

Optimisation des
propriétés texturales d'alumines de
différentes morphologies par le
contrôle de l'agencement des particules

Table des matières

1	Description des boehmites initiales	186
2	Corrélation entre la géométrie des particules et les propriétés texturales obtenues	190
3	Effet du traitement post synthèse sur les propriétés texturales de l'alumine.	196
3.1	<i>Effet du nombre de lavages</i>	197
3.2	<i>Conditions de séchage</i>	199
3.3	<i>Conclusion</i>	203
4	Effets de la peptisation et de la neutralisation sur l'agencement des particules d'alumine.	204
4.1	<i>Indice de dispersibilité</i>	205
4.2	<i>Effet de l'ajout de charges de surface sur l'état agencement des particules</i>	206
4.2.1	Tests de dispersion sur des plaquettes	207
4.2.2	Tests de dispersion sur des bâtonnets	213
4.3	<i>Conclusion</i>	215
5	Effet du malaxage sur les propriétés texturales.	217
5.1	<i>Résultats des essais réalisés</i>	218
5.2	<i>Tentative de quantification de l'état d'agencement des particules en fonction de la porosité</i>	223
6	Conclusion	227

L'alumine est en général mésoporeuse (de 2 à 50 nm). Les cristallites d'alumine sont par nature non poreuses et de taille nanométrique, ainsi la porosité provient des espaces inter-cristallites. Ces espaces peuvent être modifiés, notamment lors de l'étape de mise en forme des supports qui a pour but de passer d'une poudre à des objets de taille micro- ou millimétrique pouvant être utilisés dans des réacteurs industriels. De multiples techniques de mise en forme sont possibles : atomisation, compression / pastillage, granulation, malaxage-extrusion ou oil-drop. Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la mise en forme par malaxage-extrusion. Ce type de mise en forme fait intervenir un travail mécanique qui peut être associé à un traitement de surface. En effet, les charges de surface peuvent être contrôlées par ajout d'acide et/ou de base à la poudre, générant ainsi des forces électrostatiques qui vont conditionner l'organisation inter-particulaire et donc le volume et le diamètre de pores.

Le but de ce chapitre est l'étude des différents paramètres opératoires et de leurs effets sur les propriétés texturales des alumines. Une optimisation des post-traitements de la synthèse (nombre de lavages et température de séchage) a tout d'abord été réalisée. Ensuite, de l'acide et/ou de la base a été ajouté(e) sur la poudre afin d'étudier le comportement de plusieurs matériaux (bâtonnets et plaquettes) durant les étapes de peptisation et de neutralisation. Pour comprendre comment s'organise le système sous différentes sollicitations, des clichés de microscopie électronique à balayage ainsi que des analyses par physisorption d'azote ont été réalisées. Les conditions opératoires menant aux volumes et diamètres de pores les plus élevés seront utilisées pour la préparation d'extrudés par malaxage-extrusion (Figure 107).

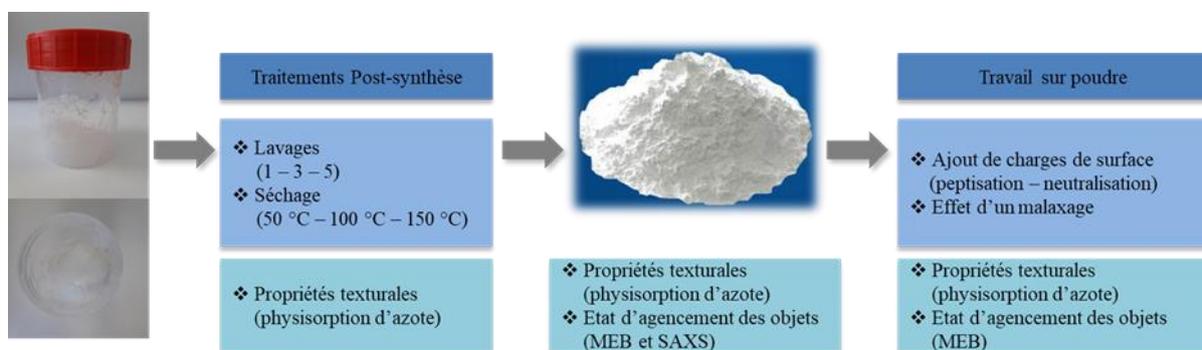


Figure 107: Description de la démarche suivie dans ce chapitre (encadrés bleu foncé). Détail des expériences dans les encadrés bleu et des analyses réalisées dans les encadrés bleu-vert.

1 Description des boehmites initiales

Nous avons vu dans le Chapitre 3 qu'il était possible de synthétiser deux morphologies différentes, isotropes et fortement anisotropes, par traitement hydrothermal de la suspension obtenue par addition de soude à une solution de chlorure ou de nitrate d'aluminium (Figure 108 et Figure 110).

Pour la synthèse de plaquettes, les conditions opératoires retenues sont un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 3,13, une température de réaction de 170 °C et un temps de réaction de 12 h. La concentration en aluminium du milieu réactionnel est de 1,5 M. Enfin, des lavages à l'eau ont été réalisés jusqu'à atteindre une conductivité inférieure ou égale à 0,03 S.m⁻¹, ce qui correspond à 6 lavages en comptant la centrifugation permettant la séparation du surnageant et du produit précipité. Le pH initial de réaction est de 10,2 quel que soit le sel d'aluminium utilisé ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) et le pH final de 12,3 lorsque du chlorure d'aluminium est utilisé et de 12,6 pour le nitrate d'aluminium. Le rendement de la réaction en alumine est respectivement de 76 % et de 64 % (en considérant que la perte au feu des poudres obtenues est de 20%).

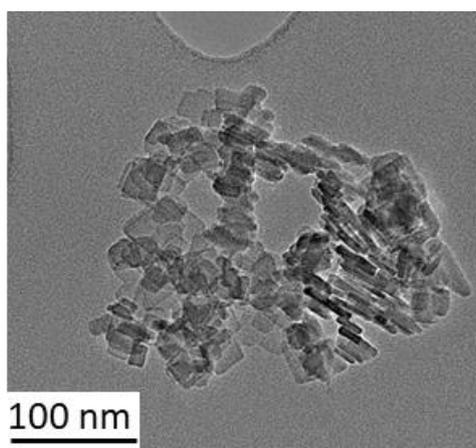


Figure 108: Cliché de microscopie électronique en transmission des plaquettes synthétisées à 170 °C pendant 12h. Le sel d'aluminium utilisé est $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Les résultats de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur les échantillons après calcination à 540 °C pendant 4 h (Figure 109) sont présentés dans le Tableau 30. Les deux sels

d'aluminium mènent à l'obtention de plaquettes de dimensions et de propriétés texturales proches. Il n'y a donc pas d'effet du contre-ion lors de cette synthèse.

Tableau 30: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote et dimension des plaquettes mesurées sur les clichés de MET.

Précurseur	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	épaisseur MET (nm)	Largeur MET (nm)
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	150	0,46	13	7 ± 1	27 ± 7
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	157	0,49	11	8 ± 1	24 ± 6

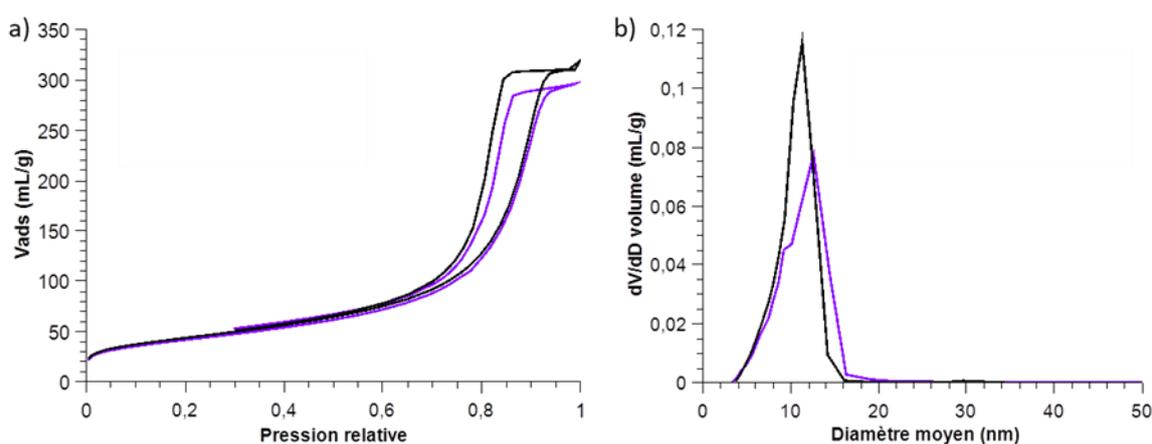


Figure 109: Résultat de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur l'alumine plaquettaire après calcination : (a) isotherme d'adsorption / désorption d'azote et (b) distribution de tailles de pores. Synthèse utilisant $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en noir et $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en violet.

Pour la synthèse de bâtonnets ayant un rapport d'anisotropie supérieur à 10 (Figure 110), nous avons choisi de nous placer à un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 2,63. La température de réaction et le temps de réaction sont de 180°C et 12 h. La concentration en aluminium du milieu réactionnel est de 1,5 M. Enfin, des lavages à l'eau ont été réalisés jusqu'à atteindre une conductivité inférieure ou égale à $0,03 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$, ce qui correspond à 5 lavages en comptant la centrifugation permettant la séparation du surnageant et du produit précipité.

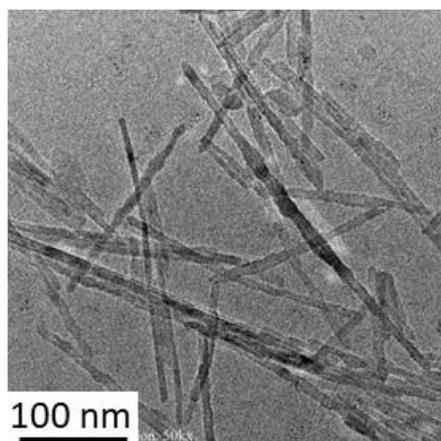


Figure 110: Cliché de microscopie électronique en transmission des bâtonnets synthétisés à 180 °C pendant 24 h. Le sel d'aluminium utilisé est $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

Le pH initial de réaction pour les chlorures et les nitrates d'aluminium est de 4,2 et le pH final de 2,5. Le rendement de la réaction en alumine est de respectivement 44 % et 42 %. Ces valeurs, assez faibles, sont dues aux multiples lavages. En effet, les bâtonnets sont chargés et de taille nanométrique, ils ont donc tendance à rester dans le surnageant. La perte au feu prise en compte est de 21 % pour les deux synthèses (mesure effectuée uniquement sur la poudre obtenue à partir de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$).

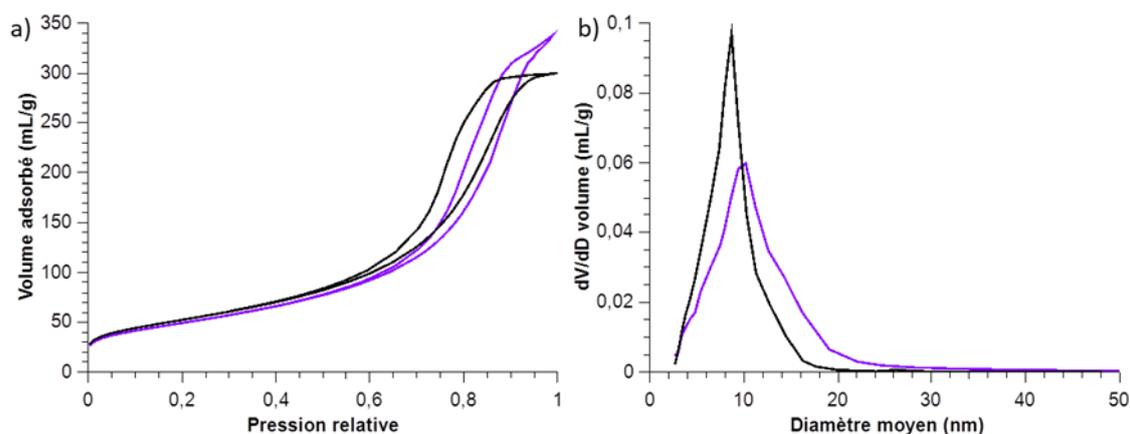


Figure 111: Résultat de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur l'alumine fortement anisotrope après calcination : (a) isotherme d'adsorption / désorption d'azote et (b) distribution de tailles de pores. Synthèse utilisant $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ en noir et $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en violet à 180 °C pendant 12 h.

Une analyse par adsorption d'azote a été réalisée sur chacun des échantillons après calcination à 540 °C pendant 4 h (Figure 111). Les résultats texturaux ainsi que les dimensions des particules mesurées sur les clichés de microscopie électronique en transmission sont

présentés dans le Tableau 31. Les dimensions des particules sont proches si l'écart-type sur la mesure est pris en compte (histogrammes en Annexe 24). Par contre, les propriétés texturales diffèrent légèrement. Ces propriétés sont dues à la fois à la morphologie des particules et à leur manière de s'agencer les unes par rapport aux autres. La morphologie étant peu affectée par la nature du contre-ion utilisé, la différence de texture observée peut être due à un effet du contre-ion sur l'agencement des particules. Il est cependant nécessaire de confirmer ce résultat en reproduisant les synthèses.

Tableau 31: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote et dimensions des particules déduites des clichés MET des bâtonnets.

	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)	Longueur MET (nm)	Largeur MET (nm)
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	178 ± 9	$0,52 \pm 0,01$	$11 \pm 0,2$	87 ± 45	7 ± 1
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	189 ± 9	$0,46 \pm 0,01$	$9 \pm 0,2$	161 ± 63	8 ± 2

La synthèse de plaquettes est robuste et la morphologie obtenue tout comme les propriétés texturales mesurées ne dépendent pas du sel d'aluminium utilisé. La synthèse de bâtonnets présente quant à elle une morphologie similaire en microscopie mais des propriétés texturales légèrement différentes lorsque le contre-ion utilisé varie. Les synthèses n'ayant été réalisées qu'une seule fois il est difficile de conclure à propos de l'effet des contre-ions sur l'agencement des particules pour le moment. Une étude plus approfondie (reproductibilité du résultat et série de clichés de microscopie) est nécessaire. Afin de nous affranchir de potentiels problèmes de reproductibilité sur les bâtonnets, toutes les analyses d'une même étude sont faites sur le même batch de synthèse.

2 Corrélation entre la géométrie des particules et les propriétés texturales obtenues

Les propriétés texturales mesurées sur les alumines très anisotropes ont été comparées à celles pouvant être théoriquement atteintes lorsque l'empilement des particules est aléatoire. Pour ce faire, la surface spécifique théorique a été calculée en prenant en compte les dimensions des objets mesurés sur les clichés de microscopie électronique en transmission (Equation 24).

Equation 24: Calcul de la surface spécifique des bâtonnets.

$$\text{Surface spécifique (m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = 1000 * \frac{\text{Surface particule (nm}^2\text{)}}{\text{Volume particule (nm}^3\text{)} * \text{masse volumique (g.cm}^{-3}\text{)}}$$

Nous avons ensuite appliqué l'équation de Philipse (Equation 25) sur les particules anisotropes. Cette équation nous permet d'accéder à la fraction de volume solide au sein du matériau lorsque celui-ci est composé de cylindre de longueur « L » et de deux parties hémisphériques au bout du cylindre de diamètre « D ». Il est à noter que les résultats de l'étude de A. P. Philipse sont transposables à une morphologie ne comportant pas les deux hémisphères tant que le rapport d'anisotropie est largement supérieur à 1. Un nombre de points de contact constant de 5,4 (A. P. Philipse⁵) a été pris pour chaque objet fortement anisotrope.

Equation 25: Calcul du taux de vide selon A. P. Philipse⁵ (équation 6 de la publication).

$$\text{Fraction de volume de solide (\%)} = \frac{5,4}{L/D * (4D/L + 3L/D)/((3L/D)+2)}$$

La fraction de volume de solide peut être reliée au volume poreux grâce à l'Equation 26. La masse volumique utilisée est de 3,65 cm³.g⁻¹.

Equation 26: Calcul du volume poreux.

$$\text{Volume poreux (cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}) = \frac{1 - \text{fraction de volume de solide}}{\text{fraction de volume de solide} * \text{masse volumique}}$$

Ces équations ont également été appliquées sur d'autres bâtonnets ayant été décrits dans le Chapitre 3 (Tableau 32) pour avoir une série de point avec des rapports d'anisotropie différents. Cela facilite la comparaison de nos données expérimentales avec les valeurs calculées par l'équation de A. P. Philipse⁵.

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4	Echantillon 5	Echantillon 6
Synthèse dans autoclave de 500 mL	oui	oui	non	non	non	non
Conditions réactionnelles	180 °C - 24h 1,5 M	180 °C - 24h 1,5 M	200 °C - 12 h 1,5 M	200 °C - 12 h 0,75 M	200 °C - 12 h 0,075 M	200 °C - 12 h 0,15 M
Largeur (nm)	7	9	10	13	17	15
Longueur (nm)	87	109	145	177	99	96
L/D	13.4	12.2	14.3	13.8	5.7	6.4
S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	178	167	156	147	123	126
V _p (cm ³ .g ⁻¹)	0.52	0.68	0.8	0.5	0.67	0.71
D _p (nm)	11.2	14	24.8	13.2	20.3	22.3
S _{calculée} (m ² .g ⁻¹)	172	126	110	88	67	77

Tableau 32: Comparaison des surfaces spécifiques calculées à partir de l'Equation 24 et des surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote sur l'alumine (calcination 540 °C–4 h). Les conditions expérimentales d'obtention de bâtonnets de rapport d'anisotropie différent ainsi que les résultats des mesures de particules de boehmite sur les clichés de microscopie sont précisées dans le tableau.

La Figure 112 montre une corrélation entre les surfaces calculées et mesurées présentées dans le Tableau 32 ($R^2 = 0,9$). Les surfaces spécifiques calculées en utilisant les dimensions des bâtonnets de boehmite mesurées par microscopie, sont inférieures aux surfaces spécifiques déduites de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur alumine gamma (Tableau 32 et Figure 112). Tous les points obtenus sont donc sous la droite de parité (Figure 112). De plus, plus les particules synthétisées sont grosses, plus les points obtenus s'éloignent de cette droite de parité. Cette observation peut s'expliquer de plusieurs manières. Tout d'abord, les dimensions des particules ont été mesurées sur de la boehmite et non sur l'alumine gamma, or le coefficient de rétraction pendant la calcination est de 30 % selon la direction [010] (largeur des bâtonnets). Ensuite, des particules plus grosses peuvent être moins élastiques et donc se déformer lors de la calcination. Des fractures pouvant contribuer à la surface spécifique peuvent alors être formées¹⁰³. Le mécanisme de formation des bâtonnets est une agrégation orientée non parfaite de particules primaires, ce qui peut entraîner l'obtention d'une surface spécifique plus importante que la surface spécifique théorique. Enfin la surface latérale des parallélépipèdes à base carrée est plus élevée que celle des cylindres de 27 %. La différence entre surface calculée et surface mesurée provient donc probablement de toutes les hypothèses de calcul.

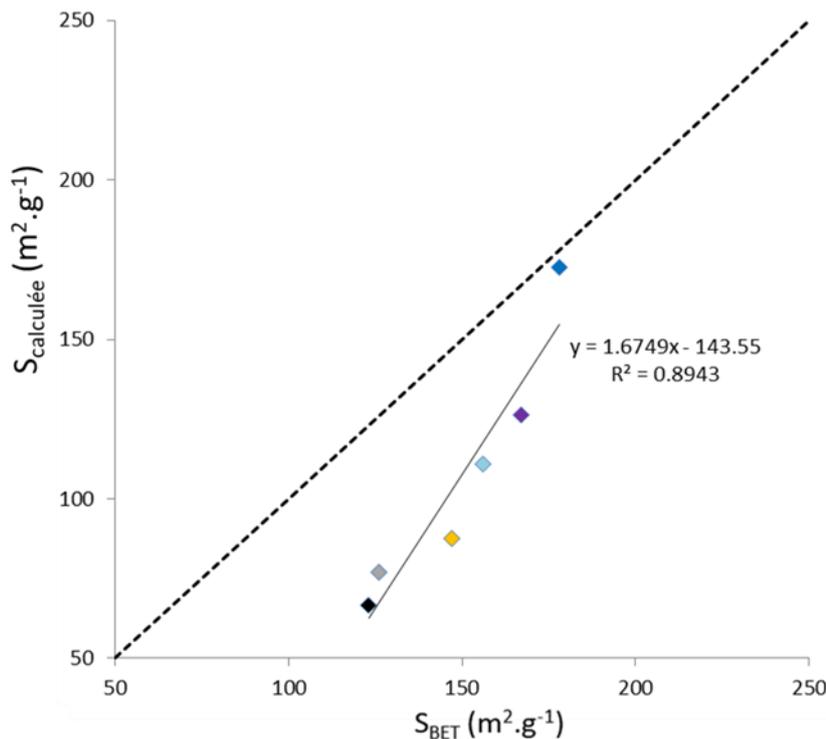


Figure 112: Surface spécifique calculée ($S_{calculée}$) en fonction de la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote (S_{BET}) pour les échantillon 1 à 6 (losanges respectivement bleu, violet, bleu clair, jaune, noir et gris). La droite de parité ($f(x) = y$) est indiquée en pointillés.

Les propriétés texturales de chacun des six types de bâtonnets décrits dans le Tableau 32 ont été comparées au modèle développé par A. P. Philipse⁵. Dans la publication, l'auteur démontre que lorsque le rapport d'anisotropie des objets est supérieur à une valeur d'environ 15 ($\ln(L/D) = 2,7$), un empilement aléatoire avec un nombre de points de contact entre particules de 5,4 est observé (Figure 113). De plus, en dessous d'un rapport d'anisotropie de 3 ($\ln(L/D) = 1,1$) l'empilement des particules tend à devenir dense⁵. Plus l'empilement est dense, plus le nombre de points de contact entre particules est élevé. Il est de 6 par exemple pour des sphères⁵.

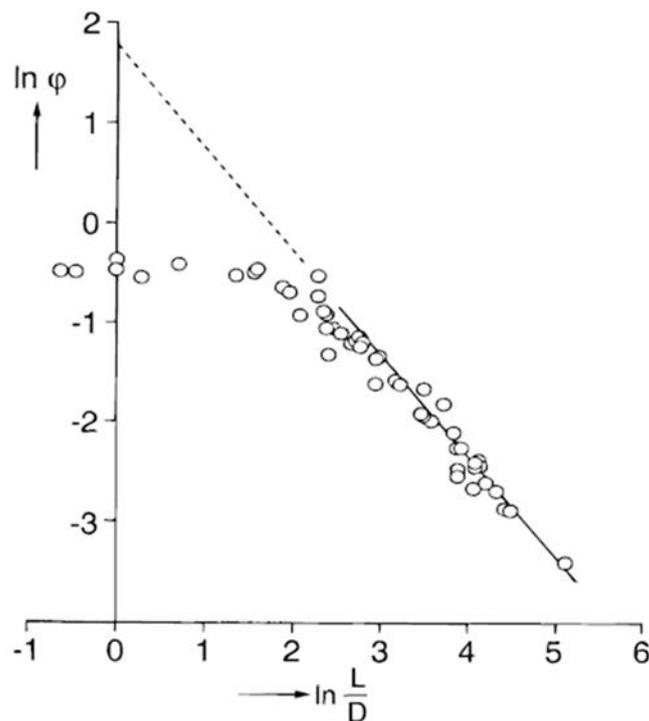


Figure 113: Evolution de la fraction de volume de solide (ϕ) en fonction du rapport d'anisotropie⁵. La droite représente un nombre de points de contact entre particules de 5,4.

Nous avons positionné nos échantillons au regard des résultats de l'étude (Figure 114). Les échantillons que nous avons synthétisés se situent tous entre un rapport d'anisotropie de 3 et de 15. Cela signifie que la fraction de vide et donc le volume poreux dépend fortement de l'agencement des particules et du nombre de points de contact entre elles. Pour les rapports d'anisotropie supérieurs à 10, un nombre de points de contact proche de 5,4 est obtenu. Ce résultat tant à montrer que les particules seraient orientées de manière aléatoire dans les échantillons.

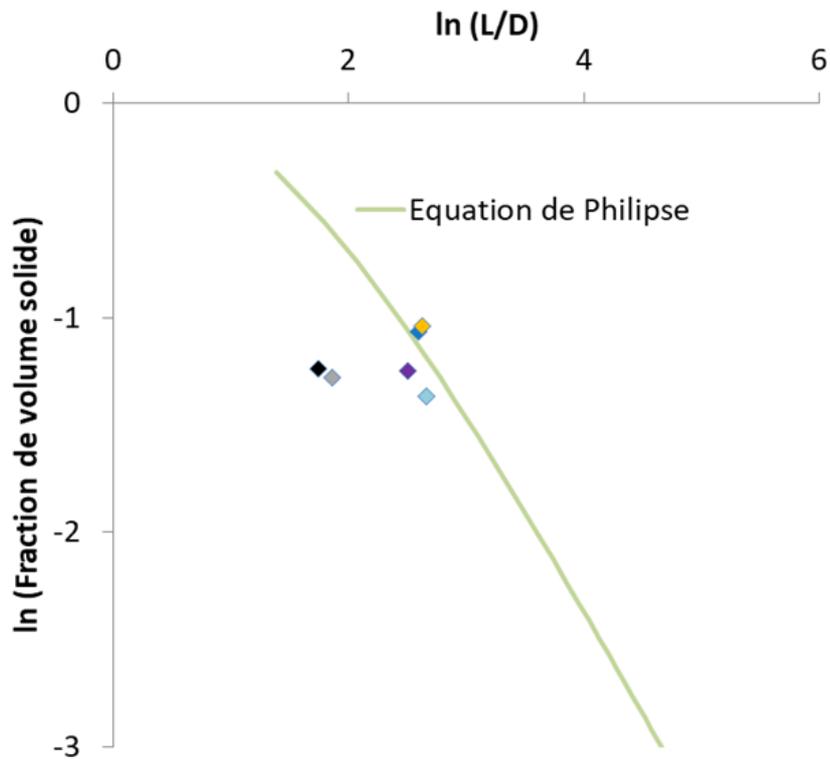


Figure 114: Positionnement des données texturales expérimentales pour les échantillons 1 à 6 (losanges respectivement bleu, violet, bleu clair, jaune, noir et gris) avec l'équation de Philippe⁵.

Des clichés de microscopie (MEB) ont été réalisés après calcination à 540 °C pendant 4 h sur une poudre compacte de bâtonnets de boehmite synthétisée dans les mêmes conditions que les échantillons 1 et 2 et fracturée avant broyage. Les clichés montrent clairement l'obtention de bâtonnets empilés de manière très orientée et présentant un nombre de points de contact supérieur à 5,4 (Figure 115). Il apparaît donc que la porosité de ces échantillons peut être améliorée en générant un empilement plus aléatoire.

Séchage 100 °C
6 lavages H₂O

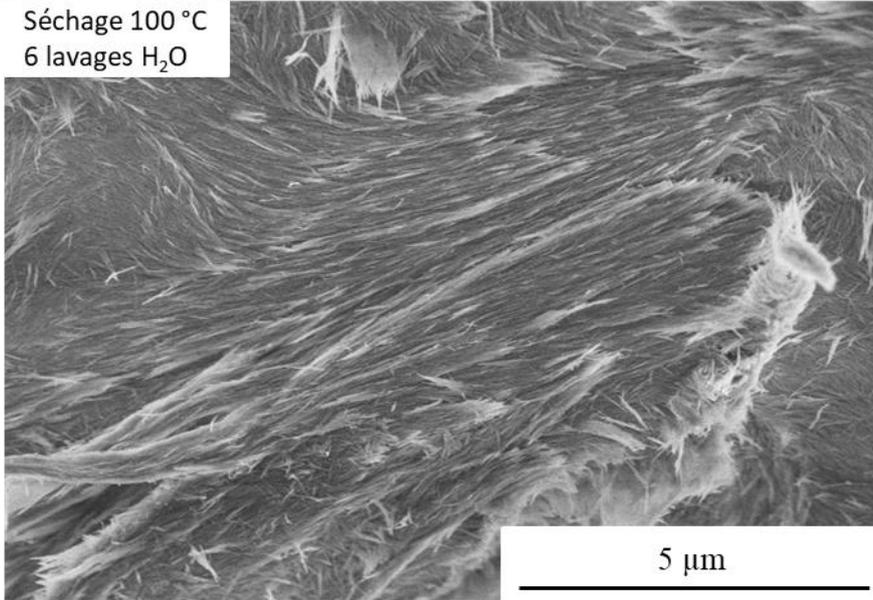


Figure 115: Cliché de MEB d'une poudre compacte synthétisée à 180 °C pendant 24 h en utilisant $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaOH . Le rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ est de 2,63.

3 Effet du traitement post synthèse sur les propriétés texturales de l'alumine.

Afin de générer un empilement des particules plus désorganisé, nous avons fait varier (Figure 107) le nombre de lavages effectués sur le gel de boehmite et la température de séchage. Ces paramètres ont été variés sur un même lot de synthèse pour s'affranchir d'éventuels problèmes de reproductibilité de la synthèse.

3.1 Effet du nombre de lavages

Un nombre différent de lavages (1 – 3 – 5 lavages à l'eau distillée) a été effectué après une synthèse de bâtonnets à partir de nitrate d'aluminium, afin de vérifier si l'étape de centrifugation ne favorise pas un alignement des bâtonnets dans le culot. Le premier lavage correspond à la séparation du précipité et du surnageant.

Jusqu'à présent le nombre de lavage était dicté par la conductivité qui devait être inférieure à $0,03 \text{ S.m}^{-1}$ (entre 5 et 6 lavages quel que soit le contre-ion utilisé durant la synthèse).

L'analyse par physisorption d'azote sur l'alumine lavée une seule fois présente une surface spécifique très faible (Figure 116). Cette valeur est certainement due à la force ionique très élevée du milieu réactionnel. En effet, 336,1 g de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (0,90 mol) et 95 g (2,375 mol) de soude sont engagés lors de la réaction (600 g d'eau distillée). A la fin on obtient donc pour un rendement de 50 % 0,45 mol de boehmite pour 2,375 mol de NaNO_3 . La solubilité de ce sel à 25 °C étant de 921 g.L^{-1} , le sel est réparti dans le surnageant et en surface les particules. La présence d'autant de contre-ions induit un écrantage des charges et facilite un assemblage cohésif des particules¹⁰⁴ même si elles sont fortement chargées positivement (pH_f de synthèse < 3), ce qui entraîne une perte de volume poreux importante (Figure 117). De plus, durant le séchage, le sel non poreux cristallise, ce qui engendre une baisse de surface spécifique.

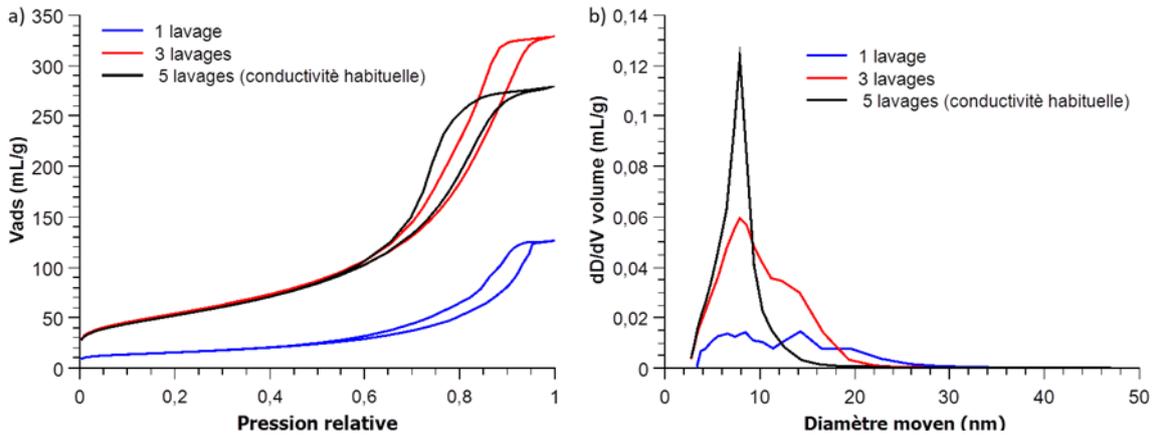


Figure 116: Effet du nombre de lavage sur les propriétés texturales de l'alumine gamma : (a) isotherme d'adsorption/désorption d'azote et (b) distribution de tailles de pores.

Après 3 et 5 lavages, les surfaces spécifiques sont respectivement de $195 \pm 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $188 \pm 9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, la majeure partie du sel a été éliminée. Les résultats de l'analyse par physisorption d'azote sont détaillés dans le Tableau 33.

Tableau 33: Propriétés texturales des alumines lavées 3 ou 5 fois.

Nombre de lavages	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
3	195	0,51	10
5	188	0,43	8

Les propriétés texturales mesurées les plus élevées sont obtenues après trois lavages. Le nombre de lavages, s'il est important, peut donc lui aussi contribuer à la formation d'un assemblage cohésif de particules.

Lors des premiers lavages, la force ionique diminue fortement (élimination du sel) et la surface des bâtonnets est toujours protonée. Les particules vont donc se repousser fortement et s'agencer de manière désordonnée (Figure 117). Au-delà de trois lavages, après élimination des sels, la charge de surface des particules diminue car le pH de la solution augmente. En effet, les charges de surface sont dues aux groupes hydroxyles de surface, qui sont majoritairement chargés positivement en milieu acide et négativement en milieu basique. Ainsi au cours des lavages, le pH de la suspension augmente et contribue à un déplacement des équilibres de charge vers le PIE, en accord avec les mesures de conductivité. Les charges répulsives entre bâtonnets diminuent donc au cours des lavages et les particules vont de plus en plus s'aligner (Figure 117). Cela explique pourquoi au cours des lavages une augmentation des propriétés

texturales est observée dans un premier temps, puis dans un second temps une diminution de ces propriétés est mesurée. Il serait intéressant de faire des mesures de pH sur le surnageant afin de valider le comportement de la surface après trois lavages.

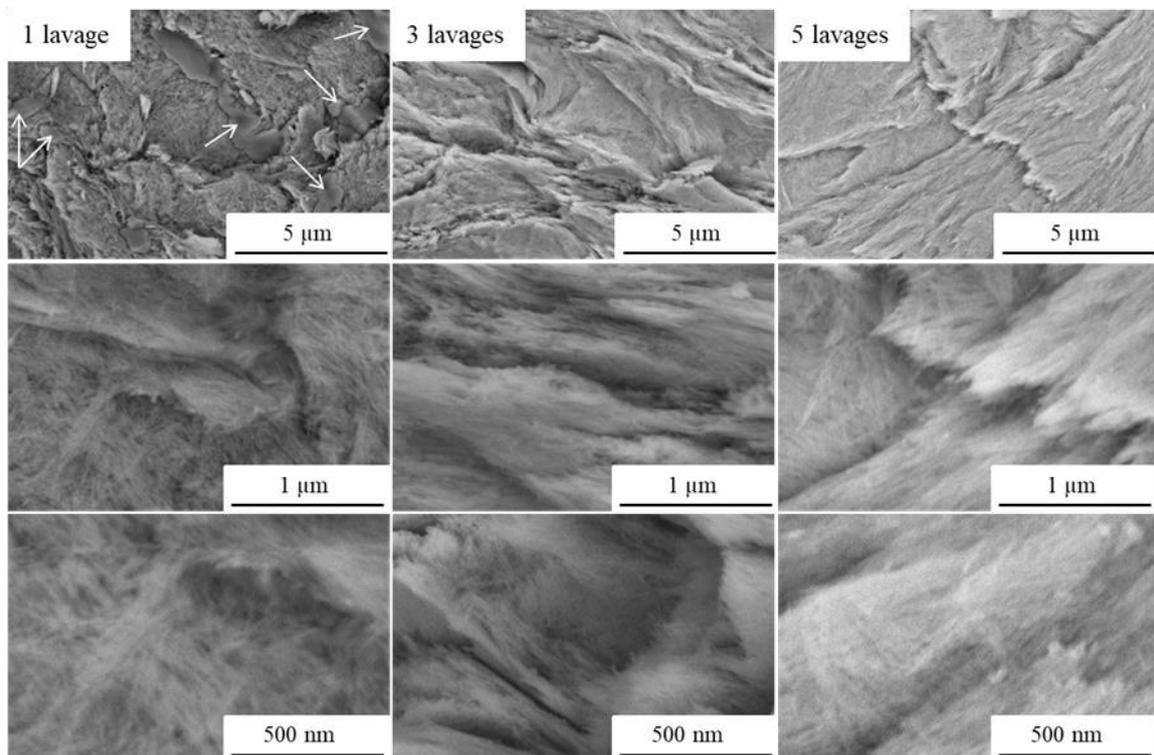


Figure 117: Clichés de MEB réalisés sur les échantillons ayant été lavés 1, 3 et 5 fois. Les flèches indiquent la présence de sel (NaNO_3).

L'élimination du sel résiduel est prioritaire par rapport l'obtention d'un volume poreux élevé. Nous avons donc choisi de conserver le critère utilisé jusqu'à présent pour les lavages, à savoir atteindre une conductivité inférieure à $0,03 \text{ S.m}^{-1}$.

3.2 Conditions de séchage

La température de séchage d'une boehmite obtenue par précipitation d'un sel d'aluminium avec une base peut elle aussi avoir une influence sur les propriétés texturales¹⁰⁵. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à l'effet de ce paramètre sur les propriétés texturales des bâtonnets et des plaquettes que nous avons synthétisés à partir de chlorure d'aluminium et de soude. Quatre séchages différents ont été testés : la lyophilisation (congélation suivie d'une sublimation) et le placement pendant une nuit du gel obtenu en fin de

synthèse dans des étuves préchauffées à 50 °C, 100 °C et 150 °C. Les résultats de l'analyse par physisorption d'azote réalisée sur les échantillons très anisotropes calcinés sont présentés sur la Figure 118.

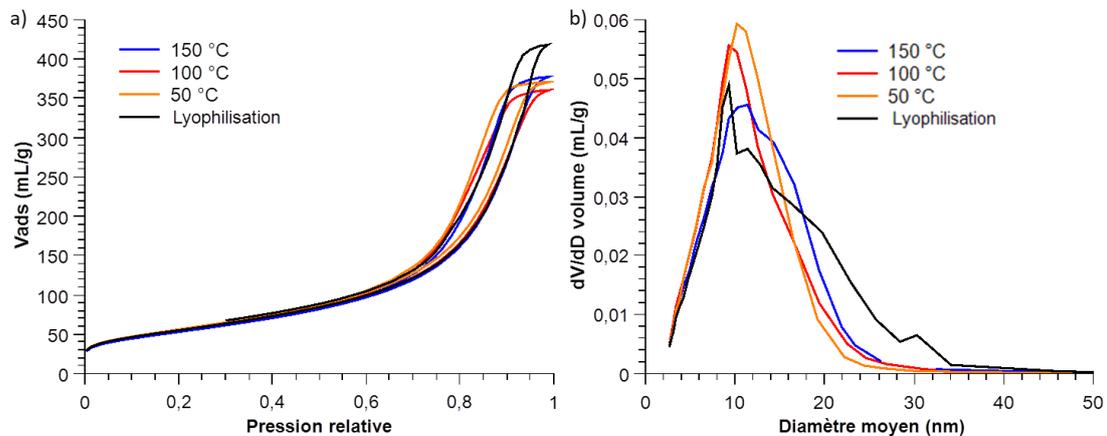


Figure 118: Résultats des analyses de physisorption d'azote réalisées sur l'alumine gamma de morphologie très anisotrope obtenue par voie hydrothermale en mélangeant AlCl_3 et NaOH (calcination 540 °C - 4 h): (a) isotherme d'adsorption/désorption d'azote et (b) distribution de tailles de pores.

Les propriétés texturales des alumines très anisotropes obtenues après des séchages en étuve à différentes températures (50 °C, 100 °C et 150 °C) sont similaires (Figure 118). La surface spécifique est de $196 \pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, le volume poreux de $0,57 \pm 0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et le diamètre de pore de $12 \pm 1 \text{ nm}$. Il n'y a donc pas d'effet de la température de séchage dans une étuve, sur les propriétés texturales de ces alumines. Le séchage par lyophilisation permet quant à lui une augmentation forte du volume poreux, $V_p = 0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ contre $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un séchage en étuve, ainsi qu'une légère augmentation du D_p (15 nm). La surface spécifique reste stable, $198 \pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Des clichés de microscopie ont été réalisés sur les boehmites séchées à 100 °C et lyophilisées afin de voir s'il est possible de relier les propriétés texturales mesurées en analyse par adsorption d'azote à l'état d'agencement des particules. Il apparaît clairement sur la Figure 119 que la lyophilisation permet l'obtention d'un état d'agencement beaucoup plus désordonné que le séchage à 100 °C dans une étuve. La taille des « fagots » de bâtonnets observés après séchage à 100 °C est compliquée à mesurer car tous les bâtonnets sont alignés dans la même direction. Après lyophilisation, la taille des fagots est de $19 \pm 11 \text{ nm}$, ce qui correspond à l'obtention d'objets isolés ou de « fagots » contenant deux à trois bâtonnets. Ce résultat

explique la forte différence de volume poreux mesurée par physisorption d'azote entre les deux types de séchage et tend à montrer que l'agencement dans le gel obtenu après traitement hydrothermal est aléatoire. En effet, le séchage par lyophilisation est plus « doux » que celui à l'étuve. Il doit donc permettre de « figer » l'état d'agrégation du gel obtenu à la fin de la synthèse par congélation (25 °C pendant 1 nuit). La glace est ensuite sublimée, par dessiccation primaire à -60 °C pendant 20 h et dessiccation secondaire à -5 °C pendant 2 h, ce qui semble permettre de limiter l'effondrement de la structure par effet capillaire lors du séchage. Au contraire, lors du séchage à l'étuve, les particules sont susceptibles de se rassembler par des effets de pression capillaire lors de l'élimination de la couche d'hydratation. L'agencement des particules, ainsi que le volume et le diamètre de pores mesurés par adsorption d'azote peuvent donc être modifiés durant cette étape.

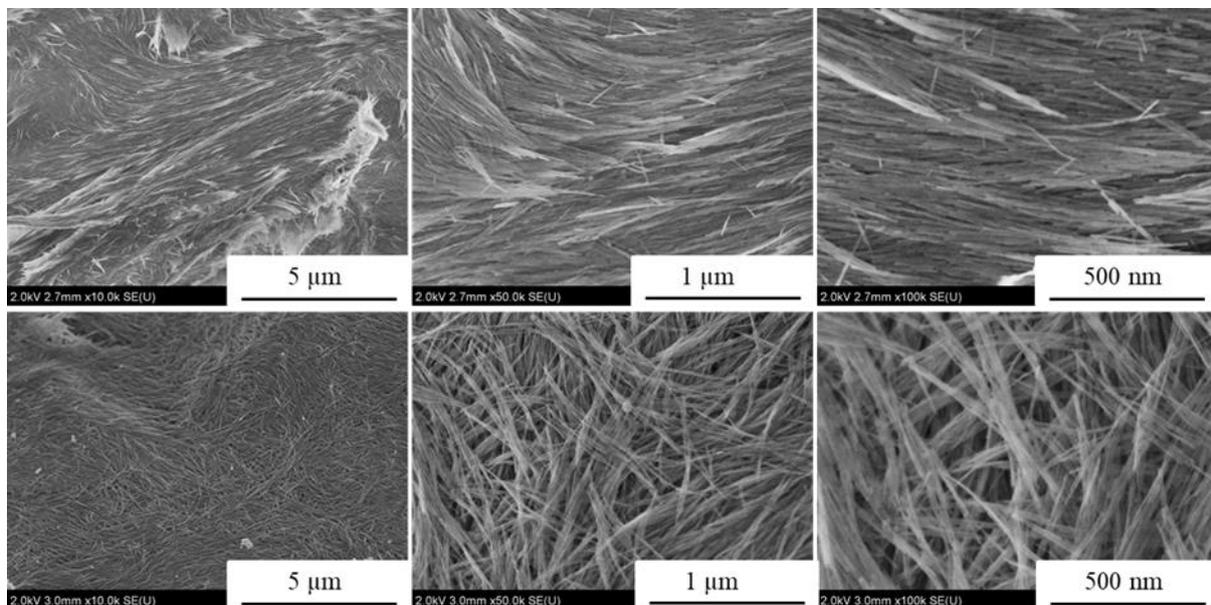


Figure 119: Clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur la boehmite séchée à 100 °C dans une étuve (en haut) et la boehmite lyophilisée (en bas).

Cette étude a également été menée sur les bâtonnets issus de la synthèse impliquant le nitrate d'aluminium. Les résultats obtenus suivent la même tendance. Il n'y a pas d'effet de la température de séchage sur les propriétés texturales s'il est réalisé dans une étuve. Le séchage par lyophilisation est à nouveau celui menant au volume poreux le plus important (Tableau 34). L'utilisation du nitrate d'aluminium conduit globalement à des volumes poreux et diamètres de pores moins importants que les chlorures d'aluminium (Tableau 34) ($0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ pour les volumes poreux). Ainsi, la présence d'ions nitrate et/ou un rapport

d'anisotropie plus élevé, respectivement 20 et 13 pour les objets synthétisés à partir de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ et de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, semblent conduire à un état d'agrégation plus ordonnée.

Tableau 34: Résultats des analyses par physisorption d'azote sur chacun des échantillons calcinés à 540 °C pendant 4h en fonction des conditions réactionnelles et de séchage.

Conditions Réactionnelles	Conditions de séchage	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 180 °C – 24 h	50 °C	202	0,57	12
	100 °C	194	0,56	12
	150 °C	191	0,58	13
	lyophilisation	198	0,65	15
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 180 °C – 24 h	50 °C	184	0,48	10
	150 °C	178	0,48	10
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 180 °C – 12 h	50 °C	189	0,46	9
	100 °C	203	0,46	10
	150 °C	192	0,46	9
	lyophilisation	206	0,52	8

Enfin, l'effet de la température de séchage en étuve a également été regardé dans le cadre de la synthèse des plaquettes à partir de nitrate d'aluminium. Il apparaît à nouveau que le séchage en étuve à différentes températures n'influe pas sur les propriétés texturales mesurées (Tableau 35). La lyophilisation n'a pas été faite sur cet échantillon.

Tableau 35: Résultats de l'analyse par physisorption d'azote réalisée sur des poudres de plaquettes après un séchage à 50 °C et 150 °C.

Conditions de séchage	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	V_p ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	D_p (nm)
50 °C	161	0,49	12
150 °C	157	0,48	12

La mise en forme des poudres de boehmite nécessitant une étape de réhydratation des particules en suspension, les échantillons utilisés seront séchés à 100 °C. Nous étudierons aussi la capacité des étapes de peptisation pour désagglomérer des poudres de bâtonnets de boehmite.

3.3 Conclusion

L'effet de deux paramètres opératoires sur les propriétés texturales et l'agencement des bâtonnets et des plaquettes a été étudié. La température de séchage, lorsque le séchage est réalisé dans une étuve, n'a pas d'influence sur les propriétés texturales des bâtonnets et des plaquettes. Le séchage par lyophilisation permet l'obtention de propriétés texturales plus élevées que le séchage en étuve pour les bâtonnets, les volumes poreux étant respectivement de $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ et $0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ce séchage par lyophilisation permet de maintenir un agencement aléatoire des particules. Le nombre de lavage a quant à lui un effet important sur les propriétés texturales. Après la séparation du gel et du surnageant, les propriétés texturales sont faibles et les particules alignées. Pour un nombre de lavages compris entre 1 et 3, les propriétés texturales des particules augmentent et l'agencement des particules est de plus en plus désordonné. Au-delà de trois lavages les propriétés texturales diminuent car les bâtonnets s'alignent à nouveau, suite à une diminution des charges de surface quand le pH de la suspension se rapproche du PIE.