

Chapitre V : Étude *in situ* de la synthèse de matériaux mésoporeux par relaxométrie RMN

Dans les précédents chapitres, nous avons validé l'application de la technique RMN pour la caractérisation de la texture de supports en mettant en évidence une relation directe entre la mesure des temps de relaxation et les propriétés texturales des particules en dispersion.

Cette étape de validation a été menée sur une large gamme de matériaux. Cette première partie a permis de montrer que la technique développée est applicable sur une large gamme de porosité de quatre angströms environ à quelques centaines de nanomètres.

La relaxométrie est donc un bon moyen analytique pour évaluer les paramètres physiques des particules. Par la mesure des temps de relaxation, nous pouvons suivre l'augmentation de la concentration ou des paramètres physiques comme la taille, le nombre ou la surface développée des particules formées.

L'objectif de cette thèse est d'explorer plus avant les potentialités de la relaxométrie RMN comme outil de suivi et de contrôle *in situ* lors de la synthèse de matériaux catalytiques. Après avoir validé la méthode pour l'étude de la surface interfaciale de matériaux poreux modèles, nous avons étudié *in situ* la synthèse de boehmite. Dans ce chapitre, la boehmite est obtenue à l'aide de la méthode de synthèse dite de swing-pH, décrite par T. Ono [3], qui consiste à ajouter alternativement une source d'aluminium à pH acide puis à pH basique jusqu'à obtention des particules poreuses afin de maîtriser les phénomènes de nucléation et de croissance et de limiter la polydispersité des particules ainsi obtenues. Il s'agit d'un cas d'école intéressant pour tester la méthode et améliorer notre compréhension du rôle des précurseurs dans les phénomènes de nucléation, de croissance et d'agrégation.

Nous avons choisi la synthèse de boehmite par la méthode de swing pH pour trois raisons principales :

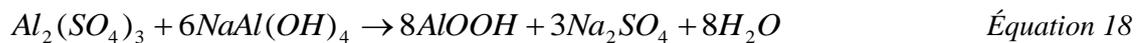
- La synthèse se réalise à pression atmosphérique, à une température comprise entre 50 et 100°C et avec des réactifs non contraignants d'un point de vue sécurité et compatible avec des mesures RMN *in situ*,
- Les particules de boehmite formées génèrent une mésoporosité (le diamètre de pores généré est d'une dizaine d'angströms). Nous nous plaçons dans des conditions RMN favorables pour un suivi de formation via la mesure des temps de relaxation T_2 ,
- Les résultats obtenus par RMN seront comparés à des données reportées dans la littérature,

Un suivi particulier des phénomènes de nucléation et de croissance et plus globalement du processus de formation des particules sera effectué.

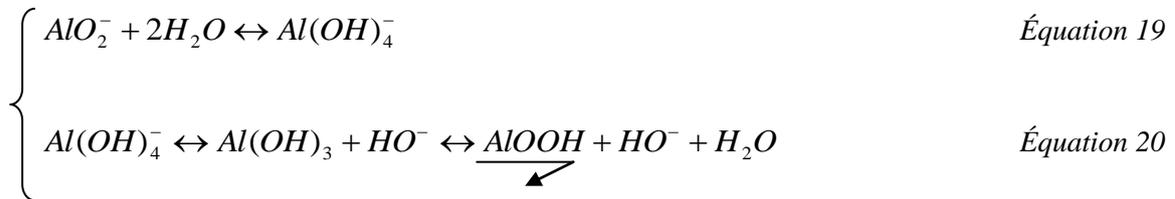
1 Synthèse de boehmite par swing pH

1.1 Principe de formation des particules de boehmite

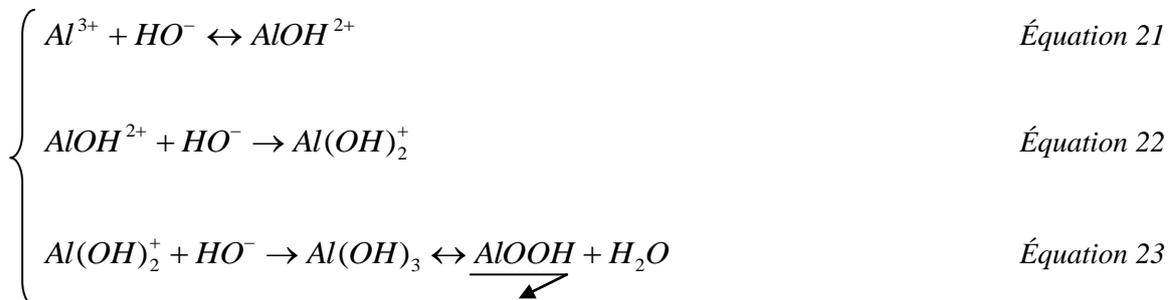
La formation de particules de boehmite par la méthode swing pH [3] consiste en la précipitation de sels d'aluminium : le sulfate d'aluminium et l'aluminate de sodium. Ces deux précurseurs en présence d'eau précipitent pour former de la boehmite selon l'équation globale de précipitation (Équation 19). Les sels d'aluminium utilisés diffèrent de ceux employés par T. Ono qui utilise du nitrate d'aluminium et de l'aluminate de sodium. Ce changement de sels d'aluminium peut modifier l'épaisseur de la couche d'eau λ , favoriser la dissolution des particules, ce qui peut avoir un impact sur la mesure RMN.



En milieu basique, la réaction de précipitation est :



Les ions hydroxydes issus de l'Équation 20 permettent la précipitation de la boehmite provenant du sulfate de sodium. En milieu acide, les réactions de précipitations sont :



La réaction de l'aluminate en boehmite (Équation 20) est une réaction équilibrée mais la consommation des ions HO^- par Al^{3+} (Équations 21, 22 et 23) apportés en milieu acide déplace la réaction vers la formation de la boehmite [78].

Des composés intermédiaires, tels que l' $AlO_4Al_{12}(OH)_{24}(H_2O)_{12}$ [79], [80], des cations oligomères soufrés, des polymères d'aluminiums [81], un complexe d' $AlSO_4$ [82], des ions précurseurs Al^{3+} et $AlOO^-$ n'ayant pas réagi, sont susceptibles d'être présents dans la solution en même temps que les particules de boehmite. Par relaxométrie RMN à bas-champ, seuls les temps de relaxation sont déterminés. La résolution n'est pas suffisante pour pouvoir identifier les différentes espèces présentes le cas échéant. De plus avec agitation, une seule distribution de temps de relaxation est obtenue. Nous ne pourrions donc pas faire la différence entre tous ces composés, mais nous supposons que leurs concentrations sont négligeables face à la quantité de boehmite formée.

Une analyse haut-champ ^{27}Al peut s'avérer utile pour quantifier la quantité de précurseurs restante et estimer la concentration et donc la quantité de particules de boehmite formées.

1.2 Synthèse de boehmite développée par T. Ono [3]

L'étude de T. Ono montre l'influence du nombre de swings, des valeurs de borne de pH acide et basique, ainsi que la durée de palier acide ou basique pendant un swing. Le but recherché par T. Ono avec cette synthèse est de contrôler la distribution poreuse du support final. En effet, cette étude a montré que plus le nombre de swings augmente, plus la taille de pores des particules augmente.

T. Ono a mis en évidence que :

- La phase acide permet la nucléation des particules et la phase basique favorise la croissance (Figure 14),
- La valeur du pH et le temps de réaction de la phase acide sont des facteurs importants pour apporter une distribution poreuse étroite, l'acidité étant liée à la dissolution des plus petites particules (d'hydroxyde d'aluminium amorphe car la boehmite est beaucoup plus longue à se dissoudre),
- La valeur du pH de la borne basique est liée à la vitesse de croissance des cristaux de boehmite. Plus le pH est élevé, plus la croissance des cristaux sera rapide, et plus vite la valeur cible de la taille des pores sera atteinte,
- Une augmentation du nombre de swings entraîne une augmentation du diamètre de pore moyen et une diminution de la surface spécifique (et donc une diminution du volume poreux) du support (Figure 51). Il y a alors un compromis à faire entre la surface spécifique et la distribution poreuse du support,
- L'augmentation du nombre de swings entraîne une élévation de la teneur en alumine Al_2O_3 du milieu. De même, en élargissant les bornes de pH [83], tout en gardant le même nombre de swings, la surface spécifique est augmentée. Mais l'élargissement des bornes de pH implique une augmentation du temps de synthèse (augmentation du temps de l'ajout de précurseurs de dizaines de minutes pour des swings élevés). Il faudra être vigilant aux conditions opératoires de la synthèse. Par exemple, pour une synthèse de boehmite dans un environnement trop basique ($pH > 12$), le produit formé sera de la gibbsite [84].

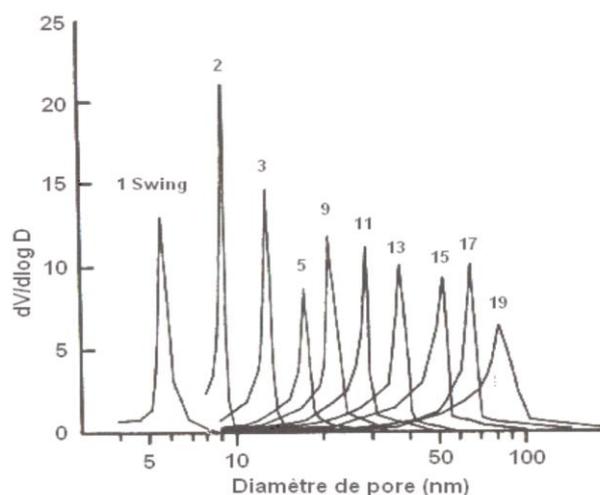


Figure 51 : Répartition poreuse = $f(\text{nombre de swings})$ [3]

Dans notre cas, nous nous sommes limités à une dizaine de swings (durée d'expérience = une journée) pour une température fixée à $T=60^{\circ}\text{C}$. Dans ces conditions, la boehmite formée peut atteindre une surface spécifique de $400\text{ m}^2/\text{g}$ et une taille de pores de 10nm .

Au fur et à mesure des swings, la boehmite va se former selon deux principaux processus : la nucléation et la croissance. Ces différents phénomènes peuvent être suivis en étudiant les évolutions des taux de relaxation $R_2(=1/T_2)$. Des variations de la taille des particules et du volume poreux modifieront les valeurs de R_2 :

- La nucléation, au contraire de la dissolution, créera des petites particules avec une grande surface. La valeur de R_2 augmente.
- La croissance et l'augmentation du diamètre de pores diminuent la surface. La valeur de R_2 diminue.

La relaxométrie RMN est une technique de caractérisation rapide et peut être utilisée *in situ*. Le but est donc de pouvoir expliquer, à la fin de cette étude, un mécanisme de formation de la boehmite et de vérifier les conclusions obtenues par T. Ono.

2 Suivi *in situ* de la formation de boehmite

Pour le suivi dynamique de la synthèse de boehmite, nous allons nous intéresser à :

- La quantité de protons détectés dans la porosité qui représente la quantité de particules de boehmite formées. Dans la pratique, il s'agit de l'aire intégrée de la distribution des temps T_2 , si la taille des particules reste constante. En effet, si la taille des particules augmente, le nombre de protons va varier. L'aire de la courbe va également évoluer,
- La valeur moyenne des temps T_2 qui est directement reliée à la surface interfaciale développée si la taille des particules reste constante. En effet, si la taille varie, le temps de relaxation obtenue sera une moyenne pondérée de la quantité de protons contenus à l'intérieur des pores et de la quantité de protons contenus sur la surface des particules qui augmente avec des particules plus grandes,
- La largeur de la distribution des temps T_2 qui représente la distribution en termes de surface interfaciale développée.

A chaque swing, un échantillon est prélevé du réacteur de synthèse et est analysé. Grâce au logiciel MEA, nous obtenons les distributions des temps de relaxations des particules de boehmites formées à chaque swing. Ces courbes sont représentées sur la Figure 52. Pour éviter de surcharger le graphique, seules les distributions à pH basique sont représentées, des courbes équivalentes étant obtenues à pH acide.

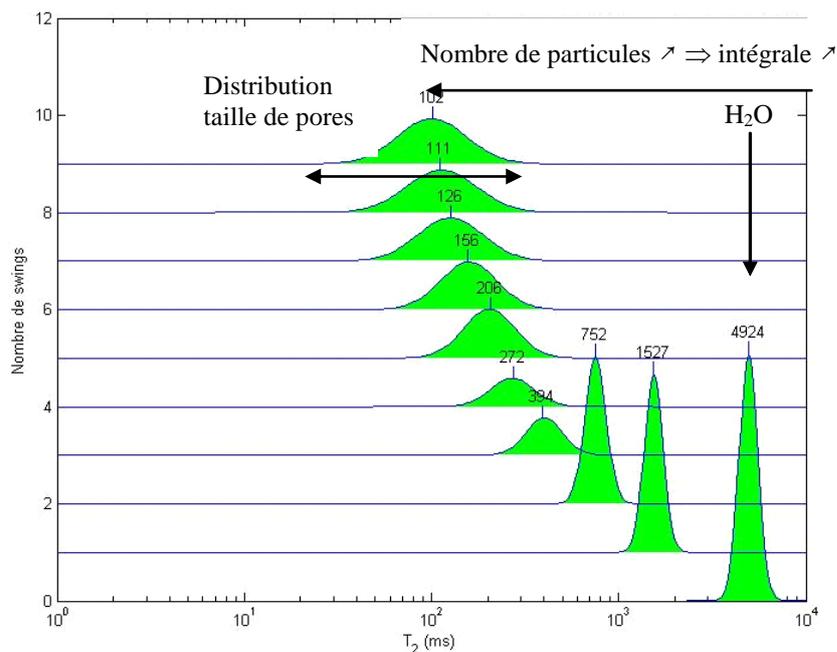


Figure 52 : Distributions de T_2 à pH basique d'une synthèse de boehmite par swing pH à $T=60^\circ\text{C}$ sous agitation. Les chiffres indiqués sur les courbes correspondent aux valeurs moyennes des temps de relaxation T_2

2.1 Evolution de la taille des particules

L'étude de la synthèse de boehmite par swing pH par relaxométrie RMN consiste à suivre l'évolution des particules et à comprendre les phénomènes de nucléation et de croissance. Afin d'être sûrs de l'interprétation des données RMN, nous avons analysé en parallèle des échantillons de boehmite par granulométrie laser. Ces analyses permettent de donner une valeur moyenne du diamètre des particules/agrégats de boehmite en milieu acide et en milieu basique et donc permettent de comparer les valeurs obtenues par RMN avec une technique de référence, mais aussi de pouvoir comprendre les variations des valeurs moyennes des temps T_2 (développement surface interne et externe).

Les échantillons sont analysés *in situ* par granulométrie laser en voie humide. Le grand avantage de cette technique est qu'elle est extrêmement rapide et permet de déterminer avec précision une taille de grain.

Les tailles des particules de boehmite obtenues par granulométrie laser sont répertoriées sur la Figure 53.

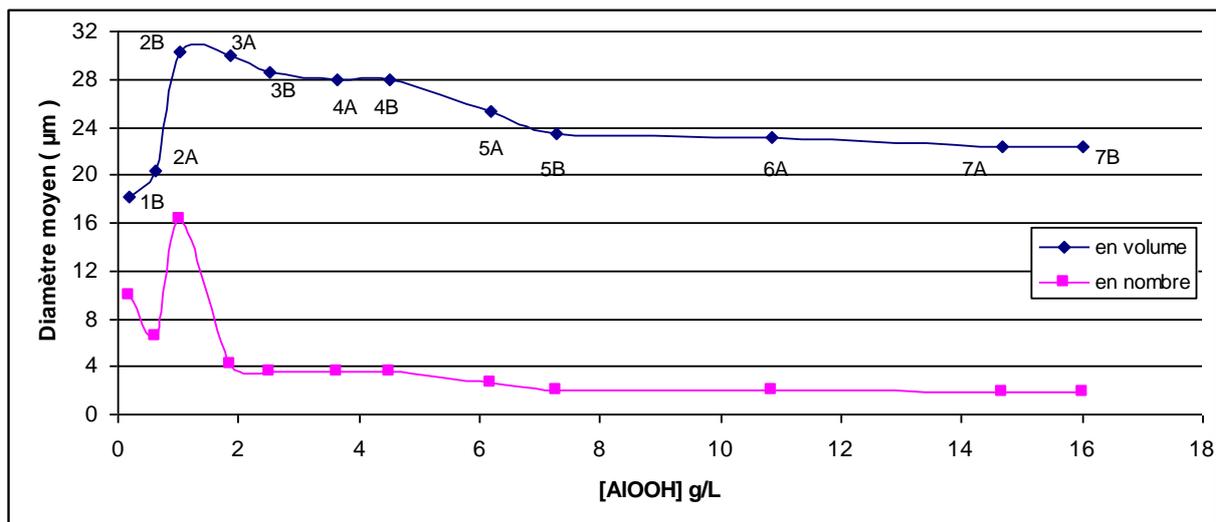


Figure 53 : Taille moyenne des particules de boehmite par granulométrie laser. Les losanges en bleu représentent le diamètre moyen en volume et les carrés en rose le diamètre moyen en nombre

Regardons le diamètre moyen en volume (points représentés en bleu sur la Figure 53). Les particules de boehmite grossissent jusqu'au deuxième swing atteignant un diamètre moyen de 30 µm, puis diminuent progressivement jusqu'à se stabiliser au niveau du cinquième swing atteignant un diamètre moyen de 23 µm. Pour le diamètre moyen en nombre, les particules de boehmite atteignent leur taille maximale de 16 µm au niveau du deuxième swing puis diminuent pour obtenir une taille moyenne de 3-4 µm. Les agrégats de boehmite seraient donc de l'ordre de 3-4 µm et il existerait quelques agrégats plus gros de l'ordre de 20-25 µm.

Jusqu'au deuxième swing, la taille des agrégats augmente. A partir du deuxième swing, la taille maximale des particules est atteinte et tend à diminuer avant de se stabiliser. Les agrégats sont limités par les forces de cisaillement de l'agitation mais également par la quantité de sel Na_2SO_4 . L'augmentation de la concentration en ions SO_4^{2-} permet de favoriser la dissolution des agrégats de boehmite [85] pour reformer de l'aluminate.

Ces variations de taille de particules ont un impact sur la quantité de protons de surface et donc sur la variation des temps de relaxation T_2 .

Au vu des résultats obtenus par granulométrie laser, nous pouvons conclure que :

- Pour les swings 1 à 3, la variation des temps T_2 est due à une contribution d'une couche externe de particules et d'une surface interfaciale qui augmente et de la quantité de particules formées,
- Pour les swings 4 et 5, la couche externe de particules diminue alors que la surface interfaciale et la quantité de particules augmentent. La contribution de ces phénomènes va modifier la valeur des temps T_2 ,
- A partir du swing 5, seules l'aire interfaciale et la quantité de particules formées contribuent à la variation des temps T_2 .

Avec l'augmentation de la teneur en aluminium, la viscosité du milieu pourrait augmenter et par conséquent diminuer la valeur des temps de relaxation T_2 [86], [87]. Comme la quantité en boehmite ne dépasse pas 30 g/L, nous considérons que la viscosité n'est pas modifiée tout au long de la synthèse.

2.2 Évolution de la quantité de particules formées

2.2.1 Vérification de l'hypothèse de la concentration

Calculons la quantité de boehmite en milieu basique. L'aluminate de sodium utilisé est concentré à hauteur de 20.5% en masse d' Al_2O_3 . Pour le 1^{er} swing, 4,44 g de base sont rajoutés, soit une masse de 0,91 g d' Al_2O_3 formée.

Puis avec les masses molaires et en partant de l'équation bilan de calcination de boehmite ($2AlOOH \rightarrow Al_2O_3 + H_2O$), la masse de boehmite obtenue est :

$$m_{AlOOH} = \frac{2m_{Al_2O_3} \cdot M_{AlOOH}}{M_{Al_2O_3}} = \frac{2 \cdot 0,91 \cdot 60}{102} = 1,07 \text{ g} \quad \text{Équation 24}$$

La concentration de boehmite obtenue pour un swing à pH basique est ensuite déterminée par l'équation :

$$C_{AlOOH} = \frac{m_{totale}}{V_{total}} = \frac{m_{AlOOH \text{ acide}} + m_{AlOOH \text{ basique}} - m_{AlOOH \text{ prélevé}}}{V_{\text{pied de cuve}} + V_{\text{total précurseur acide ajouté}} + V_{\text{total précurseur basique ajouté}} - V_{\text{prélevé}}} \quad \text{Équation 25}$$

- $m_{AlOOH \text{ prélevé}}$ et $V_{\text{prélevé}}$ sont la masse et le volume de boehmite prélevés pour effectuer des analyses RMN
- $m_{AlOOH \text{ acide}}$ et $m_{AlOOH \text{ basique}}$ sont le cumul des masses de boehmite obtenues respectivement en milieu acide et en milieu basique.

Le même raisonnement est appliqué pour l'ajout de précurseurs acides. La quantité d' Al_2O_3 obtenue à pH acide est de 8% en masse de sulfate de sodium.

Pour vérifier que la réaction est totale, des caractérisations en phase liquide et en phase solide par la technique ^{27}Al MAS (caractérisation des espèces solides) ont été menées afin de déterminer la quantité de précurseurs restants.

Un spectre type RMN du liquide de ^{27}Al d'un échantillon de boehmite en phase acide est montré sur la Figure 54.

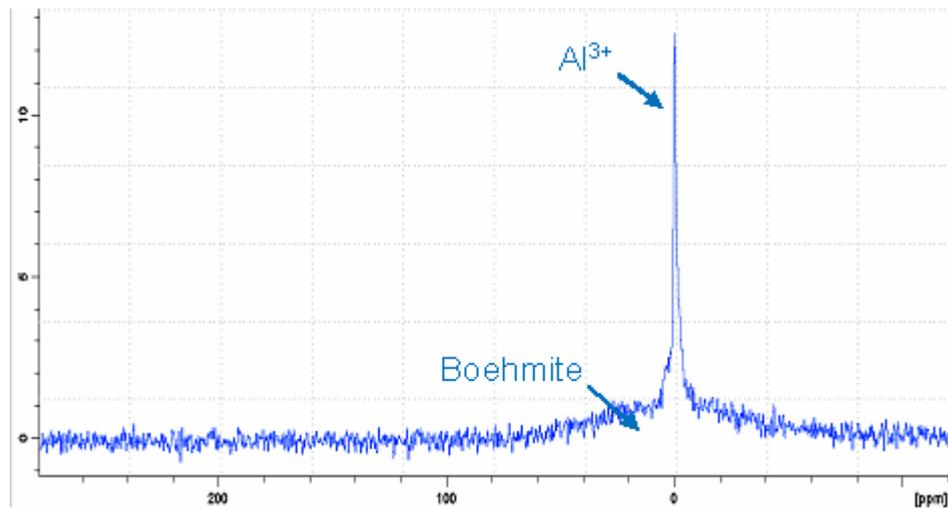


Figure 54 : Spectre RMN de ^{27}Al obtenu par une séquence simple à une impulsion d'un échantillon liquide de boehmite en phase acide obtenu à 14,1T

Le pic fin à 0 ppm correspond à de l'aluminium Al^{3+} en solution. La boehmite est représentée par un large massif de faible amplitude et il n'y a pas de composé secondaire (les produits secondaires formés sont entraînés par les agglomérats et ne sont plus détectés). Le pic d' Al^{3+} représente la quantité de précurseur à pH acide restant.

En milieu basique, les spectres RMN sont similaires : la boehmite solide est un massif à 0 ppm et un pic à 65 ppm apparaît (le pic fin d' Al^{3+} à 0 ppm n'existe plus) Ce pic est caractéristique du déplacement chimique de précurseur d' AlO_2^- (reste d'aluminate de sodium).

En phase liquide, les ions Al^{3+} et AlO_2^- sont détectables mais pas la boehmite solide. Les quantités de boehmite sont données dans le Tableau 15.

Le taux d'erreur entre la concentration en boehmite théorique et expérimentale est calculé à partir de la formule de l'Équation 26.

$$\Delta = 100 \times \left| \frac{\text{valeur théorique} - \text{valeur expérimentale}}{\text{valeur théorique}} \right| \quad \text{Équation 26}$$

Tableau 15 : Détermination des concentrations par RMN 156 MHz

Echantillon	[AlOOH] _{th} (g/L)	[AlOOH] _{exp} (g/L)	Δ (%)
1A	0,15	0	100
2A	0,97	0,84	13,4
3A	2,46	2,27	7,72
4A	4,46	4,13	7,40
5A	7,22	6,80	5,81
1B	0,58	0,51	12,07
2B	1,82	1,59	12,64
3B	3,60	3,59	0,28
4B	6,15	6,13	0,32
5B	9,44	9,41	0,32

La concentration en boehmite théorique correspond à la concentration en AlOOH obtenue en considérant la réaction totale.

La concentration expérimentale en boehmite est obtenue par différence entre la concentration désirée et la quantité restante de précurseurs.

Le sulfate d'aluminium est introduit en excès dans le réacteur alors que l'aluminate de sodium est ajouté en proportions stœchiométriques. Donc en milieu acide, le sulfate d'aluminium n'est pas entièrement converti en boehmite. C'est pour cette raison que le taux d'erreur en milieu acide est plus important qu'en milieu basique.

Le taux d'erreur en milieu basique est très faible au-delà du deuxième swing (<1%). Due à la très faible quantité de précurseurs restants, la réaction de précipitation de la boehmite est considérée comme totale.

2.2.2 Suivi pendant la synthèse

La quantité de particules formées pendant la synthèse est représentée par l'aire des intégrales des distributions obtenues avec la Figure 52 en fonction de la concentration en AlOOH (Figure 55).

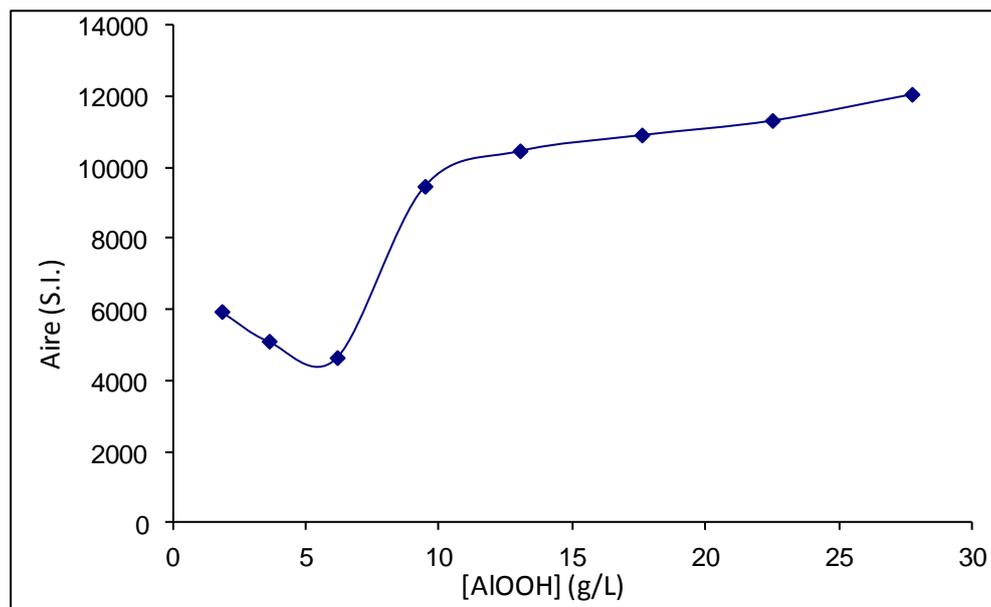


Figure 55 : Aire des distributions de T_2 en fonction de la concentration

Le premier swing n'est pas représenté car la concentration de l'échantillon n'est pas assez importante pour être quantifiée par la RMN.

Jusqu'au quatrième swing, l'aire des distributions décroît. Du quatrième au cinquième swing, l'aire est doublée. Du cinquième au neuvième swing, l'aire augmente linéairement.

La Figure 55 confirme les résultats obtenus jusqu'à présent :

- Du deuxième au quatrième swing, l'aire interfaciale diminue linéairement en fonction de la concentration en boehmite. Comme la granulométrie laser l'a montré, le diamètre des particules augmente, ce qui diminue la surface.
- Au-delà du cinquième swing, l'aire interfaciale augmente linéairement en fonction de la concentration en boehmite. Il ne reste plus de précurseurs en solution. La variation de l'aire des distributions est donc directement proportionnelle à la surface de la boehmite, c'est-à-dire à l'aire interfaciale développée et la quantité de particules/agrégats de boehmite formés.

2.2.3 Evolution de l'aire interfaciale développée

Le suivi de l'aire interfaciale développée est représenté par l'évolution de la valeur du taux de relaxation R_2 en fonction de la concentration en aluminium introduite (Figure 56).

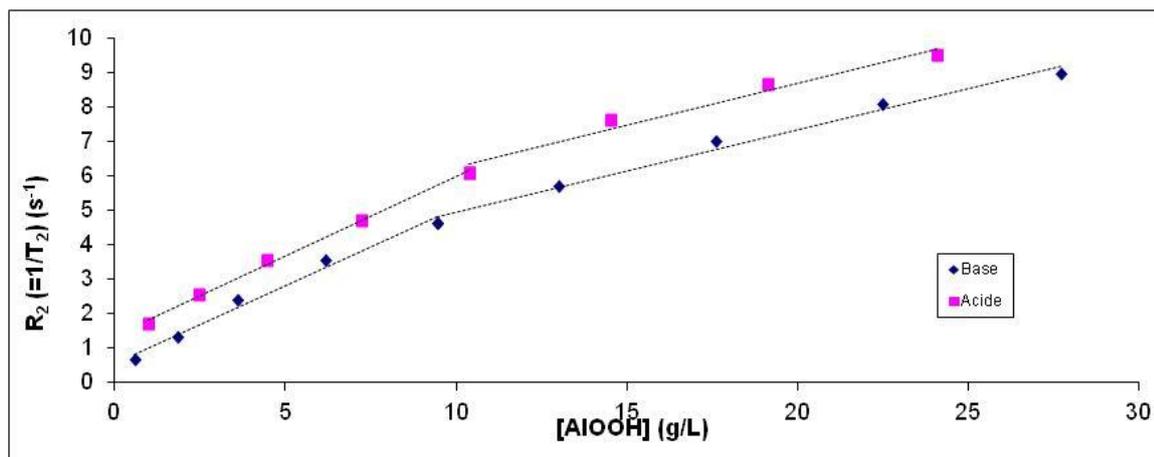


Figure 56 : Représentation des moyennes de R_2 en fonction de la concentration en boehmite à $T=60^\circ\text{C}$ – agitation mécanique. Les carrés roses indiquent le taux de relaxation pour un swing à pH acide. Les losanges bleus indiquent le taux de relaxation pour un swing à pH basique.

Nous pouvons constater que les valeurs moyennes de R_2 augmentent linéairement en fonction de la concentration à pH basique et à pH acide, avec une inflexion au niveau du cinquième swing.

La surface développée, c'est-à-dire le nombre de particules formées, augmente en fonction de la concentration ajoutée de précurseurs. La valeur de R_2 à pH acide est plus élevée que la valeur de R_2 à pH basique.

Comme la valeur de R_2 est fonction de la surface développée qui augmente dans le volume de la solution, nous pouvons donc en déduire que la quantité de particules formées augmente avec la quantité de précurseurs introduite.

Grâce à la granulométrie laser, nous avons pu constater que les particules augmentent leur taille jusqu'au troisième swing et qu'au-delà de ce swing, la taille reste constante. Avec la relaxométrie RMN, R_2 augmente linéairement avec une pente de $0,4 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. Cette augmentation est liée au développement de la surface créée par la nucléation et à l'augmentation de la taille des particules (phénomène de nucléation prépondérant au phénomène de croissance). Au-delà du cinquième swing, la pente devient $0,25 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$. La surface se développe moins rapidement. Entre le quatrième et le cinquième swing, la CMC est atteinte. Des agrégats commencent à se former. Ce changement de régime est marqué par RMN par une modification du comportement des taux de relaxation. La valeur de la pente est plus faible à cause de la dissolution des particules en milieu acide (diminution de la surface) et de l'agitation (restriction de la taille à cause des forces de cisaillement).

Les taux de relaxation à pH basique varient linéairement avec la concentration de boehmite et de façon distincte, selon que la mesure est faite en pH acide ou en pH basique. La différence entre les deux pH peut être provoquée par des phénomènes de nucléation et de croissance équivalente, une variation du pH ou de la force ionique (la température, la pression et la viscosité sont supposées constantes).

La synthèse de boehmite par swing pH s'effectue à deux pH différents : pH=3 et pH=9. Or nous avons vu, dans le chapitre III, que l'épaisseur de la couche d'eau λ varie en fonction du pH. Pour des pH=3 et des pH=9, nous prendrons, comme valeur d'épaisseur de couche d'eau, les valeurs respectives de $\lambda = 0,9 \text{ nm}$ et $\lambda = 0,55 \text{ nm}$. Ces valeurs diffèrent du chapitre III. En effet dans le chapitre III, les matériaux analysés en solution ont un pH=8. Il faut donc ajuster λ en fonction du pH.

La Figure 57 représente l'évolution des valeurs des rapports S/V en fonction de la quantité d'aluminium introduite.

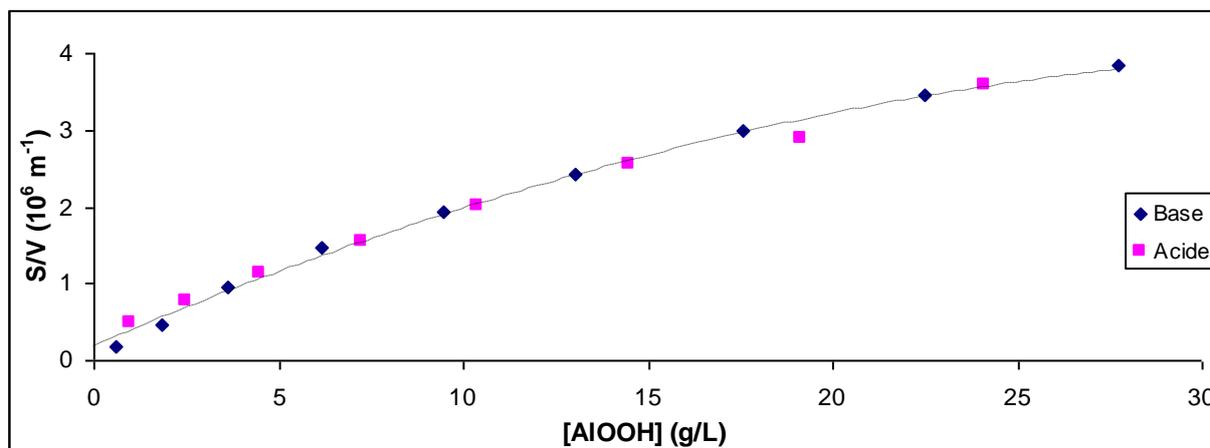


Figure 57 : Variation de la surface en fonction de la concentration de boehmite. Les points en rose correspondent à des valeurs des rapports S/V d'un échantillon acide et les points en bleu à des échantillons analysés à pH basique.

Nous pouvons constater que la valeur du rapport S/V est proportionnelle à la concentration en milieu basique et acide.

Du côté acide, l'apport de matière entraîne la formation de petites particules augmentant la surface développée. Du côté basique, la croissance devrait diminuer la surface développée par les agrégats. Or les valeurs des rapports S/V augmentent. La quantité de matière apportée par l'aluminate de sodium crée également des particules. La nucléation et la croissance sont donc en compétition mais l'effet de la nucléation est prépondérant.

Le rapport S/V augmente, mais le taux d'augmentation diminue avec la quantité de solide formé. Ce rapport S/V semble atteindre une valeur limite de l'ordre de 4.10^6 m^{-1} . Nous avons vu, avec la granulométrie laser, que la taille des particules n'évoluait plus après le troisième swing. Nous pouvons donc dire qu'à partir du troisième swing, l'augmentation des valeurs de S/V est principalement due par la création de nouvelles particules. Le ralentissement de la croissance est provoqué par une augmentation du volume poreux.

Les valeurs des rapports S/V tendent vers une valeur limite en fonction de la concentration. La surface spécifique diminue donc, ce qui permet de vérifier la deuxième conclusion de T. Ono. Au fur et à mesure des swings, la surface spécifique des particules/agrégats diminue.

De la même manière que pour la valeur du rapport S/V, il est très facile de déterminer une surface spécifique par relaxométrie RMN en utilisant l'équation de dilution pour un pH donné :

$$R_2 = R_{2,b} + R_{2,s} \cdot \rho \cdot S_{RMN} \cdot \lambda \cdot C \Rightarrow S_{RMN} = \frac{R_2 - R_{2,b}}{C} \cdot \frac{1}{\rho \cdot \lambda \cdot R_{2,s}} = \frac{R_2 - R_{2,b}}{C} \cdot K \quad \text{Équation 27}$$

Avec K constant

Ce suivi de surface spécifique permet de comparer les résultats obtenus dans tout le chapitre avec les résultats obtenus par T. Ono.

La valeur de la surface spécifique peut-être déterminée en même temps que la valeur du rapport S/V puisque le taux de relaxation utilisé pour déterminer la valeur de S/V ou S_{RMN} est

la même. La variation de la surface spécifique en fonction de la concentration est représentée sur la Figure 58.

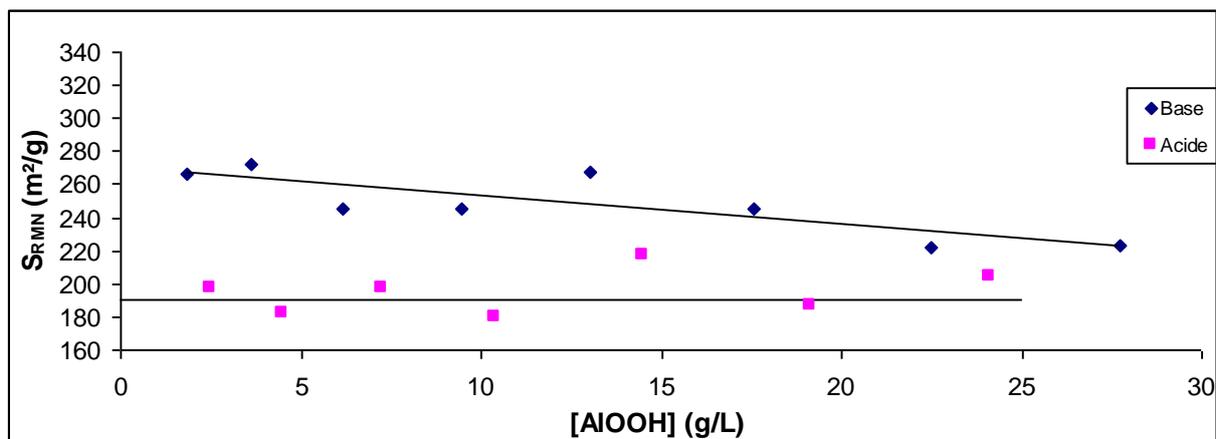


Figure 58 : Variation de la surface spécifique en fonction du nombre de swings. Les points en rose correspondent à des S_{RMN} d'un échantillon acide et les points en bleu à des échantillons analysés à pH basique. Les droites noires représentent les droites de régression linéaire.

En milieu basique, la surface spécifique diminue de 270 m²/g à 220 m²/g avec l'augmentation de la teneur en aluminium. Le taux d'erreur d'une mesure RMN est de 10% environ. Un écart de 50m²/g est donc significatif. Comme la taille des particules/agrégats reste constante, une diminution de la surface spécifique entraîne une diminution du volume poreux. Pour les swings à pH acide, la surface spécifique est constante ($\approx 190 - 200$ m²/g). Or, nous nous attendons à la création de particules (phénomène de nucléation prépondérant) à pH acide et donc à créer de la surface ; alors qu'un swing à pH basique, nous nous attendons à ce que le phénomène de croissance soit prépondérant et donc à une diminution de la surface spécifique.

Les expériences réalisées suggèrent :

- En milieu basique, nous observons une diminution de la surface spécifique des particules formées. Comme le nombre de particules augmente, nous pouvons supposer que le phénomène de croissance des particules est prépondérant à pH basique.
- En milieu acide, la surface spécifique n'évolue pas. L'apport d'aluminium et donc la création de particules n'entraîne pas une augmentation de la surface développée. Nous pouvons donc supposer qu'à pH acide, le phénomène de nucléation est en compétition avec la dissolution des petites particules.
- D'après la Figure 58, en milieu basique la surface spécifique est plus élevée qu'en milieu acide. Le phénomène de nucléation en milieu basique apporte plus de surface que la compétition nucléation/dissolution des particules en milieu acide.

Comme T. Ono, nous démontrons que la synthèse de boehmite par swing pH entraîne une diminution de la surface spécifique en milieu basique. En milieu acide, nous montrons la compétition entre les phénomènes de nucléation et de dissolution. La Figure 59 représente la surface spécifique trouvée pour chacune des techniques (RMN, physisorption d'azote, reportée par T. Ono) en fonction du nombre de swings. Seuls les swings à pH basiques seront représentés.

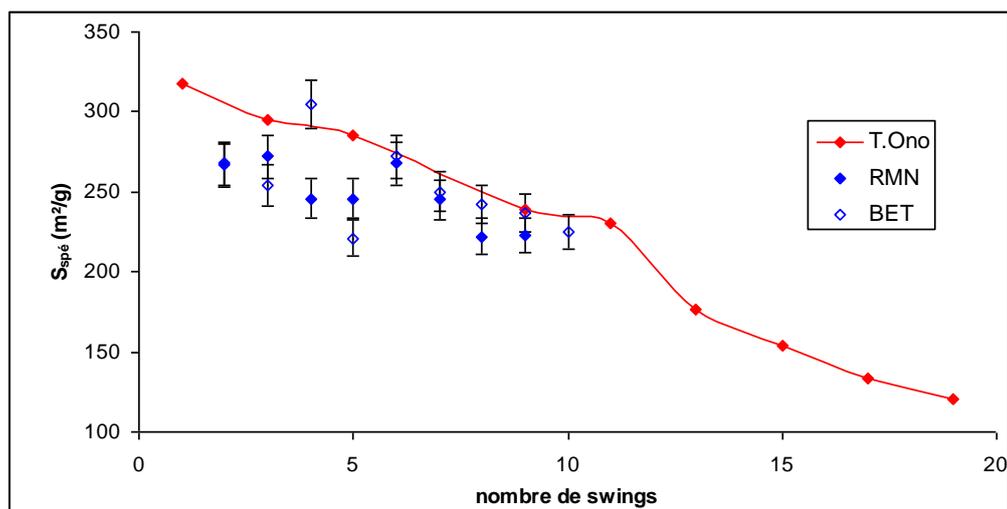


Figure 59 : Comparaison des surfaces spécifiques (pH basique) en fonction du nombre de swings. La courbe en rouge représente les valeurs de surfaces spécifiques données par T. Ono. Les losanges vides en bleu représentent les surfaces spécifiques obtenues par physisorption d'azote. Les losanges pleins en bleu montrent les valeurs obtenues par RMN.

Pour chaque technique, la surface spécifique diminue en fonction du nombre de swings. L'adsorption d'azote et la RMN sont du même ordre de grandeur que les surfaces spécifiques trouvées par T. Ono. Il faut rappeler toutefois que :

- L'étude de T. Ono ne reporte aucune valeur sur les quantités de précurseurs ajoutées à chaque swing. Elle mentionne juste que les échantillons sont lavés, filtrés et séchés pendant trois heures à 120°C. Chaque échantillon provient d'une synthèse différente (les conditions expérimentales de synthèse et d'analyse peuvent être légèrement modifiées). Les valeurs de T. Ono sont justes à titre indicatif. Comme les quantités ne sont pas fournies, il n'est pas possible de remonter à une surface totale du matériau ni à un diamètre poreux.
- Un résultat BET provient d'une synthèse de boehmite arrêtée à un swing donné. Le contenu du réacteur est filtré et séché à l'étuve pendant une nuit à $T=130^{\circ}\text{C}$. La boehmite séchée est ensuite analysée par physisorption d'azote. Les neuf résultats BET proviennent donc de neuf synthèses différentes.
- En RMN, les valeurs des surfaces spécifiques sont obtenues à partir d'une seule synthèse swing pH. Les échantillons sont prélevés directement dans le réacteur et analysés sans traitement post-synthèse.

La corrélation des surfaces spécifiques obtenues par RMN d'un échantillon à l'état liquide et la BET d'un échantillon à l'état solide montre que les traitements post-synthèse n'ont pas d'influence sur la structure du matériau pour une synthèse de boehmite par la méthode swing pH. De plus cette corrélation montre que la relaxométrie RMN est tout à fait adaptée pour un suivi *in situ* de formation de matériau.

A partir des résultats de cette synthèse, nous en avons profité pour changer les précurseurs afin d'étudier les processus de nucléation et de croissance des particules.

3 Processus de Nucléation / Croissance des particules

Les précurseurs utilisés lors d'une synthèse jouent un rôle essentiel sur la finalité du matériau formé. Ce sont eux, avec des conditions opératoires fixées, qui vont influencer les phénomènes de nucléation, croissance et mûrissement d'Ostwald. Or il est très difficile de comprendre le rôle des précurseurs dans une synthèse, puisque les investigations sont menées sur des matériaux post-synthèse. Par exemple, T. Ono suppose que pour une synthèse de boehmite, un précurseur à pH acide contenant de l'aluminium favorise la nucléation des particules et le précurseur à pH basique la croissance des particules. Il a pu obtenir ces résultats en changeant la nature ou la quantité du précurseur.

Pendant la synthèse, le développement de la nucléation/croissance, décrit en théorie par T. Ono, peut être illustré avec la Figure 60.

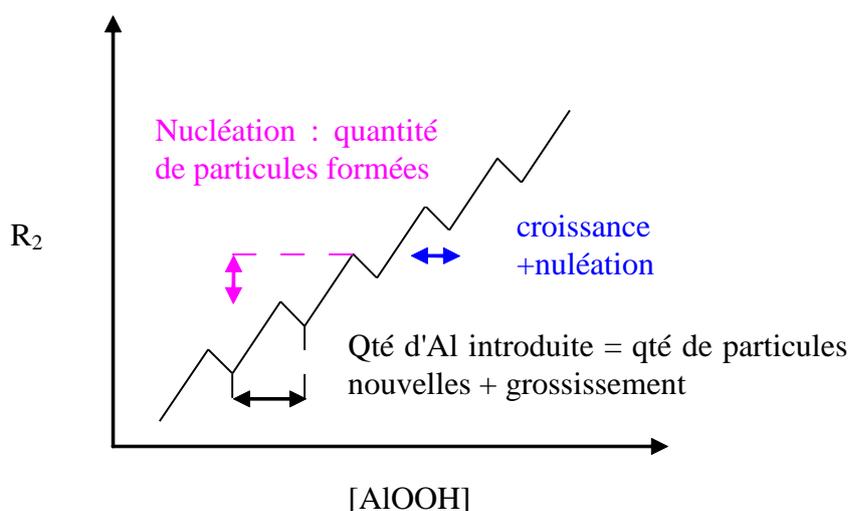


Figure 60 : Représentation schématique de l'évolution des particules de boehmite au cours d'une synthèse swing pH

Comme nous l'avons démontré, la Figure 60 ne représente la réalité puisque les phénomènes de nucléation et croissance se passent en milieu acide et basique. L'inconvénient majeur d'utiliser deux précurseurs contenant de l'aluminium est qu'il est difficile de dissocier ces phénomènes, un apport de matière ayant lieu à chaque pH. C'est pour cette raison que des expériences de synthèses de boehmite par swing pH ont été menées en variant la nature du précurseur en choisissant un sel sans apport d'aluminium. Les autres précurseurs sont choisis de manière à ne pas modifier le type de sel obtenu lors d'une synthèse par swing pH classique. Pour le précurseur acide, l'acide sulfurique est utilisé pour obtenir des ions SO_4^{2-} et pour le précurseur basique, la soude est utilisée pour l'apport des ions Na^+ . De cette manière, la force ionique n'intervient pas sur les variations de temps de relaxation puisque les sels restent du Na_2SO_4 .

3.1 Focus sur la nucléation : ajout d'un seul précurseur contenant de l'aluminium en milieu acide

L'objectif de cette partie est d'étudier le processus de nucléation en n'utilisant en source d'aluminium qu'un précurseur en milieu acide. Pour cela, le précurseur d'aluminate de sodium est remplacé par de la soude lors d'une synthèse de boehmite par swing pH.

Les valeurs des taux de relaxation obtenus pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant du sulfate d'aluminium et de la soude sont représentées sur la Figure 61.

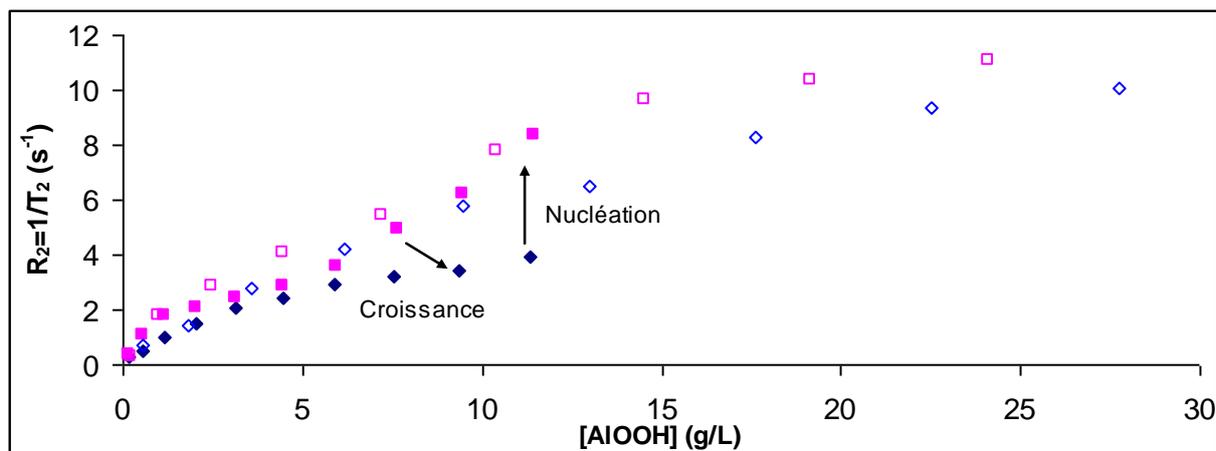


Figure 61 : Variation des valeurs de R_2 en fonction de la quantité d'aluminium introduite pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de la soude et du sulfate d'aluminium. Les carrés représentent les valeurs de R_2 à pH acide et les losanges les valeurs de R_2 à pH basique. Les symboles pleins correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant du sulfate d'aluminium et de la soude. Les symboles creux correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse utilisant de l'aluminate de sodium et du sulfate d'aluminium

Jusqu'au cinquième swing, les taux de relaxation à pH acide et à pH basique augmentent de manière linéaire. Au-delà du cinquième swing, la différence des taux de relaxation augmente de 3 s^{-1} pour le cinquième swing à $8,5 \text{ s}^{-1}$ pour le neuvième swing.

Jusqu'au cinquième swing, nous n'observons pas de différences entre les valeurs des R_2 obtenues (en milieu basique ou acide) lors d'un swing à pH classique et ceux lors de l'expérience avec ajout d'aluminium en milieu acide seul. Le phénomène de nucléation est prépondérant.

A partir du sixième swing, nous observons une différence significative entre les deux expériences et entre les voies acides et basiques. Les écarts des valeurs de R_2 à pH acide et à pH basique sont typiques des phénomènes de nucléation et de croissance des particules et agrégats de boehmite :

- A pH acide, l'ajout de sulfate d'aluminium permet la formation de particules de boehmite (ou une modification de la structure), ce qui se traduit par une augmentation de la surface développée par les particules de boehmite.
- A pH basique, n'ayant pas d'apport d'aluminium, la nucléation est inexistante. Nous constatons que les valeurs des taux de relaxation diminuent, ce qui indique une diminution de la surface totale. Ce phénomène peut être dû à la croissance des particules ou à leur dissolution.

Pour un swing donné, la concentration en boehmite est plus faible pour une synthèse de boehmite utilisant du sulfate d'aluminium et de la soude. N'ayant qu'une source d'aluminium, il y a moins de boehmite formée que pour une synthèse classique utilisant deux sources d'aluminium.

3.2 Focus sur la croissance : ajout d'un seul précurseur contenant de l'aluminium en milieu basique

L'objectif de cette partie est de se focaliser sur le processus de croissance en n'utilisant en source d'aluminium qu'un précurseur en milieu basique. Pour cela, le précurseur de sulfate d'aluminium est remplacé par de l'acide sulfurique. Les valeurs des taux de relaxation obtenus pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de l'aluminat de sodium et de l'acide sulfurique sont représentées sur la Figure 62.

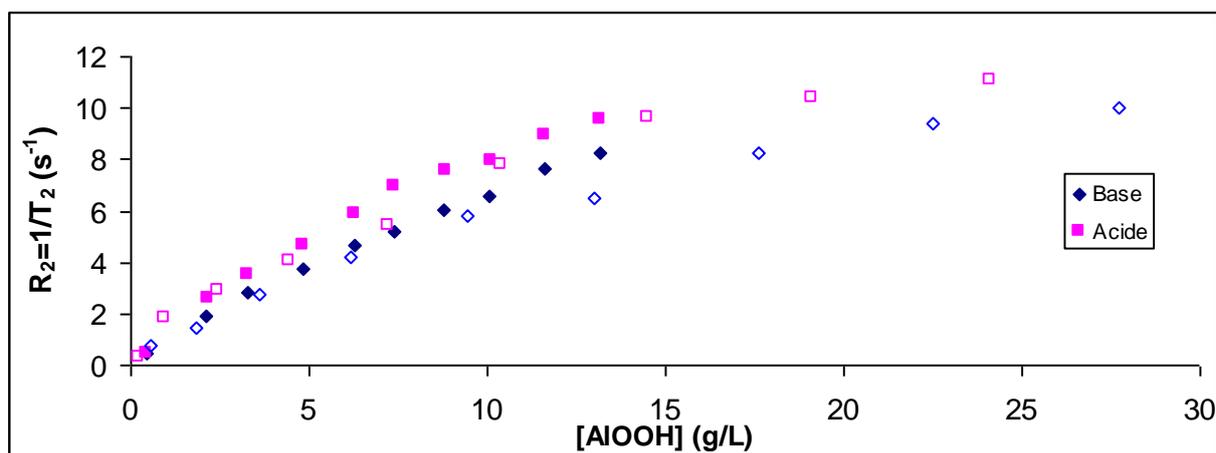


Figure 62 : Variation des valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de l'acide sulfurique et de l'aluminat de sodium. Les carrés représentent les valeurs de R_2 à pH acide et les losanges les valeurs de R_2 à pH basique. Les symboles pleins correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite swing pH utilisant de l'aluminat de sodium et de l'acide sulfurique. Les symboles creux correspondent aux valeurs de R_2 pour une synthèse utilisant de l'aluminat de sodium et du sulfate d'aluminium

Nous constatons que les valeurs moyennes de R_2 augmentent en fonction de la concentration. Au cours de la réaction, nous observons des différences significatives entre les synthèses utilisant un ou deux précurseurs contenant de l'aluminium.

L'acide sulfurique permet d'apporter les ions H^+ pour permettre la conversion de l'aluminat de sodium en boehmite. Une part importante de la nucléation a lieu en milieu basique.

La nucléation et la croissance (et également la dissolution) sont donc en compétition en milieu basique. Comme les taux de relaxation augmentent en fonction de la concentration, le phénomène de nucléation est prépondérant sur le phénomène de croissance (et de dissolution).

3.3 Comparaison avec une synthèse de type gel

Pour étudier l'impact du pH sur les phénomènes de nucléation/croissance/dissolution, la synthèse de boehmite par swing pH ne doit utiliser aucun précurseur contenant de l'aluminium. Pour cela, nous avons étudié une synthèse de boehmite en introduisant initialement du sulfate d'aluminium et de l'aluminat de sodium pour obtenir une concentration de boehmite à $C=9.74$ g/L à pH=9,5 puis ensuite des précurseurs exempt d'aluminium : l'acide sulfurique et la soude. Le protocole expérimental de la synthèse reste identique à une synthèse de boehmite classique. Le pH est fixé de manière à être proche du PCN de la boehmite (pour se trouver dans les conditions de synthèse de boehmite).

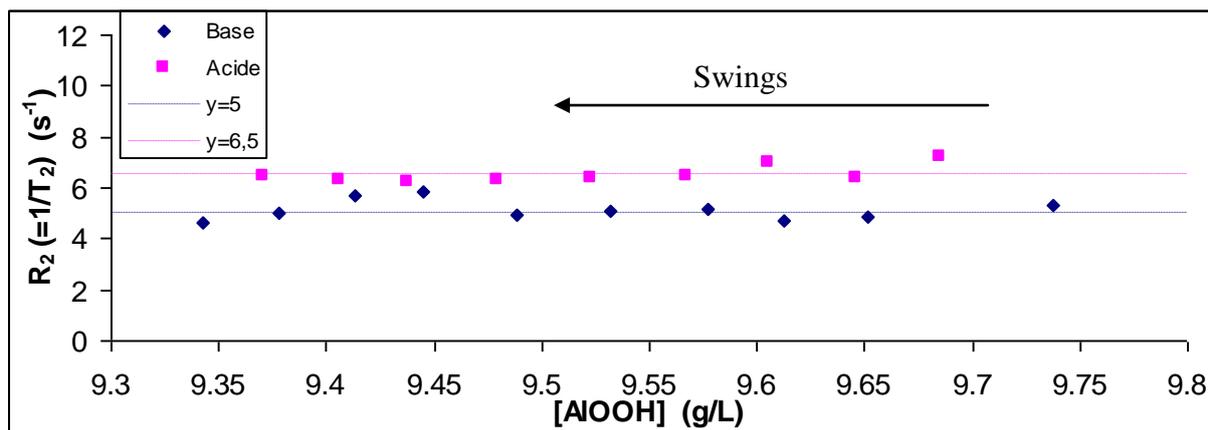


Figure 63 : Variation des valeurs de R_2 pour une synthèse de boehmite par swing pH utilisant de l'acide sulfurique et de l'aluminat de sodium. Les valeurs des taux de relaxation en milieu basique sont représentés par les losanges bleus et les valeurs des taux de relaxation en milieu acide par les carrés roses

La Figure 63 représente la variation des valeurs des taux de relaxation en fonction de la concentration pour une synthèse de boehmite par swing pH. La concentration initiale en boehmite est fixée à $C=9,74$ g/L. Les swings sont réalisés par ajouts d'acide sulfurique et de soude. Au fur et à mesure des swings, les ajouts d'acide et de base diluent la solution. La concentration diminue.

En ayant changé les deux précurseurs, les valeurs moyennes des temps de relaxation sont identiques d'un swing à l'autre à pH acide ou à pH basique. La surface spécifique est constante et le rayon des pores également. Cependant, l'ajout rapide des précurseurs dans l'eau a modifié la nature physique du produit. Les agrégats de boehmite qui sédimentent rapidement sont inexistant. La solution contenue dans le réacteur est sous forme de gel. La comparaison avec les précédents résultats n'est pas possible puisque le matériau créé possède des propriétés physico-chimiques différentes.

4 Influence des conditions opératoires sur l'aire interfaciale développée

4.1 Rôle du pH sur le taux de relaxation de surface

La variation de pH influe sur les interactions entre l'eau de surface et la particule, ce qui change le paramètre $\rho_2 (= R_{2,s} \lambda)$. Cependant, il est difficile de déterminer la valeur de $R_{2,s}$ et/ou λ en fonction du pH. Connaître les variations de ρ_2 permet de calculer correctement une surface totale développée.

$R_{2,s}$ est obtenu à partir d'une analyse de poudre qui a subi des étapes post-synthèse (filtration et séchage). Il est difficile de se placer de cette manière dans les mêmes conditions analytiques qu'une synthèse. $R_{2,s}$ est une donnée intrinsèque et est supposée constante quelles que soient les conditions analytiques.

L'épaisseur de la couche d'eau est fixée constante pour un pH donné. Pour déterminer sa valeur, nous pouvons la calculer à partir de l'Équation 16. Cette équation nécessite de connaître $R_{2,s}$ et une donnée obtenue à partir du matériau fini : S_{BET} .

$$\lambda = \frac{R_2 - R_{2,b}}{R_{2,s} - R_{2,b}} \cdot \frac{1}{\rho \cdot S_{BET} \cdot C}$$

Équation 28

Pour vérifier l'influence de la valeur du pH, nous avons analysé des échantillons provenant d'une synthèse de boehmite par swing pH. Certains de ces échantillons ont ensuite été filtrés, lavés (deux lavages à l'eau et un lavage à l'ammoniaque pour enlever les sels) et séchés à l'étuve à 130°C pendant une journée. Ils sont ensuite mis en solution dans l'eau pendant 24 h, comme le montre la Figure 64.

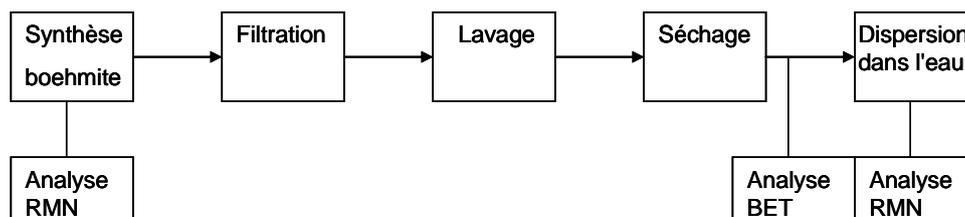


Figure 64 : Schéma du protocole expérimental de la redispersion en solution d'échantillons de boehmite obtenue après une synthèse swing pH

Le lavage a permis de neutraliser la poudre et d'enlever plus de 90% des sels Na_2SO_4 .

Les valeurs des surfaces spécifiques RMN des échantillons provenant directement d'une synthèse swing pH ou après des étapes de traitement post-synthèse sont comparées sur la Figure 65.

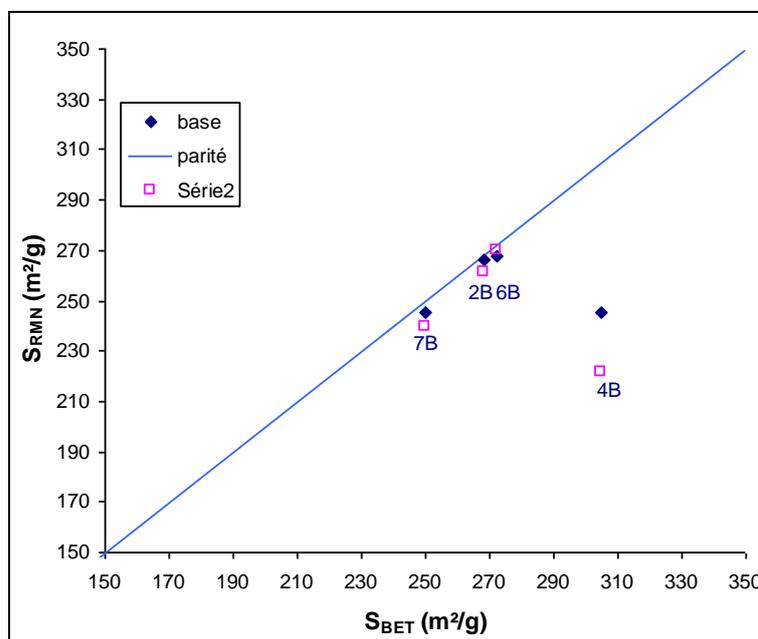


Figure 65 : Comparaison de la méthode BET avec la méthode de relaxométrie RMN. Les points en bleu correspondent à des échantillons prélevés lors d'une synthèse de boehmite par swing pH. Les points en rose correspondent à des poudres de boehmite lavées et redispersées dans l'eau. La ligne bleue représente la droite de parité. Le chiffre correspond au numéro du swing et le B à la phase basique

La Figure 65 compare les surfaces spécifiques RMN et BET pour des échantillons de boehmite dans des conditions opératoires différentes.

La surface S_{RMN} pour l'échantillon 4B ne correspond pas avec la surface S_{BET} . Cet échantillon correspond au changement de phase de la boehmite. Il faudrait sûrement prendre en compte d'autres phénomènes pour le calcul de S_{RMN} .

La surface spécifique des échantillons prélevés en cours de synthèse a été calculée en prenant $\lambda = 0,55$ nm (pH=9). La poudre en solution dans l'eau a un pH compris entre 7,5 et 8. Il correspond au point de charge nulle (PCN) de la boehmite. La surface spécifique de ces échantillons a été calculée en prenant $\lambda = 0,39$ nm.

En modifiant la valeur de λ en fonction du pH, la corrélation entre la relaxométrie RMN et l'adsorption d'azote est très bonne (l'ensemble des valeurs se situe sur la droite de parité). La différence entre les résultats d'un même swing avant et après post-traitements est provoquée par une modification de la force ionique (les sels sont enlevés lors du lavage). Mais aucune étude approfondie n'a été réalisée sur l'impact de la force ionique sur les temps de relaxation.

4.2 Influence du temps de mûrissement

L'étude du temps de mûrissement permet d'optimiser les conditions de synthèse. En effet, nous avons vu que pour un temps de mûrissement de 15 minutes, toute la boehmite a précipité et il ne reste plus de précurseurs. Nous allons voir s'il y a un impact sur la formation des particules en réduisant ce temps de mûrissement. Réduire cet intervalle permettrait de réduire considérablement le temps de synthèse (rappel : durée d'expérience \approx temps de mûrissement * nombre de swings).

Deux synthèses de boehmite ont été préparées dans les mêmes conditions (température du bain, précurseurs provenant du même lot...) excepté l'intervalle de temps entre deux swings (Figure 66). Les échantillons sont analysés par RMN avec la séquence CPMG sans agitation (nécessite cinq minutes supplémentaires pour que toutes les particules de boehmite sédimentent). Si la sédimentation n'est pas totale, les temps de relaxation ne seront pas homogènes d'une expérience à une autre. La Figure 66 montre des distributions de temps de relaxation d'un échantillon de boehmite au cinquième swing acide et basique.

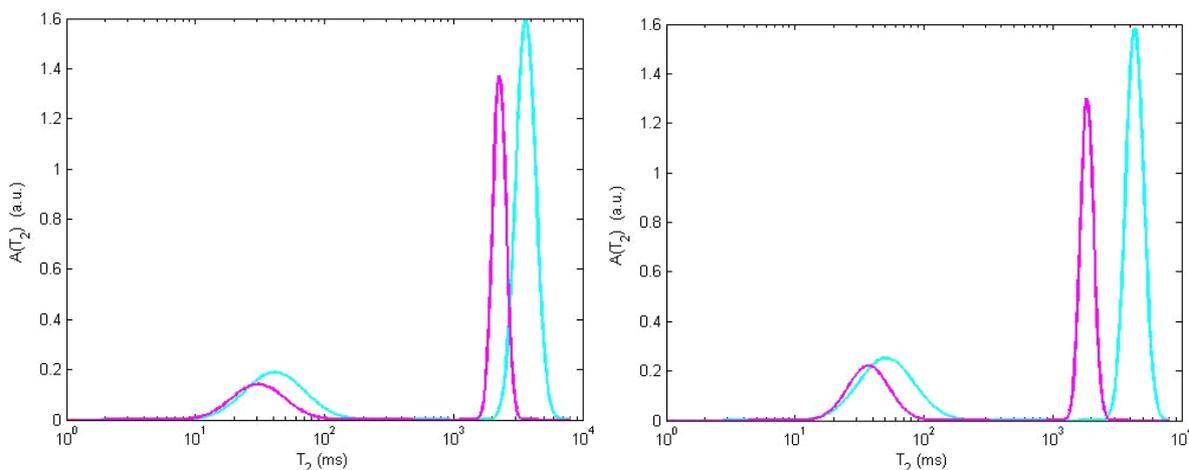


Figure 66 : Distributions des temps de relaxation d'un échantillon acide (à gauche) et basique (à droite) pour deux synthèses avec un temps de mûrissement de 5 min (en bleu) et de 15 min (en rose)

Avec la sédimentation, nous retrouvons bien deux temps de relaxation puisque le système est composé de deux phases. Le temps court correspond au dépôt de la boehmite au fond du tube RMN et le temps long à l'eau.

Pour $t=5$ minutes, les temps de relaxation sont plus courts que ce soit pour le bulk ($T_2 \approx 4$ secondes $\approx T_2$ de l'eau à $T=60^\circ\text{C}$) ou pour la boehmite ($T_2=50$ millisecondes). De ce graphique viennent deux hypothèses :

- Pour un temps de mûrissement de cinq minutes, il reste encore des précurseurs en solution réduisant le temps de relaxation de l'eau alors que pour un temps de 15 minutes, tous les précurseurs ont réagi. Mais cela voudrait dire qu'il y a moins de particules de boehmite formées. Le temps de relaxation de la boehmite à $t=5\text{min}$ devrait être plus grand, ce qui n'est pas le cas. Toutes les particules de boehmite ne se sont pas encore formées.
- Pour un temps de mûrissement de cinq minutes, toute la boehmite n'a pas sédimenté. Il reste des particules dans le bulk réduisant le temps de relaxation. Pour un temps de mûrissement de 15 minutes, les précurseurs ont entièrement réagi. La distribution est plus large car la surface apportée par les particules est plus importante. La courbe du bulk à droite est déplacée car la boehmite a entièrement sédimenté et il ne reste que de l'eau.

La deuxième hypothèse semble plus favorable. Un temps de mûrissement de 15 minutes semble nécessaire pour que les précurseurs réagissent totalement.

La relaxométrie RMN permet donc d'optimiser le temps de mûrissement. Un temps de mûrissement de 15 minutes est nécessaire pour que tous les réactifs aient réagi. Mais un temps de mûrissement de cinq minutes permet de réduire considérablement la durée de la synthèse de boehmite par swing pH. Il faudra faire un compromis entre l'augmentation de la quantité de boehmite obtenue avec un temps de mûrissement de 15 minutes et le gain de temps de plusieurs heures d'une synthèse.

5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié une synthèse de boehmite par swing pH par RMN. L'étude du temps de relaxation T_2 permet de suivre la formation de particules, les phénomènes de nucléation et de croissance par relaxométrie RMN et de suivre la formation de particules. Cette synthèse décrite par T. Ono met en jeu un précurseur d'aluminium à pH acide et un précurseur d'aluminium à pH basique. D'après T. Ono, un swing acide permet la nucléation de particules et un swing basique permet la croissance (Figure 14). L'augmentation du nombre de swings diminue la surface spécifique et augmente le diamètre poreux moyen et la polydispersité en taille de pore.

Nous avons pu mettre en évidence que :

- La réaction de synthèse de boehmite est totale. Grâce à la RMN 156 MHz, nous avons pu constater qu'il ne restait plus de précurseurs dans le réacteur. Toute la boehmite a précipité.
- L'ajout d'un précurseur acide permet la création de particules et la dissolution de petites particules. L'ajout d'un précurseur basique permet la formation et la croissance des agrégats. La taille augmente rapidement puis diminue au bout du troisième swing avant de se stabiliser.

- L'étude de la vitesse de sédimentation par relaxométrie RMN montre qu'il est possible d'obtenir un ordre de grandeur du volume des agrégats. L'avantage de cette étude est qu'elle est valable pour tout type de liquides contenant des protons. Le désavantage est que si nous voulons une caractérisation rapide, il vaut mieux utiliser une analyse par granulométrie laser qui est une technique de caractérisation *in situ*.

La relaxométrie RMN peut caractériser une valeur d'un rapport S/V et une surface spécifique pendant la synthèse. Le terme S correspond à la surface caractérisée par la porosité. Le terme V correspond au volume total comprenant le volume poreux et le volume d'eau supplémentaire. Ne pouvant pas connaître la quantité du volume d'eau à l'intérieur des pores, le volume poreux et/ou le diamètre de pores moyen ne peuvent être définis.

La corrélation entre la méthode BET et la relaxométrie RMN est excellente. La valeur de l'épaisseur de la couche d'eau a été modifiée de 0,39 nm à 0,9 nm pour un swing à pH acide et de 0,39 à 0,55 nm pour un swing à pH basique (la variation de pH a un impact significatif sur la valeur de ρ_2). En fait, ce n'est pas forcément la valeur de la couche d'eau qui est modifiée, mais c'est le produit $R_{2,s} \cdot \lambda$ qui l'est. A ce stade, nous ne pouvons savoir si l'un des deux paramètres est modifié ou si les deux sont modifiés à cause du pH.

Les résultats obtenus confirment la théorie de T. Ono. Au fur et à mesure des swings (un swing = un swing acide + un swing basique), la surface spécifique diminue et le volume poreux augmente. La distribution de la taille de pore augmente également.

Grâce à la relaxométrie RMN, nous pouvons suivre la formation de particules de boehmite. Pendant la synthèse, nous avons pu à tout moment suivre l'évolution de la surface de boehmite. Nous avons pu également déterminer l'impact des précurseurs sur les différents phénomènes de nucléation et de croissance et connaître les conditions opératoires optimales pour la synthèse (borne de pH, temps de mûrissement). Ces différents résultats nous permettent de proposer un mécanisme de formation de particule.

Mécanisme de synthèse de la boehmite swing pH

Les conditions opératoires ($T=60^\circ\text{C}$, $\text{pH}_{\text{acide}}=3$ et $\text{pH}_{\text{basique}}=9$, temps de mûrissement de 15 minutes) sont totalement adaptées pour une synthèse de boehmite par swing pH. Les bornes de pH et la température permettent de créer de la boehmite et non de la gibbsite ou de la bayerite.

La réaction de précipitation de la boehmite est très rapide. Le temps de mûrissement de 15 minutes est nécessaire et suffisant pour que les phénomènes de nucléation, de croissance et de mûrissement d'Ostwald soient finis.

L'introduction de l'aluminate de sodium permet au milieu réactionnel d'avoir des ions Al^{3+} et d'acidifier la solution. Lors de l'ajout de l'aluminate de sodium, la précipitation de la boehmite commence.

Les particules élémentaires de boehmite s'assemblent pour former des agrégats. Les agrégats vont grossir dans un premier temps. A partir d'une certaine concentration, les forces de cisaillement vont briser les agrégats et leurs tailles vont diminuer jusqu'à se stabiliser.

L'aluminate de sodium et le sulfate d'aluminium permettent la création de particules de boehmite. La croissance des particules n'est effectuée qu'en milieu basique. Comme les particules de boehmite sont créées à pH acide et basique, l'ajout d'un précurseur permet d'augmenter la surface totale de la boehmite.

A partir du troisième swing, la taille des agrégats reste constante. L'augmentation du nombre de swings ou de la concentration n'augmente pas la taille des agrégats mais diminue la surface spécifique. Cette diminution est caractéristique d'une augmentation du volume poreux.

L'augmentation du nombre de swings et donc de la concentration favorise la polydispersité en taille des particules.

Les agrégats sont donc constitués d'un amas de particules élémentaires. A pH=3, à cause de l'acidité de la solution, des particules élémentaires de boehmite se détachent de ces amas. Ces particules élémentaires vont s'agréger à pH basique pour former d'autres amas. L'acide permet donc de créer des amas avec un plus gros volume poreux, d'où une diminution de la surface spécifique.

