
Apport de la RMN des solides à l'étude de céramiques et de matériaux inorganiques.

Grégory Tricot, Unité de Catalyse et de Chimie du Solide

Quels sont les types de matériaux que l'on peut étudier par RMN des solides ?

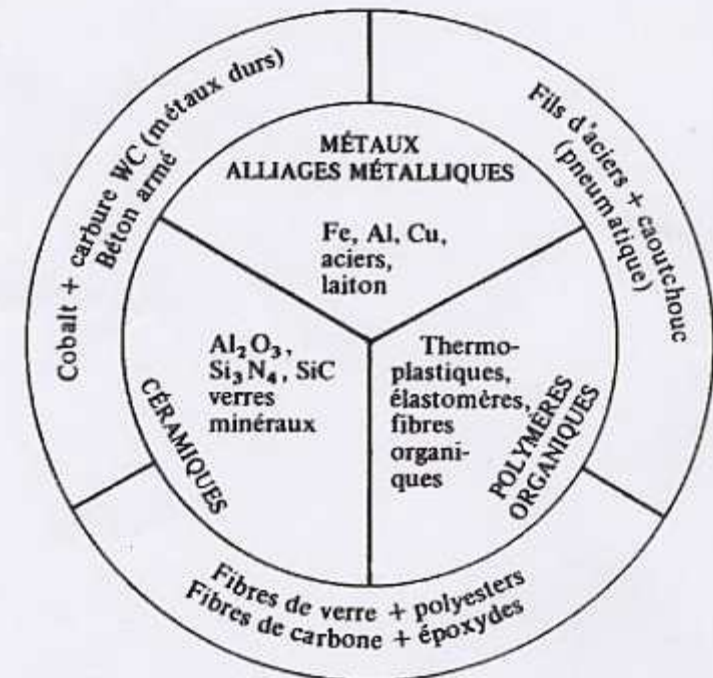
- céramiques,
- ciments,
- verres,
- polymères,
- ...

La RMN ne peut être appliquée aux composés magnétiques :

- aux métaux, alliages métalliques,
- tout composé comprenant des entités paramagnétiques en proportions significatives.

* 4 groupes principaux

- les métaux
- les céramiques
- les polymères
- les matériaux composites



Quels sont les noyaux que l'on peut étudier par RMN ?

2 catégories :

les spins $\frac{1}{2}$: ^1H , ^{13}C , ^{29}Si , ^{31}P , ^{19}F ...

les noyaux quadripolaires : ^{17}O , ^{11}B , ^{27}Al , ^{23}Na , ^7Li ...

	IA																		0	
1	1 H																			2 He
2	3 Li	4 Be																		
3	11 Na	12 Mg																		
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr		
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe		
6	55 Cs	56 Ba	*La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn		
7	87 Fr	88 Ra	+Ac	104 Rf	105 Ha	106	107	108	109	110										

* Lanthanide Series	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu
+ Actinide Series	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr

Quelles sont les spécificités de la RMN des solides?

(i) Échantillon sous forme de poudre,

(ii) Méthode non destructive,

(iii) Applicable sur des composés cristallisés (résonances fines) et amorphes (signaux larges),

(iv) Analyses quantitatives

- proportion amorphe / cristallisé
- proportion entre différentes phases cristallines,

Quelques exemples d'applications...



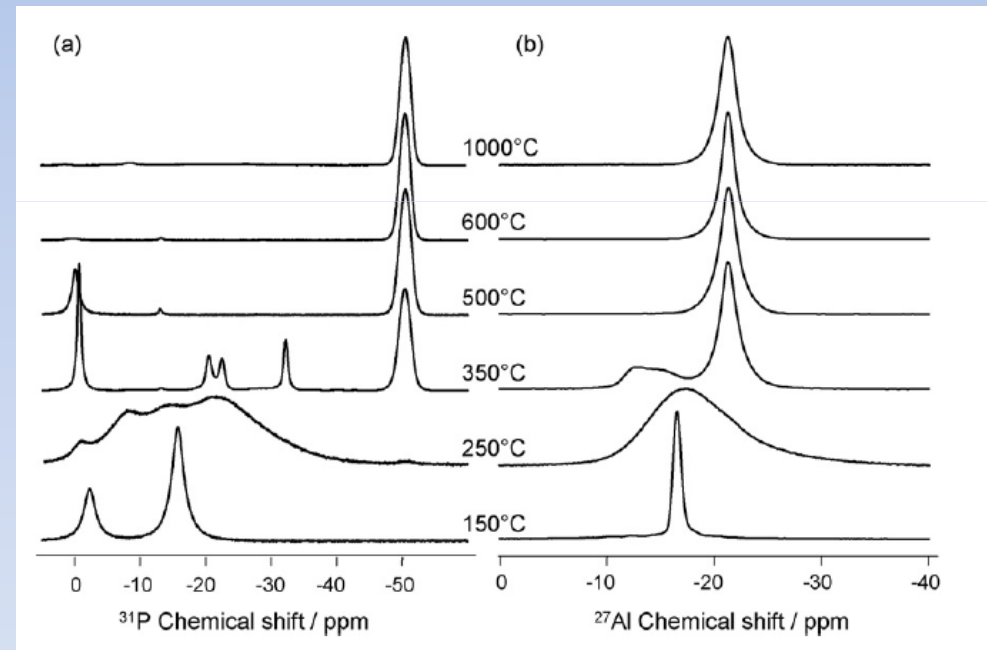
(i) Caractérisation de réfractaires

- évolution thermique de solutions de phosphate d'aluminium
- utilisé en tant que liant pour la préparation de matériaux réfractaires
- caractérisation par DRX

→ RMN ^{31}P et ^{27}Al

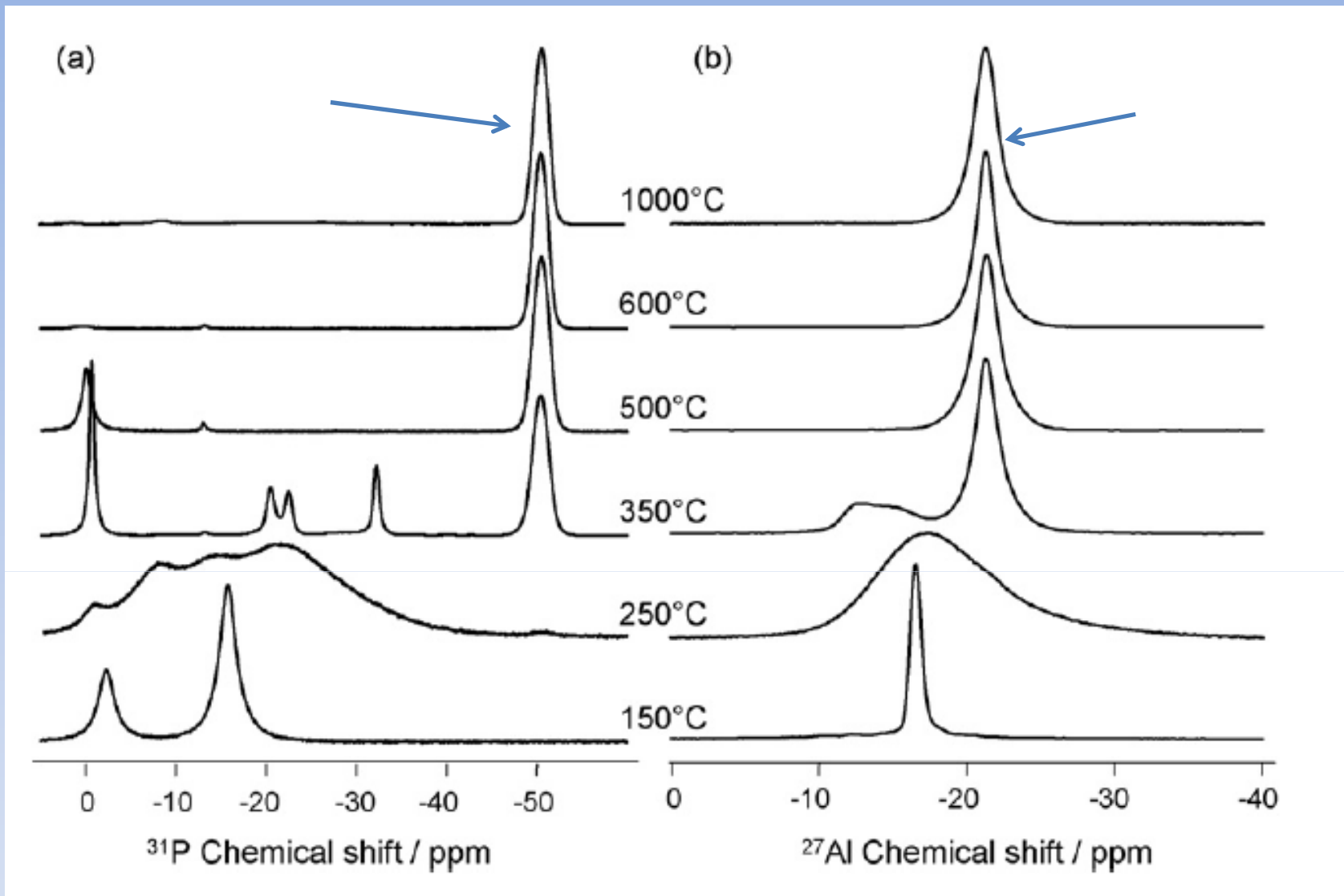
^{31}P = spin $\frac{1}{2}$,
100% abondant

^{27}Al = spin $\frac{5}{2}$,
100% abondant

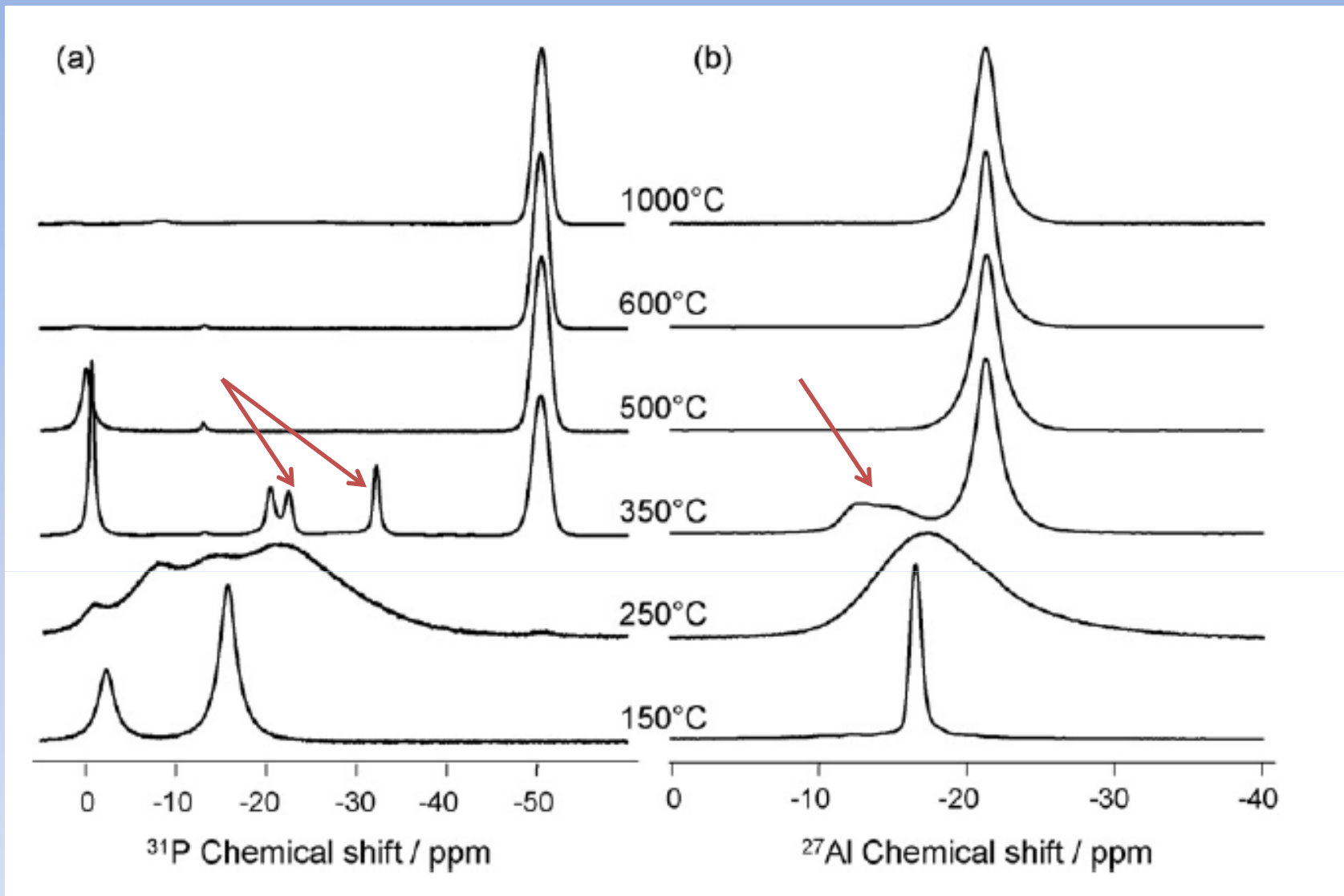


Willkommen bei

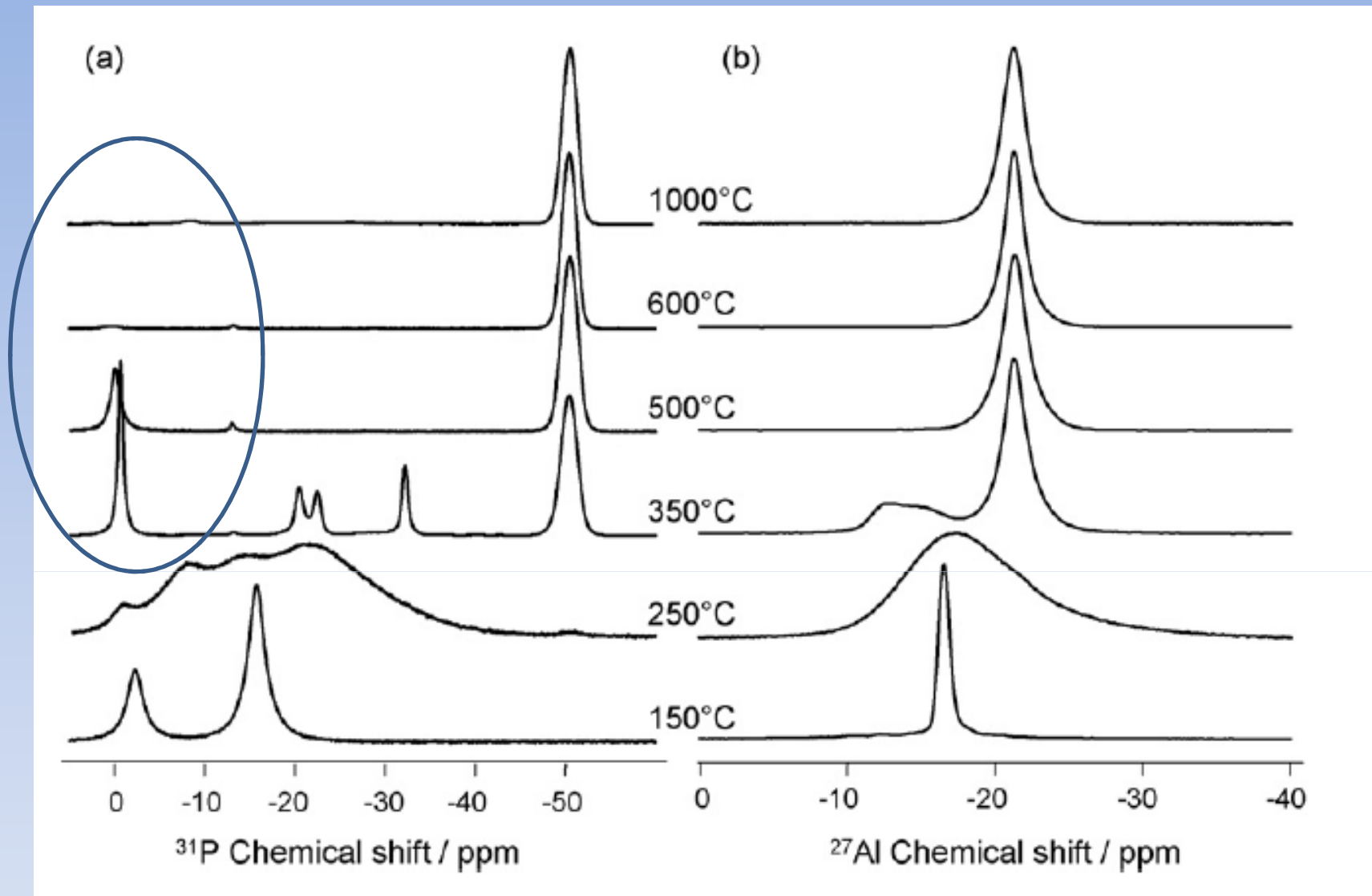




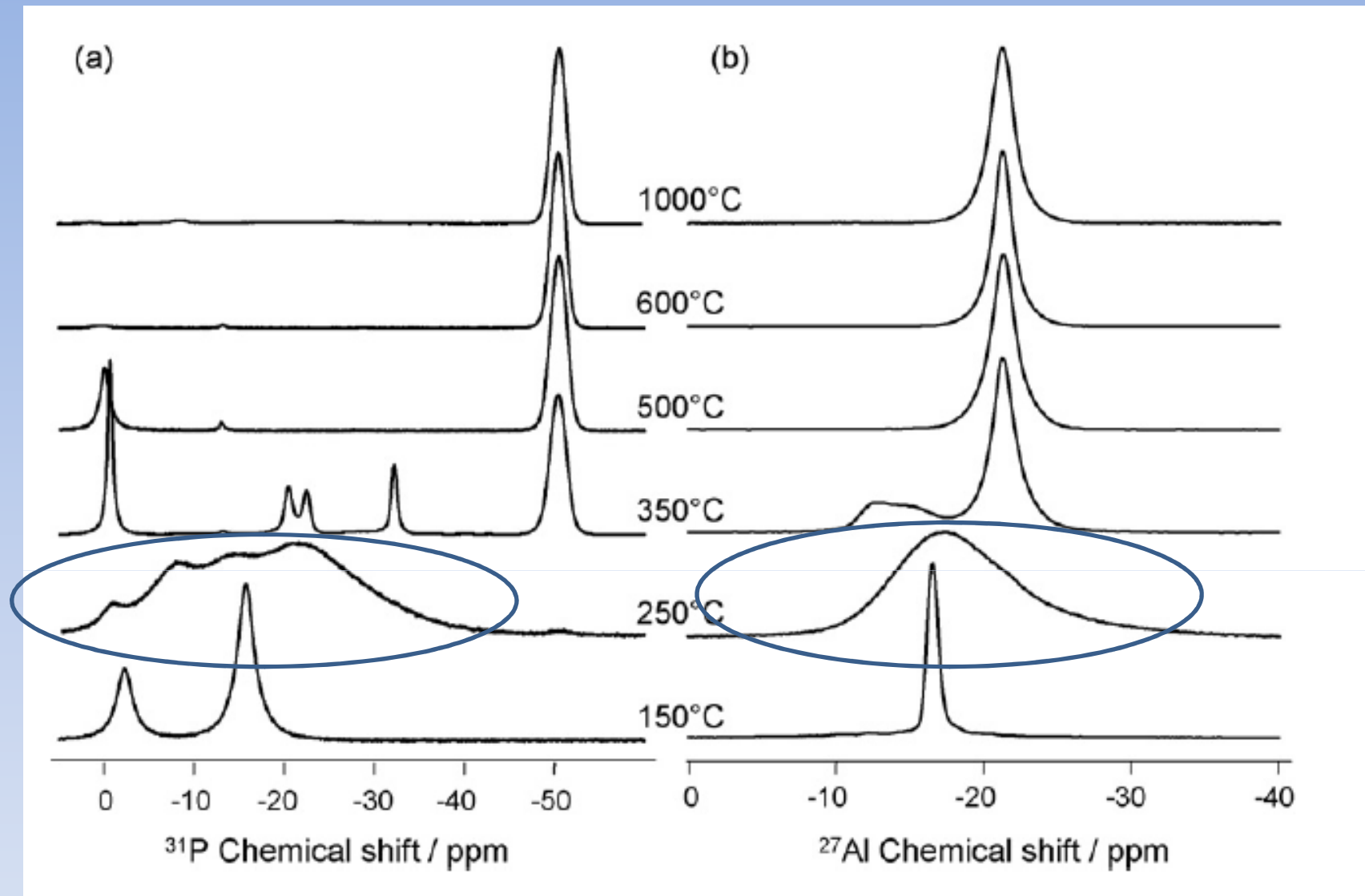
1- formation de $\text{Al}(\text{PO}_3)_3$ à haute température
 (^{31}P : -50.8 ppm / ^{27}Al : -21.4 ppm)



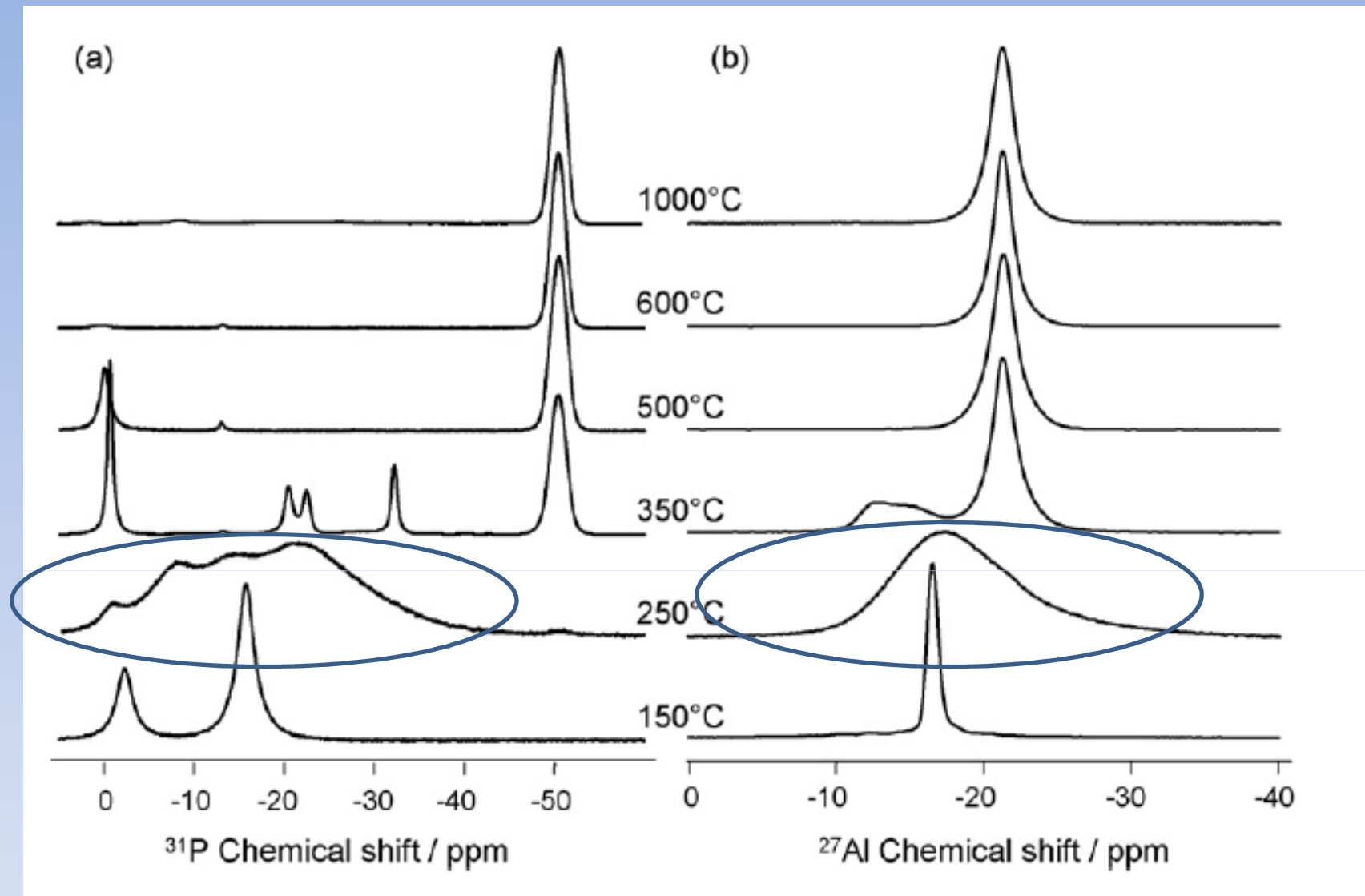
2- formation de composé intermédiaire $\text{AlH}_2\text{P}_3\text{O}_{10}$
 (^{31}P : -21, -23 et -32.5 ppm / ^{27}Al : -13.2, -15.2 ppm)



3- présence de résidus d'acide phosphorique (H_3PO_4 , HPO_3)



4- mise en évidence de phase amorphe (larges résonances)



RMN : Amélioration de la caractérisation du produit

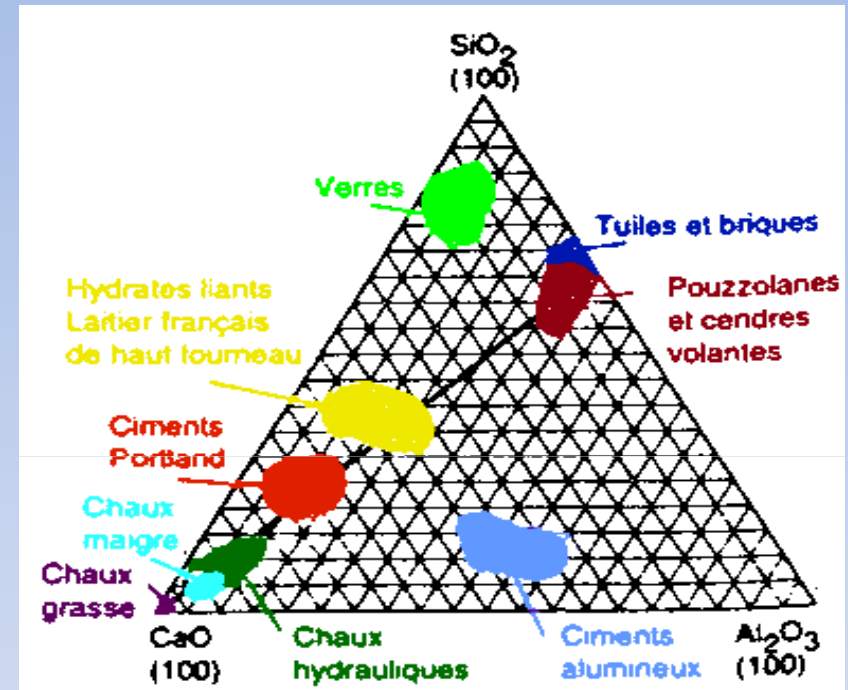
(ii) Etudes de ciments

CaO / Al₂O₃ / SiO₂ + sulfate

→ RMN ²⁹Si , ²⁷Al

²⁹Si = spin 1/2,
4.7% abondant

²⁷Al = spin 5/2,
100% abondant



Chimie des ciments : caractérisation du clinker, mécanismes d'hydratation, vieillissement, réactivité...

(ii) Etudes de ciments

CaO / Al₂O₃ / SiO₂ + sulfate

- Caractérisation du clinker

RMN ²⁹Si → rapport C₃S / C₂S
Corrélation avec les propriétés
mécaniques.

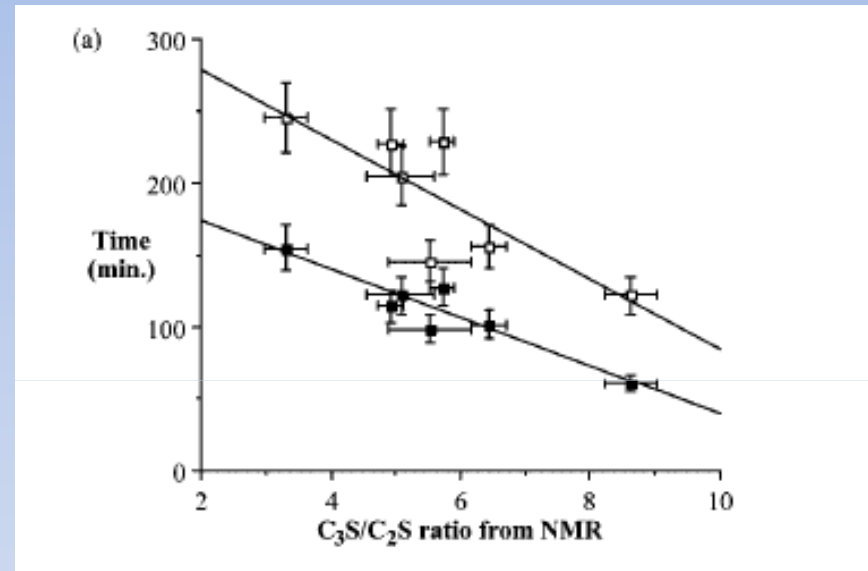


Figure 3. Plot of time for strength development (min) for Portland cement as a function of C₃S/C₂S ratio (a) as determined from MAS ²⁹Si NMR for 50 psi (■, *R* = 0.858) and 500 psi (□, *R* = 0.673) and (b) analogous data as determined from XRF.

RMN : Analyse quantitative

(ii) Etudes de ciments

CaO / Al₂O₃ / SiO₂ + sulfate

- Mécanismes d'hydratation

RMN ¹H, RMN ²⁹Si

→ Identification des phases formées lors de l'hydratation (haute pression, 200°C).

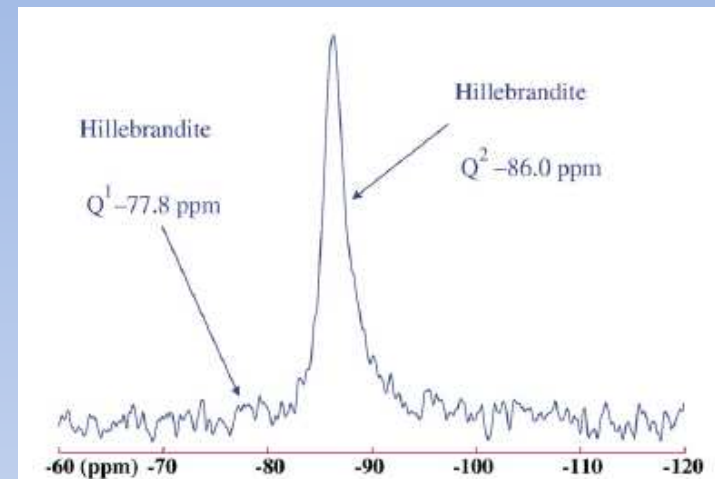


Fig. 3. ²⁹Si-NMR spectrum (SPE) of hillebrandite.

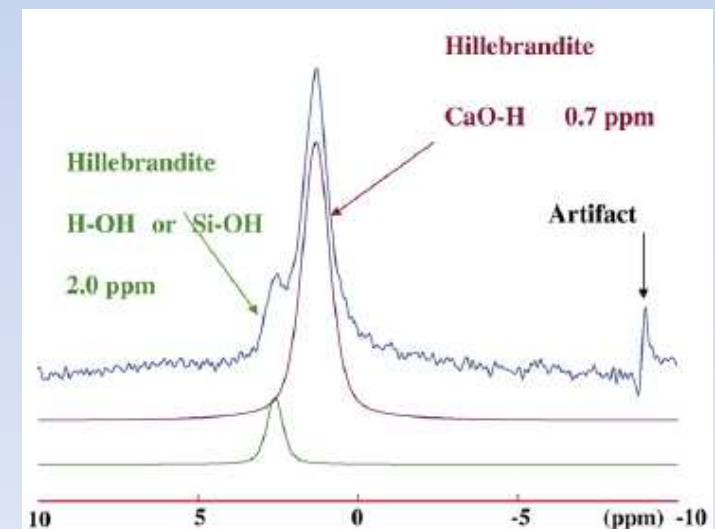
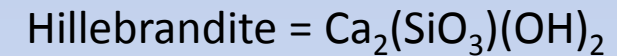


Fig. 4. ¹H-NMR CRAMPS spectrum of hillebrandite.

(iii) Etude de matériaux vitreux

Verres industriels (base silicate)
et verres techniques

RMN ^{29}Si , ^{11}B , ^{31}P (formateurs de verres)
+ ^{27}Al , ^{23}Na , ^{207}Pb ...



- Etude structurale
- Problème de vieillissement



(iii) Etude de matériaux vitreux

Caractérisation structurale

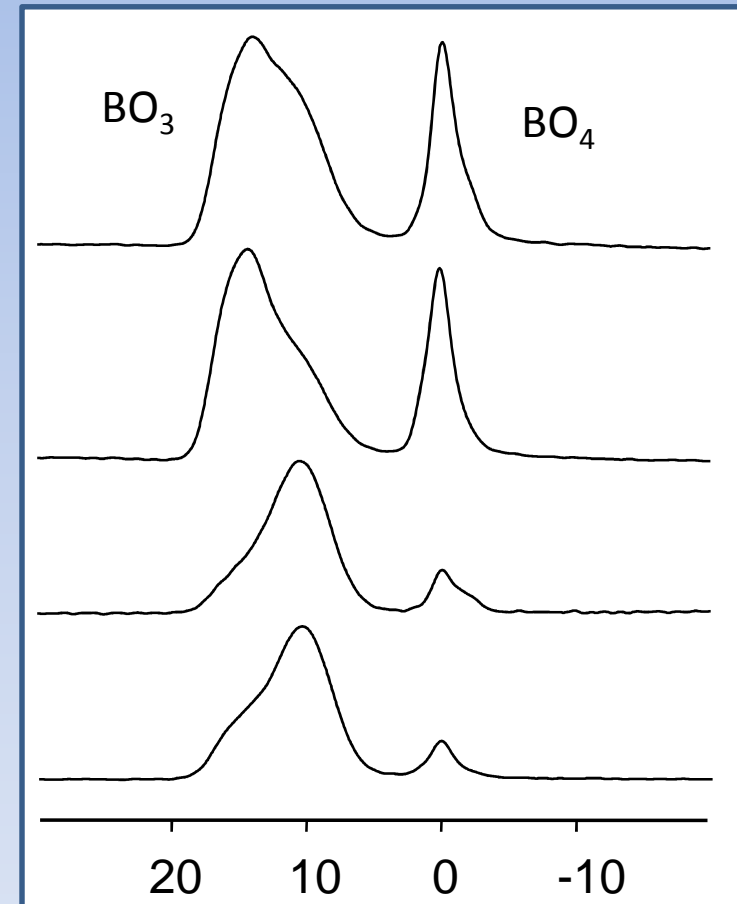
Réseau silicate (RMN ^{29}Si)
→ proportions des sites Q^n

Coordination du bore (RMN ^{11}B)
→ rapport $\text{BO}_3 / \text{BO}_4$

^{11}B =spin 3/2

80.1% abondant

(intérêt des hauts champs)



Analyses ^{11}B de verres
 $\text{Na}_2\text{O}-\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$

(iii) Etude de matériaux vitreux

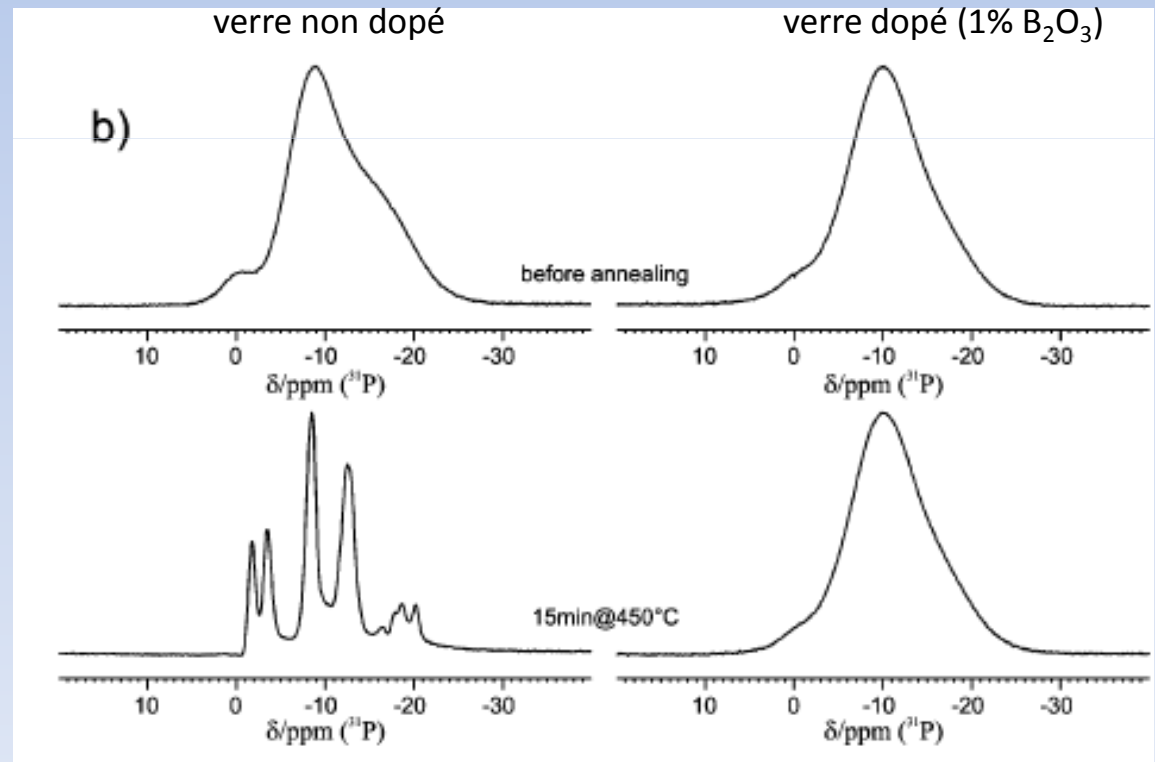
RMN = aide à la formulation

ex matrice de confinement de déchets radioactifs

→ matrice = verre d' alumino-phosphate

→ instabilité lors du process...

→ effet de l'insertion de B_2O_3
dans la formulation :
inhibe la cristallisation.



Conclusions

- Applicables aux matériaux non-magnétiques
- Nombre important de noyaux analysables
- Caractérisation structurale
- Etude de réactivité, d'hydratation, de vieillissement, aide à la formulation
- RMN 2D : étude des connectivités

MERCI DE VOTRE ATTENTION