-2. Schéma de détermination de l'angle de contact formé entre une goutte et un substrat.

Cette méthode n'est pas applicable à nos membranes. D'une part, parce que nos membranes sont gonflées dans l'eau, l'angle mesuré dans ce cas nous donnerait l'angle de contact entre le liquide contenu dans la seringue et l'eau se trouvant sur la surface de la membrane. Cette mesure n'aurait aucun sens. D'autre part, nos membranes étant très poreuses, et constituées de macropores, le liquide déposé sur la surface de la membrane s'infiltrerait à l'intérieur de celle-ci par capillarité. Afin de connaître l'angle de contact entre nos membranes gonflées dans l'eau et l'eau, nous avons eu recours à la méthode de la bulle captive qui est une variante de la précédente.

Le protocole expérimental de la bulle captive est illustré dans la Figure V-3. Un morceau de membrane est collé sur une lame de microscope en verre. Ce système est placé horizontalement dans un réservoir rempli d'eau, à l'interface entre l'eau et l'air. Le côté en verre est placé au dessus, en contact avec l'air tandis que le côté où se trouve la membrane est placé en dessous de manière à être immergé dans l'eau. Une bulle d'air fournie par la seringue est mise en contact avec la membrane. Une fois l'équilibre statique de la bulle atteint, un cliché photographique est réalisé par la caméra. L'angle de contact est donné par l'angle existant entre l'interface membrane-eau et

l'interface eau-air à l'extrémité de l'aire de contact entre la bulle et la membrane. Cette opération a été répétée une dizaine de fois pour chaque membrane et une moyenne a été réalisée.

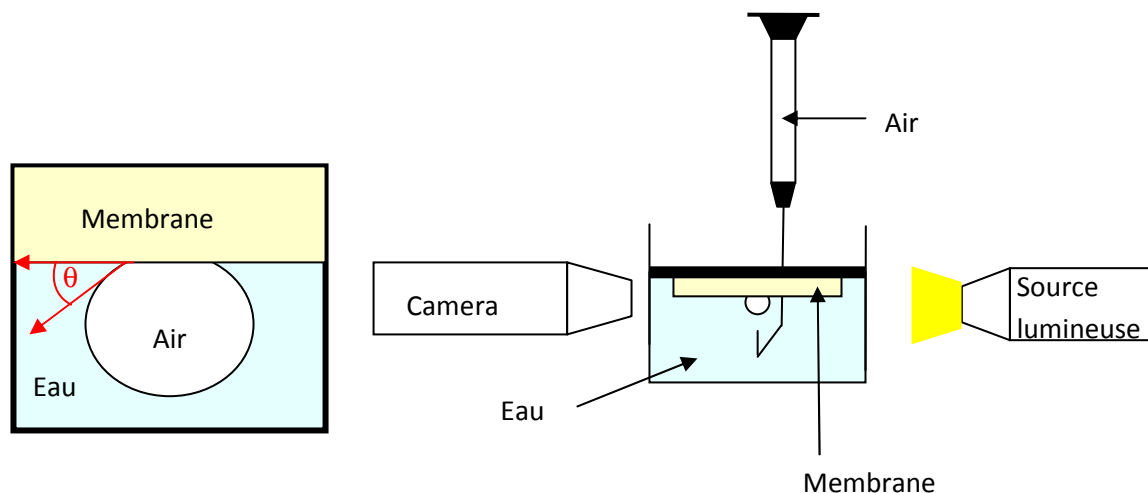


Figure V-3. Principe de mesure de l'angle de contact entre l'interface membrane/eau et l'interface eau/air par la méthode de la bulle captive.

Un exemple de la détermination de l'angle de contact est représenté par un cliché photographique sur la Figure V-4. Ce cliché représente une bulle d'air en équilibre dans l'eau en contact avec une membrane humide de cellulose régénérée issue de gel de cellulose 7%/NaOH 8%.

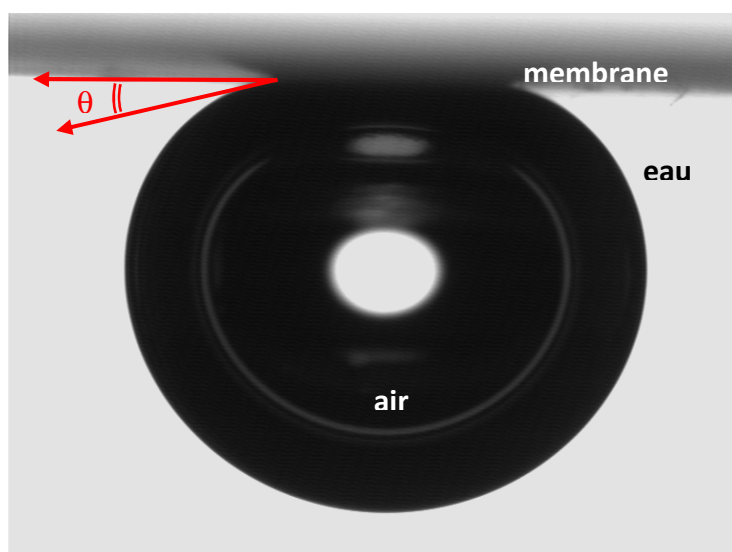


Figure V-4. Cliché photographique d'une bulle d'air piégée sous une membrane de cellulose, issue de gel de cellulose 7%/NaOH 8% régénéré dans de l'acide acétique 0,1 M.

Les valeurs des angles de contact obtenus par la méthode de la bulle captive sont répertoriées en fonction des paramètres d'élaboration dans le Tableau V-1.

concentration cellulose	solvant	bain de régénération	température bain de régénération	angle de contact
7%	EMIMAc	Eau	22°C	13,4°
10%	EMIMAc	Eau	22°C	16,9°
15%	EMIMAc	Eau	22°C	14,3°
7%	NaOH8%	Eau	22°C	18,4°
7%	NaOH8%	acide acétique 0,1M	22°C	13,1°
7%	NaOH8%	Eau	50°C	23,3°

Tableau V-1. Angles de contact moyens pour des membranes issues de divers procédés d'élaboration.

La première observation est que les valeurs des angles de contact sont très proches pour une même température de régénération (entre 13,4 et 18,4° à 22°C) quelque soient la concentration en cellulose, le solvant utilisé ou la nature du bain de régénération. La membrane issue d'un gel de cellulose 7%/NaOH 8% régénérée dans de l'eau à 50°C présente un angle de contact légèrement supérieur aux autres membranes. Ceci est très probablement causé par la rugosité de surface plus importante, engendrée par des pores de grande taille. Nous avons vu que l'élévation de la température de régénération avait pour conséquence une augmentation du volume poreux (cf. §IV.II.1.3.3), donc une élévation de la quantité de pores de plus grande taille, à l'intérieur comme en surface.

La seconde observation, et la plus importante, est que les angles de contact mesurés sont relativement faibles, ce qui signifie que le contact entre l'eau et les membranes de cellulose régénérées est un contact mouillant, possédant une grande énergie de surface. Les membranes sont donc très hydrophiles, ce qui était prévisible étant donné que la cellulose possède de nombreux groupes hydrophiles.

I.3.2 Mesure de potentiel Zêta

Il est important de connaître les charges qui sont présentes en surface de la membrane car celles-ci influencent beaucoup le phénomène de colmatage lors de la filtration. Pour cela, un très bon indicateur est le potentiel zêta. Le potentiel zêta d'une membrane est défini comme étant le potentiel électrique qui apparaît à l'interface formée par les ions fixés sur la surface de la membrane et le fluide en mouvement. Une méthode indirecte de mesure du potentiel zêta consiste à mesurer un potentiel d'écoulement [Causserand]. Celui-ci est provoqué par la formation d'une double couche électronique proche de la surface lorsque l'on met en mouvement une solution électrolyte au moyen d'une différence de pression. Un flux d'ions est alors créé, ce qui donne naissance au potentiel d'écoulement. Le potentiel d'écoulement est directement relié au potentiel zêta par la relation de Helmotz-Smolushowski :

$$\frac{\Delta E}{\Delta P} = \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r \zeta}{\mu \chi} \quad (1)$$

où ΔE est le potentiel d'écoulement, ΔP la différence de pression, ε_0 et ε_r sont respectivement la permittivité du vide et la permittivité relative de l'électrolyte, ζ le potentiel zêta, μ la viscosité dynamique de l'électrolyte, χ la conductivité de la solution d'électrolyte.

Le schéma de l'appareil de mesure du potentiel zêta est représenté sur la Figure V-5. Il consiste à immobiliser deux membranes parallèlement. Les membranes sont plaquées de part et d'autre d'une feuille épaisse de Téflon dotée d'un trou longitudinal par lequel un fluide peut se déplacer. Un réservoir, placé sur la partie inférieure de la cellule contenant les membranes, communique avec une pompe. Celle-ci permet de mettre le liquide contenu dans le réservoir en mouvement oscillant dont la fréquence et l'amplitude sont contrôlables. Un réservoir placé sur la partie supérieure de la cellule permet de remplir le système. Les deux réservoirs sont en communication par l'intermédiaire de la cellule. Le liquide peut circuler d'un réservoir à l'autre en passant par le canal dont les parois sont formées par les membranes. Deux électrodes sont branchées dans chacun des réservoirs et reliées à un potentiomètre. Une électrode de pH plonge dans le réservoir supérieur. Les données (pH, potentiel, pressions) sont collectées et exploitées par un logiciel qui calcule le potentiel zêta en fonction du pH.

L'appareil est rempli d'une solution électrolyte de KCl (10^{-3} M). Un mouvement sinusoïdal est imposé au liquide par l'intermédiaire de la pompe. Des gouttes de NaOH ($0,1 \text{ mol/L}^{-1}$) sont ajoutées de manière à élever le pH à une valeur voisine de 10. La valeur moyenne du potentiel zêta est relevée sur une période représentant un grand nombre d'oscillations. Le pH est ensuite abaissé et contrôlé par l'ajout de gouttes de HCl ($0,1 \text{ mol/L}$). Le potentiel zêta est déterminé sur une gamme de pH variant de 3 à 10.

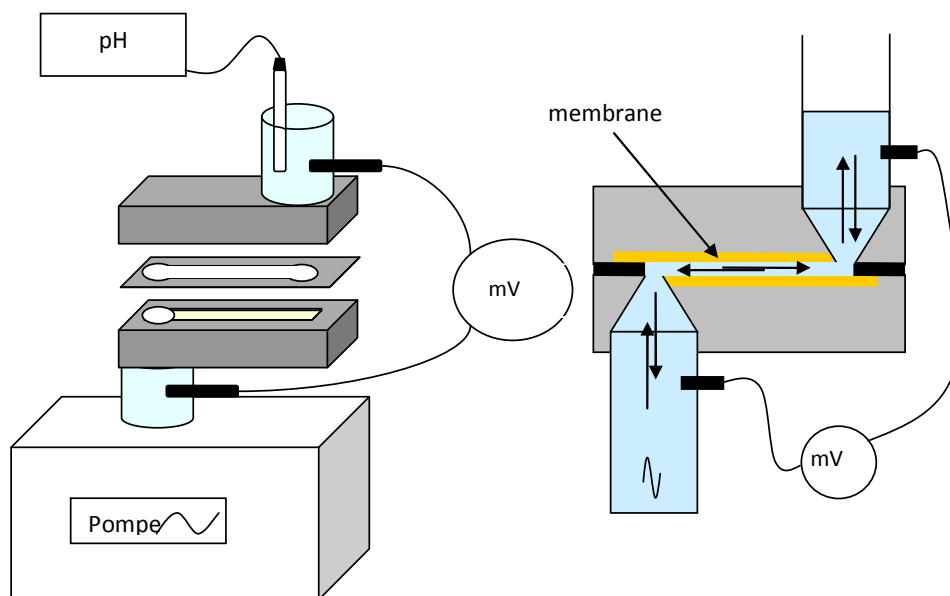


Figure V-5. Principe des mesures de potentiel zêta

Les résultats de l'évolution du potentiel zêta en fonction du pH de la solution électrolyte de 3 membranes issues de différentes élaborations (cellulose7%/NaOH, cellulose10%/EMIMAc et cellulose15%/EMIMAc) sont présentés sur la Figure V-6. Sur la même figure, nous avons ajouté des données d'objets cellulosiques de différentes morphologies et issus du procédé viscose. Ces données nous ont été fournies par l'« Institut für chemie », elles ont été déterminées sur le même appareil.

Les fibres de viscose et les fibres Modal proviennent du fabricant Lenzing (Autriche), les feuilles de cellophane (procédé viscose) ont été fournies par Innovia Films (RU).

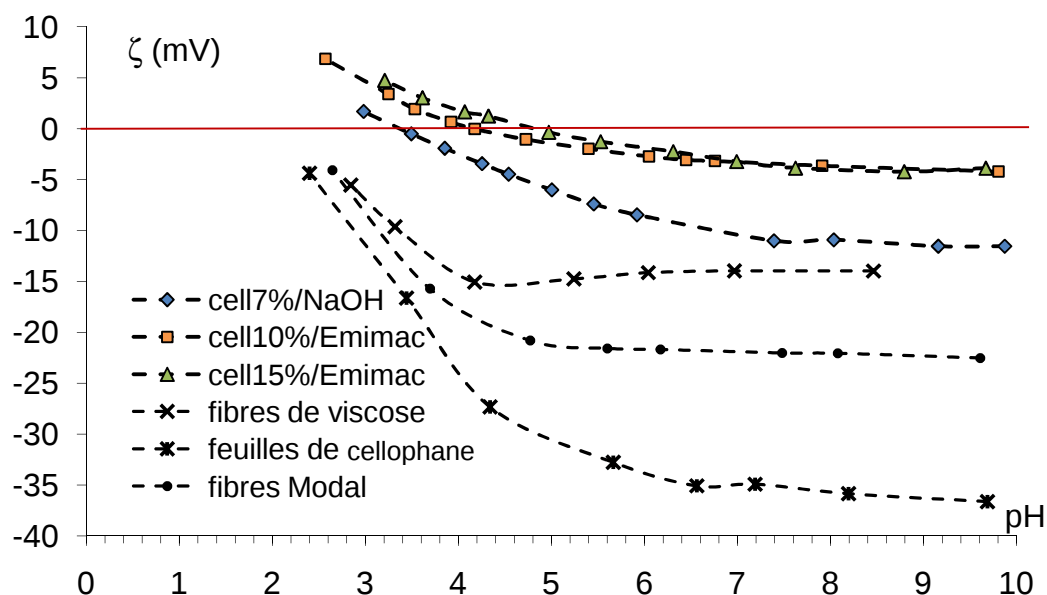


Figure V-6. Courbes de potentiel zêta de membranes humides de cellulose régénérée issues de cellulose 7%/NaOH 8%, cellulose 10%/EMIMAc, cellulose 15%/EMIMAc en fonction du pH de la solution électrolyte. Comparaison avec des fibres de viscose, des feuilles de cellophane et des fibres Modal. Les données des comparaisons nous ont gentiment été fournies par Rupert Kargl de l'« Institut für Chemie » de Graz.

Il est remarquable que nos membranes montrent un potentiel zêta bien supérieur à celui des objets fabriqués industriellement à partir de viscose (Figure V-6). Les courbes montrent que le potentiel zêta de nos membranes est proche de 0, en particulier pour les membranes issues du solvant EMIMAc. Les membranes issues du solvant NaOH 8% présentent des valeurs de potentiel zêta peu éloignées de celles des fibres de viscose pour les hautes valeurs de pH. A la différence des objets élaborés à partir de viscose, le potentiel zêta de nos membranes change de signe pour une certaine valeur de pH critique. Ce point de pH est appelé « point isoélectrique ». Il correspond au pH pour lequel la quantité de charges positives en surface est égale à la quantité de charges négatives. Les points iso-électriques sont pH=3.4, pH=4,2 et pH=4,8 pour les membranes issues respectivement de cellulose 7%/NaOH 8%, cellulose 10%/EMIMAc et cellulose 15%/EMIMAc. Les membranes sont donc très faiblement chargées en surface. Cette faible charge de surface est probablement due à la neutralité de surface de la cellulose microcristalline Avicel.

Les profils des courbes des membranes issues de cellulose 10%/ EMIMAc et cellulose 15%/ EMIMAc sont quasiment identiques et très proches de la valeur nulle. Ce résultat implique que la surface des membranes issues de systèmes cellulose/EMIMAc n'est pas chargée. Si tel était le cas, l'augmentation de la concentration en cellulose aurait une influence remarquable sur la charge en surface.

I.3.3 Filtration frontale

Dans cette partie nous nous intéressons d'une part à la perméabilité à l'eau de nos membranes, puis à leur propriété de filtration. La détermination de ces deux propriétés fait appel au même appareillage. Il consiste à appliquer le principe bien connu de filtration frontale ou « dead-end filtration ». Le passage du liquide est forcé au travers du milieu filtrant (membrane) grâce à une différence de pression imposée. Le liquide est de l'eau dans le cas des mesures de perméabilité à l'eau et une solution aqueuse de dextran pour la détermination de la sélectivité de la membrane.

L'appareil est constitué de 2 principaux éléments : un bloc de surpression et une cellule d'écoulement (Figure V-7). Le bloc de surpression a pour but de comprimer le liquide (eau ou solution de dextran) grâce à une arrivée d'air comprimé. Il est équipé d'un réservoir d'une capacité de 300 mL et d'une membrane liée à un piston qui est actionné par une arrivée d'air comprimé. La pression du liquide est modulable par l'utilisateur en réglant le flux d'arrivée de l'air comprimé. Un capteur de pression permet de relever précisément la pression imposée. La cellule d'écoulement est l'appareil qui va recevoir le liquide sous pression. Elle est liée à celui-ci par un tuyau de raccord. Le réservoir de la cellule a une capacité de 1 litre. La membrane dont on veut évaluer les performances est placée dans la cellule, perpendiculairement à l'axe de l'écoulement. Le liquide traverse la membrane et s'écoule par un tube de 5 mm situé à l'extrémité de la cellule. La cellule est équipée d'un mélangeur magnétique dont le but est d'empêcher l'obstruction non désirée de la membrane par des impuretés.

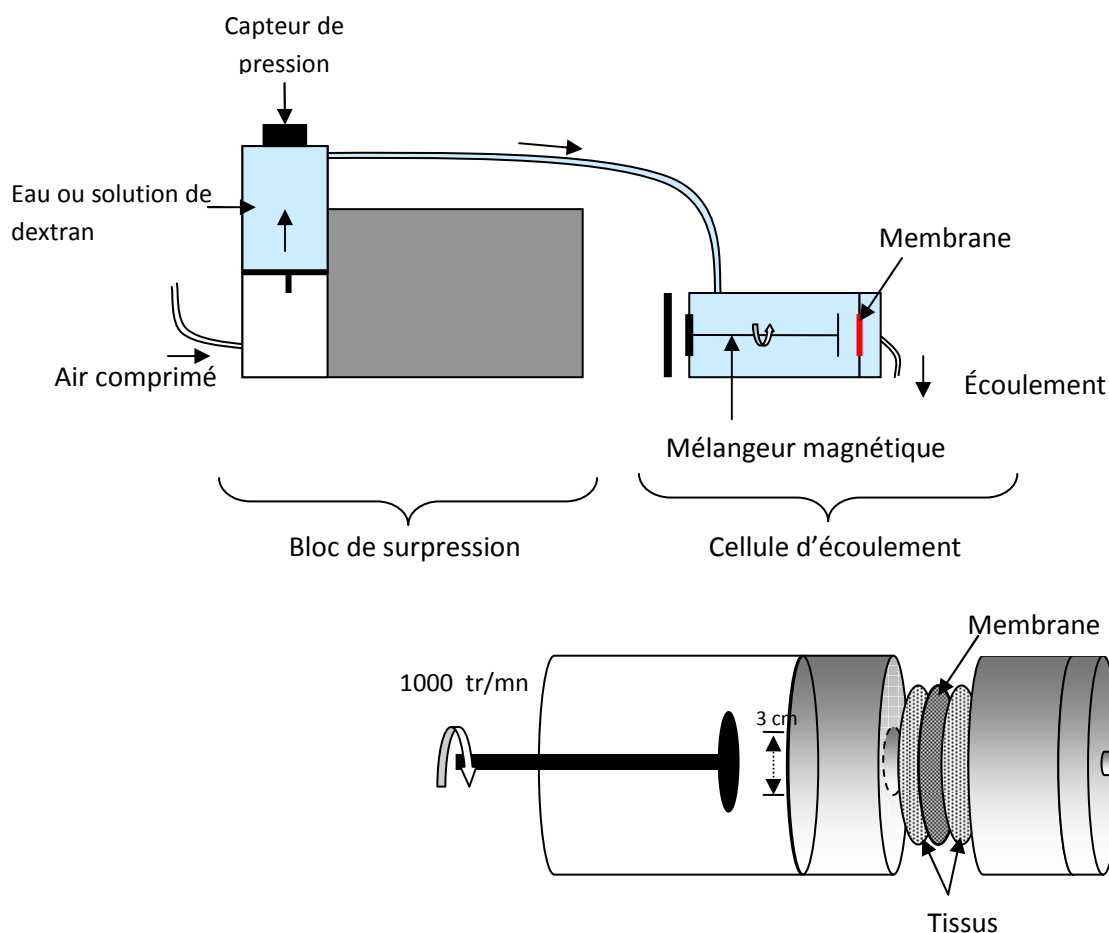


Figure V-7. Schémas de l'appareillage utilisé pour les mesures de perméabilité à l'eau et de filtration frontale.

La membrane sous forme de disque de 4 cm de diamètre est placée entre deux morceaux de tissus de même géométrie (Figure V-7). Le système (membrane+tissus) est ensuite pincé entre deux cellules cylindriques dont le diamètre intérieur est de 3 cm. Le rôle du tissu est de renforcer le système mécaniquement en répartissant les contraintes exercées par l'angle de l'orifice intérieur des cellules cylindriques. Les angles intérieurs des cellules cylindriques ont été arrondis afin de contribuer à une meilleure répartition des pressions sur la membrane. Sans ces précautions, les membranes de cellulose régénérée sont sectionnées au niveau du périmètre intérieur du cylindre de la cellule.

I.3.3.1 Perméabilité à l'eau : coefficient d'ultrafiltration UFR

La perméabilité d'un milieu poreux fait appel à la loi de Darcy. C'est le rapport de proportionnalité entre la densité de flux et la pression rapportée à la viscosité du solvant.

$$J = L_p \frac{\Delta p}{\eta_s} \quad (2)$$

où J est la densité de flux en m.s^{-1} , L_p la perméabilité en m, η_s la viscosité du solvant en Pa.s et Δp la différence de pression appliquée, en Pa.

La densité de flux est également définie par le débit volumique q (en m^3/s) rapporté à la section S (en m^2) par laquelle s'écoule le fluide. Soit :

$$J = \frac{q}{S} \quad (3)$$

Dans le domaine des membranes de filtration, on utilise une grandeur dite « perméabilité d'eau pure » (PWP) [Chou 2005] ou encore « taux d'ultrafiltration (UFR) ou taux de filtration » plutôt que la perméabilité définie par la loi de Darcy.

L'UFR, exprimé en $\text{L.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{bar}^{-1}$ est défini ainsi :

$$UFR = \frac{Q}{S.\Delta P} \quad (4)$$

où Q est le débit volumique en L.h^{-1} , S est la section de la membrane par laquelle s'écoule le fluide en m^2 et ΔP la différence de pression appliquée, en bar.

La relation reliant l'UFR et la densité de flux est donc :

$$UFR = \frac{1}{36} \cdot \frac{J}{\Delta p} \quad (5)$$

La relation liant la perméabilité dans le sens de Darcy et l'UFR est:

$$UFR = \frac{1}{36} \cdot \frac{L_p}{\eta_s} \quad (6)$$

où le coefficient $1/36$ représente le taux de conversion du système international aux unités couramment utilisées dans le domaine de l'ultrafiltration.

Nous ne parlerons dans ce chapitre que de perméabilité UFR. Le lecteur désireux de connaître la perméabilité définie par l'équation de Darcy (équation (2)) avec le système de mesure international pourra se référer à l'équation (6), la viscosité de l'eau étant de l'ordre de 10^{-3} Pa.s .

La détermination de l'UFR s'effectue par la pente de la densité de flux Q/S qui sort de la cellule d'écoulement en fonction de la pression ΔP qui a été appliquée. Pour cela, une pression est fixée à l'aide du bloc de surpression. De l'eau s'écoule au travers de la cellule d'écoulement. Une fois que le débit est stabilisé (une minute suffit), le temps de remplissage d'un flacon de prélèvement gradué d'une contenance de 15 mL est chronométré. Le débit volumique calculé, divisé par la surface de la membrane disponible est relevé en fonction de la pression exercée.

La même expérience a été répétée plusieurs fois sur une même membrane dans le but de voir l'impact de la pression exercée sur celle-ci. Une fois la première série de mesures terminée, le réservoir est de nouveau rempli alors que la même membrane reste dans la cellule et ainsi de suite. Entre 5 et 6 séries de mesures ont été faites pour chaque membrane. Un exemple de résultat est montré sur la Figure V-8.

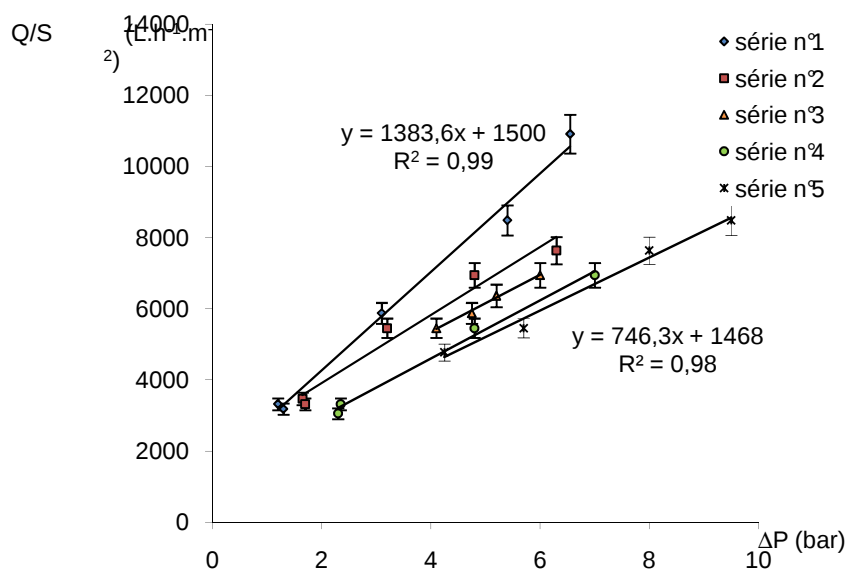


Figure V-8. Courbes de perméabilité sur une membrane issue de solutions de cellulose15%/EMIMAc.

Les courbes observées sont linéaires, ce qui est caractéristique des membranes. Il est remarquable en revanche que l'extrapolation de l'approximation linéaire ne passe pas par l'origine. La densité de flux admet donc une partie non linéaire pour les basses pressions. Ce phénomène peut avoir plusieurs origines [Aimar]: la membrane présente de très gros pores (de l'ordre du micron), un mauvais étalonnage du capteur de pression, ou une compression de la membrane sous l'effet de la pression.

Un autre phénomène remarquable est que la pente de l'approximation linéaire diminue lorsque l'on augmente le nombre de mesures. Pour une même densité de flux, il faut exercer une pression beaucoup plus forte à la 4^e série de mesures qu'à la 1^e. Ce résultat montre clairement une contraction irréversible de la membrane causée par la pression subie par les séries de mesures antérieures. Ce phénomène, bien que significatif ne montre pas une bonne reproductibilité comme en témoigne la Figure V-9, où les pentes des courbes sont sensiblement égales. Sur 6 expériences réalisées, la moitié présente un écart de pente supérieur à 20% entre la 1^e et la 4^e série de mesure. Outre le fait que les pentes soient sensiblement les mêmes pour certaines mesures, les courbes ne sont pas superposées, ce qui témoigne d'une légère contraction de la membrane.

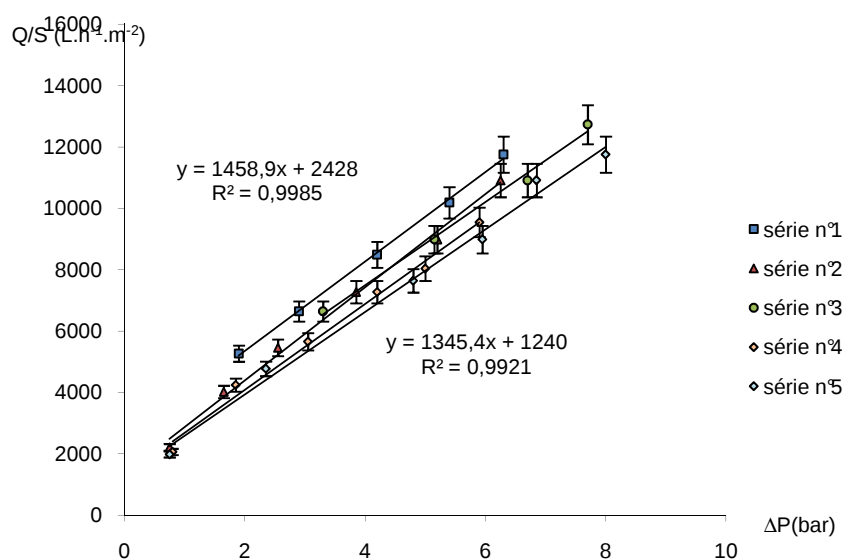


Figure V-9. Courbes de perméabilité sur une membrane issue de solutions de cellulose7%/EMIMAc.

Le Tableau V-2 représente les UFR (moyennés sur 5 séries de mesures) obtenus pour des membranes issues de cellulose 7%/EMIMAc, cellulose 10%/EMIMAc et cellulose 7%/NaOH8%. Pour chaque type de membrane, l'expérience a été réalisée 2 fois. Les résultats sont plus ou moins reproductibles. L'UFR des membranes issues de cellulose15%/EMIMAc est environ deux fois plus élevé que celui des membranes issues de cellulose 7%/EMIMAc. Il existe une différence significative entre l'UFR déterminé pour les membranes issues du solvant EMIMAc et celles issues de NaOH8%. Nous pensons que le mode d'élaboration des membranes est à l'origine de cette différence. Nous nous sommes aperçus qu'il existe un gradient d'épaisseur sur le profil des membranes très prononcé dans le cas des membranes issues du solvant NaOH8%.

solvant EMIMAc	UFR (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	solvant EMIMAc	UFR (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	solvant NaOH8%	UFR (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)
cellulose 15%(1)	830	cellulose 7%(1)	1353	cellulose 7%(1)	438
cellulose 15%(2)	707	cellulose 7%(2)	1405	cellulose 7%(2)	475

Tableau V-2. Coefficient d'ultrafiltration (UFR) en fonction de différentes élaborations de membranes.

Les valeurs de perméabilité à l'eau (UFR) sont bien plus grandes que les valeurs que l'on peut trouver dans la littérature pour des membranes issues de matériaux cellulosiques. Par exemple, les membranes élaborées par Mao et al [Mao 2006] en cellulose régénérée à partir de solutions aqueuses de cellulose/NaOH-urée ont une perméabilité comprise entre 43 et 264 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹. La porosité de leurs membranes s'étend sur une gamme de 81 à 87% selon la température du coagulant et un rayon moyen de pores de 25 à 56 nm. Ces membranes ont une taille moyenne de pores et une perméabilité à l'eau supérieures aux membranes de cellulose issues du solvant Cuoxam élaborées par Yang et al [Yang 1998] (rayon moyen=12 nm et UFR=28,7 L.h⁻¹.m⁻².bar⁻¹). Ces dernières présentent une taille moyenne de pores supérieure à celles préparées à partir de viscose par Zhang [Zhang 1991] (rayon moyen=5,2 nm).

La différence d'UFR entre la littérature et nos valeurs doit être vérifiée par des séries de mesures complémentaires afin de pouvoir en tirer une conclusion.

I.3.3.2 Rétention de dextran

Lorsqu'une solution est filtrée au travers d'une membrane, l'efficacité de la filtration est caractérisée par une grandeur appelée coefficient de rétention. Celui-ci est défini par:

$$R = 1 - \frac{C_p}{C_a} \quad (7)$$

Où C_p est la concentration du soluté dans le perméat, et C_a la concentration du soluté dans la solution d'alimentation.

Nous avons voulu mesurer les performances de nos membranes dans le domaine de l'ultrafiltration. Nous avons utilisé pour cela le dextran. Le dextran est un polysaccharide soluble dans l'eau dont les masses moléculaires sont très bien calibrées et peuvent varier de quelques dizaines à plusieurs milliers de kDa. C'est donc un composé particulièrement adapté à l'évaluation des performances des membranes d'ultrafiltration. Le principe consiste à mesurer le coefficient de rétention des molécules de dextran par une membrane en faisant varier la masse moléculaire du dextran. On évalue ainsi la performance en termes de sélectivité de la membrane par un seuil critique de coupure. Ce seuil représente la masse moléculaire critique de dextran pour laquelle une très grande concentration de dextran est retenue par la membrane « Molecular weight cut-off », c'est-à-dire que le coefficient de rétention atteint 90%. Les solutés dont la taille est supérieure à ce seuil sont en grande partie retenus par la membrane.

Du fait de la compression observée lors des mesures de perméabilité, et de la perte de reproductibilité lorsque la pression varie, nous avons pris la précaution de caractériser la perméabilité à l'eau avant de procéder aux mesures de sélectivité par des solutions de dextran. La perméabilité de nos membranes a été réalisée de la façon suivante. La première série de mesures admet une large gamme de pression allant jusqu'à 10 bars. Cette série de mesures a pour but de comprimer fortement la membrane. Les mesures suivantes sont réalisées dans un domaine de pression adapté à l'ultrafiltration, jusqu'à 2 bars. La Figure V-10 montre la bonne reproductibilité de l'UFR une fois la membrane comprimée par la série de mesure n°1.

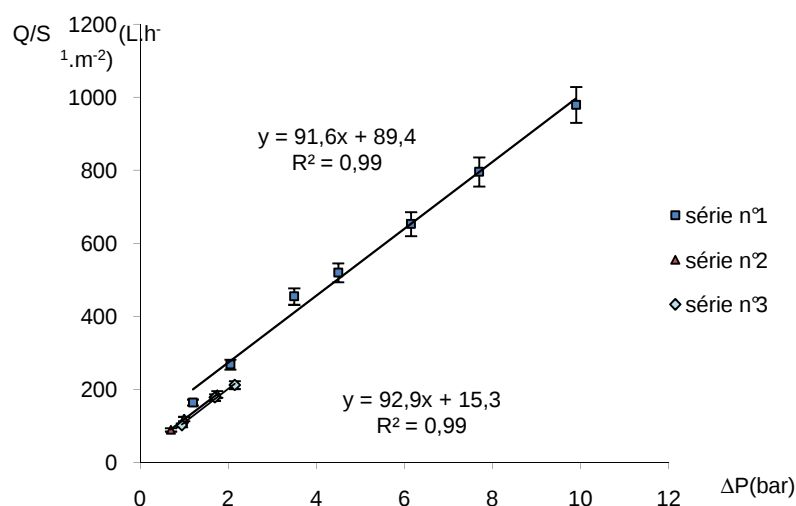


Figure V-10. Courbes de perméabilité à l'eau d'une membrane issue de cellulose7%/NaOH8% préliminaire aux mesures de sélectivité par une solution de dextran.

Le Tableau V-3 montre les résultats obtenus des mesures préliminaires de perméabilité à l'eau avant les mesures de sélectivité. La membrane issue de cellulose10%/EMIMAc montre une perméabilité à l'eau en accord avec les valeurs des membranes issues de cellulose7% et cellulose 15%/EMIMAc du Tableau V-2. Un problème est apparu : il semble que les membranes issues de cellulose7%/NaOH8% présentent une mauvaise reproductibilité.

solvant EMIMAc	UFR (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)	solvant NaOH8%	UFR (L.h ⁻¹ .m ⁻² .bar ⁻¹)
cellulose 10%(1)	1241	cellulose 7%(3)	92
		cellulose 7%(4)	654

Tableau V-3. Coefficient d'ultrafiltration (UFR) en fonction de différentes élaborations de membranes destinées aux mesures de sélectivité de dextran.

Après chaque mesure de perméabilité à l'eau réalisée dans les conditions que nous venons de voir, la cellule d'écoulement et le réservoir du bloc de surpression ont été vidangés de l'eau restante et remplis par des solutions de dextran de concentration 1g/L. Deux dextrans ont été utilisés, leur différence provient de la masse moléculaire : 70 kDa et 2000 kDa. Pour chacune des mesures, le débit Q a été mesuré en fonction du temps à l'aide d'une balance de précision, à pression constante (2 bar) jusqu'à vidange complète du réservoir.

Les débits mesurés n'ont pas varié en fonction du temps, quelque soit la membrane ou le type de dextran. Ceci indique que les molécules de dextran ne colmatent pas la membrane pendant la durée de l'expérience. Les densités de flux en fonction des membranes et du type de dextran sont reportées dans le Tableau V-4. Ces densités de flux correspondent à nos attentes : elles sont inférieures aux densités de flux obtenues pour les mesures de perméabilité à l'eau à P=2 bar.

Nous avons mesuré le coefficient de rétention du dextran pour ces membranes. La concentration du perméat a été calculée par la mesure de son indice de réfraction, dont l'évolution en fonction de la concentration a été réalisée au préalable. Les résultats sont présentés dans le Tableau V-4.

dextran	cellulose7%/NaOH8% (3)		cellulose7%/NaOH8% (4)		cellulose 10%/EMIMAc	
	Q/S (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	R	Q/S (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	R	Q/S (L.h ⁻¹ .m ⁻²)	R
70 kDa	141	13%				
2000 kDa			1191	9,5%	2291	6%

Tableau V-4. Densités de flux volumiques et coefficients de rétention de dextran associés pour 2 types de membranes (issues de cellulose7%/NaOH8% et cellulose10%/EMIMAc) et deux dextrans (masses moléculaires 70 kDa et 2000 kDa).

Les coefficients de rétention obtenus sont très faibles, ce qui indique que les molécules de dextran s'écoulent très largement au travers des pores de nos membranes. De plus, nous avons vu que le débit mesuré est constant dans le temps pour une pression donnée, ce qui signifie une absence de colmatage. Le débit de solution de dextran en sortie de membrane est très proche de celui de l'eau mesuré préalablement aux mesures de sélectivité.

En conclusion, nos membranes humides issues de cellulose régénérées ne sont pas efficaces pour la séparation d'espèces dans le domaine de l'ultrafiltration. Les pores ont une taille trop grande pour retenir les macromolécules de dextran. Des améliorations du procédé d'élaboration devraient être réalisées afin d'améliorer la reproductibilité des mesures. Néanmoins, les mesures d'angle de contact ont permis de mettre en évidence le caractère hydrophile de la surface. Les mesures de potentiel zêta ont montré que la surface des membranes est très faiblement chargée. Ces deux derniers points sont particulièrement adaptés à la filtration membranaire. C'est pourquoi nous pensons qu'une perspective à cette étude serait l'élaboration de membranes dans le domaine de la microfiltration de particules solides non miscibles dans l'eau.

II. Aérocellulose pyrolysé pour applications électrochimiques

II.1 Stockage d'énergie : application supercondensateur

Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage d'énergie. Comme la plupart des systèmes de stockage d'énergie, du fait de la politique de réduction de l'énergie d'origine fossile, ils connaissent un regain d'intérêt. Nous nous sommes intéressés à l'élaboration d'électrodes de supercondensateurs à partir de nos aérocelluloses pyrolysés. Cette étude a été réalisée en étroite collaboration avec notre partenaire Centre Energétique et Procédés (CEP) de Mines-ParisTech. La confection d'électrodes et les mesures électrochimiques ont été réalisées par Claudia Hildenbrandt et Christophe Fargeaud du CEP. Le banc de test supercondensateur à échelle laboratoire a été développé par Claudia Hildenbrand [Hildenbrand 2010].

II.1.1 Généralités sur les supercondensateurs

Les supercondensateurs font partie de la classe des systèmes de stockage électrochimique, dans laquelle on trouve aussi les batteries. Les supercondensateurs sont des systèmes de stockage directs de l'énergie électrique par interactions électrostatiques, à la différence des batteries qui nécessitent une conversion d'énergie chimique en énergie électrique (impliquant des réactions d'oxydoréductions).

Les supercondensateurs sont des condensateurs dont les performances sont environ cent fois plus élevées que ces derniers. La théorie des supercondensateurs est donc très intimement liée à celle des condensateurs, dont nous exposons le principe fondamental.

Un simple condensateur est composé de 2 plaques conductrices parallèles séparées par un milieu diélectrique. La propriété principale d'un condensateur est de pouvoir stocker des charges électriques de signes opposées sur chacune des armatures lors d'une charge du composant, afin de restituer cette énergie ultérieurement. Cette propriété est mesurée par sa capacité C . Elle correspond à la quantité de charges électriques stockées sur la borne positive Q pour une tension donnée U . Soit :

$$Q = CU \quad (8)$$

La capacité s'exprime en Farad. Elle est déterminée à partir de la géométrie des armatures et de la nature du milieu diélectrique par la relation suivante :

$$C = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{S}{d} \quad (9)$$

Où S est la surface des armatures, d la distance qui les sépare, ε_r la permittivité relative du milieu diélectrique, ε_0 la permittivité du vide.

Les domaines d'application des condensateurs sont la stabilisation d'une alimentation électrique, le traitement des signaux périodiques, la séparation du courant alternatif et continu et le stockage d'énergie électrique. Pour ce dernier domaine d'application, il faut que la capacité soit bien supérieure à la capacité des condensateurs usuels, d'où l'appellation de « supercondensateur ».

Afin d'augmenter considérablement la capacité électrique, les leviers sont les suivants :

- Changer la nature du milieu diélectrique, utiliser un meilleur isolant (de plus grande permittivité) que l'air (très souvent utilisé comme milieu diélectrique dans les condensateurs usuels).
- Changer la géométrie du condensateur. La géométrie globale ne peut pas subir de grands changements à cause de la restriction volumique que requièrent les applications. En revanche, il est possible d'augmenter la surface des armatures en utilisant des matériaux conducteurs possédants de très grande surface spécifiques tels que les particules de charbon actifs ou les aérogels de carbone (de l'ordre de plusieurs centaines de m^2 par grammes).

A ces deux leviers s'ajoute l'emploi d'un électrolyte liquide imprégnant les électrodes et le séparateur. Celui-ci contribue également à l'augmentation de la capacité à travers la formation d'une double couche électrique lors de la charge.

II.1.2 Partie expérimentale

II.1.2.1 Préparation des électrodes

II.1.2.1.1 Elaboration et propriétés des aérocelluloses pyrolysés

Les aérocelluloses pyrolysés sont élaborés de la manière décrite dans le chapitre précédent dont nous rappelons les étapes :

- -dissolution de la cellulose dans NaOH 8%,
- -gélification,
- -régénération,
- -séchage
- -pyrolyse.

Les influences de différents paramètres de chacune de ces étapes sur la texture, la morphologie et sur les propriétés mécaniques des précurseurs ont été étudiées dans le chapitre précédent. Pour cette application, seules les propriétés texturales des aérocelluloses pyrolysés ont été analysées, en particulier les méso et micropores, les macropores étant éliminés lors du broyage. En effet, les électrodes de supercondensateurs doivent se présenter sous une forme géométrique de disque dont l'épaisseur est trop fine ($\sim 300 \mu m$) pour être élaborée en un seul bloc monolithe. Le procédé d'élaboration a donc recours au broyage de l'aérocellulose pyrolysée suivi d'un mélange avec un liant

pour redonner une tenue pour la mise en forme de l'électrode. Nous avons sélectionné quelques échantillons pour des tests en électrodes de supercondensateur. Les paramètres d'élaboration de ces échantillons sont représentés dans le Tableau V-5. Leurs propriétés texturales et leurs compositions chimiques sont représentées respectivement dans les Tableaux 6 et 7.

	DISSOLUTION		GELIFICATION	REGENERATION		PYROLYSE				
Echantillon	C°cellulose (%massique)	type de solvant	conditions gélification	type de coagulant	T° bain de régénération	rampe 1 (°C/mn)	palier à 300°C	rampe 2 (°C/mn)	Tmax	temps de palier
CAR P3	5	NaOH 8%	20h à 50°C	acide acétique 10-3 M	22°C	2,2	non	-	810°C	200 mn
CAR Q3	5	NaOH 8%	55h à 50°C	acide acétique 10-3 M	22°C	2,2	non	-	820°C	100 mn
CAR P4	5	NaOH 8%	20 h à 50°C	acide sulfurique 10-3 M	22°C	2,2	non	-	820°C	100 mn
CMONO 03	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol	22°C	4	oui	2	1005°C	120 mn
CMONO 06	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol 50%/ eau 50%	22°C	4	oui	2	1005°C	120 mn

Tableau V-5. Nomenclature et mode de préparation des aérocelluloses carbonisés sélectionnés pour les tests d'électrodes pour supercondensateurs.

	porosimétrie Hg			adsorption N ₂ (77K)				
Echantillon	densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
CAR P3	0,44	1,56	73					
CAR Q3	0,31	2,53	60	407	145	0,44	3,8	0,17
CAR P4	0,39	1,95	93	436	102	0,23	2,4	0,12
CMONO 03	0,28	2,92	61	224	137	0,65	3,8	0,22
CMONO 06	0,27	2,98	61	297	159	0,52	3,8	0,17

Tableau V-6. Propriétés texturales des aérocelluloses carbonisés sélectionnés pour les tests d'électrodes de supercondensateurs.

Echantillon	C (%)	H (%)	O (%)	Na (%)
CAR P3	87,9	0,7	5,5	0,15
CAR Q3	89,2	1	5,7	0,19
CAR P4	89,0	0,8	3,3	0,05
CMONO 03	92,0	0,9	4,9	0,48
CMONO 06	94,1	0,9	3,3	0,18

Tableau V-7. Analyse élémentaire des aérocelluloses carbonisés sélectionnés pour les tests d'électrodes pour supercondensateurs.

II.1.2.1.2 Elaboration du mélange carbone/PTFE

Les électrodes ont été préparées de la manière suivante. Les aérocelluloses pyrolysés sélectionnés pour ces mesures ont été réduits en poudre manuellement à l'aide d'un mortier. Une masse de 200 mg (pour deux électrodes) de poudre de carbone est extraite du mortier et versée dans un flacon de prélèvement parfaitement propre. 37 mg de PTFE et environ 1 mL d'éthanol sont ajoutés à la poudre de carbone. Le système est mélangé jusqu'à obtention d'une « pâte » et évaporation de l'éthanol. Le

rôle du PTFE est de lier les grains de carbone entre eux, celui de l'éthanol est d'homogénéiser le mélange.

II.1.2.1.3 Mise en forme de l'électrode

La méthode mise en œuvre par le CEP pour la fabrication d'électrodes pour supercondensateur est schématisée dans la Figure V-11. La « pâte » obtenue du mélange carbone/PTFE est déposée sur une épaisse plaque en verre, parfaitement lisse et propre. Deux lamelles en acier inoxydable dont l'épaisseur est parfaitement calibrée à 300 μm sont disposées parallèlement entre elles de part et d'autre du mélange. Un tube rigide est posé sur les lamelles. La pâte est étalée en faisant rouler manuellement le tube sur les lamelles. L'opération est terminée lorsque le mélange montre une morphologie parfaitement homogène (absence de craquelure, épaisseur constante), une tenue mécanique suffisante pour pouvoir être manipulée sans risque de cassure et une superficie permettant d'obtenir deux électrodes circulaires de 16 mm de diamètre. Une fois la couche de mélange de carbone/PTFE prête, celle-ci est mise dans une étuve à 110°C pendant au moins 2 h afin d'évaporer l'éthanol résiduel. 2 disques de diamètres 16 mm sont prélevés de la plaque de carbone à l'aide d'un emporte pièce.

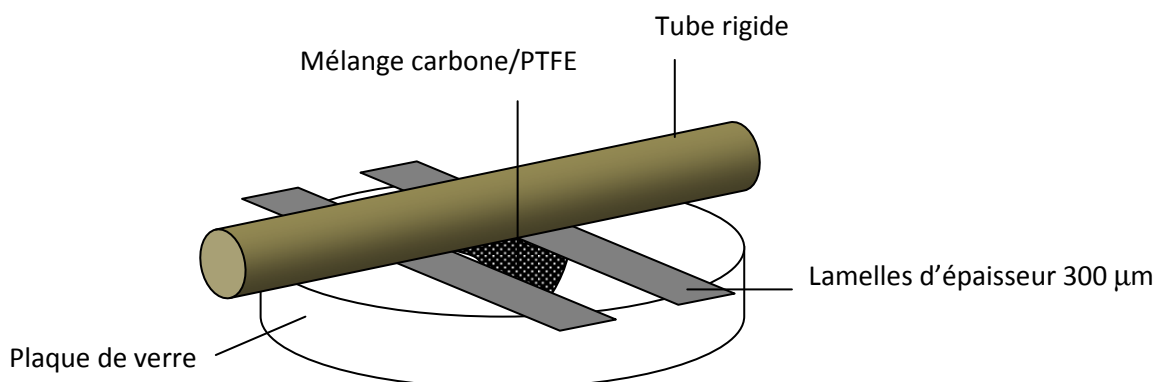


Figure V-11. Préparation d'électrode pour supercondensateur.

II.1.2.2 Montage du super condensateur

Le montage du super-condensateur est schématisé sur la Figure V-12. Une membrane en fibre de quartz est immergée dans un bécher rempli d'électrolyte H_2SO_4 . Le bécher est ensuite chauffé afin de purifier la membrane. Les deux électrodes circulaires (électrode A et B dans la Figure V-12) de diamètre 16 mm et d'épaisseur 300 μm sont pesées. La membrane est extraite du bécher, puis refroidie. Les électrodes sont disposées de part et d'autre de la membrane à l'intérieur de la structure cylindrique de la cellule test. Le système est ensuite rempli d'électrolyte H_2SO_4 avant d'être fermé hermétiquement. Les collecteurs de courants en or de l'anode et de la cathode sont ensuite connectés à un potentiostat. Le banc d'essai du supercondensateur en électrolyte aqueux a été monté à échelle laboratoire au CEP par Claudia Hildenbrand [Hildenbrand 2010], en utilisant un potentiostat/galvanostat Biologic 80 A.

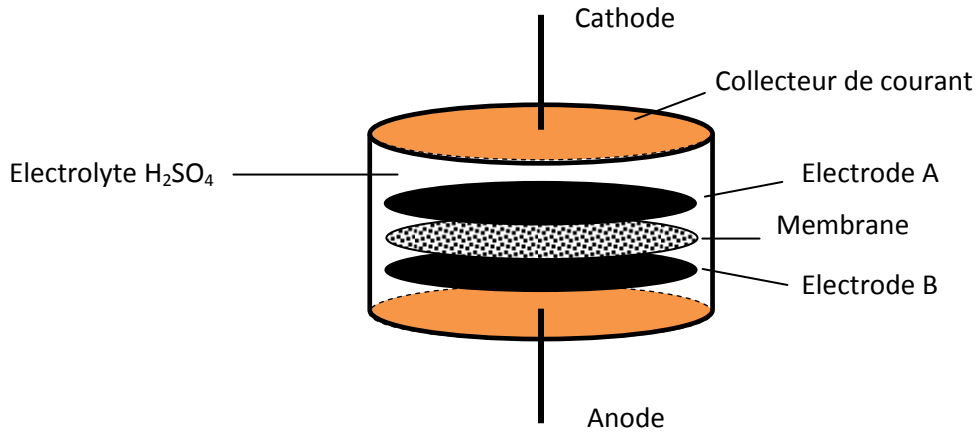


Figure V-12. Montage expérimental du super-condensateur

II.1.3 Résultats et discussions

II.1.3.1 Mesures de charge-décharge

Les mesures galvanostatiques (ou charge-décharge) du supercondensateur permettent de calculer la capacité du supercondensateur et la résistance interne. Pour cela, le condensateur est alternativement chargé et déchargé entre 0 et 1 V à courant constant (20 mA). La décharge s'effectue en changeant le signe du courant. Le profil de tension est relevé en fonction du temps (encart de la Figure V-13). En isolant un cycle de décharge (Figure V-13), il est possible de déterminer la résistance interne R_i du supercondensateur. Le gap de tension ΔU causé par la résistance interne permet de calculer celle-ci par la relation :

$$\Delta U = R_i I \quad (10)$$

La pente du profil de décharge de la partie linéaire est liée au courant appliqué et à la capacité du condensateur par la relation:

$$C = I \frac{t_2 - t_1}{U_1 - U_2} \quad (11)$$

Les points 1 et 2 ont été pris respectivement à 33 et 66% de la différence de potentiel maximale. Entre ces deux points, la courbe de décharge est parfaitement linéaire, ce qui permet d'obtenir des résultats plus précis.

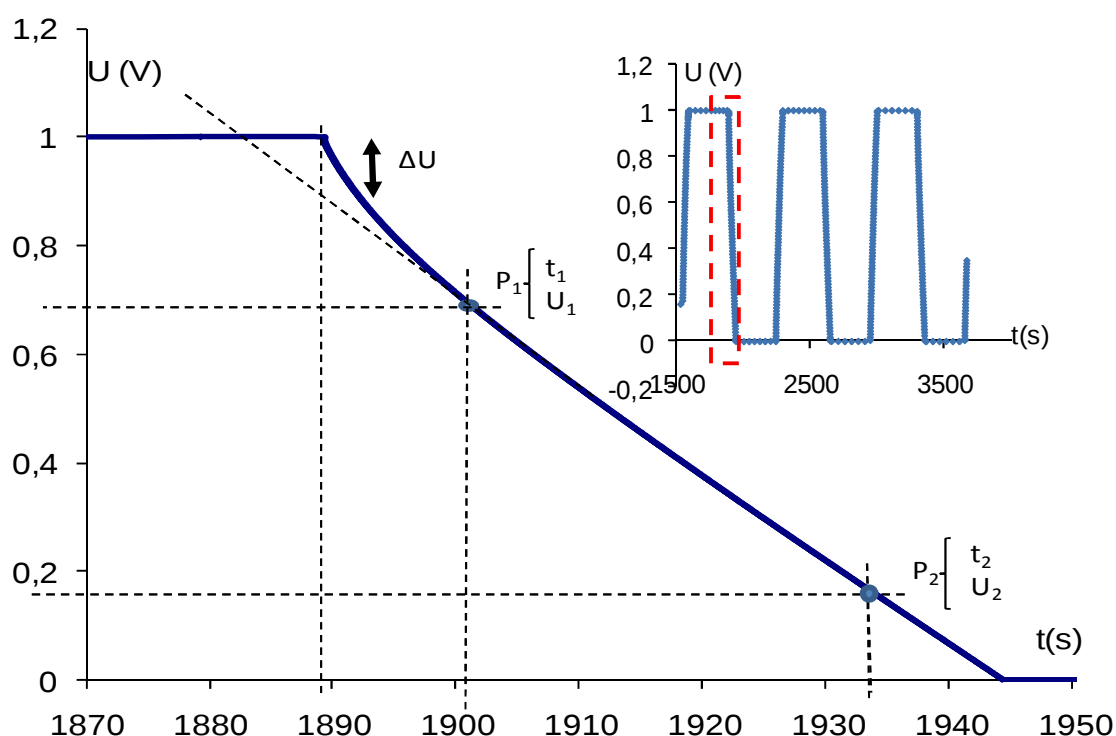


Figure V-13. Potentiel de décharge à courant constant (20 mA). Méthode graphique de détermination de la capacité et de la résistance. Electrode élaborée à partir de l'échantillon CAR P4. Encart : cycle de charge-décharge dont est issue la zone de décharge.

Le Tableau V-8 montre les capacités C , les capacités volumiques $C_{\text{volumique}}$ et spécifiques $C_{\text{spécifique}}$ ainsi que les résistances internes R_i et résistances internes surfaciques $R_{i \text{ surf}}$ pour chaque électrode réalisée avec les échantillons d'aérocellulose pyrolysés présentées dans le Tableau V-5.

Echantillon	C (F)	$C_{\text{volumique}}$ (F/cm ³)	$C_{\text{spécifique}}$ (F/g _{carbone})	R_i (Ω)	$R_{i \text{ surf}}$ (Ω/cm ²)
CAR P3	1,51	25,08	81,24	0,22	0,11
CAR Q3	0,64	10,62	49,54	0,30	0,15
CAR P4	2,5	41,44	76,44	0,14	0,07
CMONO 03	0,83	13,81	43,55	0,10	0,05
CMONO 06	0,36	5,89	24,54	0,77	0,38

Tableau V-8. Capacités et résistances déterminées par l'analyse des courbes galvanostatiques (charge/décharge).

Nous allons voir par la suite les résultats de capacités obtenus sur les mêmes matériaux par une autre méthode, la voltamétrie cyclique.

II.1.3.2 Mesures de voltamétrie cyclique

Les mesures de voltamétrie cyclique consistent en la mesure de la réponse de l'intensité du courant dans le supercondensateur lorsque celui-ci est soumis à un ou plusieurs cycles de tension. Les données de la tension de charge et de décharge entre 0 et 1 V (à vitesse de balayage de la tension

constante, 20 mV/s) et de la réponse de l'intensité dans le temps sont collectées. La Figure V-14 représente un cycle de charge et décharge à balayage constant.

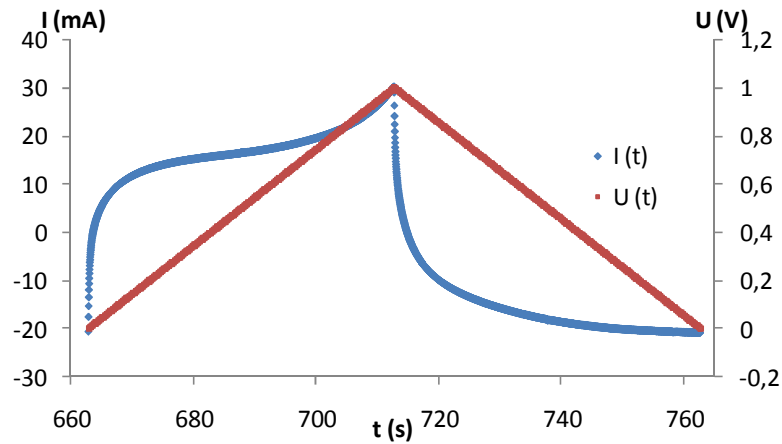


Figure V-14. Evolution de l'intensité en fonction du temps lors d'un cycle de charge et décharge à vitesse de balayage constante $\nu = \frac{dU}{dt} = 20 \text{ mV/s}$ d'un supercondensateur équipé des électrodes élaborées à partir de CARP4.

A partir des données de la Figure V-14, l'intensité est tracée en fonction de la tension. Le graphe obtenu est appelé «voltampérogramme» (Figure V-15). La visualisation des courbes de voltampérogrammes donne directement une indication sur la comparaison des capacités des différents échantillons. En effet, la capacité est proportionnelle à l'aire de la courbe:

$$I(t) = C \frac{dU}{dt} = C\nu \quad (12)$$

$$C = \frac{I(t)}{\nu} \quad (13)$$

$$C = \frac{S}{\Delta U} \frac{1}{\nu} \quad (14)$$

Où S est la surface de la courbe $I=f(U)$. ΔU est la valeur absolue de la gamme de tension étudiée [Conway 1999][Moreau 2000].

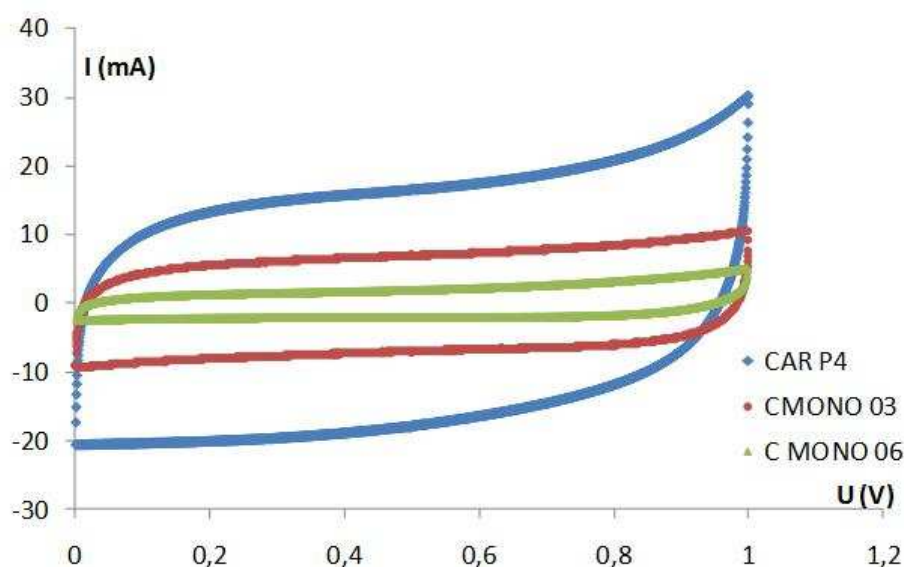


Figure V-15. Voltampérogrammes de supercondensateurs équipés d'électrodes élaborées à partir des échantillons d'aérocellulose pyrolysés CAR P4, C MONO 03, C MONO 06 à vitesse de balayage constante 20 mV/s.

Le Tableau V-9 donne les capacités obtenues par cette méthode. Les valeurs des capacités sont plus faibles de 70% en moyenne que celles déterminées par les courbes de charge-décharge (Tableau V-8). Les valeurs de capacités déterminées par voltamétrie cycliques sont plus précises. Elles seront utilisées par la suite pour le calcul des propriétés énergétiques et comparées à un carbone industriel.

Echantillon	C (F)	C _{volumétrique} (F/cm ³)	C _{spécifique} (F/g _{carbone})
CAR P3	1,02	16,96	54,94
CAR Q3	0,43	7,12	33,2
CAR P4	1,6	26,58	49,03
CMONO 03	0,67	11,18	35,25
CMONO 06	0,19	3,22	13,39

Tableau V-9. Capacités déterminées par l'analyse des courbes de voltamétrie cyclique.

II.1.3.3 Mesures d'auto-décharge

L'étude du comportement de l'autodécharge est effectuée comme suit. Le condensateur est chargé jusqu'à une tension de 1 V. Puis il est déchargé sans courant appliqué. La tension est enregistrée au cours du temps. Les courbes de décharge des supercondensateurs réalisés avec nos électrodes sont représentées sur la Figure V-16. Les résultats d'autodécharge varient entre 65 et 93% de perte en 24h. Le matériau présentant les meilleures propriétés d'auto décharge est CAR P4. Ces résultats sont bien inférieurs à ceux d'un carbone de référence Maxsorb, dont la perte n'est que de 30% en 24 h [Hildenbrand 2010].

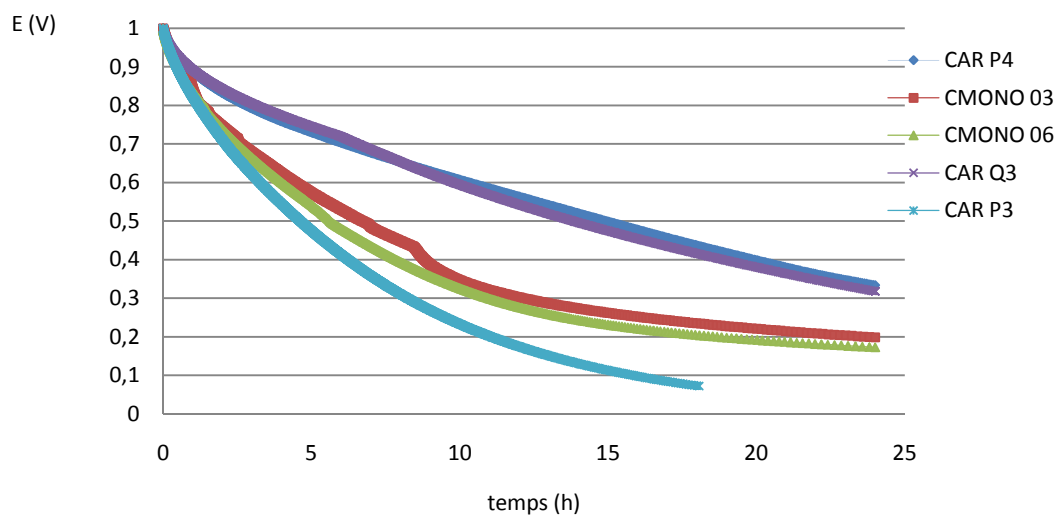


Figure V-16. Courbes d'autodécharge de supercondensateurs équipés d'électrodes élaborées à partir des matériaux carbonés présentés dans le Tableau V-5.

II.1.3.4 Propriétés énergétiques

Les capacités obtenues par voltamétrie cycliques (Tableau V-9) sont plus précises que celles obtenues par galvanostatique (Tableau V-8). Nous les utilisons pour calculer les propriétés énergétiques du supercondensateur comme l'énergie et la puissance ainsi que pour la constante de temps. Les résultats sont exposés dans le Tableau V-10 et comparés avec un carbone commercial fourni par notre partenaire Timcal.

Ces grandeurs sont définies par :

$$Energie = \frac{1}{2} C \cdot V^2 \quad (15)$$

$$Puissance = \frac{V^2}{4R_i} \quad (16)$$

Constante de temps: $\tau = R_i \cdot C \quad (17)$

échantillon	C _{volumétrique} (F/cm ³)	C _{spécifique} (F/g _{carbone})	R _{i surf} (Ω/cm ²)	E _{spécifique} (Wh/kg _{carbone})	P _{spécifique} (W/kg _{carbone})	τ (s/g _{carbone})
CAR P3	16,96	54,94	0,11	1,91	26816	12,1
CAR Q3	7,12	33,2	0,15	1,15	29528	10
CAR P4	26,58	49,03	0,07	1,7	25201	6,9
CMONO 03	11,18	35,25	0,05	1,22	57523	3,5
CMONO 06	3,22	13,39	0,38	0,46	9563	10,2
Commercial (Timcal)	76	134	0,15	4,7	13615	40,4

Tableau V-10. Récapitulatif des performances des électrodes de supercondensateurs élaborées avec les matériaux présentés dans le Tableau V-5 et la comparaison avec un carbone commercial élaboré par Timcal.

Les carbones présentant les meilleures propriétés (capacité, énergie, résistance et puissance) sont CAR P3 et CAR P4. Ce sont ceux qui présentent les plus grandes surfaces spécifiques associées aux micropores. La très grande puissance obtenue par CMONO 03 est uniquement causée par sa faible résistance, mais ne reflète pas les autres caractéristiques. Les valeurs obtenues sont inférieures à celles de nos partenaires industriels en ce qui concerne les valeurs de capacité et d'énergie. Cependant, bien qu'elles ne soient pas aussi élevées, les performances restent tout à fait respectables dans le domaine d'utilisation des supercondensateurs comme nous pouvons le voir sur le diagramme de Ragone de la Figure V-17. Pour des premiers essais de matériaux d'électrodes de supercondensateurs préparées à base d'aérocéluloses pyrolysés, les résultats sont satisfaisants.

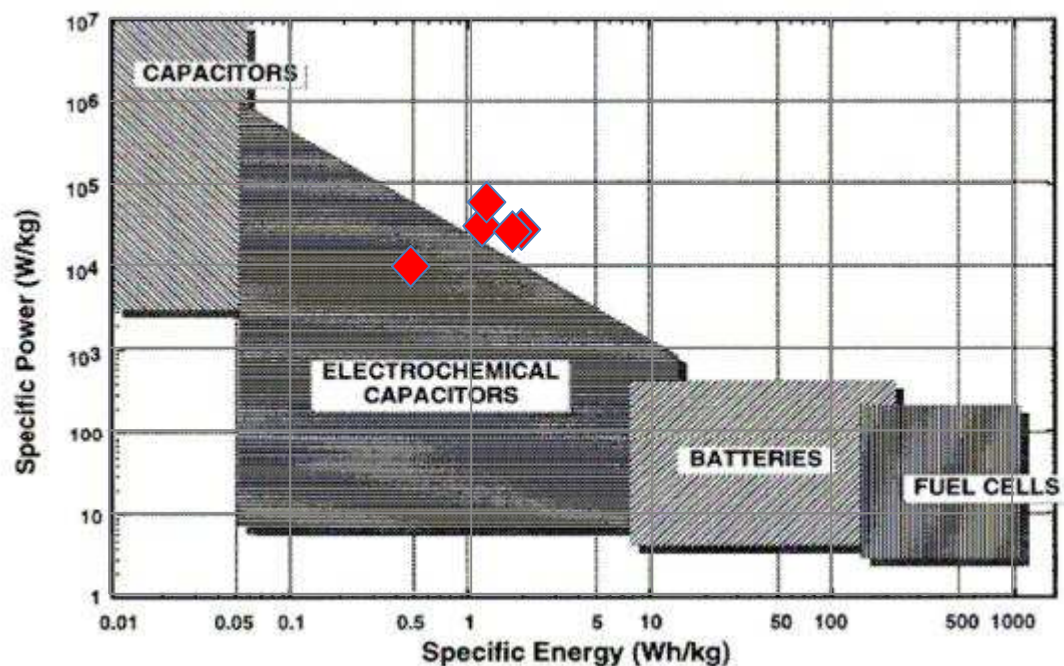


Figure V-17. Superposition des données de puissance et d'énergie spécifique issues du Tableau V-10 et du diagramme de Ragone [Kötz 2000]

II.2 Conversion et stockage d'énergie : application piles primaires Li/SOCl₂

Nous avons évalué les performances de nos aérocelluloses pyrolysés en tant que matériaux pour le stockage d'énergie comme nous venons de le voir avec l'application condensateur. Nous nous sommes également intéressés à la conversion d'énergie. Pour cela, nous avons orienté nos recherches sur les propriétés des carbones en vue de l'application piles primaires de technologie lithium/chlorure de thionyle (Li/SOCl₂). C'est précisément pour cette application que nous avons optimisé nos matériaux vus dans la section précédente. Nous rappelons que l'objectif novateur est la confection d'électrodes de carbone à partir de blocs d'aérocelluloses pyrolysés monolithes. Nous présentons dans un premier temps le principe du fonctionnement d'une pile Li/SOCl₂. Nous verrons par la suite les performances obtenues avec nos matériaux en tant qu'électrodes pour piles en éléments boutons ainsi qu'en éléments cylindriques.

II.2.1 Généralités sur les piles primaires Li/SOCl₂

Les piles primaires sont des éléments capables de stocker de l'énergie chimique et de la convertir en énergie électrique. Elles présentent de très nombreux avantages tels que leur aspect pratique, leur faible coût, une bonne durée de vie, une large gamme de température d'utilisation, une simplicité d'utilisation. Les piles primaires Li/SOCl₂ présentent une très haute densité d'énergie, de l'ordre de 500 Wh/kg et une tension de 3,3-3,5 V. Elles sont particulièrement adaptées à des équipements électriques ou électroniques portables. L'appellation « primaire » signifie qu'elles ne sont pas rechargeables.

Le lithium est un métal alcalin. C'est le solide possédant la plus faible masse molaire, inférieure à 2 fois celle de l'eau. Le couple Li⁺/Li possède la plus faible valeur de potentiel standard ($E_0 = -3,03$ V). C'est pour ces raisons que le lithium est un excellent candidat comme matériaux d'électrode négative car il autorise une très haute capacité de stockage. Le lithium est le métal le moins noble. Par conséquent, il s'oxyde très rapidement (il n'existe pas à l'état pur dans la nature). Il est très réactif avec l'eau ainsi qu'avec l'air. C'est pourquoi l'utilisation d'un électrolyte non aqueux est requise comme le chlorure de thionyle SOCl₂ qui est un solvant inorganique.

SOCl₂ possède une capacité massique de 451 Ah/kg [Sarrazin]. Il est liquide sur un grand intervalle de température (de -105 à 75°C), ce qui permet une utilisation de la pile dans des conditions climatiques extrêmes, jusqu'à -40°C. Le chlorure de thionyle agit dans la pile à la fois en tant que solvant de l'électrolyte, le tétrachloroaluminate de lithium LiAlCl₄, mais aussi en tant que matériau pour cathode. L'aspect liquide de SOCl₂ lors de son introduction dans le godet contenant le lithium conduit inévitablement à un court circuit. Ce court circuit n'a pas de conséquences sur le fonctionnement de la pile car il est de très courte durée. En effet, une couche isolante entre le lithium et le chlorure de thionyle se forme : le chlorure de lithium LiCl. Cette couche, aussi appelée couche de passivation, ou interface d'électrolyte solide (SEI) est suffisamment isolante pour empêcher le contact entre l'anode solide (Li) et la cathode liquide (SOCl₂). La présence de cette couche permet d'éviter une autodécharge trop rapide. Cependant, de mauvaises conditions de stockage et une composition de la

solution électrolytique non adaptée ont des effets néfastes sur les propriétés de la SEI. La réaction de formation de la couche de passivation peut progresser causant un effet de retard à l'établissement de la tension, voire à un effondrement de la tension si la couche est trop épaisse. Des travaux ont été réalisés dans le but de contrôler cette passivation par l'ajout d'additifs [Aurbach 1999] dans la solution électrolytique ou en abaissant sa viscosité [Dey 1977].

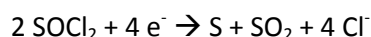
-Réaction à l'anode

La réaction à l'anode est l'oxydation du lithium. Le lithium métallique s'oxyde en ions lithium qui sont transportés par l'électrolyte jusqu'à l'électrode poreuse dans laquelle se produira la réaction entre le matériau de la cathode ou l'électrolyte (ici cathode et électrolyte sont le même élément) et les électrons ayant traversés le circuit extérieur lors de la décharge.

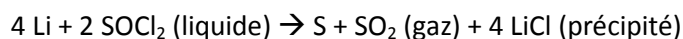


-Réaction à la cathode

La réaction à la cathode est la réduction des atomes de chlore en ions chlorure et en monoxide de soufre. Ce dernier se décompose en soufre et en dioxyde de soufre.



La réaction globale de la décharge de la pile est la combinaison des deux réactions (à l'anode et à la cathode).



La Figure V-18 représente schématiquement le principe de fonctionnement d'une pile à cathode liquide Li/SOCl₂.

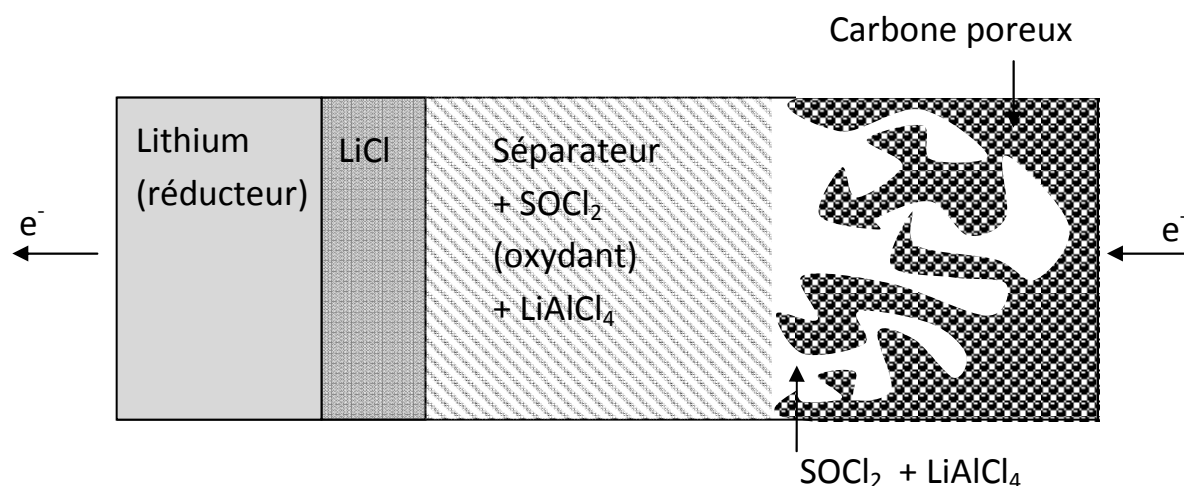


Figure V-18. Principe de fonctionnement d'une pile Li/SOCl₂.

Les couples électrochimiques, la température et le volume sont fixés et imposés respectivement par la nature, les conditions d'utilisation et les dimensions des piles. Les paramètres pouvant influencer sur

les performances de la pile, c'est-à-dire la capacité à restituer une grande énergie volumique ou massique dans un volume ou une masse fixée, reste la texture de l'électrode poreuse.

Afin d'obtenir des performances optimales comme matériaux d'électrodes, les aérocelluloses pyrolysés monolithiques doivent répondre à plusieurs critères. Ils doivent posséder une géométrie telle que leur volume est au moins égal à l'espace qui lui est consacré (un volume inférieur engendrerait des pertes en termes de capacité énergétique). La porosité, la taille moyenne des pores, la distribution de taille des pores, le volume poreux sont des paramètres qui influencent beaucoup les performances des électrodes.

Nous ne connaissons pas le cahier des charges précis sur la texture des matériaux carbonés pour obtenir de bonnes capacités. Nous savons juste que pour un bon fonctionnement, un volume trop grand de micropores est néfaste. En effet, les micropores sont très rapidement obstrués par les dépôts de chlorure de lithium, bouchant par la même occasion de nombreux volumes accessibles à l'électrolyte transportant les ions lithium. Nous savons aussi qu'un volume trop grand de macropores ne conduit pas à l'amélioration de la capacité énergétique car la surface spécifique est faible, elle est très rapidement recouverte de LiCl. De plus, les grands macropores représentent un volume non utile à la réaction électrochimique de décharge.

Selon le savoir faire de notre partenaire SAFT, un matériau carboné pour électrode poreuse de piles primaires doit posséder une distribution de taille de pores comprise entre les gros mésopores et les petits macropores. Le volume poreux total doit être au moins égal à $2,5 \text{ cm}^3/\text{g}$.

II.2.1 Electrodes pour éléments boutons

Nos matériaux carbonés ont été testés comme matériaux d'électrodes pour piles primaires Li/SOCl₂ de type « boutons » par notre partenaire SAFT. Bien que ce ne soit pas l'application principalement visée, la mise en œuvre à l'échelle laboratoire est bien plus aisée que celles de piles cylindriques. En théorie, les résultats obtenus doivent être semblables à ceux obtenus lors de tests de décharges en éléments cylindriques. C'est pourquoi, le test de décharge en pile bouton est une bonne prédiction du comportement lors d'une décharge en pile cylindrique.

A cause de la très grande réactivité du lithium avec l'air ou avec l'eau ainsi que la réaction entre l'eau et le chlorure de thionyle formant de l'acide chlorhydrique, l'assemblage d'une pile bouton est réalisé dans une boîte à gant sous atmosphère inerte. Cet assemblage est illustré sur la Figure V-19. Sont assemblés dans l'ordre les éléments suivants : la borne négative couplée avec un joint circulaire qui servira à l'étanchéité ; l'électrode poreuse de carbone sous forme de disque d'épaisseur inférieure ou égale à 1 mm ; un séparateur en fibre de verre ; un disque de lithium ; un disque en Inox servant de collecteur de courant lié à la borne positive par un ressort maintenant le contact entre chaque élément. La solution d'électrolyte est versée en large excès dans la capsule, avant la fermeture et le sertissage.

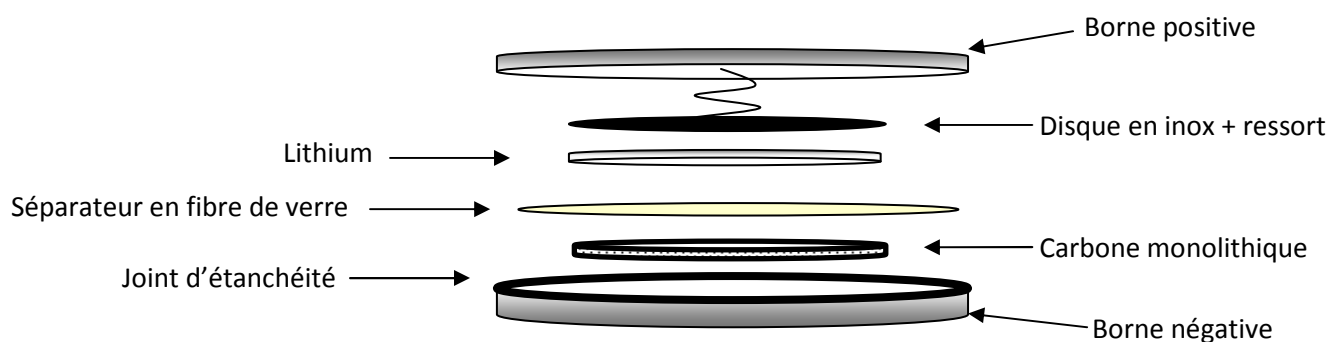


Figure V-19. Schémas d'élaboration d'une pile bouton Li/SOCl₂.

Le Tableau V-11 rappelle les paramètres d'élaborations des aérocelluloses pyrolysés optimisés vus dans le chapitre précédent. Ces matériaux ont été testés comme électrode de piles cylindriques et de piles boutons.

	DISSOLUTION		GELIFICATION	REGENERATION			PYROLYSE			
échantillon	C°cellulose (%massique)	type de solvant	conditions gélification	type de coagulant	C°coagulant	T° bain de régénération	rampe 1 (°C/mn)	palier à 300°C	rampe 2 (°C/mn)	Tmax
CMONO 07	5	NaOH8%	≈48h à 50°C	eau	-	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 08	5	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol	50%	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 10	5	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol	100%	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 02	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	eau	-	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 11	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol	25%	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 06	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol	50%	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 04	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	éthanol	100%	22°C	4	oui	2	1050°C
CMONO 09	7	NaOH8%	≈48h à 50°C	eau	-	50°C	4	oui	2	1050°C

Tableau V-11. Nomenclature et mode de préparation des aérocelluloses carbonisés monolithes optimisés testés comme matériaux d'électrodes de piles primaires Li/SOCl₂.

Le Tableau V-12 rappelle les propriétés texturales des aérocelluloses pyrolysés optimisés vus dans le chapitre caractérisation.

Echantillon	porosimétrie Hg			adsorption N ₂ (77K)				
	densité	V _{pores} > 6nm (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	a _{BET} (m ² .g ⁻¹)	a _{BJH} (m ² .g ⁻¹)	V _{BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{moyen} (nm)	V _{BJH} /V _{pores}
CMONO 07	0,347	2,28	73	562	181	0,81	1,22	0,36
CMONO 08	0,196	4,36	83	340	172	0,69	3,8	0,16
CMONO 10	0,286	2,9	92	244	174	0,52	3,8	0,18
CMONO 02	0,348	2,24	61	294	148	0,79	3,8	0,35
CMONO 11	0,28	2,86	77	279	159	0,48	3,8	0,17
CMONO 06	0,26	3,17	61	297	159	0,52	3,8	0,16
CMONO 04	0,295	2,64	65	252	135	0,67	3,4	0,25
CMONO 09	0,24	3,49	55	276	134	0,37	3,8	0,11

Tableau V-12 Propriétés texturales des aerocelluloses pyrolysés optimisés ayant été testés comme matériaux d'électrodes pour pile primaires Li/SOCl₂ dont l'élaboration est décrite dans le Tableau V-11.

Les éléments boutons ont ensuite été reliés à un potentiostat. Ils ont été déchargés sous un courant constant compris entre 0,35 et 0,53 mA. La tension fournie par l'élément se déchargeant à courant constant a été relevée en fonction du temps. Les principales caractéristiques auxquelles nous nous intéressons sont la capacité énergétique massique C_m et la capacité énergétique volumique C_v , définies respectivement par :

$$C_m = \frac{\text{Intensité} \cdot \text{temps}}{\text{masse de l'électrode}} \quad (18)$$

$$C_v = \frac{\text{Intensité} \cdot \text{temps}}{\text{volume de l'électrode}} \quad (19)$$

Les valeurs des capacités utiles sont les valeurs de capacités pour lesquelles la tension chute brutalement. Par convention, les valeurs des capacités sont relevées pour une tension critique de 3V. Par abus de langage, nous parlerons par la suite de capacité pour désigner la capacité pour une tension de 3V.

Les électrodes commerciales de SAFT sont élaborées à partir d'un mélange de noir d'acétylène, d'eau, d'isopropylalcool qui sont malaxés jusqu'à obtention d'une pâte. Une suspension de téflon y est ajoutée, puis malaxée jusqu'à fibrillation du téflon, reliant les agrégats de carbones entre eux. La tenue mécanique augmente au fur et à mesure du malaxage jusqu'à ce qu'il soit possible de donner la forme souhaitée par extrusion, ou d'en faire des granulés qui seront comprimés dans un moule. Cette formulation a été choisie comme électrode de référence.

Les Figures 20 et 21 montrent la tension de décharge à courant constant en fonction de la capacité, pour des éléments boutons élaborés avec des électrodes issues d'aérocélluloses pyrolysés monolithes de concentration initiale en cellulose 5% et 7% respectivement. Pour chacune de ces concentrations, les aérocélluloses précurseurs des électrodes sont issues de la régénération dans des mélanges éthanol-eau à diverses proportions. Les encarts des Figures 20 et 21 représentent la distribution de taille des pores obtenue par porosimétrie Hg des aérocélluloses pyrolysés correspondants.

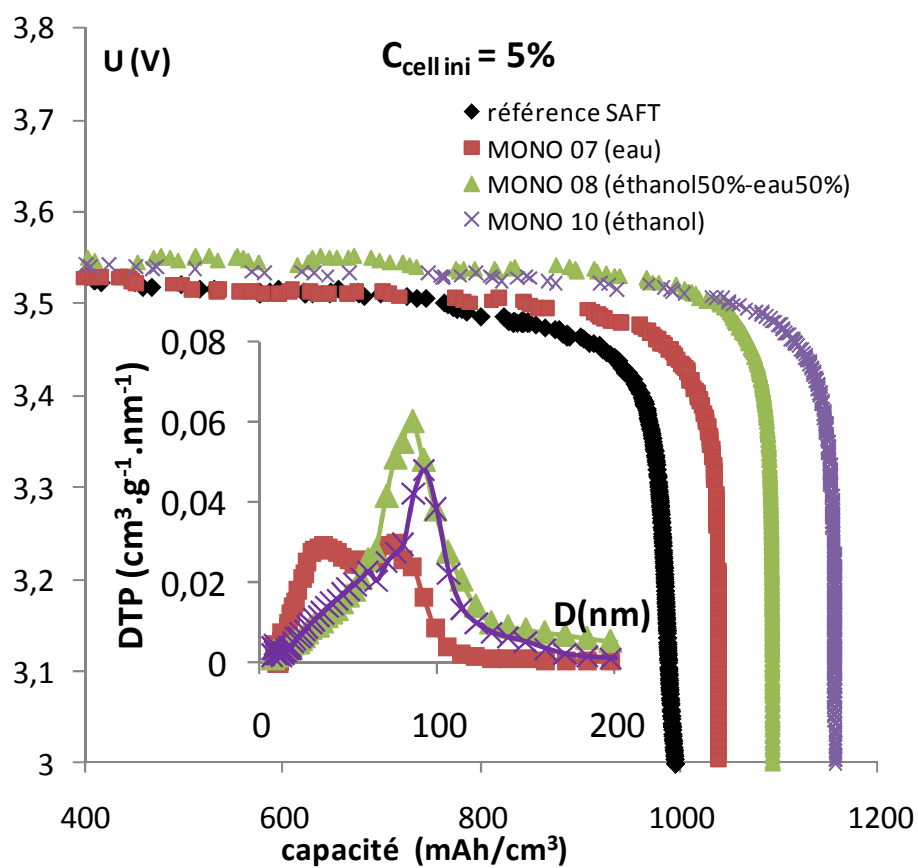


Figure V-20. Courbes de décharge de piles boutons issues d'électrodes de carbones monolithes. Influence de la nature du coagulant. Concentration initiale en cellulose du précurseur : 5%. Encart : Distributions de taille des pores des carbones correspondants déterminées par porosimétrie Hg.

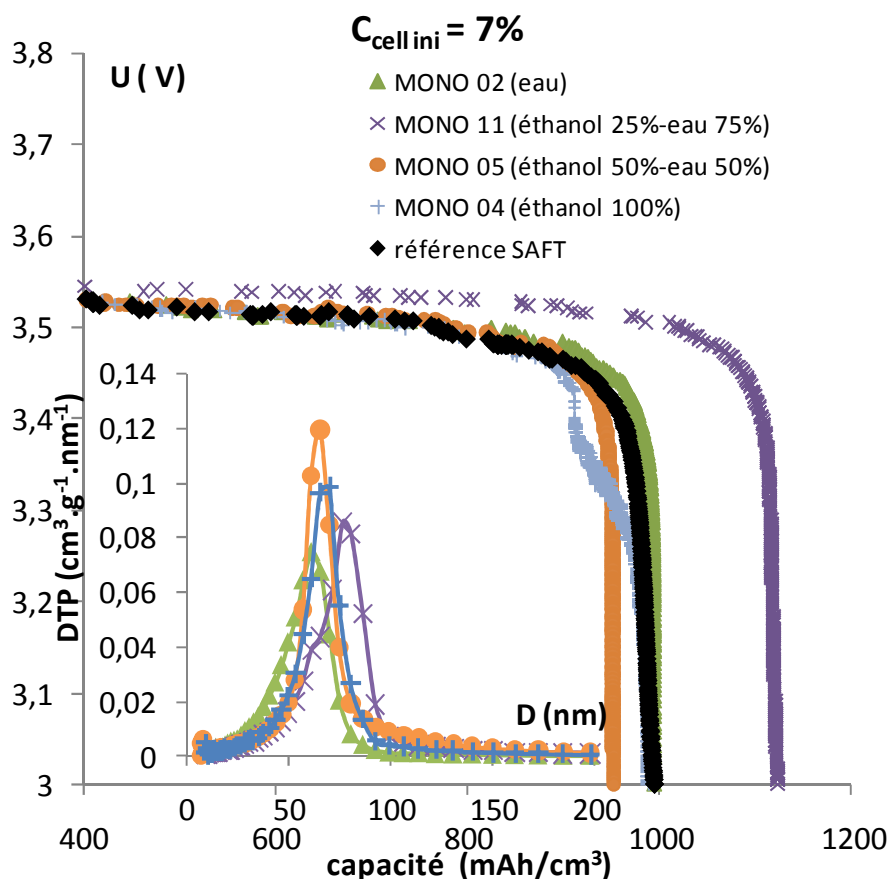


Figure V-21. Courbes de décharge de piles boutons issues d'électrodes de carbones monolithes. Influence de la nature du coagulant. Concentration initiale en cellulose du précurseur : 7%. Encart : Distributions de taille des pores des carbones correspondants déterminées par porosimétrie Hg.

II.2.1.1 Capacité en fonction de la nature du coagulant

Les propriétés électro-chimiques des piles issues de la concentration initiale 5% (Figure V-20) semblent être très influencées par la concentration en éthanol dans le bain de régénération. On note une tendance très claire. La capacité énergétique volumique augmente lorsque la concentration du bain de régénération en éthanol augmente de 0, 50 à 100%. En comparaison avec les propriétés électrochimiques, les propriétés texturales vues dans le chapitre précédent (rappelées dans l'encart de la Figure V-20) suivent également une tendance plutôt nette en fonction de la concentration d'éthanol dans le bain de régénération. En particulier, la taille moyenne des pores des aérocelluloses pyrolysés augmente lorsque la concentration en éthanol augmente. Le volume poreux quant à lui présente un maximum pour la concentration éthanol 50%-eau 50%. Les propriétés des aérocelluloses précurseurs avant pyrolyse suivent ces mêmes tendances (cf. § chap IV-Tableau V-24). Les performances de capacité volumiques sont donc davantage liées au diamètre moyen des pores qu'au volume poreux.

Les propriétés électro-chimiques des piles dont les électrodes sont issues de la concentration initiale de 7% en cellulose ne semblent pas suivre une tendance aussi nette que la concentration 5% en cellulose en fonction de la concentration en éthanol du coagulant. Les capacités énergétiques

volumiques sont à peu près équivalentes pour les concentrations en éthanol de 0, 50 et 100%. La capacité énergétique de la pile issue de l'électrode élaborée à partir du coagulant éthanol25%-eau75% est la plus élevée. En comparant les capacités énergétiques avec les distributions de taille poreuse, il apparaît que les électrodes issues de la coagulation dans l'eau, dans l'éthanol 50% et dans l'éthanol à 100% présentent des diamètres moyens de taille de pores très similaires, aux alentours de 60 nm. L'électrode issue de la coagulation dans l'éthanol 25%-eau 75% diffère des autres car elle présente une taille moyenne des pores plus conséquente (77 nm), probablement due à la réaction exothermique plus prononcée que les autres mélanges.

Ces résultats nous confortent dans l'hypothèse que la capacité est très influencée par la taille moyenne des pores. La taille moyenne maximale est 92 nm, taille moyenne des pores de l'échantillon CMONO 10.

II.2.1.2 Capacité en fonction de la concentration initiale en cellulose

En comparant les décharges des piles issues d'électrodes élaborées avec des concentrations en cellulose de 5 et 7% (Figures 20 et 21 respectivement), il semble que les performances issues de la concentration en cellulose de 5% soient meilleures que celles issues de la concentration initiale de 7%. Il est à noter que les performances des piles issues d'électrodes élaborées à partir de 5% de cellulose sont toutes supérieures à celle de l'électrode industrielle de référence. En revanche, pour la concentration initiale en cellulose 7%, les performances sont sensiblement égales à l'électrode de référence excepté pour la régénération dans un bain de mélange éthanol 25%-eau 75%.

En comparant les distributions de taille des pores des aérocelluloses pyrolysés issus des concentrations initiales 5 et 7% (encarts des Figures 20 et 21 respectivement), il apparaît que les distributions sont beaucoup plus étroites pour la concentration 7% et mieux centrées autour de la valeur moyenne. De plus, du fait de densités plus fortes, les matériaux issus de 7% en celluloses présentent un volume poreux plus faible.

II.2.1.3 Relation Capacité-texture

A travers la variation des paramètres d'élaboration comme la nature du bain de régénération et la concentration en cellulose, nous avons émis les hypothèses de l'effet de certaines propriétés texturales comme la taille moyenne des pores et le volume poreux sur les performances électrochimiques des piles. Nous avons vu d'abord que la proportion d'éthanol dans le bain de régénération influe beaucoup sur la taille moyenne des pores. Nous avons ensuite vu que la concentration en cellulose influe sur le volume poreux et la largeur de la distribution de la taille des pores. Il est donc évident de penser que les performances électrochimiques seront identiques quelque soient les paramètres d'élaboration capable d'obtenir les mêmes caractéristiques texturales, sous réserve d'un même état de surface.

Parallèlement, nous avons tracé les capacités volumiques et massiques des piles boutons (tous paramètres d'élaboration confondus) en fonction des propriétés texturales. Nous avons identifié deux propriétés qui permettent d'établir une tendance très nette, il s'agit du volume poreux et du diamètre moyen des pores déterminés par porosimétrie mercure. La Figure V-22 représente la

capacité massique en fonction du volume poreux déterminé par porosimétrie mercure. La Figure V-23 représente la capacité volumique des piles boutons en fonction du diamètre moyen des pores déterminé par porosimétrie mercure. Il semble que les hypothèses que nous avons émises semblent être vérifiées, c'est-à-dire que les performances électrochimiques augmentent lorsque le volume poreux augmente et lorsque le diamètre moyen des pores augmente. Sur ce dernier point, il est évident que la capacité admettra un maximum pour un diamètre moyen critique des pores. Ce diamètre moyen critique, pour un volume poreux équivalent à celui de nos matériaux, devra être supérieur au diamètre moyen maximum que nous avons obtenu. Il serait intéressant de poursuivre cette étude dans le but d'identifier la valeur de ce diamètre critique.

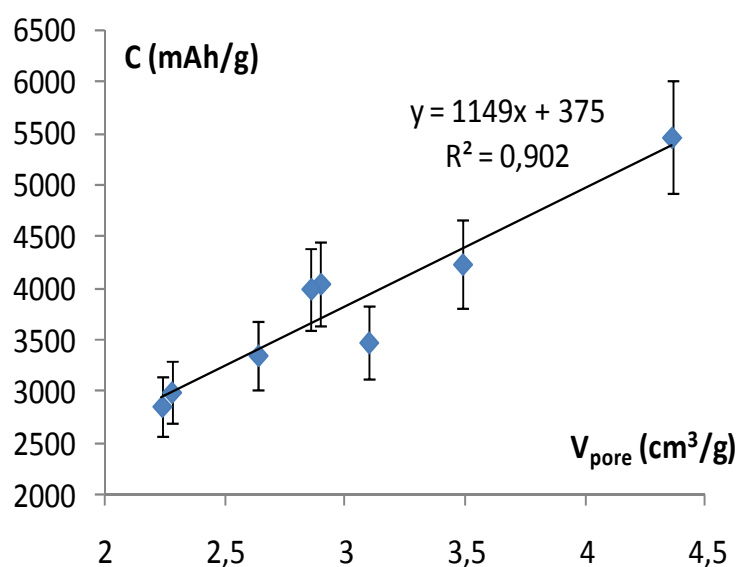


Figure V-22. Capacité énergétique massique de piles boutons, dont les électrodes sont issues des aérocéluloses pyrolysés optimisés, en fonction du volume poreux déterminé par porosimétrie mercure.

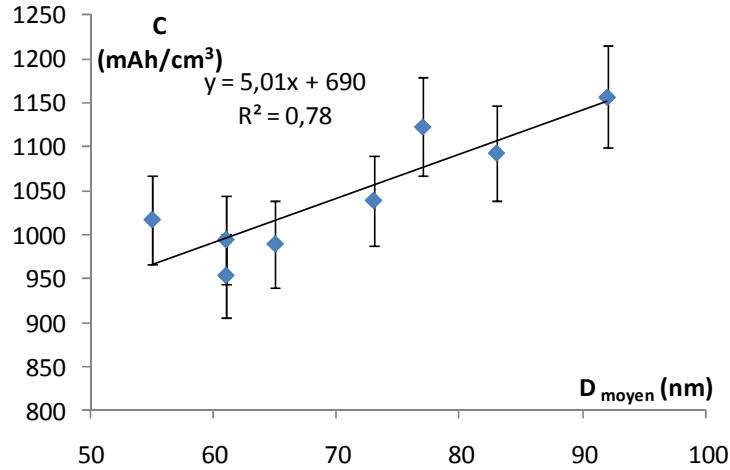


Figure V-23. Capacité énergétique massique de piles boutons dont les électrodes sont issues des aérocéluloses pyrolysés optimisés, en fonction du diamètre moyen des pores déterminé par porosimétrie mercure.

Nous remarquons la tendance linéaire de la capacité volumique et de la capacité massique en fonction de la taille moyenne des pores (Figure V-23) et du volume poreux (Figure V-22) respectivement. Afin de vérifier que les résultats obtenus soient réalistes, nous nous intéressons à la pente de l'approximation linéaire de la capacité massique en fonction du volume poreux (Figure V-22). La relation liant la capacité volumique et la capacité massique est :

$$C_m = \frac{C_v}{\rho} \quad (20)$$

Où ρ est la densité du matériau, définie en fonction du volume poreux (en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) et de la densité du squelette ρ_s par :

$$V_p = \frac{1}{\rho} - \frac{1}{\rho_s} \quad (21)$$

Comme $\rho_s \gg \rho$, nous faisons l'approximation suivante :

$$V_p \approx \frac{1}{\rho} \quad (22)$$

La courbe $C_m = f(V_p)$ est donc équivalente à $\frac{C_v}{\rho} = f\left(\frac{1}{\rho}\right)$. La pente d'une telle courbe obtenue par l'approximation linéaire de celle-ci nous donne donc une valeur moyenne de la capacité volumique.

La pente obtenue vaut : 1149 mAh/cm^3 . Cette valeur correspond à nos attentes car elle est du même ordre de grandeur que les capacités volumiques obtenues. La capacité volumique moyenne obtenue sur toutes nos électrodes est de 1045 mAh/cm^3 .

II.2.2 Electrodes pour éléments cylindriques L14250

Les éléments cylindriques élaborés à l'aide des électrodes d'aérocéluloses pyrolysés sont de type L14250 ou ½ AA. La géométrie de ces cylindres est 14 mm de diamètre et 250 mm de longueur. La Figure V-24 représente schématiquement des éléments de pile cylindrique Li/SOCl₂ de type bobine. Il existe un autre type de géométrie cylindrique appelé spirale.

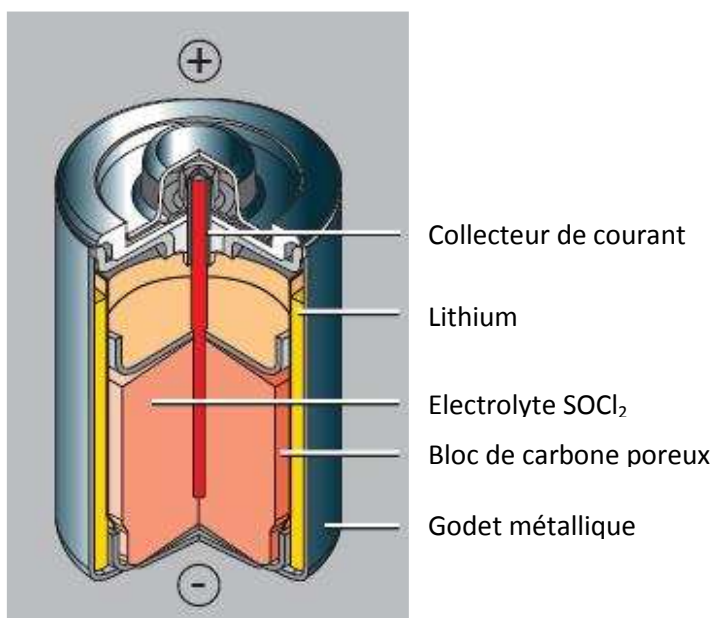


Figure V-24. Schéma d'une pile élément cylindrique Li/SOCl₂ de type bobine. Inspiré d'un document commercial SAFT [SAFT 2009].

Pour élaborer des piles Li/SOCl₂ de type L14250 cylindriques, notre partenaire SAFT a procédé ainsi : le monolithe d'aérocélulose pyrolysé est légèrement usiné de manière à correspondre aux dimensions prévues pour l'électrode. Un clou en nickel est incorporé au centre du cylindre monolithique. Un séparateur, puis une feuille de lithium sont positionnés de manière à entourer le cylindre. Le tout est incorporé dans le godet métallique. L'électrolyte est introduit, puis le godet est serti. La pile ainsi constituée est ensuite déchargée à courant constant (1 mA). La tension est relevée en fonction du temps.

Des difficultés ont été relevées lors des premiers essais de décharge des éléments : les courbes de décharges présentaient des profils très irréguliers. La décharge de la tension était anormalement rapide. Il fallait infliger à la cellule de faibles secousses mécaniques afin de constater un regain en tension. Le problème a vite été identifié, il intervient lors la mise en forme de la cellule. Le point délicat est la qualité du contact entre l'électrode et le collecteur de courant. Ce problème n'apparaît pas avec les électrodes de SAFT car elles possèdent l'avantage d'être « élastique », elles gonflent avec LiCl, elles accompagnent la diminution du Li et exercent une pression constante sur le clou. Notre électrode ne possède pas cet avantage d'élasticité, le principal problème provient donc de la qualité du contact initial et lors de la décharge entre le clou et le carbone.

Afin de remédier à ce problème, notre partenaire a procédé successivement à plusieurs changements lors de la mise en forme :

- L'insertion d'une mousse et d'une grille de nickel sur la partie supérieure afin de maintenir une pression.
- L'insertion de plusieurs couches séparatrices.
- Un pré-trou d'une largeur supérieure au clou a été réalisé. Ce pré-trou a été rempli d'électrode SAFT possédant les qualités élastiques requises. Le clou a ensuite été inséré.

Chacun de ces trois changements a eu un effet positif sur le profil de décharge, le dernier étant le plus efficace. Les profils de décharge obtenus après ces changements sont présentés sur les Figures 25 et 26 pour des concentrations en cellulose 5 et 7% respectivement. En comparaison avec les profils de décharge obtenus avec les éléments boutons, les profils de décharge en éléments cylindriques donnent des résultats légèrement moins bons. Cependant, certains profils présentent de meilleures performances que l'électrode de référence, notamment pour la concentration 5% en cellulose. Les différences avec les éléments boutons proviennent principalement du contact entre le clou et l'électrode. Bien qu'il ait été amélioré, le procédé n'est pas encore optimisé.

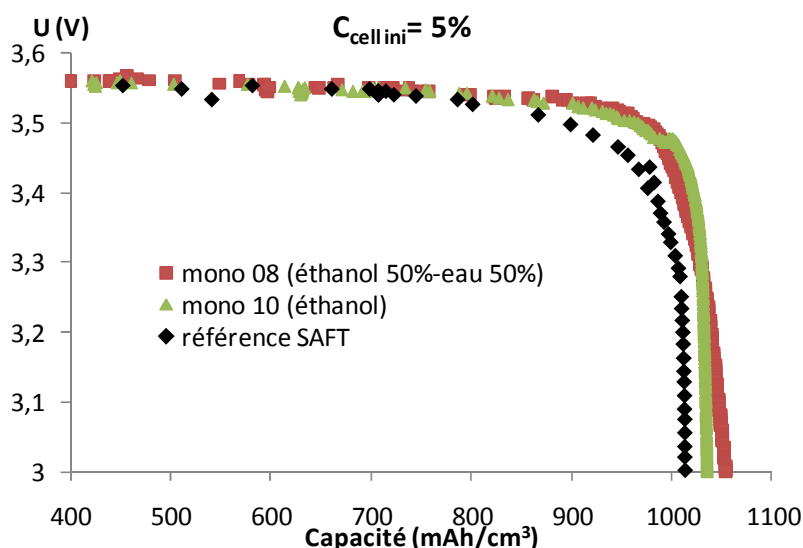


Figure V-25. Courbes de décharge de piles en éléments cylindriques issues d'électrodes de carbones monolithes. Influence de la nature du coagulant. Concentration initiale en cellulose du précurseur : 5%.

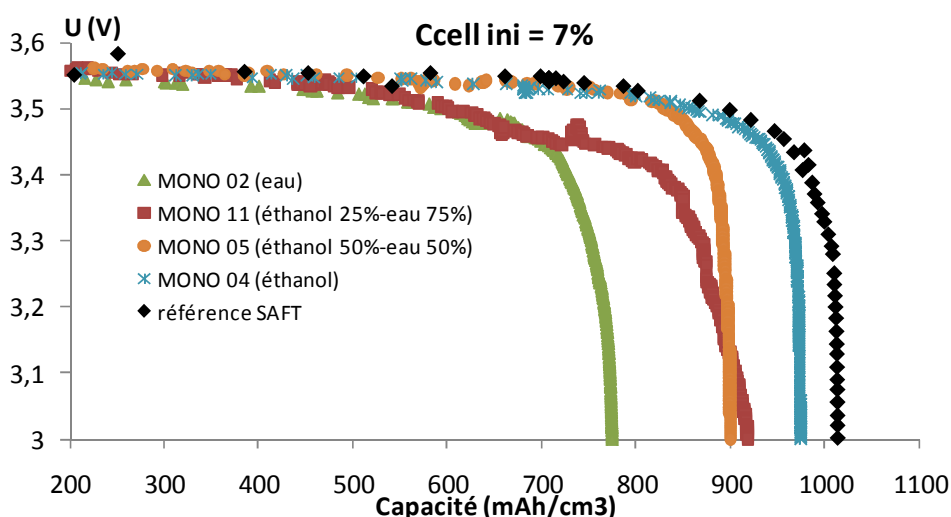


Figure V-26. Courbes de décharge de piles en éléments cylindriques issues d'électrodes de carbones monolithes. Influence de la nature du coagulant. Concentration initiale en cellulose du précurseur : 7%.

II.2.3 Résumé des performances en tant que matériau d'électrode pour piles Li/SOCl₂

Les capacités volumiques et massiques obtenues pour les aérocelluloses pyrolysées vues dans ce chapitre sont résumées dans le Tableau V-13. Nous remarquons que les échantillons MONO 08 et MONO 10 sont les échantillons les plus performants. La concentration en cellulose 5% associée à une régénération dans de l'éthanol ou un mélange éthanol-eau est donc propice à l'obtention d'un volume poreux et une distribution de tailles de pores adéquats à l'élévation de la capacité énergétique par rapport à l'électrode commerciale de référence. Les performances des électrodes de type cylindrique sont moins bonnes que celles du type bouton car le procédé d'assemblage de la pile doit encore être optimisé. Cependant, les résultats sont très encourageants : ils montrent à la fois la faisabilité de telles électrodes et la possibilité de gain de performance par ce procédé. Une étude de faisabilité économique devrait être établie par nos partenaires dans le but de procéder à une éventuelle industrialisation.

Echantillons	Densité	Eléments boutons		Eléments cylindriques	
		C_v (mAh/cm ³)	C_m (mAh/g)	C_v (mAh/cm ³)	C_m (mAh/g)
Cmono 07	0,34	1039	2995		
Cmono 08	0,2	1093	5466	1054	5271
Cmono 10	0,29	1157	4047	1036	3572
Cmono 02	0,35	994	2858	774	2212
Cmono 11	0,28	1123	3998	919	3283
Cmono 05	0,27	953	3477	900	3287
Cmono 04	0,29	989	3352	974	3304
Cmono 09	0,24	1017	4236	590	2458
référence SAFT	0,32	996	3320	1013	3378

Tableau V-13. Capacités volumiques et massiques des éléments boutons et cylindriques issus d'électrodes élaborées à partir d'aérocéluloses pyrolysés.

Conclusion

Nous avons caractérisé et testé deux applications potentielles : les performances d'un matériau intermédiaire dans le processus d'élaboration d'aérocélulose, la cellulose régénérée non séchée pour des applications de filtration membranaire et l'aérocélulose carbonisé.

Le développement de la cellulose régénérée non séchée est relativement simple à mettre en œuvre et ne nécessite pas les procédés lourds comme le séchage au CO₂ supercritique et la pyrolyse, nécessaires à l'obtention des aérocéluloses pyrolysés. L'avantage de ce type de membrane est l'utilisation de solvants « verts » et la facilité de préparation. Nous avons appliqué les méthodes de mesures des performances adaptées à l'ultrafiltration. Nous en sommes venus à la conclusion que nos membranes, issues des solvants NaOH 8% et EMIMAc, présentent de très bonnes propriétés de surface : elles sont hydrophiles et très peu chargées en surface. Ces deux points sont très recherchés dans le domaine de la filtration membranaire car ils empêchent un colmatage de la membrane trop rapide. En revanche, elles présentent peu d'intérêt dans la gamme de l'ultrafiltration car les pores sont trop larges pour retenir les macromolécules à haute masse moléculaire comme le dextran (2000 kDa). Il serait donc très intéressant de poursuivre cette étude dans le domaine de la microfiltration avec des suspensions de particules solides.

Nous avons également testé les performances des aérocéluloses pyrolysés pour des applications énergétiques. Nous avons élaboré des électrodes minces pour évaluer les performances de quelques matériaux comme électrode de supercondensateur. Les tests, effectués par Claudia Hildenbrand du CEP, sur un banc d'essai laboratoire ont montré des résultats plutôt concluants, montrant de grandes capacités massiques (13 à 55 F/g_{carbone}), de faibles résistances (0,05 à 0,4 Ω/cm²), des énergies allant de 0,4 à 1,9 Wh/kg_{carbone}, et de très bonnes puissances (de 9500 à 57500 W/kg_{carbone}). Ces résultats issus de matériaux n'ayant pas subi de post traitement, peuvent être améliorés. La microporosité, qui est un atout pour la capacité, peut être augmentée par des méthodes d'activation par exemple [Hildenbrand 2010].

Nous avons développé des matériaux d'électrode en bloc monolithe pour la conversion et le stockage de l'énergie. Les performances de ces matériaux ont été testées par SAFT en tant

qu'électrodes de piles primaires Li/SOCl₂. Les électrodes ont d'abord été testées en éléments de géométrie « boutons » avant d'être testées en éléments cylindriques de format ½ AA. Les résultats en piles boutons montrent clairement que la concentration initiale en cellulose la plus adaptée est 5%, et que les coagulants les plus propices sont des mélanges éthanol-eau. La capacité volumique augmente avec le diamètre moyen des pores (au moins jusqu'à 90 nm). La capacité massique augmente linéairement avec le volume poreux déduit de la porosimétrie Hg. Les performances en pile bouton sont excellentes : les capacités sont à une exception près toutes supérieures à l'électrode commerciale SAFT de référence. La capacité volumique la plus élevée présente un gain de 16% par rapport à la référence, la meilleure capacité massique présente un gain de 64% par rapport à la référence. Les montages en pile AA ou ½ AA nécessitent quelques améliorations. Des problèmes intervenant au niveau du contact entre le clou collecteur de courant et l'électrode ont en partie été corrigés par notre partenaire. Les performances obtenues sont légèrement moins bonnes que les piles boutons. Cependant, pour les électrodes issues de cellulose 5%/NaOH 8% régénérées dans un mélange eau-éthanol, les capacités sont légèrement supérieures à l'électrode de référence.

Références

[Aimar] Aimar P ; Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Mise en œuvre et performance ; Techniques de l'ingénieur ; Doc n°W4110.

[Aurbach 1999] Aurbach D, Markovsky B, Levi MD, Levi E, Schechter A, Moshkovich M, Cohen Y; 1999; New insights into the interactions between electrode materials and electrolyte solutions for advanced nonaqueous batteries; Journal of Power Sources; 81-82; 95.

[Causserand] Causserand C ; Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Caractérisation des membranes ; Techniques de l'ingénieur ; Doc n° W4100.

[Chou 2005] Chou WL, Yang MC ; Effect of coagulant temperature and composition on surface morphology and mass transfer properties of cellulose acetate hollow fiber membranes ; 2005 ; Polym. Adv.Technol.; 16; 524.

[Conway 1999] Conway BE ; 1999 ; Electrochemical Supercapacitors : scientific fundamentals and technical applications, Kluwer Academic, New York.

[Dey 1977] Dey AN; 1977; Lithium anode film and inorganic electrolyte batteries; Thin Solid Films; 43; 131.

[Hildenbrand 2010] Hildenbrand C; 2010; Nanostructured carbons from cellulose-derivative-based aerogels for electrochemical energy storage and conversion: evaluation as EDLC electrode material; Thèse; Ecole des Mines de Paris; 2010.

[Kötz 2000] Kötz R, Carlen M ; 2000 ; Principles and applications of electrochemical capacitors, Electrochimica Acta; 45; 2483.

[Mao 2006] Mao Y, Zhou, J, Cai J, Zhang L; 2006; Effects of coagulants on porous structure of membranes prepared from cellulose in NaOH/urea aqueous solution ; J.Membr. Sci; 279; 246.

[Maurel] Maurel A ; Techniques séparatives à membrane. Considérations théoriques ; Techniques de l'ingénieur; Doc n°J2790.

[Moreau 2000] Moreau L ; 2000 ; Etude de carbones activés microporeux de très haute surface spécifique pour condensateur à électrolyte organique ; Thèse ; Université Pierre et Marie Curie 5 (Paris VI), France.

[Remigy] Remigy JC, Desclaux S ; Filtration membranaire (OI, NF, UF) : Présentation des membranes et modules ; Techniques de l'ingénieur ; Doc n°W 4090.

[SAFT 2009] SAFT; 2009; Primary lithium batteries. Selector guide; Doc n°31048-2-0909; consulté le 06-09-10 sur <http://www.saftbatteries.com>

[Sarrazin] Sarrazin C; Piles électriques. Piles au lithium ; Techniques de l'ingénieur ; Doc n°3322.

[Yang 1998] Yang G, Zhang L, Yamane C, Miyamoto I, Inamoto M, Okajima K; 1998; Blend membranes from cellulose/konjac glucomannan cuprammonium solution; J. Membr. Sci.; 139; 47.

[Zhang 1991] Zhang L, Yang G; Study on rejection polystyrenes in toluene through regenerated cellulose membranes; 1991; Chin. J. Appl. Chem. ; 8; 17.

Conclusion et perspectives

Nous avons élaboré, caractérisé des matériaux aérocelluloses et aérocelluloses pyrolysés puis testé leurs performances. L'aérocellulose est un matériau ultra poreux à base de cellulose pure et réalisé à base de solvants « verts » : NaOH faiblement concentré et liquide ionique. Les aérocelluloses et leurs carbones nanostructurés, issus d'une ressource renouvelable, la cellulose, peuvent substituer des matériaux de haute technologie issus de ressources fossiles (membranes, électrodes pour supercondensateurs, électrodes pour piles primaires).

Les aérocelluloses sont préparés suivant une succession d'étapes: la dissolution de la cellulose, la régénération (coagulation dans un non-solvant) suivies par le séchage dans des conditions supercritiques et la pyrolyse pour obtenir un matériau carboné. Nous avons procédé à l'étude de chacune des étapes principales influençant la morphologie et les propriétés de l'aérocellulose et de l'aérocellulose pyrolysé : les propriétés des solutions, la régénération dans différentes conditions, les propriétés et la morphologie de l'aérocellulose séché en fonction des paramètres de préparation, le séchage et la pyrolyse.

Deux solvants de la cellulose ont été choisis : NaOH 8% et un liquide ionique à base imidazolium. Nous avons étudié en particulier le comportement en écoulement des solutions de celluloses dans un nouveau solvant, EMIMAc, qui appartient à une nouvelle classe de solvants de la cellulose. Nous avons établi une relation entre la viscosité de la solution et la concentration en polymère. Nous avons ensuite déterminé la viscosité intrinsèque par une méthode innovante afin de palier à un problème d'incertitudes sur la mesure lorsque la méthode usuelle est employée. La viscosité intrinsèque diminue avec la température, ce qui signifie que le solvant liquide EMIMAc est de moins bonne qualité lorsque la solution est chauffée. Nous avons aussi déterminé le comportement de la viscosité en fonction de la température en l'identifiant à une loi d'Arrhenius. Nous avons ainsi trouvé que l'énergie d'activation augmente avec la concentration en cellulose.

Etant donné que la viscosité en fonction de l'inverse de la température a une allure concave, elle est mathématiquement mieux décrite par une loi de type VFT que par la loi d'Arrhénius. Comme dans le cas de l'analyse par la loi d'Arrhénius, nous avons déterminé les paramètres de la loi VFT en fonction de la concentration en cellulose. L'analyse des résultats a montré que l'énergie d'activation comme les paramètres VFT évoluent en loi puissance en fonction de la concentration en cellulose. Les résultats obtenus ont été comparés avec ceux obtenus pour le système cellulose/BMIMCl. Nous avons montré que la qualité thermodynamique des deux solvants est identique. Nous sommes donc maintenant capables de prédire la viscosité d'une solution de cellulose/EMIMAc si l'on connaît la concentration et la température.

Nous nous sommes ensuite intéressés à l'étape de régénération de la cellulose. Cette étape est cruciale car elle est à l'origine de la formation des pores. Nous avons utilisé les lois de Fick afin de

déterminer la vitesse à laquelle se régénère une quantité de gel ou de solution de cellulose dans les solvants NaOH 8% et EMIMAc. Pour cela, nous avons déterminé des coefficients de diffusion du solvant vers le bain de régénération grâce aux mesures de quantité de solvant diffusé dans le bain de régénération en fonction du temps. Cette quantité a été mesurée grâce à la pH-métrie dans le cas du solvant NaOH 8% et grâce à la réfractométrie dans le cas de solvants liquides ioniques. Nous avons fait varier les paramètres suivants :

- les conditions de gélifications,
- la nature du solvant,
- la température du bain,
- la nature du bain de régénération.

Nous avons trouvé les résultats suivants : la régénération est environ trois fois plus rapide pour un échantillon gélifié issu du solvant NaOH8%/eau que pour un échantillon non gélifié. Elle est environ 5 fois plus élevée dans le cas de la cellulose qui régénère à partir de solutions de cellulose/liquides ioniques que de gels de cellulose/NaOH8%. En revanche, une gélification (ou vieillissement) avancée ne change pas le coefficient de diffusion. La cinétique de régénération est inchangée lorsque l'on fait varier l'acidité du bain de régénération. Le coefficient de diffusion augmente lorsque la température du bain augmente. Cette augmentation est régie par une loi d'Arrhénius. L'énergie d'activation déterminée dans l'eau est équivalente à celle déterminée dans un bain d'acide acétique et vaut environ 17 kJ/mol.

Afin d'élaborer une large gamme de matériaux, nous avons fait varier de nombreux paramètres d'élaboration pour chacune des étapes.

Nous avons fait varier des paramètres gouvernant la dissolution

- concentration initiale en cellulose,
- nature du solvant (NaOH 8% ou EMIMAc),
- concentration initiale en lignine.

Nous avons également fait varier les conditions de gélification

- non-gélifié,
- tout juste gélifié
- gélifié puis vieilli.

Puis nous avons fait varier le mode de séchage

- extraction au CO₂ sous conditions supercritiques,
- cryodessiccation (dans l'enceinte d'un MEB)
- et séchage à l'air.

Enfin, nous avons fait varier les conditions de pyrolyse :

- la rampe de température,
- la température maximale,
- la programmation d'un palier ou non.

Pour chacun des paramètres variés, nous avons étudié la texture des aérocelluloses résultants et des aérocelluloses pyrolysés par microscopie électronique à balayage, porosimétrie mercure ou adsorption de diazote à 77 K.

Nous avons étudié le comportement mécanique en compression par deux méthodes différentes sur des aérocelluloses issus de cellulose/lignine/NaOH 8% et sur des aérocelluloses issus de cellulose EMIMAc. L'étude du premier système a montré que l'augmentation de la quantité initiale en lignine diminue les propriétés mécaniques et crée de la porosité. La raison vient de l'incompatibilité de la lignine organosolv et de la cellulose. L'étude du second système a montré que l'augmentation de la concentration initiale en cellulose diminue la porosité et augmente les propriétés mécaniques.

Nous avons ensuite identifié les facteurs permettant d'obtenir des aérocelluloses pyrolysés monolithes. Ceux-ci sont

- le facteur de forme : plus l'objet est plat, plus il aura un aspect monolithe;
- la nature du coagulant : l'emploi de l'éthanol ou des mélanges éthanol-eau est propice à l'aspect monolithe
- la mise en place d'un palier de température à 300°C est également nécessaire à la conservation de l'aspect monolithe.

Les deux derniers facteurs ont été utilisés par la suite pour l'élaboration d'aérocellulose pyrolysé pour les applications électrochimiques.

Nous avons terminé ce travail de recherche par l'étude des performances des matériaux pour différentes applications. Le premier domaine d'application est la filtration membranaire. Nous avons élaboré des membranes humides à partir de gels de cellulose/NaOH 8% et de solutions de cellulose/EMIMAc. Nous avons d'abord caractérisé les surfaces de nos membranes. Elles présentent un caractère fortement hydrophile, identifié par des mesures d'angles de contact, quelque soit leur mode d'élaboration. Elles présentent également une surface très peu ou pas du tout chargée, ce qui est une bonne propriété dans le domaine de la filtration membranaire. En revanche, nous avons remarqué des problèmes tels que la reproductibilité, l'écrasement sous la pression du fluide, l'absence de rétention de macromolécules de Dextran. Il serait donc envisageable par la suite de changer le mode d'élaboration pour améliorer la reproductibilité ainsi que de tester les performances dans la rétention de particules solides en suspension, caractéristique de la microfiltration.

Le second domaine d'application est la confection d'électrodes pour la conversion (supercondensateurs) ainsi que pour la conversion et le stockage d'énergie (piles primaires). Les résultats obtenus dans les deux domaines sont très encourageants pour la suite. Les performances des électrodes pour supercondensateurs sont les suivantes : nous avons réussi à obtenir des capacités spécifiques pouvant atteindre 50 F/g de carbone, de faibles résistances surfaciques (environ 1 Ω/cm^2), des énergies comprises entre 0,5 et 1,9 Wh/kg de carbone et des puissances comprises entre 10000 et 50000 W/kg de carbone. Une perspective très intéressante serait de faire subir aux matériaux une activation lors de la pyrolyse afin d'augmenter la surface spécifique, et donc la capacité.

Les performances des électrodes pour piles primaires Li/SOCl₂ sont également prometteuses, bien que des améliorations doivent être apportées au niveau du contact entre le clou collecteur de courant et l'électrode. Les capacités énergétiques des piles sont très étroitement liées à la texture poreuse, notamment au volume poreux et au diamètre des pores. Les capacités énergétiques volumiques développées en pile bouton peuvent atteindre un gain de 16% par rapport aux électrodes commercialisées par notre partenaire SAFT. En ce qui concerne les capacités énergétiques massiques, ce gain peut atteindre 64%.

Nous avons donc préparé des aérocelluloses à partir de solvants verts, établi des corrélations morphologie-propriétés des aérocelluloses en fonction de paramètres de préparation et montré la faisabilité de l'élaboration d'électrodes de carbone à partir de matériaux nanostructurés issus de cellulose, principal composant de la biomasse. Les performances de ces électrodes sont supérieures à celles de notre partenaire pour l'application électrodes de piles primaires. Nous espérons ainsi par ce travail avoir participé à la valorisation des matériaux issus de ressources renouvelables, à la mise en œuvre de produits cellulosiques de haute technologie, et par des moyens de mise en forme plus respectueux de l'environnement.

Ces travaux ont aboutit à plusieurs publications

R.SESCOUSSE, T.BUDTOVA.

"Influence of processing parameters on regeneration kinetics and morphology of porous cellulose from cellulose-NaOH-water solutions", *Cellulose*, 16(3), 417-426 (2009).

R.SESCOUSSE, K.A.LE, M.E.RIES, T.BUDTOVA

"Viscosity of cellulose-imidazolium-based ionic liquid solutions", *Journal of Physical Chemistry B*, 114, 7222-7228 (2010).

R.SESCOUSSE, A.SMACCHIA, T. BUDTOVA

"Influence of lignin on cellulose-NaOH-water mixtures properties and on Aerocellulose morphology", *Cellulose*, 17; 1137-1146 (2010)

R.SESCOUSSE, R.GAVILLON, T. BUDTOVA

"Aerocellulose from cellulose-ionic liquid solutions: preparation, properties and comparison with cellulose-NaOH and cellulose-NMMO routes", *Carbohydrates Polymers*, 83, 1766-1774 (2011)

R.SESCOUSSE, R.GAVILLON, T. BUDTOVA

"Wet and dry highly porous cellulose beads from cellulose-NaOH-water solutions: influence of the preparation conditions on beads shape and encapsulation of inorganic particles", *Journal of Material Science*, 46, 759-765 (2011)

ANNEXES

ANNEXE I

Données brutes des courbes de porosimétrie mercure de carbones avant analyse en distribution de taille de pores par la méthode de Washburn.

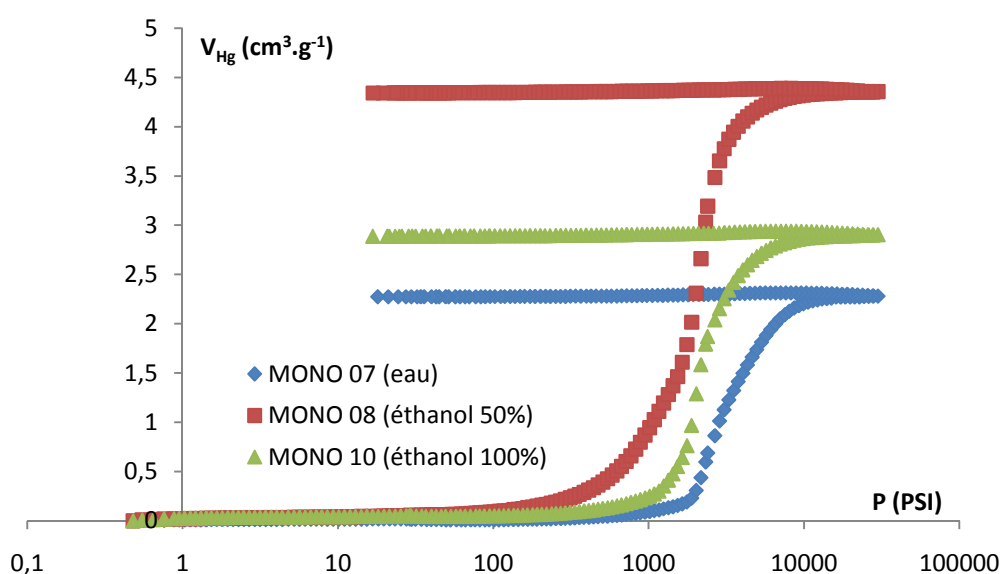


Figure A-1. Courbes brutes de porosimétrie mercure d'aérocéluloses pyrolysés ayant servies à établir la distribution de taille de pores de la figure IV-38 A. Concentration initiale en cellulose : 5%.

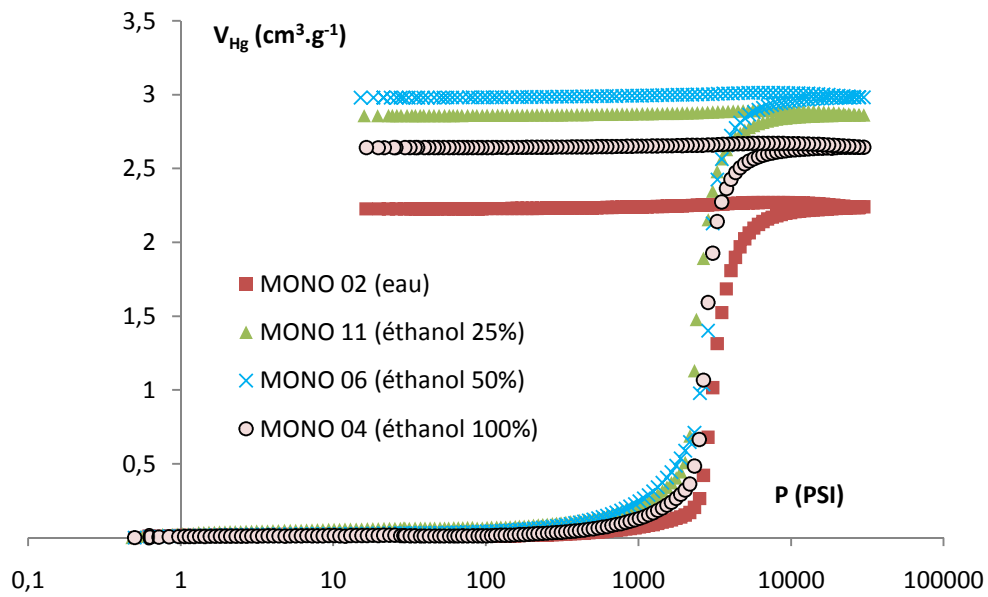


Figure A-2. Courbes brutes de porosimétrie mercure d'aérocelluloses pyrolysés ayant servies à établir la distribution de taille de pores de la figure IV-38 B. Concentration initiale en cellulose 7%.

ANNEXE II

Données brutes des courbes de porosimétrie mercure d'aérocelluloses précurseurs des carbones optimisés.

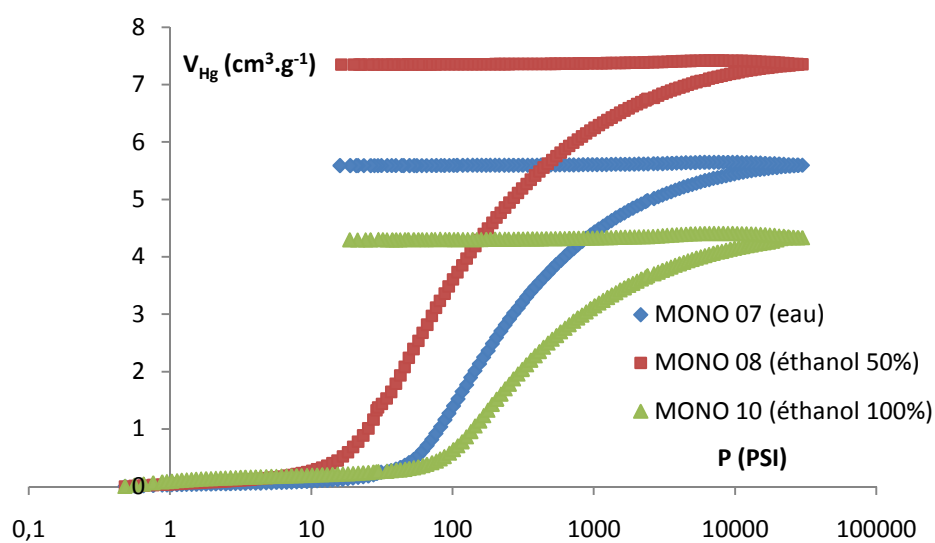


Figure A-3. Courbes brutes de porosimétrie mercure d'aérocelluloses organiques précurseurs des carbones présentés à la Figure A-1. Concentration initiale en cellulose : 5%.

Nouveaux matériaux cellulosiques ultra-poreux et leurs carbones à partir de solvants verts

RESUME : L'aérocellulose, un nouveau matériau cellulosique ultra poreux a été élaboré à partir de solvants verts : hydroxyde de sodium en solution aqueuse et un liquide ionique (EMIMAc). Le matériau carboné, qui résulte de la pyrolyse de l'aérocellulose, possède une porosité dont une grande partie appartient au domaine mésoporeux. Cette caractéristique est un élément prometteur pour des applications de stockage et de conversion d'énergie.

Les études concernant toutes les étapes de la préparation des aerocelluloses et de leurs carbones ont été menées. Une analyse de la viscosité des solutions de cellulose dans un nouveau solvant liquide ionique a été réalisée. La cinétique de régénération de la cellulose dissoute dans les solvants NaOH8%/eau, EMIMAc et BMIMCl en fonction de divers paramètres est régie par la loi de diffusion de Fick. L'influence de diverses conditions d'élaboration des aérocelluloses sur son comportement mécanique, sur la texture des aérocelluloses et leur carbones a été étudiée. Les performances comme applications potentiellement industrialisables ont été évaluées sur :

- La cellulose régénérée comme application de filtration membranaire
- Les aérocelluloses pyrolysés comme électrodes de supercondensateurs et comme électrodes de piles primaires Li/SOCl₂.

Mots clés : cellulose, matériaux poreux, carbone, liquides ioniques, hydroxyde de sodium, aérocellulose.

New ultraporous cellulosic materials and their carbons from green solvents

ABSTRACT : Aerocellulose, a new ultra porous cellulose material was processed from green solvents: aqueous sodium hydroxide solution and ionic liquid (EMIMAc). Carbon material from pyrolysed aerocellulose is mesoporous and is very promising for energy storage and conversion applications.

The study of each step of aerocellulose and its carbon counterpart preparation was performed. First viscosity analysis of cellulose solutions in a new ionic liquid solvent (EMIMAc) was performed. Regeneration kinetics of cellulose dissolved in NaOH8%/water solution, EMIMAc and BMIMCl as function of various elaboration parameters was studied.

The influence of preparation conditions on the mechanical behaviour of aerocellulose, on the texture of aerocellulose and its carbons counterparts was studied. The following industrial applications were tested:

- Regenerated cellulose as membrane for filtration
- Pyrolysed aerocellulose as electrodes in supercapacitor and primary cell Li/SOCl₂ batteries.

Keywords : cellulose, porous materials, carbon, ionic liquids, sodium hydroxide, aerocellulose