

## Préparation des alumines

### 1.1 Evolution en conditions hydrothermales de nanoparticules préexistantes de boehmite en milieu acide sulfurique

Cette synthèse est basée sur la publication de Xia, Y.*et al.*<sup>43</sup>. Dans un flacon en verre borosilicate de 200 mL, 18 g de boehmite ( $180 \text{ g.L}^{-1} - [\text{Al}] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont dissous dans 100 g d'eau distillée. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 45 min (Figure 37) puis de l'acide sulfurique (95% massique) est ajouté ( $[\text{S}]/[\text{Al}] = 0,03$ ). Le produit obtenu est placé sous agitation pendant 10 min. Après agitation, le  $\text{pH}_i$  est mesuré et 10 g de la suspension ou du gel obtenu sont introduits dans un réacteur en téflon de 30 mL (les quantités préparées permettent de faire en parallèle plusieurs autoclavages avec la même solution initiale). Le réacteur est placé dans un corps en acier inoxydable (autoclave) puis l'ensemble est introduit dans un four chaud. Le traitement hydrothermal de référence<sup>43</sup> est de 24 h à 200 °C. Le refroidissement jusqu'à température ambiante n'est pas contrôlé. Il est réalisé par convection. Le pH du gel blanc obtenu est mesuré ( $\text{pH}_f$ ). Ce gel est ensuite séparé du surnageant, lavé trois fois à l'eau distillée par remise en suspension avec une spatule suivie d'une centrifugation, et séché à 60 °C sous vide pendant une journée. Le solide récupéré est très compact, il est nécessaire de le broyer avec un mortier et un pilon pour obtenir une poudre. Pour obtenir l'alumine gamma, le précipité est calciné à 540 °C pendant 4 h.

*Remarque : La durée du traitement hydrothermal est définie à partir de l'introduction des autoclaves dans le four. Il est cependant fort probable que le milieu réactionnel mette au moins une heure à atteindre la température de consigne.*

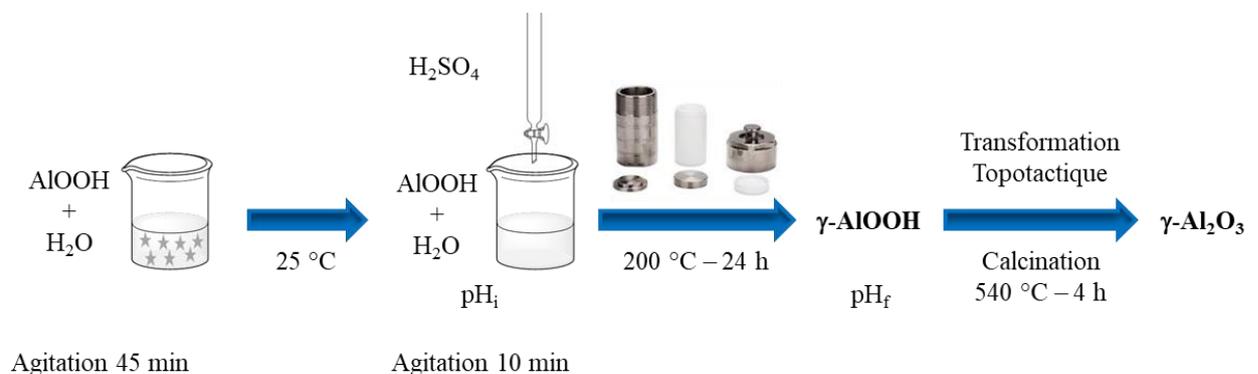


Figure 37: schéma simplifié du protocole expérimental.

Certains essais ont été réalisés à pH initial ( $\text{pH}_i$ ) contrôlé dans la gamme de pH 2-3. Dans ce cas, la quantité de boehmite est telle qu'elle corresponde à une concentration en aluminium de 1,5 M. Le  $\text{pH}_i$  est mesuré après 48 à 72 h et est ajusté à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique. La solution est placée dans un autoclave préalablement porté à 200 °C et chauffée pendant 12 h. La fin du protocole est strictement la même que précédemment.

## 1.2 Synthèse hydrothermale par précipitation de sel d'aluminium à pH acide

Cette synthèse est basée sur la publication de Deng, Y. *et al.*<sup>9</sup>. Elle consiste à précipiter un sel d'aluminium (18,107 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 50 g d'eau distillée) dans un mélange de base (4 g de soude et 50 g d'eau distillée et 6,8 mL d'ammoniaque à 28 % massique ( $[\text{NaOH}]/[\text{NH}_3] = 1$  et  $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 2,67$ )). L'ajout de base est réalisé goutte à goutte, sous agitation magnétique et à température ambiante. Il est sous stœchiométrique par rapport à la neutralisation de l'aluminium de sorte que le pH reste acide. Un précipité blanc évoluant sous la forme d'un gel blanc est obtenu. Le pH du gel est mesuré ( $\text{pH}_i$ ) et 10 g du gel obtenu sont placés dans un autoclave chemisé en téflon de 30 mL (les quantités préparées permettent de faire en parallèle plusieurs autoclavages avec la même solution initiale). Le solide est récupéré et lavé comme décrit précédemment (Figure 38).



Figure 38: Protocole de synthèse hydrothermale par précipitation de sel d'aluminium à pH acide

Les  $\text{pH}_i$  et  $\text{pH}_f$  sont mesurés avec un pH-mètre sur des gels. Or de par la nature de la sonde de pH, la mesure est moins précise dans un gel que dans une solution. C'est pourquoi, pour les mêmes conditions opératoires des pH légèrement différents sont obtenus.

Il a été vérifié dans le cadre de cette synthèse que l'ordre d'ajout des réactifs ainsi que la vitesse d'ajout n'affectaient pas la morphologie finale observée par microscopie (Figure 39).

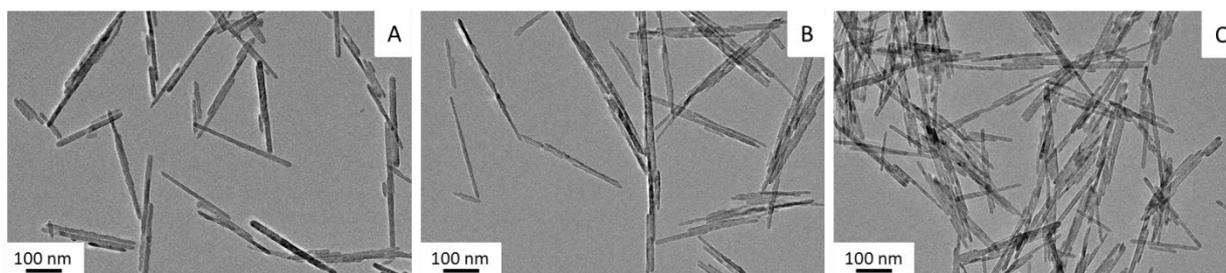


Figure 39: Clichés de microscopie électronique en transmission de bâtonnets obtenus en ajoutant goutte à goutte (a) ou rapidement (b) la solution basique dans la solution de sel d'aluminium. Les bâtonnets de droite (c) ont été obtenus en ajoutant le sel d'aluminium dans la solution basique.

### 1.3 Extrapolation à la synthèse intensive

Afin de produire plus de boehmite en perspective de l'étude de mise en forme, une extrapolation a été réalisée. Les autoclaves de 30 mL ont été remplacés par deux autoclaves de 700 mL en acier inoxydable (316 L) possédant une chemise en téflon d'une contenance de 500 mL et un disque de rupture en Hastelloy ayant une pression nominale de rupture entre 155 et 190 bar à 20 °C (coefficient d'affaissement de 0,87 à 200 °C (130 bar – 165 bar)). Un phénomène de corrosion du disque de rupture avec dans certains cas éclatement du disque de rupture a été observé. Un matériau plus résistant tel que le titane ou l'or serait plus adapté.

Les quantités de sel d'aluminium et de base définies par le rapport  $[OH]/[Al] = 2,63$ , et le protocole suivi sont similaires à ce qui est exposé dans la partie 1.2. Une solution d'hydroxyde de sodium est préparée en dissolvant 95 g de soude dans 300 g d'eau déminéralisée (solution B). Une solution de chlorure d'aluminium est réalisée en dissolvant 218 g d' $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  dans 300 g d'eau déminéralisée (solution A). Lorsque les deux solutions sont homogènes, ajouter à l'aide d'une pompe péristaltique la solution B en conservant l'agitation. Le débit est de  $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ . Une fois l'ajout terminé, un gel blanc est obtenu dont le pH est mesuré (pHi). Le gel est ensuite transféré dans l'autoclave puis placé dans une étuve chaude. Le traitement hydrothermal est de 12 h à 180 °C. Le refroidissement jusqu'à température ambiante n'est pas contrôlé. Le pH du gel blanc est mesuré (pH final). Ce gel est ensuite séparé du surnageant, lavé avec de l'eau déminéralisée par remise en suspension et centrifugation jusqu'à atteindre une conductivité du surnageant inférieure ou égale à  $0,03 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  et séché à 100 °C à l'étuve pendant une nuit.

## 1.4 Reproductibilité de la synthèse de plaquettes

La synthèse décrite ci-dessus permet à la fois de synthétiser des bâtonnets et des plaquettes, en fonction de la valeur du rapport  $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ . Ce volet sera développé dans le chapitre consacré à la synthèse des matériaux. La reproductibilité de la synthèse extrapolée de plaquettes a été vérifiée par physisorption d'azote sur les deux échantillons réalisés après une calcination à 540 °C pendant 4 h (Figure 40). Les propriétés texturales mesurées sur alumine gamma sont reportées dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet.**

Tableau 8: Propriétés texturales des aluminés plaquettaires synthétisés.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
Synthèse 1	$150 \pm 7$	$0,46 \pm 0,01$	$12,6 \pm 0,2$
Synthèse 2	$151 \pm 7$	$0,52 \pm 0,01$	$12,6 \pm 0,2$
Synthèses 1+2	$148 \pm 7$	$0,48 \pm 0,01$	$13,3 \pm 0,2$

Au vu des résultats des analyses par physisorption d'azote, la synthèse est reproductible (Figure 40). Une légère différence de volume poreux, pouvant provenir de la manière dont les particules s'empilent durant l'étape de séchage et non nécessairement d'une différence de taille ou de morphologie, est obtenue. Ainsi les poudres de boehmite des deux synthèses ont pu être mélangées pour obtenir un seul lot de 149 g. Les propriétés texturales du lot ont été mesurées, la surface spécifique est de  $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , le volume poreux de  $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et le diamètre de pore de 13,3 nm.

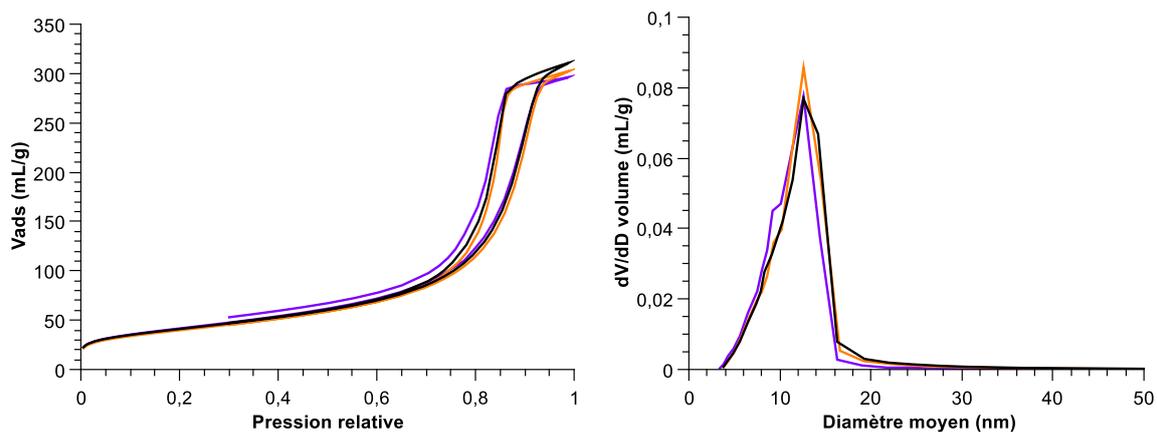


Figure 40: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur les deux synthèses de plaquettes (synthèse 1 : orange et synthèse 2 : violet) ainsi que sur le lot composé de ces deux synthèses (noir). Le rapport  $[OH]/[Al]$  est de 3,12 et la concentration en aluminium de 1,5 M.

La reproductibilité de la synthèse de bâtonnets est évoquée dans le corps du manuscrit.

## 2 Ajustement de la texture des alumines

### 2.1 Perte au feu

La Perte Au Feu (PAF) correspond à la masse d'eau évaporée lors de l'activation de la boehmite dans un four à moufle à 1000 °C pendant 4 h avec un plateau à 250 °C en fin de programme pour éviter la reprise en eau de l'échantillon. L'eau évaporée durant ce processus peut être due à de la physisorption et/ou de la deshydroxylation. La masse obtenue après ce traitement est appelée « masse sèche » et celle introduite dans le four « masse humide ».

*Equation 7: Calcul de la perte au feu*

$$PAF (\%) = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{humide}}} * 100$$

La PAF des plaquettes et des bâtonnets utilisés pour les essais est de respectivement 20 % et 21 %. La PAF de la Pural® SB est de 26 %.

### 2.2 Mélange des poudres par Ultra-turrax

#### 2.2.1 Description de l'outil

L'Ultra-turrax T25 basique (Ultra-turrax) est un outil très cisailant (rotor stator) permettant de remettre facilement une poudre en suspension dans un liquide. L'avantage principal de cet outil est la quantité de matière nécessaire à la réalisation d'un essai (quelques grammes). Son principal désavantage est qu'il ne permet pas de réaliser l'étape de mise en forme, une poudre est donc obtenue après séchage. Ce point n'est pas critique car l'étape d'extrusion qui permet l'obtention d'extrudés, ne modifie pas les propriétés texturales de l'alumine<sup>63</sup>.

#### 2.2.2 Protocole

Une étude de peptisation et de neutralisation de la poudre (mélange de 3,0 g de boehmite sèche (masse humide =  $m_{\text{sèche}} / (1 - \text{PAF})$ ) et 30,0 g d'eau distillée) a été réalisée par des ajouts successifs d'acide ( $2,85 \cdot 10^{-3}$  mol) et de base ( $2,86 \cdot 10^{-3}$  mol). Après chaque ajout, la solution

est agitée par Ultra-turrax pendant 3 min à 11 000 tr.min<sup>-1</sup>. La suspension ou le gel blanc obtenu est ensuite placé(e) dans une étuve à 80 °C pendant une nuit puis calciné(e) à 540 °C pendant 4 h afin d'obtenir l'alumine gamma (Figure 41).

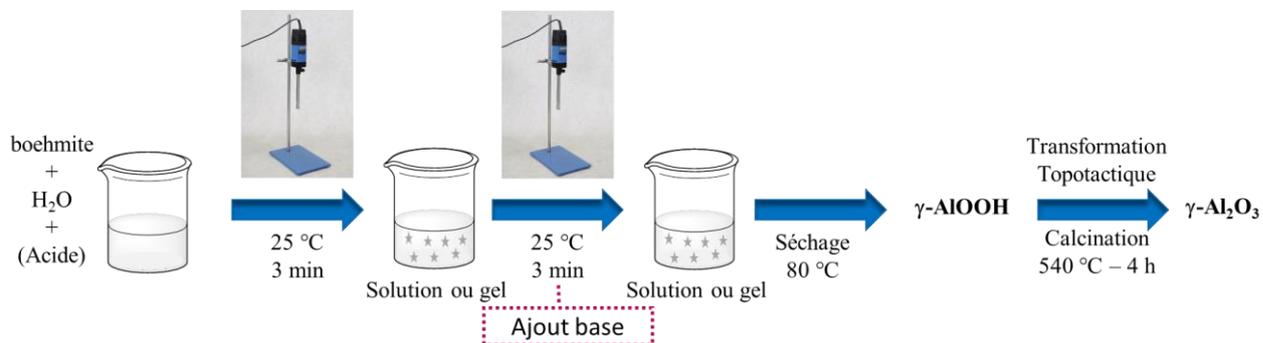


Figure 41: Protocole des essais Ultra-turrax

### 2.2.3 Robustesse du protocole

Les mêmes essais ont été réalisés à deux jours d'intervalle et analysés après calcination par physisorption d'azote. Ils sont reproductibles selon l'analyse quel que soit le type d'essai, eau ou eau et acide, ainsi que le type d'objet, plaquettes ou bâtonnets (Tableau 9).

Tableau 9: Propriétés texturales des échantillons. Reproductibilité des mesures.

	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$D_p$ (nm)
Plaquettes – eau (1)	146 ± 7	0,60 ± 0,1	20,6 ± 0,2
Plaquettes – eau (2)	145 ± 7	0,60 ± 0,1	20,5 ± 0,2
Plaquettes – eau + acide (1)	151 ± 8	0,48 ± 0,1	14,1 ± 0,2
Plaquettes – eau + acide (2)	149 ± 7	0,49 ± 0,1	14,2 ± 0,2
Bâtonnets courts – eau (1)	215 ± 11	0,50 ± 0,1	7,9 ± 0,2
Bâtonnets courts – eau (2)	221 ± 11	0,51 ± 0,1	8,0 ± 0,2

### 3 Mélange des poudres par Brabender

#### 3.1 Description de l'outil

Le malaxeur Brabender (Plastograh EC) est un outil constitué d'une cuve (Figure 42) de 80 cm<sup>3</sup>, équipé de deux bras à came. La rotation des bras permet d'assurer le mélange de poudres et de liquides dans le but de former une pâte homogène. Le malaxage se fait en batch. Afin d'obtenir un malaxage efficace, il est nécessaire d'utiliser 30 g à 40 g de poudre selon la DRT (densité de remplissage tassée) de celle-ci. Le couple obtenu durant le malaxage est mesuré grâce à un capteur dynamométrique.

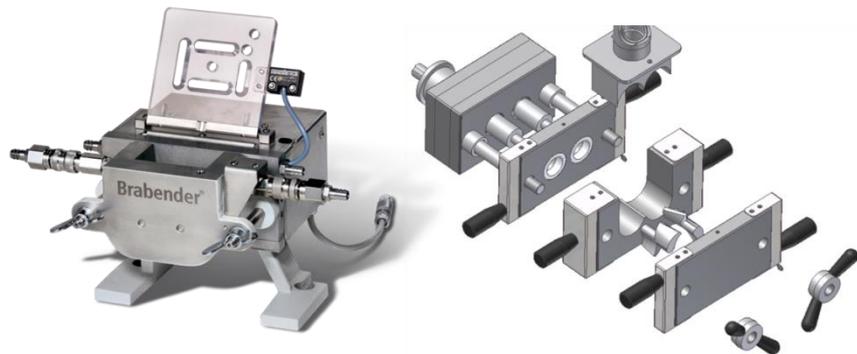


Figure 42: Photo (à gauche) et schéma des bras à came (à droite) d'un Brabender.

La pâte obtenue dans le Brabender est ensuite sortie manuellement de la cuve puis placée dans une extrudeuse à piston vertical (Figure 43). Cet outil force la pâte à passer au travers d'une filière de dimension calibrée, ici cylindrique de 2 mm de diamètre, grâce à la pression exercée par un piston sur celle-ci. En sortie de la filière, des joncs sont obtenus. Ces joncs sont ensuite séchés (80 °C – 1 nuit), cassés à la main, puis calcinés (540 °C – 4 h).

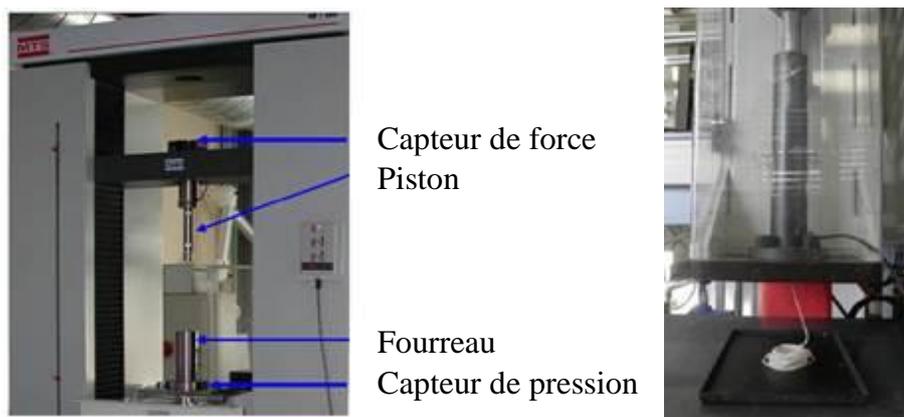


Figure 43: Extrudeuse MTS (à gauche) et ERMA (à droite).

### 3.2 Densité remplie tassée ou DRT

La DRT correspond à la masse de boehmite qui peut être introduite dans un volume donné. Pour la déterminer, une masse connue de poudre est ajoutée dans une éprouvette graduée et tassée au maximum grâce à un « Densi-Tap » (instrument permettant de tasser la poudre de manière automatique). Le volume occupé par la poudre est relevé sur l'éprouvette et la DRT est calculée (Equation 8).

*Equation 8: Calcul de la DRT.*

$$DRT = \frac{m_{\text{humide}}}{\text{Volume poudre tassée}}$$

La DRT des plaquettes et des bâtonnets pour les essais réalisés est respectivement de 1,03 g.cm<sup>3</sup> et 0,63 g.cm<sup>3</sup>. L'incertitude sur la mesure est de 0,008 g.cm<sup>3</sup>.

### 3.3 Taux de remplissage de la cuve du malaxeur

Le taux de remplissage (Tr) correspond au volume de poudre introduit par rapport au volume de la cuve du malaxeur (Equation 9).

*Equation 9: Calcul du taux de remplissage (Tr).*

$$Tr = \frac{V_{\text{poudre}}}{V_r}$$

$V_{\text{poudre}}$  correspond au volume occupé par la poudre de boehmite et  $V_r$  est le volume de la cuve du malaxeur, ici 80 cm<sup>3</sup>. Il est important de contrôler le taux de remplissage, car s'il est trop faible, le malaxage ne sera pas efficace et la pâte non homogène. S'il est trop élevé, il sera complexe voire impossible de faire rentrer toute la poudre dans le malaxeur, ainsi les proportions prédéfinies ne seront pas respectées. Dans le cadre des essais menés durant la thèse,

ce taux a été fixé à 0,5, ce qui correspond au taux de remplissage minimal permettant le malaxage.

### 3.4 Protocole

La poudre de boehmite est pesée dans un bécher en plastique puis introduite dans la cuve de malaxage. Les masses des produits (acide, base, boehmite et eau) sont calculées en utilisant le taux de remplissage de la cuve, la DRT et la PAF (exemple de quantité dans le Tableau 10). La calibration du malaxeur est ensuite réalisée, puis le malaxage débute. L'eau distillée ou le mélange eau et acide (peptisation) est ajouté en deux minutes. Après 30 min de malaxage, la solution basique est ajoutée en 1 min (neutralisation). L'appareil est arrêté après 15 min de malaxage basique. Si aucun ajout de base n'est réalisé pendant l'essai, le malaxage est arrêté après 30 min. La pâte est récupérée, compactée à la main et placée dans le fourreau de l'extrudeuse. Après extrusion, les joncs récupérés sont placés dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. Le produit sec est ensuite cassé à la main afin d'obtenir des extrudés de la longueur souhaitée. Ces extrudés sont calcinés dans un four à 540 °C pendant 4 h.

La PAF acide (PAF<sub>a</sub>), correspond à la masse d'eau (eau contenue dans les poudres humides, dans la solution acide et eau à ajouter pour obtenir une pâte) présente pendant le malaxage dit « acide » divisée par la masse totale (poudres, eau et acide contenus dans le malaxeur). Pour la PAF basique (PAF<sub>b</sub>), le principe est le même : masse d'eau contenue dans la poudre, dans l'acide et dans la base ainsi que l'eau ajoutée durant les deux malaxages pour obtenir une pâte, divisée par la masse totale (poudre, eau, acide et base contenues dans le malaxeur).

*Remarque : Les valeurs de PAF acide et basique sont définies expérimentalement sur la base de l'observation visuelle de la boehmite.*

Tableau 10: Condition de réalisation d'un essai de malaxage comportant une étape de peptisation et une étape de neutralisation. Le taux de remplissage est de 0,5.

	PAF (%)	DRT	msèche (g)	mhumide (g)	HNO <sub>3</sub> (10 <sup>-3</sup> mol)	PAF <sub>a</sub> (%)	NH <sub>3</sub> (10 <sup>-3</sup> mol)	PAF <sub>b</sub> (%)
Bâtonnets Acide + base	21	0,63	19,91	25,2	2,85	59	2,86	62,2

## 4 Méthodes de caractérisation des matériaux

### 4.1 Caractérisations morphologiques

#### 4.1.1 Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)

##### 4.1.1.1 Principe

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir une projection bidimensionnelle des objets synthétisés avec une résolution de l'ordre du nanomètre à l'angström selon l'appareil utilisé. Il est nécessaire de placer un échantillon suffisamment mince sous le faisceau d'électrons pour que les électrons puissent le traverser. Les électrons générés par le canon à électrons sont focalisés sur l'échantillon par des lentilles magnétiques ou électrostatiques.

L'image obtenue (Figure 44) permet d'accéder aux dimensions des objets dans les directions du plan de projection. Il est possible dans certaines conditions d'observation en haute résolution, d'observer sur les particules cristallisées correctement orientées, des franges de diffraction (Figure 44). Les distances interréticulaires mesurées sur les clichés, ainsi que la connaissance de la structure cristallographique, peut conduire à l'identification des faces exposées (il peut être nécessaire de faire aussi de la diffraction électronique sur une aire sélectionnée pour accéder à cette information ; décrit plus loin).

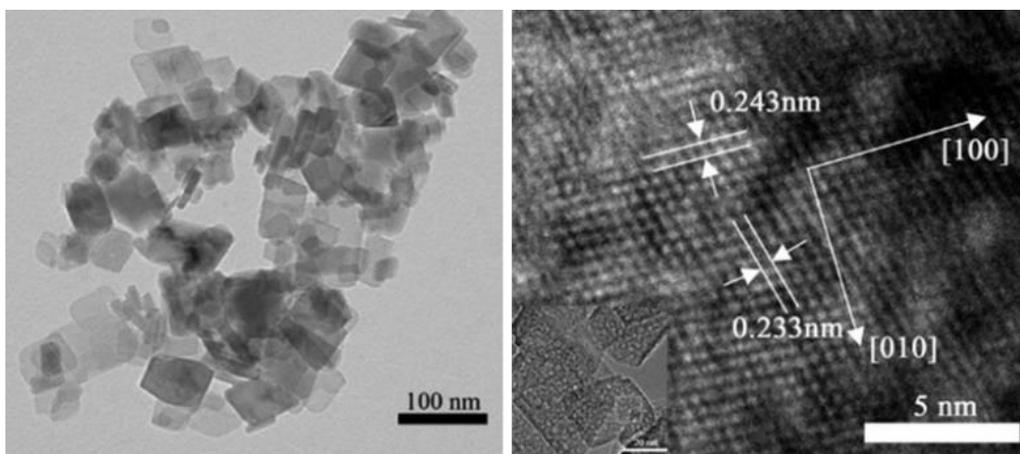


Figure 44 : Clichés de microscopie électronique en transmission de particules de boehmite<sup>9</sup> synthétisées en mélangeant du chlorure d'aluminium et un mélange de base (soude + ammoniaque). Le rapport  $[OH]/[Al]$  est de 2,67. Le traitement hydrothermal est de 12 h à 200 °C.

#### 4.1.1.2 Méthode

La poudre de boehmite est dispersée dans de l'eau (une demie pointe de spatule dans 3 mL d'eau) à l'aide d'un bain à ultrason. Une goutte de la solution est ensuite déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone. La grille est enfin séchée sous une lampe infra-rouge.

#### 4.1.1.3 Microscopes électronique en transmission

Deux appareils ont été utilisés pour réaliser les clichés de microscopie :

- un Cryomicroscope Tecnai spirit G2 (tension d'accélération : 120 KV). Il permet de faire de la cryomicroscopie et d'utiliser le mode « Low dose » pour palier à l'évolution du matériau sous le faisceau.
- un microscope JEOL de 2010 (tension d'accélération utilisée : 200 KV).

D'après l'Equation 10, inspirée de la loi de Louis de Broglie et tenant compte de l'énergie au repos de l'électron ( $E_0 = mc^2 = 511 \text{ KeV}$ ), plus la tension d'accélération augmente, plus la longueur d'onde des électrons augmente et plus la résolution augmente. Cette équation explique la raison pour laquelle le second microscope cité permet l'observation directe de réseaux de franges de diffraction, alors qu'il est nécessaire de passer en mode « low dose » pour faire la même observation avec le Cryomicroscope. Les deux microscopes possèdent des porte-échantillons permettant une rotation de la grille selon l'axe z de  $\pm 60^\circ$ .

*Equation 10: Loi de Louis de Broglie modifiée en tenant compte de l'énergie d'un électron au repos<sup>73</sup> avec  $e =$  charge élémentaire de l'électron ( $1,6 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ ) et  $V =$  tension d'accélération du microscope (KV).*

$$\lambda(pm) = \frac{1226}{[eV(1 + 0,9785 \times 10^{-6} eV)]^{1/2}}$$

#### 4.1.1.4 Mode « Low dose »

La boehmite présente une limite pratique pour l'utilisation optimale de cette analyse. C'est un oxyhydroxyde d'aluminium qui est sensible au faisceau d'électrons. Si le faisceau est trop intense, la déshydratation de la boehmite est inévitable. Cette évolution rend toute analyse haute résolution difficile. L'obtention de franges de diffraction est donc elle aussi complexe. Une solution est de limiter l'exposition de l'échantillon sous le faisceau en utilisant le mode « Low Dose » de l'appareil (lorsque l'appareil utilisé le permet, tension d'accélération utilisée : 120 KV). Il permet de réaliser automatiquement les réglages en dehors de la zone d'intérêt de manière automatique et ainsi de limiter la quantité d'électrons sur l'échantillon. L'obtention de franges de diffraction est alors possible. L'utilisation de basse tension permet également d'obtenir un meilleur contraste.

#### 4.1.1.5 Coupe microtome

##### 4.1.1.5.1 Principe

Lors du dépôt sur grille d'objets anisotropes, ceux-ci ont tendance à se positionner « à plat » sur le plan de carbone, c'est-à-dire avec leurs grandes dimensions dans le plan de l'image. Afin d'accéder à la section de ces matériaux anisotropes, une coupe microtome contenant l'échantillon peut être réalisée.

##### 4.1.1.5.2 Méthode

La poudre de boehmite est mélangée à une résine époxy (mélange araldite). Après polymérisation, un bloc de dureté homogène est obtenu et des coupes ultrafines de 80 nm peuvent être réalisées (ultramicrotome LEICA UC7) puis déposées sur une grille en cuivre. Les coupes sont ensuite observées par microscopie en mode « low dose ». Grâce à l'orientation aléatoire de nanoparticules de la poudre dans le bloc, on observe des sections des différentes dimensions de l'échantillon, dans tous les sens d'observation.

#### 4.1.1.6 Cryomicroscopie

##### 4.1.1.6.1 Principe

L'état d'agrégation observé lors d'une analyse par microscopie électronique en transmission n'est pas celui de la solution. En effet, lorsque la goutte déposée sur la grille en cuivre sèche, le séchage peut potentiellement agréger les particules en les rapprochant artificiellement. Une solution à ce problème est de réaliser de la cryomicroscopie (CryoMET). Ce mode permet de figer l'échantillon lorsqu'il est en suspension. Cette analyse permet également d'observer la boehmite avec une meilleure résolution et plus longtemps que dans des conditions d'observation « classiques ». L'échantillon refroidi présente une meilleure tenue au faisceau d'électron (Figure 45).

##### 4.1.1.6.2 Méthode

Le matériau sous forme de poudre est dispersé dans un solvant (ici à nouveau de l'eau, les quantités utilisées sont les mêmes que précédemment) à l'aide d'un bain à ultra-son. Une goutte est déposée sur une grille de nickel trouée et le tout est plongé dans de l'éthane liquide afin d'être congelé. De la glace amorphe est formée, ce qui permet d'observer l'échantillon. L'analyse est faite en mode « low dose » afin d'éviter la décongélation de la goutte. Il est alors possible d'observer l'état d'agrégation des particules en solution.

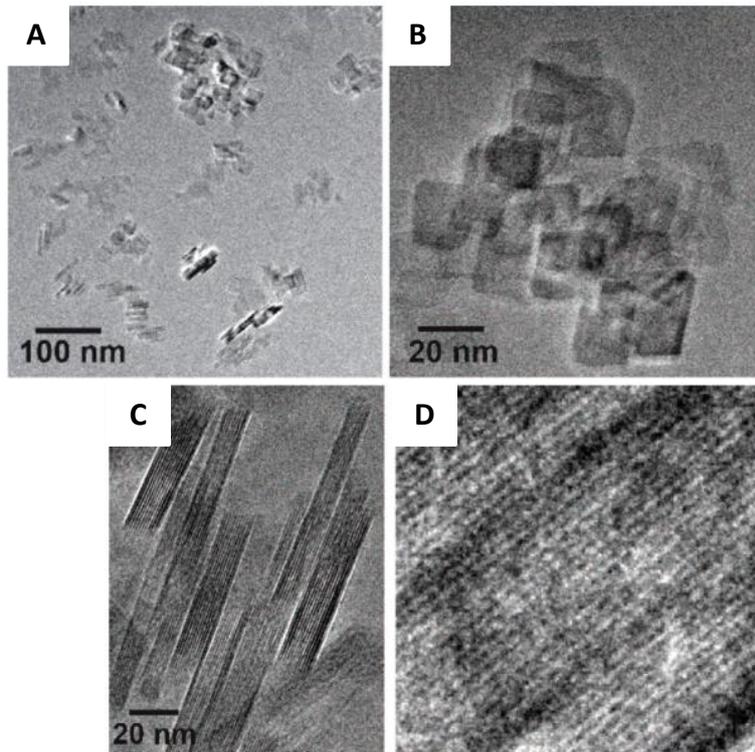


Figure 45: Clichés de Cryo-MET de plaquettes de boehmite (a et b) agrégées de manière orientée pour former des bâtonnets (c). Un agrandissement du cliché (c) permet l'observation des franges de diffraction (d)<sup>74</sup>.

#### 4.1.1.7 Traitement des données

Les tailles de particules et distances interréticulaires sont mesurées grâce au logiciel « Image J ». Les mesures de tailles de particules sont faites idéalement sur 200 objets. Lorsque cette valeur n'est pas atteignable, un minimum de 100 objets est mesuré. Concernant les mesures réalisées sur les bâtonnets, la largeur a un indice de polydispersité (PI = écart-type/moyenne) généralement de 0,2 et parfois de 0,3. La longueur présente un PI plus élevé de 0,7 en moyenne, cette dimension varie donc selon l'échantillonnage.

La distance interréticulaire est mesurée en prenant 10 franges successives sur au moins 2 objets différents.

L'erreur sur la mesure de la largeur des particules est de 0,4 nm. Elle a été estimée en reproduisant trois fois les mesures de 200 objets, trois jours différents, sur les mêmes clichés de microscopie. Dans le manuscrit, l'écart-type des longueurs et largeurs seront indiqués.

## 4.1.2 SAED (diffraction électronique à sélection d'aire)

### 4.1.2.1 Principe

La diffraction électronique à sélection d'aire « Selected Area Electron Diffraction » ou SAED permet d'accéder au caractère monocristallin, polycristallin orienté ou polycristallin de l'échantillon et potentiellement à la nature des faces exposées. Selon l'orientation du faisceau d'électrons, certains plans diffractent. Si un seul objet cristallisé est sélectionné et qu'un seul set de spots de diffraction correspondant à un axe de zone unique est observé, alors on peut dire que l'objet est monocristallin ou polycristallin orienté. Si plusieurs spots rapprochés ou un halo de diffraction sont observés, cela implique que l'axe de zone change d'une cristallite à l'autre au sein de la particule. L'objet observé est donc polycristallin désordonné. Il est possible d'accéder à la structure cristalline du matériau synthétisé via cette analyse. En effet, cette technique de diffraction donne une image dans l'espace réciproque et chaque spot de diffraction observé (une direction dans l'espace réciproque) peut être associé à un plan (hkl) de l'espace réel (Figure 46).

La limite de cette technique, dans le cadre de l'étude de boehmite, est l'énergie excessive du faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la boehmite est un oxyhydroxyde d'aluminium qui peut être dégradée par le faisceau au cours du temps. Une analyse directe n'est donc possible par SAED qu'en mode « CryoMET ». Par ailleurs, il faut que la zone observée soit assez restreinte pour considérer un seul objet d'étude et assez grande pour ne pas se focaliser sur petite partie de cet objet. En effet, si cette zone est trop restreinte, l'obtention de spots de diffraction n'est pas forcément reliée à la monocristallinité de la particule. Ils peuvent être dus à une zone cohérente appartenant à une cristallite composant la particule.

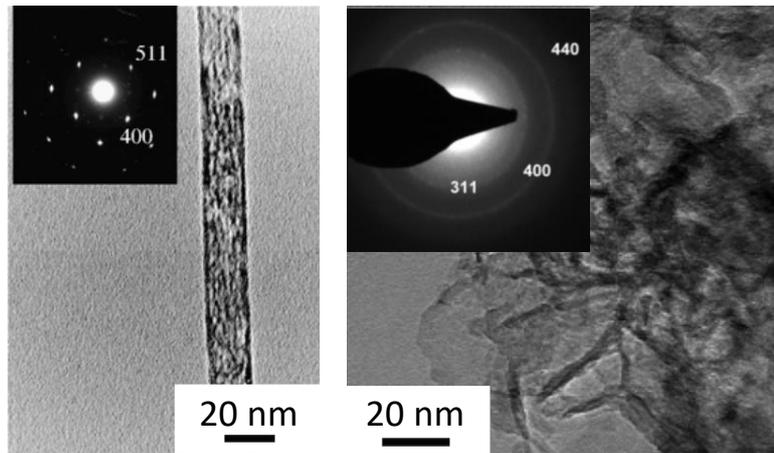


Figure 46: Diffraction électronique sur une alumine gamma anisotrope monocristalline (à gauche)<sup>7</sup> et alumine gamma polycristalline (à droite)<sup>5</sup>.

#### 4.1.2.2 Traitement des données

Les spots de diffraction de la boehmite et de l'alumine sont simulés avec le logiciel Crystal Maker dans différentes orientations cristallographiques, en prenant comme référence respectivement les structures décrites par Christophe *et al.*<sup>13</sup> et celle de Paglia *et al.*<sup>76</sup>. Pour valider une indexation, il faut que la distance entre le centre et les spots et que l'angle entre le centre et les spots pris deux à deux soient équivalents entre la simulation et l'expérimental. Le logiciel permet la superposition des spots expérimentaux avec les spots simulés ce qui facilite la comparaison. On déduit de l'indexation l'axe de zone (direction cristallographique normale au plan du cliché de MET) ainsi que la direction de croissance des particules et parfois les faces exposées des particules monocristallines synthétisées.

### 4.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

#### 4.1.3.1 Principe

Un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons va balayer la surface de l'échantillon à analyser grâce à l'utilisation de déflectrices. Les interactions électrons-matière vont être utilisées dans notre cas pour récupérer les émissions d'électrons secondaires afin d'accéder à la topographie du matériau.

### 4.1.3.2 Matériel et méthode

Pour observer les matériaux mis en forme, la microscopie est réalisée sur « fracture ». Cela consiste à casser l'extrudé et à n'observer que la section obtenue lors de la fracture. Le morceau d'extrudé obtenu est disposé sur le porte échantillon en aluminium grâce à du scotch conducteur.

L'appareil utilisé est un SEM-FEG de la plateforme de l'IMPC Hitachi S-3400N. La tension utilisée est de 2 kV.

## 4.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

### 4.2.1 Diffractomètre Bragg Brentano

#### 4.2.1.1 Principe

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour caractériser les matériaux inorganiques, cristallins ou semi-cristallins, car elle est non destructive et rapide. Elle permet d'accéder à différentes informations telles que la structure de la phase synthétisée, la taille des cristallites et éventuellement leur forme.

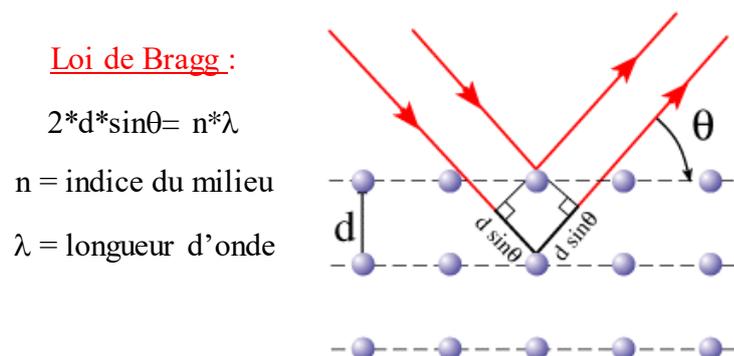


Figure 47: Représentation du phénomène de diffraction des plans cristallographiques selon la loi de Bragg.

Lorsque les rayons X entrent en contact avec le matériau étudié, ils sont diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) par chacun des électrons des atomes constituant ce matériau (Figure 47). Les rayons diffusés peuvent interférer entre eux de manière constructive (augmentation du signal) ou destructive (diminution du signal). Ces interactions permettent l'obtention de « figures de diffraction » donnant accès aux positions respectives des atomes

dans un solide cristallin. En effet, certains angles de déviation du rayonnement incident donnent lieu à des interactions constructives. Les rayons X sont alors détectés et les « pics » du diffractogramme obtenus. Pour les autres angles de déviation, aucun rayon X n'est détecté (Figure 48).

La loi de Bragg permet de relier la distance séparant les atomes d'un cristal et les principaux angles de diffraction des rayons X (Figure 47). Il est donc possible de déterminer toutes les distances caractéristiques du réseau cristallin en faisant varier l'orientation de l'échantillon à analyser par rapport au faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$ .

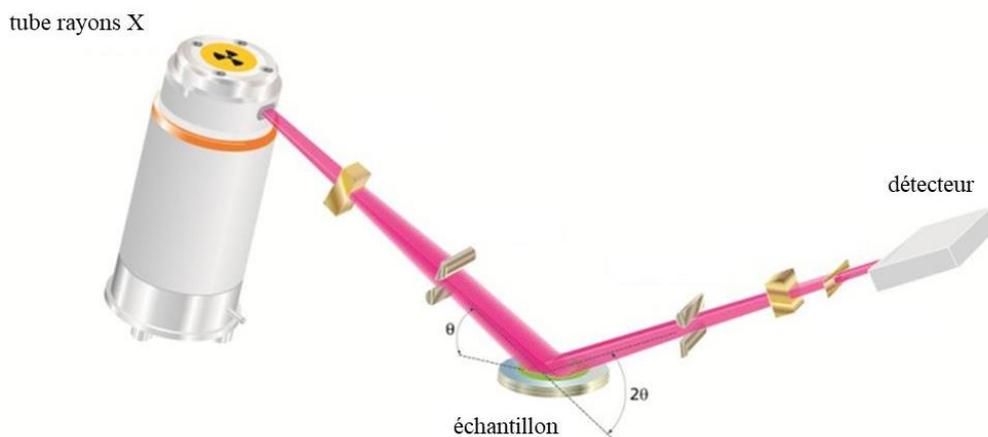


Figure 48 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre Bragg-Brentano<sup>77</sup>.

Un diffractogramme est composé de différentes raies caractéristiques d'une phase cristalline donnée. Il permet d'identifier la phase synthétisée par comparaison avec des structures cristallines connues.

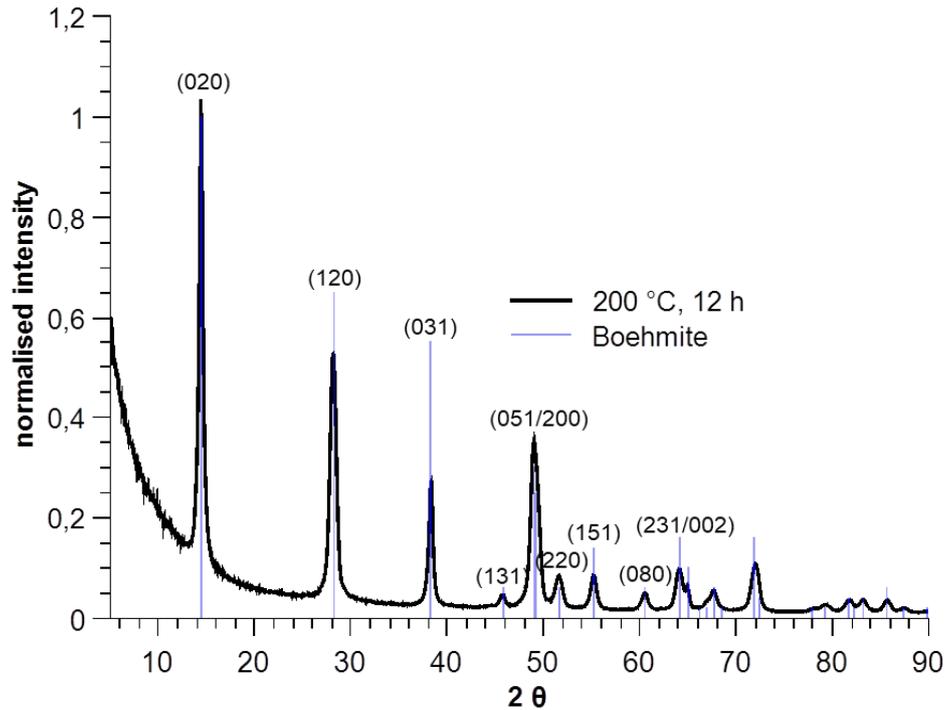


Figure 49 : Diffractogramme d'une boehmite synthétisée selon le protocole de Y. Deng et al.<sup>9</sup>. Indexation des pics selon la fiche JCPDS 00-021-1307. Source des rayon X : CuK $\alpha_1$ <sup>26</sup>

Pour des domaines cristallins nanométriques, la largeur à mi-hauteur des raies, quant à elle, permet d'accéder à la taille des particules dans la direction cristallographique [hkl] ( $\epsilon_{hkl}$ ) d'après l'équation de Scherrer (Equation 11). La dimension dans une direction (hkl) va être estimée à partir de l'élargissement du pic de diffraction sans considération de la forme de la particule ( $K = 1$ ). La longueur d'onde du faisceau incident «  $\lambda_{CuK\alpha_1\alpha_2}$  » est égale à 1,5418 Å. Les paramètres « b » et «  $\theta$  » correspondent respectivement à la largeur intégrale de la raie expérimentale et à l'angle de Bragg de la raie hkl.

Equation 11: Loi de Scherer

$$\epsilon_{hkl} = \frac{K\lambda}{b \cos\theta}$$

Les raies qui seront considérées sont, dans le cas de la boehmite, celles des plans d'indices de Miller (020), (200) et (002). La raie (002) étant couplée à la raie (231), elle est difficile d'accès et sa largeur à mi-hauteur ne peut pas toujours être mesurée. La raie (020) correspond à la direction d'empilement des feuillets de la boehmite. Il est reporté dans la

littérature<sup>78</sup> que lorsque des particules de boehmite très petites sont synthétisées, le pic (020) est déplacé vers les bas angles, traduisant ainsi des distances d'empilement des feuillets plus grandes que dans la structure cristalline de la boehmite (Figure 50). Le terme protoboehmite sera utilisé lorsque le pic correspondant à la raie (020) se situe à  $10^\circ 2\theta$ , ce qui correspond à un empilement de moins de quatre feuillets (environ une maille) dans la direction [010].

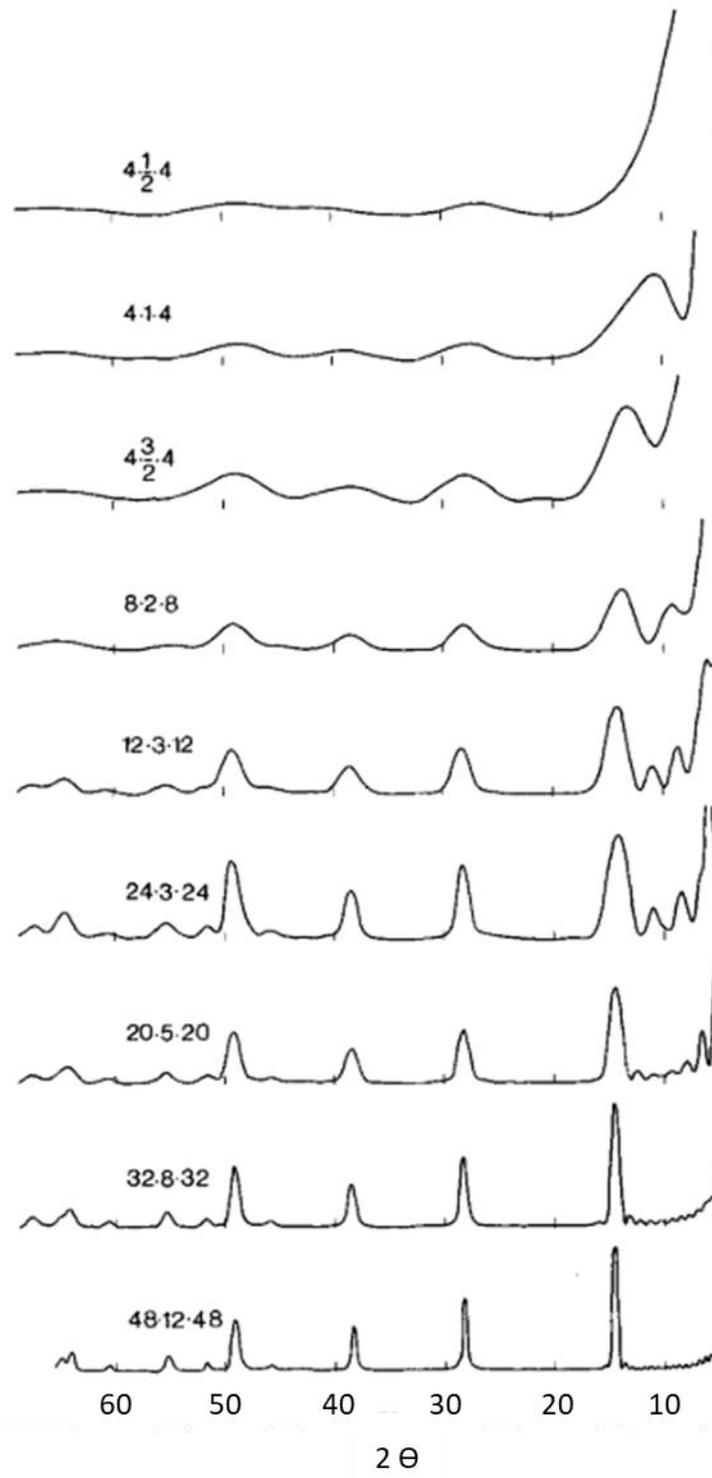


Figure 50: diffractogrammes de boehmites calculés en utilisant l'équation de Debye Scherrer. Les numéros  $n.m.n$  représentent le nombre de mailles par cristallites dans les directions  $x, y$  et  $z$  respectivement.

L'utilisation de diffractogrammes de rayons X pour la caractérisation morphologique a ses limites. L'élargissement des pics est du à trois contributions : la taille des cristallites, la largeur instrumentale et les défauts structuraux. En première approximation, on considère

uniquement l'élargissement lié à la taille des cristallites. A cela s'ajoute le fait qu'au delà de 100 nm, la formule de Scherrer ne s'applique plus car la largeur de pic est alors proche de celle de l'élargissement instrumental ( $0,07 2\theta$ ). Or nos objets posséderont régulièrement une dimension supérieure ou égale à 100 nm. Enfin, cette morphologie implique qu'une orientation préférentielle peut être engendrée lors de la préparation de l'échantillon. Certains plans de diffraction peuvent donc être privilégiés par rapport à d'autres plans ce qui peut fausser les rapports d'intensités obtenus. Pour éviter cela, il est possible d'utiliser la DRX sur poudre en capillaire.

#### *4.2.1.2 Matériel et méthode*

Les analyses ont été réalisées sur poudre à l'aide de deux diffractomètres de type Bragg-Brentano. Le premier est un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE utilisant un tube à rayons X en cuivre ( $\text{Cu K}\alpha$ ), un porte échantillon tournant et un détecteur mobile. La plage angulaire est fixée de  $5$  à  $90^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,05^\circ$  et un temps par pas de  $0,5$  s. Le second diffractogramme est de la marque PANalytical X'Pert PRO muni d'un tube à rayons X au cuivre, d'un porte échantillon tournant et d'un détecteur ponctuel mobile. La plage angulaire est fixée de  $5$  à  $75^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,05^\circ$  et un temps par pas de  $10$  s.

#### *4.2.1.3 Traitement des données*

L'indexation des raies du diffractogramme de la boehmite est toujours faite selon la fiche JCPDS 00-021-1307 (groupe d'espace *Amam*). La largeur à mi-hauteur est obtenue en utilisant le logiciel EVA et un profil de raie pseudo void. L'erreur sur la mesure de la taille de cristallite est de  $10\%$ .

Pour l'alumine gamma, les tailles de particules n'ont ni été calculées ni discutées. Ce matériau est très désordonné donc la largeur à mi-hauteur des raies dépend essentiellement de la présence de défauts dans la structure du matériau.

#### *4.2.1.4 Reproductibilité des résultats entre les diffractomètres*

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur trois objets différents en utilisant chacun des diffractomètres. Les diffractogrammes obtenus en utilisant l'appareil de marque Bruker sont présentés Figure 51. La comparaison des résultats obtenus avec chacun des

appareils est présentée dans Tableau 11. Les tailles de particules mesurées varient peu en fonction de l'appareil utilisé.

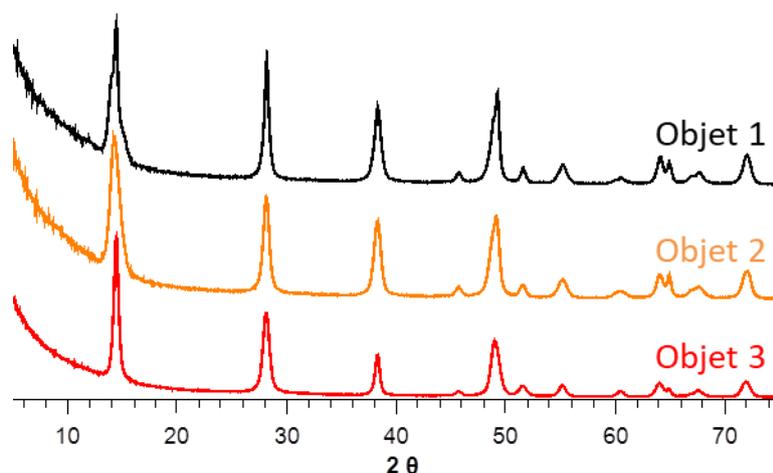


Figure 51: Diffractogrammes réalisés sur trois objets différents (Bruker)

Tableau 11: dimensions des cristallites calculées en appliquant la loi de Scherrer

	(020)	(120)
Objets 1 (Bruker)	$12 \pm 0,1$ nm	$20 \pm 0,2$ nm
Objets 1 (PAN)	$11 \pm 0,1$ nm	$19 \pm 0,2$ nm
Objets 2 (Bruker)	$9 \pm 0,1$ nm	$14 \pm 0,1$ nm
Objets 2 (PAN)	$9 \pm 0,1$ nm	$15 \pm 0,1$ nm
Objets 3 (Bruker)	$18 \pm 0,2$ nm	$13 \pm 0,1$ nm
Objets 3 (PAN)	$17 \pm 0,2$ nm	$13 \pm 0,1$ nm

## 4.2.2 DRX capillaire

### 4.2.2.1 Principe

L'utilisation d'un capillaire permet de s'affranchir d'une possible orientation préférentielle des objets analysés. La configuration utilisée pour cette analyse est une transposition directe de la géométrie de la chambre photographique dite de Debye-Scherrer<sup>79</sup>. Elle diffère donc de la configuration utilisée avec les diffractomètres Bragg-Brentano. Seul le détecteur bouge, l'échantillon peut effectuer un mouvement de rotation sur lui-même mais le porte échantillon utilisé est fixe, tout comme le tube de rayons X (Figure 52).

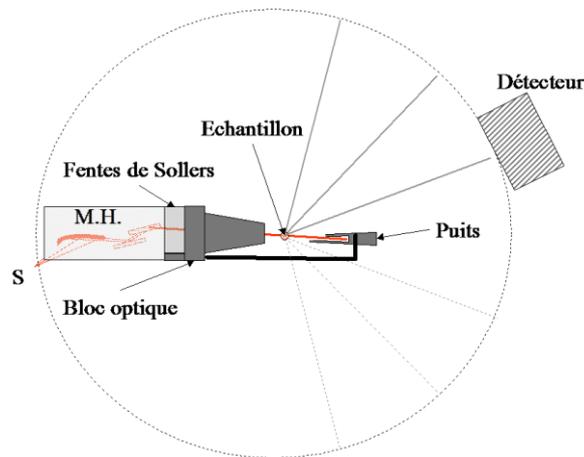


Figure 52: Méthode du capillaire tournant. Configuration Debye-Scherrer avec S : Source – tube à Rayons X ; M.H : Miroir Hybride; puits : permet d'arrêter le faisceau direct ; fentes de Sollers : limitent la divergence axiale du faisceau

#### 4.2.2.2 Matériel et méthode

Les analyses ont été réalisées sur poudre à l'aide d'un diffractomètre PANalytical XPert Pro en transmission utilisant un tube à rayons X en cuivre ( $\text{Cu K}\alpha$ ) et un goniomètre  $\theta$  -  $\theta$  (porte-échantillon fixe, tube RX et détecteur mobiles). La plage angulaire est fixée de 5 à 75°  $2\theta$  avec un pas de 0,05° et un temps par pas de 1000 s. Le capillaire fait 1 mm de diamètre et est en borosilicate.

Le traitement des données est fait de la même façon que lors de l'utilisation du diffractomètre Bragg-Brentano.

#### 4.2.2.3 Confirmation de la concordance de tailles de cristallites entre les appareils Bragg-Brentano et capillaire

Une analyse sur un même échantillon en configuration Bragg-Brentano et en configuration capillaire a été réalisée afin de s'assurer que les dimensions des cristallites sont similaires lors de l'utilisation de ces deux techniques.

L'équation de Debye-Scherrer a été appliquée pour les raies (020) et (120). Les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Les dimensions obtenues pour les raies (020) et (120) sont similaires.

Tableau 12: Résultats de l'utilisation de l'équation de Debye -Scherrer avec A : configuration Bragg-Brentano et B : configuration capillaire.

Echantillon	(020)		(120)	
	A	B	A	B
Bâtonnets	$12 \pm 0,1$ nm	$11 \pm 0,1$ nm	$9 \pm 0,1$ nm	$8 \pm 0,1$ nm

L'intérêt de la DRX est de pouvoir accéder facilement à la dimension des cristallites dans différentes directions cristallographiques. Or il apparaît sur la Figure 53 que la largeur des particules mesurée en microscopie (MET) et la taille des cristallites obtenue par diffraction des rayons X pour la raie (020), ce qui correspond à la largeur des particules, sont différentes pour plusieurs échantillons. Ce constat peut provenir du fait que la DRX est une analyse en volume et rend donc une taille « en volume » qui donne plus de poids aux gros objets. A l'inverse, la microscopie permet de donner une taille en nombre sans différence entre petits et gros objets. De plus, l'anisotropie observée en microscopie ne se retrouve pas en diffraction des rayons X (Figure 51), sachant que l'on doit avoir des raies fines correspondant à la longueur et des raies plus larges correspondant à la largeur des particules dans les directions considérées. Il semblerait donc que soit la direction de croissance des particules ne correspond pas à une famille de plan visible en DRX, soit les particules synthétisées sont polycristallines. Les tailles mesurées par DRX ne seront donc pas systématiquement données dans le manuscrit et ne seront que rarement discutées.

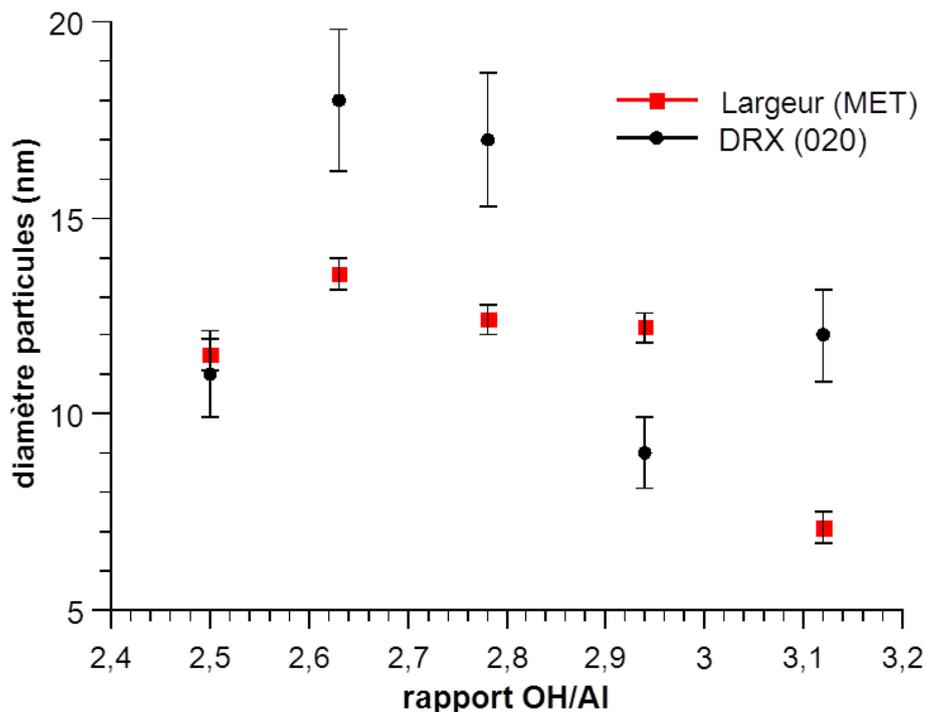


Figure 53: Comparaison des largeurs de particules mesurées en microscopie (MET) et des valeurs obtenues en DRX pour la raie (020) après application de l'équation de Debye Scherrer. L'erreur sur la mesure est indiquée. Pour la mesure en DRX elle est de 10 % et pour la mesure faite en microscopie de 0,4 nm.

## 4.3 Analyses thermogravimétriques (ATG)

### 4.3.1 Principe de l'analyse

L'ATG permet la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps lors d'un traitement thermique donné sous atmosphère contrôlée. Les résultats sont présentés sous la forme de courbes de perte de masse en fonction de la température et de sa dérivée (Derivative Thermo Gravimetric, DTG). Il est donc possible de connaître les températures caractéristiques des réactions associées aux pertes de masses mesurées (endo- ou exothermiques). Cette représentation permet de visualiser facilement les différentes pertes de masses subies par l'échantillon durant l'analyse.

### 4.3.2 Principe de l'adsorption/désorption d'éthanol suivi par ATG ou ATG de l'éthanol

L'analyse par ATG de l'adsorption et de la désorption d'éthanol est réalisée sur l'alumine (calcination 540 °C pendant 4 h). Elle permet de connaître la proportion de face (100) et la quantité de sites actifs pour la réaction de déshydratation de l'éthanol (sites  $Al_{IV}-OH$  principalement situés sur la face (100)). Le protocole et la méthodologie utilisés sont adaptés

de la publication de Kwak, J. H. *et al.*<sup>80</sup> et de la thèse d'Etienne Girel<sup>81</sup>. Tout d'abord, l'échantillon est prétraité à 400 °C pendant 2 h sous flux d'hélium (60 mL/min). Cette étape permet l'élimination de l'eau physisorbée et l'activation des sites de surface. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante par convection, puis exposé à un flux d'hélium saturé en éthanol (passage par un bulleur) pendant 30 min. Lors de cette étape, l'éthanol est adsorbé à la surface de l'échantillon jusqu'à saturation de celle-ci. Afin d'éliminer l'éthanol en excès (non chimisorbé à la surface du matériau), un flux d'hélium pur est de nouveau utilisé à température ambiante pendant 1 h (étape de « purge »). Enfin, l'échantillon est à nouveau chauffé jusqu'à 400 °C avec une rampe de 10 °C/min pour désorber l'éthanol chimisorbé à la surface du matériau, ainsi que l'éthylène et l'eau provenant de la réaction de déshydratation de l'éthanol (étape de « thermodésorption »).

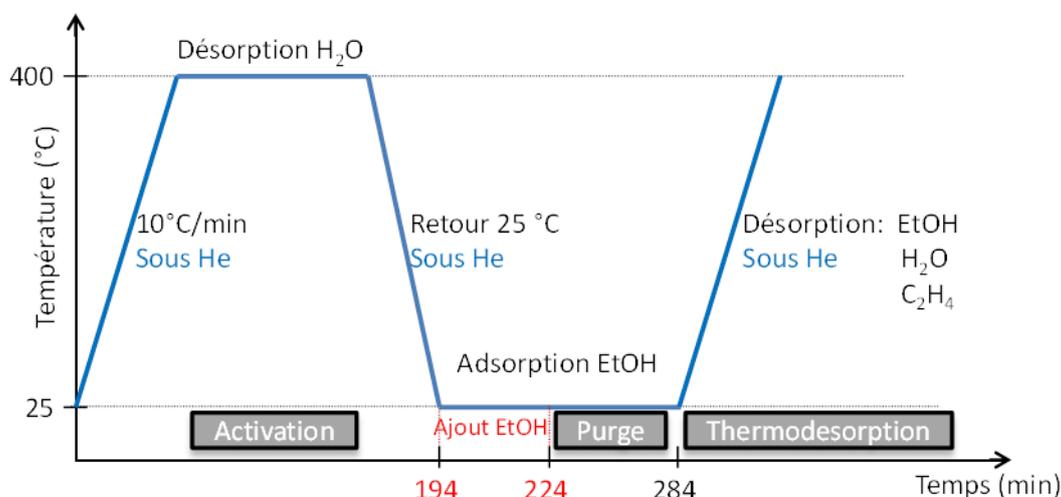


Figure 54: Protocole mis en place à l'IFPE pour l'analyse d'adsorption et désorption d'éthanol suivie par ATG. Le temps et la température associés aux différents paliers sont indiqués respectivement en abscisse et en ordonné. Le nom des différentes étapes de l'analyse est précisé dans un encadré noir et le gaz inerte utilisé est indiqué en bleu.

### 4.3.3 Matériel et méthode

Les analyses sont effectuées sur une thermobalance METTLER-TGA851. La masse d'alumine est toujours d'environ 26 mg.

Les courbes obtenues après analyse sont traitées par déconvolution des pics correspondant à la désorption d'éthanol puis d'eau et enfin d'éthylène (Figure 55). Les quantités d'eau et d'éthylène sont fixées et calculées grâce aux pertes en masse obtenues pendant l'ATG.

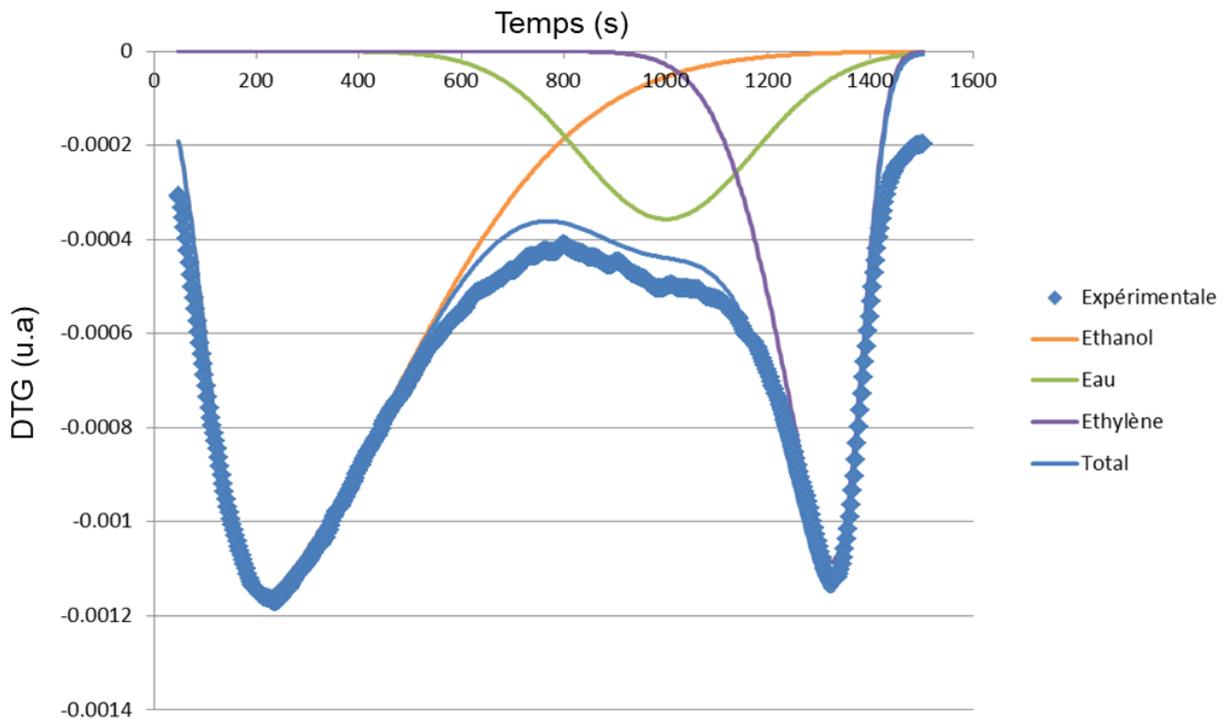


Figure 55: Exemple de résultat de déconvolution réalisée sur une analyse par ATG de l'adsorption et la désorption d'éthanol de bâtonnets d'alumine gamma (dérivée de la perte en masse en fonction du temps d'analyse).

## 4.4 Analyses des suspension

### 4.4.1 Zétamétrie et DLS (diffusion Light Scattering)

#### 4.4.1.1 Principe général

L'analyse par zétamétrie est une technique de mesure permettant d'accéder à la mobilité électrophorique des particules, c'est-à-dire la vitesse des particules lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique. La mobilité des particules est liée à leur charge de surface, il est donc possible d'accéder au potentiel associé à la couche diffuse de contre-ions ou couche de Stern. Cette couche dite de « solvation » correspond à des molécules d'eau fortement structurées et bien organisées autour de la surface. Plus la surface est polaire et la densité de charge est élevée, plus cette couche est épaisse<sup>18</sup>. Le potentiel électrostatique dû à la charge de surface et mesuré au début de cette couche de Stern, est assimilé au potentiel électrocinétique zêta (relation de Henry<sup>82</sup>). Ce potentiel est le seul mesurable expérimentalement pour des particules d'oxyde. Le point isoélectrique (PIE) correspond au pH pour lequel la charge de surface du matériau étudié est globalement neutre. A ce pH, le potentiel zêta des surfaces de nanoparticules est nul.

La diffusion dynamique de la lumière (ou dynamic light scattering, DLS) permet d'accéder au rayon hydrodynamique des particules (diamètre de la particule entourée de sa sphère de solvation), si celui-ci est compris entre 3 nm et 10 µm (entre 50 nm et 2 µm pour l'appareil que nous utilisons). Cette technique est réalisée sur le même appareil que la zétamétrie et permet d'estimer la taille des particules ou leur état d'agrégation. L'analyse est faite sur des objets en suspension soumis au mouvement Brownien (description mathématique du mouvement d'une particule dans un fluide) et donne un résultat moyenné sur l'ensemble de l'échantillon. Ce mouvement Brownien est modélisé par la relation de Stokes-Einstein qui permet de calculer le rayon hydrodynamique « r » des particules (Equation 12).

*Equation 12: Relation de Stokes-Einstein, D = coefficient de diffusion,  $K_B$  = constant de Boltzmann, T = température,  $\eta$  = viscosité du milieu, r = rayon hydrodynamique de la particule.*

$$D = \frac{K_B T}{3\pi\eta r}$$

Pour avoir accès au coefficient de diffusion propre au milieu et aux particules étudiées, la fonction d'autocorrélation de l'intensité du faisceau doit être analysée. La méthode communément utilisée pour analyser l'intensité du faisceau est la méthode des cumulants. Celle-ci est généralement appliquée automatiquement. Après application de la méthode des cumulants, un taux de décroissement est obtenu ( $\Gamma$ ). Ce taux est directement lié au coefficient de diffusion (D) (Equation 13).

*Equation 13: Equation reliant le taux de décroissement et le coefficient de diffusion.*

$$\Gamma = q^2 D$$

#### 4.4.1.2 Matériel et méthode

Protocole expérimental zétamétrie :

Des suspensions de boehmite de concentration massique et de force ionique fixes ont été préparées ( $1 \text{ g.L}^{-1}$  de boehmite et  $0,1 \text{ M}$  de  $\text{NaNO}_3$  – protocole D. Chiche *et al.*<sup>19</sup>). Les solutions sont placées sous agitation 3 semaines afin de s'assurer de la réhydratation de la surface. Le pH est ensuite ajusté à une valeur cible par addition d'une solution de soude ou d'acide chlorhydrique. Les solutions obtenues sont de nouveau placées sous agitation pendant trois jours. Le pH est mesuré et ajusté si nécessaire une fois par jour durant cette étape. Au bout de 3 jours, les pH ne varient plus et la mesure de potentiel zêta est réalisée. Cette mesure est réalisée entre  $\text{pH} = 3$  et  $\text{pH} = 12$  par pas de 1 et toutes les demi-unité pH entre  $\text{pH} = 8$  et  $\text{pH} = 10$ .

Protocole expérimental DLS :

Une suspension de boehmite concentrée à  $1 \text{ g.L}^{-1}$  est préparée (boehmite + eau). Lors de l'analyse, il faut que le système soit thermostaté car le diamètre hydrodynamique dépend à la fois de la température « T » et de la viscosité «  $\eta$  », elle-même dépendante de la température. Si l'échantillon est polydisperse ou non homogène, les résultats de l'analyse seront complexes à exploiter. Enfin, si les objets étudiés ont tendance à s'agréger, la taille donnée par l'analyse sera celle des agrégats de bâtonnets.

L'analyse est réalisée par un zetamètre NanoZS90.

#### 4.4.1.3 Reproductibilité de la zétamétrie

La mesure sur les plaquettes a été réalisée sur les mêmes solutions dans deux cellules différentes sur le même appareil, le même jour afin de nous assurer de la reproductibilité de la mesure (Figure 56). De plus, la mesure sur les bâtonnets ( $L/D > 10$ ) a été réalisée sur deux échantillons différents et en utilisant deux appareils différents, l'un au LCMCP et l'autre à l'IFPEN. Au LCMCP, le même protocole a été utilisé cependant du  $\text{KNO}_3$  a été utilisé à la place de  $\text{NaNO}_3$ . La mesure est reproductible et répétable (Figure 56).

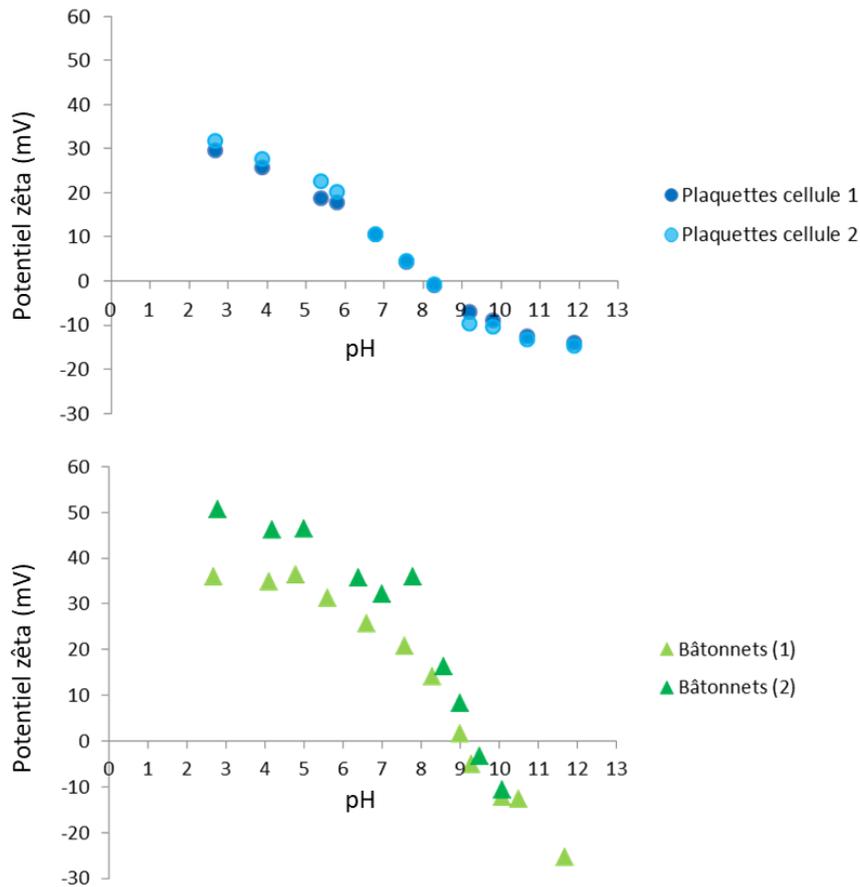


Figure 56: Reproductibilité de l'analyse de zétamétrie. En haut, le même échantillon a été placé dans un appareil, avec deux cellules différentes. En bas, les deux échantillons sont différents et deux appareils ont été utilisés (un pour chaque échantillon).

## 4.4.2 Spectroscopie infrarouge

### 4.4.2.1 Principe

L'analyse par infrarouge ou IR est une analyse très utilisée car non destructive et rapide. Elle permet d'identifier les liaisons à caractère covalent présentes dans une molécule, dans un solide ou à la surface de celui-ci. Une onde électromagnétique de longueur d'onde comprise entre  $2,5 \mu\text{m}$  et  $50 \mu\text{m}$  (centre infrarouge) est émise et peut interagir avec les molécules présentes dans le matériau. A certaines longueurs d'onde, le faisceau est absorbé et induit la vibration de liaisons de nombres d'onde compris entre 0 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  constituant le matériau. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes et de l'environnement (symétrie) proche du groupement considéré.

#### 4.4.2.2 Spécificité des liaisons –OH dans le cadre de l'étude

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la région de vibration des liaisons OH du spectre infrarouge, comprise entre 3500 cm<sup>-1</sup> et 3800 cm<sup>-1</sup> qui peut être corrélée à la proportion de faces exposées. Un travail de modélisation moléculaire permettant l'attribution de bandes IR expérimentales à partir de calculs théoriques a notamment été réalisé par Digne, M. *et al.*<sup>83,84</sup> sur l'alumine. Trois des bandes attribuées sont particulièrement intéressantes car elles correspondent aux groupements hydroxyles de trois faces de l'alumine : la face (110) à 3842 cm<sup>-1</sup>, la face (001) à 3777 cm<sup>-1</sup> et la face (111) à 3752 cm<sup>-1</sup> (Tableau 13). Ces attributions correspondent aux spectres infrarouges obtenus expérimentalement par Morterra, C. *et al.*<sup>30</sup> et en DRIFTS (IR en réflexion diffuse) par Armaroli, T. *et al.*<sup>31</sup>.

Tableau 13 : Attribution de bandes IR expérimentales à partir de calculs théoriques<sup>83</sup>

Vibration expérimentale (cm <sup>-1</sup> )	Vibration IR théorique (cm <sup>-1</sup> )	Face	Nature de l'hydroxyle
3785-3800	3842	(110)	μ <sub>1</sub> -Al <sub>IV</sub>
3760-3780	3777	(100)	μ <sub>1</sub> -Al <sub>VI</sub>
3740-3745	3752	(111)	μ <sub>3</sub> -Al <sub>VI</sub>
3710-3735	3736	(110)	μ <sub>1</sub> -Al <sub>V</sub>
	3732	(111)	μ <sub>2</sub> -Al <sub>V</sub>
	3717	(100)	OH <sub>2</sub> -μ <sub>1</sub> -Al <sub>VI</sub>
	3713	(111)	μ <sub>1</sub> -Al <sub>VI</sub>
3670-3710	3707	(110)	μ <sub>2</sub> -Al <sub>VI</sub>
	3690	(111)	μ <sub>2</sub> -Al <sub>VI</sub>
3590-3650	3674	(100)	OH <sub>2</sub> -μ <sub>1</sub> -Al <sub>VI</sub>
	3641	(111)	μ <sub>2</sub> -Al <sub>VI</sub>
	3616	(110)	OH <sub>2</sub> -μ <sub>1</sub> -Al <sub>V</sub>
	3589	(100)	μ <sub>3</sub> -Al <sub>VI</sub>

### 4.4.3 Matériel et méthode

Pour réaliser l'analyse, une pastille du matériau étudié pur de 16 mm de diamètre et d'environ 100 µm d'épaisseur est réalisée dans un moule à pastiller. La pression exercée sur la surface de 2.01 cm<sup>2</sup> est d'une tonne.cm<sup>2</sup> pendant 20 secondes. La pastille est ensuite activée à 450 °C pendant 10 h sous vide secondaire puis est déposée sur le porte échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre IS50 (ThermoOptek) en mode transmission *via* une cellule d'adsorption (résolution : 4 cm<sup>-1</sup>, nombre de scans : 64, détecteur : DTGS)

## 4.5 Analyses texturales

### 4.5.1 Physisorption d'azote

#### 4.5.1.1 Principe

L'analyse par physisorption d'azote permet la détermination des propriétés texturales de matériaux micro (tailles de pores inférieurs à 2 nm) ou mésoporeux (tailles entre 2 nm et 50 nm). Cette méthode consiste à suivre l'adsorption et la désorption d'un gaz, le diazote, sur un matériau à la température d'ébullition du gaz ici 77 K. Ce suivi permet de tracer une isotherme d'adsorption/désorption. La nature de l'isotherme renseigne sur le caractère micro- ou mésoporeux du matériau et un traitement mathématique, le modèle de Brunauer, Emmet et Teller ou B.E.T., permet d'évaluer la surface spécifique correspondant à une monocouche d'azote adsorbée (Equation 14).

*Equation 14: Equations du modèle BET. La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) est donnée en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.*

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_m P_0}$$
$$S_{BET} = \frac{V_m * \sigma}{V_{mol}} * N_a$$

Dans cette équation, « V » est le volume d'azote adsorbé à différentes pressions partielles P/P<sub>0</sub> durant l'analyse, « C » est la constante BET, « V<sub>m</sub> » est le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface du solide, « V<sub>mol</sub> » est le volume occupé par une molécule de gaz, « σ » correspond à l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz, enfin, la surface BET correspond à la surface spécifique. Les hypothèses du modèle sont :

- une surface considérée comme étant homogène (les molécules s'adsorbent toutes avec la même énergie)
- pas d'interactions latérales
- un équilibre entre le volume adsorbé et le volume désorbé pour chacune des couches.
- une constante cinétique égale pour toutes les couches exceptée la première.

Cette méthode d'analyse permet également de déterminer le volume poreux ( $V_p$ ) et la distribution mésoporeuse (répartition du volume poreux  $V$  en fonction du diamètre des mésopores  $D$ ) :  $dV/dD = f(D)$ .

Le volume poreux est déterminé en convertissant la valeur du volume d'azote gazeux adsorbé à la pression de vapeur saturante ( $P = P_0$ ) en volume d'azote liquide. La répartition mésoporeuse est déterminée selon la méthode développée par Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH). Cette méthode se base sur l'équation de Kelvin qui relie la dimension d'un pore à la pression  $P$  régnant au-dessus du liquide condensé dans ce pore. L'application de cette méthode sur la branche de désorption et l'hypothèse de l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités permettent de déterminer la distribution mésoporeuse.

#### *4.5.1.2 Matériel et méthode*

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un appareil ASAP 2420 (Micromeritics). L'échantillon est préalablement soumis à un prétraitement de 6 h à 110 °C pour la boehmite et 3 h à 350 °C pour l'alumine sous vide primaire dans la cellule de mesure, de manière à s'affranchir de toute pollution surfacique ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , etc.). Quelques analyses ont été effectuées sur des poudres de boehmite, mais la majorité a été faite sur des poudres d'alumine afin d'éviter tout effet lié au prétraitement des échantillons, la boehmite étant instable thermiquement.

L'erreur de mesure sur la surface spécifique, le volume et le diamètre de pores est respectivement de 5 % de la surface mesurée,  $0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 0,2 nm. Le volume poreux est mesuré à  $P/P_0$  max et le diamètre de pores à desorption/2 selon la méthode BJH.

## 4.5.2 Porosimétrie au mercure

### 4.5.2.1 Principe

Cette analyse permet d'évaluer la taille des pores de 3,7 nm à 7000 nm et est donc complémentaire avec la physisorption d'azote car elle permet de sonder la macroporosité. Le principe de la technique est basée sur le comportement non mouillant du mercure vis à vis de l'ensemble des solides et sur l'utilisation de l'équation de Washburn<sup>85</sup>, dérivée de celle de Young-Laplace.

Un liquide qui ne mouille pas un solide ne peut pénétrer dans un pore spontanément : une force de pression est nécessaire pour le faire entrer, d'autant plus grande que les pores à atteindre sont petits. La différence de pression à l'interface liquide-solide est donnée par l'équation de Young-Laplace (Equation 15):

*Equation 15: Equation de Young-Laplace*

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \cos \theta$$

$\Delta P$  est le gradient de pression,  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide,  $r_1$  et  $r_2$  sont les rayons de courbure principaux de l'interface considéré, suivant deux directions orthogonales et  $\theta$  est l'angle de contact entre la surface solide et le liquide non mouillant.

Si l'on considère que les sections du capillaire sont circulaires et que le ménisque formé est cylindrique, les rayons  $r_1$  et  $r_2$  sont égaux et correspondent au rayon  $r$  du capillaire considéré :

*Equation 16: Equation de Young-Laplace avec  $r_1$  et  $r_2$  égaux.*

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cdot |\cos \theta|$$

Si le solide est mis sous vide (cas de tout échantillon avant mesure par porosimétrie mercure),  $\Delta P = p$  avec  $p$  correspondant à la pression requise pour forcer le liquide non mouillant à entrer dans le pore de rayon  $r$ . Une relation directe peut ainsi être établie entre le rayon d'un pore cylindrique et la pression appliquée :

*Equation 17: Equation de Washburn : rayon des pores en porosimétrie au mercure*

$$r = \frac{2 \gamma |\cos \theta|}{P}$$

Pour la plupart des oxydes métalliques, comme l'alumine et la silice, mais aussi pour les catalyseurs supportés, l'angle de contact  $\theta$  est proche de  $141^\circ$  et c'est cette valeur qui est considérée pour le calcul. La tension superficielle prise à IFPEN est une moyenne à  $484 \text{ dyn.cm}^{-1}$  ( $484.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ) et correspond au mercure pur, exempt de toute trace de graisse, d'oxyde et d'eau.

Comme pour la physisorption, la répartition poreuse peut être déterminée en traçant la courbe  $dV/dD$  en fonction du diamètre  $D$ . Le volume poreux total (VT) correspond au volume de mercure injecté dans le domaine des pressions  $0,2 \text{ MPa} - 400 \text{ MPa}$ , i.e. au volume total d'intrusion diminué du volume cumulé obtenu à la pression de  $0,2 \text{ MPa}$ , (domaine inter-grains).

Le volume mésoporeux est obtenu par différence entre le volume injecté à  $3,7 \text{ nm}$  et  $50 \text{ nm}$ . Le volume macroporeux, quant à lui, est calculé par différence entre le volume injecté à  $50 \text{ nm}$  et à  $7000 \text{ nm}$ .

#### **4.5.2.2 Matériel et méthode**

Les échantillons sont placés à l'étuve à  $250 \text{ }^\circ\text{C}$  pendant au moins  $2 \text{ h}$  pour éliminer l'eau contenue dans les pores. L'analyse est effectuée sur un Autopore IV 9520 de chez Micromeritics.

L'erreur sur la mesure de surface spécifique, volume poreux et diamètre de pores est de respectivement à  $5 \%$ ,  $0,01 \text{ mL.g}^{-1}$  et  $0,3 \text{ nm}$ .

#### **4.5.3 RMN du toluène ou à gradient de champs pulsé**

Pour un liquide confiné dans un milieu poreux, le coefficient de diffusion effective ( $D_{\text{eff}}$ ) de la molécule est relié au coefficient d'auto-diffusion  $D$  du liquide (non confiné - Equation 18).

*Equation 18: Relation entre la diffusion et la tortuosité. avec  $\tau$  représentant la tortuosité du matériau.*

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{\tau}$$

La mesure de tortuosité qui va être présentée dans la suite repose sur des mesures de coefficient de diffusion d'un liquide en milieu confiné ou non en s'appuyant sur la RMN.

#### 4.5.3.1 Principe

La spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$  permet d'étudier la diffusion de systèmes à l'équilibre thermodynamique et à l'échelle microscopique.

Le principe de mesure des coefficients de diffusion par RMN  $^1\text{H}$  à gradient de champ pulsé (RMN-PFG) est basé sur la capacité des molécules étudiées à se déplacer de façon désordonnée durant un temps donné. L'utilisation des gradients de champ permet de réaliser un marquage spatial de l'échantillon et d'observer la distance parcourue. La mesure des coefficients de diffusion par RMN  $^1\text{H}$  est basée sur le fait que l'atténuation du signal RMN  $^1\text{H}$  (moment magnétique total) dépend des mécanismes de relaxation et des déplacements des spins sondés pendant le temps de l'expérience.

L'expérience PFGSE (Pulsed Field Gradient Spin Echo), introduite par Stejskal et Tanner<sup>86</sup> constitue la séquence de base des méthodes RMN-PFG. Basée sur un écho de spin de Hahn développé par Carr et Purcell<sup>87</sup>, cette méthode se décompose en trois étapes principales comme présentées par la Figure 57:

- Une première impulsion de gradient d'intensité  $G$  pendant une durée  $\delta$  qui entraîne un déphasage spatial des spins (codage d'information) : les spins sont "marqués" en fonction de leur position selon l'axe  $z$  par une valeur  $B_z$  associée
- Un temps de diffusion  $\Delta$  pendant lequel les molécules diffusent ou non
- Application à nouveau d'une impulsion de gradient de même intensité et de même durée qui permet de décoder l'information

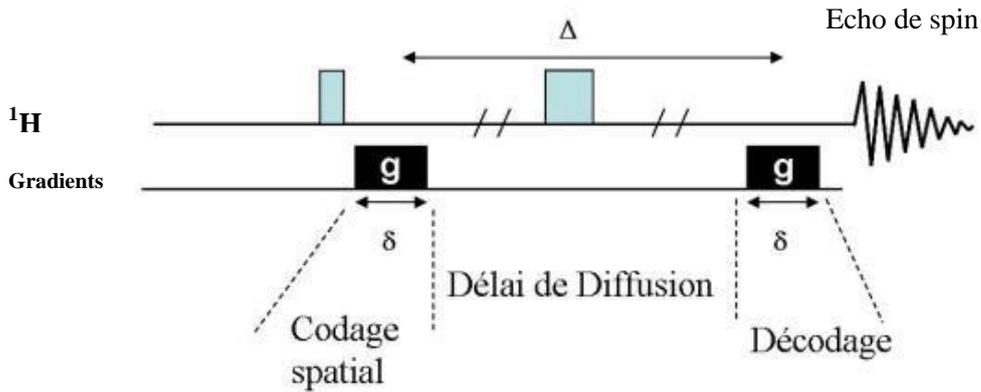


Figure 57: Séquence PFGSE-RMN<sup>1</sup>H.

Si les molécules ne se sont pas déplacées entre les impulsions de gradient, l'aimantation totale reste inchangée. Au contraire, si les molécules diffusent, l'aimantation totale à la fin de l'expérience est inférieure à l'aimantation initiale. Cette atténuation est reliée au coefficient de diffusion.

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la séquence à écho stimulé avec gradients de polarités alternées (PGSTE-BP) comportant 13 impulsions, celle-ci étant la plus adaptée pour mesurer la diffusion d'une molécule dans un milieu confiné. Ce type de séquence permet de s'affranchir des gradients de champ magnétique internes aux milieux étudiés<sup>88</sup>. En effet, dans des matériaux hétérogènes, nous pouvons rencontrer des différences de susceptibilité magnétique : c'est le cas notamment dans un milieu poreux saturé en liquide et l'on observe une différence de susceptibilité magnétique entre la phase liquide et la phase solide.

L'atténuation  $\Psi$  du signal RMN obtenue par cette séquence en fonction de l'intensité d'un gradient de champ  $G$  que nous faisons varier est caractéristique de la diffusion (Equation 19), c'est-à-dire de la mobilité d'un liquide dans un milieu (libre ou confiné).

Equation 19: Atténuation du signal de RMN 1H ou  $\Psi$  est la fonction d'atténuation,  $\Delta$  est le temps de diffusion,  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau observé,  $\delta$  est la durée de l'impulsion de gradient,  $G$  est l'intensité de l'impulsion gradient,  $D$  est le coefficient d'auto-diffusion,  $\tau$  est le délai entre les deux impulsions  $\pi$  et  $\pi/2$  et  $\Delta' = 4\Delta + 6\tau - \frac{2}{3}\delta$  est le temps de diffusion effectif.

$$\ln\Psi(\Delta, \gamma\delta G) = -D(\gamma\delta G)^2 \left( 4\Delta + 6\tau - \frac{2}{3}\delta \right) = -D(\gamma\delta G)^2 \Delta'$$

#### 4.5.3.2 Matériel et méthode

Les expériences de RMN-PFG  $^1\text{H}$  ont été réalisées sur un appareil Bruker Avance 600 MHz équipé d'une sonde QNP 5 mm à une température de 305 K.

De façon à caractériser la tortuosité, la mesure du coefficient de diffusion est d'abord réalisée sur un mélange de toluène deutéré et protoné à 50/50 % volume toluène en solution seule. Pour la mesure du coefficient de diffusion en milieu confiné, les échantillons ont été préparés par la méthode suivante : un extrudé séché à 120 °C pendant 12 h est mis en contact avec le même mélange pendant 10 minutes. L'extrudé est introduit dans un tube capillaire de diamètre compris entre 2 mm et 2,5 mm puis dans le tube RMN d'un diamètre de 5 mm. L'utilisation d'un capillaire permet d'assurer une position verticale parallèle à la direction z du champ magnétique principal et du gradient de champ selon l'axe « z ». Les conditions opératoires de la séquence étaient les suivantes :

Paramètres	Conditions
Durée de l'impulsion de gradient $\delta$	1 ms
Temps de diffusion $\Delta$	140 ms
Intensité du gradient de champ $G$	5-50 G.cm <sup>-1</sup> (12 points)

L'analyse est faite sur un appareil Bruker 400 MHz équipé d'une sonde QNP (non spécifique aux mesures de diffusion).