

**Synthèse de Composites
C/Al₂O₃ et Évaluation de
leur Stabilité
Hydrothermale**

Table des Matières

3.1 Synthèse de composites par imprégnation/pyrolyse de saccharose...	97
3.1.1 Paramètres étudiés.....	97
3.1.2 Propriétés des composites	98
3.1.3 Nature de la phase carbonée.....	101
3.2 Synthèse de composites par CVD d'éthanol	104
3.3 Comparaison entre CVD et imprégnation/pyrolyse.....	107
3.4 Comportement en conditions hydrothermales	109
3.4.1 Cas de l'alumine seule.....	110
3.4.2 Cinétiques de la transformation alumine/boehmite.....	112
3.4.3 Composites carbone/alumine	114
3.4.4 Carbonisation de saccharose in-situ	118
Conclusion du Chapitre 3	126
Références du Chapitre 3.....	128

Ce Chapitre traite des matériaux carbone/alumine préparés selon des méthodes dites « conventionnelles » décrites dans la littérature, ainsi que de leur stabilité en conditions hydrothermales. Les premières parties traitent des propriétés des matériaux composites, la dernière s'attarde sur leur résistance en conditions hydrothermales.

3.1 Synthèse de composites par imprégnation/pyrolyse de saccharose

Ce paragraphe présente les matériaux préparés par imprégnation/pyrolyse de saccharose selon la méthode de Lin et al.¹ décrite dans le Chapitre 2 (p.71).

3.1.1 Paramètres étudiés

Afin de comprendre précisément l'impact de la présence de carbone en surface de l'alumine sur le gain potentiel de résistance HT du matériau, plusieurs paramètres de la phase carbonée ont été étudiés.

Le premier paramètre évalué est la nature chimique de la phase carbonée formée après pyrolyse. Celle-ci est décrite comme particulièrement sensible à la température de pyrolyse. Dans les travaux de Pham et al., les auteurs indiquent qu'une bonne protection de l'alumine en conditions hydrothermales est obtenue grâce à l'addition de 10%_m de carbone formé par pyrolyse de saccharose à 400°C. A cette température, la phase carbonée formée reste très oxygénée et fonctionnalisée². D'autres travaux relatifs à la synthèse de composites carbone/alumine utilisent des températures de pyrolyse plus élevées^{1,3,4}. Cependant, ces études ne sont pas consacrées à la stabilité des matériaux en phase aqueuse.

Ainsi, pour notre étude, trois températures de pyrolyse ont été appliquées : 400°C, 600°C et 800 °C. Aucune différence significative sur la nature chimique et la répartition du carbone (analyses ATG, et caractérisations texturales) ou sur la stabilité des matériaux (tests de stabilités HT) n'a été décelée entre les matériaux préparés à 600°C et 800°C. Pour cette raison, seuls les résultats concernant les matériaux pyrolysés à 400°C et 600°C sont présentés.

Le second paramètre considéré concerne la quantité de carbone formé en surface de l'alumine. Dans un premier temps, une teneur en carbone théorique est déterminée en considérant une monocouche théorique de graphite déposée sur toute la surface de l'alumine (Equation 3. 1, Figure 3. 1). Cette teneur est estimée à 0,16 g de carbone par gramme d'alumine (soit une teneur massique totale de 14%). Il est important de noter que cette teneur théorique représente le cas idéal où le carbone se formerait sous forme graphitique et de façon homogène sur toute la surface de l'alumine.

$$mC = \frac{SBET}{A_{Graphene\ ring} * Na} * N_c * M_c \quad \text{Equation 3. 1}$$

avec mC : masse de carbone déposé par gramme de support (g/g d'alumine),

$SBET$ = surface BET de l'alumine (212 m²/g),

$A_{Graphene\ ring}$ = aire projetée d'un cycle de carbone graphitique (5,3 Å²),

M_c = masse molaire du carbone (12),

N_c = nombre moyen d'atomes de carbone par cycle de graphite (2),

Na = nombre d'Avogadro (6,023*10²³)

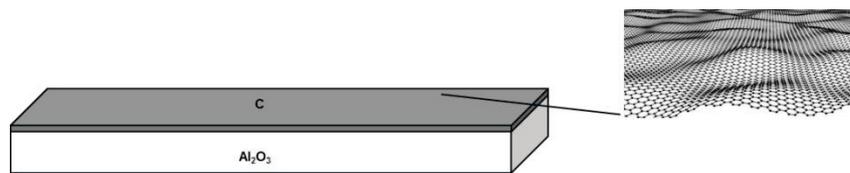


Figure 3. 1 Représentation schématique d'une monocouche de graphite sur une surface d'alumine plane.

Afin d'accéder à cette teneur en carbone, la concentration en saccharose de la solution d'imprégnation a été choisie de telle sorte que la quantité totale de carbone ajoutée lors de l'imprégnation corresponde à la quantité nécessaire pour former la monocouche théorique. Dans un second temps, une autre série d'échantillons a été préparée en utilisant une concentration en saccharose doublée afin d'atteindre des teneurs en carbone plus élevées.

3.1.2 Propriétés des composites

a) Propriétés texturales

Les propriétés texturales ainsi que les teneurs en phase carbonée des échantillons préparés sont données dans le Tableau 3. 1, les isothermes d'adsorption/désorption d'azote correspondantes étant présentés sur la Figure 3. 2-(a). Les échantillons sont dénommés selon le code suivant CA-X-Y avec CA = Carbone/Alumine, X = température de pyrolyse et Y = teneur massique en phase carbonée mesurée après pyrolyse.

Tableau 3. 1 Propriétés des matériaux synthétisés par imprégnation/pyrolyse de saccharose.

Echantillon	Saccharose imprégné ($m_{\text{saccharose}}/m_{\text{alumine}}$)	T pyrolyse (°C)	Teneur en phase carbonée (%m)	SBET (m ² /g)	Dp Des. (nm)	Vp (mL/g)	Smic (m ² /g)
Alumine	-	-	0	212	8,8	0,55	9
CA-400-11	0,41	400	11	203	7,9	0,36	0
CA-400-19	0,82	400	19	205	7,9	0,25	33
CA-600-9	0,41	600	9	194	8,5	0,40	21
CA-600-15	0,82	600	15	240	x	0,34	47

SBET : Surface spécifique mesurée par la méthode BET,

Vp : Volume poreux,

Dp : Diamètre de pores moyen mesuré sur la branche de désorption,

Smic : Surface microporeuse mesurée par la méthode t-plot

b) Concentration en saccharose équivalente à la monocouche théorique

Pour les échantillons CA-400-11 et CA-600-9, une concentration en saccharose équivalente à la monocouche théorique a été utilisée ($m_{\text{saccharose}}/m_{\text{alumine}} = 0,41$).

La teneur en carbone est toujours inférieure à la quantité totale de carbone ajouté lors de l'imprégnation qui correspondrait à une teneur théorique de 14%_m. La carbonisation n'est donc pas totale, une partie du carbone imprégné est dégagée lors de la pyrolyse, vraisemblablement sous forme d'hydrocarbures légers et/ou d'un mélange de dioxyde de carbone et de monoxyde de carbone. Le taux de recouvrement n'est donc de toute évidence pas total et une partie de la surface de l'alumine reste accessible. D'autre part, la teneur en phase carbonée est significativement différente selon la température de pyrolyse : elle diminue avec la température appliquée de 11 % à 400°C à 9% à 600°C.

Concernant les propriétés texturales, une diminution faible (<10%) de la surface spécifique et une diminution plus importante du volume poreux (< 35%) par rapport à l'alumine de départ, et ce pour les deux températures de pyrolyse est observée. Le diamètre de pores moyen est déplacé légèrement (< 1nm) vers les petits diamètres et un pic autour de 3-4 nm qui n'était pas présent dans l'isotherme de l'alumine de départ fait son apparition (Figure 3. 2-(b)). Ce pic illustre la présence de petits mésopores « bouchant » des pores plus larges et retardant la désorption de ces derniers. Par conséquent, ce pic n'est pas à associer à une

population spécifique de pores mais rend plutôt compte de phénomènes d'interconnexion entre pores de tailles variées. Ce point est par ailleurs confirmé par l'étude de la distribution de la taille des pores à l'adsorption qui ne montre pas de population bien définie dans cette gamme de diamètres (Annexe 2). La phase carbonée formée est donc vraisemblablement elle-même poreuse et sa formation engendre le recouvrement de certains pores de l'alumine par d'autres pores d'une taille résolument plus petite. De manière générale, les propriétés texturales des échantillons préparés aux deux températures sont assez semblables. Les différences observées peuvent être expliquées avec leurs différents teneurs en carbone.

c) *Concentration doublée*

Afin d'accéder à des teneurs en carbone supérieures et ainsi se rapprocher de la teneur théorique correspondant à la monocouche (14%_m), la concentration en saccharose de la solution d'imprégnation a été doublée. Les deux mêmes températures de pyrolyse ont été appliquées : 400 et 600°C.

De la même façon que pour la première série d'échantillons, la teneur en carbone diminue avec la température de pyrolyse (19% à 400°C et 15% à 600°C). Cette teneur est fortement augmentée par rapport à la première série d'échantillons (bien qu'elle ne soit pas doublée) et est supérieure à la teneur de la monocouche théorique.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de ces échantillons sont présentées en Figure 3. 2-(a). L'impact de la porosité propre à la phase carbonée (visible à $D_p = 3,7$ nm et sur la forme de l'hystérèse) est beaucoup plus présent que pour la première série d'échantillons. Cette nouvelle porosité permet de développer de la surface, la surface spécifique globale du matériau étant par conséquent peu modifiée. En revanche, la distribution des diamètres de pores BJH montre une disparition quasi-totale de la population poreuse de l'alumine originelle (pic à 8-9 nm) et une forte augmentation de la contribution des petits mésopores de la phase carbonée ($d = 3,7$ nm), de même que l'apparition de microporosité (Tableau 3.1).

Lors de ces expériences, le doublement de la concentration en saccharose entraîne une forte augmentation de la viscosité de la solution d'imprégnation et donc un ralentissement des processus de diffusion de matière lors de l'imprégnation. La dispersion du sucre en surface de l'alumine pourrait donc être moins homogène favorisant la formation d'agrégats de carbone lors de la pyrolyse et provoquant le bouchage des pores originels de l'alumine.

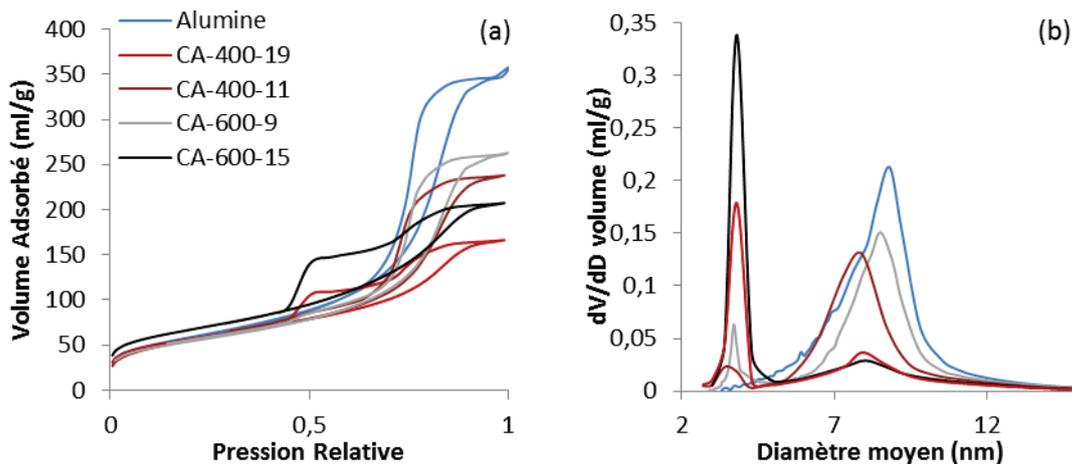


Figure 3. 2 Isothermes d'adsorption / désorption d'azote (a) et diamètres de pores moyens calculés selon la méthode BJH appliquée à la branche de désorption (b) des échantillons présentés dans le Tableau 3. 1.

3.1.3 Nature de la phase carbonée

a) Analyses ATG

La nature chimique de la phase carbonée est mise en évidence grâce aux analyses thermogravimétriques couplées à un spectromètre de masse (SM). La Figure 3. 3 montre les courbes ATG d'échantillons préparés à 400°C et 600°C avec les signaux $m/z = 18$ et 44 (respectivement de l'H₂O et du CO₂) détectés par spectrométrie de masse en sortie d'ATG.

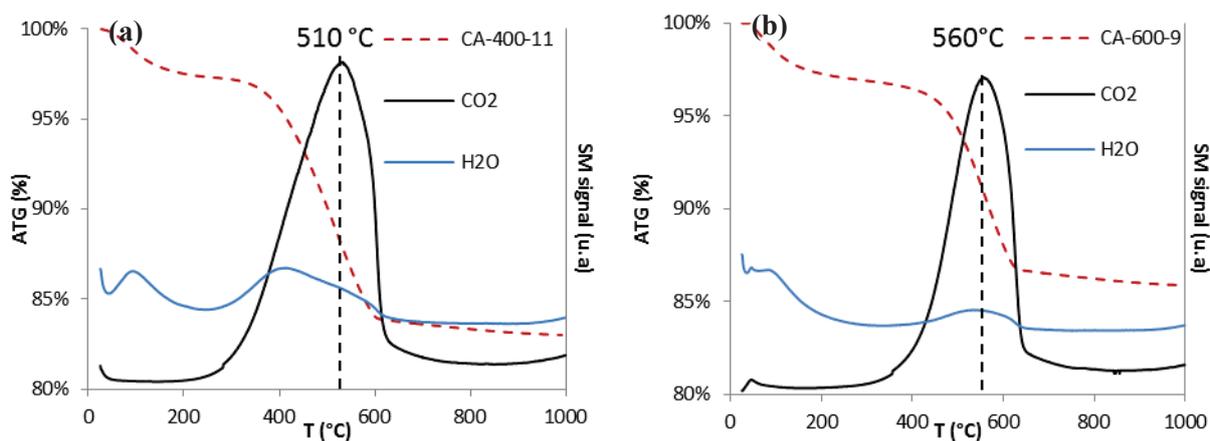


Figure 3. 3 Courbes ATG et signaux de H₂O et de CO₂ détectés en sortie de thermobalance par SM pour l'échantillon CA-400-11 (a) et CA-600-9 (b).

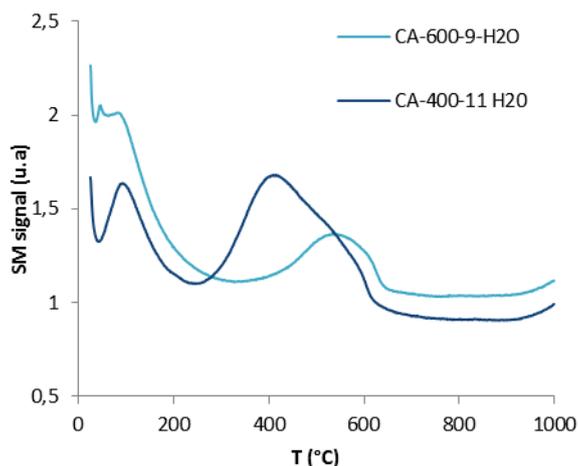


Figure 3. 4 Superposition des signaux de H₂O détectés par SM des échantillons CA-400-11 et CA-600-9.

D'une part, la température de décomposition du carbone augmente avec la température de pyrolyse (Figure 3. 3), ce qui est cohérent avec la formation d'une phase carbonée plus graphitisée⁵. D'autre part, la quantité d'eau dégagée est significativement plus importante dans le cas du matériau préparé à 400°C (Figure 3. 4) indiquant une plus forte teneur en oxygène que son homologue préparé à 600°C.

b) RMN du carbone-13

Les analyses RMN ¹³C de ces échantillons sont présentées sur la Figure 3. 5. L'échantillon préparé à 400°C comporte encore des fonctions oxygénées de diverses natures (aromatiques à $\delta=150$ ppm, acides carboxyliques et dérivés à $\delta=180$ ppm et possiblement aldéhydes et/ou cétones autour de $\delta=200$ ppm) ainsi que des chaînes alkyles (entre 0 et 50 ppm, Figure 3. 5-(a)). Le spectre de l'échantillon préparé à 600°C ne laisse pas apparaître de traces d'oxygène (Figure 3. 5-(b)). Pour les deux spectres, les signaux observables à $\delta=210$ ppm et $\delta=45$ ppm sont des bandes de rotation qui proviennent du signal majoritaire à $\delta=120$ ppm. Ces bandes sont des artefacts dus à la rotation limitée (10kHz) de l'échantillon lors de l'analyse.

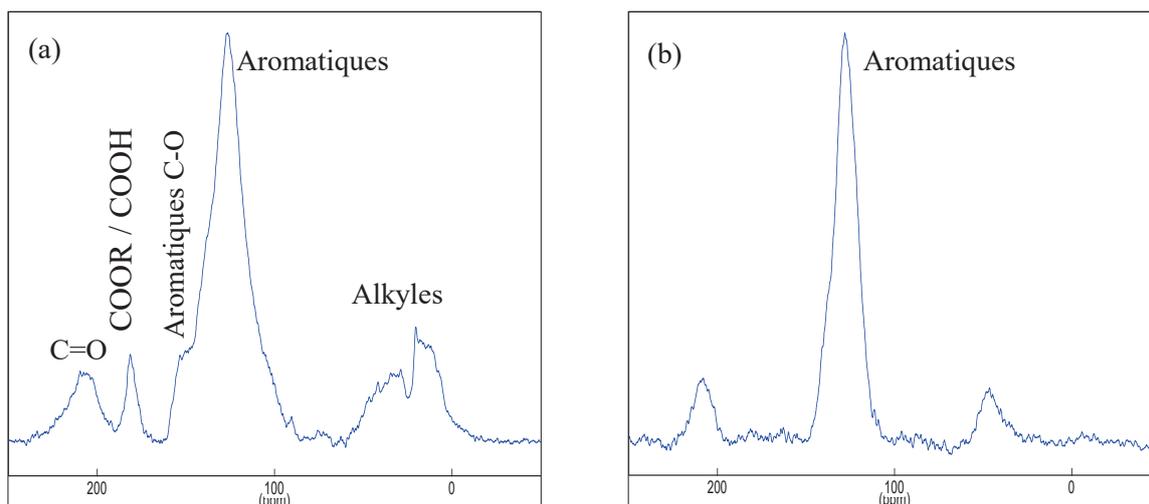


Figure 3. 5 Spectres RMN ¹³C de CA-400-11 (a) et CA-600-9 (b).

c) Spectrométrie Raman

Des analyses Raman ont été effectuées pour évaluer le degré de graphitisation d'échantillons préparés à 400°C et 600°C. Pour obtenir un meilleur signal, les échantillons aux teneurs en carbone les plus hautes ont été sélectionnés. Les résultats sont présentés sur la Figure 3. 6. Pour l'échantillon préparé à 400°C, le fond de fluorescence est plus intense que les bandes caractéristiques du carbone (bandes D et G voir Chapitre 2, p.84-85). La bande G à 1600 cm⁻¹ est tout juste discernable. Dans le cas de l'échantillon préparé à 600°C, les deux bandes caractéristiques d'un échantillon carboné à 1346 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ sont distinguables. Le rapport d'intensité des bandes I(D)/I(G) est égal à 0,75, ce qui est représentatif d'un carbone de type semi-graphitique.⁶

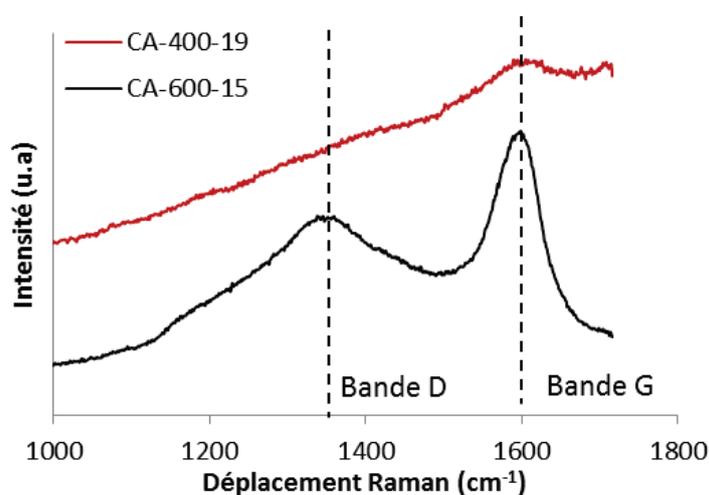


Figure 3. 6 Spectres Raman centrés sur la région des bandes D et G du carbone des échantillons CA-400-19 et CA-600-15.

Toutes ces analyses montrent que la nature chimique de la phase carbonée est très différente selon la température de pyrolyse appliquée. Plus la température de pyrolyse est élevée, moins la phase carbonée contient d'oxygène et plus elle se rapproche d'une structure de type graphitique. A l'inverse, une température de pyrolyse faible permet de former une phase carbonée et polyoxygénée résultante d'une dégradation incomplète du saccharose. L'impact de ces différences sur la stabilité HT sera discuté dans la suite du chapitre.

3.2 Synthèse de composites par CVD d'éthanol

La deuxième technique importante permettant de synthétiser des composites carbone/alumine consiste à utiliser un précurseur léger en phase gazeuse comme source de carbone. Pour des raisons de simplicité matérielle, l'éthanol a été sélectionné comme précurseur. Ce précurseur a déjà été utilisé dans la littérature pour synthétiser des composites carbone sur zéolithe⁷ et carbone sur oxyde de titane⁸, mais pas carbone sur alumine à notre connaissance. Une série de cinq échantillons est préparée selon le protocole décrit dans le Chapitre 2 (p. 71-72) en faisant varier la durée de réaction uniquement. Leurs propriétés texturales ainsi que les teneurs en carbone sont données dans le Tableau 3. 2. Les échantillons sont dénommés CA-CVD-X, X étant la teneur massique en carbone (la température de réaction étant fixée à 600°C).

Tableau 3. 2 Propriétés des matériaux synthétisés par CVD

Echantillon	Durée réaction	SBET (m ² /g)	%m C	Dp dés. (nm)	Vp (mL/g)
CA-CVD-2	1 h	202	2%	7,4	0,47
CA-CVD-4	2 h	187	4%	7,8	0,45
CA-CVD-12	4 h	195	12%	6,5	0,38
CA-CVD-16	6 h	157	16%	6	0,30
CA-CVD-29	12 h	122	29%	-	0,18

SBET : Surface spécifique mesurée par la méthode BET

Vp : Volume poreux

Dp : Diamètre de pores moyen mesuré sur la branche de désorption

Smic : Surface microporeuse mesurée par la méthode t-plot

Cinq échantillons ont pu être synthétisés avec une teneur en carbone allant de 2 à 29% massique. La Figure 3. 7 montre que la quantité de carbone formé est directement proportionnelle à la durée de la réaction. Cette méthode de synthèse permet donc un contrôle facile de la teneur en carbone. Un rendement de carbonisation a été calculé : il correspond à la quantité massique de carbone déposée comparée à la quantité d'éthanol vaporisée (ramenée à la quantité massique de carbone contenue dans l'éthanol). Ce rendement de carbonisation se situe entre 4 et 6%, indiquant qu'une majeure partie de l'éthanol présent dans le gaz effluent ne réagit pas avec l'alumine ou, du moins, ne conduit pas à la formation de carbone massique.

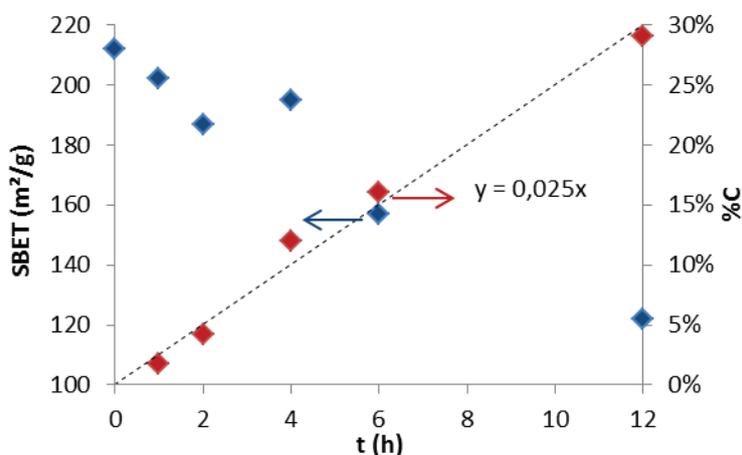


Figure 3. 7 Teneur en carbone et surface spécifique des échantillons préparés par CVD en fonction de la durée de réaction.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que les répartitions moyennes des diamètres de pores BJH des échantillons sont présentées Figure 3. 8. La surface spécifique ainsi que le volume poreux diminuent avec la teneur massique en carbone jusqu'à atteindre 122 m²/g et 0,18 mL/g pour 29% m de C (Tableau 3. 2). Le diamètre de pores moyen est également diminué vers les plus bas diamètres avec une teneur massique en C croissante. Cette observation est confirmée par la mesure du diamètre de pore sur la branche d'adsorption (Annexe 2). La modification des propriétés texturales devient drastique pour la plus forte teneur massique en carbone (CA-CVD-29) pour laquelle la surface spécifique chute de 40% et le volume poreux est diminué d'un facteur 2,5. Les courbes de désorption d'azote et de répartition des diamètres moyens de pores suggèrent un fort bouchage des pores avec l'apparition du pic à 3,7 nm déjà observé dans les échantillons préparés par pyrolyse de saccharose et significatif du phénomène de constriction. On note également qu'aucune microporosité n'a été détectée pour ces échantillons.

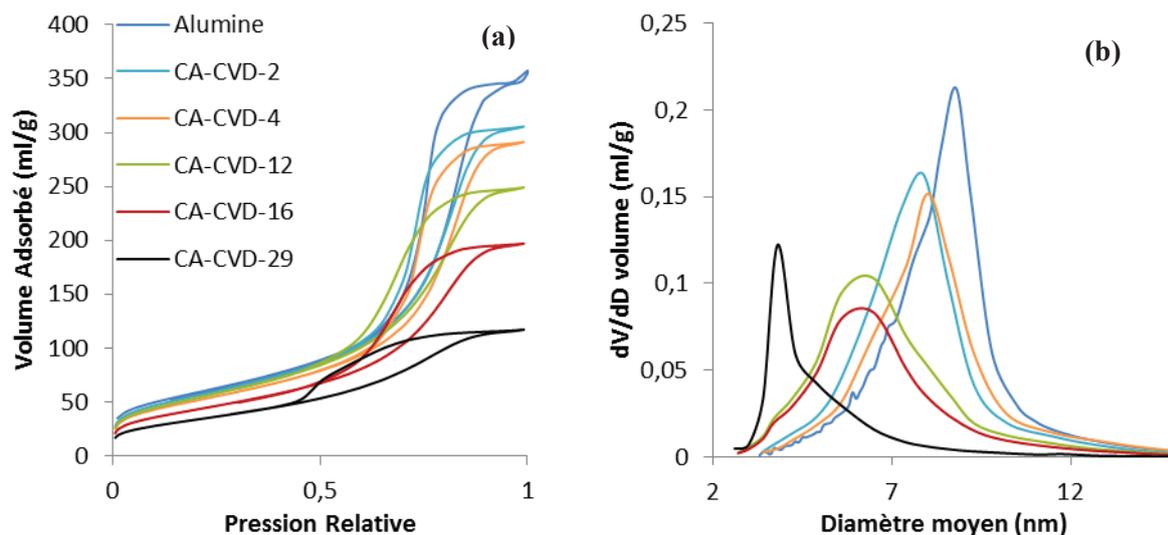


Figure 3. 8 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (a) et distribution en taille de pores calculée selon la méthode BJH appliquée à la branche de désorption (b) des matériaux préparés par CVD.

La nature chimique du carbone formé est assez similaire à celle obtenue après pyrolyse de saccharose à 600°C. Les données obtenues par ATG-SM indiquent une faible teneur en eau de la phase carbonée (Figure 3. 9) et le spectre Raman (Figure 3. 10) est également caractéristique d'un carbone semi-graphitique avec un rapport d'intensité des bandes I(D)/I(G) de 0,65 (proche de 0,75 obtenu pour CA-600-15).

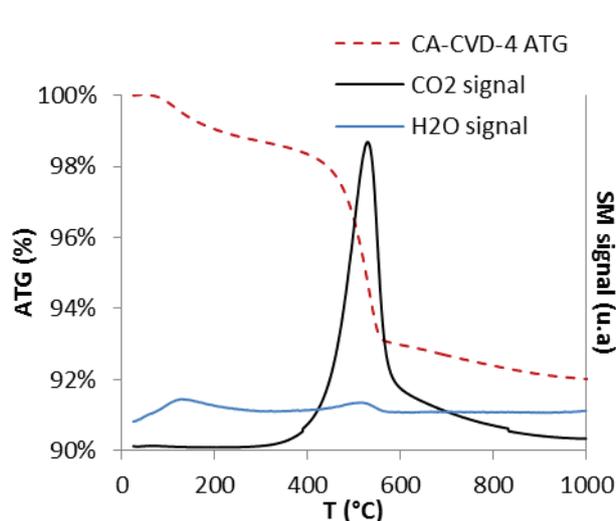


Figure 3. 9 Courbe ATG et signaux de H₂O et CO₂ correspondants détectés en sortie de thermobalance par SM pour l'échantillon CVD-4

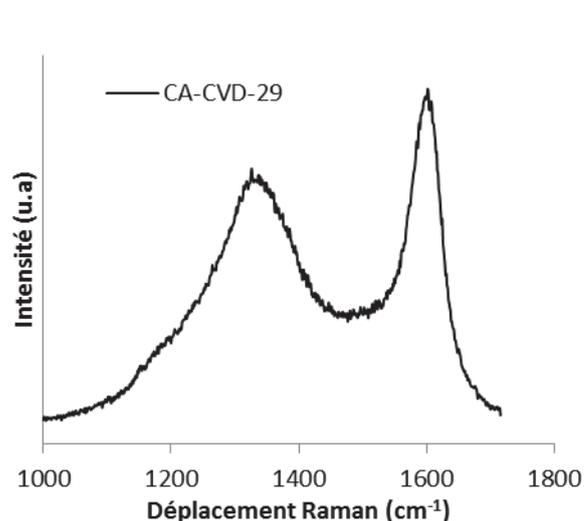


Figure 3. 10 Spectre Raman de l'échantillon CA-CVD-29

3.3 Comparaison CVD et imprégnation/pyrolyse

Les résultats de physisorption d'azote indiquent que le carbone formé par pyrolyse de saccharose génère une nouvelle porosité propre à la phase carbonée et dont les pores sont plus petits que ceux de l'alumine originelle. Dans le cas des échantillons préparés par CVD, cette nouvelle porosité n'apparaît pas. La phase carbonée formée est donc soit non-poreuse, soit plus uniformément déposée en surface de l'alumine, limitant ainsi les zones riches en carbone (de types agrégats de carbone poreux). Cette deuxième hypothèse est vraisemblablement la plus correcte et est en accord avec les résultats de Illich et al. discutés dans le Chapitre 1 (p. 30-31)⁹. De plus, le diamètre de pores moyen diminue fortement avec la teneur en carbone pour les échantillons préparés par CVD, cette diminution est moins prononcée dans les cas des synthèses par imprégnation/pyrolyse (Tableaux 3. 1 et 3. 2, Figures 3. 3 et 3. 8 et Annexe 2). Cette différence conforte l'hypothèse d'un recouvrement moins homogène dans le cas des synthèses par imprégnation. En effet, si du carbone poreux « bouche » les pores de l'alumine, la position du diamètre de pores moyen devrait rester inchangée avec une forte baisse de son intensité et le pic de désorption retardée à 3,5 nm devrait apparaître. Au contraire, si une couche de carbone recouvre la surface des pores, le diamètre de pores moyen devrait évoluer vers les plus petits pores et le pic vers 3,5 nm ne devrait pas apparaître.

L'homogénéité du dépôt carboné est déterminée par la technique d'adsorption d'éthanol suivie par ATG dont le protocole est décrit dans le Chapitre 2 (p. 80). Cette technique permet d'estimer la surface d'alumine non recouverte par du carbone grâce à l'adsorption préférentielle de l'éthanol sur une surface aluminique par rapport à une surface carbonée. Pour ce faire, la quantité d'éthanol restant adsorbée après une purge (donc fortement adsorbée) de différents échantillons carbone/alumine est comparée à cette même quantité pour l'alumine seule. L'hypothèse formulée (et vérifiée sur un charbon actif microporeux) est que l'éthanol ne s'adsorbe pas fortement sur les surfaces carbonées et qu'il est éliminé lors de la purge. La surface d'alumine accessible est alors déterminée selon l'équation 3. 2. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. 3 et illustrés par la Figure 3. 11.

Les matériaux préparés par imprégnation de saccharose suivie d'une pyrolyse à 600°C et ceux préparés par CVD à la même température sont comparés.

$$\%Al_2O_3 \text{ accessible} = \frac{EtOH \text{ adsorbé après purge (}/nm^2)}{2,66} * 100 \text{ Equation 3. 2}$$

Tableau 3. 3 Quantité d'éthanol adsorbée après purge et pourcentage d'alumine accessible d'échantillons préparés par imprégnation/pyrolyse de saccharose et par CVD

Echantillon	EtOH adsorbé après purge (molécule/nm ²)	% alumine accessible
Alumine	2,66	100
CA-600-9	2,05	77
CA-600-15	1,39	52
CA-CVD-4	2,14	80
CA-CVD-12	0,91	34
CA-CVD-29	0,38	14

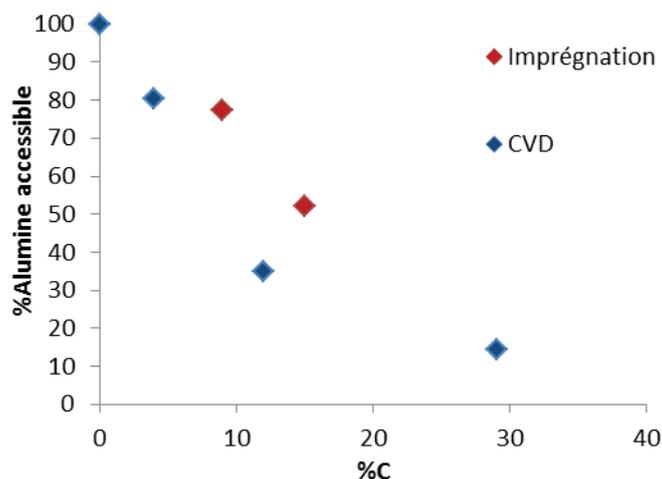


Figure 3. 11 Surface d'alumine accessible en fonction de la teneur massique en carbone d'échantillons préparés par imprégnation/pyrolyse de saccharose et CVD.

La surface d'alumine accessible diminue avec la teneur massique en carbone déposé. Elle évolue de 80% d'alumine disponible à 4% de carbone jusqu'à 14% à 29% de carbone environ. Il est intéressant de remarquer que pour une teneur théorique de 14% équivalente à la monocouche, la surface d'alumine n'est recouverte qu'à environ 50% dans le cas d'une synthèse par imprégnation/pyrolyse de saccharose. Pour des teneurs massiques en carbone similaires, la surface d'alumine accessible est plus faible pour les échantillons préparés par CVD (de 20% environ pour 14% de C). Ces données permettent de confirmer que, dans la gamme de concentration en sucre considérée, la synthèse par CVD favorise un dépôt de

carbone plus homogène que la synthèse par imprégnation/pyrolyse de sucre, surtout pour des fortes teneurs massiques en C.

La méthode CVD permet de contrôler plus facilement la teneur en carbone déposée en jouant sur la durée de réaction, alors que le contrôle de cette teneur est plus délicat dans le cas des synthèses par imprégnation / pyrolyse de saccharose. En effet, d'une part, le rendement de carbonisation du saccharose (= quantité de carbone formée/quantité de carbone imprégnée) est variable selon la quantité de saccharose imprégnée et selon la température de pyrolyse. D'autre part, la quantité maximale de carbone déposée par cette méthode est limitée par la solubilité du saccharose dans la solution d'imprégnation. Enfin, du fait de l'augmentation de la viscosité de la solution d'imprégnation avec la concentration en saccharose, il est impossible de synthétiser des composites carbone/alumine à fortes teneurs en carbone et avec un recouvrement homogène en une seule étape. Cependant, il est possible que des synthèses en plusieurs cycles imprégnation/pyrolyse permettent d'accéder à de tels matériaux comme suggéré par Lin et al¹.

Dans cette étude, seul le cas du saccharose a été abordé mais il serait possible d'utiliser d'autres précurseurs de carbone et donc d'accéder à des phases carbonées de natures relativement variées.

A ce stade, on dispose donc de :

- composites C/Al₂O₃ proposant des natures chimiques de phase carbonée similaires et à teneurs équivalentes, mais de répartition spatiale variée.
- composites C/Al₂O₃ à teneur équivalentes et répartition spatiale supposées similaires, mais de différentes natures chimiques de la phase carbonée
- composites C/Al₂O₃ à répartition spatiale équivalente, nature chimique équivalente, mais teneurs en phase carbonée différentes.

L'étude de la stabilité HT de ces matériaux devrait donc permettre d'évaluer quels paramètres sont les plus importants pour améliorer la stabilité HT de l'alumine en utilisant du carbone comme additif de surface.

3.4 Comportement en conditions hydrothermales

Les échantillons présentés précédemment ont été soumis au traitement hydrothermal décrit dans le Chapitre 2 (p. 73).

3.4.1 Cas de l'alumine seule

La Figure 3. 12 présente les diffractogrammes de l'alumine seule avant et après un traitement hydrothermal de 10 h à 200°C. Le diffractogramme de l'alumine avant traitement est caractéristique d'une alumine gamma. Les deux principaux pics localisés à 45,8° et 67° correspondent respectivement aux diffractions par les plans cristallographiques (400) et (440). Après traitement, la nature cristallographique de l'alumine est drastiquement modifiée. Le nouveau matériau correspond à la boehmite (selon une base de données standard de référence de diffractogrammes), en accord avec les résultats de la littérature présentés dans le Chapitre 1^{10,11}(p. 21-22). Les principaux pics de diffraction localisés à 14,5°, 28,2°, 38,3°, 49° et 49,3° correspondent respectivement à la diffraction par les plans cristallographiques (020), (120), (140), (031), (051) et (200).

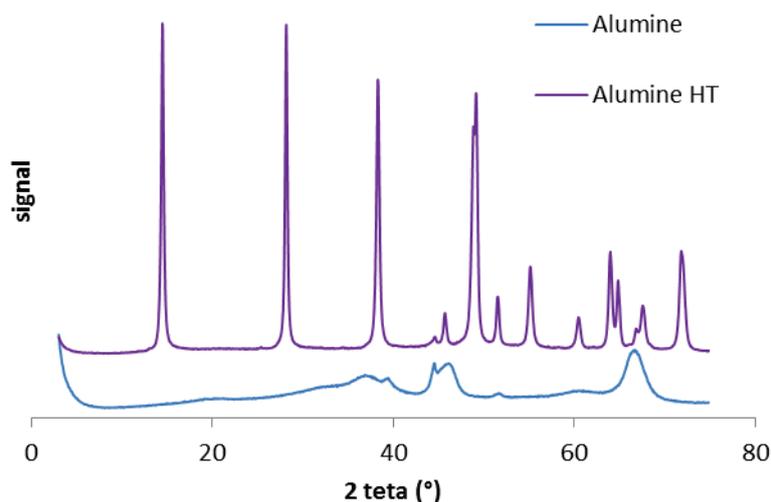


Figure 3. 12 Diffractogrammes d'alumine gamma avant et après test de stabilité HT (200°C, 10 h, H₂O(l)). Pour plus de clarté, les diffractogrammes sont décalés selon l'axe y.

Les propriétés texturales de l'alumine sont également modifiées après traitement HT. La Figure 3. 13-(a) présente les isothermes d'adsorption/désorption d'azote de l'alumine avant et après traitement HT. L'allure de l'isotherme indique que la structure mésoporeuse de l'alumine est totalement modifiée. Cette modification est également visible sur la répartition des diamètres de pores BJH avec la disparition de la population poreuse centrée sur 9 nm. Ces changements engendrent une chute drastique de la surface spécifique de 212 m²/g à 44 m²/g et du volume poreux de 0,55 mL/g à 0,33 mL/g (Tableau 3.5).

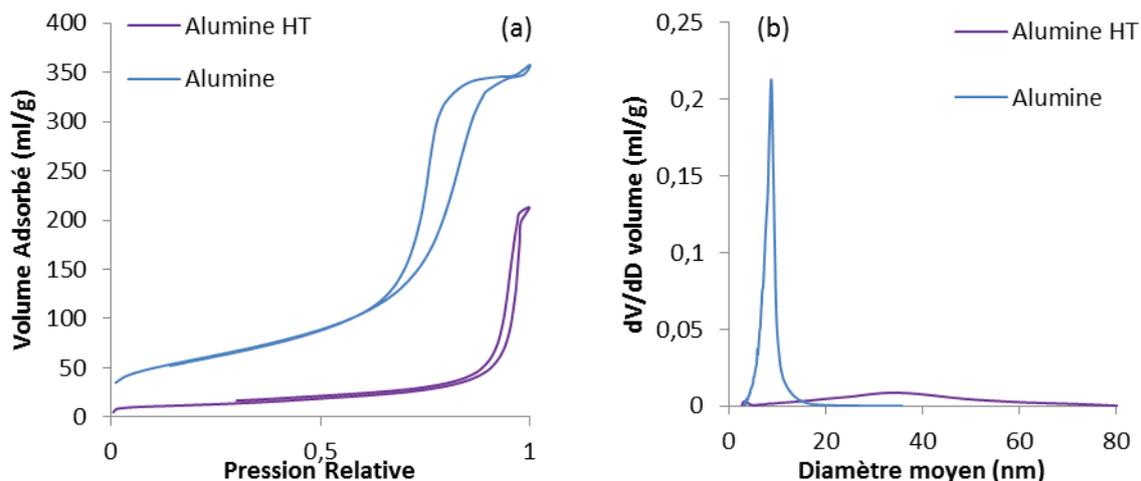


Figure 3. 13 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (a) et distribution en taille de pores calculée selon la méthode BJH appliquée à la branche de désorption (b) d'alumine avant et après test de stabilité HT (200°C, 10 h, H₂O_(l)).

La Figure 3. 14 présente des clichés de microscopie électronique à transmission (MET) de l'alumine avant et après traitement HT. En plus du changement de nature cristallographique, la taille et la forme des cristallites sont grandement modifiées par le traitement HT. L'alumine originelle se présente sous la forme de petits cristaux de taille de l'ordre de la dizaine de nanomètres. Les cristaux de boehmite sont d'une taille beaucoup plus importante pouvant aller jusqu'à la centaine de nm. Cette modification de la taille et de la morphologie des cristallites est cohérente avec les modifications texturales observées. Ce type de comportement avait été observé par Jun-Cheng et al.¹² par des analyses de microscopie électronique à balayage (MEB).

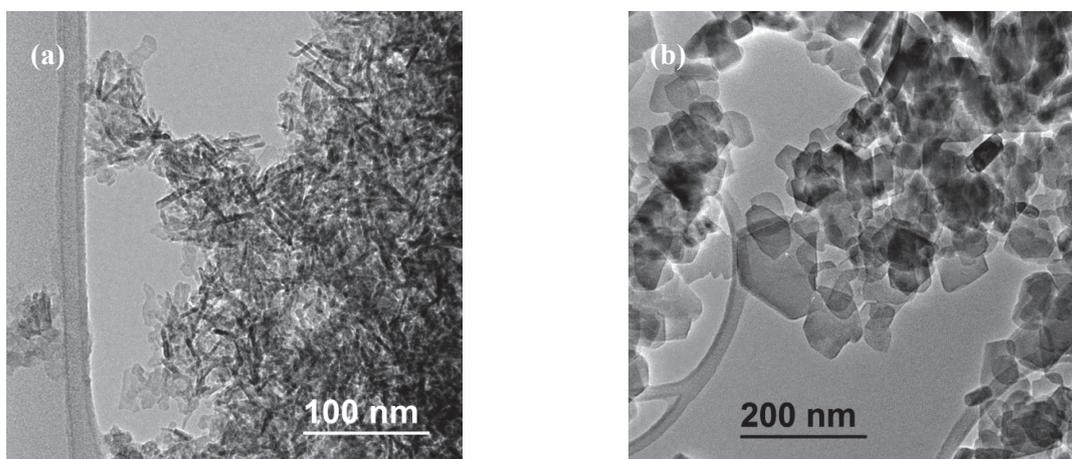


Figure 3. 14 Clichés MET d'alumine avant (a) et après test de stabilité HT (200°C, 10 h, H₂O_(l)).

Le changement drastique de la taille et de la forme des cristallites lors du test de stabilité HT indique que la transformation alumine/boehmite n'est pas de nature pseudo-morphique, contrairement à la transformation boehmite/alumine. L'incorporation d'eau dans le réseau de l'alumine permettant la formation du réseau cristallin de la boehmite ne peut donc pas se faire par un simple mécanisme de diffusion dans le solide contrairement au mécanisme de déshydratation de la boehmite en alumine gamma. Ce résultat conforte l'hypothèse du mécanisme de dissolution/reprécipitation discuté dans le Chapitre 1 (p. 24-25).

3.4.2 Cinétiques de la transformation alumine/boehmite

La Figure 3. 16 présente la proportion de boehmite formée après un traitement hydrothermal à 200°C d'une alumine pendant une durée variable (les diffractogrammes correspondants sont présentés sur la Figure 3. 15). La transformation est totale en seulement 90 min de traitement. Cette durée est nettement inférieure à celle de 10 h déterminée par Ravenelle et al.¹¹ en 2011 mais est cohérente avec des travaux récents de la même équipe¹³. Ces différences de durée pourraient provenir des conditions expérimentales et plus particulièrement de l'origine de l'alumine de départ. En effet, des paramètres tels que la surface spécifique, la taille des cristallites ou encore la présence d'impuretés sont susceptibles de jouer un rôle non négligeable sur la résistance HT du matériau¹⁴. Pour cette étude, le traitement HT choisi de 10 h (soit presque 10 fois la durée nécessaire pour une transformation totale de l'alumine de départ) semble largement suffisant pour évaluer la résistance des matériaux et devrait permettre de comparer les gains potentiels de résistance HT des matériaux modifiés en s'affranchissant d'éventuels effets cinétiques. Ce point sera rediscuté dans le Chapitre 6.

La Figure 3. 16, montre également l'évolution de la surface spécifique en fonction de la durée du traitement. La surface spécifique augmente légèrement dans les premières minutes de traitement puis chute drastiquement. Ce résultat est cohérent avec les observations de Ravenelle et al.¹⁵ qui attribuent la légère augmentation à la formation de micro-domaines de boehmite en surface modifiant ainsi la rugosité du matériau.

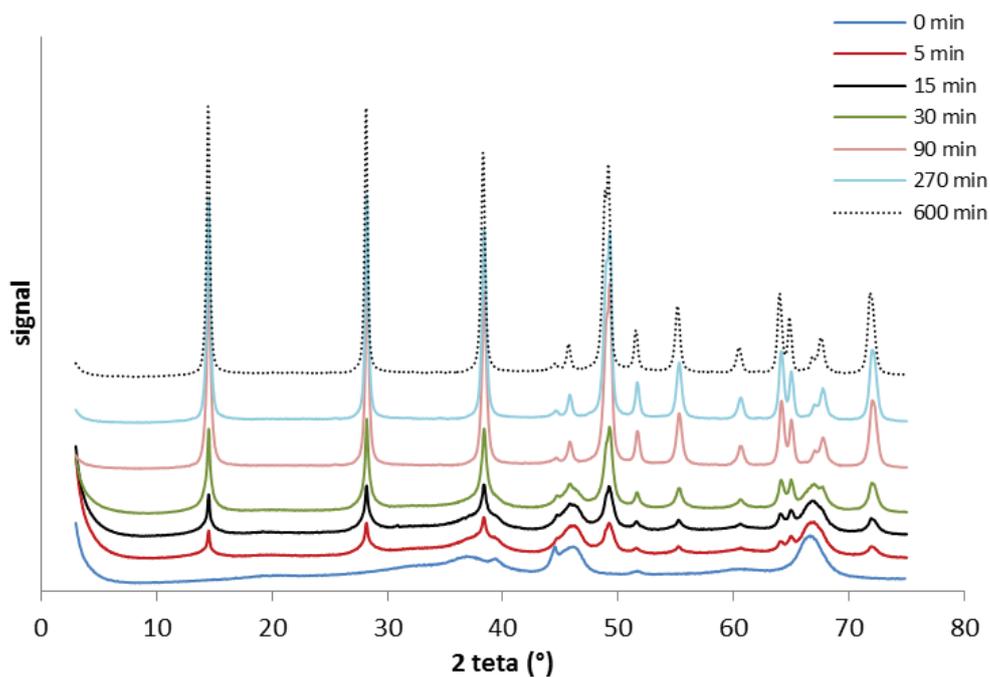


Figure 3. 15 Diffractogrammes d'alumine après un traitement HT à 200°C de durées différentes

Tableau 3. 4 Teneurs en boehmite et surfaces spécifiques d'alumine après un traitement HT de différentes durées

Durée du traitement (min)	Teneur AlOOH (%m)	SBET (m ² /g)
0	0	212
5	12%	236
15	18%	272
30	43%	211
90	96%	53
270	97%	48
600	100%	45

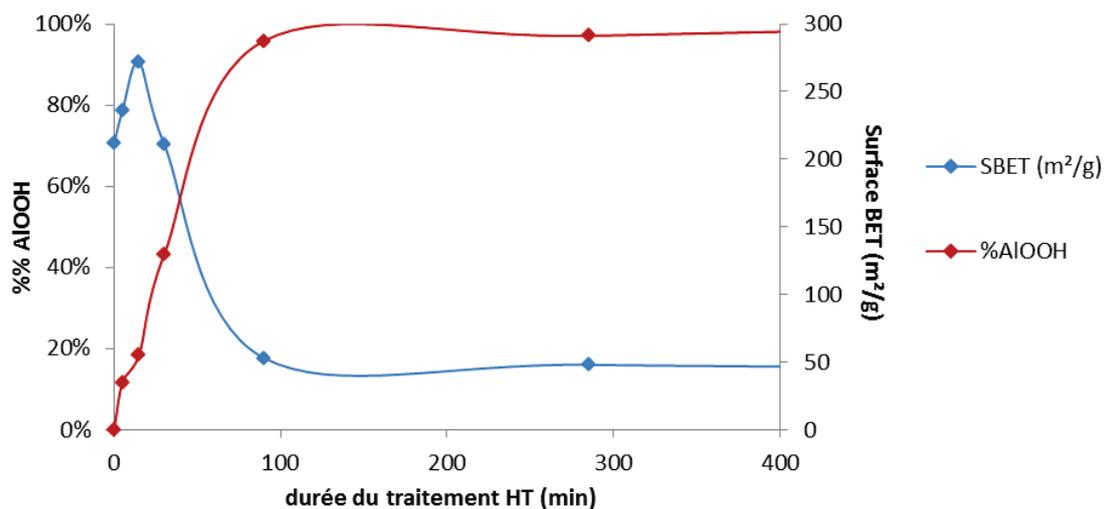


Figure 3. 16 Cinétique de transformation de l'alumine en boehmite et évolution de la surface spécifique au cours de la transformation

3.4.3 Composites carbone/alumine

L'objectif de la thèse est de stabiliser l'alumine lors d'un traitement HT par ajout de carbone à sa surface. Les Figures 3. 17 et 3. 18 présentent respectivement les diffractogrammes de l'ensemble des échantillons préparés par imprégnation/pyrolyse de saccharose et par CVD après avoir subi un traitement hydrothermal de 10 h à 200°C. Des analyses non présentées dans ce rapport montrent que la présence d'une phase carbonée n'engendre aucune modification des diffractogrammes de l'alumine avant traitement HT. Le Tableau 3. 5 donne les propriétés texturales ainsi que les teneurs massiques en boehmite calculées par DRX des échantillons après traitement HT. Les lettres HT sont ajoutées dans l'appellation des échantillons pour signifier qu'il s'agit des matériaux récupérés après traitement.

Tableau 3. 5 Propriétés des matériaux préparés par imprégnation/pyrolyse de saccharose après traitement HT (200°C, 10 h, H₂O(l))

Echantillon	SBET (m ² /g)	%AlOOH	Dp dés (nm)	Vp (mL/g)	Smic (m ² /g)
Alumine	212	0%	8,8	0,55	9
Alumine-HT	44	100%	33,2	0,32	0
CA-400-11-HT	157	45%	8,0	0,34	16
CA-400-19-HT	196	28%	-	0,26	34
CA-600-9-HT	124	95%	-	0,33	15
CA-600-15-HT	253	73%	-	0,36	6
CA-CVD-2-HT	-	>95%	-	-	-
CA-CVD-4-HT	-	>90%	-	-	-
CA-CVD-12-HT	-	68%	-	-	-
CA-CVD-16-HT	-	52%	-	-	-
CA-CVD-29-HT	197	23%	-	0,22	0

(certaines cases sont vides car l'analyse correspondante n'a pas été réalisée ou la valeur ne peut pas être déterminée à partir de l'analyse)

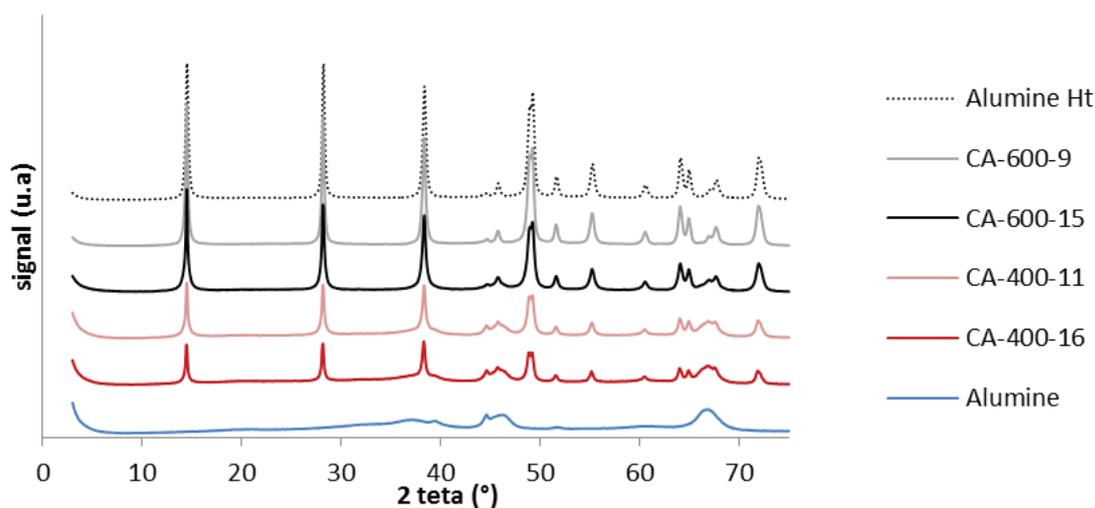


Figure 3. 17 Diffractogrammes d'échantillons préparés par imprégnation/pyrolyse de saccharose après traitement HT

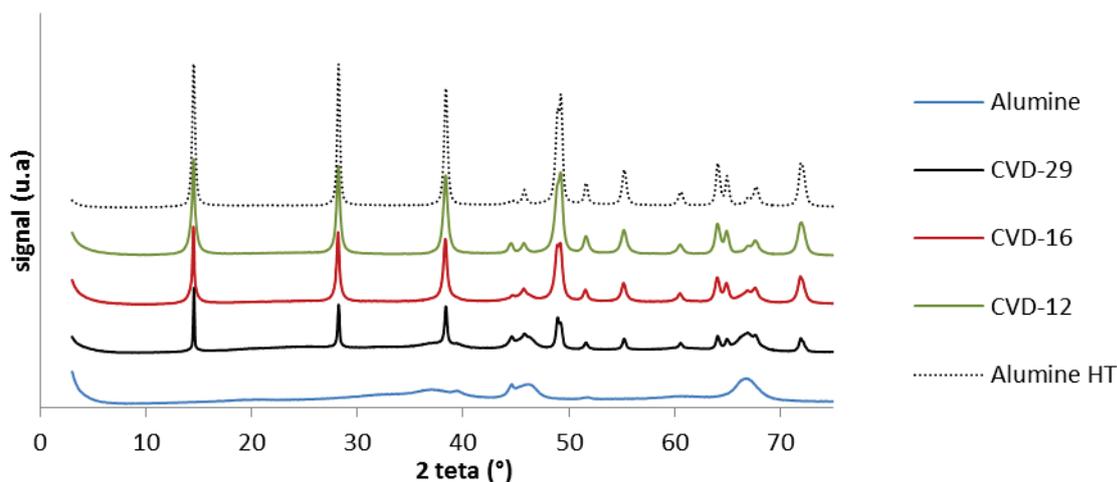


Figure 3. 18 Diffractogrammes d'échantillons préparés par CVD après traitement HT.

a) Echantillons préparés à 600°C

Les échantillons préparés par imprégnation de saccharose et pyrolyse à 600°C (CA-600-9HT et CA-600-15HT) contiennent respectivement 9 et 15% de carbone. Cependant, l'effet protecteur du carbone est faible avec 95% et 73% de boehmite formée après test HT. Malgré la transformation de l'alumine en boehmite, la présence de carbone permet de maintenir une surface spécifique relativement élevée de 124 et 253 m²/g respectivement vs. 194 et 240 m²/g avant test HT (Tableaux 3.5 et 3.1). L'origine de cet effet est sujette à discussion. La surface spécifique après test n'est vraisemblablement pas maintenue mais proviendrait d'une combinaison entre la porosité propre au carbone et une réorganisation des cristallites de boehmite lors de leur précipitation (Annexe 3).

La Figure 3. 19 présente des clichés MET de l'échantillon CA-600-15-HT. De grosses cristallites semblables à celles observées dans le cas du traitement HT sur alumine seule sont observables, mais également certaines zones où l'on retrouve des cristallites de petites tailles, très semblables aux cristallites de l'alumine originelle. Ces dernières ont vraisemblablement été protégées des phénomènes d'hydratation par la présence de carbone. Cependant, les analyses MET n'ont pas permis de confirmer cette hypothèse. En effet, du carbone a pu être observé lors des analyses mais sa localisation n'a pas pu être corrélée avec la présence ou non des petites cristallites.

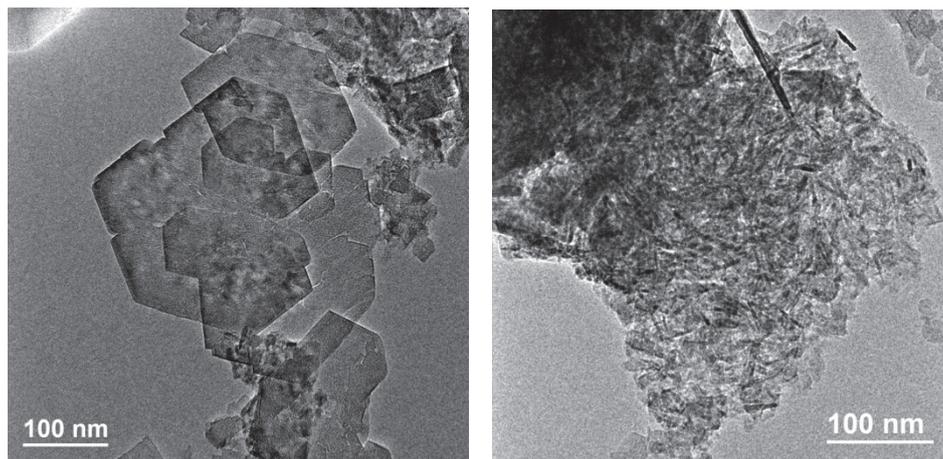


Figure 3. 19 Clichés TEM de l'échantillon CA-600-15 après traitement HT

Pour les échantillons préparés par CVD (à la température de 600°C), l'effet protecteur du carbone est également faible. Ainsi, avec l'échantillon CA-CVD 12 contenant 12%_m de C, on observe la formation de 68% de boehmite, loin de la protection « totale » espérée pour cette teneur.

D'une manière générale, la proportion de boehmite formée décroît linéairement avec la teneur en carbone quelle que soit la méthode de synthèse. L'effet protecteur est cependant plus prononcé pour les échantillons préparés par CVD que pour les échantillons préparés par imprégnation de saccharose et pyrolysés à 600°C. En effet, pour une teneur en carbone équivalente de 15%_m environ, la proportion de boehmite formée est de 52% dans le cas de synthèse par CVD pour 73% dans le cas de préparation par imprégnation / pyrolyse à 600°C. Ces différences sont illustrées sur la Figure 3. 27 (page 125) qui présente la proportion de boehmite formée en fonction de la teneur en carbone. Par extrapolation, la teneur en carbone nécessaire pour accéder à une protection totale de l'alumine par CVD est estimée supérieure à 35%_m. Ces résultats sont cohérents avec les observations de Xiong et al.⁶ qui ont stabilisé l'alumine grâce à 35%_m de carbone déposé par CVD de méthane. D'un point de vue préparation, le dépôt de 35%_m de C engendrerait nécessairement de fortes modifications des propriétés texturales de l'alumine de départ (bouchage des pores, diminution drastique de la SBET et du V_p, etc.) et n'est donc pas une solution idéale pour notre problématique.

La teneur théorique en carbone nécessaire à la protection par CVD (35%_m) est donc largement supérieure à la teneur de la monocouche théorique de 14%_m, ce qui suppose soit que des amas de carbone se forment, soit que les propriétés texturales particulières de notre alumine (rugosité de surface, agglomération de plaquettes, etc.) ne sont pas compatibles avec notre modèle de calcul basé sur une surface plane.

b) Echantillons préparés à 400°C

Les échantillons préparés par imprégnation de saccharose et pyrolyse à 400°C (CA-400-11HT et CA-400-19HT) présentent un comportement différent. La quantité de boehmite formée est plus faible : respectivement de 45% et 28%. L'effet protecteur est plus marqué après une pyrolyse à 400°C plutôt qu'à 600°C et ce, quelle que soit la teneur massique en carbone considérée.

La différence principale des échantillons préparés à 400°C par rapport à ceux préparés à 600°C réside dans la nature chimique de la phase carbonée. Lorsque la pyrolyse est effectuée à 400°C, la dégradation du sucre est incomplète et la phase carbonée formée reste très oxygénée et fonctionnalisée.



Figure 3. 20 Phases liquides surnageantes après traitement HT des échantillons CA-600-9 (a) et CA-400-11 (b)

Expérimentalement, les phases liquides récupérées après le test de stabilité HT des échantillons CA-600-9 et CA-600-15, sont toujours limpides et avec un pH neutre ou légèrement basique ($7 < \text{pH} < 8$, Figure 3. 20-(a)). En revanche, pour les solides CA-400-11 et CA-400-19, la solution récupérée est de couleur brunâtre et légèrement acide ($\text{pH} = 5,3$, Figure 3. 20-(b)). La phase carbonée est donc instable en conditions hydrothermales et une partie de la phase carbonée se décompose en phase aqueuse au cours du test, générant des composés organiques oxygénés acides en solution. Ces derniers, au travers de leur acidité et/ou leur nature chimique, pourraient intervenir dans le mécanisme de protection de l'alumine. Contrairement aux résultats de Pham et al.^{2,16}, cette méthode de synthèse ne permet pas de protéger totalement l'alumine de son hydratation dans nos conditions.

3.4.4 Carbonisation de saccharose in-situ

Afin de connaître plus précisément l'impact de la nature chimique de la phase carbonée sur la protection de l'alumine, un échantillon imprégné de saccharose, séché et non pyrolysé est testé (conditions d'imprégnation 0,41 g saccharose / g d'alumine). Le Tableau 3. 6

présente les propriétés principales des échantillons imprégnés de saccharose et traités en conditions HT.

Tableau 3. 6 Propriétés du matériau saccharose sur alumine après traitement HT de 10 h à 200°C dans l'eau liquide. SA : saccharose-Alumine, HT = hydrotraité, X= nombre de traitements HT subis, NI= non imprégné, RC = recalciné

Echantillons	Traitements HT subis	%m C	SBET (m ² /g)	Dp des (nm)	Vp (mL/g)	%AlOOH
SA-HT-1	1	14	232	5,4	0,36	12
SA-HT-2	2	13	278	5,0	0,39	15
SA-HT-3	3	13	268	5,4	0,40	19
SA-HT-NI	1	15	225	5,0	0,33	8
SA-HT-3-RC	3	0	241	6,4	0,50	Non réalisé

L'échantillon SA-HT-1 présente une teneur en boehmite très faible de 12% (Tableau 3. 6 et Figure 3. 21). La teneur en phase carbonée est de 14%_m. Cet échantillon est plus stable en conditions hydrothermales que l'échantillon CA-400-11 (45% AlOOH). Dans la littérature, il est connu qu'en conditions HT le saccharose réagit in situ pour former une phase carbonée très oxygénée de type humines¹⁷. Ce procédé de carbonisation hydrothermale (CHT) est présenté en Annexe 1. La formation de composés de décomposition du saccharose participe donc à la stabilisation de l'alumine.

Afin de connaître la stabilité du matériau protégé, le catalyseur SA-HT-1 est séché puis à nouveau testé en conditions HT pour donner l'échantillon SA-HT-2 puis SA-HT-3 après un nouveau cycle séchage / traitement. L'augmentation de la teneur en boehmite formée est faible avec une augmentation de 12% AlOOH après un traitement HT à 19% AlOOH après trois traitements HT successifs. La protection de l'hydratation a également pu être mise en évidence par MET, la Figure 3. 22 présentant un cliché MET d'un échantillon saccharose/alumine après trois traitements HT successifs (SA-HT-3). Le matériau se présente sous la forme de petites plaquettes très enchevêtrées, semblables à l'alumine originelle avant traitement HT.

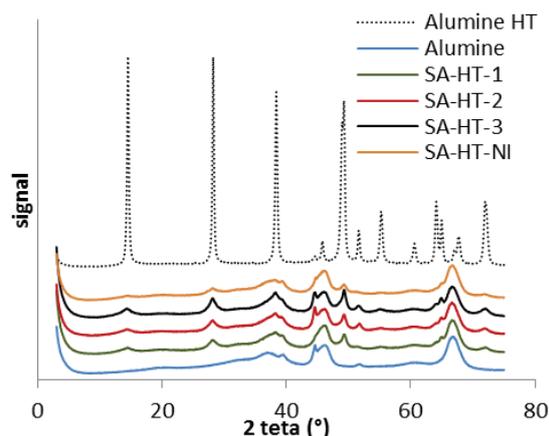


Figure 3. 21 Diffractogrammes d'un échantillon saccharose/alumine après 1, 2 et 3 traitements HT successifs. L'alumine seule avant et après traitement HT est également présentée pour comparaison.

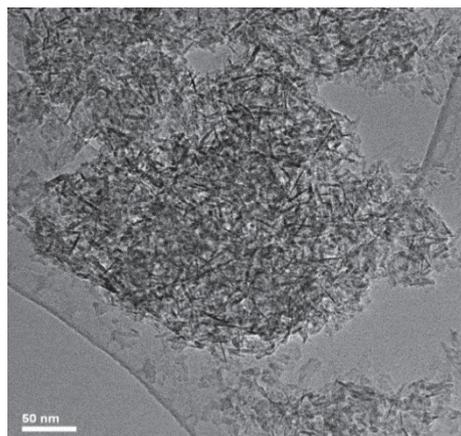


Figure 3. 22 Cliché MET de SA-HT-3

La teneur massique en phase carbonée de ces échantillons est proche de 13%_m et varie très peu entre chaque traitement HT. La proportion de phase carbonée décomposée en conditions aqueuses est donc négligeable par rapport à la quantité totale de carbone formé lors du premier traitement HT.

La phase carbonée formée est très riche en oxygène et en hydrogène, une grande quantité d'eau étant dégagée lors de sa décomposition thermique en ATG (Figure 3. 23). De même le spectre RMN ¹³C (Figure 3. 24) montre une très faible proportion de carbone aromatique et une majorité d'espèces carbonées oxygénées.

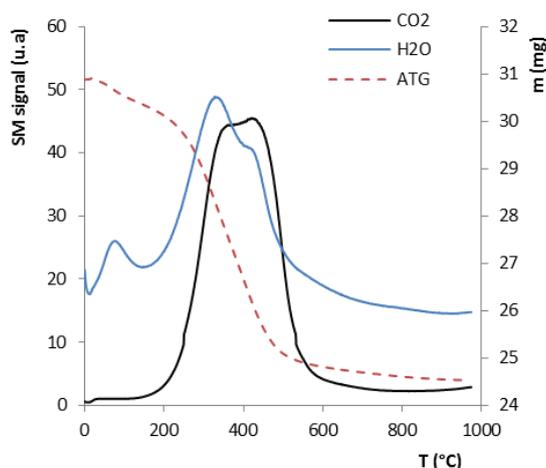


Figure 3. 23 Courbe ATG et signaux de H₂O et CO₂ correspondants détectés par SM en sortie de thermobalance pour l'échantillon SA-HT-1

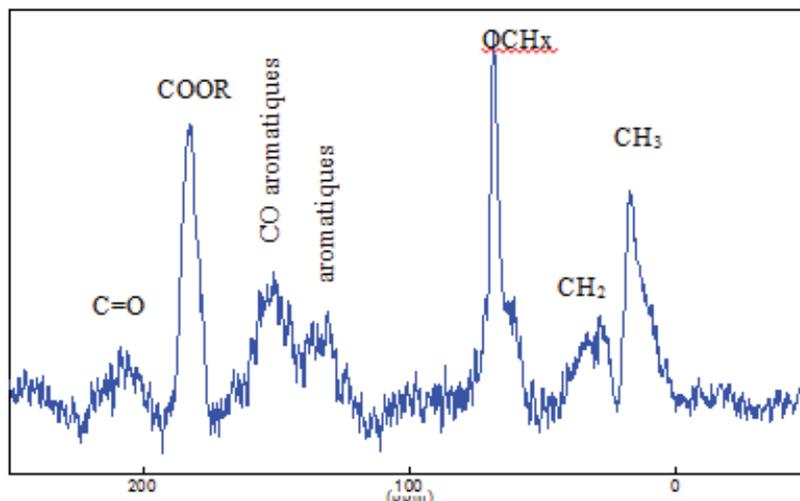


Figure 3. 24 Spectre RMN ¹³C de l'échantillon SA-HT-1

Pour tous les tests réalisés, la phase liquide récupérée est acide, à un pH proche de 3,5, et opaque (jaune/marron, Figure 3. 25). Le phénomène est beaucoup plus marqué que pour les échantillons pyrolysés à 400°C. Cette solution est très vraisemblablement constituée d'un mélange complexe de produits organiques oxygénés issus de la décomposition/polymérisation du saccharose en conditions HT (5-HMF, acide lévulinique, humines, acide acétique, etc.). La complexité de ces systèmes rend les interprétations difficiles quant à l'identification précise des processus responsables de la protection de l'alumine. Plusieurs hypothèses peuvent être émises concernant les mécanismes responsables de la protection de l'alumine dans le cas de ces systèmes. Les composés organiques acides sont connus pour être des complexants des ions aluminium¹⁸ pouvant inhiber la précipitation de la boehmite et/ou la dissolution de l'alumine. Une autre hypothèse serait que des composés organiques en solution s'adsorbent sur la surface de l'alumine accessible avant de polymériser formant ainsi une couche carbonée protectrice bien répartie sur toute la surface et la protégeant ainsi de la dissolution. Enfin, des composés organiques oxygénés peuvent simplement s'adsorber à la surface la protégeant des attaques de l'eau comme observé par Ravenelle et al.¹⁵.



Figure 3. 25 Phase liquide surnageante après traitement HT de saccharose imprégné sur alumine (SA-HT 1)

Pour comprendre plus précisément le rôle de la formation d'une couche carbonée directement en conditions hydrothermales, un test a été réalisé directement dans une solution aqueuse de saccharose sans imprégnation préalable de l'alumine (SA-HT-NI). Les conditions du test ont été choisies de telle sorte que la quantité de saccharose en solution corresponde à la quantité de saccharose imprégné sur l'alumine (soit 0,41 g/g d'alumine) lors des tests précédents. Les résultats se sont avérés très similaires aux résultats obtenus pour le test HT sur l'échantillon imprégné (Tableau 3. 6, Figure 3. 21). L'imprégnation du saccharose n'a donc pas d'impact sur sa carbonisation en conditions hydrothermales, l'adsorption des produits issus de sa décomposition se fait donc in situ et inhibe fortement la dissolution de l'alumine.

Enfin, des analyses ICP des solutions après traitement ont été effectuées pour doser l'aluminium solubilisé. Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. 7. Dans le cas où les solutions contiennent des produits issus de la dégradation du saccharose ou de ses dérivés, de l'aluminium est toujours détecté sous forme Al³⁺ dans la solution. La concentration en aluminium détectée reste relativement faible : elle correspond à une dissolution de moins de 0,2% de l'alumine totale. Les valeurs de concentration obtenues ont été comparées au diagramme de solubilité de l'alumine calculé par Abi Aad et al.¹⁹ (Figure 3. 26). Les concentrations se situent toujours proches de la limite de sursaturation de la boehmite. Ainsi, la dissolution de l'alumine est fortement inhibée mais pas totalement stoppée. On peut donc penser que la proportion de boehmite formée va irrémédiablement augmenter avec le temps de traitement.

Tableau 3. 7 Concentrations en Al³⁺ dans les solutions aqueuses récupérées après traitement HT

Echantillons	Concentration en Al ³⁺ (mmol/L)	pH
SA-HT-1	0,6	3,6
SA-HT-2	0,6	3,7
SA-HT-3	0,7	3,8
SA-HT-NI	1,2	3,7
CA-400-11	0,1	5,3
CA-600-9	0	7,6
Alumine	0	7,0

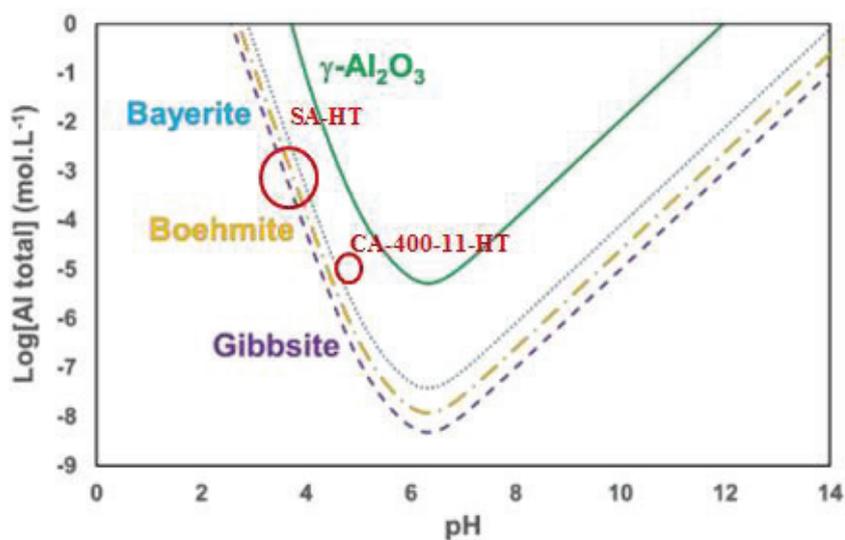


Figure 3. 26 Diagrammes de solubilité de l'alumine et d'hydroxydes d'aluminium. Les indices visuels indiquent les gammes de concentrations détectées dans cette étude. D'après *Abi Aad et al.*¹⁹

L'ensemble des résultats présentés jusqu'à présent indique que plus la phase carbonée est oxygénée, plus la protection de l'hydratation de l'alumine est prononcée. De plus, lorsque la solution après traitement n'est pas polluée, la protection de l'alumine est toujours très faible. Le milieu du traitement HT joue donc un rôle plus important que la phase carbonée du composite elle-même. Le gain de stabilité de l'alumine lors d'un traitement HT en présence

d'espèces carbonées polyoxygénées ne proviendrait donc pas directement de la phase carbonée mais plutôt de sa décomposition générant des composés organiques en solution. Ce sont ces derniers qui seraient à l'origine de l'amélioration accrue de la stabilité du matériau. Ces résultats se rapprochent des travaux de Ravenelle et al.¹⁵ et de Jongerius et al.²⁰ qui observent une forte protection de l'alumine lorsque des composés organiques oxygénés (polyols, lignine, etc.) sont présents dans la solution d'un test de stabilité hydrothermale¹⁵.

Tous ces résultats sont résumés sur la Figure 3. 27 qui présente la teneur en boehmite formée après un traitement HT en fonction de la teneur en phase carbonée des échantillons présentés dans ce chapitre. Cette figure permet d'illustrer le fait que la protection de l'alumine augmente avec la teneur en phase carbonée quelle que soit la méthode de synthèse, mais surtout que la nature chimique de la phase carbonée a un impact beaucoup plus important que la teneur en carbone. Les matériaux préparés par carbonisation hydrothermale de saccharose in situ sont relativement stables après plusieurs recyclages. Cependant, leur décomposition in situ entraîne nécessairement une forte pollution du milieu réactionnel. De ce fait, ils ne représentent pas de bons candidats en tant que support de catalyseurs.

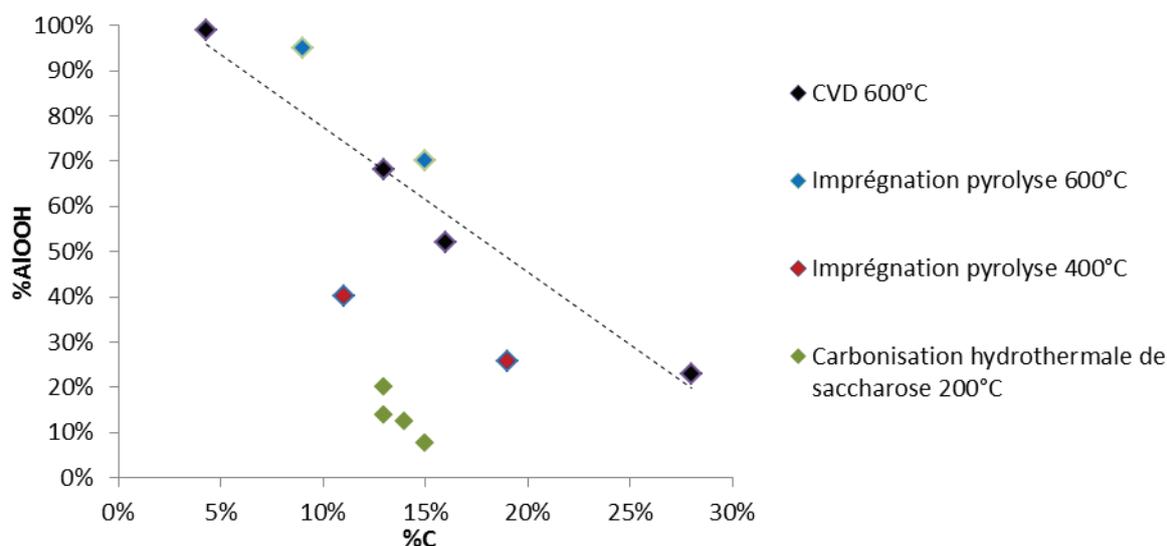


Figure 3. 27 Pourcentage de boehmite formée après traitement HT en fonction de la teneur massique en phase carbonée d'échantillons préparés par imprégnation/pyrolyse de saccharose à 400°C et à 600°C, par CVD à 600°C et par carbonisation hydrothermale de saccharose à 200°C

Les matériaux SA-HT sont majoritairement mésoporeux. Les allures des isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont néanmoins significativement différentes de celle de l'alumine originelle. Le diamètre de pores moyen est fortement déplacé vers les plus bas

diamètres (4 nm de différence avec l'alumine originelle) avec la présence d'un pic intense à $D_p = 3,5$ nm indiquant la présence d'une porosité propre à la phase carbonée. Cette dernière ne serait donc pas uniformément déposée mais bien sous forme d'amas poreux. L'hypothèse d'une couche carbonée uniformément répartie sur toute la surface de l'alumine n'est donc vraisemblablement pas la bonne pour expliquer le fort gain de stabilité HT de ces matériaux.

Afin de connaître l'impact du traitement HT sur les propriétés de l'alumine initiale, l'échantillon SA-HT-3 est calciné à 600°C pour éliminer la phase carbonée. Les propriétés texturales de l'alumine obtenue sont différentes de celles de l'alumine de départ (Figure 3. 30). Les différences texturales entre l'alumine et l'échantillon SA-HT-3 ne proviennent donc pas uniquement de la présence de la phase carbonée mais d'une modification due aux conditions de test. Ce phénomène peut être attribué à une éventuelle peptisation de l'alumine lors du traitement HT. La peptisation est un phénomène utilisé lors de la mise en forme de poudres d'alumine, en conditions acides. La surface de l'alumine se charge positivement ce qui conduit à la création de forces électrostatiques répulsives inter-cristallites. Le milieu HT étant acidifié par la présence de composés organiques, une réorganisation des plaquettes élémentaires peut avoir lieu.

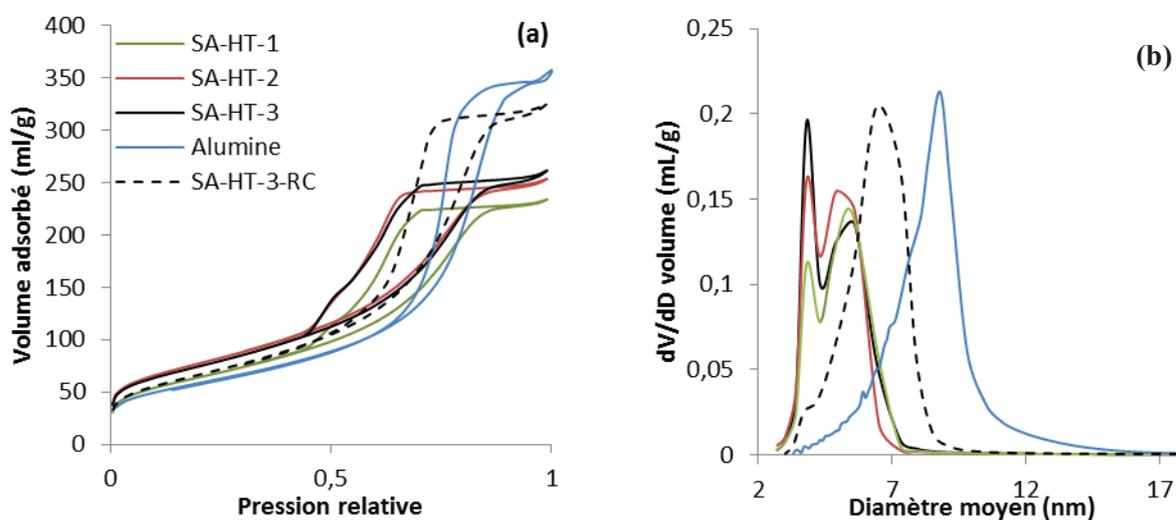


Figure 3. 28 Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (a) et distribution en taille de pores calculée selon la méthode BJH appliquée à la branche de désorption (b) des échantillons présentés dans le Tableau 3. 6.

Conclusion du chapitre 3

Ce chapitre est consacré à la synthèse de matériaux composites carbone/alumine par des voies dites « conventionnelles ». Dans un premier temps, deux méthodes de synthèse décrites dans la littérature ont été évaluées : une méthode par imprégnation de saccharose suivie d'une pyrolyse, et une méthode par cokéfaction à 600°C d'éthanol en phase gaz (CVD). La teneur en carbone, la nature de la phase carbonée et l'homogénéité du dépôt sont les trois paramètres principaux qui ont été étudiés.

D'une manière générale, les synthèses par CVD mènent à la meilleure homogénéité du dépôt carboné. Pour les échantillons préparés par imprégnation de saccharose suivie d'une pyrolyse, une nouvelle porosité propre au carbone apparaît. La phase carbonée est elle-même poreuse, ce qui suggère l'existence d'amas de carbone. Cette hypothèse a pu être vérifiée par adsorption d'éthanol suivie par ATG.

Afin de modifier la nature chimique de la phase carbonée, plusieurs températures de pyrolyse ont été appliquées dans le cas des synthèses par imprégnation de saccharose. Il a été montré que pour une basse température de pyrolyse ($T = 400^{\circ}\text{C}$), la phase carbonée formée restait très oxygénée (de type caramel). A partir de 600°C, la phase carbonée est peu oxygénée.

Dans un second temps, les échantillons ont été soumis à un traitement hydrothermal de 10 h à 200°C dans l'eau liquide. Lorsque l'alumine subit un tel traitement, celle-ci s'hydrate en boehmite ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O} \Rightarrow 2\text{AlOOH}$) avec une chute drastique de sa surface spécifique et de son volume poreux. Il a été montré que la présence de carbone à sa surface pouvait prévenir cette transformation.

Dans le cas des synthèses à 600°C ou plus, une grande quantité de carbone est requise pour observer la protection de l'alumine (>35%*m*) et ce quelle que soit la méthode de synthèse considérée. Cela entraîne une forte dégradation des propriétés texturales de l'alumine de départ et ce n'est donc pas une solution idéale pour la problématique de cette étude.

Le degré de protection obtenu avec les synthèses par imprégnation/pyrolyse de saccharose à 400°C s'est avéré significativement plus important. Cet effet proviendrait majoritairement de la décomposition de la phase carbonée pendant le traitement hydrothermal générant des espèces organiques en solution. La présence de ces espèces organiques

protègerait l'alumine de l'hydratation. Ce point serait un facteur clé pour la stabilité du matériau. Cette hypothèse a pu être vérifiée par l'utilisation d'un composé saccharose/alumine directement en conditions hydrothermales. Dans ce cas, le saccharose réagit in situ lors du traitement HT pour former une phase carbonée très oxygénée, ce qui entraîne une forte pollution de la solution mais également une forte stabilisation de l'alumine. Plusieurs hypothèses ont été avancées sur les mécanismes responsables de cette protection accrue (adsorption protectrice, complexation des ions aluminium, polymérisation en surface...). Même si l'hypothèse la plus vraisemblable est celle d'une protection par adsorption de composés oxygénés, la complexité des systèmes générés par la dégradation du saccharose in situ rend difficile les interprétations. Dans le chapitre suivant, ce phénomène sera étudié en détail sur des systèmes plus simples grâce à l'utilisation de composés oxygénés plus stables en conditions HT.