

Contrôle de l'agencement des nanoparticules

Le titre de la thèse est : amélioration des propriétés texturales des supports à base d'alumine par le contrôle de l'état d'agrégation de bâtonnets. Initialement, la mise en forme des catalyseurs est plutôt empirique. Elle s'est récemment enrichie d'un certain nombre d'études permettant de mettre en forme un matériau particulaire afin d'en optimiser les propriétés texturales. Le but de cette partie est de définir les conditions permettant d'obtenir des supports à haut volume et diamètre poreux et de relier les propriétés texturales mesurées à l'agencement des particules.

Plusieurs paramètres clés permettent de faire varier les propriétés texturales de l'alumine (Figure 31). La synthèse des particules est développée dans la troisième partie de ce chapitre, nous allons donc nous concentrer ici sur la variation de l'état d'agrégation du système lors des traitements post-synthèses et des transformations ultérieures de la poudre. Pour discuter de ces points, il faut tout d'abord décrire l'agencement du système étudié.

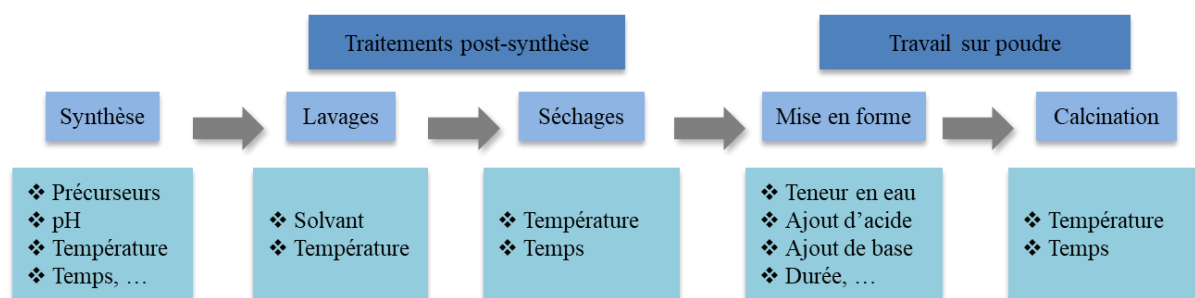


Figure 31: Description schématique des étapes de fabrication d'un support catalytique et des paramètres opératoires ajustables lors de chacune de ces étapes.

4.1 Définition de la porosité de l'alumine

L'alumine est un matériau contenant des mésopores et des macropores. Néanmoins, les particules d'alumine ne sont pas intrinsèquement poreuses, c'est l'empilement de ces particules qui crée la porosité (Figure 32— porosité inter-particulaire). De plus, ce matériau présente différentes échelles d'organisation lorsque sa morphologie est plaquettaire¹. Il est généralement admis que les particules de boehmite en solution vont d'abord se rapprocher les unes des autres pour former des agrégats (Figure 32), puis les agrégats vont se rapprocher les uns des autres pour former des agglomérats et enfin les agglomérats vont faire de même pour former de

nouveaux ensembles. Cet agencement se retrouve après séchage. L'alumine gamma obtenue après calcination conserve l'organisation multi-échelle des particules de boehmite (particules – agrégats – agglomérats). Pour des particules de boehmite ou d'alumine autres que plaquettaires, aucune notion d'échelle d'organisation n'est évoquée dans la littérature.

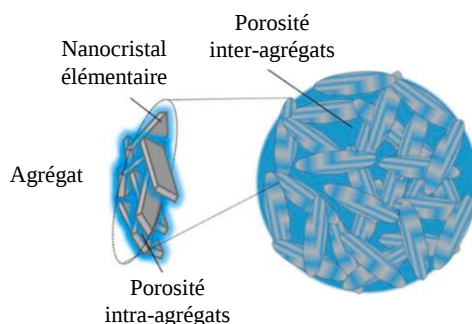


Figure 32: Représentation schématique de la porosité de l'alumine¹.

4.1.1 Agrégats et agglomérats

Dans le cadre de cette thèse, l'agrégation entre cristallites ou particules est définie comme étant irréversible. Un agrégat est un groupe de particules de boehmite ou d'alumine formé par collisions entre particules (mouvement Brownien). La force de cohésion des agrégats est très importante. Les interactions interparticulaires sont donc fortes (liaisons chimiques).

L'agglomération est définie comme un regroupement réversible d'agréats ou de particules. La force de cohésion de ces ensembles est plus faible que celle des agrégats (liaisons H, interactions de Van Der Waals et électrostatiques).

4.1.2 Interactions interparticulaires

Comme nous avons commencé à l'évoquer dans la partie précédente, différentes interactions interparticulaires, plus ou moins fortes, existent entre les particules de boehmite.

4.1.2.1 Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques dépendent de la physico-chimie du système étudié, c'est-à-dire du pH et de la force ionique de la solution. La force ionique de la solution dépend des concentrations des ions libres en solution et a un effet sur la charge de surface globale de la

particule (mesurable par zétamétrie) et de la couche diffuse de contre-ions. En milieu aqueux, les particules sont entourées d'une à deux couches compactes composées d'eau fortement liée à la surface par des liaisons hydrogène et d'une couche diffuse contenant les contre-ions. Lorsque deux particules chargées se rapprochent, les couches diffuses contenant des contre-ions de même nature se repoussent^{50,51}.

4.1.2.2 Forces de Van Der Waals

Les forces de Van Der Waals dépendent de la nature des particules en interaction et sont dues aux fluctuations des moments dipolaires des paires d'atomes les constituants⁵²⁻⁵⁴. Elles sont toujours présentes et toujours attractives entre deux particules de même nature. Enfin, ces forces interviennent à courte distance et varient selon une loi en r^{-6} ou « r » est la distance de séparation des dipôles (Equation 3).

Equation 3: Energie potentielle d'interaction de Van Der Waals (V_A) entre deux sphères identiques⁵⁵. « a » correspond au rayon des particules, $R = 2a + D$ correspond à la distance centre à centre entre deux particules et « A » est la constante effective de Hamaker pour ce système.

$$V_A = - \frac{A}{6} \left(\frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right)$$

Pour les petites distances entre les surfaces ($D/a \ll 1$), l'énergie potentielle d'interaction peut être simplifiée en utilisant l'Equation 4.

Equation 4: Simplification de l'équation permettant l'obtention de l'énergie potentielle d'interaction de Van Der Waals entre deux sphères identiques avec $L = a + 3 D/4$ ⁵⁰.

$$V_A = - \frac{A}{12} \left(\frac{L}{D} + 2 \ln \frac{D}{L} \right)$$

4.1.2.3 Somme des interactions électrostatiques et de Van Der Waals

Etant donné que les forces électrostatiques sont dépendantes du pH et de la force ionique, la compétition entre attraction et répulsion est fortement dépendante de ces paramètres physico-chimiques. L'énergie de répulsion (V_R) varie de façon exponentielle en fonction de la

distance entre les surfaces des particules (D) et l'énergie d'attraction (V_A) varie selon une puissance inverse à D . La répulsion entre particules est prédominante lorsque les particules sont chargées et que la force ionique du milieu est faible. Une suspension stable est obtenue. Dans le cas inverse, les forces de Van Der Waals sont supérieures aux forces électrostatiques. L'énergie potentielle totale de l'interaction est alors négative ou nulle quelle que soit la distance interparticulaire. Dans ces conditions, la suspension est instable et les particules s'agrègent. Lorsque l'on se place entre ces deux extrêmes, deux *minima* séparés par un *maxima* peuvent apparaître (Figure 33). Le *maxima* correspond à l'énergie cinétique nécessaire pour passer la barrière de potentiel. Seules les particules possédant une énergie cinétique supérieure au *maxima* s'agrègent de manière irréversible.

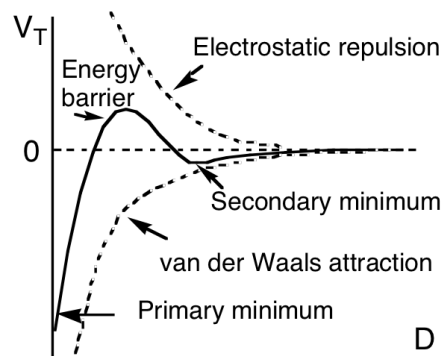


Figure 33: Diagramme schématisant l'énergie potentielle d'interaction totale en fonction de la distance entre les surfaces de deux particules sphériques (trait plein) et les interactions électrostatiques et de Van Der Waals (traits pointillés)⁵⁰.

Il est à noter que le potentiel d'interaction total a été décrit de manière quantitative par la théorie de DLVO (hypothèse : particules sphériques)^{56,57}.

4.2 Identification des leviers permettant de faire varier l'agencement des particules d'alumine

Maintenant que la porosité du matériau ainsi que les interactions interparticulaires ont été décrites, nous pouvons nous intéresser aux différents leviers conduisant au contrôle de l'agencement des particules entre elles. Ainsi, l'effet des traitements post synthèse va tout d'abord être regardé. Nous nous intéresserons ensuite aux méthodes utilisées pour faire varier les propriétés texturales de la poudre. Cette partie n'a pas pour but d'être exhaustive, seules quelques voies de préparation seront détaillées.

4.2.1 Traitements post synthèse

Il est possible de contrôler la manière de s'empiler des particules durant les étapes post-synthèses de lavage⁵⁸ et de séchage. En effet, lors des lavages le solvant de synthèse peut être échangé par un autre solvant permettant une amélioration des propriétés texturales lors de l'étape de séchage. Le remplacement du solvant de synthèse par un alcool induit une augmentation du volume et du diamètre poreux de l'alumine gamma mesurés par physisorption d'azote ou porosimétrie mercure (Tableau 5).

Tableau 5: Résultats des études utilisant un alcool lors de l'étape de lavage. Analyse par porosimétrie mercure réalisée sur alumine gamma lorsque cela est précisé, sinon analyse par physisorption d'azote. Chaque auteur synthétise de l'alumine selon un protocole différent.

Auteurs Réactifs	Solvant	Calcination	Sspé (m ² .g ⁻¹)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _p (nm)
A. White <i>et al.</i> (1989) ⁵⁹ Al(NO ₃).9H ₂ O + NH ₃ + H ₂ O Porosimétriemercure	Eau	500 °C 5 h	283	0,36	-
	Acétone		302	1,2	-
	Ethanol		353	1,2	-
	Propan-1-ol		375	1,46	-
	Butan-1-ol		242	1,30	-
J. Nair <i>et al.</i> (1998) ⁶⁰ Al-tri-sec-butoxyde + H ₂ O (70 : 1)	Eau	500 °C 15 h	243	0,45	2,9
	Ethanol		250	0,82	5,2
W. Cai <i>et al.</i> (2007) ⁶¹ NaAlO ₂ + H ₂ O ₂ (7 : 1)	Eau	520 °C 4 h	162	0,41	9,7
	Ethanol		396	2,45	24,8
	n-butanol		222	1,53	27,5

Le nombre de lavages peut également affecter l'empilement de particules isotropes⁶² et de particules très anisotropes⁵⁸. Par exemple, pour des nano-aluminogermanate tubulaires⁵⁸, lorsque la force ionique du milieu est comprise entre 10^{-3} et $8 \cdot 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ les forces électrostatiques exercées permettent l'obtention en solution de particules isolées. En dehors de ces valeurs, les particules tendent à s'agglomérer. Le nombre de lavage permet de fixer la force ionique et donc l'état d'agrégation avant séchage. L'état d'agrégation après séchage est ici hérité en grande partie de celui obtenu en suspension.

4.2.2 Travail sur poudre

La mise en forme est la dernière étape de fabrication du support avant la calcination. Cette étape consiste en général à malaxer une pâte de boehmite généralement constituée de poudre de boehmite, d'eau, éventuellement d'acide et de base puis à l'extruder pour obtenir après séchage des supports catalytiques autosupportés (extrudés). Durant le malaxage, l'ajout d'acide (étape de peptisation) est réalisé en premier, afin de charger la surface des particules et de les désagglomérer par répulsions électrostatiques (Figure 34). Dans un second temps, une base est ajoutée afin de forcer la réagglomération des particules de manière désordonnée, cette étape est nommée neutralisation (Figure 34)⁶³. Pour obtenir des propriétés texturales originales, il est également possible d'utiliser un co-solvant (tel qu'un alcool) ou un agent structurant (comme le xylitol¹⁹, l'acide citrique ou l'acide tartarique⁶⁴). L'utilisation d'agent structurant^{19,64} ne permet pas de faire varier de manière significative le diamètre de pores. L'effet de la température et du temps de calcination peuvent également avoir un effet sur les propriétés texturales de l'alumine¹⁰, mais ces paramètres ne seront pas regardés car nous avons choisi de calciner tous nos échantillons à 540 °C pendant 4 h.

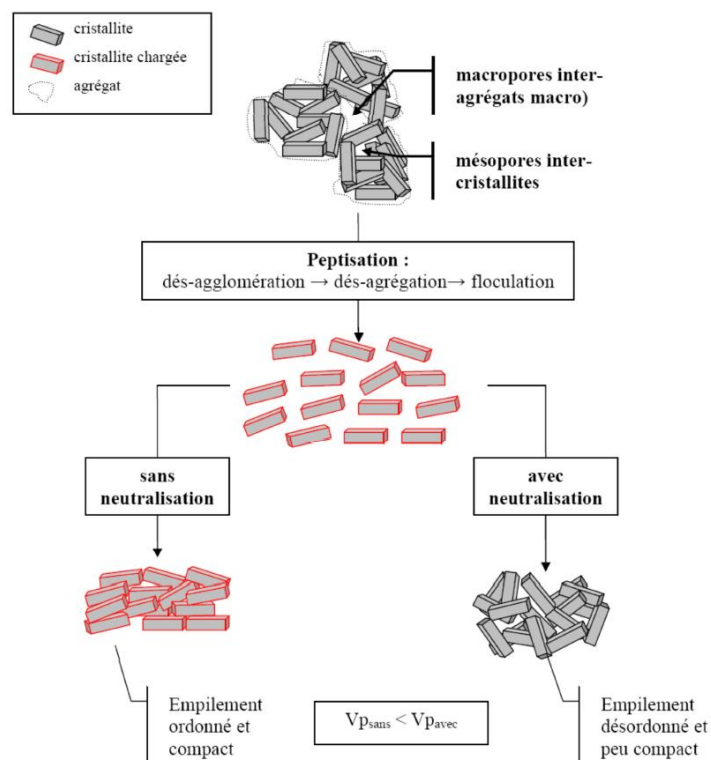


Figure 34: Impact des étapes de peptisation et de neutralisation sur l'état d'agrégation de la boehmite⁶⁵.

Toutes les boehmites ne présentent pas la même capacité de peptisation ou indice de dispersibilité (Equation 6), car elle dépend de l'état d'agrégation des particules (liaisons irréversibles ou réversibles liant les particules) ainsi que des faces exposées¹¹. En effet, chaque face possède des groupements de surface qui lui sont propres et qui participent aux équilibres de protonation¹¹. Cette étape n'a donc pas toujours le même effet sur les propriétés texturales du matériau⁶⁶. Enfin, la majorité des études texturales réalisées dans la littérature s'arrêtent au stade de la poudre, la mise en forme est rarement évoquée^{67,68}.

4.2.2.1 Teneur en eau

L'effet de la teneur en eau ou rapport solide/liquide (S/L) de la pâte réalisée lors de la mise en forme (par malaxage) sur les propriétés viscoélastiques et texturales a été regardé dans le cadre de la thèse de S. Cassiano Gaspar⁶⁹. Le rapport S/L a été varié entre 0,8 et 1,1, pour un taux d'acide fixe de 4 % (Equation 5). Le taux de neutralisation est compris entre 0 et 1,2 (rapport molaire entre la base et l'acide utilisé : NH_3/HNO_3).

Equation 5: Taux d'acide avec m_a : masse de solution acide, C_a : concentration massique de l'acide, m_{AlOOH} : masse de boehmite et PAF_{AlOOH} (perte au feu) : masse de produit avant calcination moins la masse de produit obtenue après une calcination à 1000 °C pendant 3 h, le tout divisé par la masse initiale de boehmite introduite dans le four, ici 25,7 %.

$$\text{Taux d'acide (\%pds)} = \frac{m_a C_a}{m_{AlOOH}(1 - PAF_{AlOOH}/100)}$$

Le rapport S/L impacte fortement la mesoporosité d'une boehmite commercialisée par SASOL sous le nom de « Pural® SB » après calcination (Figure 35). En effet, lorsque le rapport S/L passe de 0,8 à 1,1, pour un taux de neutralisation donné, le volume mesoporeux mesuré par la méthode BHJ augmente d'environ 0,2 cm³.g⁻¹. Aucune explication permettant de comprendre ce phénomène n'est avancée par l'auteur de la thèse.

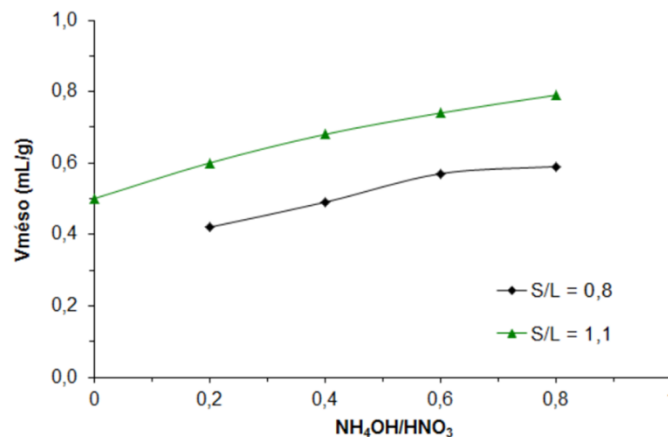


Figure 35: Evolution du volume des mésopores des pâtes d'alumine en fonction du taux de neutralisation⁶⁹.

4.2.2.2 Ajout de charges de surface

Les étapes de peptisation et de neutralisation sont connues pour permettre l'augmentation du volume et du diamètre de pores par répulsion électrostatique (Figure 34).

L'étude de S. Cassiano Gaspar⁶⁹ montre que pour un même taux d'acide (4 %) la quantité de base ajoutée et donc le taux de neutralisation joue un rôle important sur la porosité de la Pural® SB. Lorsque ce taux passe de 0 à 0,8, pour un rapport S/L constant, le volume mesoporeux mesuré augmente d'environ 0,2 cm³.g⁻¹ (Figure 35). La même tendance est observée pour l'évolution du diamètre de pores. L'ajout de base semble ici bien permettre

l'agglomération de façon désordonnée des particules. Ce paramètre semble donc capital pour contrôler et optimiser les propriétés texturales de la Pural® SB.

Une étude réalisée par Karouia, F.^{63,66} s'est intéressée plus particulièrement à l'effet de l'ajout d'acide nitrique et d'ammoniaque sur plusieurs boehmites industrielles. Ces boehmites possèdent des indices de dispersibilité différents (0 %, 70 % et 100 % - Equation 6), c'est-à-dire une capacité différente à se disperser dans un solvant donné, ici l'eau, et à rester en suspension dans ce solvant suite à un ajout d'acide. Les boehmites étudiées ont été synthétisées selon le même protocole afin de s'affranchir des effets dûs aux impuretés et au protocole de synthèse (boehmite précipitée à partir de sulfate d'aluminium et d'aluminate de sodium). Trois indices de dispersibilité ont été testés : 0 %, 70 % et 100 %, respectivement nommées « LP », « MP » et « THD ». Une boehmite dispersible à 100 % synthétisée selon un protocole différent a également été testée (HP : boehmite obtenue par l'hydrolyse condensation du tri-sec-butanolate d'aluminium) afin d'accéder à l'effet des conditions de synthèse sur les propriétés texturales. Tous les échantillons ont été séchés dans une étuve à 80 °C, une nuit.

Equation 6: Indice de dispersibilité. La concentration de la boehmite dans la suspension et le rapport $\text{HNO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ sont de 10 % massique.

$$\text{Indice de dispersibilité} = \frac{m_{\text{boehmite dans surnageant}}}{m_{\text{boehmite dans surnageant}} + m_{\text{boehmite précipitée}}}$$

Différents protocoles ont été mis en œuvre :

- Peptisation seule, avec de l'acide nitrique ($\text{HNO}_3/\text{AlOOH} = 2,5$ % massique).
- Peptisation suivie d'une neutralisation avec de l'ammoniaque ($\text{NH}_3/\text{HNO}_3 = 72$ % molaire)

Le rapport S/L est toujours d'environ 0,14 et le mélange se fait en utilisant l'Ultra-turrax, un outil fortement cisailant.

Tableau 6: Résultats des analyses par physisorption d'azote réalisées sur les différentes boehmites (LP, MP, THD, HP) ayant subi différents ajouts: eau (aucun), peptisation (P), peptisation puis neutralisation (P+N)⁶³.

Echantillon	Traitement	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _p (nm)
LP	Aucun	273	0,66	7,5
	P	288	0,61	7,5
	P+N	273	0,56	7,5
MP	Aucun	337	0,76	9,5
	P	331	0,47	6,5
	P+N	333	0,49	6,5 – 9,5
THD	Aucun	328	0,47	7,3
	P	322	0,35	6,1
	P+N	324	0,35	6,1
HP	Aucun	358	0,35	5,1
	P	360	0,31	5,1
	P+N	364	0,32	5,1

L'échantillon présentant l'indice de dispersibilité de 0 % (LP) est peu, voire pas, sensible à l'étape de peptisation. Ce résultat était prévisible car un indice de dispersibilité de 0 % signifie que l'ajout d'acide sous agitation (utilisation d'un cisaillement fort) ne permet pas de disperser les agrégats et les agglomérats. L'étape de neutralisation a quant à elle, un léger impact sur le V_p (diminution de 0,05 cm³.g⁻¹).

L'échantillon ayant un indice de dispersibilité de 70 % (MP) présente un comportement différent. L'étape de peptisation entraîne une diminution du V_p et du D_p. La poudre de départ présente un agencement hétérogène d'agrégats et d'agglomérats. L'ajout de charges positives à ce système entraîne une réorganisation de ces agrégats et agglomérats. Un ensemble plus homogène est obtenu et les volumes et diamètres de pores mesurés sont plus faibles. L'influence de la peptisation sur l'agencement des particules entre elles a été regardé par microscopie électronique à transmission. Aucun changement n'est observé sur les clichés pris avant et après ajout d'acide et de base. L'étape de neutralisation ne permet donc pas la réorganisation des cristallites de manière aléatoire car les volumes et diamètres de pores restent stables. La quantité de base ajoutée n'est peut-être pas suffisante à l'obtention de particules non chargées. Il est à noter ici que l'observation de l'état d'agrégation est biaisée par l'utilisation de la microscopie électronique à transmission. En effet, la préparation de l'échantillon pour cette analyse passe par une étape de dilution forte. Or cette dilution peut avoir un effet important sur l'état d'agrégation.

Enfin, les échantillons dispersibles à 100 % (THD et HP) ne sont pas modifiés de la même manière par la peptisation et la neutralisation. La boehmite THD présente un

comportement similaire à celui de la boehmite dispersible à 70 %. Les propriétés texturales de la boehmite HP ne changent pas de manière significative suite aux étapes de peptisation et neutralisation. Cette boehmite présente donc un comportement similaire à celui de la boehmite LP. Ces deux résultats très différents pour un même indice de dispersibilité, sont certainement dus à la différence de procédé de séchage utilisé lors de la synthèse des particules de boehmites. Après synthèse, l'échantillon THD est séché sous forme de gâteau (pâte humide à 70 % obtenue après filtration). Toujours après synthèse, l'échantillon HP est mis à séché avec son surnageant. Une étape de maturation peut donc avoir lieu lors du séchage. Cela expliquerait l'obtention d'une organisation plus homogène et compacte lors du séchage de la boehmite HP, et donc selon les auteurs l'inefficacité des étapes de peptisation et de neutralisation pour la desagglomération et la désagrégation du système.

4.2.2.3 Effet du malaxage

Lors des essais précédents, le rapport S/L était fixé à 0,14 et donnait lieu à l'obtention d'une suspension. Or lors d'une mise en forme par malaxage-extrusion, le rapport S/L est généralement de l'ordre de 0,5 et donne obligatoirement lieu à l'obtention d'une pâte pouvant être extrudée. Ce changement d'état peut induire une modification de l'effet de l'ajout de charges de surface sur les propriétés texturales (effet de confinement au sein de la pâte et limitation de la mobilité des particules). Il est donc important de vérifier si les résultats obtenus en utilisant l'Ultra-turrax sont transposables à un outil de malaxage. C'est pourquoi, les différentes boehmites ont été mélangées avec de l'eau dans un malaxeur bras en Z pour des taux d'acide et de base égaux à ceux utilisés précédemment⁶³.

L'impact du type d'outil de mélange utilisé sur les propriétés texturales varie selon la boehmite étudiée. Pour la boehmite non peptisable (LP), les propriétés texturales ne sont pas affectées par le malaxage. La boehmite peptisable à 70 % est légèrement impactée par l'utilisation du malaxeur bras en Z, le V_p et le D_p augmentent ($V_p : +0,06\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $D_p = 9,5\text{ nm}$). A nouveau, les deux boehmites complètement peptisables réagissent de manière très différente à une même sollicitation. La boehmite HP se comporte cette fois comme la MP ($V_p : +0,07\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$ et $D_p : +2\text{ nm}$). La THD quant à elle a un V_p et un D_p qui doublent lors de l'utilisation du malaxeur bras en Z (Tableau 7). Les résultats obtenus grâce aux essais en milieu dilué ne sont pas directement transposables à des essais de type Brabender. En effet, si on range par ordre croissant de D_p et V_p les boehmites obtenues après peptisation et neutralisation pour un rapport S/L de 0,14, on obtient le classement suivant : boehmite HP, puis THD, MP et enfin

LP. Sauf dans le cas isolé du THD, les effets du malaxage restent faibles et dépendent de plusieurs critères tels que la dispersibilité de la boehmite et le rapport S/L. Enfin, il a été vérifié que l'étape d'extrusion n'influe pas sur les propriétés texturales.

Tableau 7: Résultats des analyses par physisorption d'azote réalisées sur les différentes boehmites (LP, MP, THD, HP) non mises en forme (P+N) et mises en forme en utilisant un malaxeur bras en Zet une extrudeuse (extrudés). Les quantités d'acide et de base mises en jeu pour chacun des essais ne sont pas précisées dans le manuscrit de thèse mais sont similaires pour ces deux essais⁶³.

Echantillon	Traitement	S _{BET} (m ² /g)	V _p (cm ³ .g ⁻¹)	D _p (nm)
LP	P+N	273	0,56	7,5
	extrudés	308	0,53	7,5
MP	P+N	333	0,49	6,5 – 9,5
	extrudés	324	0,55	9,5
THD	P+N	324	0,35	6,1
	extrudés	300	0,78	11,9
HP	P+N	364	0,32	5,1
	extrudés	348	0,39	6,3 – 8,5

4.2.3 Effet du type de solvant

Une étude détaillée de l'influence du solvant sur les propriétés texturales de la Pural® SB a été réalisée par Morin, C.⁷⁰ durant sa thèse. La boehmite testée est systématiquement dispersée dans de l'eau contenant une quantité fixe de HNO₃ (90 g eau – 10 g boehmite – HNO₃/Al₂O₃ = 5 %). Après stabilisation du système, le pH mesuré est de 3,7. Cette étape préliminaire correspond à l'étape de peptisation évoquée plus haut. Le surnageant et les particules les plus petites sont ensuite éliminés. Différents solvants ont été utilisés à la place de l'eau afin de réaliser une étape de redispersion et séparation des particules les plus grosses grâce à l'outil Ultra-turrax utilisé dans la partie précédente. Cette étape est répétée deux fois car cela permet d'obtenir les volumes et les diamètres poreux les plus élevés. Le culot récupéré est séché (100 °C minimum 2 h) et calciné (540 °C – 4 h) avant d'être analysé par physisorption d'azote.

Après analyse, il apparaît que changer la nature du solvant utilisé lors de l'étape de dispersion de la poudre permet de faire varier le volume et le diamètre poreux de la poudre d'alumine. Un solvant présentant une tension de surface faible, une nature protique polaire, générant un fort encombrement stérique et ayant une faible constante diélectrique permet l'obtention de meilleures propriétés texturales qu'un solvant ne présentant pas toutes ces caractéristiques. En effet, ce type de solvant permet de générer du désordre au sein du matériau

alors qu'un solvant ne respectant pas ces conditions mènera à l'obtention d'une agrégation plus ordonnée. Or plus les particules s'empilent de manière désordonnées, plus le volume et le diamètre de pores sont élevés.

Le solvant permettant l'obtention des propriétés texturales les plus intéressantes est le tert-butanol. Les particules de boehmite mélangées à de l'eau ($S_{\text{BET}} = 224 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $V_p = 0,46 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$; $D_p = 6,2 \text{ nm}$) et à du tert-butanol ($S_{\text{BET}} = 253 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$; $V_p = 1,30 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$; $D_p = 25,8 \text{ nm}$) possèdent des propriétés texturales très différentes. Il est donc intéressant de regarder, par biréfringence et par rhéo-SAXS (ligne « SWING » du synchrotron Soleil), en quoi leurs états d'agrégation diffèrent⁷⁰. Il s'avère que dans l'eau, la boehmite forme de petits agrégats stables, de forme anisotrope à l'échelle macroscopique, s'orientant facilement les uns par rapport aux autres lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement. Au contraire, dans le ter-butanol, la boehmite forme des agrégats plus gros de manière rapide et désordonnée pour former un réseau aléatoire et isotrope à l'échelle macroscopique non impacté par les forces de cisaillement.

4.2.4 Conclusion

Le contrôle de l'agencement des particules est régi par différentes forces telles que les forces électrostatiques et les forces de Van Der Waals. La porosité de l'alumine dépend directement de cet agencement, ainsi il peut être corrélé au contrôle de ses propriétés texturales (volume poreux et diamètre de pores). La surface spécifique dépend quant à elle presque uniquement de la taille des particules d'alumine.

La littérature montre que deux grandes étapes, outre la synthèse, permettent de faire fortement varier les propriétés texturales : les traitements post-synthèse^{59,60,71} et la mise en forme^{63,66,69,70}. L'effet de la peptisation et de la neutralisation (deux étapes de la mise en forme) dépend fortement du type de boehmite utilisé et de sa capacité à se charger positivement et négativement. On doit cependant noter que les effets restent limités pour ces objets faiblement anisotropes. L'effet du rapport Solide/Liquide n'a quant à lui que peu été étudié mais il semble conduire à des propriétés différentes. Ce résultat est certainement lié à la perte de mobilité engendrée par l'ajout plus ou moins important d'eau.

Il est possible d'augmenter le V_p et le D_p en jouant sur la nature du solvant utilisé lors des étapes de lavage et de cisaillement de la poudre. Pour l'étape de lavage, l'utilisation d'un alcool permet d'augmenter à la fois le volume et le diamètre de pores quelle que soit la boehmite

utilisée^{60,61}. Pour l'étape de dispersion et cisaillement, seule la Pural[®] SB a été évoquée ici. Un solvant présentant une tension de surface faible, une nature protique polaire, générant un fort encombrement stérique et ayant une faible constante diélectrique conduit à des propriétés texturales plus élevées qu'un solvant ne présentant pas toutes ces caractéristiques. Ce type de solvant doit induire un séchage plus « doux » et préserver un état d'agrégation désordonné (force capillaire moins élevée). De plus, l'encombrement stérique généré par le solvant permet d'éviter une agrégation nématique des particules⁷⁰.

Les techniques utilisées pour étudier l'empilement des particules sont essentiellement la physisorption d'azote, la porosimétrie mercure, la DSL et la microscopie électronique à balayage.

5 Validation des stratégies de synthèses à partir des données de la bibliographie

Ce chapitre nous a permis de voir qu'il était possible d'obtenir des objets très anisotropes dans l'eau sans utiliser d'additifs. Plusieurs paramètres liés à la synthèse de ce type d'objets ont été identifiés tels que la température de réaction, qui doit être supérieure à 160 °C ^{41,43} ou le pH initial de réaction qui est généralement compris entre 4 et 6 ^{9,41}. Les deux systèmes que nous avons choisis d'étudier et de modifier afin de les optimiser sont :

- La dissolution recristallisation d'un solide en milieu H_2SO_4
- La précipitation à partir d'un sel d'aluminium en milieu acide sans additif.

Par la suite, les objets présentant un rapport d'anisotropie compris entre 10 et 50 seront nommés nanobâtonnets.

Une attention particulière sera apportée à la caractérisation des objets synthétisés afin d'élucider le mécanisme de formation des nanobâtonnets et de rationaliser leur synthèse. Les mécanismes réactionnels peuvent en effet être variés comme illustré sur la Figure 36. La microscopie électronique à transmission sera au centre de cette caractérisation comme la diffraction électronique car ces deux techniques sont les seules permettant l'observation de la morphologie et la déduction des faces exposées. Evidemment ces techniques locales seront corrélées avec d'autres plus représentatives d'un comportement moyen de l'échantillon (DRX, potentiel zêta) pour décrire le plus complètement possible les objets synthétisés.

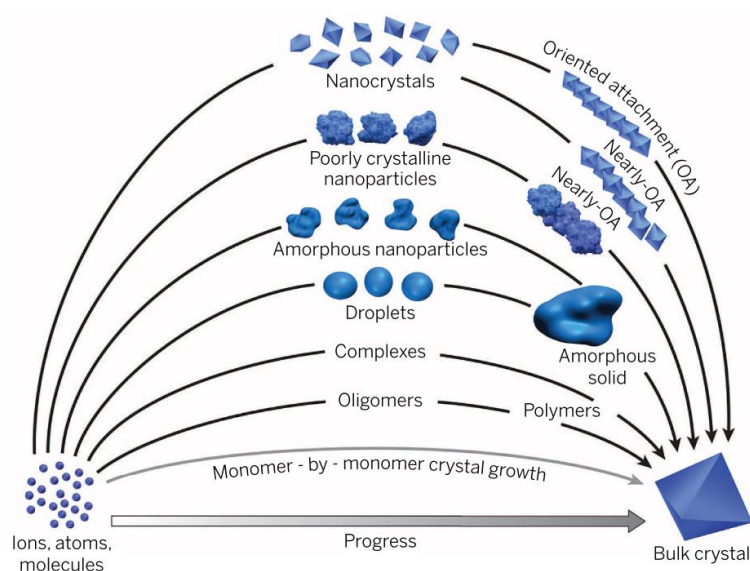


Figure 36: Mécanisme d'obtention de particules cristallines par agrégation⁷².

Enfin, comme nous l'avons vu dans la partie 5 de ce chapitre, le comportement de la boehmite vis-à-vis de différents types de sollicitations (changement de solvant lors du lavage⁵⁹⁻⁶¹ ou du travail de la poudre⁷⁰, l'ajout de charges^{66,69}, le rapport S/L⁶⁹ et le type de malaxage⁶³) diffère selon :

- 1- Sa capacité à se charger⁶⁶
- 2- Les réactifs et post-traitement (type de séchage⁶³ et de lavages⁵⁹⁻⁶¹) utilisés pour obtenir la poudre de boehmite⁶³

Ces tendances ont été établies avec un nombre limité de particules de boehmite essentiellement plaquettaires et les effets obtenus restent limités dans la majorité des cas. Il est donc à la fois intéressant et nécessaire de regarder l'état d'agrégation des particules de boehmite avant et après mise en forme, tout comme l'impact de différents paramètres opératoires sur l'empilement des particules. Le but sera *in fine* de comprendre comment générer les plus forts volume et diamètre poreux.

Chapitre 2 : Matériels et méthodes

Table des matières

1	Préparation des alumines	63
1.1	<i>Evolution en conditions hydrothermales de nanoparticules préexistantes de boehmite en milieu acide sulfurique</i>	63
1.2	<i>Synthèse hydrothermale par précipitation de sel d'aluminium à pH acide</i>	64
1.3	<i>Extrapolation à la synthèse intensive</i>	65
1.4	<i>Reproductibilité de la synthèse de plaquettes</i>	66
2	Ajustement de la texture des alumines	68
2.1	<i>Perte au feu</i>	68
2.2	<i>Mélange des poudre par Ultra-turrax</i>	68
2.2.1	Description de l'outil	68
2.2.2	Protocole	68
2.2.3	Robustesse du protocole	69
3	Mélange des poudre par Brabender	70
3.1	<i>Description de l'outil</i>	70
3.2	<i>Densité remplie tassée ou DRT</i>	71
3.3	<i>Taux de remplissage de la cuve du malaxeur</i>	71
3.4	<i>Protocole</i>	72
4	Méthodes de caractérisation des matériaux	73
4.1	<i>Caractérisations morphologiques</i>	73
4.1.1	Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)	73
4.1.1.1	Principe	73
4.1.1.2	Méthode	74
4.1.1.3	Microscopes électronique en transmission	74
4.1.1.4	Mode « Low dose »	75
4.1.1.5	Coupe microtome	75
4.1.1.5.1	Principe	75
4.1.1.5.2	Méthode	75
4.1.1.6	Cryomicroscopie	76
4.1.1.6.1	Principe	76
4.1.1.6.2	Méthode	76
		60

4.1.1.7	Traitement des données	77
4.1.2	SAED (diffraction électronique à sélection d'aire)	78
4.1.2.1	Principe	78
4.1.2.2	Traitement des données	79
4.1.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	79
4.1.3.1	Principe	79
4.1.3.2	Matériel et méthode	80
4.2	<i>Caractérisation par diffraction des rayons X</i>	80
4.2.1	Diffractomètre Bragg Brentano	80
4.2.1.1	Principe	80
4.2.1.2	Matériel et méthode	85
4.2.1.3	Traitement des données	85
4.2.1.4	Reproductibilité des résultats entre les diffractomètres	85
4.2.2	DRX capillaire	86
4.2.2.1	Principe	86
4.2.2.2	Matériel et méthode	87
4.2.2.3	Confirmation de la concordance de tailles de cristallites entre les appareils Bragg-Brentano et capillaire	87
4.3	<i>Analyses thermogravimétriques (ATG)</i>	89
4.3.1	Principe de l'analyse	89
4.3.2	Principe de l'adsorption/désorption d'éthanol suivi par ATG ou ATG de l'éthanol	89
4.3.3	Matériel et méthode	90
4.4	<i>Analyses des suspensions</i>	91
4.4.1	Zétamétrie et DLS (diffusion Light Scattering)	91
4.4.1.1	Principe général	91
4.4.1.2	Matériel et méthode	93
4.4.1.3	Reproductibilité de la zétamétrie	93
4.4.2	Spectroscopie infrarouge	94
4.4.2.1	Principe	94
4.4.2.2	Spécificité des liaisons –OH dans le cadre de l'étude	95
4.4.3	Matériel et méthode	96
4.5	<i>Analyses texturales</i>	96
4.5.1	Physisorption d'azote	96
4.5.1.1	Principe	96
4.5.1.2	Matériel et méthode	97
4.5.2	Porosimétrie au mercure	98
4.5.2.1	Principe	98
		61

4.5.2.2	Matériel et méthode	99
4.5.3	RMN du toluène ou à gradient de champs pulsé	99
4.5.3.1	Principe	100
4.5.3.2	Matériel et méthode	102