



**HAL**  
open science

# Synthèse de matériaux composites à base d'oxydes préformés : de la compréhension des mécanismes de déstabilisation de sols multiconstituants à l'étude des propriétés des hétéroagrégats

Loïc André

► **To cite this version:**

Loïc André. Synthèse de matériaux composites à base d'oxydes préformés : de la compréhension des mécanismes de déstabilisation de sols multiconstituants à l'étude des propriétés des hétéroagrégats. Science des matériaux [cond-mat.mtrl-sci]. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2012. Français. NNT : 2012PA066136 . tel-00827971

**HAL Id: tel-00827971**

**<https://theses.hal.science/tel-00827971>**

Submitted on 30 May 2013

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

# THESE DE DOCTORAT DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Ecole Doctorale : **Physique et chimie des matériaux**

Spécialité : **Sciences des Matériaux**

Présentée par

**M. Loïc ANDRE**

Pour obtenir le titre de

**Docteur de l'Université Pierre et Marie CURIE**

Sujet de la Thèse :

---

**Synthèse de matériaux composites à base d'oxydes préformés :**

**De la compréhension des mécanismes de déstabilisation de sols multiconstituants à l'étude des propriétés des hétéroagrégats**

---

**Soutenance prévue le 09 Juillet 2012**

**Devant le jury composé de :**

<b>M. Jérôme ROSE</b>	Rapporteur	Directeur de recherche CNRS
<b>M. Frédéric VILLIERAS</b>	Rapporteur	Directeur de recherche CNRS
<b>M. Sébastien ROYER</b>		Maître de conférences Université de Poitiers
<b>M. Pierre LEVITZ</b>		Directeur de recherche CNRS
<b>Mme. Delphine BAZER-BACHI</b>		Ing.de recherche, IFP Energies nouvelles
<b>Mme. Corinne CHANEAC</b>	Directeur de thèse	Professeur Université Paris VI
<b>Mme. Malika BOUALLEG</b>	Invitée	Ing. de recherche, IFP Energies nouvelles



---

## Index

---

BET : Brunauer, Emmett, Teller

BJH : Barrett, Joyner, Halenda

CPG : Chromatographie en phase gaz

DQEL : diffusion quasi élastique de la lumière

EDX : Energy-dispersive X-ray spectroscopy

EIP : Entrées et interconnexions des pores

MEB-EC : microscopie électronique à balayage à effet de champs

MET : microscopie électronique en transmission

MET-HR : microscopie électronique en transmission à haute résolution

PCN : point de charge nulle

A : constante effective de Hamaker

$A_1$ , constante de Hamaker des particules

$A_2$  : constante de Hamaker du solvant

a : rayon des particules

$\alpha_i$  : polarisabilité des molécules i

CCC : concentration critique de coagulation

$C_{vdw}$  : coefficient d'interaction potentielle des paires d'atomes

D : distance entre deux surfaces

$D_f$  : dimension fractale de l'agrégat

$D_H$  : diamètre hydrodynamique

$D_p$  : diamètre de pore

$D_{xyl}$  : débit de xylène ( $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ )

$D_0$  : coefficient de diffusion à dilution infinie

$\delta$  : distance de l'OHP par rapport à la surface

e : charge élémentaire

$\varepsilon$  : constante diélectrique du solvant

$\epsilon_s$  : constante diélectrique au sein de la couche de Stern-Helmholtz  
 $\epsilon_0$  : constante diélectrique du vide  
 $\eta_0$  : viscosité du solvant  
I : force ionique  
 $i\nu_n$  : fréquence imaginaire où  $\nu_n = (2\pi kT/h)n$   
k : constante de Boltzmann  
 $k_g$  : constante de préstructure  
 $\kappa^{-1}$  : longueur de Debye – Hückel  
N : nombre de particules dans l'agrégat  
 $M_{\text{xyl}}$  : masse molaire de xylène  
 $m_{\text{cata}}$  : masse de catalyseur (g)  
 $P_x(D)$  : pression exercée entre deux surfaces  
 $\rho$  : densité de contre-ions à une distance x de la surface  
 $\rho_A$  : nombre d'atomes par unité de volume dans les particules  
 $\rho_\infty : \Sigma\rho_{\text{mi}}(\infty)$  : densité de contre-ions à une distance infinie de la surface  
 $\Sigma\rho_{\text{mi}}(D)$  : concentration en électrolyte pour  $x=D/2$   
 $\rho_{\text{xyl}}$  : densité du m-xylène ( $\text{g.cm}^{-3}$ )  
 $R=2a+D$  : distance entre les centres des particules  
 $R_g$  : rayon de giration de l'agrégat  
 $R_h$  : rayon hydrodynamique  
 $r_0$  : rayon des particules constitutives de l'agrégat  
 $\sigma$  : charge de surface  
 $\sigma_d$  : charge à l'OHP  
T : température  
 $t_v$  : temps de vieillissement  
 $\psi$  : potentiel électrostatique à une distance x de la surface  
 $\psi_s$  : potentiel électrostatique de surface  
 $\psi_i$  : potentiel électrostatique de la surface i  
 $\psi_d$  : potentiel électrostatique à l'OHP

$\psi_\delta$  : chute de potentiel à l'OHP

$\psi_\zeta$  : potentiel zêta

$\psi_{vdw}$  : Energie potentielle d'interaction de Van der Waals

x : distance par rapport à la surface ou entre deux molécules

z : valence des contre-ions



# Sommaire

<b>Introduction générale</b>	<b>11</b>
<b>Chapitre I : Des suspensions colloïdales à l'hétéroagrégat</b>	<b>15</b>
<b>1 Introduction :</b>	<b>17</b>
<b>2 Interaction entre oxydes en milieu aqueux</b>	<b>18</b>
2.1 L'origine de la charge de surface	18
2.2 La stabilisation des particules en suspensions	19
2.2.1 Les interactions électrostatiques	20
2.2.2 Les interactions de Van der Waals	23
2.2.3 La superposition des interactions	25
2.2.4 L'interaction à courte distance : régulation de charge	26
2.3 Les interactions au sein de l'hétérosuspension	27
<b>3 Formation d'hétéroagrégats d'oxydes en milieu aqueux</b>	<b>29</b>
3.1 Maîtrise de l'hétéroagrégation	29
3.1.1 Mode de mise en contact	29
3.1.2 Les facteurs contrôlant l'hétéroagrégation	31
3.1.3 Les régimes d'agrégation	32
3.2 L'hétéroagrégat	34
3.2.1 La conformation	34
3.2.2 La charge de surface	35
3.2.3 La structure – dimension fractale	37
<b>4 Synthèse d'un matériau d'intérêt catalytique par hétéroagrégation</b>	<b>39</b>
4.1 Les silice-alumines en catalyse acide	39
4.2 Génération de porosité par hétéroagrégation	42
<b>5 Conclusion :</b>	<b>46</b>

---

**Chapitre II : Présentation des matériaux ----- 53**

<b>1</b>	<b>Choix des matériaux -----</b>	<b>55</b>
<b>2</b>	<b>Particules à PCN basiques -----</b>	<b>56</b>
2.1	Goethite -----	56
2.1.1	Synthèse, structure et morphologie -----	57
2.1.2	Charge de surface et stabilité -----	59
2.2	Boehmite (alumine $\gamma$ ) -----	61
2.2.1	Synthèse, structure et morphologie -----	61
2.2.2	Charge de surface et stabilité -----	64
<b>3</b>	<b>Particules à PCN acides -----</b>	<b>65</b>
3.1	Brookite -----	65
3.1.1	Synthèse, structure et morphologie -----	66
3.1.2	Charge de surface et stabilité -----	68
3.2	Silice -----	69
<b>4</b>	<b>Conclusion : -----</b>	<b>73</b>

**Chapitre III : Méthodologie et validation du concept  
d'hétéroagrégation ----- 75**

<b>1</b>	<b>Introduction : -----</b>	<b>77</b>
<b>2</b>	<b>Méthodologie -----</b>	<b>78</b>
2.1	Protocoles de mise en contact -----	78
2.1.1	Les systèmes goethite – silice (GS) -----	78
2.1.2	Les systèmes goethite – brookite (GB) -----	79
2.1.3	Les systèmes boehmite – silice (BpS, BiS et SB3S) -----	80
2.2	Comportement en suspension -----	82
2.3	Etude texturale -----	83

<b>3 Validation : Système goethite-silice</b>	<b>84</b>
3.1 L'hétéroagrégation de GS53 à pH 4	84
3.2 L'hétéroagrégation de GS53 à pH 8	89
3.3 Discussion sur l'hétéroagrégation de GS53	92
<b>4 Propriétés texturales des hétéroagrégats</b>	<b>93</b>
4.1 Porosité spécifique à l'hétéroagrégat	93
4.2 Contrôle de la porosité : effet de taille	99
<b>5 Conclusion :</b>	<b>102</b>

## **Chapitre IV : Etude mécanistique : Cas du système goethite ( $\alpha$ -FeO(OH)) – brookite (TiO<sub>2</sub>)** ----- **105**

<b>1 Introduction :</b>	<b>107</b>
<b>2 Formation des hétéroagrégats</b>	<b>108</b>
2.1 Etude cinétique à pH 6,5	108
2.1.1 Mise en contact et déstabilisation	108
2.1.2 Vieillissement des hétérosuspensions à pH 6,5	109
2.2 Influence du taux de recouvrement	112
2.3 Influence du pH de déstabilisation	116
2.4 Influence du vieillissement sous agitation	119
2.4.1 Population d'hétéroagrégats < 1 $\mu$ m	119
2.4.2 Populations d'hétéroagrégats > 1 $\mu$ m	121
2.5 Etude de dissociation des hétéroagrégats	124
2.6 Influence de la force ionique	128
<b>3 Caractérisation de l'hétéroagrégat</b>	<b>132</b>
3.1 Etude texturale	132
3.1.1 Etude de la porosité du système GB1,7	132
3.1.2 Influence du taux de recouvrement	134

3.1.3	Stabilité de la porosité selon le protocole de déstabilisation-----	137
3.2	Caractérisation de l'interface-----	138
3.2.1	Organisation aux interfaces -----	138
3.2.2	Nature des interactions aux interfaces -----	141
<b>4</b>	<b>Discussion -----</b>	<b>144</b>
4.1	Porosimétrie des systèmes hétéroagregés-----	144
4.2	Nature de l'interface goethite – brookite-----	147
<b>5</b>	<b>Conclusion :-----</b>	<b>153</b>

## **Chapitre V : Application à un système d'intérêt catalytique : alumine-silice ----- 157**

<b>1</b>	<b>Introduction :-----</b>	<b>159</b>
<b>2</b>	<b>Le système boehmite plaquettaire - silice (BpS) -----</b>	<b>160</b>
<b>3</b>	<b>Le système boehmite isotrope - silice (BiS)-----</b>	<b>161</b>
<b>4</b>	<b>Le système Pural SB3 - silice (SB3S)-----</b>	<b>170</b>
<b>5</b>	<b>Propriétés des poudres d'hétéroagregats d'oxydes-----</b>	<b>175</b>
5.1	Caractérisation structurale -----	175
5.1.1	Boehmite isotrope – silice (BiS) -----	176
5.1.2	Pural SB3 – silice (SB3S) -----	182
5.1.3	Conclusion-----	187
5.2	Caractérisation de l'interface par RMN à l'état solide -----	188
5.2.1	Avant calcination-----	189
5.2.2	Après calcination-----	191
5.2.3	Etude comparative des systèmes BiS et SB3S -----	200
5.3	Catalyse de l'isomérisation du m-xylène -----	201
5.3.1	Le test d'isomérisation -----	201
5.3.2	L'activité des matériaux hétéroagregés -----	202

---

5.3.3 Discussion .....	206
<b>6 Conclusion :</b> .....	<b>208</b>
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>211</b>
<b>Annexes</b> .....	<b>215</b>



---

---

# Introduction générale

---

---

Les techniques de « chimie douce » ont fait leurs preuves dans le cadre de l'élaboration de matériaux inorganiques nanostructurés. Les applications industrielles de ces matériaux sont nombreuses. On peut citer à titre d'exemples l'encapsulation (pigments, particules photoluminescentes, principes actifs, ...), la catalyse (procédés de raffinage, pots catalytiques, ...) et les revêtements. Les propriétés des nanoparticules dépendent souvent de leur morphologie et des faces cristallographiques qu'elles exposent. Pour répondre à cette problématique, le LCMCP a consacré depuis plusieurs années des travaux de recherche sur le contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules d'oxydes métalliques [JOL 2010]. La maîtrise des morphologies des nanoparticules est la première étape avant la formation d'auto-assemblages de particules de différentes natures qui permettraient d'en cumuler les propriétés et même d'en introduire de nouvelles. Ce type de matériaux est communément appelé **hétéroagrégat** ou hétérocoagulat.

Le phénomène d'hétéroagrégation est bien connu et couramment utilisé dans les industries des peintures, des encres et des matériaux pour toner [PAT 1994], dans les préparations pharmaceutiques et les processus de flottation servant à séparer les particules minérales. La mise à profit de cette technique s'avère très intéressante pour la synthèse de matériaux nanostructurés. Elle permet d'associer des particules dont on connaît les propriétés physico-chimiques, morphologiques et structurales pour former des matériaux à hétérogénéité contrôlée ou encore des films structurés [SHA 2009].

La compréhension des conditions de formation d'hétéroagrégats a débuté par des études théoriques cherchant à adapter la théorie DLVO [VER 1948] [DER 1941], traitant de la stabilité de suspensions homoparticulaires, à des systèmes mixtes. Derjaguin [DER 1954], Devereux et de Bruyn [DEV 1964] ont été les premiers à étudier des systèmes dont les particules présentent des potentiels de surface différents. Hogg, Healy et Fuerstenau (HHF) [HOG 1966] ont poursuivi en ajoutant des écarts de taille de particules dans leur modèle décrivant les interactions électrostatiques entre les particules en suspension dans différents milieux. Des études comparatives ont permis de tester l'influence de différents paramètres sur le comportement de particules de nature inorganique ou organique face à l'hétéroagrégation. Les facteurs testés sont souvent les rapports de concentrations entre particules, le pH, la force ionique et l'addition de dispersant. Actuellement, les travaux liés à la formation d'hétéroagrégats concernent majoritairement l'étude des structures (exemple : dimension fractale [KIM 2003] et formation de réseau [CER 2009]) ainsi que l'étude des propriétés (exemple : porosité [SNO 2005] et activité photo-catalytique [KAM 2003]) des hétéroagrégats.

L'hétéroagrégation de nanoparticules d'oxydes métalliques en milieux aqueux sans additif peut être provoquée par des forces électrostatiques attractives, induites par les charges présentes à la surface des colloïdes. Les valeurs des charges changent selon la nature du matériau, la morphologie et les faces

cristallographiques émergentes des particules. De plus, le comportement acido-basique des sites de surface, rend leurs charges dépendantes des variations de pH. A certains pH, on peut donc obtenir deux types de particules dont les charges sont opposées. Ceci est la condition nécessaire pour provoquer l'adhésion par attraction électrostatique. On définira pour chaque type de particule un point de charge nulle (PCN) pour lequel la charge globale de la particule est nulle. En se plaçant à  $\text{pH} < \text{PCN}$ , on obtient des particules chargées positivement, à  $\text{pH} > \text{PCN}$ , les particules sont chargées négativement. Ainsi pour un pH compris entre les PCN des deux types d'oxydes, les particules en suspension sont de charge opposée et il est alors possible de provoquer leur déstabilisation par le biais de forces électrostatiques attractives.

Dans ce travail, nous nous sommes proposés d'étudier les mécanismes de formation et de croissance d'hétéroagrégats composés de nanoparticules d'oxydes métalliques et d'oxyde de silicium soumis à des forces électrostatiques attractives. Nous avons apporté une attention particulière à la caractérisation de la nature des interfaces et de leur rôle dans la stabilité des hétéroagrégats. La connaissance fine de la structure des hétéroagrégats nous a permis de mieux comprendre leurs propriétés spécifiques.

Ce manuscrit se décompose en cinq chapitres dont le premier est consacré à une étude bibliographique débutant par une synthèse des interactions susceptibles d'intervenir entre particules d'oxydes en milieu aqueux. Dans la suite de cette étude bibliographique, nous reportons les moyens mis en œuvre pour contrôler l'hétéroagrégation de particules d'oxydes et la morphologie des hétéroagrégats. Dans le deuxième chapitre du manuscrit, nous présentons les nanoparticules modèles, leur synthèse et leur analyse morphologique. Dans un troisième chapitre, nous présenterons les méthodologies de mise en contact et de caractérisation des hétéroagrégats que nous avons suivies. Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous ferons la preuve du concept d'hétéroagrégation à partir d'un système composé de bâtonnets de goethite ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ) avec des particules de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Le quatrième chapitre de ce manuscrit sera consacré à l'étude des mécanismes d'agrégation de systèmes totalement cristallins, constitués de bâtonnets de goethite ( $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$ ) et d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ). Nous concluons le manuscrit, par l'étude de l'hétéroagrégation de systèmes d'intérêt catalytique composés de particules d'alumine ( $\gamma\text{-AlO}(\text{OH})$ ) et de silice.

## Références bibliographiques :

[CER 2009] Cerbelaud, M., A. Videcoq, P. Abélard, and R. Ferrando, 'Simulation of the Heteroagglomeration Between Highly Size-asymmetric Ceramic Particles', *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 (2009), 360-5.

- [DER 1954]** Derjaguin, B. V., 'A Theory of the Heterocoagulation, Interaction and Adhesion of Dissimilar Particles in Solutions of Electrolytes', *Discussions of the Faraday Society*, 18 (1954), 85-98.
- [DER 1941]** Derjaguin, B. V., and L. Landau, 'Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes', *Acta Physicochim URSS*, 14 (1941), 633-662.
- [DEV 1964]** Devereux, O. F., and P. L. de Bruyn, 'The Effect of Specific Adsorption on the Interaction Energy Between Two Double Layers. 1. Theoretical Evaluation Based on the Grahame Model', *Journal of Colloid Science*, 19 (1964), 302-312.
- [HOG 1966]** Hogg, R., T. W. Healy, and D. W. Fuerstenau, 'Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions', *Transactions of the Faraday Society*, 62 (1966), 1638-1651.
- [JOL 2010]** Jolivet, J.-P., S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, O. Durupthy, and D. Portehault, 'Design of Metal Oxide Nanoparticles: Control of Size, Shape, Crystalline Structure and Functionalization by Aqueous Chemistry', *Comptes Rendus Chimie*, 13 (2010), 40-51.
- [KAM 2011]** Kamaruddin, S., and D. Stephan, 'The Preparation of Silica-titania Core-shell Particles and Their Impact as an Alternative Material to Pure Nano-titania Photocatalysts', *Catalysis Today Selected Contributions of the 6th European Meeting on Solar Chemistry and Photocatalysis: Environmental Applications (SPEA 6), 13th to 16th June 2010.*, 161 (2011), 53-58.
- [KIM 2003]** Kim, A. Y., K. D. Hauch, J. C. Berg, J. E. Martin, and R. A. Anderson, 'Linear Chains and Chain-like Fractals from Electrostatic Heteroaggregation', *Journal of Colloid and Interface Science*, 260 (2003), 149-159.
- [PAT 1994]** Patel, R. D., G. E. Kmieciak, Lawrynowicz, M. A. Hopper, and M. D. Croucher, 'Toner Aggregation Processes', 1994, p. 13, Patent.
- [SHA 2009]** Sharma, V., Qi. Yan, C. C. Wong, W. C. Carter, and Y.-M. Chiang, 'Controlled and Rapid Ordering of Oppositely Charged Colloidal Particles', *Journal of Colloid and Interface Science*, 333 (2009), 230-6.
- [SNO 2005]** Snoswell, D. R. E., T. J. Rogers, A. M. Howe, and B. Vincent, 'Controlling Porosity Within Colloidal Heteroaggregates', *Langmuir*, 21 (2005), 11439-11445.
- [VER 1948]** Verwey, E. J. W., and J. T. G. Overbeek, 'Theory of the Stability of Lyophobic Colloids', *Elsevier, Amsterdam*, 1948.

---

---

# **Chapitre I : Des suspensions colloïdales à l'hétéroagrégat**

---

---

---

<b>Chapitre I : Des suspensions colloïdales à l'hétéroagrégat</b>	<b>15</b>
<b>1 Introduction :</b>	<b>17</b>
<b>2 Interaction entre oxydes en milieu aqueux</b>	<b>18</b>
2.1 L'origine de la charge de surface	18
2.2 La stabilisation des particules en suspensions	19
2.2.1 Les interactions électrostatiques	20
2.2.2 Les interactions de Van der Waals	23
2.2.3 La superposition des interactions	25
2.2.4 L'interaction à courte distance : régulation de charge	26
2.3 Les interactions au sein de l'hétérosuspension	27
<b>3 Formation d'hétéroagrégats d'oxydes en milieu aqueux</b>	<b>29</b>
3.1 Maîtrise de l'hétéroagrégation	29
3.1.1 Mode de mise en contact	29
3.1.2 Les facteurs contrôlant l'hétéroagrégation	31
3.1.3 Les régimes d'agrégation	32
3.2 L'hétéroagrégat	34
3.2.1 La conformation	34
3.2.2 La charge de surface	35
3.2.3 La structure – dimension fractale	37
<b>4 Synthèse d'un matériau d'intérêt catalytique par hétéroagrégation</b>	<b>39</b>
4.1 Les silice-alumines en catalyse acide	39
4.2 Génération de porosité par hétéroagrégation	42
<b>5 Conclusion :</b>	<b>46</b>

# 1 Introduction :

*Ce chapitre bibliographique développe les thématiques de stabilisation et de déstabilisation de sols colloïdaux de différentes natures, la formation d'hétéroagrégats, ainsi que le comportement de ces hétéroagrégats en solution. Nous chercherons en premier lieu à maîtriser la dispersion des colloïdes en suspension, et dans un deuxième temps à contrôler la déstabilisation et la morphologie des hétéroagrégats.*

*La suite de cette étude se justifie pleinement par la citation suivante où T. Graham décrit pour la première fois le terme de « Colloïdes » :*

*life. The plastic elements of the animal body are found in this class. As gelatine appears to be its type, it is proposed to designate substances of the class as *colloids*, and to speak of their peculiar form of aggregation as the *colloidal condition of matter*. Opposed to the colloidal is the crystalline condition. Substances affecting the latter*

*Citation 1 : Citation de Thomas GRAHAM issue d'un article de 1861 décrivant pour la première fois le terme de « Colloïdes » [GRA 1861]*

*Dans son article [GRA 1861], T. Graham décrit les agrégats comme la « condition colloïdale de la matière ». Autrement dit, la matière synthétisée par agrégation de colloïdes présente des propriétés spécifiques. Dans ces travaux, T. Graham a considéré exclusivement des sols mono-matériaux. Cette thèse se positionne dans la lignée des travaux de T. Graham en considérant l'agrégation de suspensions multi-matériaux. Nous attendons de ces agrégats multi-matériaux ou « hétéroagrégats » des propriétés particulières.*

## 2 Interaction entre oxydes en milieu aqueux

Contrairement à d'autres matériaux, les oxydes ont la particularité de présenter une charge de surface lorsqu'ils sont dispersés en milieu aqueux. Sous l'effet de cette charge, les ions de la solution se structurent en surface des particules. De plus, la surface hydrophile des oxydes induit une structuration des molécules d'eau du milieu par des liaisons hydrogènes [JOL 1994]. L'ensemble de ces phénomènes apparaît cruciale pour l'étude de la stabilité des nanoparticules en suspension.

### 2.1 L'origine de la charge de surface

Les particules d'oxydes métalliques de tailles nanométriques présentent des propriétés physico-chimiques de surface remarquables du fait de leur grande surface spécifique et donc du grand nombre d'atomes de surface comparé aux atomes de cœur. Les cations métalliques en surface de ces particules ont la particularité d'être hydroxylés en milieu aqueux. La formation de liaisons chimiques avec des atomes d'oxygène tend à compléter la coordinence intrinsèquement basse des cations de surface. Néanmoins, la charge des cations n'est pas exactement compensée par la formation des groupements hydroxyles. Les particules d'oxydes présentent donc une charge de surface qui résulte des équilibres de protonation et de déprotonation des atomes d'oxygène de surface [JOL 1994]. Les groupes de surface sont porteurs de charges électrostatiques positives, négatives ou nulles selon la constante d'acidité du site et la valeur du pH. La polarisation des groupes de surface par le cation est liée à la taille et à la charge de ce dernier. Plus il est petit et chargé, plus le transfert électronique de l'oxygène vers le cation métallique est important et la basicité des atomes d'oxygène superficiels faible. Les groupes de surface se comportent en acide d'autant plus fort. De plus, en solution aqueuse les équilibres de protonation-déprotonation des atomes d'oxygène de surface dépendent fortement de leur coordination aux atomes métalliques : oxygènes mono-, di- ou tricoordinés. Ainsi, de la structure du matériau et des faces cristallines émergentes découlent le type de sites de surface présents et leur densité. La charge de surface peut donc varier selon la morphologie et la structure cristalline d'une particule, même si la composition chimique reste identique. En prenant comme postulat le principe de valence formelle de Pauling [PAU 1929] et des données empiriques, le modèle MUSIC (pour MUlti Site Complexation [HIE 1989]) permet de calculer les constantes d'acidité de ces différents sites hydroxylés de surface. A partir de ces valeurs, il est possible de calculer pour chaque face cristalline l'évolution des charges de surface en fonction du pH.

Les groupes de surface subissent, du fait de leur proximité, des interactions électrostatiques à courtes distances. Elles renforcent l'acidité des molécules d'eau et la basicité des ligands oxo. Néanmoins chaque type de site se comporte différemment selon sa propre structure (Figure 1). Cela implique que la

distribution des charges de surface conserve la même périodicité que le cristal. En outre, la présence de sels inertes dans le milieu, du fait de leur capacité d'écrantage électrostatique, conduit à l'augmentation du nombre de sites chargés en surface des particules. Ainsi, la densité de charges de surface ( $\sigma_0$ ) d'un oxyde dépend du pH et de la force ionique de la solution.  $\sigma_0$  peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. Le point de charge nulle (PCN) définit le pH du milieu pour lequel  $\sigma_0$  s'annule. A  $\text{pH} < \text{PCN}$ , la charge de la particule est positive, à  $\text{pH} > \text{PCN}$  la charge est négative. On définit le point isoélectrique (PIE) comme le pH pour lequel il y a compensation des charges positives et négatives (la charge de surface globale est par conséquent nulle). La différence entre PCN et PIE réside entre le nombre de sites ionisés lorsque la charge nette est nulle. Dans le cas de la plupart des oxydes, on parlera de PCN car la fraction de sites ionisés est faible quand  $\sigma_0$  est nulle.

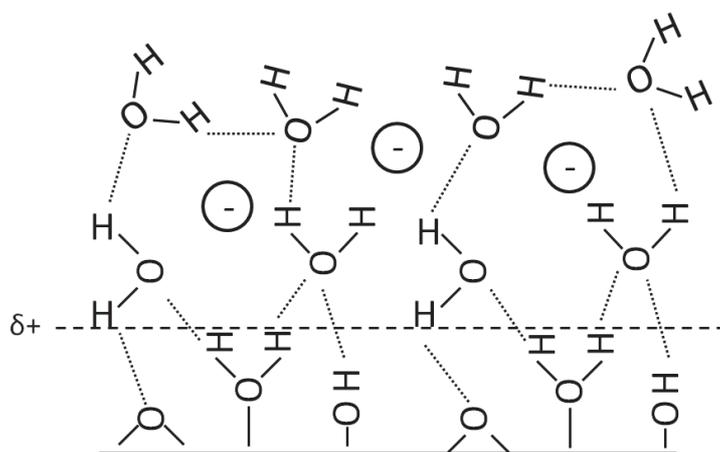


Figure 1 : Schéma de la structuration du milieu (molécules d'eau et contre-ions) en contact avec la surface d'une particule d'oxyde

En conclusion, la charge de surface des particules d'oxyde est aisément contrôlable en jouant sur quelques paramètres (morphologie, pH, force ionique). De plus, elle est à l'origine d'interactions électrostatiques inter-particules cruciales pour la stabilisation des suspensions colloïdales. Néanmoins, d'autres forces influent aussi sur le comportement des particules en suspensions. Il reste donc à identifier dans quelle mesure ces forces interviennent dans la stabilisation d'une suspension homoparticulaire (même taille, même nature, même morphologie, etc...).

## 2.2 La stabilisation des particules en suspensions

Les particules de taille inférieure au micromètre sont susceptibles de rester dispersées en solution grâce à la concurrence entre mouvement brownien des particules et force de gravité. Ainsi, la stabilité des

nanoparticules en suspension va dépendre de leur comportement face à l'agrégation. Ce comportement, dans le cas des particules d'oxydes métalliques, dépend principalement de la compétition entre les forces de Van der Waals et les forces électrostatiques. Dans ce sous-chapitre, nous commencerons par décrire ces deux forces. Dans un deuxième temps, nous traiterons de la compétition des interactions intervenant en milieu aqueux.

## 2.2.1 Les interactions électrostatiques

Les interactions électrostatiques (ou interactions coulombiennes) sont induites par la charge globale de la surface des particules en suspension. Dans le cas d'une suspension homoparticulaire, les interactions électrostatiques sont répulsives. D'après [ISR 2011], les forces de répulsion électrostatique sont en fait dues à la structuration du solvant autour des particules. En milieu aqueux, les molécules d'eau s'organisent entre elles et avec les sites chargés de surface selon un réseau de liaisons hydrogène. Ces interactions hydrogène sont possibles grâce à la forte électronégativité de l'atome d'oxygène. La deuxième particularité des molécules d'eau est de cumuler une polarité importante ( $\mu = 1,84$  debye) et une constante diélectrique notable ( $\epsilon = 78,5$ ). La polarité élevée des molécules d'eau va permettre de solvater les contre-ions de surface grâce à des interactions dipolaires électriques. La constante diélectrique élevée va diminuer les forces électrostatiques attractives entre les contre-ions et la surface. La structuration du solvant est souvent décrite comme une double ou une triple couche mettant en jeu une ou deux couches compactes et une couche diffuse. C'est donc l'opposition de ces couches présentes autour des particules, constituées de molécules d'eau et d'ions du milieu, qui provoque la répulsion entre particules. D'après ses propriétés intrinsèques, on attend donc avec l'eau des couches diffuses plus épaisses qu'avec des solvants moins écrantant (ex : éthanol  $\mu = 1,69$  debye et  $\epsilon = 24,3$ ).

Le potentiel électrostatique diminue lorsque l'on s'éloigne de la surface. En milieu aqueux, cette diminution est imposée par les molécules d'eau et les contre-ions en solution. Il est important de noter que cette diminution ne suit pas la même loi selon les couches électrostatiquement structurées. Jusqu'à quelques angströms de la surface, les molécules d'eau forment une couche fortement structurée. Cette couche est appelée couche de Stern-Helmholtz et est impénétrable aux contre-ions du milieu à l'exception de quelques ions structurants [JOL 1994]. En effet, certains ions sont suffisamment petits et chargés (ex :  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{F}^-$  et  $\text{OH}^-$ ) pour briser le réseau de liaisons hydrogène et structurer les molécules d'eau différemment que dans le liquide pur. A l'approche d'une surface d'oxyde ces ions structurants sont capables de pénétrer la couche de Stern-Helmholtz car ils tendent à préserver l'ordre local imposé par la surface hydroxylée. La couche de Stern-Helmholtz se comporte comme une capacité et la décroissance du

potentiel  $\psi$  est linéaire jusqu'à l'OHP (Outer Helmholtz Plan). La diminution de potentiel imposée par la couche de Stern-Helmholtz ( $\psi_\delta$ ) peut être calculée à partir de la formule suivante.

$$\psi_\delta = \sigma\delta / \varepsilon_0 \varepsilon_\delta$$

*Equation 1 : Chute de potentiel à l'OHP*

Où,  $\sigma$  : charge de surface,  $\delta$  : distance de l'OHP par rapport à la surface,  $\varepsilon_\delta$  : constante diélectrique au sein de la couche de Stern-Helmholtz,  $\varepsilon_0$  : constante diélectrique du vide

Au-delà de l'OHP, la diminution du potentiel n'est plus linéaire et dépend de la concentration en contre-ions ( $\rho$ ). Il est possible d'estimer la concentration en contre-ions grâce à l'équation de Nernst.

$$\rho = \rho_\infty e^{-ze\psi/kT}$$

*Equation 2 : Equation de Nernst*

Où,  $\rho_\infty$  : densité de contre-ions à une distance infinie de la surface,  $z$  : valence des contre-ions,  $e$  : charge élémentaire,  $\psi$  : potentiel électrostatique à une distance  $x$  de la surface,  $k$  : constante de Boltzmann,  $T$  : température

L'excès de charge apporté par la présence de contre-ions à une distance  $x$  de la surface peut ensuite être calculé par l'équation de Poisson.

$$ze\rho = -\varepsilon_0 \varepsilon (d^2\psi/dx^2)$$

*Equation 3 : Equation de Poisson*

Où,  $\varepsilon$  : constante diélectrique du solvant

En combinant les équations 2 et 3, on obtient l'évolution du potentiel en fonction de  $x$  : l'équation de Poisson-Boltzmann.

$$d^2\psi/dx^2 = -(ze\rho_\infty / \varepsilon_0 \varepsilon) e^{-ze\psi/kT}$$

*Equation 4 : Equation de Poisson-Boltzmann*

On retrouvera sur la figure 2 la représentation schématique de l'évolution du potentiel électrostatique en fonction de  $x$ . On remarque sur cette représentation la présence d'un plan de glissement : plan au-delà duquel les molécules et ions du milieu ne suivent pas la particule lorsqu'elle diffuse. Au niveau du plan de glissement, le potentiel mesuré est connu sous le nom de potentiel zêta ( $\psi_\zeta$ ). Il s'agit de la seule valeur de

potentiel mesurable expérimentalement notamment par des mesures de mobilité électrophorétique. La valeur du potentiel zêta est légèrement inférieure au potentiel à l'OHP ( $\psi_d$ ). De plus, la position du plan de glissement n'est pas connue et rend les calculs des potentiels électrostatiques à l'OHP et de surface impossibles. Au-delà du plan de glissement, la valeur du potentiel électrostatique continue à diminuer. Lorsque que deux particules s'approchent en suspension leurs doubles couches électrostatiques se superposent. Il y a alors apparition d'interactions répulsives plus ou moins fortes selon la distance entre les particules et les paramètres du milieu. Toutefois, la présence de potentiels électrostatiques de même signe n'est pas directement responsable de la répulsion des particules. En fait, il s'agit d'un phénomène osmotique. Pour bien comprendre cela, il ne faut pas oublier que chacune des charges présentes en surface des particules est globalement compensée par les contre-ions. La charge globale de chacun des systèmes est donc nulle. Les interactions électrostatiques jouent même un rôle attractif. En effet, elles tendent à attirer les contre-ions vers la surface ce qui aurait pour effet d'annuler la charge de cette dernière [ISR 2011]. Les contre-ions sont maintenus en suspension par un phénomène d'osmose [GRA 1854]. En effet, la différence de concentration en contre-ions entre la surface et le solvant génère une pression osmotique suffisante pour éloigner les contre-ions de la surface. Lorsque les couches diffuses de deux surfaces se superposent, la concentration en contre-ions augmente. Intervient alors une pression osmotique ( $P_x$ ) répulsive qui tend à éloigner les deux surfaces. La valeur de cette pression peut être calculée selon l'équation suivante.

$$P_x(D) = kT \left[ \sum_i \rho_{mi}(D) - \sum_i \rho_{mi}(\infty) \right]$$

*Equation 5 : Pression exercée entre deux surfaces*

Où,  $D$  : distance entre deux surfaces,  $\Sigma\rho_{mi}(D)$  : concentration en électrolyte pour  $x=D/2$ ,  $\Sigma\rho_{mi}(\infty)$  : densité de contre-ions à une distance infinie de la surface

La valeur exacte de la pression osmotique exercée est calculée en utilisant l'approximation de superposition linéaire (SLA). Dans cette approximation, on considère que  $\rho_{mi}(D)$  est assimilé à la somme des potentiels imposés par chaque surface à la distance  $x$  égale à  $D/2$ . La valeur de la force résultante de cette pression est variable suivant les morphologies des surfaces. Toutefois, quelle que soit la surface, elle suit une décroissance exponentielle selon  $\kappa D$ . La longueur caractéristique  $\kappa^{-1}$  est connue sous le nom de longueur de Debye – Hückel.  $\kappa^{-1}$  est souvent assimilée à l'épaisseur de la couche diffuse. Ceci provient de ce que, dans l'approximation des potentiels faibles, la couche diffuse ( $\sigma_d = \epsilon\kappa\psi_d$ ) peut être assimilée à un condensateur de capacité  $C_d = \epsilon\kappa$  dont les plaques sont séparées par la distance  $\kappa^{-1}$  [JOL 1994]. Ce paramètre peut s'exprimer selon la formule :

$$\kappa^{-1} = \left( \sum_i \rho_{\infty i} e^2 z_i^2 / \varepsilon_0 \varepsilon k T \right)^{-1/2}$$

Equation 6 : Longueur de Debye-Hückel exprimée pour différents contre-ions (notés i)

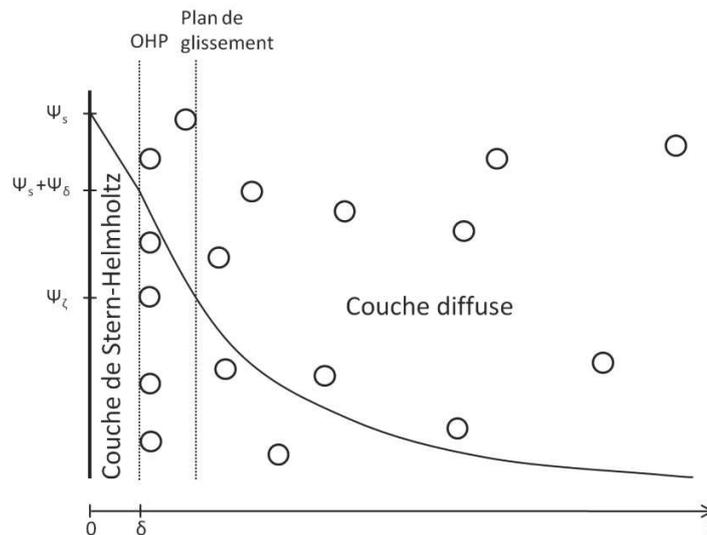


Figure 2 : Schéma de l'évolution du potentiel électrostatique en fonction de x la distance par rapport à la surface

Pour conclure, la formation d'une double couche électrostatique génère une force répulsive entre particules dont la charge de surface est de même signe. Toutefois, ce n'est pas la seule force qui entre en jeu dans la stabilisation d'un système colloïdal. On note en particulier, la présence de forces attractives de Van der Waals.

### 2.2.2 Les interactions de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont induites par les fluctuations des moments dipolaires des paires d'atomes constituant les particules en interaction. Par conséquent, elles mettent en jeu l'ensemble du volume de chaque particule. Ces forces interviennent à courte distance (diminution selon  $x^{-6}$ ) et sont exclusivement attractives dans le cas des suspensions homoparticulaires en milieu aqueux. Les interactions de Van der Waals tendent donc à déstabiliser les suspensions. On peut décrire les interactions de Van der Waals selon trois composantes. La première est l'interaction de Keesom. Cette interaction intervient entre deux systèmes polaires (molécules ou ions) et est capable d'induire une orientation des systèmes moléculaires. La deuxième composante est l'interaction de Debye ou interaction inductive. Comme son nom l'indique, cette interaction entre en jeu entre une molécule polaire et une molécule initialement non polaire. La troisième composante est intitulée force de dispersion. Elle intervient entre

des atomes et molécules qui ne possèdent pas de moment dipolaire permanent. En effet, cette interaction prend en compte les moments dipolaires instantanés présents dans chaque atome.

Les interactions de Van der Waals entre deux particules en suspension suivent une loi en  $x^{-2}$ . Le passage d'une décroissance en  $x^{-6}$  (échelle moléculaire) à une décroissance en  $x^{-2}$  (échelle particulaire) est imposé par la prise en compte de l'ensemble des interactions de paires. Dans le cas de deux sphères identiques, l'expression de l'énergie potentielle d'interaction ( $\psi_{vdw}$ ) est décrite par la formule suivante.

$$\psi_{vdw} = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + Ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right)$$

*Equation 7 : Energie potentielle d'interaction de Van der Waals entre deux sphères identiques*

Où,  $a$  : rayon des particules,  $R=2a+D$  : distance entre les centres des particules

La constante effective de Hamaker ( $A$ ) dépend des constantes de Hamaker des particules ( $A_1$ ) et du solvant ( $A_2$ ). Plus la différence entre les constantes est grande, plus l'énergie potentielle d'interaction est importante. La constante effective de Hamaker peut s'écrire de façon approchée :

$$A \approx \left( \sqrt{A_1} - \sqrt{A_2} \right)^2$$

*Equation 8 : Constante de Hamaker effective*

On note également que la constante de Hamaker de particules identiques dans le vide s'écrit :

$$A_1 = \pi^2 C_{vdw} \rho_A^2$$

*Equation 9 : Constante de Hamaker de particules identiques dans le vide*

Où,  $C_{vdw}$  : coefficient d'interaction potentielle des paires d'atomes,  $\rho_A$  : nombre d'atomes par unité de volume dans les particules

Cette équation souligne l'importance de la densité atomique dans l'amplitude des interactions de Van der Waals. De plus, on retrouve la constante  $C_{vdw}$  dans l'expression du potentiel d'interaction à l'échelle moléculaire. Sa valeur est directement liée à la polarisabilité des molécules ainsi qu'à la constante diélectrique du solvant. L'équation de McLachlan décrit très bien cette relation.

$$\psi_{vdw} = -\frac{C_{vdw}}{x^6} = -\frac{6kT}{(4\pi\epsilon_0)^2 x^6} \sum_{n=0,1,2}^{\infty} \frac{\alpha_1(i\nu_n)\alpha_2(i\nu_n)}{\epsilon^2(i\nu_n)}$$

*Equation 10 : Equation de McLachlan*

Où,  $\alpha_i$  : polarisabilité des molécules  $i$ ,  $iv_n$  : fréquence imaginaire où  $v_n = (2\pi kT/h)n$

D'après l'équation 9, on remarque que si les constantes de Hamaker des particules et du solvant sont identiques, les interactions de Van der Waals sont nulles. Or l'équation 10 indique que ces constantes sont directement liées aux constantes diélectriques des particules et solvants utilisés. Ainsi, en choisissant des particules et solvant avec des propriétés diélectriques identiques, il est possible d'annuler les interactions de Van der Waals. Ce type de manipulation a déjà été appliqué pour la réalisation de cristaux colloïdaux par hétéroagrégation [LEU 2005]. A notre connaissance ces conditions n'ont jamais été rassemblées pour des suspensions de particules d'oxyde en milieu aqueux.

On notera qu'à grande distance (entre 10 nm et 100 nm) les interactions de Van der Waals décroissent selon  $x^{-7}$ . Cette diminution est due au temps de propagation du champ électromagnétique responsable des interactions de VdW. En effet, ce champ électromagnétique est émis par une molécule et réfléchi par la molécule en interaction de VdW. Si le temps de propagation est de l'ordre du temps nécessaire au changement de configuration interne de la molécule, l'interaction est alors amoindrie. Ce phénomène est connu sous le nom d' « effet retard ».

Ainsi, les interactions électrostatiques et de VdW s'opposent par leur nature et par leur action sur les particules en suspension. La superposition de ces deux interactions majeures contrôle la stabilité des suspensions colloïdales.

### 2.2.3 La superposition des interactions

Les interactions électrostatiques sont particulièrement dépendantes du pH et du contenu électrolytique du solvant contrairement aux interactions de Van der Waals. Ainsi, la compétition entre attraction et répulsion est fortement dépendante de ces paramètres. Ainsi, dans le cas de particules fortement chargées dans un milieu où la force ionique est faible la répulsion entre particules est prédominante. La suspension est alors stabilisée (cas idéal des milieux dilués). Dans le cas inverse, l'attraction exercée par les forces de Van der Waals dépasse la répulsion imposée par les doubles couches électrostatiques. Ce phénomène se représente graphiquement par un potentiel d'interaction négatif ou nul quelle que soit la distance  $x$  entre deux particules. Dans de telles conditions, les particules coagulent et la suspension est instable. Dans des conditions intermédiaires, peuvent survenir des maxima (positif) et minima (négatif) dans l'évolution du potentiel d'interaction avec la distance. Comme le décrit la Figure 3, on dénombre deux minima. Le minimum secondaire est le plus éloigné de la surface des particules. Il correspond à un domaine d'attraction des particules. Dans cette configuration, les particules sont sujettes à une agrégation lente et

réversible. Le minimum primaire est situé à proximité de la surface. Il est le siège d'agrégation irréversible des particules. Les deux minima sont séparés par un maximum de potentiel d'interaction. Dans ces conditions, seules les particules ayant emmagasiné suffisamment d'énergie cinétique pour passer la barrière de potentiel sont susceptibles de s'agréger de façon irréversible. On remarque sur la Figure 3 qu'un potentiel  $\psi_S$  s'additionne à  $\psi_E$  et  $\psi_{vdW}$ . Il correspond aux forces structurales (ou forces d'hydratation). Ces forces répulsives sont imposées par la forte cohésion des molécules du solvant avec la surface hydrophile des particules d'oxydes. Ces forces interviennent à très courtes distances.

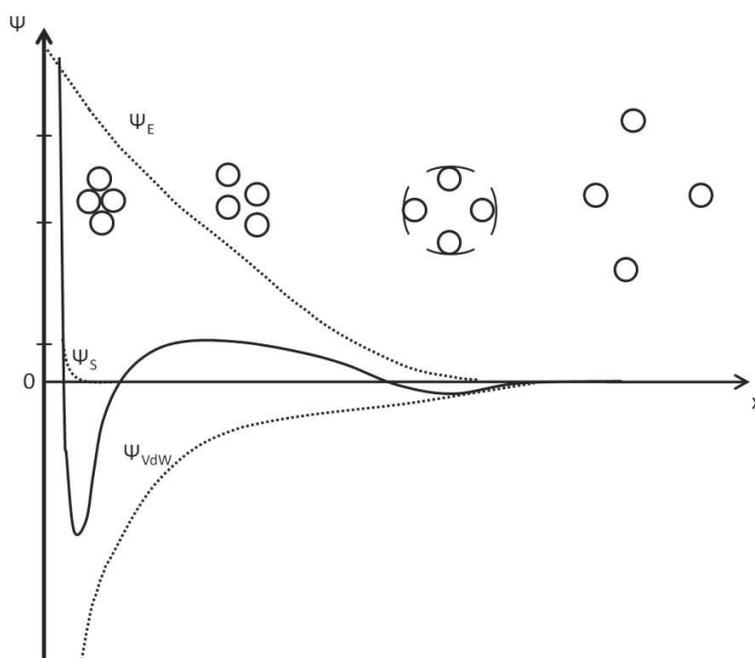


Figure 3 : Schéma représentant l'évolution du potentiel d'interaction ( $\psi$ ) selon la distance ( $x$ ) entre particules

Le potentiel d'interaction total a été décrit quantitativement par la théorie DLVO [DER 1941][VER 1948].

## 2.2.4 L'interaction à courte distance : régulation de charge

Lors du rapprochement à courte distance de deux interfaces, des modifications de charge de surface peuvent intervenir. Ces modifications sont décrites sous le nom de régulation de charge. Dans le cas des suspensions d'oxydes, deux types de régulation peuvent intervenir. Tout d'abord, l'augmentation de la force ionique à l'interface peut provoquer la réadsorption des contre-ions solvatés. Ce phénomène a pour effet de diminuer la charge de surface et ainsi l'énergie potentielle électrostatique répulsive entre les particules. Pour prendre en compte ce phénomène, l'équation de Poisson-Boltzmann a été modifiée en introduisant les constantes de dissociation des contre-ions [NIN 1971] [HEA 1980]. Plus spécifiquement

aux suspensions d'oxydes métalliques, des réactions de protonation / déprotonation peuvent intervenir par une modification locale du pH. Prenons l'exemple de surfaces chargées positivement, lors de leur rapprochement, des protons seront éliminés par des réactions d'échange avec le solvant. Si le pH de surface devient supérieur au pK de déprotonation des sites  $\mu\text{-OH}_2^+$ , il y a alors déprotonation de la surface et diminution de la charge. De plus, si l'écart entre les constantes de déprotonation des sites  $\mu\text{-OH}_2^+$  et  $\mu\text{-OH}$  est faible, la variation de la charge de surface sera causée par l'élimination de sites  $\mu\text{-OH}_2^+$  et la formation de sites  $\mu\text{-O}^-$ . Par conséquent, la variation de charge ne sera que plus importante. Cet exemple montre que les régulations de charge sont dépendantes de la structure et de la chimie de surface des particules en suspension. Toutefois, ces réactions de protonation / déprotonation n'ont lieu que si l'approche des particules est suffisamment lente pour permettre aux équilibres d'échange avec le solvant d'être maintenus. On notera également que les processus d'échange des ions à l'interface peuvent prendre plusieurs minutes. Ainsi, dans le cas d'un rapprochement rapide des interfaces, la régulation de charge n'a pas lieu. On assiste alors à une augmentation du potentiel électrostatique de surface provoquée par la superposition des profils de potentiels des particules se rapprochant. Si le rapprochement est suffisamment lent, la régulation de charge tend à conserver le potentiel de surface de particules infiniment espacées. Ce phénomène explique que nombre de modèles ont été développés pour des potentiels de surface constants.

## 2.3 Les interactions au sein de l'hétérosuspension

Dans un mélange de plusieurs familles d'oxydes en milieu aqueux, les interactions de Van der Waals continuent d'être attractives, mais, la dépendance aux potentiels de surface des interactions électrostatiques permet qu'elles soient tantôt attractives, tantôt répulsives. En effet, deux surfaces en opposition de charge ( $\text{PCN}_1 < \text{pH} < \text{PCN}_2$ ) seront soumises à des forces électrostatiques attractives. Tout comme le modèle DLVO pour les systèmes homoparticulaires, une théorie est majoritairement utilisée pour tenir compte des hétérogénéités de potentiel de surface au sein de l'hétérosuspension. Il s'agit du modèle HHF (Hogg, Healy et Fuerstenau) [HOG 1966]. Ce modèle permet de décrire l'évolution du potentiel d'interaction ( $W$ ) selon la distance ( $D$ ) entre deux surfaces.

$$W(R) = \pi\epsilon \frac{a_1 a_2}{a_1 + a_2} (\psi_1^2 + \psi_2^2) \left[ \frac{2\psi_1 \psi_2}{\psi_1^2 + \psi_2^2} \ln \left( \frac{1 + e^{-\kappa D}}{1 - e^{-\kappa D}} \right) + \ln(1 - e^{-2\kappa D}) \right]$$

*Equation 11 : Equation de Hogg, Healy et Fuerstenau [HOG 1966]*

Où,  $\psi_i$  : potentiel électrostatique de la surface  $i$

Le modèle HHF est basé sur l'approximation selon laquelle les potentiels de chacune des surfaces en interaction restent constants quel que soit  $D$ . Cette approximation a été appliquée dans la plupart des études qui ont suivie celle de HHF [PAR 1972] [OHS 1982]. Toutefois, quelques équipes ont développé des équations en appliquant l'approximation inverse : la charge constante [GRE 1975]. Néanmoins, aucun travail ne prend en compte une possible régularisation de charge. Ce phénomène est pourtant attendu dans des systèmes comme ceux des oxydes métalliques où les sites hydroxylés de surface sont susceptibles de se réorganiser à de courtes distances de séparation des interfaces.

La possibilité d'interaction entre des particules de potentiel de surface opposé permet donc de générer des interactions électrostatiques attractives. Mais d'autres paramètres peuvent différer entre les particules d'une hétérosuspension, notamment les morphologies et dimensions. Dans les systèmes polydisperses des forces de déplétion entrent en jeu [BIS 2009]. Ces forces d'origine entropique tendent à provoquer l'agrégation des particules « P » de plus grande dimension. Les forces de déplétion sont attractives et interviennent lorsque la distance entre les surfaces de deux particules « P » est inférieure au diamètre d'une particule « p ». Au même titre que les interactions de doubles couches électrostatiques, les forces de déplétion sont liées à des phénomènes osmotiques. En outre, une suspension polydisperse induit des réponses hétérogènes en regard des forces du modèle HHF. Tout d'abord, les particules les plus volumiques développent des interactions de VdW de plus grande amplitude. Ce phénomène est en faveur d'une adhésion préférentielle de ces particules entre elles si les interactions de VdW sont prédominantes (cas d'un système avec une forte concentration en sels) [JIA 2011]. En outre, la dimension nanométrique de colloïdes recouvrants est susceptible de leur conférer une charge de surface plus élevée. Ce phénomène serait causé par un meilleur écrantage des charges grâce à un rayon de courbure plus important [ABB 2008]. Bien que cet effet puisse influencer sur la conformation des hétéroagrégats, il ne devrait pas avoir d'effet sur le comportement des particules en suspension. Toutefois, pour limiter les effets de déplétion et de VdW, il convient de travailler dans des conditions où les interactions électrostatiques sont prédominantes.

Nous avons vu dans ce chapitre les principales interactions susceptibles d'intervenir entre les particules d'un système mixte. Ces interactions dépendent de nombreux paramètres du milieu et intrinsèques aux particules. Le chapitre suivant sera consacré à l'impact de ces paramètres sur la formation d'hétéroagrégats.

## 3 Formation d'hétéroagrégats d'oxydes en milieu aqueux

Pour étudier les mécanismes d'hétéroagrégation de particules d'oxydes, le choix d'un protocole s'avère complexe. En effet, les systèmes colloïdaux sont en constante évolution. Ainsi, la composition du système, la mise en contact des particules, les conditions de vieillissement et les techniques de caractérisation sont autant de domaines à maîtriser. Ce chapitre s'organise en deux parties dédiées à la description des paramètres influant respectivement sur l'hétéroagrégation et l'hétéroagrégat. Dans la première partie, nous définirons les paramètres qui nous permettront d'obtenir et de caractériser des suspensions hétéroagrégées homogènes. La deuxième partie de ce sous-chapitre détaillera les caractéristiques potentiellement ajustables des hétéroagrégats d'oxyde en milieu aqueux.

### 3.1 Maîtrise de l'hétéroagrégation

Dans ce sous-chapitre, nous traitons des facteurs influençant l'hétéroagrégation. En d'autres mots, nous nous attacherons uniquement à l'agrégation de particules de différentes natures et non à la croissance de ces hétéroagrégats. Dans un premier temps, nous verrons l'influence du mode de mise en contact. Ensuite, nous évoquerons les paramètres permettant de contrôler l'hétéroagrégation. Enfin, nous présenterons les différents régimes d'agrégation décrits dans la littérature.

#### 3.1.1 Mode de mise en contact

Quel que soit le protocole choisi pour provoquer l'hétéroagrégation, l'objectif est de mettre en contact les particules constitutives du système final. Le mode de mise en contact sera donc choisi en fonction des objectifs de l'étude. Le protocole de mise en contact le plus simple consiste à mélanger deux suspensions (concentration finale ( $c_2$ ) = concentration initiale ( $c_1$ ) / 2) dont les pH ont été préalablement ajustés entre les PCN, PCN<sub>1</sub> et PCN<sub>2</sub>, des particules constitutives du mélange. Cependant, il est à noter que pour ce mode de mise en contact, l'hétéroagrégation a lieu en même temps que le mélange. Cela conduit à des risques d'inhomogénéité du système final. Dans le cas de l'étude de l'hétéroagrégation provoquée par les forces électrostatiques, nous souhaitons obtenir une répartition homogène des particules dans l'hétéroagrégat. Une des solutions est de soumettre les hétérosuspensions aux ultrasons avant vieillissement. En effet, les ultrasons ont la propriété de casser les agrégats et par conséquent de permettre un mélange homogène de la suspension initiale. Cette technique a été utilisée sur une même hétérosuspension de manière à modifier le pH ou la force ionique avant chaque redispersion [HAR 1972].

L'intérêt d'un tel protocole est de limiter l'erreur expérimentale en conservant le même échantillon pour toutes les mesures. Néanmoins, il est difficile de savoir si la redispersion est totale et si les particules ne sont pas endommagées par les ultrasons.

Dans cette étude nous avons opté pour une autre solution. Nous avons choisi de mettre en contact les particules à un pH auquel la suspension mixte est stable : pH supérieur ou inférieur à  $PCN_1$  et  $PCN_2$  (quand les systèmes le permettent) [GAR 2006]. En effet, dans ces conditions, les charges de surface de particules sont de même signe et suffisamment élevées pour permettre des interactions globalement répulsives entre les particules. Après mélange, nous obtenons donc une hétérosuspension homogène et stable vis-à-vis de l'agrégation. Ensuite, le déplacement du pH entre  $PCN_1$  et  $PCN_2$  déstabilise l'hétérosuspension pour former des hétéroagrégats homogènes (Figure 4).

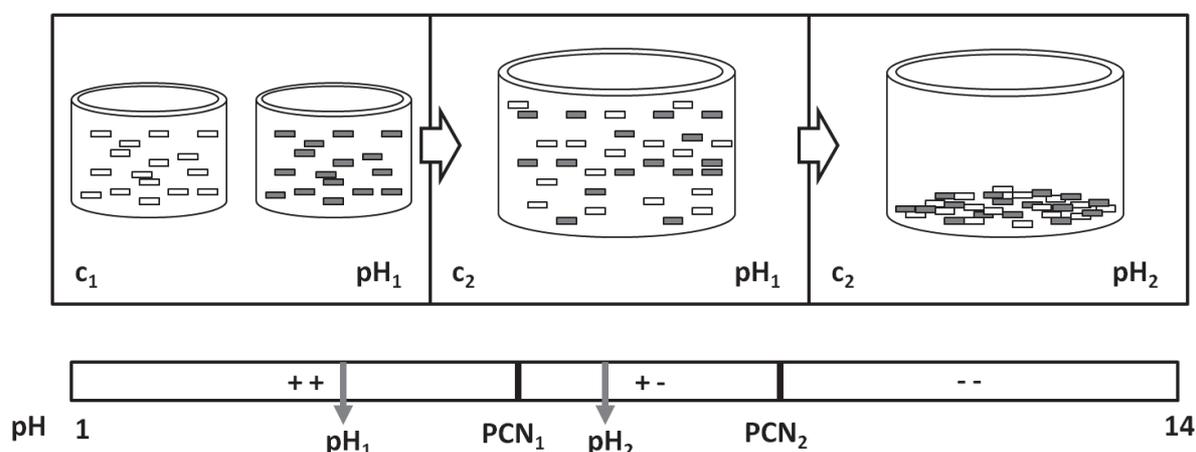


Figure 4 : Schéma du protocole de mise en contact et de déstabilisation par élévation du pH des suspensions colloïdales

Ce protocole permet de résoudre les problèmes d'homogénéité. Toutefois, d'autres difficultés interviennent. La première correspond au temps nécessaire à l'ajustement du pH de déstabilisation. Ce dernier peut facilement nécessiter plusieurs minutes à cause des équilibres de protonation des sites présents en surface des particules. Cela rend donc difficile l'étude des premiers instants de l'hétéroagrégation. Une deuxième difficulté réside dans le temps de mise en contact des particules. Dans le cas où sont utilisées des particules sujettes à une dissolution particulièrement importante, une mise en contact prolongée avant déstabilisation peut engendrer des pollutions de surface. Le moyen de limiter la dissolution est de partir de suspensions concentrées (peu de dissolution avant contact) et de réduire le temps de contact au maximum [WIE 1975]. Enfin, la troisième difficulté est liée aux propriétés de surface des particules. Il est possible que les particules constitutives ne soient pas stables face à l'homoagrégation en dehors de la gamme de pH favorable à l'hétéroagrégation via les interactions électrostatiques. Dans ces

conditions, il faut trouver des paramètres (température, pH, concentration, etc...) permettant de contrôler l'hétéroagrégation pour obtenir un système final homogène.

### 3.1.2 Les facteurs contrôlant l'hétéroagrégation

Dans ce sous-chapitre, nous considérons le contrôle de l'hétéroagrégation comme étant la capacité à accélérer ou ralentir la formation d'hétéroagrégats. On dénombre plusieurs facteurs susceptibles de contrôler l'hétéroagrégation. Le premier d'entre eux est la température. Il est reporté dans la littérature qu'entre 0 et 40°C la cinétique d'hétéroagrégation augmente avec la température [ENZ 1992] et [PAR 1990]. Le deuxième paramètre à contrôler est le pH. Utilisé finement, le pH peut contribuer de deux manières au contrôle de l'hétéroagrégation. Tout d'abord, dans une gamme de pH où les surfaces des particules sont de charges opposées, la cinétique d'hétéroagrégation augmente avec la différence de potentiel ( $\Delta\psi = |\psi_1| + |\psi_2|$ ) [VEE 1996]. Ensuite, pour ralentir l'hétéroagrégation avec le pH il faut se placer dans une gamme où les charges de surface des particules sont de même signe. Dans de telles conditions, l'hétéroagrégation n'est généralement pas favorisée. Pourtant, à un pH proche de  $PCN_1$  ou  $PCN_2$  les écarts entre les potentiels de surface sont tels que l'hétéroagrégation a lieu mais est fortement ralentie [MCL 1993]. La Figure 5 illustre l'application d'un tel protocole dans le cas d'une hétérosuspension d'hydroxyde de magnésium ( $PCN_1 > 13$ ) et d'hydroxycarbonate d'aluminium ( $PCN_2 = 9$ ). On remarque qu'au-dessus de pH 9 (entre  $PCN_1$  et  $PCN_2$ ) le système ne présente qu'une famille d'objet en suspension : les hétéroagrégats. A un pH inférieur à 9 (en dessous de  $PCN_1$  et  $PCN_2$ ), les deux populations sont persistantes.

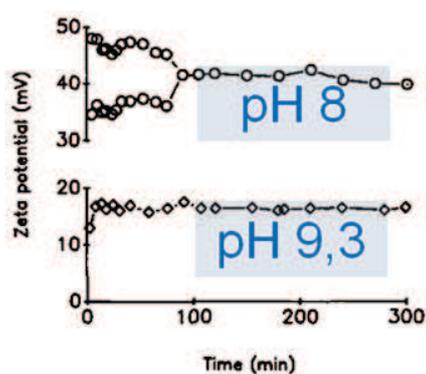


Figure 5 : Représentation des valeurs de potentiel zêta montrant la cinétique d'hétéroagrégation des suspensions d'hydroxyde de magnésium ( $PCN > 13$ ) et d'hydroxycarbonate d'aluminium ( $PCN = 9$ ) pour un rapport molaire de 5:1 et de concentration en ions métalliques de  $0.012 \text{ mmol.mL}^{-1}$  en fonction du pH [MCL 1993]

Le contrôle de l'hétéroagrégation concerne également sa réversibilité. Certains travaux ont montré qu'il était possible de redisperser des systèmes hétéroagrégés par simple déplacement du pH [MCL 1993]. De plus, les systèmes hétéroagrégés présentent généralement une certaine rugosité. La redispersion est

donc facilitée par le « rechargement » des surfaces exposées au solvant et la diminution de l'amplitude des interactions de van der Waals [TOI 1996]. Ainsi, pour stabiliser un système hétéroagrégé, plusieurs solutions sont envisageables. Tout d'abord, la formation d'une phase amorphe pourrait combler la rugosité intrinsèque à l'hétéroagrégat. Dans un deuxième temps, le renforcement de l'interface (ex : formation de liaisons chimiques) entre les oxydes empêcherait d'avantage la dissociation des particules.

### 3.1.3 Les régimes d'agrégation

Les régimes d'agrégation décrivent le comportement des particules face à l'adhésion. On retrouve dans la littérature cinq principaux régimes (Figure 6) : Diffusion Limited Colloid Aggregation (DLCA), Binary Diffusion Limited Colloid Aggregation (BDLCA), Attraction Driven Colloid Aggregation (ADCA) [LOP 2009], Reaction Limited Colloid Aggregation (RLCA) [PUE 2001], Attraction Limited Colloid Aggregation (ALCA) [YOS 2005].

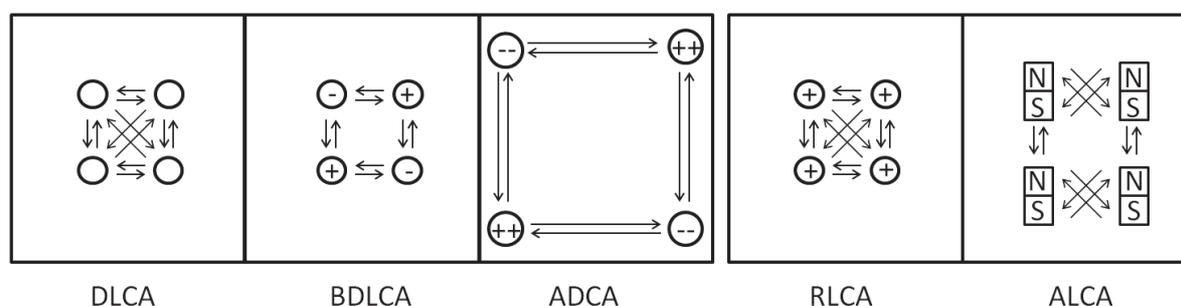


Figure 6 : Schéma des régimes d'agrégation

#### 3.1.3.1 DLCA : Diffusion Limited Colloid Aggregation

Le régime DLCA correspond à une agrégation limitée par la diffusion. Cela signifie que les particules adhèrent indifféremment les unes aux autres. De plus, l'adhésion est immédiate après contact. Ce régime d'agrégation génère des structures ouvertes. Il est caractéristique de particules faiblement chargées ( $\text{pH} \approx \text{PCN}$ ) ou mise en suspension à des forces ioniques importantes ( $I \geq \text{CCC}$ ).

#### 3.1.3.2 BDLCA : Binary Diffusion Limited Colloid Aggregation

Le régime BDLCA décrit une hétéroagrégation limitée par la diffusion. Dans ce régime, il y aura donc une discrimination à l'adhésion entre deux types de particules en suspension. Du fait de la réduction du nombre de sites d'adhésion potentiels, le régime BDLCA est plus lent que le régime DLCA à iso-concentration et iso-morphologie de particules. Le régime BDLCA décrit le comportement d'hétérosuspensions dont les particules sont de charges opposées mais faiblement chargées. Dans ces

systèmes, la notion de « conformation » peut être utilisée pour décrire l'organisation spécifique des particules.

### **3.1.3.3 ADCA : *Attraction Drived Colloid Aggregation***

Le régime ADCA illustre le comportement d'hétérosuspensions dont les particules sont particulièrement chargées. Dans ce régime, il y a hétéroagrégation provoquée par les forces électrostatiques à longues distances. L'influence de ces forces électrostatiques permet d'accélérer considérablement l'agrégation et ce régime est plus rapide que les deux précédents. On remarque que l'on peut passer d'un régime à l'autre en contrôlant les potentiels électrostatiques des particules. Autrement dit, il suffit d'ajuster la force ionique pour se placer dans un régime d'agrégation donné.

### **3.1.3.4 RLCA : *Reaction Limited Colloid Aggregation***

Le régime RLCA est un régime limité par la réaction. Ce régime intervient par exemple au sein d'une suspension homoparticulaire faiblement chargée (barrière de potentiel faible voir sous-chapitre 2.2.3). Dans ce régime, les particules subissent une agrégation lente et ont le temps de s'organiser dans une conformation stable. Cela provoque la formation d'agrégats compacts.

### **3.1.3.5 DLCA : *Attraction Limited Colloid Aggregation***

Le régime ALCA décrit une agrégation limitée par l'attraction. Celui-ci n'a été observé que pour des suspensions macroscopiques de particules magnétiques.

### **3.1.3.6 *Choix d'un régime d'hétéroagrégation***

Dans cette thèse, nous souhaitons que la déstabilisation des suspensions mixtes soit provoquée par des forces électrostatiques attractives. Nous avons donc utilisé des suspensions dont la concentration en sels se limite aux contre-ions des sites de surface chargés des particules. Ces conditions correspondent à un régime de type ADCA. Néanmoins, l'ajustement du pH des suspensions, destiné à déstabiliser l'hétérosuspension, entraîne *a fortiori* l'ajout de force ionique supplémentaire. L'hétéroagrégation de nos systèmes modèles sera donc réalisée selon des régimes ADCA ou BDLCA fortement chargés.

Les régimes d'agrégation décrivent la formation des agrégats ou hétéroagrégats, mais pas leur évolution. Les paramètres gouvernant cette évolution sont décrits dans le sous-chapitre suivant.

## 3.2 L'hétéroagrégat

Les hétéroagrégats sont le résultat de l'adhésion de particules de différentes natures. Une fois formés ces hétéroagrégats vont continuer à évoluer en se réorganisant et s'agrégeant à leur tour. Dans ce chapitre, nous rapporterons l'influence des paramètres de l'hétérosuspension sur certaines propriétés majeures des hétéroagrégats : leur conformation (organisation locale), leur charge et leur structure (densité de particules dans l'hétéroagrégat).

### 3.2.1 La conformation

Dans ce chapitre, nous appellerons conformation d'un hétéroagrégat l'organisation locale des particules constitutives (position, orientation, proportion des deux familles de particules, ...). En premier lieu, la conformation d'un hétéroagrégat dépend de la taille des particules. Dans un système avec de fortes hétérogénéités de taille, on différenciera les particules « recouvrantes » (p) des particules « recouvertes » (P) (Figure 7a). Par contre, on ne fera pas cette différenciation pour des systèmes monodisperses (Figure 7b). Dans les deux cas, l'agencement des particules peut varier, mais pour les systèmes polydisperses, les particules « p » peuvent être utilisées pour sonder la surface des particules « P » et identifier les sites d'adhésion les plus stables.

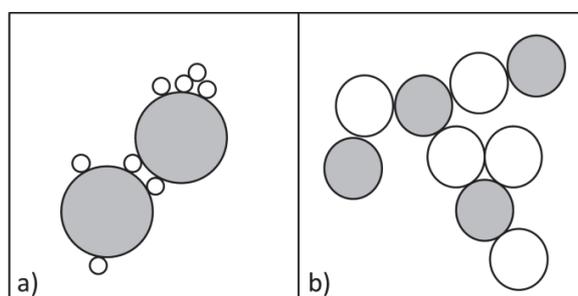


Figure 7 : Schéma montrant un système polydisperse (a) et un système monodisperse (b)

Le deuxième paramètre pouvant modifier la conformation est le ratio en nombre de particules. Celui-ci informe sur la prédominance de l'une ou l'autre des familles de particules. Une famille de particule très majoritaire recouvrira en totalité l'autre famille de particules qui se retrouvera en conséquence au centre de l'hétéroagrégat. Si la répartition en particules est quasi équivalente, on retrouvera chacune des deux familles de particules en surface de l'hétéroagrégat. Dans ce cas, la possibilité de trouver des sites d'adhésion permet aux hétéroagrégats de se lier entre eux. Il y a ainsi formation d'un réseau et croissance des hétéroagrégats [CER 2009].

Le troisième paramètre pouvant influencer est la morphologie des particules. L'hétéroagrégation de particules de type plaquette avec un fort coefficient d'anisotropie peut générer des conformations particulières. Pour exemple, on citera la formation d'hétéroagrégats de type sandwich obtenus pour des systèmes composés de plaquettes de gibbsite et de billes de latex [VOO 2007]. Ce type de conformation est intéressant car il présente une porosité particulière générée par l'espacement entre les plaquettes et contrôlable par la taille des billes adsorbées.

Les paramètres physico-chimiques du milieu (force ionique, constante diélectrique du solvant, ...) peuvent également modifier la conformation des hétéroagrégats en contrôlant les interactions électrostatiques attractives et répulsives (cf 3.1.3). La concentration en particules influe aussi sur la conformation. En effet, en augmentant la quantité de particules par unité de volume, on augmente également la cinétique de collision [SMO 1916 et 1917]. L'hétéroagrégation est donc plus rapide. Ainsi, la compétition entre adhésion et réorganisation tourne en faveur de conformations métastables (ex : hétéroagrégats allongés [CER 2010]).

Pour finir, la nature des particules en surface d'hétéroagrégat dépend de sa conformation. La charge de surface des hétéroagrégats dépendra donc directement de cette propriété.

### 3.2.2 La charge de surface

Comme nous l'avons vu dans le sous-chapitre 3.1.3, la charge de surface des colloïdes contrôle leur comportement en suspension. Dans le cas des hétéroagrégats, on différenciera deux types de charge. La « charge globale » est imposée par l'ensemble des surfaces exposées des particules constitutives. Les « charges ponctuelles » prennent en compte individuellement chaque composante négative ou positive. Des mesures de potentiel zêta permettent d'estimer l'état de « charge globale » des hétéroagrégats. Quel que soit son signe, plus la charge globale est importante, plus les hétéroagrégats en suspension sont stabilisés. Au contraire, si la charge globale des hétéroagrégats est proche de zéro, ceux-ci ne seront pas stables en suspension. Nous savons déjà que l'état de charge des particules dépend de leur nature et de leur morphologie (cf 2.1). Ainsi à un pH donné, la proportion de particules de chaque nature détermine la charge globale. Prenons l'exemple d'une hétérosuspension dont les particules sont de même taille et dont les potentiels zêta sont équivalents en valeur absolue (Figure 8). Dans le cas où une famille de particules est majoritaire, le système aura tendance à être stabilisé. Le potentiel zêta des hétéroagrégats sera proche de celui de la famille de particules majoritaire. Pour une proportion équivalente en particules, les hétéroagrégats ont une croissance rapide. Néanmoins, en se plaçant à un pH proche de  $PCN_1$  ou  $PCN_2$ , il est possible de minimiser le potentiel électrostatique de l'une des deux familles de particules. De telles conditions pourraient permettre de stabiliser des hétéroagrégats pour des ratios de particules proches de 1.

La présence de « charges ponctuelles » dans les hétéroagrégats peut également être moteur de croissance. En considérant la particule comme un domaine de charge donné, dans les systèmes à forte anisotropie de taille, l'adhésion de deux particules « P » pourrait être provoquée par une particule « p » intercalée. Il y a alors hétéroagrégation par pontage. Ce mode de croissance est possible si les interactions de VdW, électrostatiques et l'énergie cinétique emmagasinée sont suffisantes pour dépasser les interactions électrostatiques imposées par la charge globale. Ce mode de croissance est donc facilité par la présence de particules « p » de taille conséquente. A titre d'exemple, un système dont la force ionique est de l'ordre de  $10^{-3}$  M présente une interaction électrostatique mesurable jusqu'à 40 nm environ [VEE 1996]. Dans ces conditions, des particules « p » de diamètre supérieur à 40 nm seraient donc électrostatiquement capables de ponter deux particules « P ».

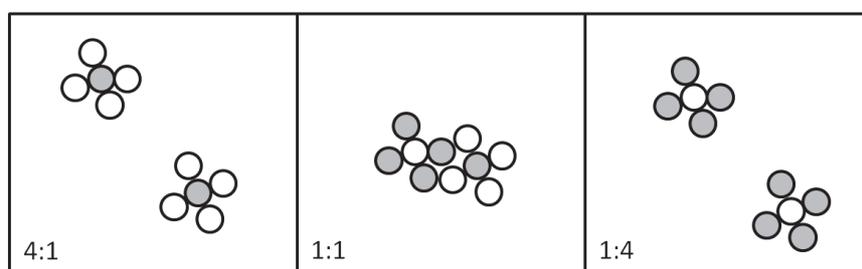


Figure 8 : Schéma du comportement d'hétéroagrégats face à la croissance à un pH donné en fonction du ratio de particules

En outre, comme décrit précédemment, certains couples de particules ne possèdent pas les caractéristiques nécessaires à une hétéroagrégation efficace. Autrement dit, il faut que l'écart entre  $PCN_1$  et  $PCN_2$  soient au moins supérieur à 2 unités de pH. De plus, la gamme de pH propice à l'hétéroagrégation doit être dans une gamme de pH où les particules sont stables face à la dissolution. Pour parer à ces difficultés, il peut être judicieux de modifier la surface des particules concernées. Par exemple, l'utilisation de molécules dispersantes permet d'apporter des charges négatives ou positives. Ainsi, des additifs organiques comme le Tiron et le catéchol ont permis de déplacer le PCN des particules d'alumine en suspension dans un milieu aqueux [GAR 2006]. Ces molécules complexantes apportent des sites chargés ponctuels. Si ces sites assurent l'opposition de charge dans l'hétérosuspension, ils se positionneront au niveau de l'interface lors de l'adhésion. Dans le cas contraire, il y aura compétition entre l'hétéroagrégation et la complexation des molécules dispersantes. Dans les deux cas, ces additifs altèrent le rôle prépondérant des surfaces hydroxylées dans l'hétéroagrégation. Nous avons donc choisi de ne pas employer de dispersants dans nos systèmes dans le but d'identifier le rôle des faces cristallographiques émergentes dans l'adhésion. Néanmoins, les dispersants ne sont pas les seuls outils capables de modifier la surface. Certains sels (sulfate, calcium, ...) introduits pour ajuster la force ionique sont susceptibles de

réagir avec la surface des oxydes métalliques [GAR 2006]. Hormis ces cas particuliers, la force ionique est le plus souvent utilisée pour diminuer les interactions électrostatiques. Cela conduit à une diminution de la répulsion entre hétéroagrégats et à l'augmentation de la cinétique de croissance. L'ajustement de la force ionique est donc un des facteurs pouvant également modifier la structure des hétéroagrégats.

### 3.2.3 La structure – dimension fractale

Dans l'étude des systèmes agrégés, la structure d'un hétéroagrégat est fréquemment associée à sa dimension fractale ( $D_f$ ). La  $D_f$  est directement liée à la densité de particules dans les agrégats selon l'expression suivante :

$$N = k_g \left( \frac{R_g}{r_0} \right)^{D_f}$$

*Equation 12 : Equation reliant la densité de particules à la dimension fractale [BUS 2002]*

Où  $N$  : nombre de particules dans l'agrégat,  $k_g$  : constante de préstructure,  $R_g$  : rayon de giration de l'agrégat,  $r_0$  : rayon des particules constitutives de l'agrégat

De tous les moyens existants pour retrouver la  $D_f$  d'hétéroagrégats en suspension, l'analyse de courbes de diffusion de rayonnement électromagnétique est la plus fréquemment utilisée. Elle permet d'accéder à des domaines de taille différents selon le type de rayonnement : neutrons, rayons X ou spectre visible (généralement laser rouge  $\lambda = 633$  nm). Dans le cas de l'agrégation de particules dont le rayon est supérieur à une dizaine de nanomètres les rayonnements du visible sont tout à fait adéquats.

En théorie, les  $D_f$  sont comprises entre 1 et 3. Les agrégats les plus denses auront des valeurs de  $D_f$  proches de 3. Inversement, un agrégat très ouvert présentera une  $D_f$  proche de 1. La dimension fractale est directement liée à la compétition entre adhésion et réorganisation. Ainsi, tout facteur accélérant la croissance des hétéroagrégats favorise les petites dimensions fractales. Or, nous avons vu dans le chapitre 3.1.3 que nous pouvions classer les régimes d'agrégation selon la cinétique d'adhésion des particules :  $v_{ADCA} > v_{DLCA} > v_{BDLCA}$ . L'impact du régime d'agrégation sur la  $D_f$  a été illustré à l'aide billes de latex ( $\approx 185$  nm) chargées en milieu dilué ( $2.10^9$  particules.cm<sup>-3</sup>) [PUE 2001]. En faisant varier la force ionique (NaCl), les auteurs ont obtenu les résultats suivants :  $D_{fADCA} (1,36) < D_{fDLCA} (1,70) < D_{fBDLCA} (1,86)$ . Ces résultats montrent un écart particulièrement important entre les régimes ADCA et BDLCA pourtant proches en termes de conditions expérimentales (Figure 9). En effet, l'introduction de  $10^{-4}$ M de sel inerte (KNO<sub>3</sub>) dans une hétérosuspension de billes de polystyrène chargées suffit à augmenter la dimension fractale de 0,6 unités [KIM 2003]. On remarque que les hétéroagrégats les plus ouverts ( $D_f = 1,13$  à  $t = 0$

min) ont tendance à se densifier dans le temps ( $D_f = 1,26$  à  $t = 60$  min) (Figure 9). Cette densification est due à une réorganisation des particules au sein de l'hétéroagrégat. Les hétéroagrégats formés en présence de sel sont moins sujet à la réorganisation.

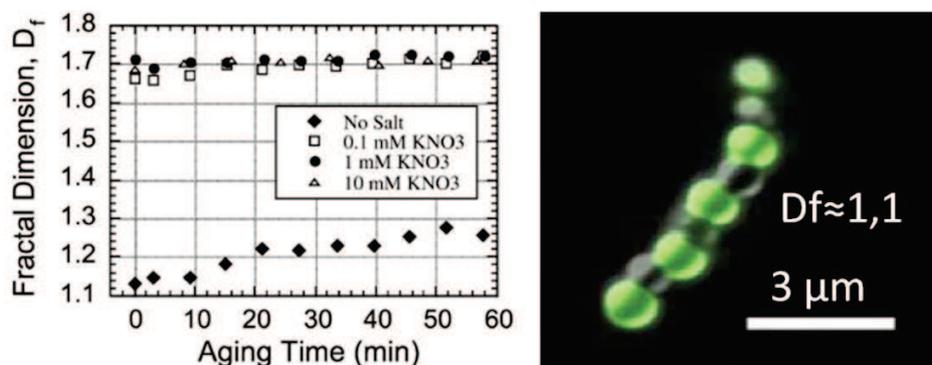


Figure 9 : Dimension fractale en fonction du temps de vieillissement pour des hétéroagrégats composés de billes de polystyrène de charges opposées à différentes forces ioniques (GAUCHE), Cliché de microscopie optique d'un hétéroagrégat (billes chargées négativement en « noir » et positivement en « vert ») (DROITE) [KIM 2003]

D'autres facteurs permettent de contrôler l'hétéroagrégation. Dans un premier temps, nous pouvons citer l'influence de la sédimentation [KIM 2003]. Lorsque des hétéroagrégats sédimentent, ils se rassemblent dans un volume restreint dans lequel les contacts sont plus fréquents. Ces conditions favorisent l'adhésion par rapport à la réorganisation. Ainsi pour un même système, on obtiendra des hétéroagrégats plus ouverts en présence de sédimentation. Ensuite, des essais ont été réalisés en appliquant un flux contrôlé de solvant à une hétérosuspension [KIM 2000]. Ces essais montrent que les régimes d'écoulement imposés au milieu d'agrégation (laminaire ou turbulent) sont susceptibles d'influer sur la structure des hétéroagrégats. Même sans contrôler précisément le mode d'agitation, l'application de telles techniques permet le maintien en suspension d'hétéroagrégats trop volumineux pour croître en milieu sédimenté.

Pour finir, le degré d'ouverture d'un hétéroagrégat est important vis-à-vis de l'accessibilité des sites de surface. La  $D_f$  peut donc avoir une influence significative sur la porosité et les propriétés des matériaux hétéroagrégés s'y rapportant. Toutefois, les particules sont promptes à se réorganiser durant le séchage. Il est donc impératif de dissocier la conformation et la structure des hétéroagrégats en suspension de celles des poudres.

## 4 Synthèse d'un matériau d'intérêt catalytique par hétéroagrégation

Les systèmes hétéroagregés présentent des caractéristiques d'intérêt pour des applications en catalyse. Tout d'abord, l'empilement des particules permet de générer une porosité ouverte facilitant l'accessibilité au substrat et le dépôt de catalyseurs. En outre, la formation d'hétéroagregats à partir de nanoparticules, induit une séparation de phase à l'échelle du nanomètre. On trouvera donc de manière rapprochée des zones mixtes (zones d'adhésion) et des zones monophasiques. Dans ce sous-chapitre, nous présenterons les caractéristiques et les propriétés en catalyse d'un type d'oxyde mixte : les silice-alumines. Ensuite, nous décrirons la porosité qu'il est possible d'obtenir par hétéroagrégation.

### 4.1 Les silice-alumines en catalyse acide

Bien que le nombre de leurs applications ait diminué dans les années 1970 au profit des zéolithes généralement plus actives [MAR 2003], les silice-alumines font parties des catalyseurs hétérogènes fréquemment exploités à l'échelle industrielle. Ces matériaux sont également utilisés comme support de phase active dans des procédés de chimie fine [MOS 2007] [MOT 2007] [THI 2007] ou de raffinage [BUS 2007] [COR 1995] [WAR 1978]. Les silice-alumines interviennent en tant que catalyseur dans des procédés de craquage [TAK 2005], d'oligomérisation [CAB 2009] [PER 1999] ou encore de conversion [PAT 2010]. Des projets moins communs comme l'utilisation de silice-alumines en tant que liant entre matrice et catalyseur ont été également reportés dans la littérature [HOL 2007].

Les silice-alumines sont des oxydes mixtes généralement amorphes. Néanmoins, certaines silice-alumines contiennent des domaines cristallins liés à la formation d'alumine. Outre l'alumine  $\alpha$  (corindon) un grand nombre d'alumines de transition sont synthétisables à partir des précurseurs de type hydroxydes ou oxyhydroxydes d'aluminium (Figure 10). Les supports à base d'alumines les plus exploités dans l'industrie sont constitués d'alumine  $\gamma$ . Sous atmosphère humide, ce matériau présente des sites hydroxylés basiques en surface. Une calcination plus ou moins poussée permet la déshydratation du matériau et l'élimination groupements hydroxyles pour former des ponts oxo entre des atomes d'aluminium. Cette modification de la surface entraîne la formation de sites catalytiques actifs à partir de 300°C. Au-delà de 430°C, l'augmentation du nombre de lacunes d'oxygène affaiblit les liaisons oxygène – hydrogène. Le matériau présente alors des sites acides de Lewis (lacune d'oxygène) et des sites acides de Brønsted (sites hydroxylés résiduels). Toutefois, l'acidité de l'alumine  $\gamma$  reste faible [MAR 2003].

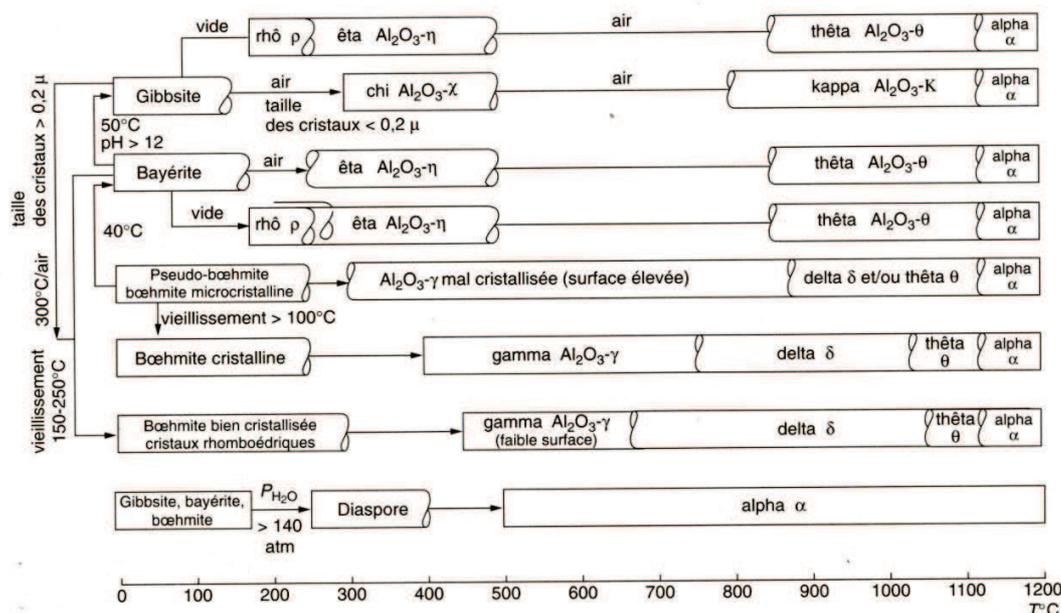


Figure 10 : Schéma de filiation des alumines [BOI 1995]

L'augmentation de l'acidité de l'alumine  $\gamma$  est réalisée par la formation d'un oxyde mixte de type aluminosilicate. En effet, la présence d'ions Si(IV) fortement polarisant dans la structure permet aux cations Al(III) d'être stabilisés en coordinance quatre. La diminution du nombre de voisins oxygène autour de ces cations a pour conséquence de renforcer la liaison métal – oxygène au détriment de la liaison oxygène – hydrogène de surface. Chaque cation Al(III) dispersé dans un gel de silice est susceptible de générer un site hydroxylé dont la présence de Si(IV) et d'Al(III) rend le proton particulièrement labile. Plusieurs structures des sites acides de Brønsted ont été décrites dans la littérature. Tout d'abord, il est possible de former des sites acides forts similaires à ceux présents dans les zéolithes dont le groupement hydroxyle est lié à un cation Si(IV) et un cation Al(III) [DAN 2000] [HEN 2010]. D'autres travaux ont mis en évidence des sites acides sous la forme de groupements silanol à proximité de cations Al(III) trivalents [TRO 1998] [CRE 2006]. Enfin, le cas de groupements silanol pseudo-pontés à un cation Al(III) accessible a été soulevé par DFT et dynamique moléculaire [CHI 2009].

L'activité catalytique d'une silice-alumine amorphe est liée au nombre de sites acides et à leur accessibilité. Il est donc primordial d'obtenir une répartition homogène de l'aluminium et du silicium. La difficulté de l'obtention de ces phases homogènes est liée aux différences de cinétique d'hydroxylation des cations Si(IV) et Al(III). La technique la plus adaptée pour répondre à cette problématique est la coprécipitation d'alcoxydes métalliques. Pour contrôler la répartition des cations lors de la coprécipitation, plusieurs protocoles expérimentaux ont été développés. L'ordre d'introduction des précurseurs a été étudié

en réalisant une préhydrolyse d'alcoxydes de silicium [YOL 1988]. L'introduction d'eau dans un mélange concentré de précurseur sous agitation et reflux a été développée pour ajuster le taux d'hydrolyse [LOP 1992]. Plus récemment, l'ajout d'agents chélatants a permis d'augmenter la proportion de sites Al tétraédriques dans des cogels en limitant la formation de polycations [HER 2000]. Même si les cogels présentent des surfaces spécifiques élevées (jusqu'à  $800 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ), l'accessibilité des sites acides est rendue difficile par des distributions de tailles de pores larges. Plus récemment, la dispersion de la porosité a été contrôlée par condensation de silice ou de boehmite à la surface de particules préformées de l'oxyde complémentaire (respectivement boehmite ou silice) [EUZ 2005] [PAD 2006] [CHE 2008].

De nombreuses techniques ont été développées pour caractériser les sites d'intérêt catalytique générés dans les silice-alumines. La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (FT-IR) après adsorption de molécules sondes (ex : pyridine [PAT 2010]) fait partie des techniques les plus employées dans la littérature. Elle permet d'identifier la présence ou non de sites acides de Lewis et de Brønsted. Durant la thèse, nous avons utilisé une technique qui permet d'avoir une idée précise de la structure locale des sites Al(III) et Si(IV) formés : la spectroscopie à résonance magnétique nucléaire (RMN). Dans le cas de l'aluminium, la RMN permet de différencier et de quantifier le nombre de sites tétra-, penta- et hexa-coordinés selon leur déplacement chimique (Figure 11). De plus, les sites Al(III) tétraédriques de cœur des particules d'alumine et dispersés dans des gels de silice ont des déplacements chimiques suffisamment différents pour être dissociés : alumine ( $\approx 72 \text{ ppm}$ ) et silice-alumine ( $\leq 60 \text{ ppm}$ ). Nous noterons également que les déplacements chimiques des sites Al(III) tétraédriques des SA sont affectés par la concentration en silice [CRE 2006] [PAD 2006]. A notre connaissance, l'effet de ces variations d'environnement n'a pas été relié à des modifications d'acidité ou d'activité catalytique des sites. Dans le cas du silicium, l'attribution des raies des spectres RMN est moins évidente du fait de la superposition des espèces et des variations de déplacement chimique selon les matériaux [ENG 1987].

De -20 ppm à 20 ppm	$^{27}\text{Al}$ hexa-coordinés
De 20 ppm à 40 ppm	$^{27}\text{Al}$ penta-coordinés
De 40 ppm à 80 ppm	$^{27}\text{Al}$ tétra-coordinés

Figure 11 : Répartition des sites  $^{27}\text{Al}$  en fonction de leur déplacement chimique par RMN

L'activité catalytique des sites acides des silice-alumine peut également être caractérisée. Tout d'abord, la force des sites acides de surface peut être obtenue par thermodésorption programmée en température (TPD). La TPD permet d'évaluer la force d'un site acide en fonction de la température de

désorption d'une molécule sonde (ex :  $\text{NH}_3$ , lutidine). Les sites sont ensuite classés selon trois catégories : faible, intermédiaire et fort. Dans le cas de la désorption d'ammoniaque, les catégories correspondent respectivement aux gammes de températures suivantes : 20-200, 200-350 et 350-550 °C [LEW 2000]. Néanmoins, l'identification de l'acidité des sites surface d'un matériau n'est pas facilement corrélable à l'activité catalytique de celui-ci. Pour cette raison, nous avons choisi d'utiliser dans la thèse un test catalytique modèle : l'isomérisation du m-xylène [PEG 2008]. Les tests modèles autorisent une comparaison rapide et peu couteuse en quantité de catalyseurs. Toutefois, ils ne permettent pas de reproduire fidèlement les spécifications d'un réacteur catalytique industriel (flux, température, nature des charges, etc...).

Bien que plusieurs hétéroagréations de particules de silice et d'alumine soient reportées [GAR 2006], aucune n'a été développée à des fins catalytiques. Pourtant les systèmes hétéroagregés présentent des avantages. Tout d'abord, la surface spécifique du matériau final est liée à celle des particules constitutives. Ensuite, les systèmes hétéroagregés sont susceptibles d'exposer trois phases distinctes (surfaces des particules et interface mixte). Ces matériaux seraient donc propices à former des catalyseurs multifonctionnels dont les fonctions seraient localisées. Enfin il apparaît envisageable d'ajuster la porosité (morphologie et diamètre) en contrôlant la structure et la conformation des hétéroagregats.

## 4.2 Génération de porosité par hétéroagregation

Deux gammes de porosité peuvent être distinguées dans les systèmes hétéroagregés. La première constitue la porosité inter-hétéroagregat causée, lors du séchage, par l'empilement d'hétéroagregats déjà formés. La deuxième catégorie est la porosité intra-hétéroagregat en référence à la porosité intrinsèquement contenue dans l'hétéroagregat. Cette porosité dépend de la conformation des hétéroagregats (organisation des particules constitutives) ainsi que de leur structure (formation de réseaux compacts ou ouverts). Bien que ces deux types de porosité soient peu décrits dans la littérature, il nous est apparu intéressant de les différencier pour décrire les mécanismes de formation et de conservation de la porosité des systèmes hétéroagregés dans ce sous-chapitre.

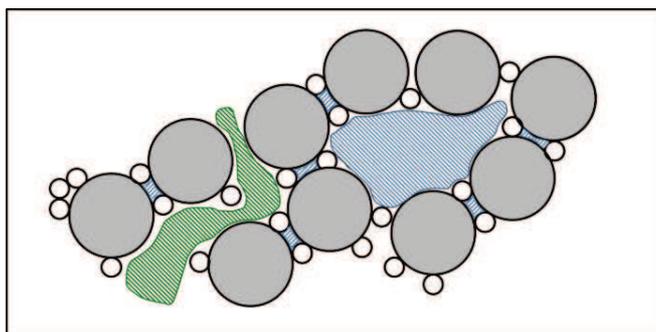


Figure 12 : Schéma d'une coupe de poudre hétéroagrégée montrant des exemples de porosité inter-hétéroagrégat (vert) et intra-hétéroagrégat (bleu)

Pour certains systèmes, la porosité intra-hétéroagrégat spécifiquement liée à la conformation peut représenter un volume conséquent. Notamment pour ceux contenant des particules de morphologie anisotrope de type plaquette ou des systèmes avec une grande anisotropie de taille (Figure 12), où la porosité correspond à l'espace libéré entre les particules. On attend dans de tels systèmes que le diamètre des pores soit contrôlable par l'ajustement du diamètre des particules « p » intercalées. L'exemple de particules avec un fort coefficient d'anisotropie comme les argiles délaménées en est une bonne illustration. Des hétéroagrégats de ces particules peuvent être formés par la condensation de réseau de silice [LET 2006], par mise en suspension d'argiles de charges opposées [HU 2007] ou encore par intercalation de particules entre les feuillets [JI 2004]. Les trois méthodes induisent une nette augmentation du volume poreux par rapport à l'argile isolée ( $0,3 \text{ mL.g}^{-1}$  d'amplitude). Pourtant, seule l'hétéroagrégation de montmorillonite (argile) avec des particules d'hématite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) de 50 nm permet de faire varier le diamètre poreux. Cette variation est caractérisée par l'apparition d'un pic de porosité proche de 20 nm en plus de la porosité de l'argile d'environ 4 nm (obtenu par le traitement BJH des isothermes de physisorption de diazote). La visualisation de ce pic de porosité est possible car la dimension des particules devient alors significative vis-à-vis de la dimension des feuillets ( $< 2 \mu\text{m}$ ).

Comme nous l'avons décrit précédemment, la porosité intra-hétéroagrégat est également dépendante de la structure de l'hétéroagrégat. Des hétéroagrégats ouverts ( $D_f \approx 1$ ) présenteront donc des diamètres de pores élevés : jusqu'à plusieurs fois la taille de la particule de plus grande dimension. Inversement, des hétéroagrégats compacts ( $D_f \approx 3$ ) auront une porosité intra-hétéroagrégat de structure faible : de l'ordre de la porosité de conformation. Le cas de systèmes hétéroagrégés composés d'anatase ( $\text{TiO}_2$  ; 100 et 1000 nm) et de boehmite ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ) fibreuse illustre bien cette deuxième situation [PRI 2011]. Après séchage, les hétéroagrégats sont structurés sous la forme de pelotes. La porosité du matériau présente donc plusieurs composantes qui correspondent à l'espace intra-hétéroagrégat (entre 20 et 100 nm de diamètre) et à l'espace entre pelotes ( $> 100 \text{ nm}$ ). La structure compacte de ces hétéroagrégats est due au caractère

fibreuse de l'une des composantes. Même dans le cas des systèmes rigides, il reste difficile de conserver une structure ouverte lors du séchage. En effet, les forces capillaires qui interviennent lors de l'élimination du solvant sont souvent responsables de l'écroulement de la structure. L'influence de différents modes de séchage a été suivie à partir de systèmes hétéroagrégés composés de microgels et de billes de latex [SNO 2005]. Ces systèmes présentent une spécificité. En effet, de petites particules chargées (silice Ludox AS-40) sont introduites pour bloquer la croissance et limiter la réorganisation des particules. Ces particules sont spécifiquement attirées par les microgels chargés positivement et éliminent donc les charges positives ponctuelles de l'hétéroagrégat. Dans un premier temps, le matériau hétéroagrégé est récupéré par un séchage doux en quatre étapes afin d'éviter l'effondrement de la structure générée. Tout d'abord, l'excès de solution est éliminé par filtration sous vide. Ensuite, le matériau saturé en eau est immergé dans l'azote liquide avant d'être lyophilisé à température (de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  à  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  en 5h30) et pression contrôlées. Cette étape permet de limiter les forces capillaires. Enfin, le matériau est placé une heure à  $70\text{ }^{\circ}\text{C}$  pour éliminer la majorité de l'eau résiduelle. Cette méthode de séchage permet d'obtenir une distribution de porosité large. On remarque un pic de porosité centré autour de 320 nm qui s'étend ensuite sur plusieurs microns. Les auteurs définissent la porosité de diamètre inférieur à 500 nm comme étant due à l'espace inter-particulaire (intra-hétéroagrégat). Au-delà de 500 nm, c'est l'empilement d'agrégats très linéaires qui causerait la porosité (inter-hétéroagrégats). En séchant le même matériau sous air, on élimine complètement la porosité supérieure à 500 nm et le pic de porosité est déplacé à 190 nm (Figure 13). Ce comportement est caractéristique d'un effondrement de la structure sous l'action des forces capillaires. Le mode de séchage est donc efficace. Néanmoins, la maintien de la structure ne peut pas seulement être attribué au séchage : la flexibilité des microgels peut faciliter le maintien d'une structure ouverte en augmentant la surface en contact avec les billes de latex. Ainsi, pour identifier l'impact du microgel sur la structure, les auteurs les ont remplacés par des billes de latex de même taille et chargées positivement en surface. L'effet est significatif. Comme pour l'échantillon séché sous air, on remarque un déplacement du pic de porosité : vers 220 nm de diamètre. Toutefois, l'échantillon conserve une porosité supérieure à 500 nm. Ces résultats montrent que la réorganisation des hétéroagrégats formés à partir de billes rigides est plus importante qu'en présence de microgels et confirme l'intérêt d'utiliser un matériau flexible pour maintenir une structure ouverte.

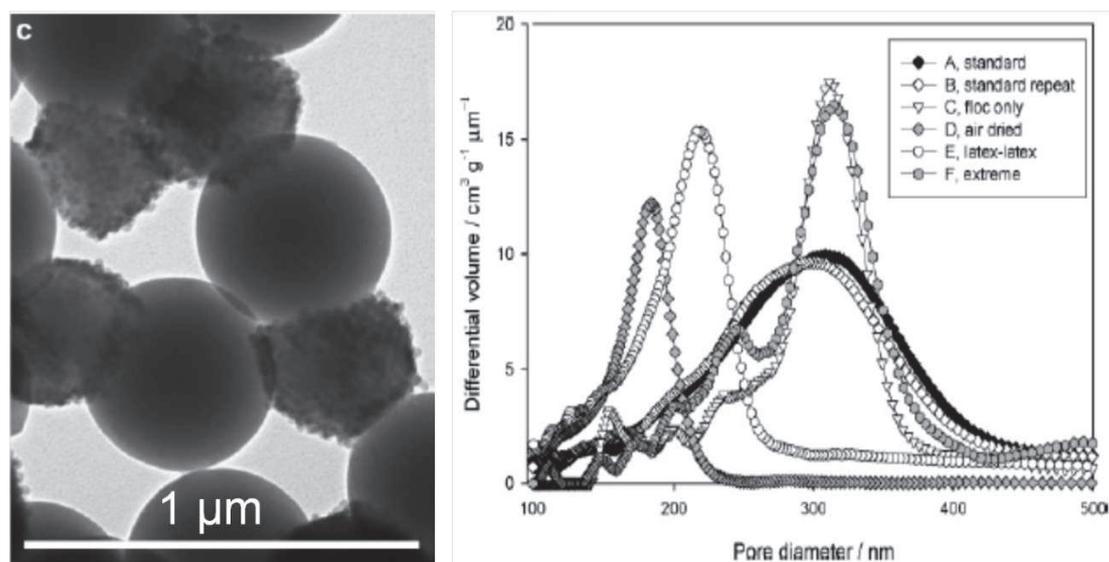


Figure 13 : Cliché de MET d'un système latex – microgel dont les particules de microgels sont recouvertes de Ludox AS-40 et distribution de taille de pore obtenue par intrusion de mercure [SNO 2005]

La porosité des systèmes hétéroagrégés peut être contrôlée par élimination d'un échafaudage organique [TAN 2003] [PRI 2011]. Pour ce type de systèmes, on utilise généralement des billes de type latex chargées pour permettre l'attraction électrostatique avec une ou deux familles de particules inorganiques. La phase organique est ensuite éliminée par dissolution ou calcination. Ce type de porosité est généralement utilisé pour former de gros macropores en introduisant des billes de latex micrométriques. Dans ces travaux, la dispersion homogène des particules avant hétéroagrégation est critique en vue de l'obtention d'une porosité organisée.

Dans cette thèse, nous avons choisi de ne pas mettre en œuvre ce type de technique et de nous concentrer sur la porosité intrinsèque des hétéroagrégats. En utilisant des particules avec un fort coefficient d'anisotropie, nous nous attendons donc à générer une porosité intra-hétéroagrégat particulièrement liée à leur conformation (écartement des plaquettes). Nous avons choisi de récupérer les poudres en procédant par élimination de l'excès de solvant (par centrifugation ou filtration), puis séchage sous air. Ce protocole de récupération soumet les hétéroagrégats à des forces capillaires susceptibles de densifier les réseaux hétéroagrégés. Dans la mesure où nous nous sommes focalisés sur l'étude de l'organisation locale des particules et non sur la formation de réseaux d'agrégats ou la conservation de structures ouvertes, ce protocole de séchage est adapté.

## 5 Conclusion :

*Dans ce premier chapitre, notre objectif était de déterminer qualitativement les conditions les plus adéquates au suivi de l'hétéroagrégation ainsi qu'à la génération de propriétés spécifiques. Nous avons débuté par la description des interactions intervenant entre des particules d'oxyde en milieu aqueux. Il en ressort que le comportement des particules en suspension est bien connu et est décrit qualitativement par la superposition des interactions de van der Waals et électrostatiques. Par contre, les interactions à courtes distance restent complexes et leur description fait intervenir des notions de réorganisation des sites de surface, régularisation de charge et de structuration du solvant.*

*Dans une deuxième partie, nous avons abordé les protocoles de mise en contact des particules. Le protocole que nous avons choisi consiste à former des suspensions mixtes stables. Ensuite les hétérosuspensions sont déstabilisées par déplacement du pH entre les PCN des deux constituants. Dans le cas où il n'existe pas de domaines de pH propice à la formation d'une hétérosuspension stable, le mélange se fera en milieu dilué. Ces conditions devraient permettre une hétéroagrégation homogène. Le principal paramètre du milieu à maîtriser est la force ionique. Des forces ioniques faibles entraînent un rôle prépondérant des interactions électrostatiques dans l'adhésion. Cette condition permettra d'évaluer l'impact de la charge des différentes faces cristallographiques des particules dans l'adhésion.*

*Enfin, cette revue bibliographique a été focalisée sur l'aspect synthèse d'un matériau hétéroagrégé à propriétés catalytiques et texturales. Ce matériau sera composé d'alumine et de silice dont la phase mixte est connue pour ses propriétés acides en catalyse. Pour ce système, nous nous focaliserons sur l'utilisation de plaquettes de boehmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) dont la morphologie anisotrope devrait permettre la génération significative de porosité de conformation. Nous prendrons également en compte la possibilité du réarrangement des particules durant le séchage dans l'interprétation des résultats.*

## Références bibliographiques :

- [ABB 2008]** Abbas, Z., C. Labbez, S. Nordholm, and E. Ahlberg, 'Size-Dependent Surface Charging of Nanoparticles', *Journal of Physical Chemistry C*, 112 (2008), 5715-5723.
- [BIS 2009]** Bishop, K. J. M., C. E. Wilmer, S. Soh, and B. A. Grzybowski, 'Nanoscale Forces and Their Uses in Self-assembly', *Small*, 5 (2009), 1600-1630.
- [BUS 2007]** Busca, G., 'Acid Catalysts in Industrial Hydrocarbon Chemistry', *Chemical Reviews (Washington, DC, United States)*, 107 (2007), 5366-5410.
- [BUS 2002]** Bushell, G. C., Y. D. Yan, D. Woodfield, J. Raper, and R. Amal, 'On Techniques for the Measurement of the Mass Fractal Dimension of Aggregates', *Advances in Colloid and Interface Science*, 95 (2002), 1-50.
- [CAB 2011]** Cabiac, A., and A. Chaumonnot, 'Oligomerization Process of Olefins Using a Mesoporous/macroporous Silica-alumina Catalyst', *IFP Energies Nouvelles, Fr. .*, 2011, p. 19, Patent.
- [CER 2010]** Cerbelaud, M., R. Ferrando, and A. Videcoq, 'Simulations of Heteroaggregation in a Suspension of Alumina and Silica Particles: Effect of Dilution', *The Journal of Chemical Physics*, 132 (2010), 084701.
- [CER 2009]** Cerbelaud, M., A. Videcoq, P. Abélard, and R. Ferrando, 'Simulation of the Heteroagglomeration Between Highly Size-asymmetric Ceramic Particles', *Journal of Colloid and Interface Science*, 332 (2009), 360-5.
- [CHE 2008]** Cheralathan, K. K., T. Hayashi, and M. Ogura, 'Post-synthesis Coating of Alumina on the Mesopore Walls of SBA-15 by Ammonia/water Vapour Induced Internal Hydrolysis and Its Consequences on Pore Structure and Acidity', *Microporous and Mesoporous Materials*, 116 (2008), 406-415.
- [CHI 2009]** Chizallet, C., and P. Raybaud, 'Pseudo-bridging Silanols as Versatile Bronsted Acid Sites of Amorphous Aluminosilicate Surfaces', *Angewandte Chemie, International Edition*, 48 (2009), 2891-2893.
- [COR 1995]** Corma, A., 'Inorganic Solid Acids and Their Use in Acid-catalyzed Hydrocarbon Reactions', *Chemical Reviews (Washington, D. C.)*, 95 (1995), 559-614.
- [CRE 2006]** Crepeau, G., V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, and F. Mauge, 'Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study', *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006), 15172-15185.
- [DAN 2000]** Daniell, W., U. Schubert, R. Glockler, A. Meyer, K. Noweck, and H. Knozinger, 'Enhanced Surface Acidity in Mixed Alumina-silicas: a Low-temperature FTIR Study', *Applied Catalysis, A: General*, 196 (2000), 247-260.

- [DER 1941] Derjanguin, B. V., and L. D. Landau, 'Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes', *Acta Physicochimica URSS*, 14 (1941), 633.
- [ENG 1987] Engelhardt, G., and D. Michel, *High-resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites* (John Wiley & Sons Ltd., 1987).
- [ENZ 1992] Enzweiler, J., and I. Joeke, 'Hetero- and Homocoagulation of Colloidal Gold and Iron Oxides', *Journal of Colloid and Interface Science*, 150 (1992), 559-566.
- [ABB 2008] Euzen, P., and E. Guillon, 'Process for Production of Phenylalkanes Using a Catalyst Based on Silica-containing Alumina', 2005, p. 44, Patent.
- [GAR 2006] Garcia-Perez, P., C. Pagnoux, F. Rossignol, and J. Baumard, 'Heterocoagulation Between SiO<sub>2</sub> Nanoparticles and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Submicronparticles; Influence of the Background Electrolyte', *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 281 (2006), 58-66.
- [GRA 1861] Graham, T., 'Liquid Diffusion Applied to Analysis', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 151 (1861), 183-224.
- [GRA 1854] Graham, T., 'The Bakerian Lecture - On Osmotic Force', *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 144 (1854), 177-228.
- [GRE 1975] Gregory, J., 'Interaction of Unequal Double Layers at Constant Charge', *Interface*, 51 (1975), 44-51.
- [HAR 1972] Harding, R. D., 'Heterocoagulation in Mixed Dispersions. Effect of Particle Size, Size Ratio, Relative Concentration, and Surface Potential of Colloidal Components', *Journal of Colloid and Interface Science*, 40 (1972), 164-173.
- [HEA 1980] Healy, T. W., D. Chan, and L. R. White, 'Colloidal Behavior of Materials with Ionizable Group Surfaces', *Pure and Applied Chemistry*, 52 (1980), 1207-1219.
- [HEN 2010] Hensen, E. J. M., D. G. Poduval, D. A. J. M. Ligthart, van Veen, J. A. R., and M S Rigutto, 'Quantification of Strong Bronsted Acid Sites in Aluminosilicates', *Journal of Physical Chemistry C*, 114 (2010), 8363-8374.
- [HER 2000] Hernandez, C., and A. C. Pierre, 'Influence of the Sol-gel Acidic Synthesis Conditions on the Porous Texture and Acidity of SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts with a Low Al Proportion', *Langmuir*, 16 (2000), 530-536.
- [HIE1989]<sup>a</sup> Hiemstra, T., W. H. Van Riemsdijk, and G. H. Bolt, 'Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/solution Interface of (hydr)oxides: a New Approach. I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants', *Journal of Colloid and Interface Science*, 133 (1989), 91-104.
- [HIE 1989]<sup>b</sup> Hiemstra, T., J. C. M. De Wit, and W. H. Van Riemsdijk, 'Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/solution Interface of (hydr)oxides: a New Approach. II. Application to Various Important (hydr)oxides', *Journal of Colloid and Interface Science*, 133 (1989), 105-117.

- [HOG 1966]** Hogg, R., T. W. Healy, and D. W. Fuerstenau, 'Mutual Coagulation of Colloidal Dispersions', *Transactions of the Faraday Society*, 62 (1966), 1638-1651.
- [HOL 2007]** Holland, B. T., V. Subramani, and S. K. Gangwal, 'Utilizing Colloidal Silica and Aluminum-doped Colloidal Silica as a Binder in FCC Catalysts: Effects on Porosity, Acidity, and Microactivity', *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 46 (2007), 4486-4496.
- [HU 2007]** Hu, Q., Z. Xu, S. Qiao, F. Haghseresht, M. Wilson, and G. Q. Lu, 'A Novel Color Removal Adsorbent from Heterocoagulation of Cationic and Anionic Clays', *Journal of Colloid and Interface Science*, 308 (2007), 191-199.
- [ISR 2011]** Israeachvili, J. N., *Intermolecular and Surface Forces*, 3rd edn (Santa Barbara: Academic Press, 2011).
- [JI 2004]** Ji, Y.-Q., L. Black, P. G. Weidler, and M. Janek, 'Preparation of Nanostructured Materials by Heterocoagulation-interaction of Montmorillonite with Synthetic Hematite Particles', *Langmuir*, 20 (2004), 9796-9806.
- [JIA 2011]** Jia, J.-J., Z.-H. Jia, and S.-I. Iwata, 'From Fast to Slow Aggregation Regions in Bimodal Colloidal Mixtures', *Journal of Colloid and Interface Science*, 362 (2011), 633-637.
- [JOL 1994]** Jolivet, J.-P., *De La Solution à L'oxyde*, 1st edn (Paris: InterEditions / CNRS Editions, 1994).
- [KIM 2000]** Kim, A. Y., and J. C. Berg, 'Fractal Heteroaggregation of Oppositely Charged Colloids', *Journal of Colloid and Interface Science*, 229 (2000), 607-614.
- [KIM 2003]** Kim, A. Y., K. D. Hauch, J. C. Berg, J. E. Martin, and R. A. Anderson, 'Linear Chains and Chain-like Fractals from Electrostatic Heteroaggregation', *Journal of Colloid and Interface Science*, 260 (2003), 149-159.
- [LET 2006]** Letaief, S., M. A. Martin-Luengo, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky, 'A Colloidal Route for Delamination of Layered Solids: Novel Porous-clay Nanocomposites', *Advanced Functional Materials*, 16 (2006), 401-409.
- [LEU 2005]** Leunissen, M. E., C. G. Christova, A.-P. Hynninen, C. P. Royall, A. I. Campbell, A. Imhof, and others, 'Ionic Colloidal Crystals of Oppositely Charged Particles', *Nature*, 437 (2005), 235-240.
- [LEW 2000]** Lewandowski, M., and Z. Sarbak, 'The Effect of Boron Addition on Hydrodesulfurization and Hydrodenitrogenation Activity of NiMo/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Catalysts', *Fuel*, 79 (2000), 487-495.
- [LOP 1992]** López, T., M. Asomoza, and R. Gómez, 'Catalytic Properties of Silico-aluminates Prepared by the Sol-gel Method: Isopropanol Dehydration', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 147-148 (1992), 769-772.
- [LOP 2009]** López-López, J. M., A. Schmitt, A. Moncho-Jordá, and R. Hidalgo-Álvarez, 'Electrostatic Heteroaggregation Regimes in Colloidal Suspensions', *Advances in Colloid and Interface Science*

- Colloids, Polymers and surfactants. Special Issue in Honour of Brian Vincent*, 147-148 (2009), 186-204.
- [MAR 2003]** Marcilly, C., *Catalyse Acido-basique* (Editions TECHNIP, 2003).
- [MCL 1993]** McLaughlin, W. J., J. L. White, and S. L. Hem, 'Heterocoagulation in Magnesium Hydroxide and Aluminum Hydroxycarbonate Suspensions', *Journal of Colloid and Interface Science*, 157 (1993), 113-123.
- [MOS 2007]** Moses, A. W., C. Raab, R. C. Nelson, H. D. Leifeste, N. A. Ramsahye, S. Chattopadhyay, and others, 'Spectroscopically Distinct Sites Present in Methyltrioxorhenium Grafted onto Silica-alumina, and Their Abilities to Initiate Olefin Metathesis', *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007), 8912-8920.
- [MOT 2007]** Motokura, K., M. Tada, and Y. Iwasawa, 'Heterogeneous Organic Base-catalyzed Reactions Enhanced by Acid Supports', *Journal of the American Chemical Society*, 129 (2007), 9540-9541.
- [NIN 1971]** Ninham, B. W., and V. A. Parsegian, 'Electrostatic Potential Between Surfaces Bearing Ionizable Groups in Ionic Equilibrium with Physiologic Saline Solution', *Journal of Theoretical Biology*, 31 (1971), 405-428.
- [OHS 1982]** Ohshima, H., T. W. Healy, and L. R. White, 'Improvement on the Hogg—Healy—Fuerstenau Formulas for the Interaction of Dissimilar Double Layers: I. Second and Third Approximations for Moderate Potentials', *Journal of Colloid and Interface Science*, 89 (1982), 484-493.
- [PAD 2006]** Padmaja, P., K. G. K. Warriar, M. Padmanabhan, W. Wunderlich, F. J. Berry, M. Mortimer, and others, 'Structural Aspects and Porosity Features of Nano-size High Surface Area Alumina-silica Mixed Oxide Catalyst Generated Through Hybrid Sol-gel Route', *Materials Chemistry and Physics*, 95 (2006), 56-61.
- [PAR 1990]** Parkanyi-Berka, M., and P. Joo, 'On the Adsorption of Iron Oxide-hydroxide Sol on Alumina and Silica', *Colloids and Surfaces*, 49 (1990), 165-182.
- [PAR 1972]** Parsegian, V. A., and D. Gingell, 'On the Electrostatic Interaction Across a Salt Solution Between Two Bodies Bearing Unequal Charges', *Biophysical Journal*, 12 (1972), 1192-1204.
- [PAT 2010]** Pathak, K., K. M. Reddy, N. N. Bakhshi, and A. K. Dalai, 'Catalytic Conversion of Glycerol to Value Added Liquid Products', *Applied Catalysis, A: General*, 372 (2010), 224-238.
- [PAU 1929]** Pauling, L., 'The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals', *Journal of the American Chemical Society*, 51 (1929), 1010-1026.
- [PEG 2008]** Pega, S., C. Boissiere, A. Chaumonot, and C. Sanchez, 'Tuning Pore Size and Acidity of Mesoporous Aluminosilicates Made by Spray Drying: Design of New Catalysts', *Studies in Surface Science and Catalysis*, 174A (2008), 471-476.

- [PER 1999]** Peratello, S., M. Molinari, G. Bellussi, and C. Perego, 'Olefins Oligomerization: Thermodynamics and Kinetics over a Mesoporous Silica-alumina', *Catalysis Today*, 52 (1999), 271-277.
- [PRI 2011]** Pringuet, A., C. Pagnoux, A. Videcoq, and J-F. Baumard, 'Granulating Fine Powders into Millimetric Spheres with a Multiscale Porosity: The Case of Titania', *Microporous and Mesoporous Materials*, 140 (2011), 17-24.
- [PUE 2001]** Puertas, A. M., A. Fernandez-Barbero, and F. J. de las Nieves, 'Colloidal Aggregation Induced by Attractive Interactions', *Journal of Chemical Physics*, 115 (2001), 5662-5668.
- [SMO 1917]** Smoluchowski, M. V., 'Mathematical Theory of the Kinetics of the Coagulation of Colloidal Solutions', *Zeitung Fur Physiklieich Chemie*, 92 (1917), 129-168.
- [SMO 1916]** Smoluchowski, M. V., 'Three Lectures on Diffusion, Brownian Movement and Coagulation of Colloidal Particles', *Physikalische Zeitschrift*, 17 (1916), 585-599.
- [SNO 2005]** Snoswell, D. R. E., T. J. Rogers, A. M. Howe, and B. Vincent, 'Controlling Porosity Within Colloidal Heteroaggregates', *Langmuir*, 21 (2005), 11439-11445.
- [TAK 2005]** Takahashi, R., S. Sato, T. Sodesawa, M. Shizukuishi, K. Morofuji, and K. Ogura, 'Change in Local Coordination Structure of Aluminum Cations in Silica-alumina Solution During Coprecipitation', *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351 (2005), 826-832.
- [TAN 2003]** Tang, F., H. Fudouzi, and Y. Sakka, 'Fabrication of Macroporous Alumina with Tailored Porosity', *Journal of the American Ceramic Society*, 86 (2003), 2050-2054.
- [THI 2007]** Thieuleux, C., A. Maraval, L. Veyre, C. Coperet, D. Soulivong, J.-M. Basset, and others, 'Homologation of Propane Catalyzed by Oxide-supported Zirconium Dihydride and Dialkyl Complexes', *Angewandte Chemie, International Edition*, 46 (2007), 2288-2290.
- [TOI 1996]** Toikka, G., R. A. Hayes, and J. Ralston, 'Adhesion of Iron Oxide to Silica Studied by Atomic Force Microscopy', *Journal of Colloid and Interface Science*, 180 (1996), 329-338.
- [TRO 1998]** Trombetta, M., G. Busca, S. Rossini, V. Piccoli, U. Cornaro, A. Guercio, and others, 'FT-IR Studies on Light Olefin Skeletal Isomerization Catalysis, III. Surface Acidity and Activity of Amorphous and Crystalline Catalysts Belonging to the SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System', *Journal of Catalysis*, 179 (1998), 581-596.
- [VEE 1996]** Veeramasoneni, S., M. R. Yalamanchili, and J. D. Miller, 'Measurement of Interaction Forces Between Silica and  $\alpha$ -alumina by Atomic Force Microscopy', *Journal of Colloid and Interface Science*, 184 (1996), 594-600.
- [VER 1948]** Verwey, E. J. W., and J. T. G. Overbeek, 'Theory of the Stability of Lyophobic Colloids', *Elsevier, Amsterdam*, 1948.
- [VOO 2007]** Voorn, D. J., W. Ming, J. Laven, J. Meuldijk, G. de With, and A. M. van Herk, 'Plate-sphere Hybrid Dispersions: Heterocoagulation Kinetics and DLVO Evaluation', *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, 294 (2007), 236-246.

**[WAR 1978]** Ward, J. W., 'Hydrocracking Process and Catalyst for Production of Middle Distillate Oils', 1978, p. 6, Patent.

**[WIE 1975]** Wiese, G. R., and T. W. Healy, 'Heterocoagulation in Mixed TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Dispersions', *Journal of Colloid and Interface Science*, 52 (1975), 458-467.

**[YOL 1988]** Yoldas, B. E., and D. P. Partlow, 'Formation of Mullite and Other Alumina-based Ceramics via Hydrolytic Polycondensation of Alkoxides and Resultant Ultra- and Microstructural Effects', *Journal of Materials Science*, 23 (1988), 1895-1900.

**[YOS 2005]** Yoshioka, N., I. Varga, F. Kun, S. Yukawa, and N. Ito, 'Attraction-limited Cluster-cluster Aggregation of Ising Dipolar Particles', *Physical Review E: Statistical, Nonlinear, and Soft Matter Physics*, 72 (2005), 061403/1-6.

---

---

## **Chapitre II : Présentation des matériaux**

---

---

---

<b>Chapitre II : Présentation des matériaux</b>	<b>53</b>
<b>1 Choix des matériaux</b>	<b>55</b>
<b>2 Particules à PCN basiques</b>	<b>56</b>
2.1 Goethite	56
2.1.1 Synthèse, structure et morphologie	57
2.1.2 Charge de surface et stabilité	59
2.2 Boehmite (alumine $\gamma$ )	61
2.2.1 Synthèse, structure et morphologie	61
2.2.2 Charge de surface et stabilité	64
<b>3 Particules à PCN acides</b>	<b>65</b>
3.1 Brookite	65
3.1.1 Synthèse, structure et morphologie	66
3.1.2 Charge de surface et stabilité	68
3.2 Silice	69
<b>4 Conclusion :</b>	<b>73</b>

# 1 Choix des matériaux

Dans le cadre de cette thèse, nous avons choisi d'étudier les phénomènes d'hétéroaggrégation en utilisant des particules modèles qui ont été sélectionnées pour leurs caractéristiques chimiques, morphologiques et structurales. Notre premier critère a été de choisir des particules de morphologie et de taille différentes pour faciliter leur différenciation. Les systèmes, anisotropes en termes de taille, seront référencés en fonction du taux de recouvrement des particules « P » les plus grandes. Nous avons aussi fait le choix que les particules « P » pour chaque système présenteraient une morphologie anisotrope importante. Cette caractéristique relativement peu étudiée dans la littérature sauf dans le cas des argiles est attendue pour être génératrice de propriétés spécifiques. Notre deuxième critère a été de sélectionner des particules avec des PCN éloignés de plusieurs unités de pH que nous avons classées selon leur caractère acide ou basique. Cette condition est primordiale pour générer des interactions électrostatiques attractives. Enfin, pour ajouter à l'intérêt de nos systèmes modèles, nous avons souhaité associer des particules cristallines facettées. Ce choix intervient dans la compréhension du rôle de la chimie de surface dans l'adhésion.

Selon ces critères nous avons donc choisi trois systèmes modèles : les systèmes goethite ( $\alpha$ -FeO(OH)) – silice (SiO<sub>2</sub>), goethite ( $\alpha$ -FeO(OH)) – brookite (TiO<sub>2</sub>) et boehmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) – silice (SiO<sub>2</sub>).

La goethite est connue dans la littérature pour être facilement synthétisable sous la forme de particules aciculaires possédant un rapport d'anisotropie de 8 et dont la dimension prédominante est proche de 300 nm. La brookite arbore une morphologie facettée et se présente sous la forme d'agrégats orientés de 50 nm de diamètre environ. On attend pour la brookite un PCN de l'ordre de 6 alors que la goethite est connue pour avoir un PCN proche de 9. L'association de ces deux matériaux correspond donc aux critères de sélection en termes de gamme de pH d'hétéroaggrégation, de différenciation morphologique et de cristallinité. Dans le cas du système goethite – silice, la silice est obtenue sous la forme de billes amorphe selon le procédé décrit par W. Stöber [STO 1968]. Ce protocole permet de contrôler le diamètre des particules formées. Ce matériau nous ouvre donc des perspectives pour suivre l'impact de la taille des particules adsorbées sur les propriétés du matériau hétéroaggrégé. De plus, le PCN de ce matériau est connu pour être compris entre 2 et 3. La gamme de pH d'hétéroaggrégation de la silice avec la goethite couvre donc près de la moitié de la gamme usuelle de pH. Pour former le troisième système, nous avons choisi d'associer les billes de silice à des plaquettes de boehmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) avec un PCN proche de 9. Les particules de boehmite sont les précurseurs du support  $\gamma$ -alumine obtenu par un traitement thermique d'une heure ou plus à 500°C sous air. Cette transformation présente l'intérêt d'être topotactique. Cela signifie que la morphologie de la particule n'est pas altérée par la transformation.

Chacune des particules d'oxydes ont été synthétisées au laboratoire pour mieux maîtriser leurs caractéristiques et notamment leur morphologie, leur pureté et leur homogénéité. La caractérisation structurale des matériaux est effectuée par diffraction des rayons X (DRX) avec un diffractomètre D8 ADVANCE (Brüker) équipé d'une cathode au cuivre. La morphologie ainsi que la taille des particules est déterminée par Microscopie Electronique en Transmission (MET). L'identification des plans cristallographiques émergents des particules est réalisée par MET à haute résolution (MET-HR). Ces travaux sont effectués selon les disponibilités sur des microscopes FEI 120kV et JEOL 200kV. Les PCN des particules synthétisées sont déterminés par titrage potentiométrique. Pour favoriser la répétabilité des titrages, un titrateur automatique Titrando 808 (Metrohm) a été utilisé. Les diamètres hydrodynamiques des particules modèles ont été obtenus par Diffusion Quasi Elastique de la Lumière (DQEL) (cf. Annexe A.1) en utilisant le Zetasizer nanoZS90 (Malvern Instruments).

## 2 Particules à PCN basiques

### 2.1 Goethite

La goethite est le polymorphe  $\alpha$  des oxyhydroxydes de fer. Ce minéral est très répandu à la surface du globe et reconnaissable à sa couleur ocre. On le retrouve d'ailleurs parmi les pigments employés dans la composition de fresques préhistoriques notamment des célèbres grottes de Lascaux (Figure 14). En outre, en raison de sa fréquente présence dans la constitution des sols, la goethite a souvent été utilisée comme modèle pour la compréhension des mécanismes de pollution. Ainsi, on retrouve la goethite dans des études suivant l'adsorption/désorption de métaux lourds avec ou sans molécules complexantes [FIS 2007]. Les particules de goethite sont également utilisées pour leur capacité de photo-dégradation des molécules organiques [MAZ 1998]. La particularité de la goethite à former des particules anisotropes, lui confère la possibilité de s'ordonner en phases nématiques. L'étude de ces propriétés nématiques est menée depuis 2002 par notre laboratoire en collaboration avec l'équipe de P. Davidson (*Laboratoire de Physique des Solides, Université Paris-Sud*) et de G.J. Vroege (*Debye Institute, Utrecht University*) [LEM 2002][WEN 2005][POL 2010].



Figure 14 : Photographie d'une fresque préhistorique intitulée « le deuxième cheval chinois » découverte dans les grottes de Lascaux en Dordogne (illustration : site internet « fr.wikipedia.org »)

### 2.1.1 Synthèse, structure et morphologie

En milieu aqueux, les ions ferriques sont peu stables. Ils forment à partir de pH 3-4 des polycations trimères puis tétramères plans. Ensuite, la polymérisation des tétramères, par des réactions d'olation puis d'oxolation, conduit à des doubles chaînes d'octaèdres. Ainsi il se forme quasi immédiatement un précipité rouge foncé de gel ferrique. Ce gel est constitué de petits domaines cristallins de ferrihydrite de l'ordre de 30 Å. La transformation en goethite intervient à des pH acides (< 5) ou basiques (> 10) qui correspondent aux domaines de solubilité maximale du gel ferrique. Elle doit donc procéder par des mécanismes de dissolution-recristallisation [SCH 1983]. Pour synthétiser les particules de goethite, nous avons procédé par hydrolyse-condensation de nitrate de fer (III) en milieu basique. Ce protocole (voir ci-dessous) permet la formation de particules anisotropes.

*Protocole expérimental [LEM 2002]: On ajuste le pH de 400mL d'une solution de nitrate de fer à 0,1 M avec de la soude 1 M jusqu'à pH 11. La solution mûrit pendant 10 jours à température ambiante, sans agitation. On obtient un précipité ocre. Séparé du surnageant par centrifugation, le précipité est lavé deux fois par redispersion dans l'eau Milli Q (18,2 MΩ.cm). La suspension est centrifugée une nouvelle fois puis redispersée dans une solution d'acide nitrique 3 M, pour charger au maximum les sites de surface des particules. On effectue ensuite trois lavages successifs à l'eau Milli Q. A l'issue du dernier lavage, la quantité d'eau est ajustée au-dessus du culot de particules sédimentées pour obtenir une suspension concentrée (1,6 M en fer). Le pH de la suspension finale est de 3.*

La goethite cristallise selon un système orthorhombique de groupes d'espace : Pnma ou Pbnm, selon le choix des axes. Les paramètres de maille sont les suivants :  $a = 0,460$  Å,  $b = 0,995$  Å et  $c = 0,302$  Å pour le groupe d'espace Pbnm (pour Pnma, les axes  $a'$ ,  $b'$  et  $c'$  correspondent respectivement à  $b$ ,  $c$  et  $a$ ). Dans cette étude, nous considérerons le groupe d'espace Pbnm. Les atomes d'oxygène forment un empilement

hexagonal selon l'axe  $a$  dont la moitié des sites octaédriques est occupé par les cations  $\text{Fe}^{3+}$ . On peut également voir la structure comme un assemblage de doubles chaînes d'octaédres d'oxygène liées entre elles par des ponts  $\mu_3\text{-O}$  et des liaisons hydrogènes (Figure 15).

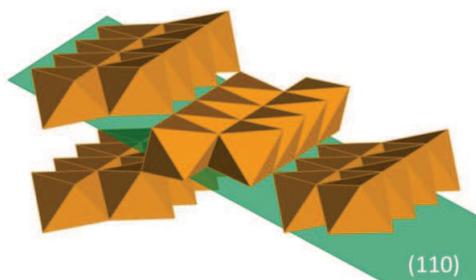


Figure 15 : Représentation polyédrique de la structure cristallographique de la goéthite

L'anisotropie de forme des particules a été confirmée par MET (Figure 16a). Les particules de goéthite synthétisées présentent une longueur de  $320 \text{ nm} \pm 200 \text{ nm}$  et une largeur de  $33 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$ . Les clichés de microscopie électronique à balayage à effet de champs (MEB-EC) montrent les particules en volume ainsi que leur empilement par homoagrégation. On peut visualiser la faible épaisseur des bâtonnets et l'aspect tronqué des extrémités (Figure 16b et Figure 17). L'empilement apparaît compact avec des bâtonnets bien alignés. Par diffraction des rayons X (Cu  $K\alpha_1$ ), nous avons confirmé la cristallisation de la goéthite (Figure 16c).

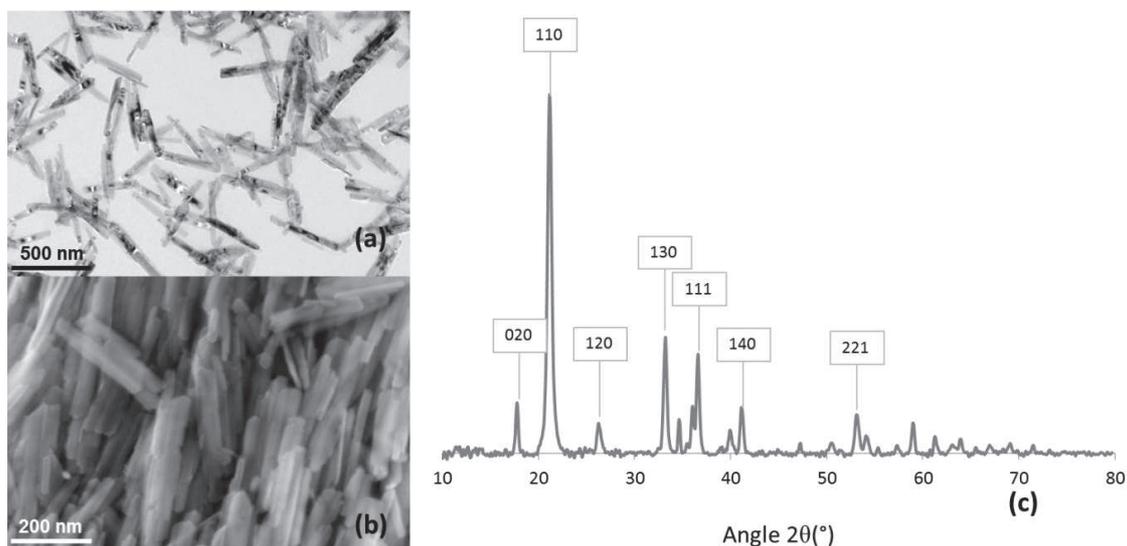


Figure 16 : Cliché MET (a), MEB-EC (b) et diffractogramme X (c) des bâtonnets anisotropes de goéthite

Dans le but de définir précisément les faces cristallographiques émergentes des bâtonnets de goéthite, il est nécessaire de caractériser la morphologie de leur section. Pour cela, nous avons reconstruit les

particules par tomographie électronique en trois dimensions (Figure 17). Nous avons obtenu des formes aciculaires. La particularité des bâtonnets de goethite à s'orienter parfois transversalement, nous a permis d'évaluer leur épaisseur :  $16 \text{ nm} \pm 10 \text{ nm}$  (Figure 17). Le coefficient d'anisotropie des bâtonnets de goethite obtenu est de 20. La distribution large des épaisseurs mesurées souligne la polydispersité des particules de goethite. En outre, nous avons identifié les distances caractéristiques des espaces inter-réticulaires liés aux plans cristallographiques émergents par MET-HR (Figure 18). La surface du corps des bâtonnets est constituée des familles de plan (110). Les extrémités tronquées sont composées des familles de plans (021) et (001). La répartition des faces cristallographiques émergentes est représentée sur la figure 17.

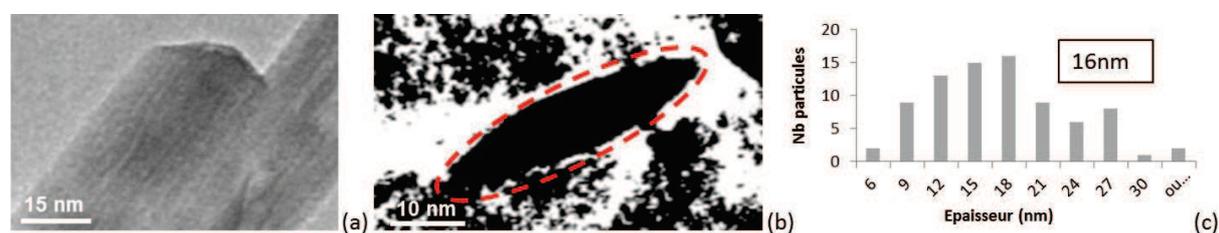


Figure 17 : Cliché de l'extrémité d'un bâtonnet de goethite (a), section d'un bâtonnet de goethite obtenu par tomographie électronique en trois dimensions (b) et histogramme de répartition en épaisseur à partir de clichés MET (c)

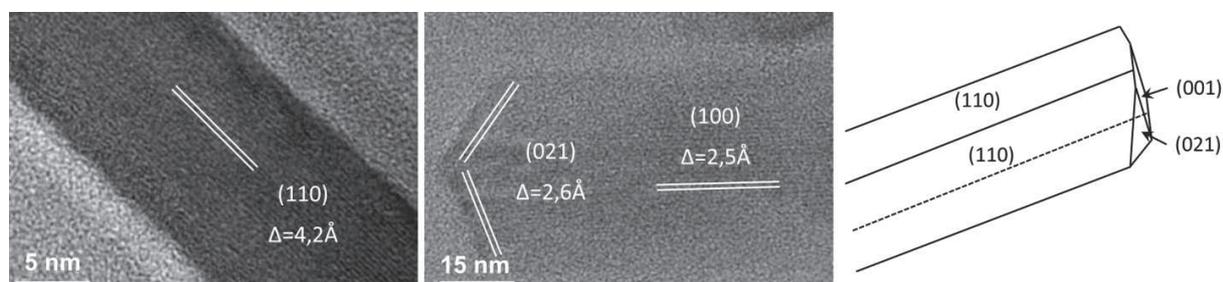


Figure 18 : Clichés MET-HR de particules de goethite (gauche) et Schéma de la répartition des différentes faces cristallographiques des particules de goethite (droite)

## 2.1.2 Charge de surface et stabilité

La détermination de la charge de surface des particules en suspension est primordiale pour induire une hétéroaggrégation par les interactions électrostatiques. Elle est également nécessaire pour contrôler la stabilité des suspensions avant la mise en contact. Dans un premier temps, nous avons déterminé le PCN des particules de goethite par titrage potentiométrique (Figure 19). Ce dernier a été obtenu en superposant des courbes de titrage effectuées à différentes forces ioniques ( $\text{NaNO}_3$  0 M, 0,1 M et 0,5 M). L'intersection des courbes de titrage a lieu au pH d'annulation de la charge globale des particules de goethite : PCN de 9,7. Le PCN a été confirmé en testant la stabilité de suspensions aqueuses de goethite

(800 mg.L<sup>-1</sup>) en fonction du pH (Figure 20). Après une heure de vieillissement, le test montre des suspensions stables à pH < 7. On observe une sédimentation partielle à pH 7,4 et 8,2. A pH 10, le système est totalement flocculé cela confirme un PCN proche de ce pH. L'agrégation des particules de goethite est confirmée par DQEL. Le diamètre hydrodynamique des suspensions de goethite stables est de l'ordre de 170 nm à 190 nm, taille caractéristique des dimensions moyennes des particules individuelles compte tenu de leur anisotropie (cf. Annexe A.1). En augmentant le pH, la goethite commence à s'homogénéiser. On observe alors des diamètres hydrodynamiques de 570 nm (pH 7,4) et 700 nm (pH 8,2). A pH 10, la goethite forme des agrégats micrométriques : > 2000 nm.

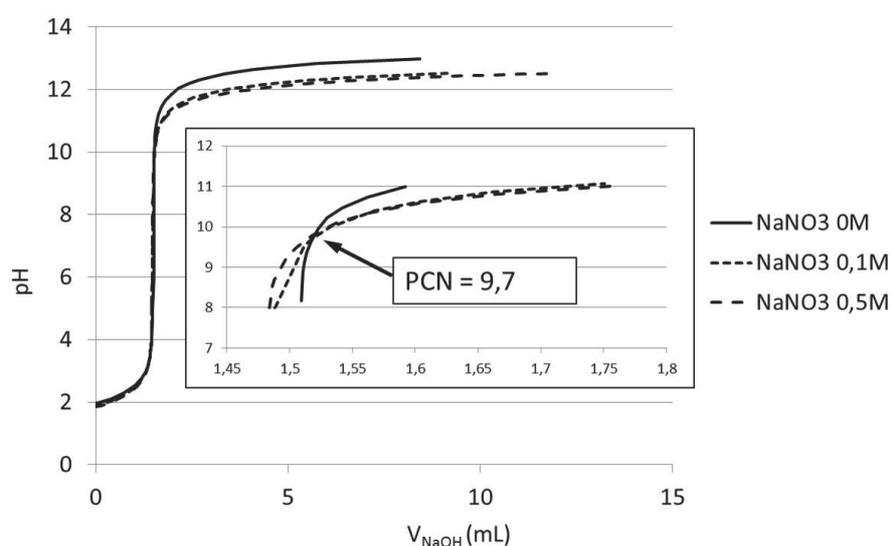


Figure 19 : Représentation graphique du titrage potentiométrique d'une suspension de goethite (0,145 M en fer) La concentration en particules a été ajustée pour obtenir 1 m<sup>2</sup> de surface par batch. Nous avons fait buller de l'argon pendant une nuit dans chaque solution de soude dans le but d'éliminer les carbonates dissous.

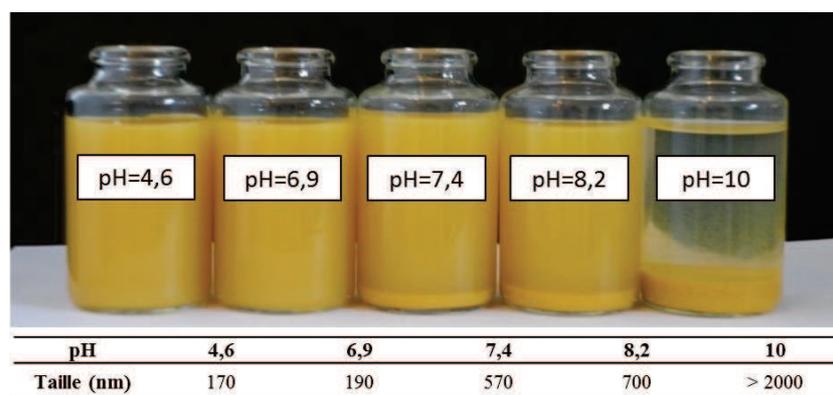


Figure 20 : Photographie de suspensions de goethite (800mg.L<sup>-1</sup>) à différents pH (haut), diamètres hydrodynamiques moyens correspondant (bas)

## 2.2 Boehmite (alumine $\gamma$ )

La synthèse d'alumine de transition consiste en la déshydratation de précurseurs hydroxylés par traitement thermique. La formation des différentes structures dépend donc du traitement mais également du précurseur utilisé : gibbsite ( $\gamma$ -Al(OH)<sub>3</sub>), boehmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) et bayerite ( $\alpha$ -Al(OH)<sub>3</sub>), diaspore ( $\alpha$ -AlO(OH)) et tohdite (5Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.H<sub>2</sub>O). De toutes les alumines de transition, l'alumine  $\gamma$  est la plus exploitée en tant que catalyseur et support de phase active. Nous avons donc choisi comme particule hétéroagrégable la boehmite qui est un précurseur direct d'alumine  $\gamma$  [DIG 2002]. De plus, la transformation topotactique de la boehmite en alumine  $\gamma$ , nous permet de conserver la taille (contraction de la maille élémentaire à prendre en compte de 30%) et la forme des particules après traitement thermique.

### 2.2.1 Synthèse, structure et morphologie

La particularité du cation Al (III) en solution aqueuse est de pouvoir former des polycations Al<sub>13</sub> ou même Al<sub>30</sub> (deux Al<sub>13</sub> associés par quatre cations Al(III) en position tétraédrique) dans certaines conditions. Le pont  $\mu_3$ -OH des trimères d'Al(III) est suffisamment acide pour libérer son proton et agir comme un ligand nucléophile sur un monomère d'Al (III) hexaaquo. L'association de quatre trimères autour d'un monomère qui prend la coordinance 4 permet la formation de structures Al<sub>13</sub> de type Keggin (Figure 21). Cette acidité du pont  $\mu_3$ -OH des trimères d'aluminium intervient également dans la formation de la brique élémentaire de la structure boehmite. Contrairement au fer (III) qui provoque la formation de tétramères plans, les tétramères d'Al (III) issus du précurseur de charge nulle seront générés autour d'un pont  $\mu_4$ -O reliant les octaèdres (Figure 21). Cette entité est capable de s'empiler par des réactions d'olation puis d'oxolation. Il y a alors formation de feuillets ondulés liés entre eux par des liaisons hydrogène caractéristiques de la structure boehmite. A température ambiante, la formation du solide se produit entre pH 6 et 8. Dans cette gamme de pH, la solubilité de l'aluminium est très faible. Il y a donc déshydratation et réarrangement *in situ* du précipité Al(OH)<sub>3</sub> amorphe. En élevant la température du milieu de synthèse, il est possible d'étendre considérablement la gamme de pH de formation de la boehmite [JOL 1994].

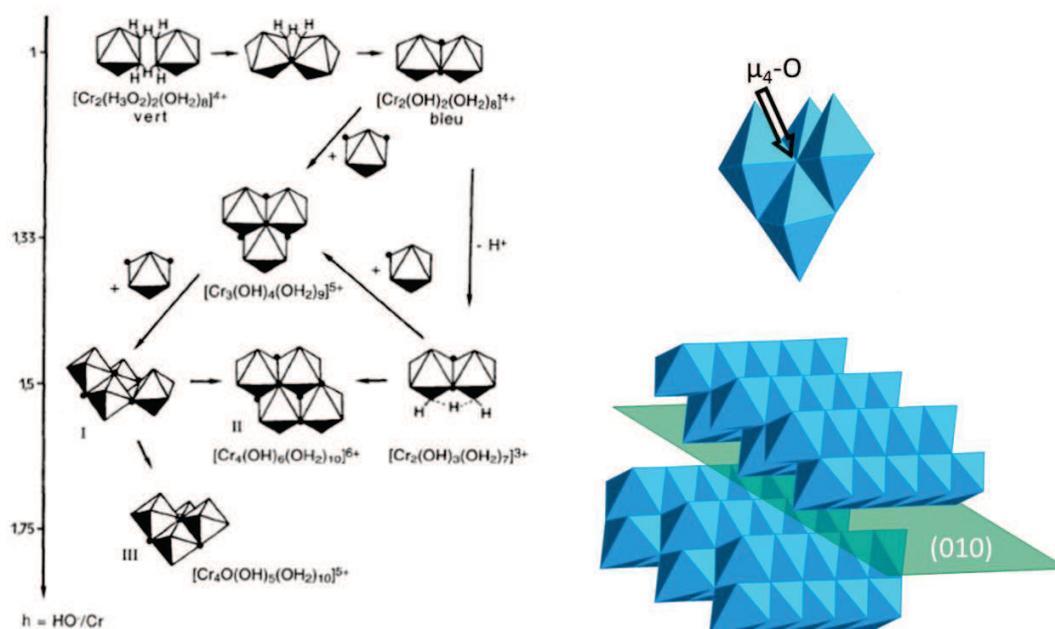


Figure 21 : Chemins réactionnels possibles pour la formation du polycation  $[\text{Al}_{13}\text{O}_4(\text{OH})_{24}(\text{OH}_2)_{12}]^{7+}$  [JOL 1994] (gauche). Représentation polyédrique du précurseur de charge nulle de la boehmite et de la structure cristallographique de la boehmite (droite)

Trois familles de particules de boehmite différentes ont été choisies pour l'étude des systèmes hétéroaggrégés. Des particules de boehmite plaquettaire (Bp) et des particules de boehmite que nous décrirons comme isotropes (Bi), ont été synthétisée au laboratoire. Une boehmite commerciale, la Pural SB3 distribuée par Sasol, caractérisée par une grande proportion d'atomes en surface a également été utilisée. Les clichés MET, diffractogrammes X et un tableau récapitulatif des dimensions des particules sont présentés ci-après.

#### Protocoles de synthèse :

- *Boehmite plaquettaire [JOL 2004]:* Nous avons procédé par alcalinisation d'une solution de nitrate d'aluminium à 1,8 M par la soude 3 M. Le pH est ajusté à 11. A ce stade, la concentration en aluminium du milieu de synthèse est de 0,5 M. Ensuite, la solution est vieillie en condition solvothermale à 95°C pendant 7 jours. Les particules sont lavées par centrifugation en étant redispersées une fois dans l'eau, une fois dans l'acide perchlorique 1 M puis trois fois dans l'eau. Ces lavages vont permettre l'obtention d'une suspension de particules chargées dans un milieu où la force ionique est uniquement celle imposée par la charge des particules et le pH. Après lavage, nous obtenons une suspension de particules de boehmite 2 M stabilisée à pH 4.

- *Boehmite isotrope [CHI 2011]: Cette synthèse consiste à employer des complexants qui stabilisent les faces (101) et (-101). Le complexant choisi est un polyol : le ribitol. Une solution décimolaire de nitrate d'aluminium contenant  $0,01 \text{ mol.L}^{-1}$  de ribitol est alcalinisée par la soude 1 M. Le pH est ajusté à 10 et la concentration finale en aluminium est de  $0,07 \text{ mol.L}^{-1}$ . La solution est ensuite placée à  $95^\circ\text{C}$  pendant 7 jours. Les particules subissent le même protocole de lavage que la boehmite plaquettaire.*

- *Protocole de redispersion de la boehmite commerciale Pural SB3 : On introduit 5 g de poudre de Pural SB3 dans 45 mL d'une solution d'acide nitrique 0,12 M. La suspension est agitée à 900 tr/min jusqu'à dispersion de la poudre puis placée dans un bain à ultrasons durant 30 min. Le pH final du milieu de redispersion est 1,6. La quantité de matière nécessaire aux manipulations expérimentales est prélevée immédiatement après sonication de la suspension.*

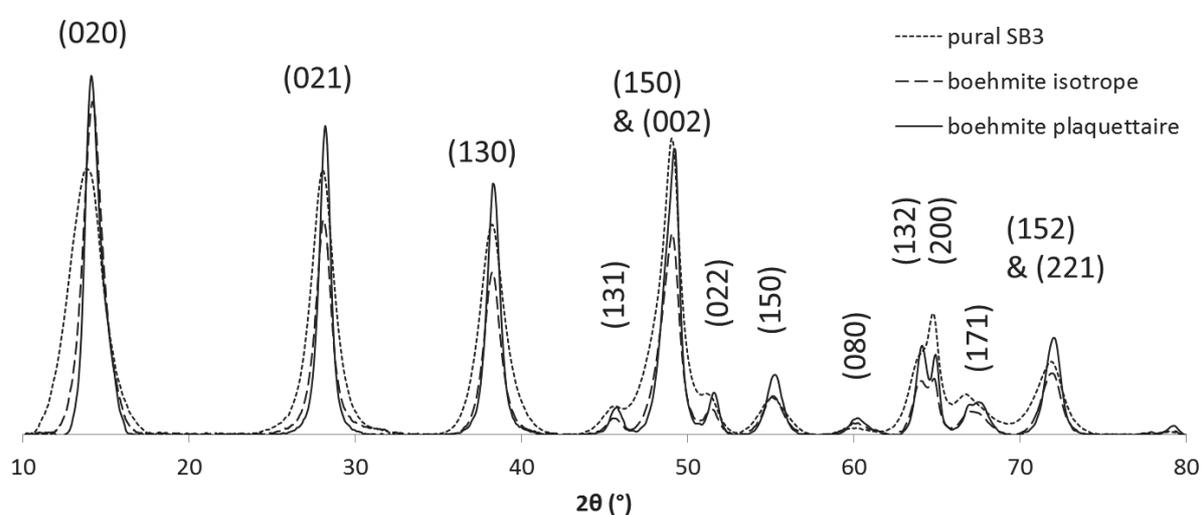


Figure 22 : Superposition des diffractogrammes des trois échantillons de particules de boehmite

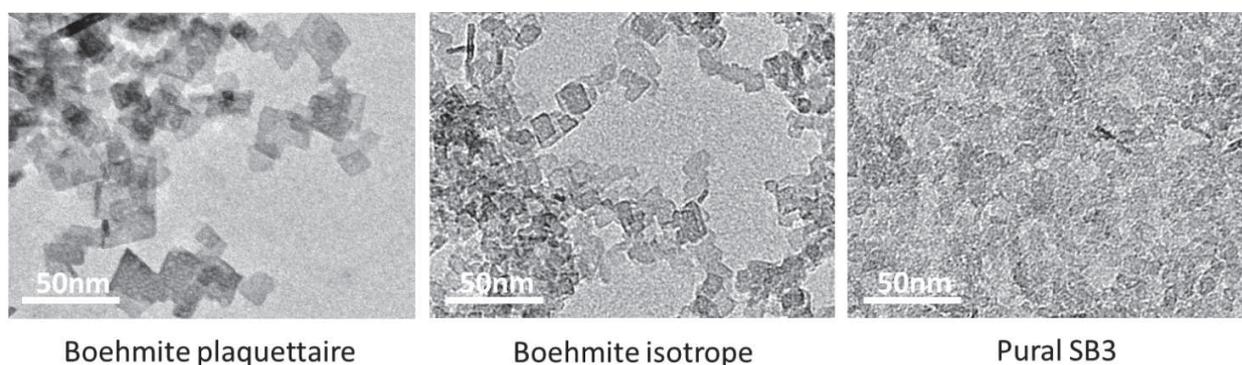


Figure 23 : Clichés MET des particules de boehmite utilisées

Particules	Largeur (nm)	Épaisseur (nm)	Coefficient d'anisotropie
Boehmite plaquettaire (Bp)	19±12	4,2±1,5	4,5
Boehmite isotrope (Bi)	10±6	6±0,5	1,7
Pural SB3 (SB3)	7	2,5	2,8

Figure 24 : Tableau récapitulatif des dimensions des trois échantillons de particules de boehmite

Les trois familles de particules se différencient par leur dimension ( $Bp > Bi > SB3$ ) et leur coefficient d'anisotropie ( $Bp > SB3 > Bi$ ). Toutefois, elles présentent la même morphologie de plaquette à base losange. Les faces exposées par les cristaux de boehmite ont donc été identifiées à partir de boehmite Bp (Figure 25). Les plans parallèles aux faces basales présentent un écart caractéristique des familles de plan (010) de 6,1 Å. Les plans perpendiculaires présentent eux des angles de 76° et 104°. Ces angles correspondent aux familles de plans (101) et (-101).

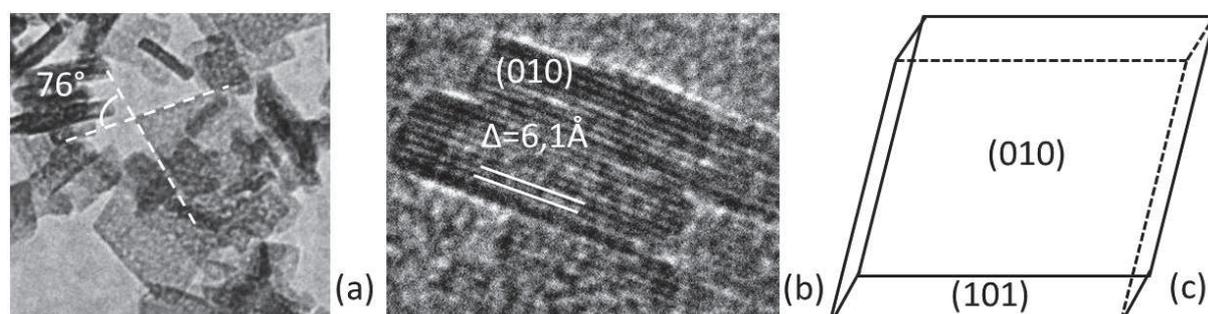


Figure 25 : Clichés MET de boehmite plaquettaire montrant un angle entre faces latérales caractéristique (a) ainsi que des espaces inter réticulaires correspondant aux plans (010) (b) et schéma d'une particule de boehmite montrant les plans cristallographiques émergents (c)

### 2.2.2 Charge de surface et stabilité

Comme pour la goethite, le PCN des particules de boehmite a été obtenu par titrage potentiométrique (Figure 26). Avec un PCN à 8,4 la boehmite est moins basique que la goethite. Néanmoins, les tests de sédimentation suggèrent que le titrage sous-estime légèrement la basicité de la surface des particules de boehmite. En effet, on remarque après une heure de vieillissement des suspensions qui se redispersent de part et d'autre de pH 9,2 et 10,2. Nous attendons donc que les particules de boehmite ne soient globalement pas chargées à ces pH.

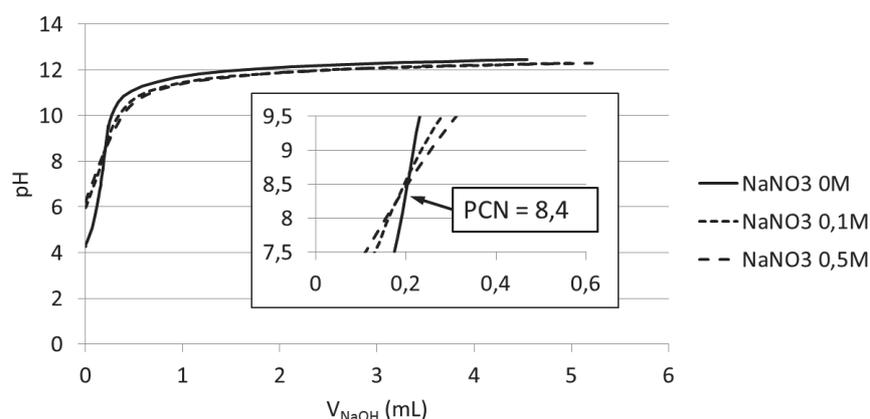


Figure 26 : Représentation graphique du titrage potentiométrique d'une suspension de boehmite (0,145 M en aluminium) La concentration en particules a été ajustée pour obtenir 1 m<sup>2</sup> de surface par batch. Nous avons fait buller de l'argon pendant une nuit dans chaque solution de soude dans le but d'éliminer les carbonates dissous.



pH	6,2	7,7	8,2	9,2	10,2	11,1
Taille (nm)	64 (95%) 190 (5%)	350 (99%) 1700 (1%)	1500	-	-	240 (74%) 1100 (16%)

Figure 27 : Photographie montrant des suspensions de boehmite plaquettaire dont les pH ont été respectivement ajustés à 6,2 ; 7,7 ; 8,2 ; 9,2 ; 10,2 et 11,1 (de gauche à droite) (haut) et tableau récapitulatif des diamètres hydrodynamiques et des pourcentages en nombre d'agrégats (bas)

## 3 Particules à PCN acides

### 3.1 Brookite

Les oxydes de titane sont employés par de nombreuses industries : cosmétique, papeterie, bâtiment (vitres autonettoyantes) et énergie (cellules photovoltaïques). Le dioxyde de titane cristallise selon trois phases différentes qui sont le rutile, l'anatase et la brookite. Avec des PCN proche de pH = 6, ces

matériaux sont donc stables à des pH faiblement acide :  $\text{pH} \leq 4$ . Durant la thèse, nous avons choisi de mettre en œuvre la brookite déjà obtenue au laboratoire sous la forme de particules nanométriques facettées [POT 2001].

### 3.1.1 Synthèse, structure et morphologie

Le fort pouvoir polarisant des cations tétravalents leur permet de s'hydroxyler spontanément même à des pH proche de 0. On obtiendra pour le Ti(IV), des monomères de type  $[\text{Ti}(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_4]^{2+}$ . Les mécanismes de condensation conduisant à la formation des différents polymorphes sont encore assez mal connus. On notera néanmoins l'importance du milieu de synthèse, notamment la concentration et la nature du contre-ion utilisé. Dans notre cas, le rapport Cl/Ti apparaît primordial en vue de l'obtention de la phase brookite [POT 2001].

*Protocole de synthèse [KOE 2002]: On hydrolyse 0,06 mole de  $\text{TiCl}_4$  dans 400mL d'une solution d'HCl 3 M. La solution de  $\text{TiCl}_4$  0,15 M est placée à l'étuve à 95°C pendant 1 mois. Les particules synthétisées sont lavées par centrifugation et redispersées dans l'acide nitrique 3 M. Une deuxième centrifugation est ensuite opérée et les particules sont alors redispersées dans l'eau Milli Q. Le pH de la suspension est, à cette étape, d'environ 1,5. On sépare par décantation les particules de brookite des particules de rutile représentant environ 20 % du produit issu de la synthèse. Après 48 heures, le surnageant est séparé du culot contenant les particules de rutile, et est récupéré.*

La brookite cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace  $\text{Pcab}$ ) dont les paramètres de maille sont :  $a = 5,4558 \text{ \AA}$ ,  $b = 9,1819 \text{ \AA}$  et  $c = 5,1429 \text{ \AA}$ . Sa structure peut être décrite à partir de chaînes d'octaèdres en zigzag où les groupements  $\text{TiO}_6$  sont liés par les arêtes. Ces chaînes forment des plans dans les directions  $x$  et  $z$  en partageant des arêtes. La connexion entre ces plans se fait selon la direction  $y$  par la mise en commun de sommets. Dans la structure brookite, chaque octaèdre met en commun trois arêtes (Figure 28). La structure brookite des cristaux synthétisés a été confirmée par DRX (Figure 29) Le diffractogramme est particulièrement reconnaissable par la présence de deux pics intenses à  $25,6^\circ$  et  $30,8^\circ$  (en  $2\theta$ ) correspondant aux plans (120), (111) et (121).

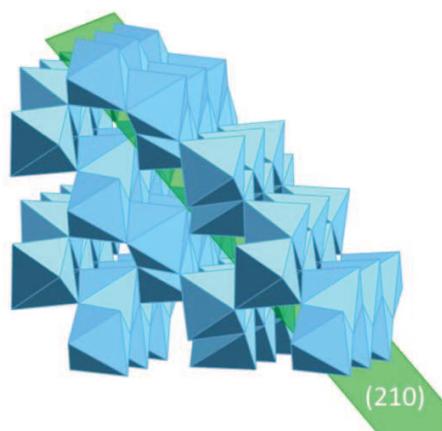


Figure 28 : Représentation polyédrique de la structure cristallographique de la brookite

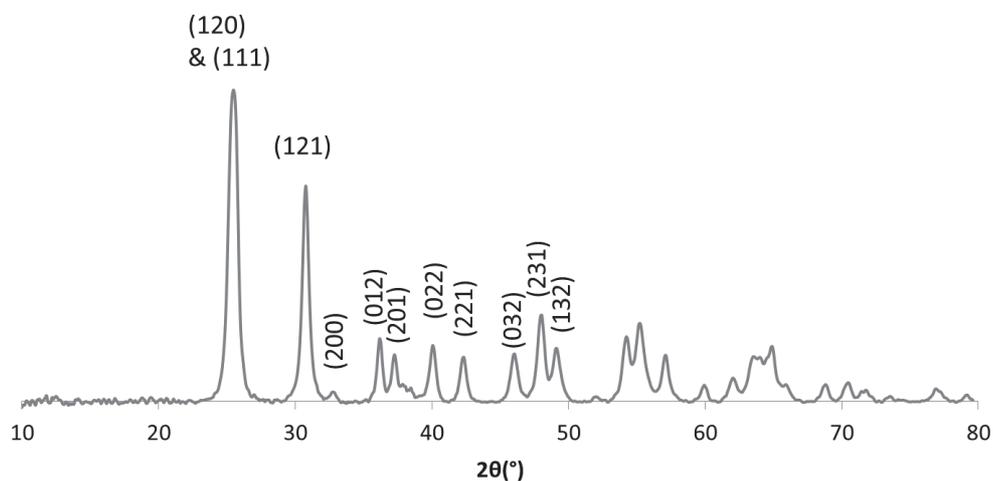


Figure 29 : Diffractogramme X d'une poudre de brookite

Les particules de brookite se présentent sous la forme d'agrégats nanométriques 23 nm x 29 nm x 43 nm (Figure 30). L'orientation cristalline des monocristaux de brookite est conservée au sein de l'agrégat bien facetté. En utilisant la MET-HR, nous en avons identifié les principales faces cristallographiques émergentes (Figure 31). Tout d'abord, nous avons mesuré les distances de 5,1 Å caractéristiques de l'espace inter réticulaire des familles de plans (100) en extrémité d'agrégat. A partir de cette identification, nous avons pu en déduire que les autres faces correspondent aux familles de plan (120) et (121).

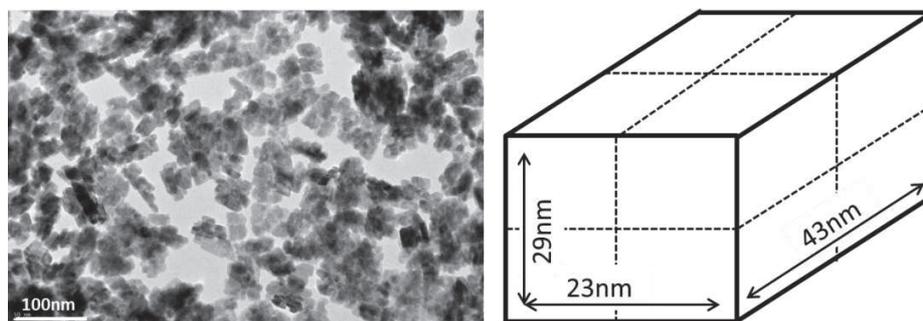


Figure 30 : Cliché MET d'agrégats de brookite et représentation schématique montrant les dimensions d'un agrégat

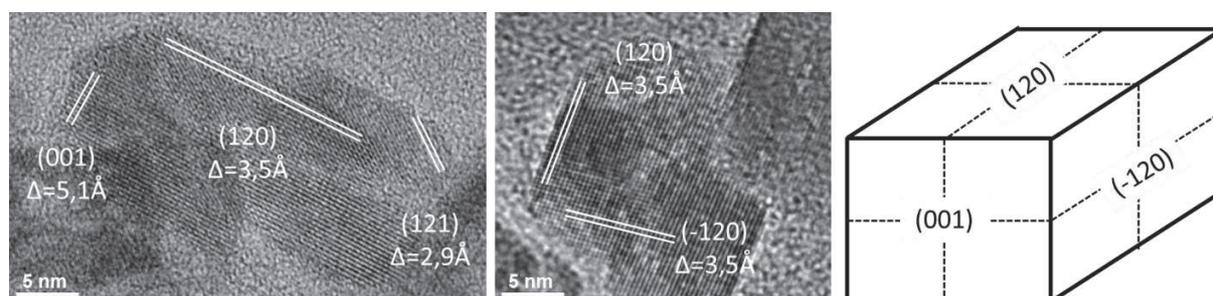


Figure 31 : Identification par MET-HR des plans cristallographiques émergents de la brookite et représentation schématique du positionnement de ces plans sur un agrégat de particules

### 3.1.2 Charge de surface et stabilité

Le PCN de la brookite a été évalué à 5,8 par titrage potentiométrique (Figure 32). La stabilité des particules de brookite a été testée à différents pH (Figure 33). A pH inférieur à 4,3, les agrégats de brookite sont stables. L'élévation du pH à 6,5 déstabilise totalement la suspension ce qui est en accord avec une valeur de PCN proche de 6,5. A pH 7,5, la suspension diffuse d'avantage qu'à pH 4,3 mais reste stable. Cela indique la présence d'agrégats de plus grande dimension. A pH supérieur à 8,3, les suspensions sont de nouveau stabilisées par les forces électrostatiques répulsives. Ces observations sont confirmées par des distributions de diamètres hydrodynamiques qui montrent la présence d'agrégats micrométriques (3900 nm) à pH 6,5. A pH 7,5, l'aspect nettement plus diffusant de la suspension est caractéristique de la présence de quelques agrégats de 300 nm environ. A des pH inférieurs à 4,3 et supérieurs à 8,5, les agrégats de brookite sont caractérisés par un diamètre hydrodynamique entre 40 nm et 50 nm. Ces diamètres sont proches des dimensions des agrégats de brookite obtenus par le traitement de reconstruction en MET 3D. Ils peuvent donc correspondre à des agrégats de brookite stables en suspension.

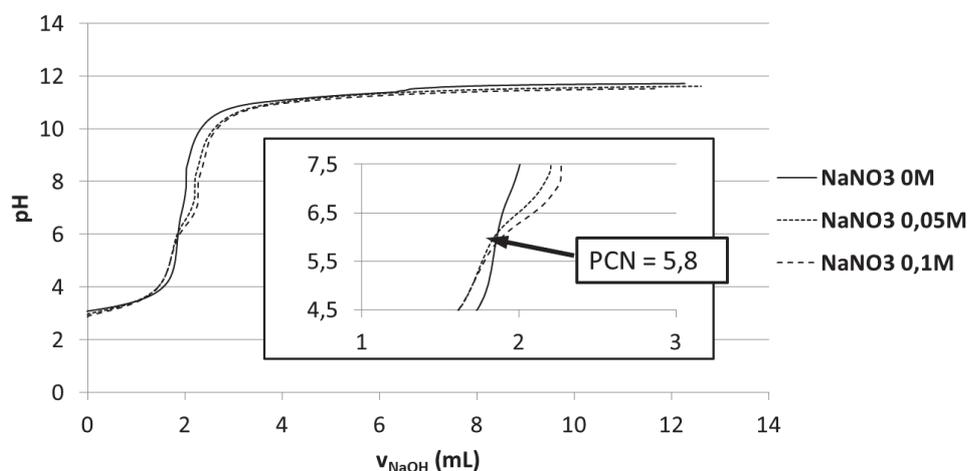


Figure 32 : Représentation graphique du titrage potentiométrique d'une suspension de brookite (0,145 M en titane) La concentration en particules a été ajustée pour obtenir 1 m<sup>2</sup> de surface par batch. Nous avons fait buller de l'argon pendant une nuit dans chaque solution de soude dans le but d'éliminer les carbonates dissous.

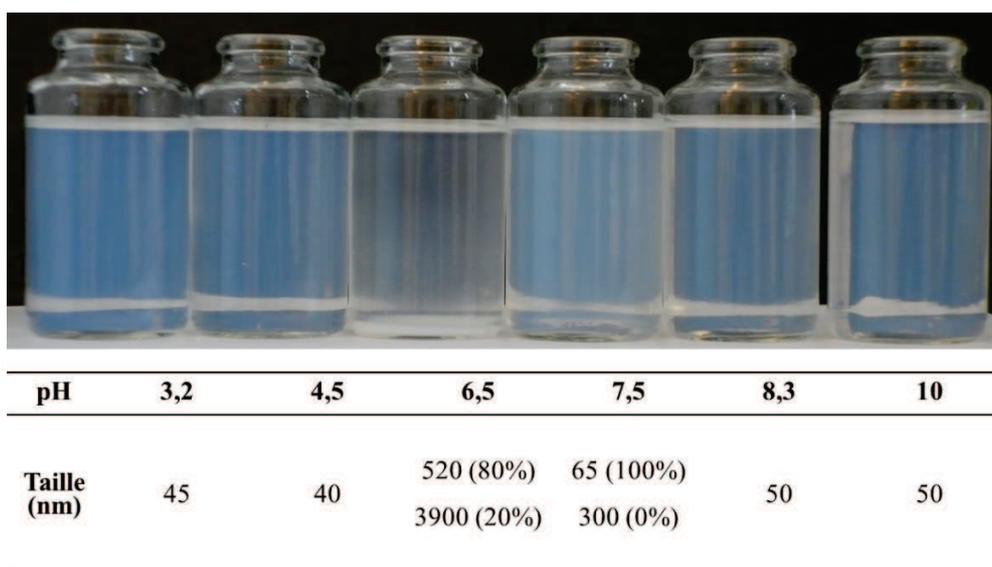


Figure 33 : Photographie de suspensions de brookite (272 mg.L<sup>-1</sup>) dont le pH a été respectivement ajusté à 3,1 ; 4,3 ; 6,5 ; 7,5 ; 8,3 et 10,2 (de gauche à droite) après une heure de vieillissement (haut) et tableau récapitulatif des diamètres hydrodynamiques et lorsque nécessaire des pourcentages en nombre d'agrégats (bas)

## 3.2 Silice

La silice est un matériau d'utilisation courante en tant que conteneur, isolant ou encore pour la production de vitrages. Cet usage est principalement dû au faible coût de la matière première et aux propriétés optiques du matériau. Pour les chimistes des matériaux, la silice est exploitée dans de nombreuses études sous la forme de particules sphériques de diamètre calibré.

Comme dans le cas du titane, le cation Si(IV) n'existe pas à l'état aquo. En outre, le petit diamètre de ce cation lui impose une coordinance 4. Les tétraèdres de silicium hydroxylé se lient entre eux par les sommets et sont susceptibles de former de nombreux polycations notamment en milieu basique pH 11-12. A des pH plus acides, la forme non chargée Si(OH)<sub>4</sub> prédomine. Dans cette gamme de pH, les cations s'organisent sous la forme de gels hydratés. A pH < 2, la présence d'espèces [Si(OH)<sub>3</sub>(OH<sub>2</sub>)]<sup>+</sup> catalyse la réaction de condensation en protonant préférentiellement les groupements silanol en bout de chaîne polymère. A pH > 3, la réaction de condensation est accélérée par catalyse basique. On obtient alors des particules denses dont la formation est due à une attaque nucléophile des Si(IV) de milieu de chaîne par les complexes [SiO(OH)<sub>3</sub>]<sup>-</sup>. Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé un protocole de synthèse de type Stöber (*voir ci-dessous*) [STO 1968]. En utilisant le principe de condensation par catalyse basique, les particules de silice Stöber sont monodisperses avec un diamètre contrôlé.

*Protocole : Pour la préparation de silice de type Stöber, on introduit 5 mL d'une solution de TEOS dilué au 1/5 dans l'éthanol absolu dans un mélange contenant 46 mL d'éthanol absolu, et 10 mL d'un mélange eau – ammoniacale (Tableau 1). Le volume final de la solution de synthèse est donc de 61 mL pour une concentration finale en silicium de 0,07 mol.L<sup>-1</sup>. Pendant l'introduction de la solution de TEOS et les étapes de croissance des particules, la solution est placée sous agitation à 300 tr/min (600 tr/min dans le cas des particules de 7,5 nm).*

*Tableau 1 : Diamètre moyen des billes de silice obtenues en fonction du pourcentage volumique d'ammoniacale 28% introduit dans l'eau*

<b>%<sub>volumique</sub> d'ammoniacale 28% dans l'eau (%)</b>	<b>1,8</b>	<b>3,6</b>	<b>4,0</b>	<b>4,6</b>	<b>6,7</b>
<b>diamètre (nm)</b>	7,5	30	42	53	96

Pour compléter cette gamme de particules sans perdre en sphéricité, nous avons également utilisé des particules commerciales Ludox hs-40 distribuées par Aldrich de 18 nm de diamètre (Figure 34).

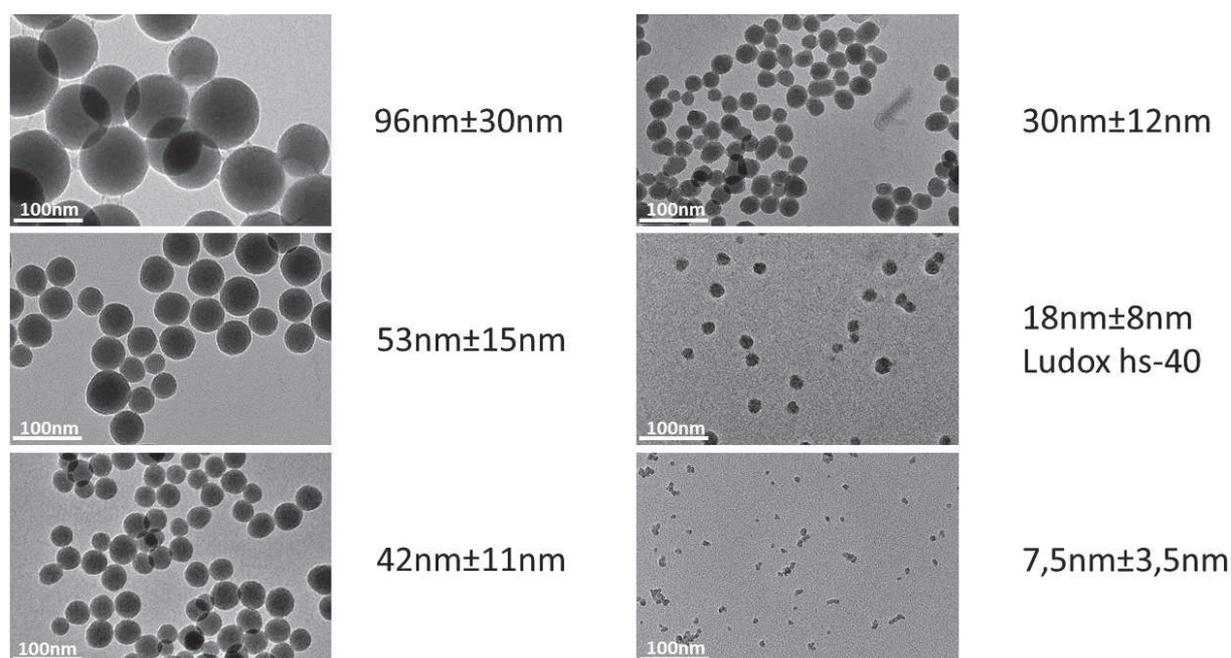


Figure 34 : Clichés de MET des particules de silice synthétisées par voie Stöber ainsi que des particules de silice commerciales Ludox hs-40

Dans un deuxième temps, nous avons synthétisé une silice particulaire de 3,6 nm de diamètre (Figure 35). Ces particules ont une dimension trop petite pour être obtenues par le procédé Stöber que nous avons employé précédemment. Nous avons donc choisi de synthétiser de l'acide silicique connu pour former des particules de l'ordre du nanomètre. Le précurseur utilisé est un silicate de sodium dont le métal alcalin est échangé avec un proton à l'aide d'une résine échangeuse de cations. Le pH proche de 2 obtenu en sortie de colonne ne permet pas la catalyse des réactions de condensation. La suspension récupérée peut donc être diluée et hétéroagregée sans augmentation notable du diamètre des particules.

*Protocole [KAM 2010]: Une colonne d'un diamètre de 70 mm de diamètre contenant une résine sulfonée en surface est utilisée pour échanger les cations  $\text{Na}^+$  par des protons. Après avoir chargé la résine par de l'acide chlorhydrique 3 M et lavée par de l'eau distillée jusqu'à un pH proche de 6, nous introduisons 800 mL d'une solution molaire de silicate de sodium. La solution est récupérée en sortie de colonne par batch de 50 mL. Les batchs dont le pH est inférieur à 3 sont récupérés et mélangés pour former la solution mère d'acide silicique. La concentration de la solution mère est de 0,91 moles. $\text{L}^{-1}$ . La solution est immédiatement diluée au dixième pour pouvoir la conserver durant une journée à 4°C.*

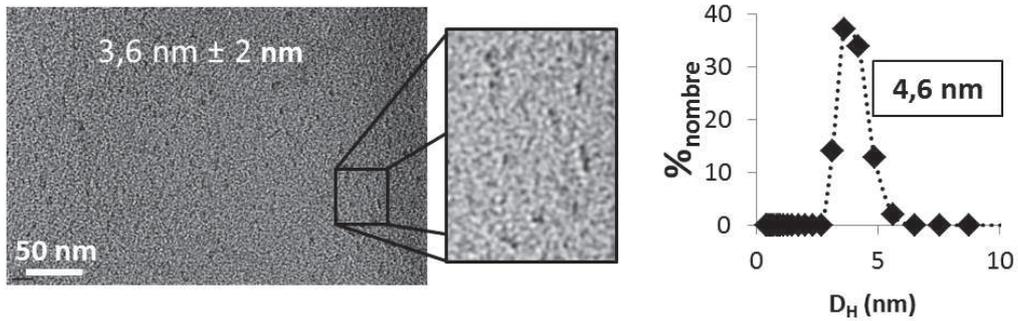


Figure 35 : Cliché MET des particules de silice présentes dans l'acide silicique (gauche) et diamètre hydrodynamique ( $D_H$ ) obtenu par DQEL (droite)

En raison de la grande quantité de matière nécessaire à la réalisation d'un titrage potentiométrique, le PCN des particules de silice a été confirmé par zétamétrie à partir de mesures sur la suspension à différents pH (Figure 36). Les mesures faites pour des billes de silice de 7,5 nm donnent un PCN compris entre pH 2 et 3.

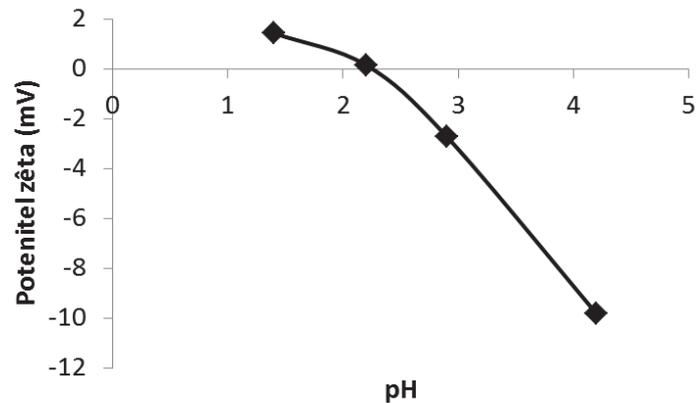


Figure 36 : Evolution du potentiel zéta en fonction du pH pour des particules de silice de 7,5nm

## 4 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons reporté la synthèse et la caractérisation des particules qui constitueront les systèmes mixtes. Cette étape est primordiale en vue de la caractérisation des mécanismes de formation d'hétéroagrégats d'oxydes métalliques en milieu aqueux. Dans un premier temps, nous avons confirmé les structures et identifié les faces cristallographiques émergentes de nos matériaux. Dans un deuxième temps, nous avons identifié les valeurs des PCN de chaque famille de particule. Ces valeurs seront utilisées dans le chapitre suivant pour définir les protocoles de mise en contact notamment en termes de choix de la valeur du pH de déstabilisation et de concentration en particules. Dans un troisième temps, nous avons mesuré précisément la taille des particules compte tenu de leur morphologie. Cette information est nécessaire pour définir les ratios de concentration liés au taux de recouvrement des particules de boehmite et de goethite par les particules adsorbées (silice et brookite).

Tableau 2 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des particules décrites dans le chapitre II

Particules	PCN	Morphologie	Coefficient d'anisotropie	Dimensions (nm*nm*nm)
<b>Goethite</b> (FeO(OH))	9,7	bâtonnet	20	320*33*16
<b>Boehmite plaquettaire</b> (Bp) (AlO(OH))	8,4	plaquette	4,5	19*19*4,2
<b>Boehmite Isotrope</b> (Bi) (AlO(OH))	8,4	particule	1,7	10*10*6
<b>Pural SB3</b> (SB3) (AlO(OH))	8,4	plaquette	2,8	7*7*2,5
<b>Brookite</b> (TiO <sub>2</sub> )	5,8	Agrégat orienté de particules	1,9	23*29*43
<b>Silice</b> (SiO <sub>2</sub> )	2,2	Sphère, pseudo-sphère	1	De 3,6 à 96 nm de diamètre

## Références bibliographiques :

- [CHI 2011]** Chiche, D., C. Chanéac, R. Revel, and J.-P. Jolivet, 'Use of Polyols as Particle Size and Shape Controllers: Application to Boehmite Synthesis from Sol-gel Routes', *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13 (2011), 6241-6248.
- [FIS 2007]** Fischer, L., G. W. Brümmer, and N. J. Barrow, 'Observations and Modelling of the Reactions of 10 Metals with Goethite: Adsorption and Diffusion Processes', *European Journal of Soil Science*, 58 (2007), 1304-1315.
- [JOL 1994]** Jolivet, J.-P., *De La Solution à L'oxyde*, 1st edn (Paris: InterEditions / CNRS Editions, 1994).
- [JOL 2004]** Jolivet, J.-P., C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, and others, 'Size Tailoring of Oxide Nanoparticles by Precipitation in Aqueous Medium. A Semi-quantitative Modelling', *J. Mater. Chem.*, 14 (2004), 3281-3288.
- [KAM 2010]** Kamp, H., 'Couches Fonctionnelles Inorganiques Par Voie Sol-gel Aqueuse' (Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), 2010).
- [KOE 2002]** Koelsch, M., S. Cassaignon, J. F. Guillemoles, and J.-P. Jolivet, 'Comparison of Optical and Electrochemical Properties of Anatase and Brookite TiO<sub>2</sub> Synthesized by the Sol-gel Method', *Thin Solid Films*, 403-404 (2002), 312-319.
- [LEM 2002]** Lemaire, B. J., P. Davidson, J. Ferré, J. P. Jamet, P. Panine, I. Dozov, and others, 'Outstanding Magnetic Properties of Nematic Suspensions of Goethite (alpha-FeOOH) Nanorods', *Physical Review Letters*, 88 (2002), 125507/1-4.
- [MAZ 1997]** Mazellier, P., J. Jirkovsky, B. Pascal, and F. A. Cedex, 'Degradation of Diuron Photoinduced by Iron ( III ) in Aqueous Solution', *Pestic. Sci.*, 49 (1997), 259-267.
- [POL 2010]** van den Pol, E., A. Lupascu, P. Davidson, and G. J. Vroege, 'The Isotropic-nematic Interface of Colloidal Goethite in an External Magnetic Field', *The Journal of Chemical Physics*, 133 (2010), 164504/1-7.
- [POT 2001]** Pottier, A., C. Chanéac, E. Tronc, L. Mazerolles, and J.-P. Jolivet, 'Synthesis of Brookite TiO<sub>2</sub> Nanoparticles by Thermolysis of TiCl<sub>4</sub> in Strongly Acidic Aqueous Media', *Journal of Materials Chemistry*, 11 (2001), 1116-1121.
- [SCH 1983]** Schwertmann, U., and E. Murad, 'Effect of pH on the Formation of Goethite and Hematite from Ferrihydrite', *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983), 277-284.
- [STO 1968]** Stöber, W., A. Fink, and E. Bohn, 'Controlled Growth of Monodisperse Silica Spheres in the Micron Size Range', *Journal of Colloid and Interface Science*, 26 (1968), 62-69.
- [WEN 2005]** Wensink, H., and G. Vroege, 'Nematic Order of Model Goethite Nanorods in a Magnetic Field', *Physical Review E*, 72 (2005), 1-9.

---

---

# **Chapitre III : Méthodologie et validation du concept d'hétéroagrégation**

---

---

---

<b>Chapitre III : Méthodologie et validation du concept d'hétéroagrégation</b>	<b>75</b>
<b>1 Introduction :</b>	<b>77</b>
<b>2 Méthodologie</b>	<b>78</b>
2.1 Protocoles de mise en contact	78
2.1.1 Les systèmes goethite – silice (GS)	78
2.1.2 Les systèmes goethite – brookite (GB)	79
2.1.3 Les systèmes boehmite – silice (BpS, BiS et SB3S)	80
2.2 Comportement en suspension	82
2.3 Etude texturale	83
<b>3 Validation : Système goethite-silice</b>	<b>84</b>
3.1 L'hétéroagrégation de GS53 à pH 4	84
3.2 L'hétéroagrégation de GS53 à pH 8	89
3.3 Discussion sur l'hétéroagrégation de GS53	92
<b>4 Propriétés texturales des hétéroagrégats</b>	<b>93</b>
4.1 Porosité spécifique à l'hétéroagrégat	93
4.2 Contrôle de la porosité : effet de taille	99
<b>5 Conclusion :</b>	<b>102</b>

# 1 Introduction :

*L'objectif de ce chapitre est de décrire la méthodologie suivie pour hétéroagréger des nanoparticules de différentes natures par les forces électrostatiques inter-particulaires et de donner les preuves de sa réalisation.*

*Le chapitre s'organise en deux parties. Tout d'abord, nous décrivons la méthodologie utilisée pour provoquer l'hétéroagrégation des suspensions colloïdales. Nous débuterons par la description des protocoles de mise en contact pour tous les systèmes étudiés. Ensuite nous décrivons le choix des techniques utilisées pour l'identification du comportement des particules en suspension et pour l'étude des propriétés texturales des systèmes hétéroagrégés.*

*La seconde partie sera focalisée sur le système goethite ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) – silice ( $\text{SiO}_2$ ) choisi pour valider le concept d'hétéroagrégation. La silice amorphe utilisée est chargée négativement sur une large gamme de pH. Ces particules sphériques présentent une répartition isotrope des charges en surface. Elles peuvent ainsi être considérées comme des sphères dures chargées négativement. Les particules de goethite sont formées de particules de plus grandes dimensions exposant des charges positives en surface. Compte tenu des concentrations en matériaux choisies, un large excès de surface de goethite est accessible pour l'adhésion des billes de silice. Ce système goethite – silice sera propice à l'étude du phénomène d'hétéroagrégation et de l'évolution des hétéroagrégats en suspension. Dans un deuxième temps, nous étudierons les propriétés des hétéroagrégats séchés et plus spécifiquement leur texture et leur porosité.*

## 2 Méthodologie

### 2.1 Protocoles de mise en contact

Le protocole que nous avons privilégié consiste à mettre en contact des particules exposant des charges de surface de même signe pour former des hétérosuspensions stables avant de provoquer la déstabilisation. Cependant, dans certains cas les caractéristiques chimiques, morphologiques et structurales des particules ne permettent pas cette stabilisation par répulsion électrostatique. Nous avons donc mis en œuvre un deuxième protocole qui consiste à mélanger les suspensions de particules préalablement ajustées au pH de l'hétéroagrégation. Pour chacun des trois systèmes mixtes exploités durant cette thèse, nous présenterons le protocole de mise en contact approprié.

#### 2.1.1 Les systèmes goethite – silice (GS)

La gamme de pH où la goethite et la silice sont soumises à des forces électrostatiques attractives s'étend sur la majeure partie de la gamme usuelle de pH : entre 2,2 et 9,7. Stabiliser les suspensions en dehors de cette gamme de pH conduirait à une dissolution partielle des particules ou à l'annulation de leur charge de surface. Pour éviter toute modification des surfaces, nous avons choisi de mettre les particules en contact au pH de déstabilisation. Pour des concentrations en particules de  $800\text{mg.L}^{-1}$  de goethite, ce mode de mise en contact entraîne une répartition inhomogène des particules de silice sur la goethite. Dans le cas de la mise en contact à pH 4 de particules de goethite avec des billes de Ludox hs-40, certains bâtonnets seront très recouverts de silice et d'autres en sont dépourvus (Figure 37). Une répartition homogène de la silice n'a été obtenue que pour une hétéroagrégation en régime très dilué ( $100\text{ mg.L}^{-1}$  de goethite).

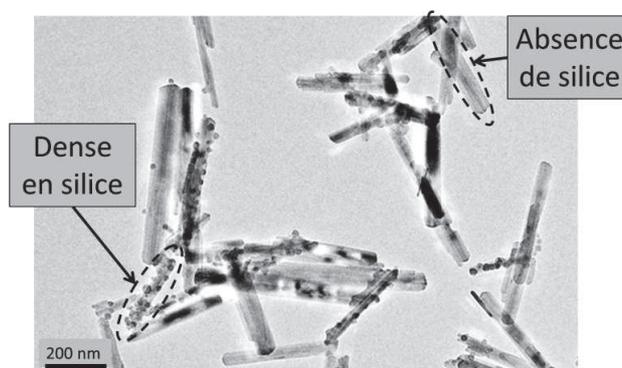


Figure 37 : Cliché MET d'un système goethite-silice (Ludox hs-40) (à 5% de recouvrement) hétéroagrégé en milieu concentré ( $800\text{mg.L}^{-1}$  de goethite) montrant une répartition non-homogène des billes de silice

*Protocole : Les mélanges sont préparés par introduction d'une suspension concentrée de silice à pH 4 dans une suspension diluée de goethite préalablement ajustée à pH 4 (Figure 38) et de telle sorte que la concentration finale en goethite soit de  $100 \text{ mg.L}^{-1}$ . Le mélange est effectué sous agitation à 300 tr/min. Les concentrations en silice sont ajustées pour correspondre à des taux de recouvrement  $R = 2 \%$  et  $5 \%$  de la surface de goethite. Nous avons utilisé de faibles taux de recouvrement pour pouvoir facilement sonder des sites d'adhésion préférentiels sur les particules de goethite. Ces taux de recouvrement théoriques ont été évalués en considérant qu'une bille de silice n'est en contact qu'avec une seule particule de goethite. Dans une deuxième série d'expériences, le pH de l'hétérosuspension a été ajusté à 8 par addition de soude  $0,005 \text{ M}$  immédiatement après mélange. Cette technique permet de prévenir l'homoagrégation partielle des particules de goethite avant mise en contact à pH 8. L'hétérosuspension est généralement vieillie durant 7 jours sans agitation. La force ionique après ajustement du pH est de l'ordre de  $0,1 \text{ mM}$  en nitrate de sodium.*

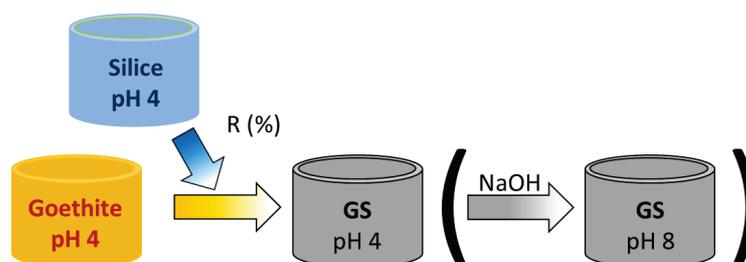


Figure 38 : Schéma du protocole de mise en contact du système GS

### 2.1.2 Les systèmes goethite – brookite (GB)

Contrairement aux billes de silice amorphe, les particules de brookite sont cristallines et facettées. Ce système est donc particulièrement adapté à une étude du rôle des faces cristallographiques émergentes des particules d'oxydes dans l'adhésion. La gamme de pH propice à l'hétéroagrégation des systèmes goethite – brookite est comprise entre 5,8 et 9,7. Il est donc possible de former une hétérosuspension stable et homogène à un pH faiblement acide (environ pH 4). A ce pH, les forces électrostatiques entre goethite et brookite alors chargées positivement sont répulsives. Dans un deuxième temps, le pH est ajusté entre les PCN pour déstabiliser l'hétérosuspension (Figure 39).

*Protocole : Les mélanges sont préparés par introduction d'une suspension concentrée de brookite dans une suspension diluée de goethite de telle sorte que la concentration finale en goethite soit de  $800 \text{ mg.L}^{-1}$ . La concentration en brookite est variable: 34, 68, 272, 548 et  $1005 \text{ mg.L}^{-1}$ . Ces concentrations en brookite correspondent respectivement à  $R = 0,9 \%$ ,  $1,7 \%$ ,  $7,0 \%$ ,  $13,9 \%$  et  $25,6 \%$ . La large gamme de taux de recouvrement utilisés nous a permis de suivre la cinétique de croissance des hétéroagrégats*

goethite - brookite ( $R \leq 7,0 \%$ ) et de caractériser l'influence de forts taux de recouvrement sur la porosité ( $R \geq 13,9 \%$ ). Ces taux de recouvrement théoriques ont été calculés en considérant qu'une particule de brookite n'est en contact qu'avec un seul bâtonnet de goethite. Le pH après mélange est proche de 4. Ensuite, le pH des solutions est porté à 6,5 ou 8,2 par addition de soude 0,005 M sous agitation à 300 tr/min. L'hétérosuspension est généralement vieillie durant 7 jours. La force ionique après ajustement du pH est de l'ordre de 0,1mM en nitrate de sodium.

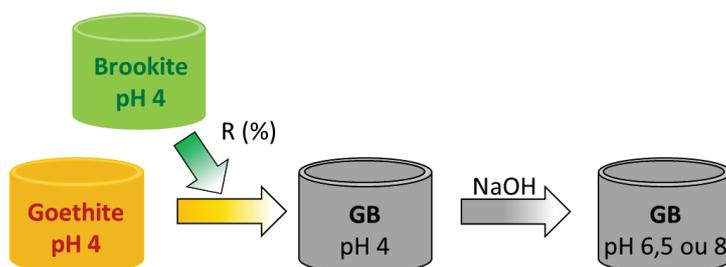


Figure 39 : Schéma du protocole de mise en contact du système GB

Au cours de la thèse, le système goethite – brookite a fait l'objet d'une étude approfondie. Nous avons modifié le pH de déstabilisation en ajustant le pH à 6,5 ou 8,2 et nous avons comparé les propriétés d'hétéroagrégats fortement chargés (pH 6,5) à celles d'hétéroagrégats faiblement chargés (pH 8,2). En parallèle, nous avons fait varier le taux de recouvrement des particules de goethite par la brookite. Ensuite, le suivi de plusieurs paramètres comme le temps de vieillissement ( $t_v$ ), l'agitation, la force ionique et le pH a été mis à profit pour la compréhension des mécanismes d'hétéroagrégation de ce système référence (cf. Chapitre IV).

### 2.1.3 Les systèmes boehmite – silice (BpS, BiS et SB3S)

Pour les systèmes boehmite – silice, nous avons choisi trois morphologies de particules de boehmite présentant des caractéristiques spécifiques. Les particules de boehmite plaquettaire (Bp) sont bien facettées et de grande dimension (19 nm x 4 nm). Ces particules sont donc facilement différenciables des billes de silice en milieu hétéroagrégé. La boehmite isotrope (Bi) offre une proportion intéressante de plans (101) et (-101) en surface. Ces faces chargées sont attendues comme ayant une forte affinité avec la silice de charge opposée. La morphologie anisotrope de la boehmite Pural SB3 (Sasol) se rapproche de celle de la boehmite plaquettaire. On attend de ce matériau une capacité à générer une porosité inter-particulaire spécifique lors de l'hétéroagrégation. En outre, la grande proportion d'atomes d'aluminium en surface (68% contre 29% pour la boehmite isotrope) en fait un bon candidat pour l'étude de l'interface par spectroscopie RMN et pour les tests catalytiques.

Les systèmes boehmite plaquettaire – silice (BpS) ont été hétéroagrégés en milieu concentré (1 g.L<sup>-1</sup> de boehmite). Pour conserver un nombre de collisions suffisamment faible pour assurer une répartition homogène des particules, nous avons hétéroagrégé les systèmes boehmite isotrope – silice (BiS) et Pural SB3 – silice (SB3S) en milieu très dilué (0,1 g.L<sup>-1</sup> de boehmite).

*Protocole d'hétéroagrégation :*

- boehmite plaquettaire – silice Ludox hs-40 (BpS) : Nous avons préparé des mélanges contenant 1 g.L<sup>-1</sup> de boehmite et une concentration variable en silice : 0,31, 0,46, 0,61, 0,92, 1,84 et 2,45 g.L<sup>-1</sup>. Ces concentrations en silice correspondent respectivement à des rapports de concentration particulaire boehmite/silice de 10 ; 6,7 ; 5 ; 4 ; 3,3 ; 1,7 et 1,25. Ce système n'est pas décrit en fonction des taux de recouvrement à cause des dimensions trop proches entre boehmite (largeur : 19 nm) et silice (diamètre : 18,2 nm). Les particules sont mélangées à pH 4 sous agitation à 300 tr/min (Figure 40).

- boehmite isotrope – silice 7,5 nm (BiS) : Nous avons préparé des mélanges contenant 100 mg.L<sup>-1</sup> de boehmite et une concentration variable en silice : 15, 31 et 62 mg.L<sup>-1</sup>. Ces concentrations correspondent à des taux de recouvrement théoriques de 8, 16 et 33 %. Ces taux de recouvrement théoriques ont été calculés en considérant qu'une particule de boehmite en contact avec 8 particules de silice est 100% recouverte. L'utilisation de taux de recouvrement élevés, nous a permis d'augmenter la proportion d'interface mixte dans ces systèmes. Le mélange des suspensions de silice et de boehmite est réalisé sous agitation à 300 tr/min au pH de déstabilisation pH 4 ou 6. L'hétérosuspension est alors vieillie durant 7 jours sans agitation avant récupération par centrifugation et séchage sous air (Figure 40).

- boehmite Pural SB3 – silice 3,6 nm (SB3S) : Nous avons préparé des mélanges contenant 100 mg.L<sup>-1</sup> de boehmite et une concentration variable en silice : 27, 54, 108 et 540 mg.L<sup>-1</sup>. Ces concentrations correspondent à des taux de recouvrement théoriques de 25, 50, 100 et 500 %. Ces taux de recouvrement théoriques ont été calculés en considérant qu'une particule de boehmite en contact avec 16 particules de silice est 100% recouverte. Avec de forts taux de recouvrement ( $R \geq 100$  %), nous avons souhaité caractériser finement le positionnement de la silice sur les particules de boehmite ainsi que les sites mixtes générés. Le mélange des suspensions de silice et de boehmite est réalisé sous agitation à 300 tr/min au pH de déstabilisation : pH 4. L'hétérosuspension est alors vieillie durant 7 jours sans agitation avant récupération par centrifugation et séchage sous air (Figure 40).

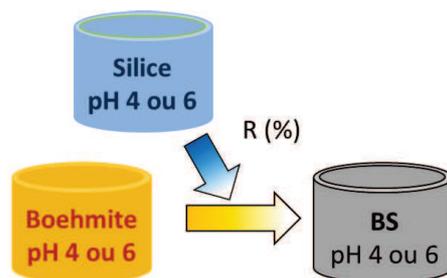


Figure 40 : Schéma du protocole de mise en contact des systèmes BS : BpS, BiS et SB3S

## 2.2 Comportement en suspension

Pour les besoins de la thèse, nous avons suivi le comportement des particules en suspension par diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL). Cette technique est basée sur la cinétique de déplacement des particules en suspension. Par modélisation des courbes de corrélation (cf. Annexe A.1), la distribution de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) des colloïdes en suspension peut être estimée. Dans un premier temps, nous avons exploité la DQEL pour vérifier la stabilité des particules avant mise en contact (GS, BpS, BiS et SB3S) ou avant élévation du pH de l'hétérosuspension (GB). Dans un deuxième temps, la DQEL a été utilisée pour suivre la cinétique de croissance des hétéroagrégats. Les mesures ont été réalisées à partir de suspension contenant  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de particules anisotropes (goethite ou boehmite). Les dilutions ont été réalisées à pH et forces ioniques équivalentes. Pour les hétéroagrégats de taille supérieure à quelques micromètres, nous avons utilisé la granulométrie-laser (cf. Annexe A.3). En effet, cette technique est généralement mise en œuvre sous agitation ce qui permet la mise en suspension des agrégats soumis à une sédimentation rapide. En outre, elle exploite la distribution d'angle de déviation d'un faisceau qui est dépendante de la taille des particules ou agrégats. Elle peut ainsi donner des informations sur la dimension fractale ( $D_f$ ) des hétéroagrégats. Les mesures de granulométrie-laser ont été effectuées pour des taux d'obscurcissement proche de 5 correspondant à une modélisation optimale des figures de diffraction. La concentration en échantillon a donc été ajustée en ce sens. Par ailleurs, la valeur du potentiel zêta moyen des agrégats et particules en suspension est obtenue par calcul à partir des mesures de mobilité électrophorétique (cf. Annexe A.2).

Les techniques décrites ci-avant ont l'avantage de fournir une vue générale du système ou du moins de l'échantillon prélevé pour la mesure. Toutefois, l'identification de la nature des espèces et de leur répartition spatiale nécessite des techniques d'imagerie comme la microscopie électronique en transmission (MET). Pour confirmer l'hétéroagrégation et donc l'adhésion entre les différents oxydes, nous devons éliminer les effets d'agrégation dus au séchage des hétérosuspensions. La cryo-MET (cf.

Annexe C) a été utilisée pour observer l'état quasi *in situ* des hétérosuspensions en milieu aqueux et confirmer la présence d'interfaces mixtes. Le principal défaut des techniques de microscopie en transmission est la projection en deux dimensions des particules traversées par le faisceau d'électron. Il est, par conséquent, impossible de discerner la conformation des hétéroagrégats formés. Néanmoins, les reconstructions par tomographie 3D électronique suppriment ces effets et permet d'étudier la conformation des particules dans l'hétéroagrégat grâce à cet outil. Enfin, nous avons utilisé la MET haute résolution (MET-HR) qui consiste à utiliser les interférences entre le faisceau d'électron et les nuages électroniques des atomes composants le cristal pour identifier les espaces inter-réticulaires des particules cristallines et déterminer les faces en contact entre goethite et brookite.

Selon les matériaux, plusieurs techniques peuvent compléter cette étude de l'interface. Dans le cas des systèmes BpS, BiS et SB3S, la résonance magnétique nucléaire (RMN) de l'aluminium et du silicium est adaptée pour décrire l'ordre local dans l'environnement des éléments et plus particulièrement la formation de liaisons Si-O-Al. Cette technique est précise et offre la possibilité d'obtenir des informations spécifiques aux interfaces. Dans les cas des systèmes à base de goethite, les propriétés magnétiques du fer ne permettent pas l'utilisation de la RMN. Par contre, la spectroscopie Mössbauer sera utilisée pour identifier des variations dans l'environnement des cations métalliques Fe(III) à l'interface. L'ensemble de ces techniques est détaillé en annexe.

## 2.3 Etude texturale

La porosité des hétéroagrégats ainsi que leur nature ont été étudiées par la mesure de la surface spécifique ainsi que des volumes, diamètres et morphologies des pores des matériaux hétéroagrégés. Nous avons utilisé deux techniques complémentaires : la physisorption de diazote (cf. Annexe E) et l'intrusion de mercure (cf. Annexe D). La physisorption de diazote est sensible aux micropores (< 2nm), aux mésopores (entre 2nm et 50nm) et aux petits macropores (entre 50nm et 90nm). Le traitement BET des isothermes d'adsorption de N<sub>2</sub> permet d'obtenir la surface spécifique des poudres d'hétéroagrégats [BRU 1938]. Une analyse BJH des isothermes de désorption nous permettra d'obtenir les volumes et diamètres des mésopores et petits macropores [BAR 1951]. L'allure même des isothermes est liée à la morphologie des pores [BOB 2010] [KLO 2006] [ROU 1999] (cf. Annexe E). Pour compléter la physisorption de diazote, l'intrusion de mercure permet d'accéder au méso et macropores (de 3,6nm à quelques millimètres). Cette technique est différente et consiste en l'introduction sous pression d'un liquide non mouillant des oxydes. La pression croissante exercée sur le mercure engendre l'intrusion dans des pores de plus en plus petits. Cette technique est destructive et agressive pour les échantillons mais pas sujette à

des phénomènes de respiration capillaire contrairement à la physisorption de diazote. La comparaison des résultats des deux techniques s'avère donc en tout point nécessaire.

### 3 Validation : Système goethite-silice

*Dans cette partie du chapitre, les échantillons goethite - silice hétéroagrégés sont composés de bâtonnets de goethite et de billes de silice de 53 nm de diamètre. Le diamètre des billes utilisées a été ajouté en suffixe de l'abréviation GS caractéristiques des systèmes goethite – silice. Nous ferons référence à ces échantillons par le diminutif : GS53.*

Dans ce sous-chapitre, nous présentons les résultats de l'hétéroagrégation de bâtonnets de goethite avec des billes de silice comme preuve de concept. La silice présente deux intérêts majeurs. Tout d'abord, il s'agit d'un matériau amorphe non facetté. Ensuite, le diamètre des billes est modifiable. Ces deux atouts en font une famille de particule idéale pour valider notre méthodologie d'étude du phénomène d'hétéroagrégation en termes d'adhésion, de croissance et de génération de porosité.

#### 3.1 L'hétéroagrégation de GS53 à pH 4

En vue de pouvoir attester des particularités des suspensions mixtes, il est nécessaire de connaître parfaitement le comportement individuel des particules constitutives en suspension. Nous avons donc suivi par DQEL, l'évolution cinétique du diamètre des particules et agrégats de silice et de goethite séparément, à pH 4. Le diamètre hydrodynamique de la silice mesuré est de 47 nm dans la suspension mère (pH 9) (Figure 42). Il est proche du diamètre de 53 nm mesuré à partir des clichés MET. Toutefois, l'élargissement du pic au-delà de 100 nm est significatif de la présence d'agrégats de deux ou trois particules largement minoritaires. Après ajustement du pH à 4, nous remarquons une agrégation rapide mais limitée des billes de silice avec la formation d'agrégats de diamètre hydrodynamique moyen de 75 nm environ, dès 30 minutes de vieillissement. Cette nouvelle population d'agrégats reste stable jusqu'à 48 heures et pourrait correspondre à des dimères ou trimères de particules de silice dont le diamètre hydrodynamique (75 nm) correspondrait à la moyenne des dimensions de l'agrégat (Figure 41).

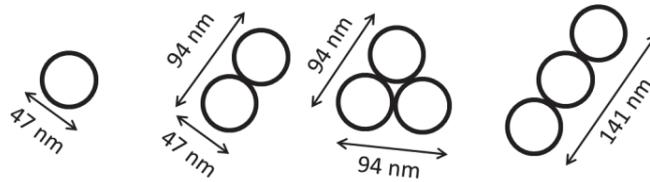


Figure 41 : Schéma des conformations possibles des agrégats de silices formés

La goethite arbore un comportement différent (Figure 43). A pH 4, le rayon hydrodynamique des colloïdes dans la suspension mère est de 160 nm après 15 jours de vieillissement. Ce diamètre est le même que celui observé dans le chapitre II pour des suspensions stables de goethite à pH proche de 6. Les particules de goethite sont donc particulièrement stables à pH 4.

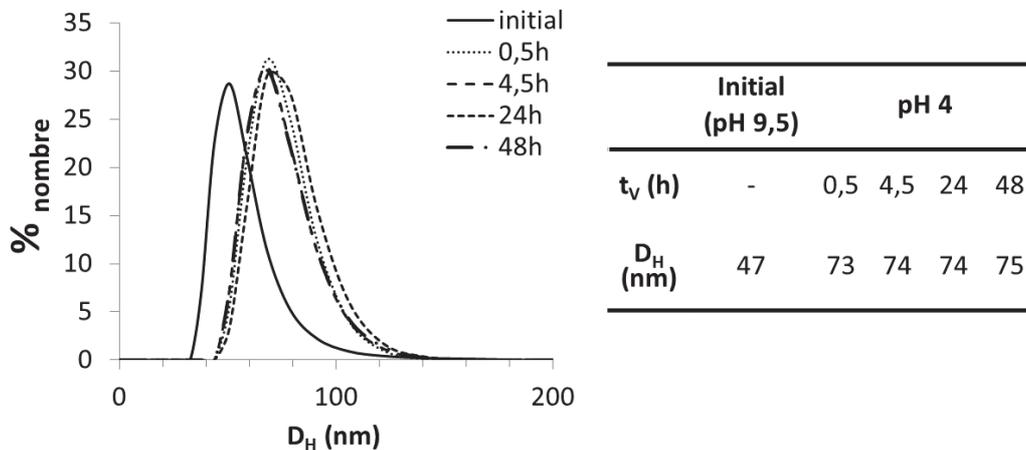


Figure 42 : Résultats obtenus par DQEL montrant la stabilité à pH 4 d'une suspension de silice de 53nm de diamètre à  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$  en fonction du temps de vieillissement ( $t_v$ ) des suspensions

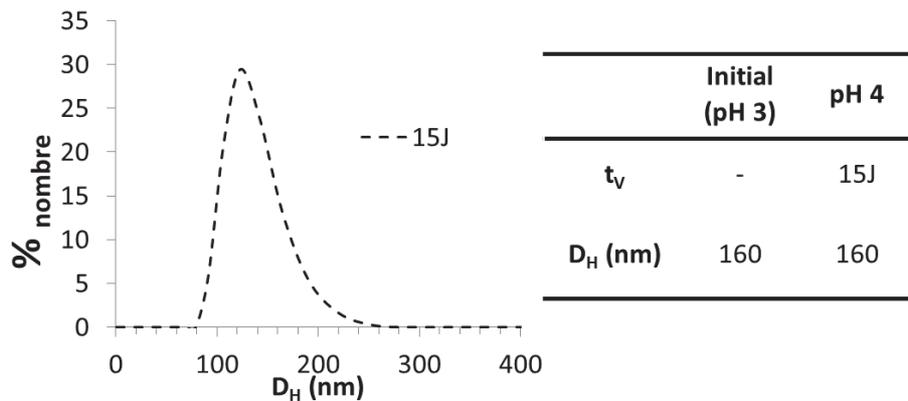
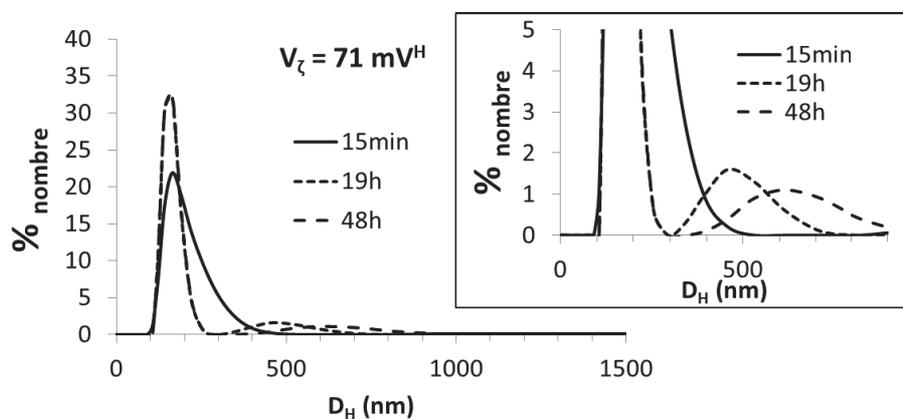


Figure 43 : Résultats obtenus par DQEL montrant la stabilité à pH 4 d'une suspension de goethite à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  en fonction du temps de vieillissement ( $t_v$ ) des suspensions

Les particules de goéthite et de silice ont été mises en contact à pH 4 sous agitation (cf. 2.1.1) immédiatement après ajustement de la suspension de silice à ce pH. Le système mixte comportant des particules de silice de 53nm de diamètre, sera nommé « GS53 ». En outre, pour l'étude du comportement de l'hétérosuspension nous nous sommes placés à un taux de recouvrement théorique  $R = 2\%$ . Pour avoir une idée plus précise de l'état d'agrégation de GS53 à pH 4, nous avons effectué un suivi cinétique par DQEL de la distribution de taille des colloïdes dans le système (Figure 44). Après 15 minutes de vieillissement, nous remarquons la présence d'un pic de diamètre hydrodynamique proche de 160 nm caractéristique de la dimension des particules de goéthite. Ce pic est évasé jusqu'à 500 nm contre environ 250 nm dans le cas de la goéthite isolée (Figure 43). Le système GS53 contient donc aussi une population d'agrégats dont le diamètre hydrodynamique est supérieur à celui des particules de goéthite dès 15 minutes de vieillissement. Après 19 heures et 48 heures de vieillissement à pH 4, le pic caractéristique de la goéthite isolée est toujours présent. Les populations d'agrégats provoquant l'élargissement de ce pic ne sont plus détectées et sont remplacées par des populations de 490 nm (19 heures) et de 630 nm (48 heures). Il y a donc croissance des agrégats détectés par DQEL durant le vieillissement à pH 4. La valeur moyenne de potentiel zêta des colloïdes de GS53 est de 71 mV. Cette valeur est particulièrement élevée et serait à l'origine de la stabilisation électrostatique des agrégats de dimension finie.



Temps de vieillissement	Diamètre hydrodynamique (nm)		Pourcentage de représentation en nombre (%)	
	I	II	I	II
15min	163	-	100	-
19h	160	486	81	19
48h	160	631	83	18

Figure 44 : Représentation graphique (haut) et résultats numériques (bas) du suivi cinétique de la croissance d'hétéroagrégats GS53 ( $R=2\%$ ) vieilli à pH 4, le potentiel zêta calculé selon le modèle de Hückel est indiqué au-dessus du graphique

Quel que soit le temps de vieillissement, la DQEL ne détecte pas la présence de silice isolée en suspension. Cela peut être dû à deux phénomènes. En premier lieu, l'intensité de la lumière diffusée par les particules de goéthite peut masquer le signal de particules de silice en suspension. En deuxième lieu, la silice pourrait être totalement hétéroagrégée sur les particules de goéthite. Pour statuer sur l'état d'agrégation des particules du système GS53 ( $R = 2\%$ ), nous avons observé en cryo-MET l'échantillon après 48 heures de vieillissement (Figure 45). Nous visualisons sur les clichés des bâtonnets de goéthite isolées et des agrégats de bâtonnets dont le diamètre hydrodynamique pourrait correspondre à la population de 630 nm détectée par DQEL.



Figure 45 : Clichés de cryo-MET montrant l'état de dispersion du système GS53 ( $R=2\%$ ) après 48h de vieillissement. Les échantillons ont été préparés à partir de suspension contenant  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de particules anisotropes (goéthite ou boémite). Les dilutions ont été réalisées à pH et forces ioniques équivalentes.

A plus fort grandissement (Figure 46), nous pouvons voir les billes de silice agrégées aux bâtonnets de goéthite. Dans certains cas, elles sont positionnées à l'interface entre plusieurs bâtonnets. L'observation en MET classique du système GS53 ( $R = 2\%$ ) vieilli 48 h (Figure 47), montre la présence de billes de silice hétéroagrégées de façon homogène sur les particules de goéthite. Les billes de silice se localisent en majeure partie à l'interface d'au moins deux bâtonnets de goéthite en maintenant un écartement entre bâtonnets. On remarque également que les billes sont rassemblées à l'intérieur de plus gros hétéroagrégats (Figure 47).

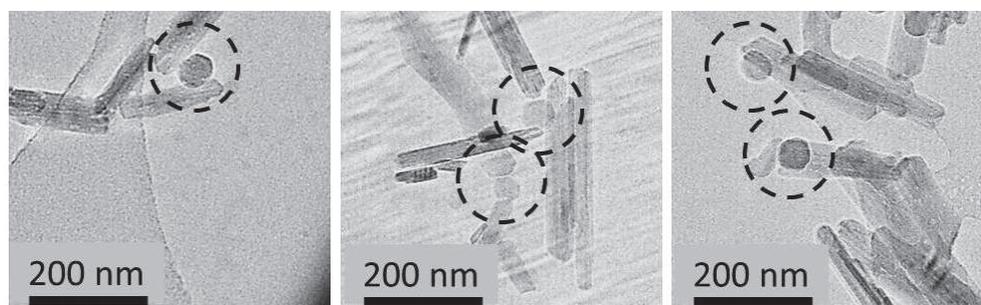


Figure 46 : Clichés de cryo-MET montrant les billes de silices adhérentes sur les particules de goéthite du système GS53 ( $R=2\%$ ) après 48h de vieillissement.

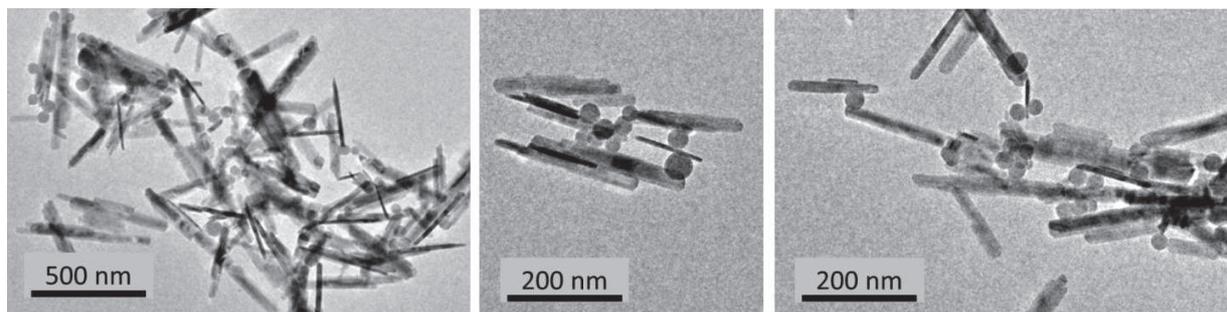


Figure 47 : Clichés MET du système GS53 ( $R = 2\%$ ) après 48h de vieillissement à pH 4

La silice semble donc être responsable de l'aggrégation des bâtonnets de goéthite et par conséquent de la croissance d'hétéroagrégats pourtant très chargés en surface ( $\psi_{\zeta} = 71$  mV). Le faible taux de recouvrement ( $R = 2\%$ ) de la goéthite entraîne donc le positionnement au centre de l'hétéroagrégat des billes de silice. La formation d'hétéroagrégats de seulement quelques bâtonnets de goéthite (Figure 45) après 48 heures de vieillissement pourrait donc être induite par l'inaccessibilité de points de fixation potentiels (bille de silice) sur les hétéroagrégats.

Pour statuer sur l'importance de la présence de la silice à la surface des bâtonnets de goéthite et de son accessibilité, nous avons comparé l'évolution des distributions DQEL après 48 heures de vieillissement à pH 4 de système goéthite - silice ( $R = 2\%$ ) en fonction de la taille des billes de silice (30 nm et 53 nm) (Figure 48). Nous retrouvons pour une taille de bille de 53 nm, la même distribution de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) que décrite précédemment (Figure 44), avec un pic caractéristique de la goéthite (160 nm) et une population d'hétéroagrégats (630 nm). Avec des billes de 30 nm de diamètre, nous n'observons que le pic caractéristique de la goéthite (160 nm). Le léger élargissement de ce pic au-delà de 200 nm pourrait caractériser un début d'agrégation mais n'est pas significatif. L'absence d'hétéroagrégats montre que la cinétique de croissance des plus gros hétéroagrégats goéthite - silice est dépendante de la taille des billes de silice utilisées. Toutefois, à pH 4, la population des agrégats de 600 nm de diamètre reste minoritaire quel que soit le diamètre des billes de silice, montrant que si l'hétéroagrégation est efficace, elle reste limitée à quelques particules uniquement.

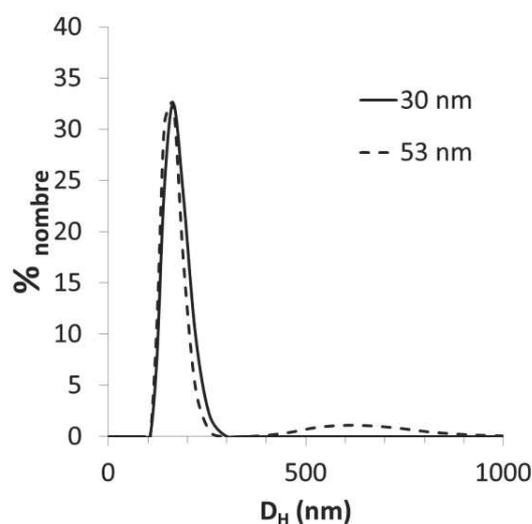


Figure 48 : Comparaison des distributions de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) après 48 heures de vieillissement à pH 4 de systèmes Goethite - Silice ( $R = 2\%$ ) en fonction du diamètre de bille utilisé

### 3.2 L'hétéroagrégation de GS53 à pH 8

Comme le montre les courbes de distribution de taille des objets en solution (Figure 49), l'agrégation des billes de silice est plus lente à pH 8 qu'à pH 4 (cf. 3.1) mais tend également à former en 48h une population d'agrégats de 80 nm environ. Au contraire, l'agrégation des particules de goethite est nettement plus rapide à pH 8 (Figure 50). Dès les 10 premières minutes de vieillissement, le pic caractéristique de la distribution de taille de la goethite est particulièrement évasé : jusqu'à 500nm. A partir de 1 heure de vieillissement, la DQEL permet de distinguer deux familles de colloïdes, la première certainement composée de particules isolées et de petits assemblages de particules (220 nm) et la deuxième composée d'assemblages quasi-micrométriques (800 nm). Au-delà de 18 heures de vieillissement, l'ensemble des particules de goethite sont fortement agrégées, toujours sous la forme de deux populations d'agrégats : une proche de 500 nm et une autre micrométrique. En raison de l'agrégation trop rapide des particules de goethite à pH 8, nous avons mis les particules en contact à pH 4 (Figure 38) dans des conditions où les suspensions mères sont bien dispersées. Après mélange, le pH de la suspension mixte a été ajusté à 8 sous agitation (300 tr/min).

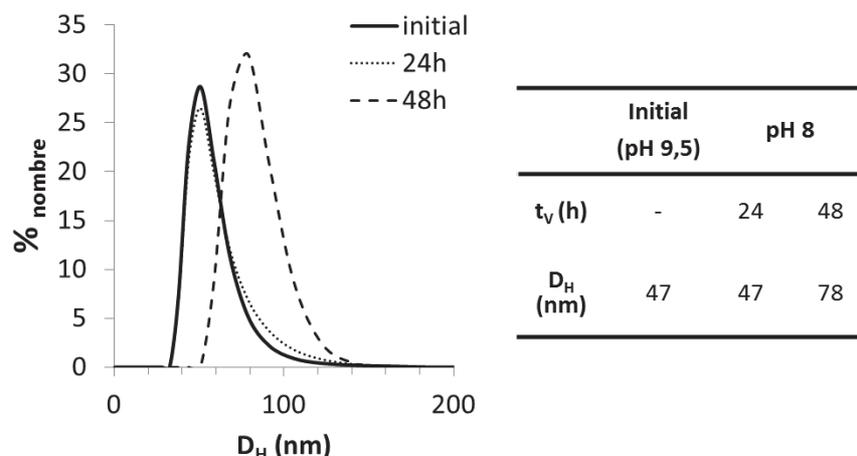


Figure 49 : Résultats obtenus par DQEL montrant la stabilité à pH 8 d'une suspension de silice de 53nm de diamètre à  $8,5 \cdot 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  de  $\text{SiO}_2$  en fonction du temps de vieillissement ( $t_v$ ) des suspensions

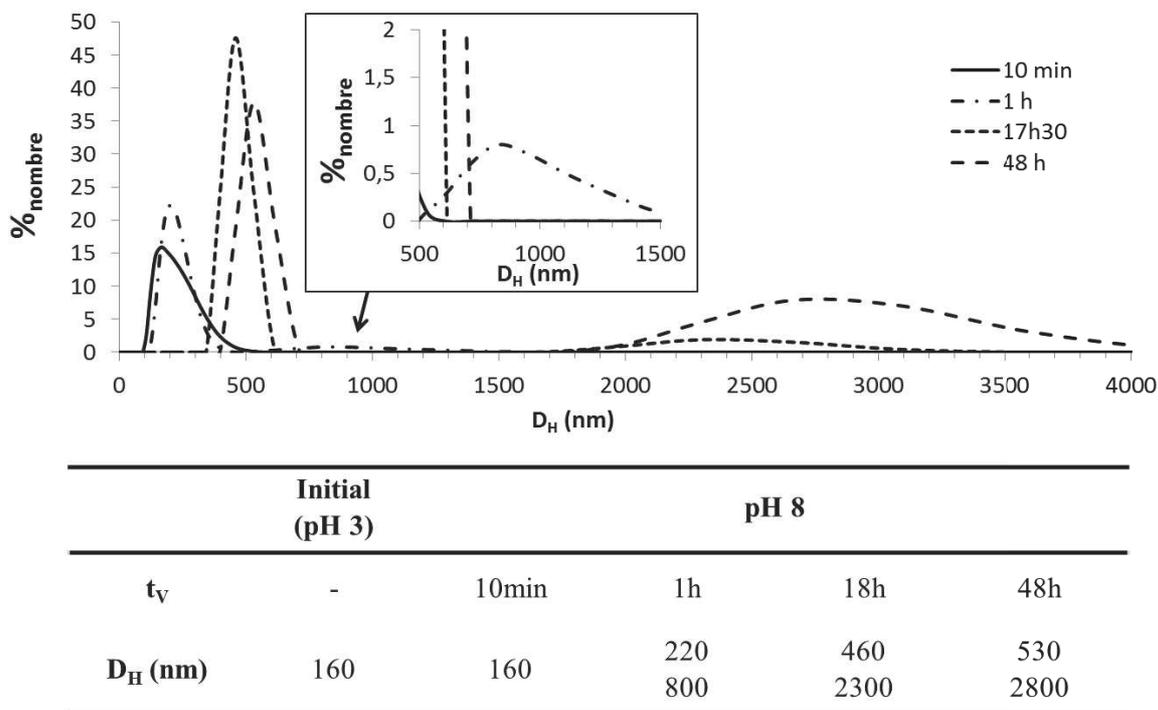


Figure 50 : Résultats obtenus par DQEL montrant la stabilité à pH 8 d'une suspension de goethite à  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  en fonction du temps de vieillissement ( $t_v$ ) des suspensions

Comme le montre les résultats de la DQEL, après les 15 premières minutes de vieillissement à pH 8, la distribution de diamètres hydrodynamiques des colloïdes en suspension dans GS53 ( $R = 2\%$ ) présente deux pics. Un premier pic à 410 nm indique la présence de petits agrégats. Le deuxième pic (1200 nm) correspond à une population d'hétéroagrégats micrométriques. Nous remarquons l'absence du pic caractéristique des particules de goethite isolée ou des petits hétéroagrégats goethite-silice à pH 4 (160

nm). La DQEL montre que la cinétique d'agrégation est plus rapide qu'à pH 4 (Figure 51). En outre, à partir de 19 heures de vieillissement, nous ne détectons plus que des espèces micrométriques en suspension (2400 nm) alors que la suspension de goethite isolée présente des hétéroagrégats inférieurs au micromètre même après 48 heures de vieillissement. Comme à pH 4, le système mixte GS53 est moins stable qu'une suspension de goethite isolée prouvant ainsi la nature « collante » des particules de silice, preuve de l'hétéroagrégation. Après 48 heures de vieillissement, les hétéroagrégats détectés par DQEL sont toujours micrométriques (1300 nm). En comparant les distributions de taille mesurées à 19 heures et à 48 heures de vieillissement, nous pouvons remarquer une diminution du diamètre hydrodynamique moyen. Ce phénomène peut s'expliquer par la croissance des agrégats les plus volumineux et plus diffusants qui, en floculant, sortent du domaine des tailles mesurables par DQEL. Une population d'agrégats de plus petit diamètre alors non détectée après 19 heures de vieillissement puisque masquée par la très forte diffusion des plus gros agrégats majoritaires en nombre, devient visible après 48 heures. Ce phénomène souligne la petite proportion d'échantillons concernés par la mesure DQEL à cause de l'état floculé du système GS53 ( $R = 2\%$ ) vieillis 48 heures à pH 8. La valeur du potentiel zêta de GS53 ( $R = 2\%$ ) après 45 minutes de vieillissement à pH 8 est de 16 mV. Nous attendons donc de faibles répulsions électrostatiques entre hétéroagrégats qui peuvent être responsables de la formation de plus gros hétéroagrégats à pH 8 par rapport à pH 4.

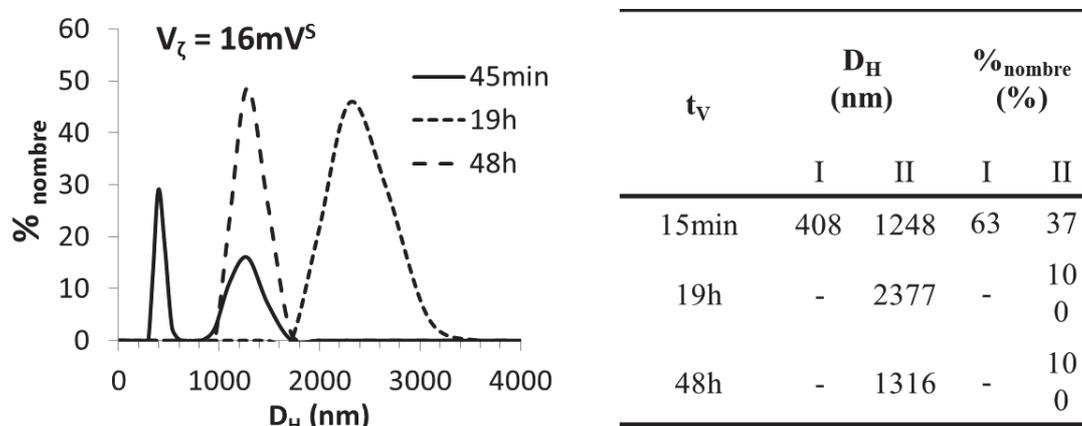


Figure 51 : Représentation graphique (haut) et résultats numériques (bas) du suivi cinétique de la croissance d'hétéroagrégats du système GS53 ( $R=2\%$ ) vieillis pendant deux jours à pH 8, le potentiel zêta calculé selon le modèle de Smoluchowski est indiqué au-dessus du graphique

Les hétéroagrégats du système GS53 ( $R = 2\%$ ) ont été observés en MET après 48 heures de vieillissement à pH 8. Nous observons de grands hétéroagrégats composés d'une grande quantité de particules (Figure 52). Cela confirme les résultats de la DQEL qui ne montraient que des hétéroagrégats micrométriques à ce temps de vieillissement (Figure 51). Nous remarquons que, dans ces grands hétéroagrégats, les particules de goethite ne présentent pas d'orientation particulière. Dans les

hétéroagrégats, les billes de silice sont réparties de façon homogène et sont majoritairement en contact avec plusieurs bâtonnets. De façon analogue au système GS53 vieilli à pH 4, nous retrouvons des zones de l'hétéroagrégat où des bâtonnets de goethite parallèles sont séparés par des billes de silice. Ce type de conformation se rapproche des conformations sandwich (cf. Chapitre I) et sont possibles grâce aux faibles taux de recouvrement de la goethite par la silice.

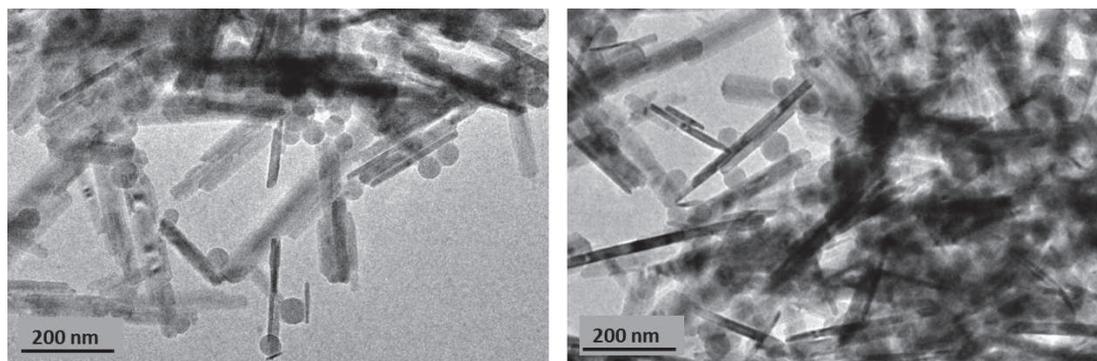


Figure 52 : Clichés MET du système GS53 ( $R = 2\%$ ) après 48h de vieillissement à pH 8

### 3.3 Discussion sur l'hétéroagrégation de GS53

Pour conclure sur les résultats de l'étude du système GS53 en suspension (cf. 3.1 et 3.2), nous avons étudié deux systèmes composés de particules de goethite et de silice (53 nm) mises en contact à pH 4 pour un taux de recouvrement  $R = 2\%$ . La seule différence entre les deux systèmes est le pH de vieillissement : pH 4 ou pH 8. Pour chacun des deux systèmes, l'hétéroagrégation a été confirmée par l'observation par MET de la répartition homogène de billes de silice sur les bâtonnets de goethite. Nous avons également observé que l'introduction de particules de silice permettait d'accélérer la cinétique de croissance de particules de goethite. Enfin, quel que soit le pH de vieillissement, la présence de nombreuse jonction « goethite - silice - goethite » dans les hétéroagrégats montre l'importance des interfaces mixtes dans l'adhésion. Les charges négatives ponctuellement apportées par la silice sont donc pour partie responsable de la croissance des hétéroagrégats.

La seule différence entre les systèmes GS53 vieillis à pH 4 et pH 8 est la taille des hétéroagrégats formés. Après 48 heures de vieillissement à pH 4, le système GS53 est composé d'hétéroagrégats et de bâtonnets isolés (160 nm) ainsi que de petits hétéroagrégats (600 nm), alors qu'à pH 8 GS53 ne contient que des hétéroagrégats micrométriques ( $\geq 1300$  nm). A pH 4, nous avons observé le positionnement des billes de silice à l'intérieur de l'hétéroagrégat. Ce phénomène est caractéristique du rôle prépondérant de la silice dans la croissance des hétéroagrégats et du faible taux de recouvrement en silice ( $R = 2\%$ ). La

faible croissance des hétéroagrégats à pH 4 s'explique donc par le faible nombre de points de fixation (silice) accessibles pour permettre aux hétéroagrégats de croître et par la charge globale élevée des hétéroagrégats. Par conséquent, il est envisageable qu'en augmentant le taux de recouvrement des systèmes GS53, nous augmentions également la taille des hétéroagrégats (cf. 3.1).

La faible croissance des hétéroagrégats du système GS53 à pH 4 est également due à de fortes répulsions électrostatiques ( $\psi_{\zeta} = 71$  mV) entre hétéroagrégats. En comparaison, le système GS53 à pH 8, dont la croissance est importante, présente une valeur moyenne de potentiel zêta basse ( $\psi_{\zeta} = 16$  mV) qui engendre de faibles répulsions électrostatiques. Dans ces systèmes, nous noterons la présence de deux types de jonction possible : « goethite - silice - goethite » et « goethite - goethite ». Cela permet d'expliquer la croissance des hétéroagrégats par une compétition entre homo- et hétéroagrégation. En outre, la diminution du potentiel zêta moyen à pH 8 permet de diminuer l'énergie cinétique nécessaire aux bâtonnets de goethite pour se fixer à la silice. Ainsi, nous pouvons estimer qu'à probabilité de collision identique le nombre de jonctions « goethite - silice - goethite » est plus important à pH 8 qu'à pH 4. La diminution du potentiel zêta engendre donc deux effets coopératifs augmentant la taille des hétéroagrégats : la création de nouveaux points de fixation « goethite - goethite » et la formation de jonctions « goethite - silice - goethite » à moindre coût énergétique.

En caractérisant le système GS53 à pH 8, nous avons également mis en évidence les limites de la DQEL (Figure 51) pour l'étude du phénomène d'hétéroagrégation. La nécessité de caractériser les grands hétéroagrégats, nous conduira dans la suite de la thèse à utiliser la granulométrie-laser conjointement à la DQEL.

## 4 Propriétés texturales des hétéroagrégats

*La texture des agrégats a été déterminée sur des poudres obtenues par centrifugation et séchage sous flux d'air sec à température ambiante des matériaux hétéroagrégés. Chacune des poudres a subi un traitement thermique à 120°C avant caractérisation.*

### 4.1 Porosité spécifique à l'hétéroagrégat

L'isotherme de physisorption de diazote du système GS53 a été comparée à celles des poudres de goethite d'une part et de silice de 53nm de diamètre d'autre part (Figure 53). Les particules de goethite présentent une isotherme de matériaux non microporeux (faible volume adsorbé à  $P/P_0$  proche de 0). Nous remarquons aux fortes pressions relatives ( $P/P_0$  proche de 0,9) une nette augmentation du volume adsorbé.

Lors de la désorption, une hystérèse se forme à haute pression relative. Cette morphologie d'isotherme est caractéristique de matériaux mésoporeux dans le cas des particules cristallines denses, il s'agit d'une porosité interparticulaire. L'absence de palier à  $P/P_0$  proche de 1 (Type H3) signifie que les particules de goethite s'écartent sous l'effet des forces capillaires. Ce phénomène est communément appelé « respiration capillaire ». L'isotherme des billes de silice (Figure 53) présente une adsorption non négligeable à basse pression (environ  $50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1} \text{STP}$ ). Ce volume est en partie lié à la microporosité intrinsèque au réseau de silice qui constitue la particule. Comme pour la goethite, l'isotherme des billes de silice présente une hystérèse aux fortes pressions relatives ( $P/P_0$  entre 0,7 et 0,9) caractéristique cette fois d'une porosité interparticulaire générée par l'empilement des billes. Enfin, nous remarquons que la présence d'un palier à  $P/P_0$  égal à 1 qui indique que les billes de silice forment des agrégats 3D compacts qui ne sont pas soumis à la respiration capillaire. Les hystérèses des poudres de particules constitutives du système GS53 présentent des branches d'adsorption et de désorption parallèles caractéristiques de la présence de pores cylindriques caractéristiques d'agrégats de particules (Type H1). La désorption du diazote semble donc facilitée par le degré d'ouverture important des pores générés par l'empilement des particules. L'isotherme du système GS53 ( $R = 2 \%$ ) vieilli pendant 7 jours à pH 4 ne présente pas de domaine microporeux détectable. Cela est lié à la forte proportion de goethite dans le système. L'augmentation de volume adsorbé et la formation d'une hystérèse sont observées à des pressions relatives proches de 0,95. Le système GS53 est donc mésoporeux et possède des pores de diamètre plus important que celui des particules constitutives. A cause du positionnement de l'hystérèse, il est difficile de visualiser clairement un palier de volume adsorbé pour  $P/P_0$  égal à 1. Toutefois, il semble que GS53 ne soit pas soumis à la respiration capillaire. Cela sous-entend que l'effet de séparation des bâtonnets imposée par la silice en milieu aqueux (cf. 3.1) est maintenu après séchage.

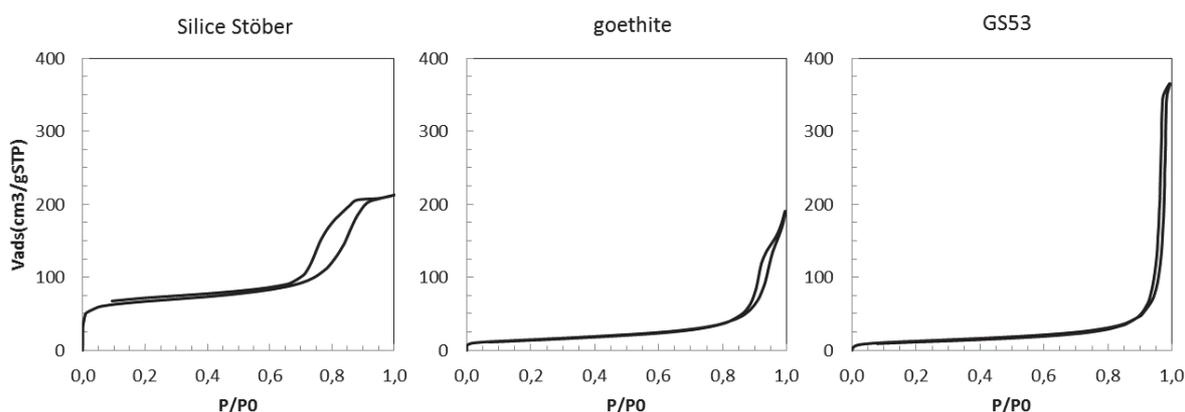


Figure 53 : Isothermes de physiorption de diazote des particules de silice, de goethite et des hétéroagrégats du système GS53 ( $R = 2 \%$ ) vieilli à pH 4 pendant 7 jours

Nous avons estimé les diamètres et volumes des mésopores par le traitement BJH des isothermes de désorption (Figure 54). Les diamètres correspondant aux maxima d'adsorption des poudres de silice et de goethite sont respectivement de 8 et 22 nm (Tableau 3). Les pores de 8 nm de diamètre semblent correspondre à l'espace entre billes de silice dans un empilement hexagonal. Dans le cas de la goethite le diamètre des pores est proche de l'épaisseur des bâtonnets (16 nm). Il est donc très probable que les bâtonnets soient associés selon leur longueur dans les poudres. Cela est tout à fait possible car en milieu concentré du fait de leur anisotropie de forme les particules de goethite s'organisent en phase nématique [LEM 2002]. Lors de la récupération des poudres par centrifugation, les particules se retrouvent nécessairement dans les conditions de formation d'une phase pseudo ordonnée. Les distributions de tailles de pores sont larges mais bien distinctes : silice de 5 à 20 nm, goethite de 10 à 50 nm. La largeur de ces distributions est certainement dépendante de la distribution de taille des particules elles-mêmes (cf. Chapitre II). Pour finir, les volumes poreux obtenus par traitement BJH sont respectivement de 0,28 mL.g<sup>-1</sup> et 0,26 mL.g<sup>-1</sup> pour les poudres de silice et de goethite.

Le pic de porosité du système GS53 (R = 2 %) est évalué par la méthode BJH à 56 nm (Tableau 3). Ce diamètre de pores plus grand que celui des particules de goethite suggère un écartement des particules de goethite dans les poudres plus grand que pour la goethite seule. De plus, ce diamètre est proche de celui des billes de silice (53 nm) cela tend à confirmer que l'espace généré est directement lié à l'intercalation des billes de silice entre les bâtonnets de goethite. L'hétéroagrégation de type « sandwich » a donc permis de générer une porosité spécifique. La distribution des mésopores de GS53 est large (de 25 à 70 nm) et dépendant sans nul doute conjointement de la distribution en taille des particules de silice ainsi que de l'hétérogénéité d'organisation des bâtonnets goethite dans les poudres. Le volume spécifique associé à cette porosité est de 0,55 mL.g<sup>-1</sup>. L'organisation des particules de goethite et de silice par hétéroagrégation a donc un effet synergique en termes de volume poreux et de diamètre des pores.

Les valeurs des surfaces spécifiques des particules de goethite et de silice ont été calculées par la méthode BET (Tableau 3) : respectivement 51 et 215 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La grande surface spécifique des particules de silice par rapport aux bâtonnets de goethite est conjointement due aux différences de dimension des particules (cf. Chapitre II) et à la présence de micropores dans les billes de silice. Nous remarquons que la surface spécifique de l'échantillon GS53 (R = 2 %), environ 45 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, est proche de celle des poudres de goethite. La faible concentration en particules de silice n'est donc pas suffisante pour augmenter la surface spécifique des hétéroagrégats par rapport à des bâtonnets de goethite isolés.

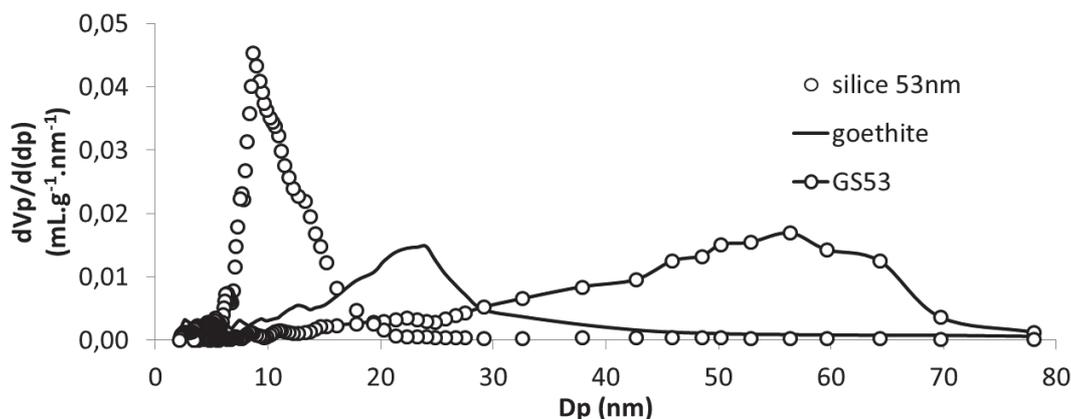


Figure 54 : Représentation graphique de la distribution de taille de pores issue du traitement BJH des isothermes de désorption de diazote

Tableau 3 : Tableau résumant les propriétés texturales des poudres issues du séchage des suspensions homoparticulaires de goethite et silice et d'une suspension mixte déstabilisée GS53 (R=2%)

	goethite	Silice (53 nm)	GS53 (R = 2 %)
$D_{p_{Hg}}$ (nm)	25	11	47
$D_{p_{BJH}}$ (nm)	22	8	56
$V_{p_{Hg}}$ (mL.g <sup>-1</sup> )	0,33	0,25	0,57
$V_{p_{BJH}}$ (mL.g <sup>-1</sup> )	0,26	0,28	0,55
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	51	215	45

Nous avons employé l'intrusion de mercure pour caractériser finement la macroporosité du système GS53 (R = 2 %) vieilli à pH 4 pendant 7 jours. Lors de leur mise en forme, de la porosité dite « inter-grain » [BOB 2010] peut être générée dans les poudres lors du séchage. Cette porosité n'étant pas intrinsèque aux hétéroagrégats, nous nous en sommes affranchis en considérant uniquement la porosité inférieure à 700 nm de diamètre. Cette valeur a été déduite des tests de pastillage (Figure 55) en faisant l'hypothèse que la porosité non affectée par le pastillage était exclusivement liée à la conformation et à la structure des hétéroagrégats. La superposition des distributions de taille de pores montre la présence de trois domaines de porosité spécifique correspondant respectivement à la silice, à la goethite et à GS53 (Figure 56). Les volumes et les diamètres poreux déduits sont proches de ceux obtenus par physisorption diazote ce qui tend à confirmer la validité des résultats. En nous focalisant sur la porosité supérieure à 100 nm, l'intrusion de mercure confirme la présence de macropores dans GS53. Néanmoins, la distribution de ces derniers est très large et suggère que l'agrégation qui conduit à cette macroporosité est relativement

anarchique. De plus, nous remarquons que les poudres de goethite contiennent également des macropores. Il est donc envisageable que la macroporosité soit générée par des bâtonnets ou agrégats de bâtonnets qui ne se sont pas alignés durant le séchage.

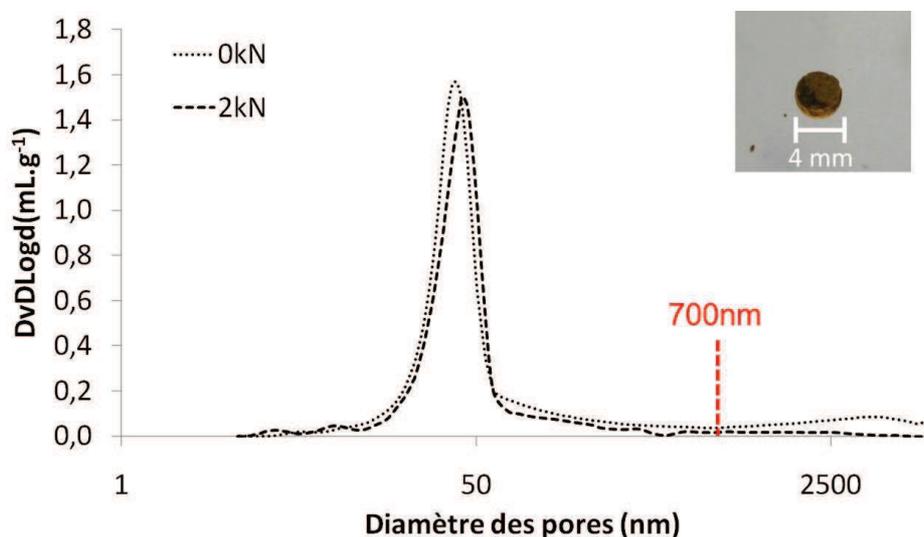


Figure 55 : Représentation graphique montrant l'influence d'une force de 2kN exercée sur des poudres d'un échantillon GS30 ( $R=5\%$ ) sur la distribution de taille de pores obtenue par intrusion de mercure ; photographie d'une pastille de GS30 soumise à 2kN de pression (haut - droite)

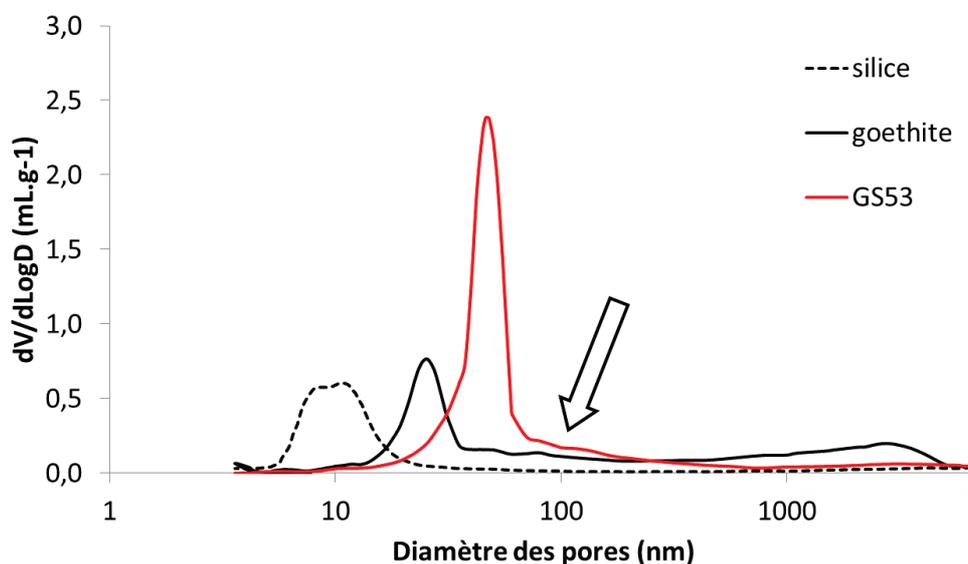


Figure 56 : Représentation graphique de la distribution de taille de pores issue de mesure de volume de mercure introduit dans l'échantillon en fonction de la pression exercée, la macroporosité est ciblée par une flèche

En augmentant le taux de recouvrement des particules de goethite de 2 % à 5 %, nous avons observé par MET que l'on formait des hétéroagrégats plus gros c'est-à-dire contenant un plus grand nombre de

particules. La différence de densité de particules est illustrée ci-dessous (Figure 57) en montrant à gauche l'état d'agrégation du système GS53 pour R égal à 2 % et GS53 pour R égal à 5 % à droite.

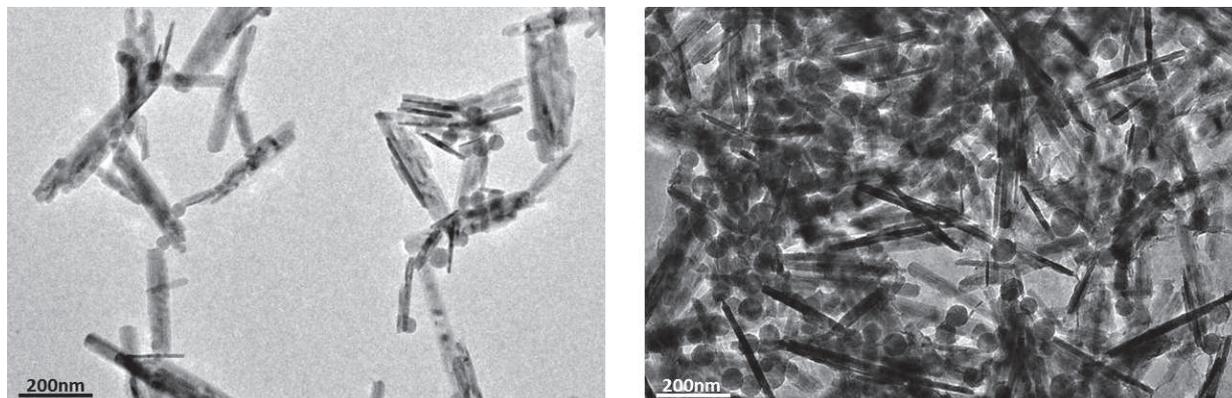


Figure 57 : Clichés MET des systèmes GS53 pour R = 2 % (gauche) et 5 % (droite) vieillis à pH 4 pendant 48 heures

Nous avons comparé les distributions poreuses de systèmes GS53 vieillis 7 jours à pH 4 pour R égal à 2 % et 5 % (Figure 58). On remarque que les deux distributions de porosité se superposent avec un pic centré à 47 nm et une largeur de pic similaire. Néanmoins, nous observons une différence notable dans le domaine de la macroporosité où GS53 (R = 5 %) est moins poreux que GS53 (R = 2 %). En faisant l'hypothèse que cette porosité est liée à la porosité inter-hétéroagrégats, la diminution de la macroporosité tend à confirmer la présence d'agrégats plus gros dans le système GS53 (R = 5 %). Ainsi, nous avons pu sensiblement affiner la distribution poreuse en augmentant le taux de recouvrement des bâtonnets de goethite.

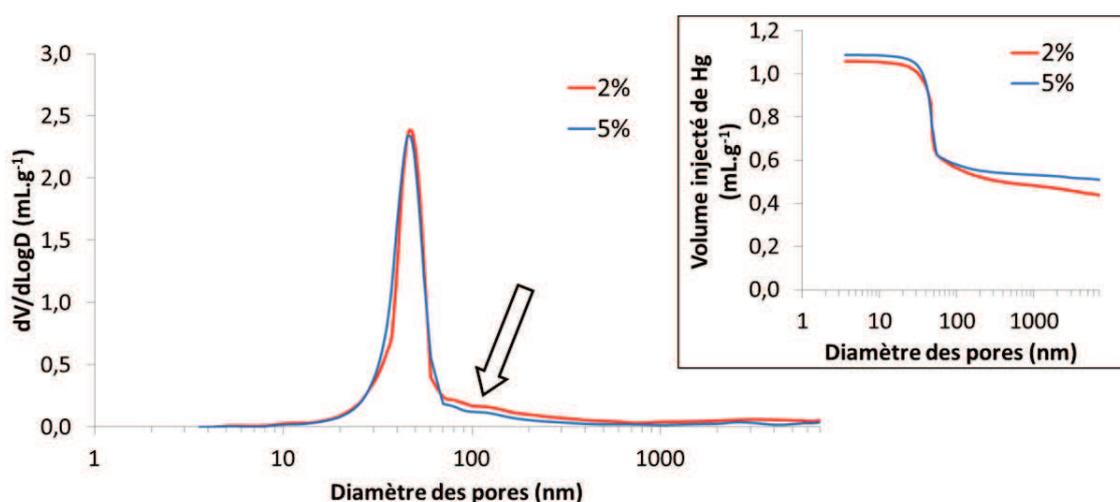


Figure 58 : Représentation graphique de la distribution de taille de pores par intrusion de mercure dans des systèmes GS53 vieillis 7 jours à pH 4 pour R = 2 % et 5 %, la macroporosité est ciblée par une flèche

L'organisation des particules dans les poudres a été observée par MEB-EC. Comme nous en avons fait l'hypothèse, nous pouvons voir que les bâtonnets anisotropes de goethite exposent un empilement orienté assez similaire aux matériaux de type plaquette (2D) en s'agencant parallèlement les uns aux autres (Figure 59). Le cliché montre également des cassures dans l'organisation des bâtonnets qui pourraient être responsables de la génération de macroporosité. Les poudres du système GS53 ( $R = 5\%$ ) vieillis 7 jours à pH 4, présentent des bâtonnets de goethite dissociés par les billes de silice réparties de façon homogène (Figure 59). L'introduction de billes de silice à pH 4 a pour effet d'agrèger les bâtonnets de goethite en suspension tout en conservant une certaine distance durant le séchage. Les pores caractérisés par physisorption de diazote et intrusion de mercure sont donc bien générés par la présence de silice intercalée entre les bâtonnets de goethite. Comme pour la poudre de goethite, les clichés de MEB-EC montrent des macropores dans l'empilement des particules de goethite et de silice de GS53. Ces pores doivent correspondre à des zones d'agrégation lors du séchage par des hétéroagrégats formés en suspension.

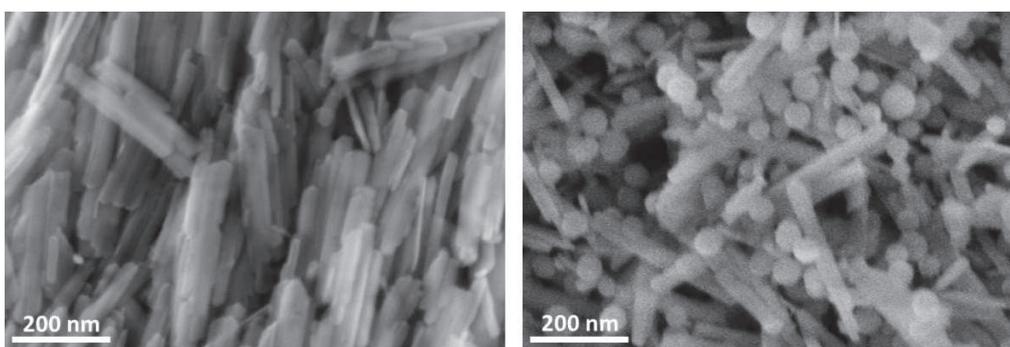


Figure 59 : Clichés de MEB-EC d'une poudre de goethite (gauche) et d'une poudre de GS53 ( $R=5\%$ ) (droite)

## 4.2 Contrôle de la porosité : effet de taille

Les mesures de distribution de taille de pores effectuées sur le système GS53 donnent un pic de porosité à environ 50 nm. Ce diamètre est très proche de celui des billes de silice utilisées. Ceci suggère que l'espacement entre bâtonnets de goethite est directement lié à la taille des billes employées. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons conduit l'agrégation avec des billes de silice de différentes tailles dans une gamme comprise entre 30 nm et 96 nm (Figure 60). Le diamètre des billes utilisées a été ajouté en suffixe de l'abréviation GS caractéristiques des systèmes goethite – silice (ex : GS96 pour des billes de 96 nm de diamètre). Par intrusion de mercure sur quatre systèmes, on observe une augmentation du diamètre de pores avec le diamètre des billes : de 40 nm à 59 nm (Figure 60). Bien que l'on puisse établir une relation linéaire entre le diamètre de pores et celui des billes, l'ordonnée à l'origine est non nulle. Cela signifie que la porosité n'est pas simplement générée par la présence de billes entre des bâtonnets

parallèles. La désorganisation des bâtonnets produit aussi une part importante de la porosité. Or, les clichés MET des hétéroagrégats des suspensions GS30, GS42, GS53 et GS96 (Figure 61) montrent que les bâtonnets de goethite ne sont pas toujours agrégés parallèlement. Les clichés MEB-EC des poudres des systèmes GS30, GS53 et GS96 montrent des bâtonnets sans orientation préférentielle (Figure 62). La désorganisation est donc conservée durant le séchage. Sur ces clichés, on remarque également la répartition homogène des billes de silice quel que soit leur diamètre. Enfin, l'augmentation de l'espace entre bâtonnets dans les poudres hétéroagrégées est aussi soulignée par ces images.

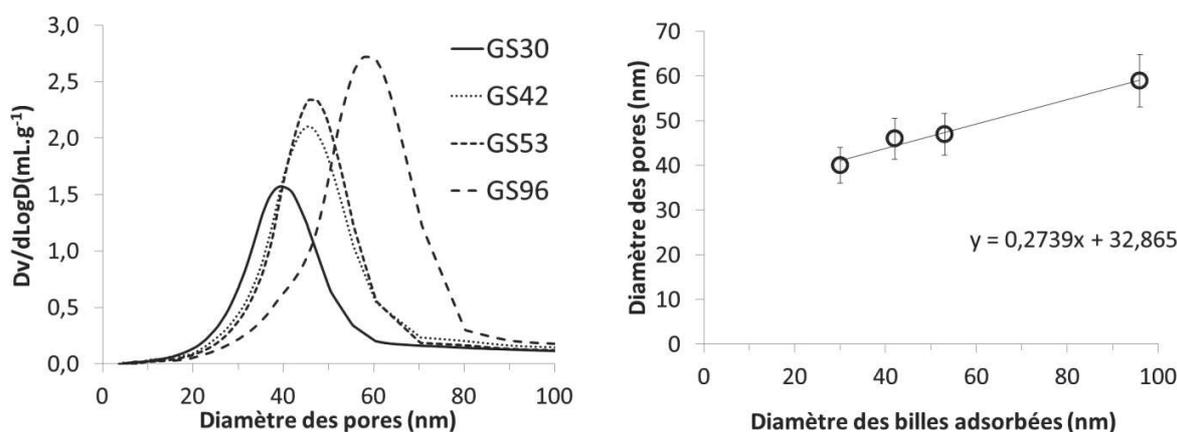


Figure 60 : Représentation graphique des distribution de taille de pores obtenu en modifiant le diamètre des billes de silice hétéroagrégées avec la goethite (gauche) et de l'évolution du diamètre des pores en fonction du diamètre des billes de silice (droite)

Tableau 4 : Tableau résumant les propriétés texturales des poudres issues du séchage des suspensions mixtes déstabilisées GS30, GS42, GS53 et GS96 (R = 5 %)

	GS30	GS42	GS53	GS96
$Dp_{Hg}$ (nm)	40	46	47	59
$Vp_{Hg}$ (mL.g <sup>-1</sup> )	0,46	0,58	0,55	0,65
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	66	85	100	174

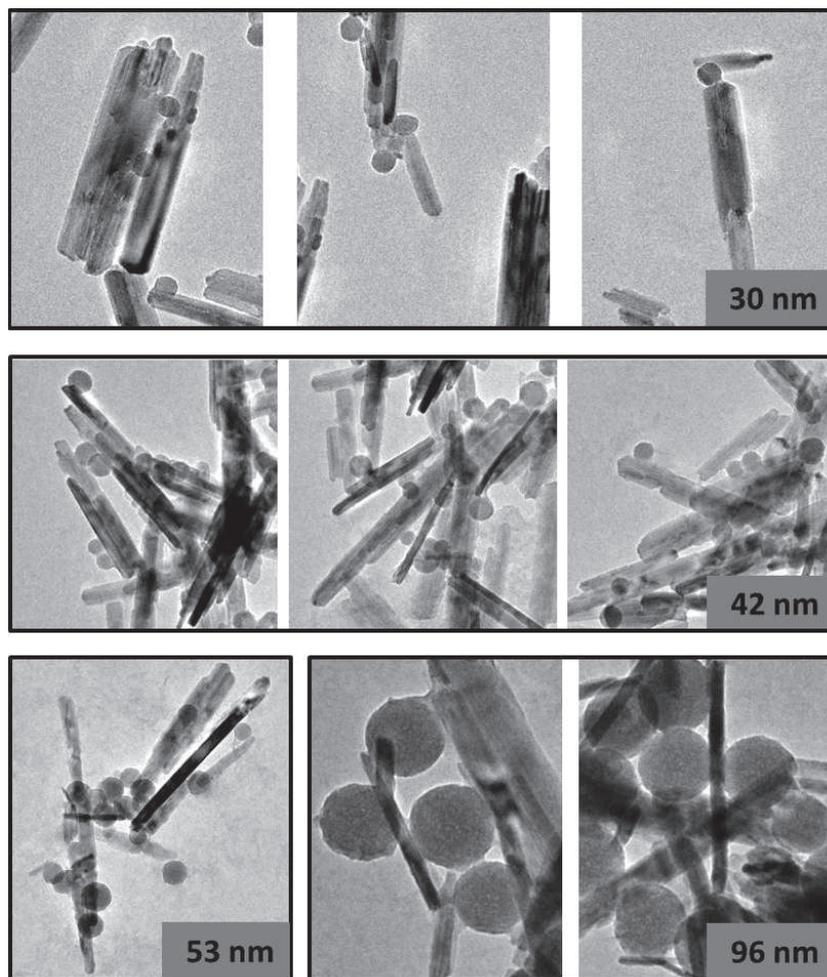


Figure 61 : Clichés MET montrant l'organisation des particules de silice et de goéthite dans les échantillons GS30, GS42, GS53 et GS96 pour  $R = 5\%$  vieillies 48 heures à pH 4

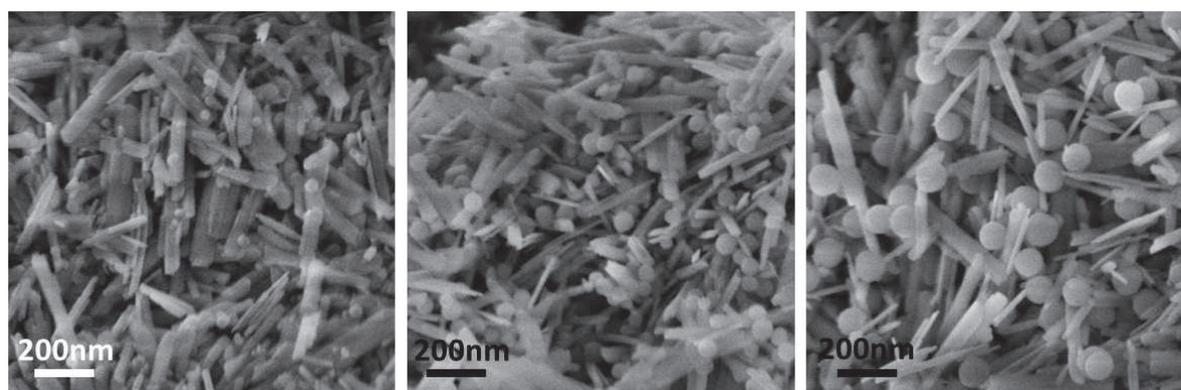


Figure 62 : Clichés de MEB-EC des hétéroagrégats goéthite-silice pour trois tailles de particules de silice : 30 nm - GS30 (gauche), 53 nm - GS53 (milieu) et 96 nm - GS96 (droite)

## 5 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons présenté la méthodologie d'hétéroagrégation choisie et nous l'avons appliquée à un système composé de particules de goethite ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) et de billes de silice ( $\text{SiO}_2$ ) pour confirmer le concept d'hétéroagrégation générée par les forces électrostatiques. En premier lieu, la possibilité de suivre la croissance des hétéroagrégats par DQEL a été confirmée. En milieu dilué et en présence d'une répulsion électrostatique importante ( $V_\zeta = 71$  mV), ce type de croissance se traduit par des mécanismes de pontage avec une prépondérance des interfaces mixtes dans l'adhésion. La croissance plus rapide des systèmes faiblement chargés induit la formation d'hétéroagrégats plus grands dans lesquels les mécanismes de pontages sont également présents mais en compétition avec l'homoagrégation des particules. Ces résultats confirment donc l'intérêt d'une caractérisation des interfaces pour comprendre d'avantage les mécanismes de formation et de croissance des hétéroagrégats.

En second lieu, la formation d'un système hétéroagrégé nous a permis de mettre en évidence une porosité spécifique à l'hétéroagrégat. Cette porosité est due à l'écartement et à la désorganisation des bâtonnets imposés par la silice.

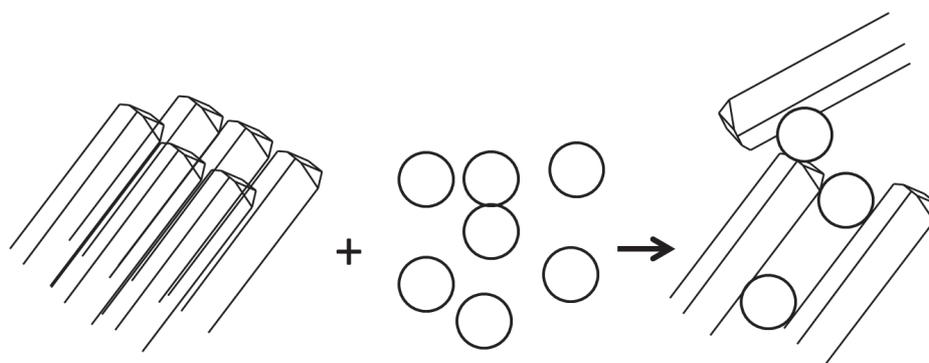


Figure 63 : Schéma de l'organisation des particules dans les poudres formées à partir des suspensions mères (gauche) et des hétérosuspensions (droite)

En faisant varier la taille des billes de silice adsorbées sur la goethite, nous pouvons contrôler le diamètre des pores formés par hétéroagrégation. L'espacement entre particules de goethite est donc dépendant de la taille des billes introduites.

---

## Références bibliographiques :

- [BAR 1951]** Barrett, E. P., L. G. Joyner, and P. P. Halenda, 'The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms', *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951), 373-380.
- [BOB 2010]** Bobin, C., *État De L'art Sur Les Méthodes Développées En Porosimétrie Mercure Et En Physisorption D'azote Pour Une Meilleure Caractérisation Texturale Des Solides Poreux Ou Divisés* (Rapport IFPEN : Solaize, 2010).
- [BRU 1938]** Brunauer, S., P. H. Emmett, and E. Teller, 'Adsorption of Gases in Multimolecular Layers', *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938), 309-319.
- [KLO 2006]** Klobes, P., K. Meyer, and R. G. Munro, 'Porosity and Specific Surface Area Measurements for Solid Materials', *Special Publication 960-17. NIST Recommended Practice Guide*, 2006.
- [LEM 2002]** Lemaire, B. J., P. Davidson, J. Ferré, J. P. Jamet, P. Panine, I. Dozov, and others, 'Outstanding Magnetic Properties of Nematic Suspensions of Goethite (alpha-FeOOH) Nanorods', *Physical Review Letters*, 88 (2002), 125507/1-4.
- [ROU 1999]** Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications* (Academic Press, 1999).



---

---

**Chapitre IV : Etude mécanistique : Cas  
du système goethite ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) –  
brookite ( $\text{TiO}_2$ )**

---

---

---

## Chapitre IV : Etude mécanistique : Cas du système goethite ( $\alpha$ -FeO(OH)) – brookite (TiO<sub>2</sub>) ----- 105

<b>1</b>	<b>Introduction :</b>	<b>107</b>
<b>2</b>	<b>Formation des hétéroagrégats</b>	<b>108</b>
2.1	Etude cinétique à pH 6,5	108
2.1.1	Mise en contact et déstabilisation	108
2.1.2	Vieillessement des hétérosuspensions à pH 6,5	109
2.2	Influence du taux de recouvrement	112
2.3	Influence du pH de déstabilisation	116
2.4	Influence du vieillissement sous agitation	119
2.4.1	Population d'hétéroagrégats < 1 $\mu$ m	119
2.4.2	Populations d'hétéroagrégats > 1 $\mu$ m	121
2.5	Etude de dissociation des hétéroagrégats	124
2.6	Influence de la force ionique	128
<b>3</b>	<b>Caractérisation de l'hétéroagrégat</b>	<b>132</b>
3.1	Etude texturale	132
3.1.1	Etude de la porosité du système GB1,7	132
3.1.2	Influence du taux de recouvrement	134
3.1.3	Stabilité de la porosité selon le protocole de déstabilisation	137
3.2	Caractérisation de l'interface	138
3.2.1	Organisation aux interfaces	138
3.2.2	Nature des interactions aux interfaces	141
<b>4</b>	<b>Discussion</b>	<b>144</b>
4.1	Porosimétrie des systèmes hétéroagrégés	144
4.2	Nature de l'interface goethite – brookite	147
<b>5</b>	<b>Conclusion :</b>	<b>153</b>

# 1 Introduction :

*Dans ce chapitre, nous étudierons la formation de matériaux hétéroagrégés à partir de deux familles de particules cristallines, des nanobâtonnets de goethite et des particules de brookite, dont les propriétés chimiques, morphologiques et structurales les rendent aisément caractérisables (cf. Chapitre II).*

*La charge de surface des particules est conjointement dépendante de la nature des faces cristallographiques exposées et des conditions physico-chimiques du milieu. En utilisant des particules cristallines facettées, nous caractériserons le rôle de la répartition des charges dans la conformation des hétéroagrégats formés en milieu aqueux en tenant compte des faces cristallographiques impliquées dans les zones d'interfaces mixtes.*

*Le chapitre débute par la compréhension des mécanismes d'hétéroagrégation au travers du comportement cinétique des hétéroagrégats en suspension. Pour cela, plusieurs paramètres de mise en contact et de vieillissement ont été modifiés. Dans un deuxième temps, nous avons caractérisé les poudres hétéroagrégées en termes de porosité et de morphologie des agrégats. Par ailleurs, nous avons tenté de préciser la nature des interactions entre les deux oxydes à l'interface.*

*Le chapitre conclura par une discussion sur la conformation des hétéroagrégats formés.*

## 2 Formation des hétéroagrégats

### 2.1 Etude cinétique à pH 6,5

Nous avons réalisé une étude cinétique du phénomène d'hétéroagrégation sur un système composé de bâtonnets de goethite et d'agrégats orientés de brookite pour un taux de recouvrement (R) de 1,7 %. La valeur de R, calculée en considérant qu'un agrégat orienté de brookite est en contact avec un seul bâtonnet de goethite, a été choisie pour permettre la formation d'hétéroagrégats stables en suspension et par conséquent détectables en DQEL. Nous ferons référence à cet échantillon par le diminutif : GB1,7.

#### 2.1.1 Mise en contact et déstabilisation

Comme nous l'avons décrit dans le chapitre précédent (cf. Chapitre III), la mise en contact des particules de goethite et de brookite est réalisée à pH 4 dans le but de former une hétérosuspension homogène avant déstabilisation. Pour s'assurer de la stabilité de l'hétérosuspension et de la présence des deux familles de particules, nous avons suivi l'évolution de la distribution des diamètres hydrodynamiques des objets colloïdaux en suspension par DQEL en temps résolu (Figure 64). On remarque que l'hétérosuspension GB1,7 contient deux populations distinctes proches de  $60 \text{ nm} \pm 20 \text{ nm}$  et  $200 \text{ nm} \pm 30 \text{ nm}$  (Figure 64). Comme attendu, les diamètres hydrodynamiques mesurés correspondent à ceux des particules modèles de goethite et brookite séparées. De plus, ces populations sont stables dans le temps. Ces résultats confirment la stabilité des hétérosuspensions sur une période de huit jours. Par cryo-MET, on observe des agrégats de brookite dispersés et isolés des particules de goethite (Figure 65a). Néanmoins, on note un positionnement préférentiel des particules du système en bord de trou du film de carbone (cf. Annexe B). Ce phénomène connu est probablement lié à une mauvaise hydrophilisation du film carbone et/ou au flux de solvant lors de la formation d'un film mince. Ainsi, la technique cryo-MET confirme l'obtention de mélanges goethite-brookite homogène à pH 4. Lorsque l'on élève le pH à 6,5, l'hétérosuspension évolue instantanément. Par cryo-MET (Figure 65b), on observe des agrégats dans lesquels la brookite est homogènement répartie sur les particules de goethite. Il y a donc bien une hétéroagrégation des bâtonnets de goethite et de brookite dont la cinétique est décrite ci-après.

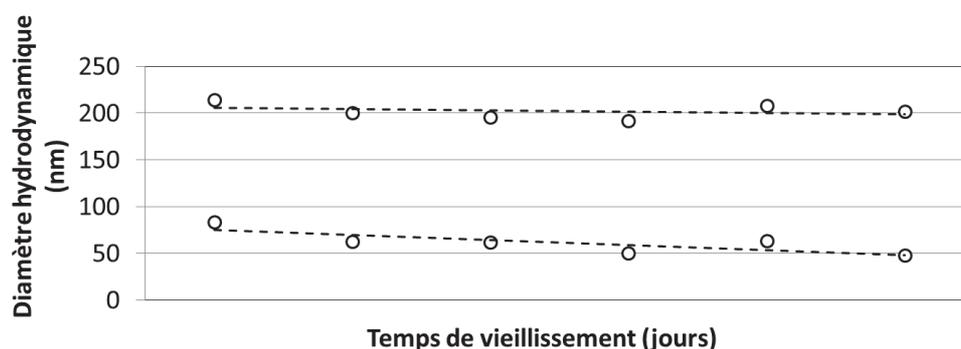


Figure 64 : Suivi cinétique par DQEL de la distribution de diamètres hydrodynamiques des colloïdes composant l'hétérosuspension GB1,7 à pH 4

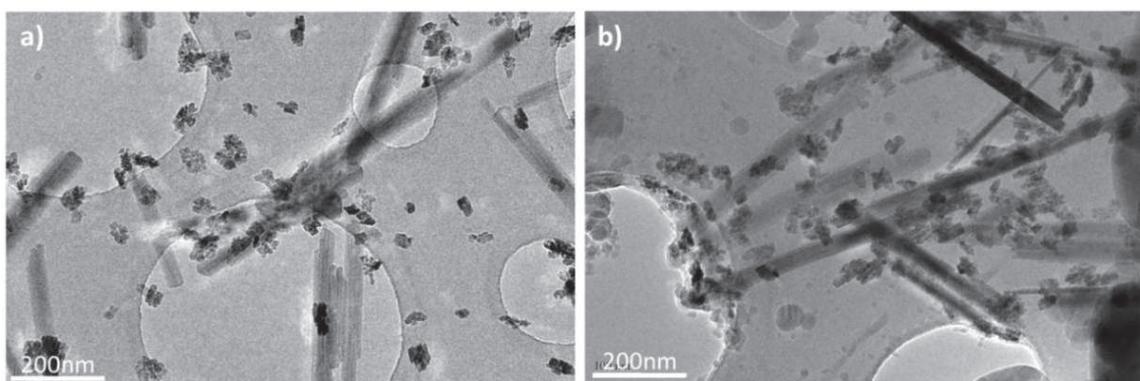


Figure 65 : Clichés de cryo-MET d'échantillons GB7,0 à pH 4 (a) et pH 6,5 (b) après une heure de vieillissement. Les échantillons ont été préparés à partir de suspension contenant  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de particules anisotropes (goéthite ou boémite). Les dilutions ont été réalisées à pH et forces ioniques équivalentes.

## 2.1.2 Vieillessement des hétérosuspensions à pH 6,5

Nous avons suivi par DQEL en temps résolu la croissance des hétéroagrégats du système GB1,7 (Figure 66). Dès 5 minutes après élévation du pH, l'hétérosuspension est composée de deux populations d'hétéroagrégats, une centrée sur 410 nm et une micrométrique (Tableau 5). Ces dimensions sont caractéristiques d'agrégats contenant au moins deux ou trois bâtonnets de goéthite et attestent de l'absence de particules isolées aussi bien pour la goéthite que pour la brookite. La population d'agrégats la plus petite, majoritaire en nombre, évolue peu dans le temps. Comme dans le cas du système goéthite - silice, on observe une agrégation limitée due au faible taux de recouvrement des particules de goéthite et au nombre limité de points de contact. La charge en surface élevée des hétéroagrégats ( $\psi_{\zeta} = 47 \text{ mV}$ ) contribue aussi à limiter la croissance des agrégats en maintenant des interactions électrostatiques répulsives. Après plusieurs heures de vieillissement, la population des hétéroagrégats micrométriques continue de croître malgré le potentiel zêta élevé. On remarque également que la proportion en volume des

hétéroagrégats micrométriques augmente durant le vieillissement de GB1,7. Ce résultat semble indiquer que les petits hétéroagrégats participent à la croissance des hétéroagrégats micrométriques. Les hétéroagrégats de diamètre hydrodynamique de quelques centaines de nanomètres ont été observés en présence d'acide oléique qui permet de limiter l'agrégation durant le séchage des suspensions. Les clichés MET (Figure 67) montrent des hétéroagrégats dans lesquels les bâtonnets de goethite sont pontés par des particules de brookite. Dans ces hétéroagrégats, les bâtonnets de goethite ne sont pas forcément parallèles entre eux et le nombre d'agrégats de brookite par bâtonnet de goethite est d'environ 0,7 contre 0,3 en théorie.

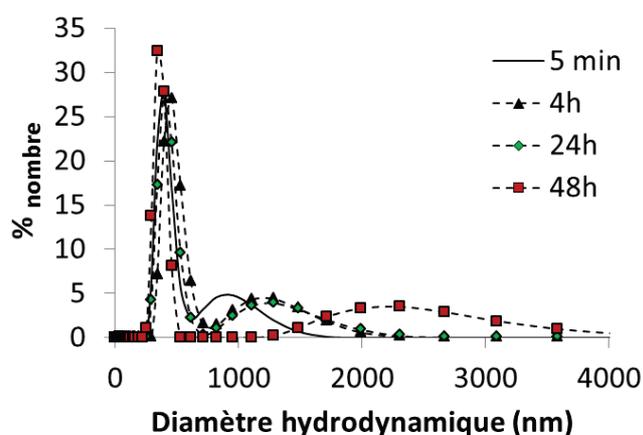


Figure 66 : Représentation graphique de l'évolution cinétique de la distribution de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) des hétéroagrégats présents dans le système GB1,7 à pH 6,5

$t_v$ (heure)	$D_H$ (nm)		% nombre		% volume	
	I	II	I	II	I	II
0,08	401	934	79	21	22	78
4	469	1261	81	19	17	83
24	419	1305	83	18	13	87
48	412	2628	80	20	2	98

Tableau 5 : Tableau récapitulatif des données issues du suivi cinétique réalisé par DQEL sur l'hétérosuspension GB1,7 à pH 6,5

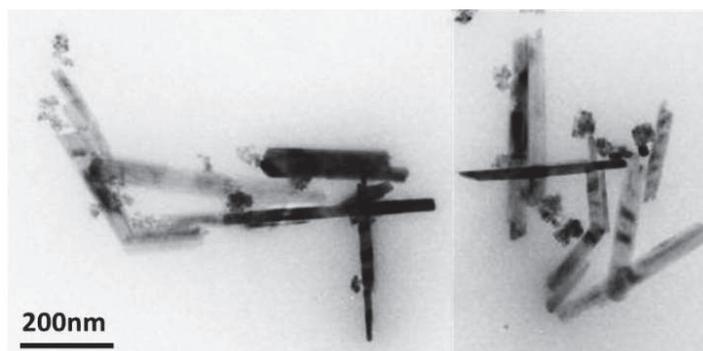


Figure 67 : Clichés MET d'hétéroagrégats du système GB1,7 déstabilisé à pH 6,5 après 1 heure de vieillissement

Pour caractériser les hétéroagrégats micrométriques détectés par DQEL, une suspension de GB1,7 vieilli 48 heures a été analysée par granulométrie-laser (Figure 68). La distribution granulométrique de l'échantillon se présente sous la forme d'un pic centré à 2  $\mu\text{m}$  avec un épaulement autour de 10  $\mu\text{m}$ . On remarque que la majeure partie des hétéroagrégats de GB1,7 se situe dans une gamme de taille détectable par DQEL après 48 heures de vieillissement à pH 6,5. La population prise en compte pour le suivi cinétique de l'hétéroaggrégation par cette technique est donc significative. La formation d'hétéroagrégats décamicrométriques est confirmée par MEB-EC (Figure 69). L'organisation locale des bâtonnets de goethite et de brookite semble être la même que dans les plus petits agrégats avec une répartition homogène de la brookite et une organisation aléatoire des bâtonnets de goethite.

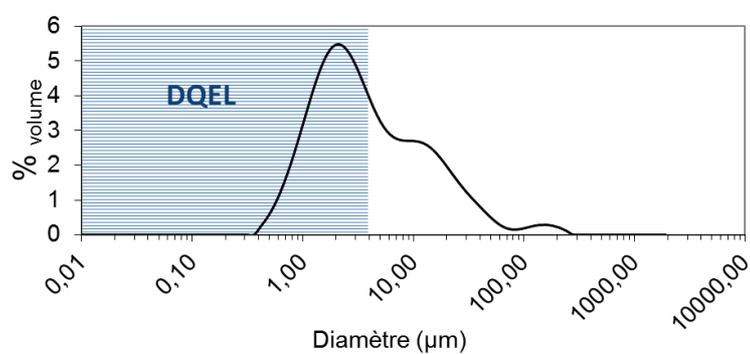


Figure 68 : Représentation graphique de la distribution en volume d'hétéroagrégats d'un échantillon GB1,7 après 48 heures de vieillissement à pH 6,5, la gamme de diamètres accessibles par DQEL est représentée en bleu sur le graphique

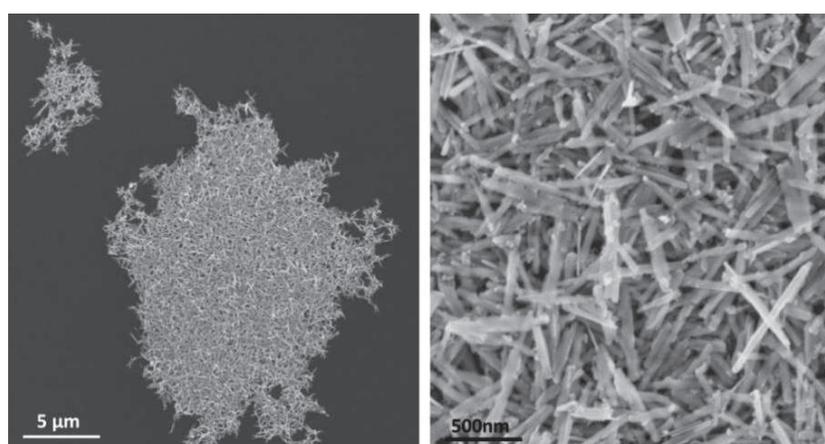


Figure 69 : Clichés de MEB-EC du système GB1,7 montrant des hétéroagrégats de dimension micrométrique (gauche) et l'organisation des particules constituant ces hétéroagrégats (droite)

## 2.2 Influence du taux de recouvrement

Un mécanisme de croissance par pontage des particules de goethite par la brookite qui servirait de points de fixation semble être à l'origine de l'hétéroagrégation. Pour valider cette hypothèse, nous avons fait varier le taux de recouvrement des particules de goethite, donc le nombre de points de fixation possibles dans les hétéroagrégats. Dans ce sous-chapitre, nous avons choisi trois taux de recouvrement : R égal à 0,9 % et 7,0 % comparés à 1,7 % dans la partie précédente. Nous nommerons respectivement ces systèmes : GB0,9 et GB7,0. Les taux de recouvrement choisis correspondent à des rapports en nombre de particules ( $N_{\text{goethite}} / N_{\text{brookite}}$ ) respectivement égaux à 8 et 1. Cet écart en proportion de particules de brookite est illustré par les clichés MET ci-dessous (Figure 70).

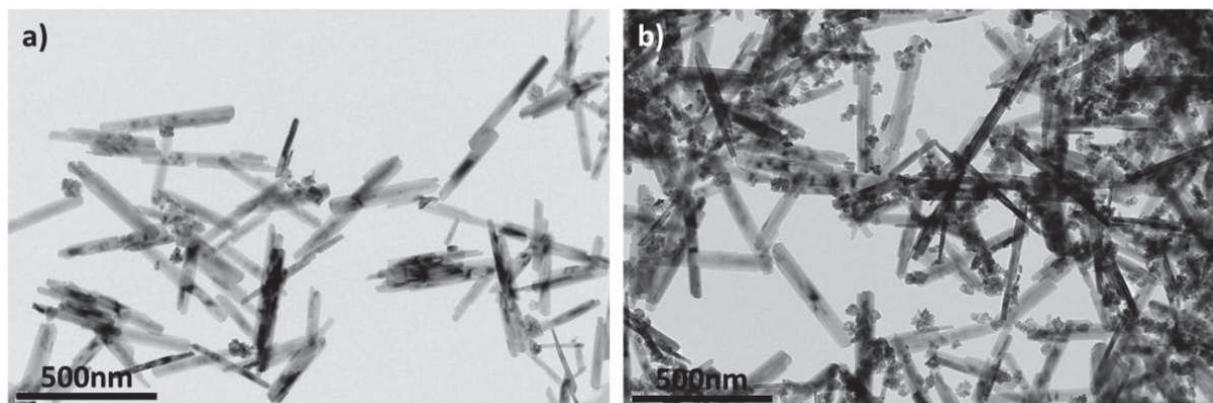


Figure 70 : Clichés MET des échantillons GB0,9 (a) et GB7,0 (b), les concentrations massique respectives des échantillons sont  $834 \text{ mg.L}^{-1}$  et  $1072 \text{ mg.L}^{-1}$

La variation du taux de recouvrement a une nette influence sur les cinétiques de croissance réalisées par DQEL (Figure 71). Avec une proportion de brookite faible, le système GB0,9 ne forme pas d'hétéroagrégats micrométriques. Toutefois, comme pour GB1,7, les hétéroagrégats s'organisent en suspension selon deux populations. Une première population, due au faible taux de recouvrement ( $N_{\text{goethite}} / N_{\text{brookite}} = 8$ ), correspond à des hétéroagrégats composés d'une seule particule de goethite et de particules de goethite isolées. La deuxième population est constituée d'hétéroagrégats de quelques centaines de nanomètres. Bien que la proportion de ces hétéroagrégats augmente dans le temps, leur croissance est faible. En diminuant la proportion de brookite, nous pouvons donc contrôler le diamètre hydrodynamique des hétéroagrégats en suspension.

Le système GB7,0, dont le taux de recouvrement correspond à un rapport  $N_{\text{goethite}} / N_{\text{brookite}} = 1$ , présente une croissance excessivement rapide (Figure 71). Dès 5 minutes de vieillissement, la DQEL ne détecte que des hétéroagrégats micrométriques. Le comportement cinétique de ce système est inattendu. En effet,

le diamètre hydrodynamique des hétéroagrégats décroît dans le temps. Ce phénomène est probablement dû à une croissance préférentielle des hétéroagrégats les plus grands qui sortent de la gamme de détection de la DQEL. Seule la très faible quantité des plus petits agrégats est alors détectée. La mesure n'est donc plus représentative de l'ensemble de l'échantillon. Pour confirmer cette hypothèse, nous avons effectué un suivi cinétique de la croissance de cet échantillon par granulométrie-laser. La granulométrie-laser permet de différencier deux populations d'hétéroagrégats. Pour caractériser finement ces deux populations, nous avons traité les résultats en fonction du nombre et du volume d'hétéroagrégat en suspension, majorant respectivement les petits et les gros hétéroagrégats (Figure 72). La population majoritaire par le traitement en nombre est centrée sur  $0,5 \mu\text{m}$  et stable durant les 14 jours de la cinétique. Le traitement des résultats en pourcentage volumique indique aussi la présence d'hétéroagrégats de l'ordre de  $6 \mu\text{m}$  non détectable par DQEL dès 1 heure de vieillissement (Figure 72). Cette population croît durant le vieillissement de l'échantillon jusqu'à  $10 \mu\text{m}$ . Nous retrouvons ici un comportement observé précédemment (cf. 2.1.2) où sont présents en suspension des « petits » hétéroagrégats stables et des gros hétéroagrégats susceptibles de croître durant le vieillissement. Il est donc envisageable que les hétéroagrégats micrométrique sortis de la gamme de détection de la DQEL participent à la croissance d'hétéroagrégats plus grands encore.

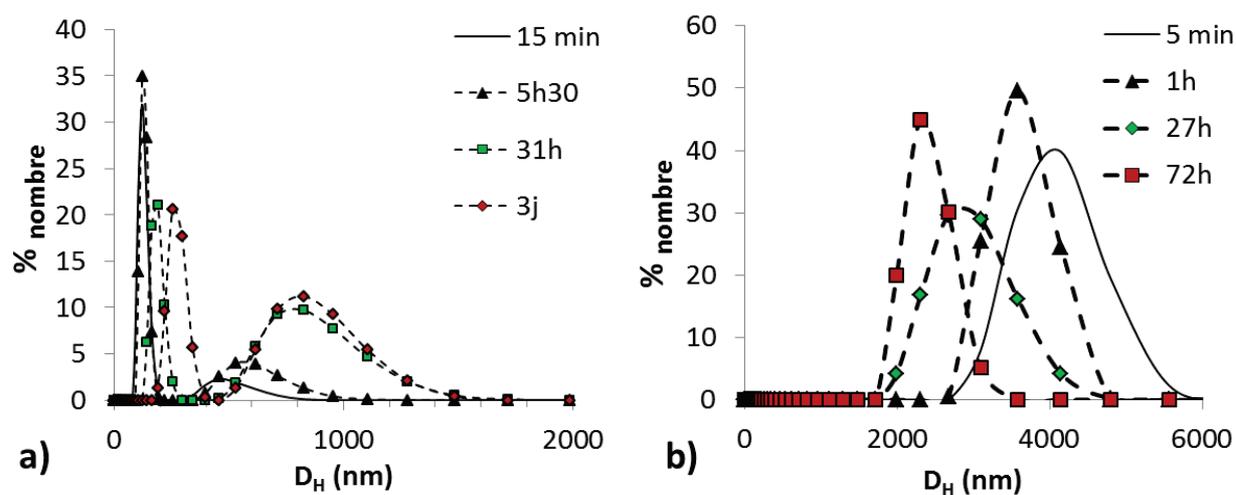


Figure 71 : Représentation graphique de l'évolution cinétique de la distribution de diamètres hydrodynamiques des hétéroagrégats présents dans les systèmes GB0,9 (a) et GB7,0 (b) à pH 6,5

Tableau 6 : Tableau récapitulatif des données issues du suivi cinétique réalisé par DQEL sur l'hétérosuspension GB0,9 (gauche) et GB7,0 (droite) à pH 6,5

Temps de vieillissement (heure)	Diamètre hydrodynamique (nm)		Pourcentage de représentation en nombre (%)		Temps de vieillissement (heure)	Diamètre hydrodynamique (nm)		Pourcentage de représentation en nombre (%)	
	I	II	I	II		I	II	I	II
0,25	125	503	92	8	0,08	4106	-	100	-
5,5	129	603	85	15	1,16	3358	-	100	-
31	184	843	58	42	27	2616	-	100	-
72	270	854	55	45	72	2326	-	100	-

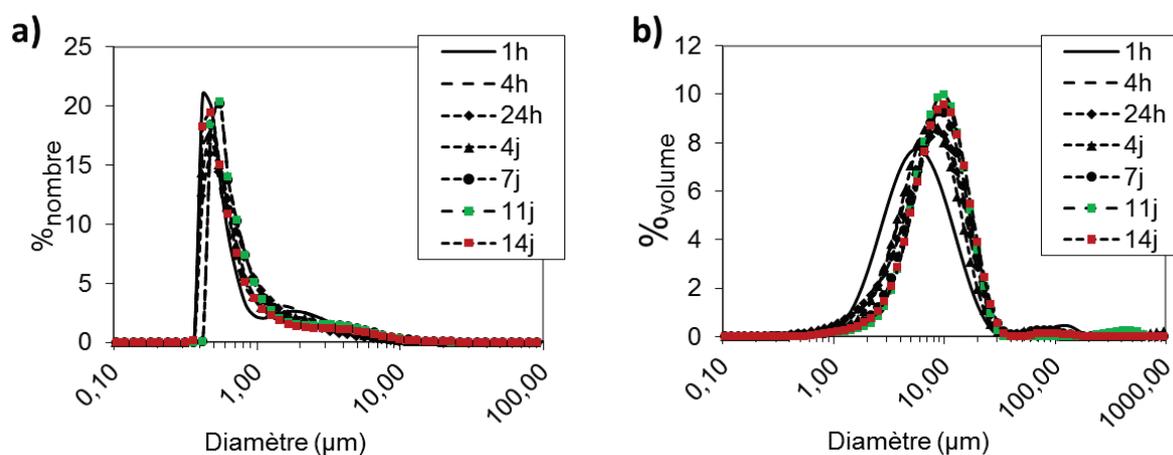


Figure 72 : Représentation graphique de l'évolution cinétique de la distribution de taille des hétéroagrégats présents dans le système GB7,0 à pH 6,5 obtenue par granulométrie-laser selon des proportions volumiques (a) et en nombre d'hétéroagrégats (b)

Pour chacun des taux de recouvrement étudiés, le potentiel zêta décroît lentement durant le vieillissement probablement à cause de l'introduction de force ionique lors de l'ajustement du pH (Figure 73). Néanmoins, les valeurs restent élevées pendant la durée de l'étude cinétique. La croissance des hétéroagrégats est donc liée au mécanisme de pontage cité précédemment (cf. 2.1.2) et au nombre de points d'ancrage accessibles.

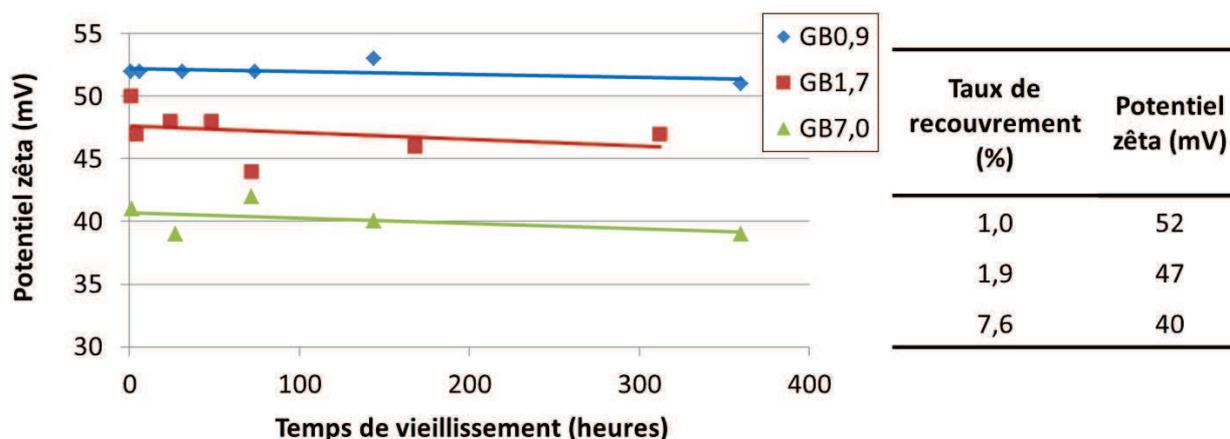


Figure 73 : Suivi cinétique des potentiels zêta moyens des hétéroagrégats dans les systèmes GB en fonction du taux de recouvrement ( $R$ ) (gauche) et tableau indiquant les valeurs moyennes (droite)

D'après les clichés MEB-EC, les hétéroagrégats décamicrométriques ont une structure compacte dans laquelle on devine une porosité générée par les espaces inter-particulaires (Figure 74). Pour confirmer, la structure observée par microscopie, nous avons utilisé les courbes d'intensité lumineuse en fonction de l'angle de diffusion du faisceau incident issues des mesures de granulométrie-laser. Ceci permet de caractériser les hétéroagrégats selon leur dimension fractale (Figure 75). Il est généralement convenu que la formule  $I \propto q^{-D_f}$  est applicable dans l'hypothèse que la structure étudiée est très inférieure à la taille de l'agrégat et très supérieure à la structure directement induite par l'empilement des particules. Cela revient à considérer une gamme de valeurs de vecteurs de diffusion ( $q$ ) comprise entre l'inverse du rayon de giration ( $R_g$ ) de l'agrégat et l'inverse du rayon des particules constitutives ( $r_0$ ):  $1/R_g \gg q \gg 1/r_0$ . En considérant,  $r_0$  égal à 20 nm (proche de la largeur des bâtonnets de goéthite et des dimensions des particules de brookite) et  $R_g$  égal à  $6.10^3$  nm (diamètre obtenu par granulométrie-laser après 1 heure de vieillissement), la dimension fractale peut théoriquement être caractérisée dans la gamme de  $\log(q)$  comprise entre  $-3,8 \text{ nm}^{-1}$  et  $-1,3 \text{ nm}^{-1}$ . Les courbes présentées figure 75 présentent un plateau pour  $\log(q) < -4$  attribuée au régime de Guinier. La gamme de  $\log(q)$  comprise entre  $-3 \text{ nm}^{-1}$  et  $-2,4 \text{ nm}^{-1}$ , dont la pente est constante, correspond à la région fractale des courbes d'intensité lumineuse. La rupture de pente entre le régime de Guinier et le régime fractal s'étend sur plus d'un ordre de grandeur de  $q$ . Ce phénomène est imposé par une distribution de taille d'hétéroagrégats importante. La valeur de la pente correspondant à l'opposé de la dimension fractale ( $D_f$ ), nous avons obtenus pour les systèmes GB7,0 vieillis 1 heure et 7 jours des  $D_f$  respectivement égales à 2,83 et  $2,84 \pm 0,05$ . Les  $D_f$  mesurées sont proches de 3 et montrent que les hétéroagrégats GB7,0 ont une structure compacte en suspension et que celle-ci est acquise dès les premières minutes d'hétéroagrégation. Le séchage ne semble pas responsable de la compacité de l'empilement des particules observé par MEB-EC.

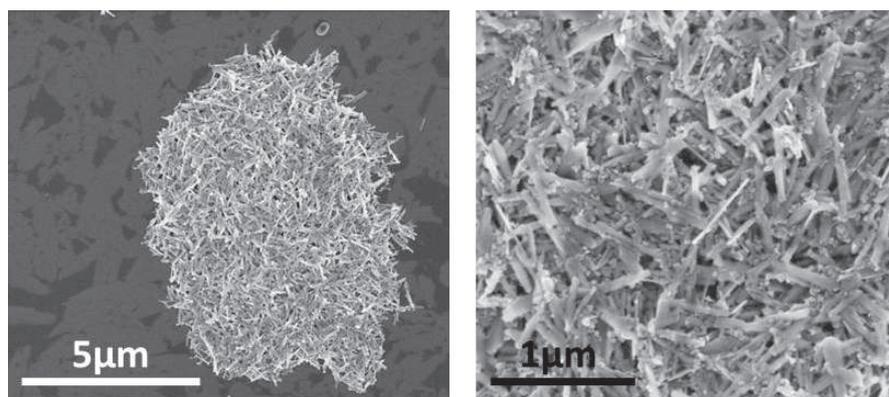


Figure 74 : Clichés de MEB-EC du système GB7,0 montrant un hétéroagrégat de dimension micrométrique (gauche) et l'organisation des particules constituant ces hétéroagrégats (droite)

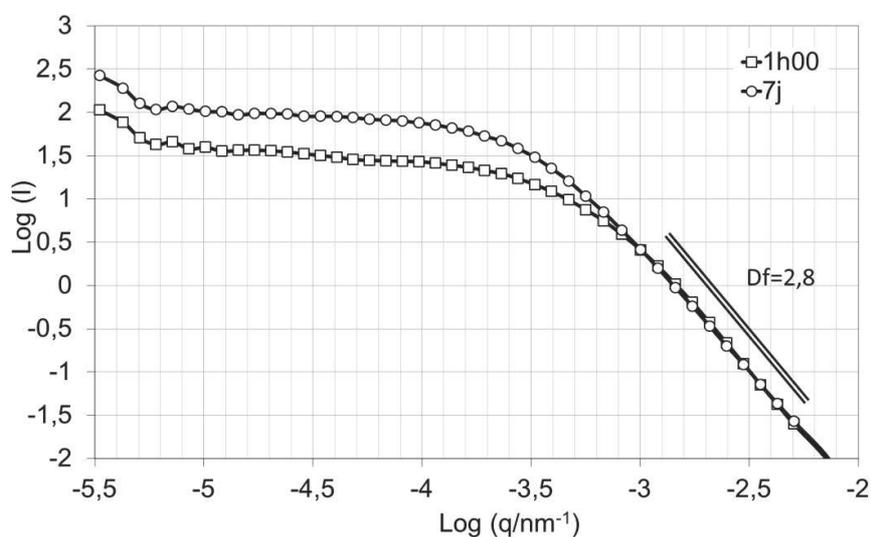


Figure 75 : Représentation graphique de l'évolution du logarithme de l'intensité diffusée en fonction du logarithme du vecteur de diffusion ( $q$ ) d'échantillons GB7,0 après 1 heure et 7 jours de vieillissement

## 2.3 Influence du pH de déstabilisation

Le choix du pH de déstabilisation a une influence capitale sur nos systèmes en termes de stabilité des hétéroagrégats, mécanismes et cinétique de croissance (cf. chapitre III). Afin de montrer l'influence du pH sur les mécanismes d'agrégation et sur la stabilité et la croissance des hétéroagrégats, nous avons suivi la cinétique d'agrégation des systèmes GB0,9, GB1,7 et GB7,0 à pH 8,2, pH proche du PCN des particules de goethite et éloigné de celui de la brookite (cf. Chapitre II). Après 1 heure de vieillissement à ce pH, les trois systèmes sont totalement floculés (Figure 76). De plus, les mesures de potentiel zêta montrent que les hétéroagrégats sont faiblement chargés : GB0,9 : 6,3mV ; GB1,7 : 2,1mV ; GB7,0 : -3,6mV. Les faibles

répulsions électrostatiques entre hétéroagrégats semblent donc responsables de la déstabilisation des systèmes comparativement à une déstabilisation à pH 6,5.

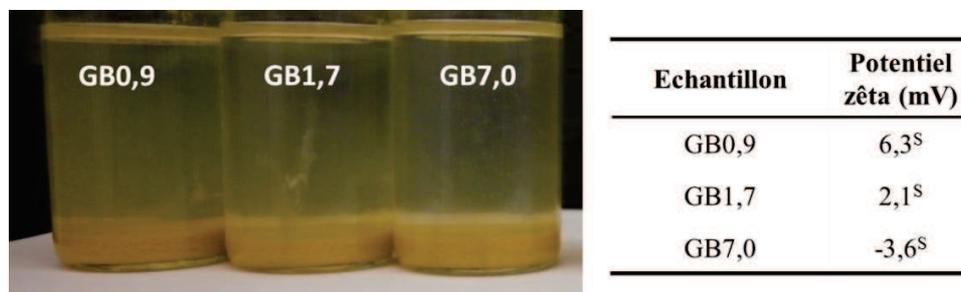


Figure 76 : Photographie des échantillons GB0,9, GB1,7 et GB7,0 (gauche) et valeurs de potentiels zêta calculée selon le modèle de Smoluchowski<sup>(8)</sup> (droite) après 1 heure de vieillissement à pH 8,2

Compte tenu de la très forte déstabilisation des suspensions dans ces conditions de pH et de floculation des agrégats, il est important d'évaluer le rôle de la brookite dans le mécanisme d'agrégation observé ici. La grande dimension des agrégats dans les trois échantillons n'est pas adaptée aux conditions de mesure des diamètres hydrodynamiques par DQEL, nous avons donc étudié l'influence du taux de recouvrement en brookite sur la cinétique de croissance à pH 8,2 par granulométrie-laser (Figure 77). Après 1 heure de vieillissement à pH 8,2, les distributions granulométriques des systèmes GB sont très proches et montrent une population d'agrégats centrée sur 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Dans les mêmes conditions de vieillissement, les particules de goethite seules présentent deux populations prépondérantes centrées sur 2  $\mu\text{m}$  et 20  $\mu\text{m}$ . En l'absence de brookite, les particules de goethite sont donc mieux dispersées que les systèmes GB après une heure de vieillissement à pH 8,2. Ce résultat suggère que l'introduction de brookite dans le système contribue de façon non négligeable à la croissance des agrégats et à leur floculation. Toutefois, les variations de concentration en brookite entre 0,9 % et 7,0 % de recouvrement n'ont pas d'influence significative sur la cinétique de croissance. La floculation rapide des agrégats ne permet plus une évolution lente des particules après déstabilisation qui conduisait à une taille d'agrégat gouvernée par le nombre de points d'ancrage (agrégats de brookite).

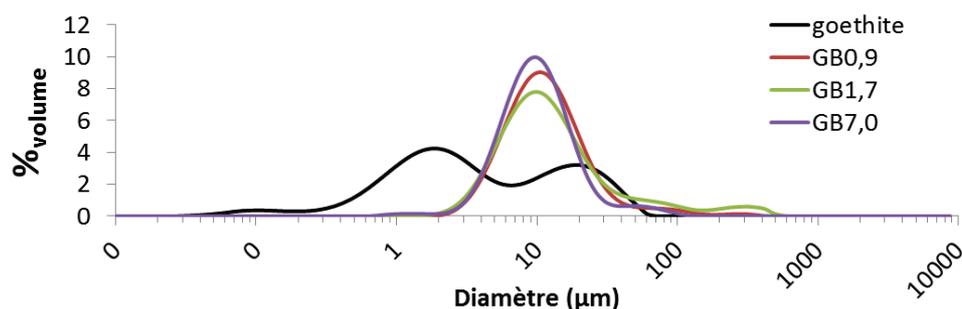


Figure 77 : Distribution granulométrique des systèmes GB0,9, GB1,7 et GB7,0 après 1 heure de vieillissement à pH 8,2

Par ailleurs, les clichés MET des hétéroagrégats séchés de GB0,9, GB1,7 et GB7,0 montrent des particules de brookite dispersées sur les bâtonnets de goethite (Figure 78). Leur positionnement suggère que le pontage de la goethite par l'oxyde de titane intervient malgré la forte instabilité du système. Cependant, un nombre important de particules de goethite homoagrégées dans le sens de la longueur suggère que la vitesse de pontage des bâtonnets est inférieure à celle de leur homoagrégation. Même si la présence de la brookite ne permet pas de prévenir l'homoagrégation des bâtonnets de goethite, elle contribue à maintenir une forte désorganisation des bâtonnets de goethite comparable à celle observée dans les poudres des systèmes GB déstabilisés à pH 6,5 (Figure 79).

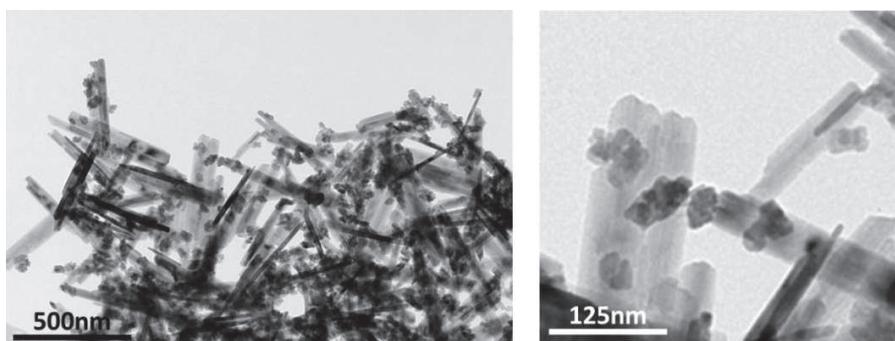


Figure 78 : Clichés MET d'hétéroagrégats présents dans les systèmes GB7,0 après 7 jours de vieillissement à pH 8,2

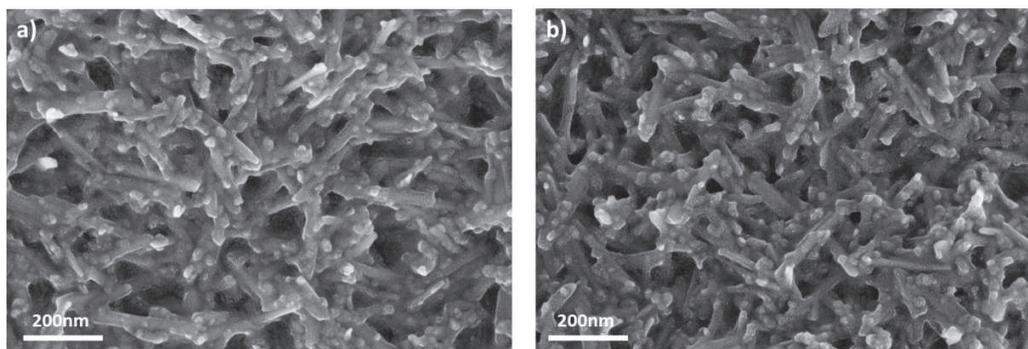


Figure 79 : Clichés MEB-EC des poudres, revêtue d'un film d'or, des systèmes GB7,0 (bas) après 7 jours de vieillissement à pH 6,5 (a) et pH 8,2 (b)

## 2.4 Influence du vieillissement sous agitation

Comme nous avons pu le voir précédemment (cf. 2.2), le vieillissement en absence d'agitation conduit à la formation d'hétéroagrégats d'une dizaine de micromètres. Nous avons également suivi l'évolution des hétéroagrégats en conservant une agitation constante durant le vieillissement du système GB7,0 à pH 6,5. L'agitation à 300 tr/min de l'hétérosuspension permet le maintien des hétéroagrégats en suspension et la dilution du système (Figure 80). Nous avons remarqué que le système agité reste partiellement floclé.

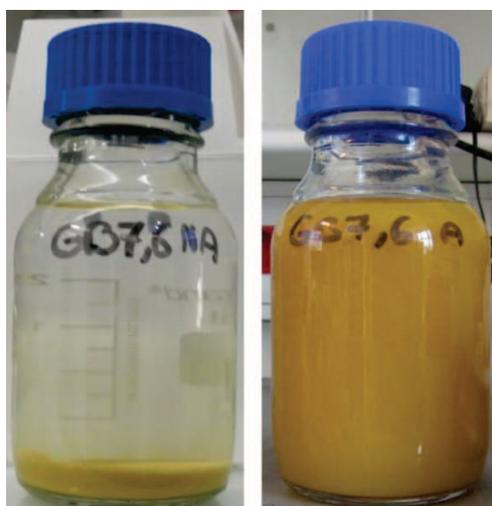


Figure 80 : Photographies montrant l'état de dispersion d'hétérosuspension GB7,0 vieillis 1 heure sans agitation (gauche) et avec agitation (droite)

### 2.4.1 Population d'hétéroagrégats < 1 $\mu\text{m}$

Les distributions granulométriques traitées en fonction du nombre d'hétéroagrégats nous permettent de nous focaliser sur les petits hétéroagrégats. Les distributions granulométriques (Figure 81) montrent donc

l'évolution cinétique des dimensions d'hétéroagrégats inférieures ou proches du micromètre. On peut remarquer la présence d'une population d'hétéroagrégats qui croît de  $0,3 \mu\text{m}$  à  $0,5 \mu\text{m}$  entre 1 heure et 14 jours de vieillissement à pH 6,5 avec agitation. En comparaison, le système GB7,0 vieilli sans agitation comportait également une population de cet ordre de grandeur mais dont le diamètre mesuré était déjà de  $0,5 \mu\text{m}$  après 1 heure de vieillissement (cf. 2.2). Ainsi, dans le domaine des tailles d'hétéroagrégats inférieures au micromètre, la mise sous agitation diminue leur cinétique de croissance. Ce phénomène est certainement imposé par la diminution de la probabilité de collision causée par la dilution du système.

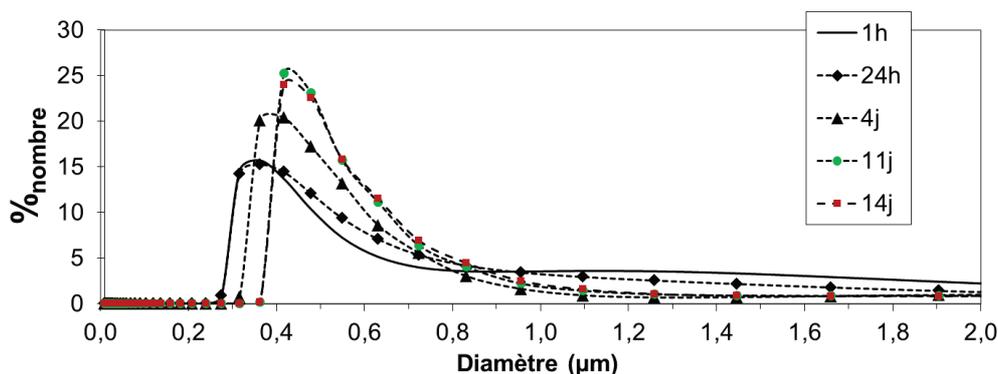


Figure 81 : Distribution granulométrique du système GB7,0 vieilli à pH 6,5 sous agitation obtenue par granulométrie-laser selon des proportions en nombre d'hétéroagrégats

Afin d'identifier l'impact du maintien en suspension sur la morphologie des hétéroagrégats formés, nous avons comparé les clichés de cryo-MET des systèmes GB7,0 vieillis pendant 7 jours à pH 6,5 avec et sans agitation (Figure 82). Dans chacun des deux systèmes les particules de brookite sont dispersées et agrégées sur des particules de goethite. Nous remarquons qu'en milieu agité, les bâtonnets de goethite s'alignent majoritairement dans le sens de la longueur. On retrouve dans ces systèmes des particules de brookite intercalées entre les bâtonnets. Cette organisation diffère des milieux non agités dans lesquels les bâtonnets de goethite sont désorientés. Comme nous l'avons vu dans le chapitre I, l'absence de sédimentation tend à favoriser les organisations stables de particules par rapport à des organisations métastables, généralement des assemblages linéaires de particules. Dans le cas des hétéroagrégats du système GB7,0, la conformation stable consiste en l'alignement de bâtonnets de goethite dans le sens de la longueur et à l'intercalation des agrégats de brookite. Cela indique que la présence de l'oxyde de titane en milieu agité et dilué permet de reproduire une organisation des bâtonnets de goethite habituellement observée en milieu concentré.

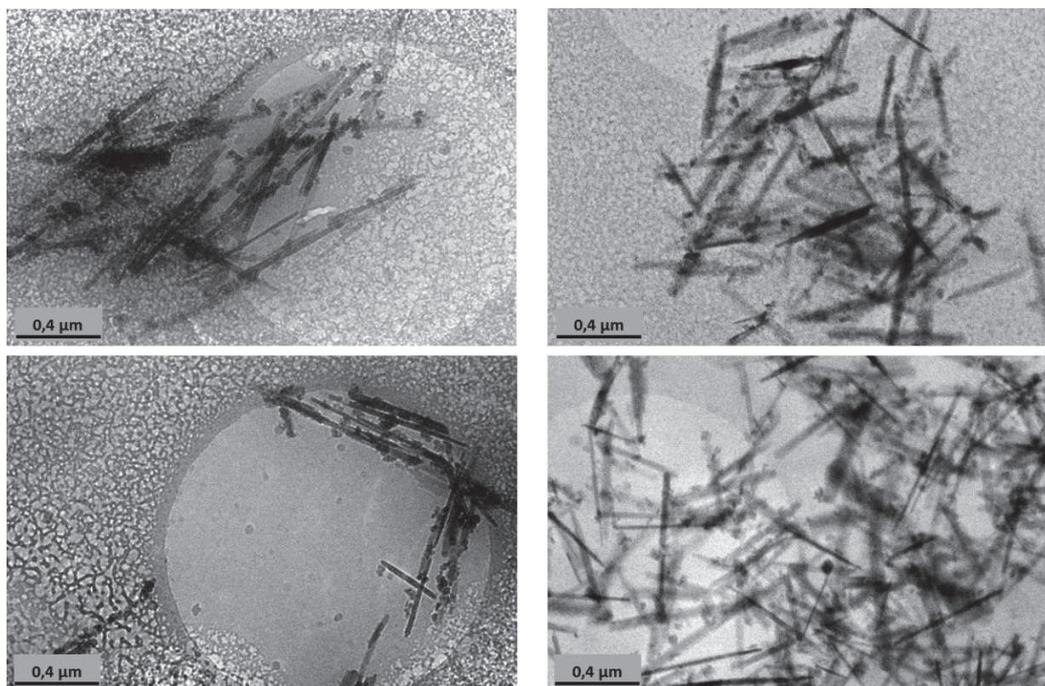


Figure 82 : Clichés de cryo-MET de GB7,0 après 7 jours de vieillissement à pH 6,5 avec agitation (gauche) et sans agitation (droite). Les échantillons ont été préparés à partir de suspension contenant  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de particules anisotropes (goéthite ou boémite). Les dilutions ont été réalisées à pH et forces ioniques équivalentes.

## 2.4.2 Populations d'hétéroagrégats $> 1 \mu\text{m}$

Les distributions granulométriques en volume d'hétéroagrégat montrent la présence de deux populations. La plus petite population en taille est composée d'hétéroagrégats dont le diamètre augmente dans le temps d'environ  $3 \mu\text{m}$  à  $10 \mu\text{m}$ . Nous pouvons comparer cette population à la population micrométrique mesurée pour le système GB7,0 sans agitation (cf. 2.2). On remarque qu'en l'absence d'agitation cette population est de  $6 \mu\text{m}$  de diamètre pour  $3 \mu\text{m}$  en milieu agité après une heure de vieillissement. Ainsi, comme pour les hétéroagrégats inférieurs à  $1 \mu\text{m}$ , la dilution du système a pour effet de ralentir la croissance des hétéroagrégats.

La population la plus grande en taille apparaît à partir de 4 jours de vieillissement sous agitation et présente un diamètre de l'ordre de  $500 \mu\text{m}$ . Cette population d'hétéroagrégats quasi-millimétrique ne croît pas significativement mais occupe une proportion volumique de plus en plus importante jusqu'à 14 jours de vieillissement. Cette population est très nettement séparée de la population décamicrométrique décrite ci-avant. L'écart entre les deux populations suggère que l'assemblage des populations décamicrométriques est responsable de la formation des populations quasi-millimétriques.

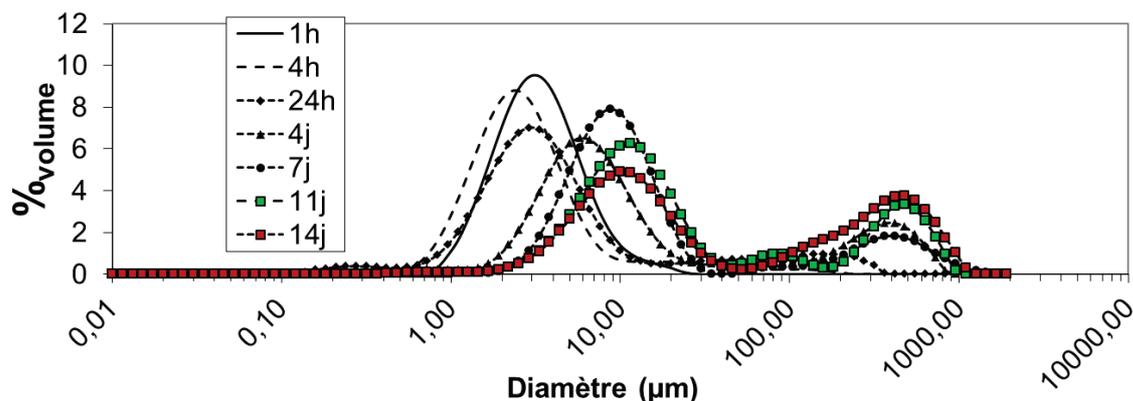


Figure 83 : Distribution granulométrique du système GB7,0 vieilli à pH 6,5 sous agitation obtenue par granulométrie-laser selon des proportions en volume d'hétéroagrégats

Après 7 jours de vieillissement sous agitation, les clichés MEB-EC d'hétéroagrégats de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$  de diamètre montrent qu'ils sont constitués d'un assemblage de plusieurs hétéroagrégats de taille inférieure (Figure 84). L'organisation de bâtonnets de goethite à l'intérieur de ces hétéroagrégats semble compacte de la même manière que pour les hétéroagrégats micrométriques formés sans agitation.

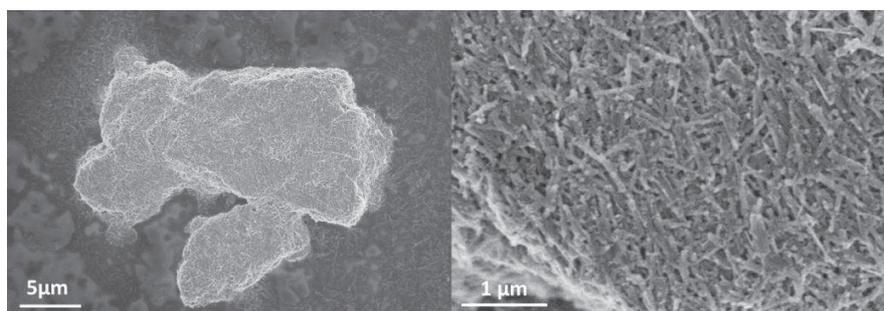


Figure 84 : Clichés de MEB-EC du système GB7,0 vieilli sous agitation montrant un hétéroagrégat de dimension micrométrique (gauche) et l'organisation des particules constituant ces hétéroagrégats (droite)

Les clichés MEB-EC montrent des hétéroagrégats quasi-millimétriques dont la morphologie est globalement à deux dimensions (Figure 85). A plus fort grossissement, on remarque que ces hétéroagrégats sont composés de zones denses dont la structure est semblable à celles des hétéroagrégats décimicrométriques, et de zones ouvertes composées d'hétéroagrégats dont les bâtonnets de goethite sont alignés dans le sens de la longueur de la même façon que les hétéroagrégats visualisés par cryo-MET.

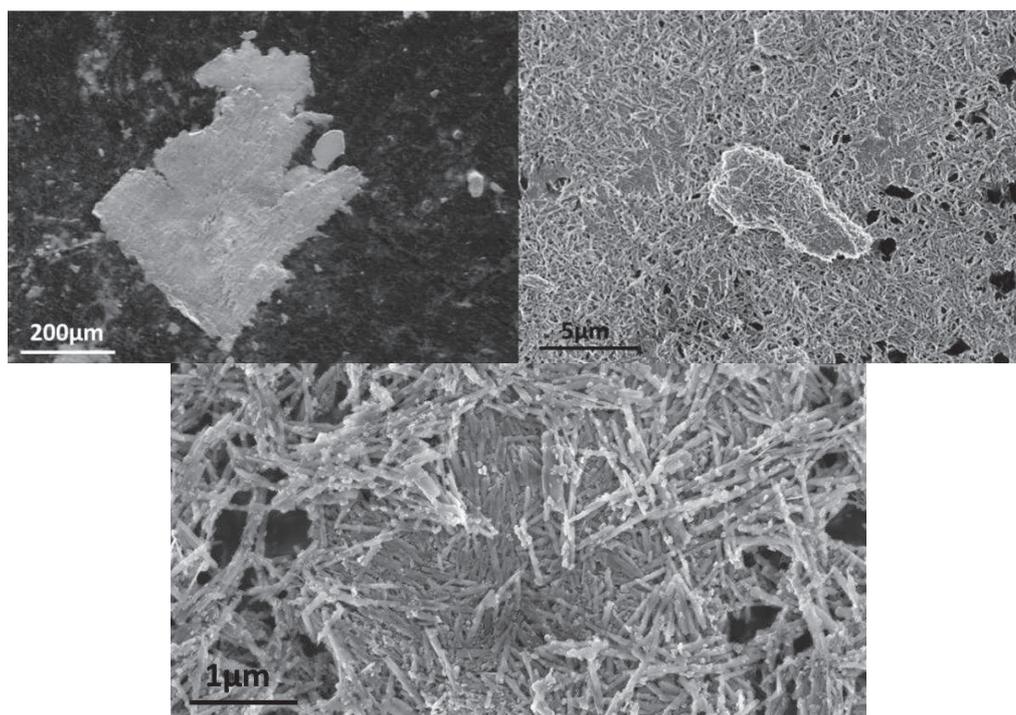


Figure 85 : Clichés de MEB-EC ainsi qu'un hétéroagrégat quasi-millimétrique à différents grossissements

On retrouve donc les composantes de 0,5  $\mu\text{m}$  et de 10  $\mu\text{m}$  environ, décrites ci-avant dans le sous-chapitre, dans la composition des hétéroagrégats quasi-millimétrique. Pour comprendre la formation de ces différentes populations, nous avons caractérisé la répartition en goethite et brookite par microanalyses élémentaires effectuées par la technique EDX (Figure 86). Les cartographies montrent que la répartition en goethite et brookite est généralement homogène dans l'hétéroagrégat ce qui signifie que les entités quasi-millimétriques sont bien composées d'un assemblage d'hétéroagrégats. Toutefois, on remarque que les zones denses sont plus riches en brookite que le reste de l'agrégat. Cela souligne la répartition aléatoire de la brookite lors de la déstabilisation de l'hétérosuspension homogène qui engendre des inégalités de recouvrement. Les bâtonnets les plus recouverts croissent donc préférentiellement pour former des agrégats denses et riches en brookite. La présence plus ou moins importante de brookite à la surface des bâtonnets est donc responsable de la formation d'hétéroagrégats de dimensions et de structures différentes certainement imposées par le nombre de points d'ancrage accessibles. Toutefois, il est important de noter que la proportion en volume des hétéroagrégats faiblement recouverts de brookite (environ 0,5  $\mu\text{m}$ ) est faible par rapport à la proportion d'hétéroagrégats fortement recouverts (environ 10  $\mu\text{m}$ ).

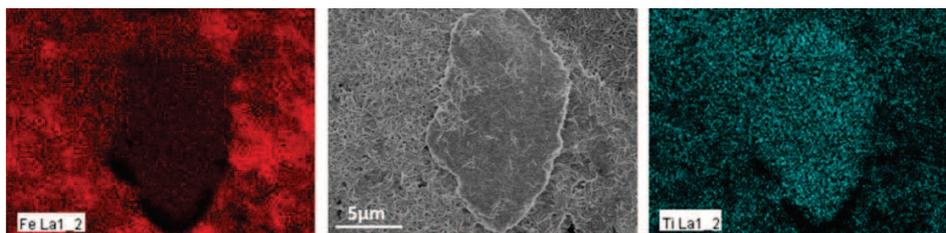


Figure 86 : Analyse EDX d'une partie d'un hétéroagrégat quasi-millimétrique de GB7,0 vieilli 7 jours sous agitation à pH 6,5 montrant des zones denses et ouvertes : répartition en goéthite en rouge et répartition en brookite en vert

L'allure de la courbe d'évolution de  $\log(I)$  en fonction de  $\log(q)$  de GB7,0 après 7 jours de vieillissement à pH 6,5 avec agitation est la même que celle de GB0,7 non agité pour  $-4 < \log(q) < -2$  (Figure 87). Cela confirme que l'on conserve des empilements d'hétéroagrégats denses sur une dimension de l'ordre de 10  $\mu\text{m}$ . Pour  $\log(q) < -4$ , on voit apparaître un deuxième domaine fractal correspondant aux hétéroagrégats quasi-millimétriques répondant à la condition :  $-5,4 < \log(q) < -1,3$ . La dimension fractale mesurée est égale à 1,7 et peut être rapprochée d'une morphologie de type plaquette [BER 2006] [GLA 1982]. Cette mesure confirme la morphologie à deux dimensions des hétéroagrégats quasi-millimétriques ainsi que la présence de domaines denses. Les hétéroagrégats de petites tailles (0,5  $\mu\text{m}$ ) dont nous avons pu observer la morphologie allongée ne sont pas visibles ici car peu diffusants.

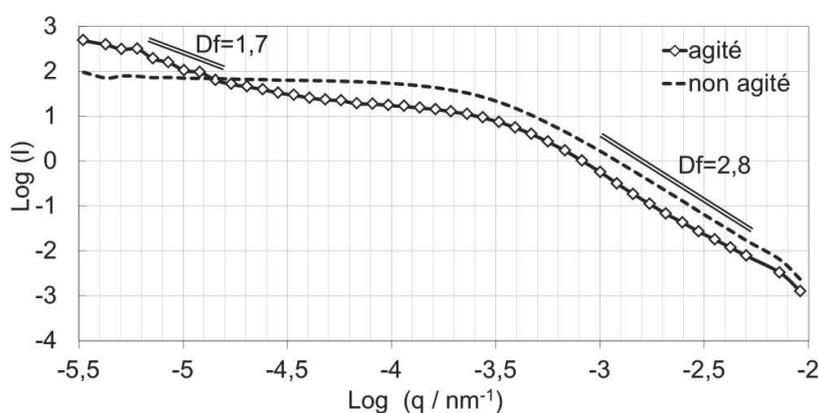


Figure 87 : Représentation graphique de l'évolution du logarithme de l'intensité diffusée en fonction du logarithme du vecteur de diffusion ( $q$ ) de l'échantillon GB7,0 après 7 jours de vieillissement à pH 6,5 avec et sans agitation

## 2.5 Etude de dissociation des hétéroagrégats

Afin d'évaluer la stabilité des hétéroagrégats en suspension, nous avons choisi d'abaisser le pH d'hétérosuspensions GB7,0 vieilles à pH 6,5, à pH 3,5, c'est à dire dans une gamme de pH inférieure aux PCN des particules constitutives et donc dans un régime de répulsion électrostatique.

*Protocole expérimental :*

*Un échantillon de plusieurs millilitres est prélevé dans une hétérosuspension mère mise sous agitation le temps du prélèvement. Dans le cas d'un suivi par DQEL, l'échantillon est dilué au 1/8 avant abaissement du pH à 3,5. Pour un suivi par granulométrie-laser, l'ajustement du pH est effectué dans l'hétérosuspension concentrée. L'hétérosuspension à pH 3,5 est ensuite diluée par une solution à pH 3,5. Après ajustement de pH, l'hétérosuspension est agitée pendant 10min avant analyse. Ces opérations sont réalisées à plusieurs temps de vieillissement de l'hétérosuspension mère.*

Le suivi par DQEL montre, après une heure de vieillissement, une population d'hétéroagrégats proche de 200 nm (Figure 88). L'abaissement du pH a donc permis de dissocier les hétéroagrégats micrométriques préalablement observés à pH 6,5. D'après leurs diamètres hydrodynamiques, ces hétéroagrégats détectés sont composés d'un ou quelques bâtonnets de goethite. Lorsque l'hétérosuspension est vieillie plusieurs heures ou plusieurs jours, des hétéroagrégats de l'ordre de 600 à 700 nm de diamètre sont conservés après abaissement de pH. On remarque que la proportion de ces hétéroagrégats augmente entre 1 jour et 14 jours de vieillissement à pH 6,5. En dissociant une hétérosuspension vieillie 2 mois à pH 6,5, on conserve des hétéroagrégats de taille supérieure au micromètre (environ 1500 nm). Le diamètre des agrégats conservé à pH 3,5 augmente avec le temps de vieillissement. L'absence d'un pic caractéristique de la brookite dans les échantillons caractérisés à pH 3,5 tend à indiquer que l'hétéroagrégation persiste. Cette hypothèse est confirmée par les clichés de cryo-MET d'un échantillon GB7,0 dissocié à pH 3,5 après 2 mois de vieillissement qui montre des particules de brookite dispersées et hétéroagrégées aux bâtonnets de goethite (Figure 89). Cela souligne l'absence d'homoagrégation et la conservation de l'hétéroagrégation lors du passage du PCN de la brookite à 5,8. L'ensemble de ces résultats montre que la nature des interactions aux jonctions « goethite – brookite – goethite » évolue lors du vieillissement rendant le phénomène d'hétéroagrégation irréversible.

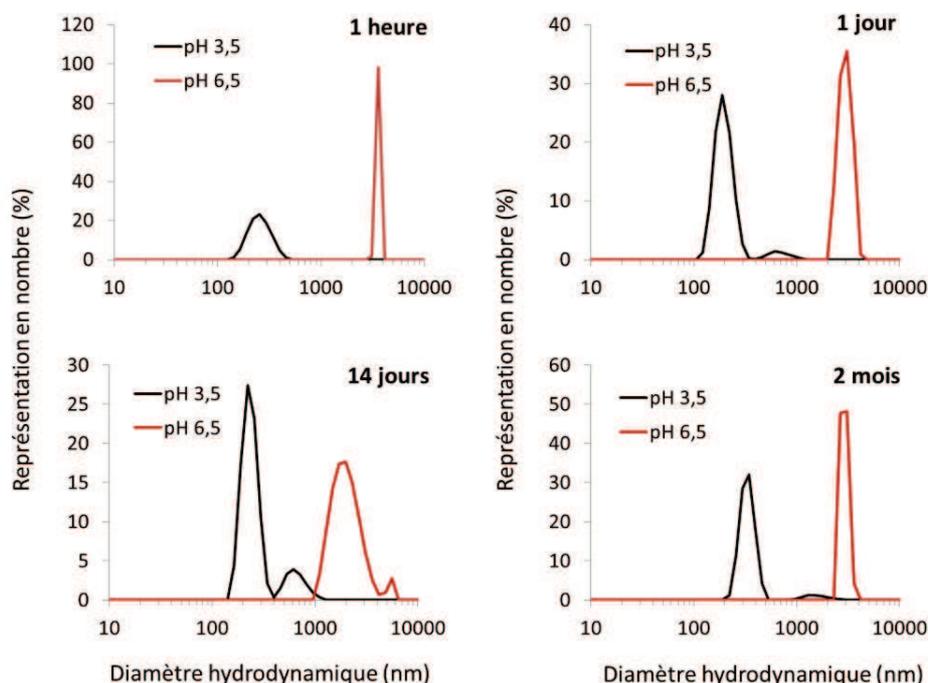


Figure 88 : Influence du temps de vieillissement à pH 6,5 sur la stabilité des hétéroagrégats lors de l'abaissement de pH suivi par DQEL

Temps de vieillissement (heure)	Diamètre hydrodynamique (nm)		Pourcentage de représentation en nombre (%)	
	I	II	I	II
1 heure	259	-	100	-
1 jour	196	687	94	6
14 jours	234	654	85	15
2 mois	331	1562	95	5

Figure 89 : Données hydrodynamiques des suspensions GB7,0 dissociées à pH 3,5 (gauche) et cliché de cryo-MET montrant la répartition des particules de brookite et de goéthite dans GB7,0 vieilli 2 mois à pH 6,5 puis dissocié à pH 3,5. Les échantillons ont été préparés à partir de suspension contenant  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de particules anisotropes (goéthite ou boémite). Les dilutions ont été réalisées à pH et forces ioniques équivalentes.

La stabilisation durant le vieillissement des hétéroagrégats les plus volumineux a été suivie par granulométrie-laser (Figure 90). Les distributions granulométriques exprimées en pourcentages volumiques des échantillon GB7,0 sont de moins en moins perturbées par l'abaissement du pH à 3,5 en regard de la distribution mesuré à pH 6,5 au même temps de vieillissement. Cela souligne que les hétéroagrégats se stabilisent entre 1 heure et 11 jours de vieillissement à pH 6,5. Néanmoins, on remarque qu'une partie non-négligeable du volume d'hétéroagrégats concerne des populations inférieures au micromètre ce qui confirme l'intérêt des suivis DQEL discutés précédemment. Les clichés MEB-EC

confirment la présence d'hétéroagrégats de dimension micrométrique pour un échantillon dissocié après 7 jours de vieillissement (Figure 91).

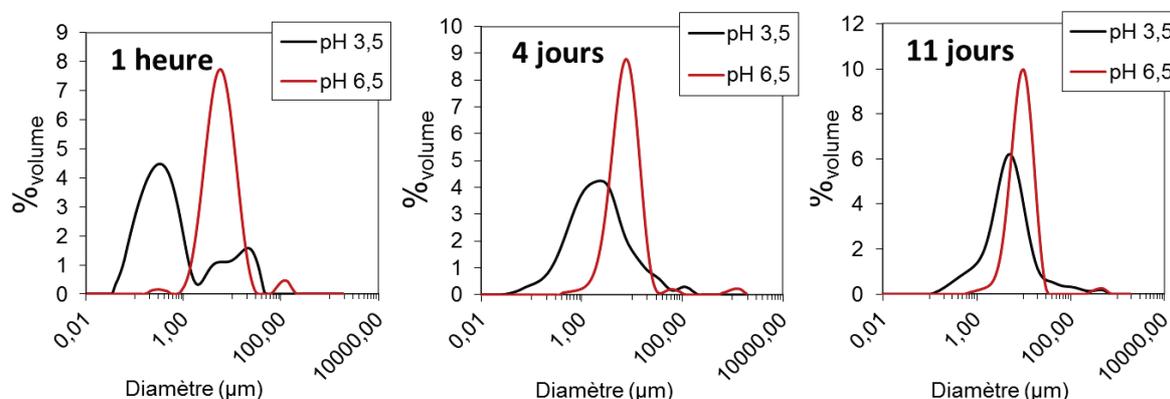


Figure 90 : Influence du temps de vieillissement à pH 6,5 sur la stabilité des hétéroagrégats lors de l'abaissement de pH sans agitation obtenue par granulométrie-laser selon des proportions volumiques

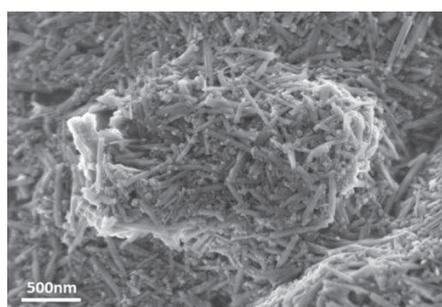


Figure 91 : Cliché de MEB-EC d'un hétéroagrégat micrométrique dans un échantillon de GB7,0 vieilli sans agitation durant 7 jours à pH 6,5 puis dissocié à pH 3,5

Nous avons testé la stabilité des systèmes GB7,0 vieillis sous agitation (Figure 92). Les distributions granulométriques d'échantillons dissociés à pH 3,5 après 1 jour de vieillissement montrent une population de l'ordre de 100 µm de diamètre particulièrement stable alors que les hétéroagrégats de 2 µm environ, majoritaires à pH 6,5, sont dissociés. A 11 jours de vieillissement, on observe que les populations quasi-millimétriques sont largement majoritaires après abaissement du pH à 3,5 alors que les populations initialement présentes autour de 10µm semblent totalement dissociées. Ainsi, la réversibilité de l'hétéroagrégation semble aussi dépendre de la taille des hétéroagrégats. Ce phénomène peut s'expliquer par un environnement local favorisant la modification des interfaces goethite - brookite par rapport à des hétéroagrégats moins denses ou plus petits dans lesquels les équilibres avec le solvant se font plus facilement.

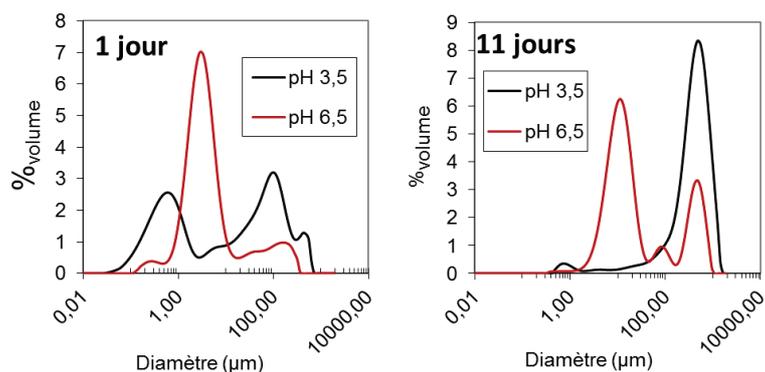


Figure 92 : Influence du temps de vieillissement à pH 6,5 sur la stabilité des hétéroagrégats lors de l'abaissement de pH sans agitation obtenue par granulométrie-laser selon des proportions volumiques

Les clichés MEB-EC d'hétéroagrégats quasi-millimétriques à pH 3,5 montrent qu'ils ne sont composés que de phases denses (Figure 93). Les hétéroagrégats ouverts caractérisés précédemment dans ces systèmes ont donc été dissociés durant l'abaissement du pH. L'instabilité de ces phases ouvertes est probablement due au faible nombre de point de fixation entre hétéroagrégats (concentration en brookite moins importante). Cette étude nous a donc permis d'identifier trois critères de stabilisation des hétéroagrégats : le temps de vieillissement, le diamètre et le nombre de points de fixation.

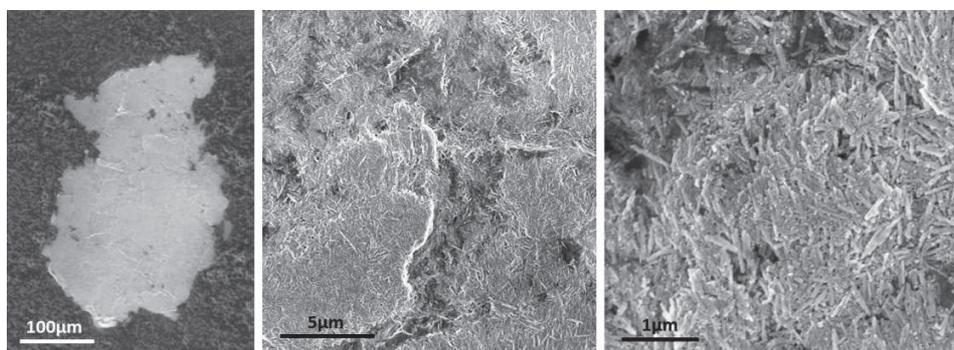


Figure 93 : Clichés de MEB-EC du système GB7,0 vieilli sous agitation pendant 7 jours à pH 6,5 puis dissocié à pH 3,5 montrant un hétéroagrégat de dimension micrométrique (gauche), l'organisation des particules constituant ces hétéroagrégats (milieu et droite)

## 2.6 Influence de la force ionique

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'influence de la force ionique sur la déstabilisation d'hétérosuspensions sachant que dans les conditions opératoires décrites jusqu'à présent, la force ionique correspondait au minimum d'ions nécessaires à l'ajustement des pH ( $\approx 0,1$  mM). Dans le but de transposer cette étude à des systèmes d'intérêt catalytique, nous avons choisi de ne pas utiliser de sodium, cation

souvent indésirable. Nous avons contrôlé la force ionique par ajout de nitrate d'ammonium ( $\text{NH}_4\text{NO}_3$ ) et ajusté le pH à l'aide d'une solution ammoniacale ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ). Pour cette étude, nous avons choisi de travailler avec le système GB1,7. En effet, ce système présente la particularité d'avoir une croissance relativement lente et une quantité non négligeable de brookite.

Par DQEL, l'impact de la force ionique sur le diamètre hydrodynamique des particules en suspension est notable dès les cinq premières minutes de vieillissement (Figure 94). En effet, à partir de 1mM en nitrate d'ammonium ajouté, la DQEL ne détecte que des hétéroagrégats micrométriques. L'introduction de force ionique contribue donc à l'augmentation des tailles des agrégats.

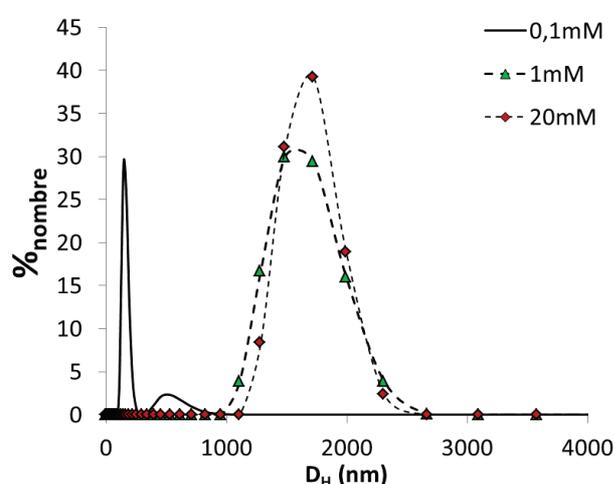


Figure 94 : Distributions de diamètres hydrodynamiques d'échantillons de goethite et de GB1,7 après 5 minutes de vieillissement à pH 6,5 en fonction de la concentration en nitrate d'ammonium

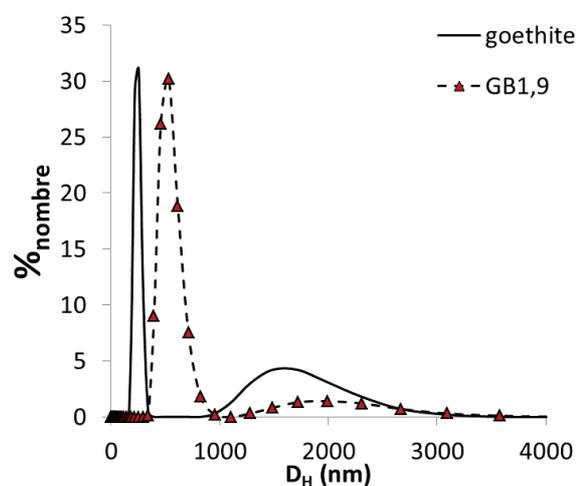


Figure 95 : Distribution de diamètres hydrodynamiques des agrégats contenus dans des échantillons de goethite et de GB1,7 après 5 minutes de vieillissement en présence de nitrate d'ammonium 40mM

En ajustant la concentration en nitrate d'ammonium à 40 mM, la distribution de taille des agrégats en suspension dans GB7,0 est composée de deux populations, une proche de 500 nm et une micrométrique (Figure 95). L'augmentation de la force ionique a donc un effet stabilisant. De plus, l'allure de cette distribution de taille est proche de celle des suspensions de goethite dans les mêmes conditions. Cela semble indiquer que la présence de brookite a peu d'influence sur l'état d'agrégation des particules de goethite pour des forces ioniques élevées.

Les clichés MET des systèmes GB1,7 à des forces ioniques proches de 1 mM en nitrate d'ammonium ajouté montrent des particules dispersées et agrégées sur les bâtonnets de goethite ce qui semble indiquer que l'hétéroagrégation est conservée dans ce système (Figure 96). A 40 mM en nitrate d'ammonium ajouté, le système GB1,7 est composé de domaines riches en brookite et d'autres domaines contenant des

bâtonnets de goethite isolés. Dans ces conditions, l'homoagrégation semble majoritaire par rapport à l'hétéroagrégation. Ainsi, la stabilisation observée par DQEL pour 40 mM en nitrate d'ammonium ajouté est donc due au maintien en suspension de bâtonnets de goethite peu ou pas hétéroagrégés.

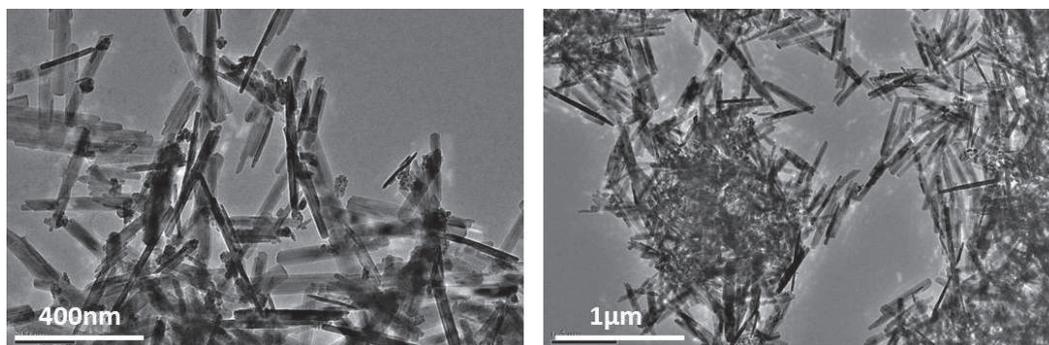


Figure 96 : Clichés MET d'échantillons GB1,7 vieillis 1 heure à pH 6,5 en présence de différentes concentrations en nitrate d'ammonium ajouté: 1 mM (gauche) et 40mM (droite)

Le diamètre hydrodynamique d'une suspension de brookite à pH 4 en présence de 40 mM de nitrate d'ammonium ajouté est 44 nm ce qui correspond à des agrégats orientés de même dimension que ceux observés sans force ionique ajoutée (Figure 97). Cela montre que l'homoagrégation des particules dans les systèmes GB1,7 a lieu lors de l'ajustement du pH à 6,5, dans des conditions où des interactions électrostatiques attractives entre goethite et brookite génèrent l'hétéroagrégation pour des forces ioniques plus faibles.

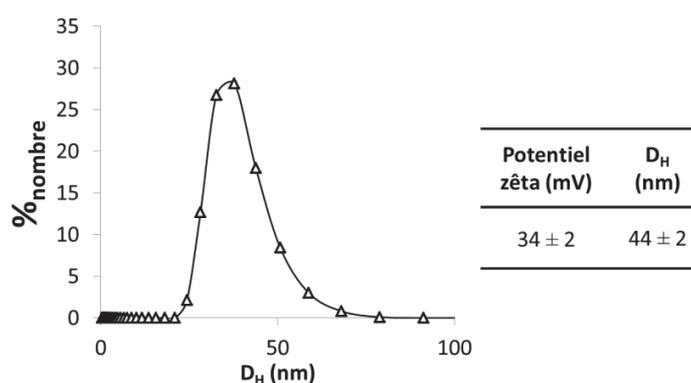


Figure 97 : Représentation graphique de la distribution de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) des particules de brookite à pH 4 dans un milieu contenant 40mM de nitrate d'ammonium ajouté (gauche) et tableau indiquant les valeurs de potentiel zêta et diamètre hydrodynamique moyen (droite)

Pour mieux comprendre, le comportement des hétérosuspensions GB1,7 en fonction de la force ionique nous avons calculé les valeurs des potentiels d'interactions entre particules à partir du modèle DLVO en sommant les interactions de Van der Waals et les interactions électrostatiques à partir de

l'équation de Hogg, Healy et Fuerstenau (cf. Chapitre I). Les rayons des particules de brookite ( $a_{\text{brookite}} = 30 \text{ nm}$ ) et de goethite ( $a_{\text{goethite}} = 100 \text{ nm}$ ) ont été choisis à partir des dimensions hydrodynamiques obtenues par DQEL. Les valeurs des constantes de Hamaker des particules constitutives en milieu aqueux ( $A_{\text{g-g}}$  et  $A_{\text{b-b}}$ ) sont issues de la littérature [BLA 2003][BER 1997]. La valeur de la constante de Hamaker liée à l'interaction goethite-brookite ( $A_{\text{g-b}}$ ) a été choisie arbitrairement à une valeur moyenne entre  $A_{\text{g-g}}$  et  $A_{\text{b-b}}$ . L'ensemble des valeurs utilisées pour le calcul des potentiels électrostatiques sont recensées dans le tableau 7.

Tableau 7 : Valeurs utilisées pour le calcul des potentiels d'interaction DLVO au sein du système GB1,7 à pH 6,5 en fonction de la force ionique, les potentiels zéta ont été calculés selon le modèle de Hückel<sup>(H)</sup> ou le modèle de Smoluchowski<sup>(S)</sup> en fonction de leur stabilité en suspension (cf. Annexe A.2)

$[\text{NH}_4\text{NO}_3]$ (mM)	$a_{\text{goethite}}$ (nm)	$a_{\text{brookite}}$ (nm)	$A_{\text{g-g}}$ ( $10^{-20}$ J)	$A_{\text{b-b}}$ ( $10^{-20}$ J)	$A_{\text{g-b}}$ ( $10^{-20}$ J)	$\Psi_{\zeta_{\text{goethite}}}$ (mV)	$\Psi_{\zeta_{\text{brookite}}}$ (mV)	$\kappa$ ( $\text{m}^{-1}$ )
0,1	100	30	5,5	5,35	5,4	78 <sup>H</sup>	-4 <sup>S</sup>	$4,7 \cdot 10^7$
1,1	100	30	5,5	5,35	5,4	72 <sup>H</sup>	-4 <sup>S</sup>	$1,5 \cdot 10^8$
40,1	100	30	5,5	5,35	5,4	35 <sup>S</sup>	-1 <sup>S</sup>	$9,3 \cdot 10^8$

Les valeurs des potentiels d'interaction ont été exprimées en fonction de la distance normalisée par la somme des rayons des particules concernées (Figure 98). Sans force ionique ajoutée, la modélisation montre que les particules de goethite sont soumises à de fortes interactions répulsives. Cette observation va dans le sens de la forte stabilité des particules de goethite à pH 6,5 (cf. Chapitre II). Les particules de brookite sont soumises à des interactions attractives faibles qui traduisent leur instabilité à pH 6,5 (cf. Chapitre II). Comme attendu, l'interaction entre brookite et goethite à ce pH est fortement attractive et donc responsable de la formation d'hétéroagrégats. En ajoutant 1 mM de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , l'intensité des interactions diminue sensiblement. Toutefois, la nature et les proportions de chaque interaction restent identiques au système contenant 0,1 mM de  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ . Les conditions de pH et de force ionique sont donc favorables à l'hétéroagrégation des particules de brookite et de goethite. A forte concentration en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (40 mM ajouté), le profil des interactions est totalement modifié. Nous remarquons que les interactions « goethite - goethite » deviennent attractives comme les interactions « brookite - brookite » et « goethite - brookite ». De plus, les interactions « brookite - brookite » deviennent plus intenses par rapport aux interactions « goethite - brookite ». Cette observation explique l'augmentation de la proportion d'homoagrégation dans les systèmes GB1,7 à pH 6,5 contenant 40 mM en  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  ajouté. Grâce au modèle DLVO et à l'application des équations de Van der Waals et HHF, nous avons donc pu expliquer la modification du comportement des hétérosuspensions GB1,7 avec la force ionique.

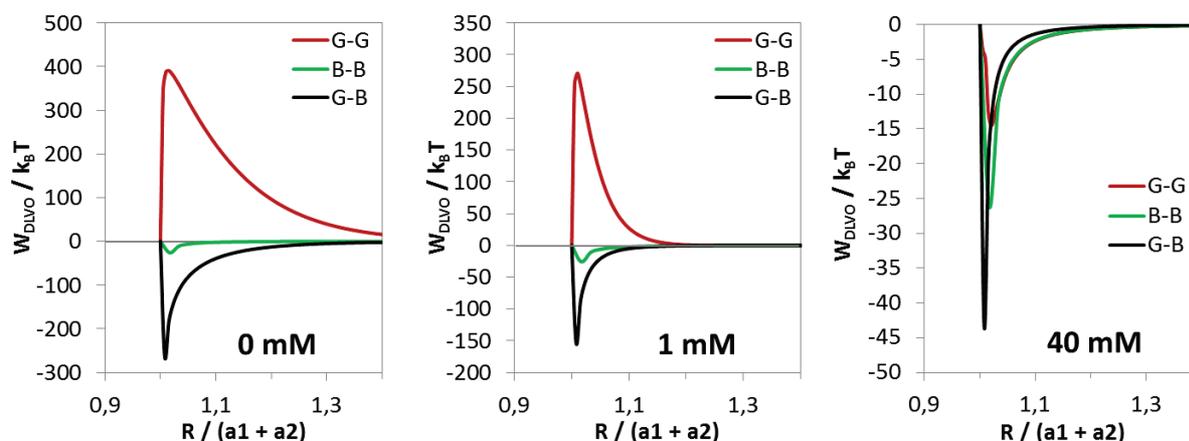


Figure 98 : Représentation graphique de l'évolution du potentiel d'interaction DLVO entre particules de brookite (B-B), entre particules de goethite (G-G) et entre brookite et goethite (G-B) en fonction de la concentration en nitrate d'ammonium ajouté : 0 mM (gauche), 1 mM (milieu) et 40 mM (droite). Les valeurs de  $a_1+a_2$  sont 200 nm (G-G), 60 nm (B-B) et 130 nm (G-B).

### 3 Caractérisation de l'hétéroagrégat

La texture des agrégats a été déterminée sur des poudres obtenues par centrifugation et séchage sous flux d'air sec à température ambiante des matériaux hétéroagrégés. Chacune des poudres a subi un traitement thermique à 120°C avant caractérisation.

#### 3.1 Etude texturale

La texture des systèmes agrégés est ici décrite en termes de porosité ouverte directement reliée à l'empilement des particules hétéroagrégées, de volume poreux créé par l'hétéroagrégation et de morphologie des pores générés. Vue la compacité des hétéroagrégats générés, on attend que la texture soit liée à la porosité de conformation ainsi qu'à la porosité inter-hétéroagrégats (cf. Chapitre I).

##### 3.1.1 Etude de la porosité du système GB1,7

L'isotherme de physisorption de diazote du système GB1,7 déstabilisé à pH 6,5 a été comparée à celles des poudres des particules constitutives (Figure 99). En raison de leurs dimensions respectives, les agrégats orientés de brookite ( $112 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) présentent une surface spécifique plus importante que celle des bâtonnets de goethite ( $51 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) (Tableau 8). On remarque que la présence de brookite est suffisamment importante pour élever la surface spécifique du système GB1,7 ( $65 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) par rapport à la goethite. Les profils d'isothermes des agrégats orientés de brookite sont caractéristiques d'agrégats mésoporeux sensibles à la respiration capillaire de la même façon que les particules de goethite (cf. Chapitre III).

Comme pour les poudres des nanoparticules isolées, l'isotherme du système GB1,7 présente une hystérèse caractéristique d'une porosité ouverte. La localisation d'une hystérèse à  $P/P_0$  supérieur à 0,9 montre que la porosité de GB1,7 n'est pas une simple moyenne des porosités des poudres des particules constitutives. Ainsi, comme pour les systèmes goethite – silice (cf. Chapitre III), les poudres hétéroagrégées des systèmes goethite-brookite présentent une porosité spécifique induite par l'hétéroagrégation.

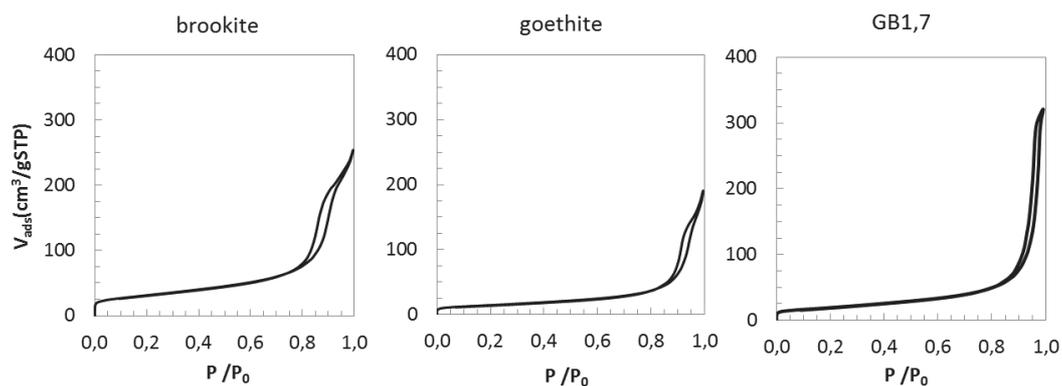
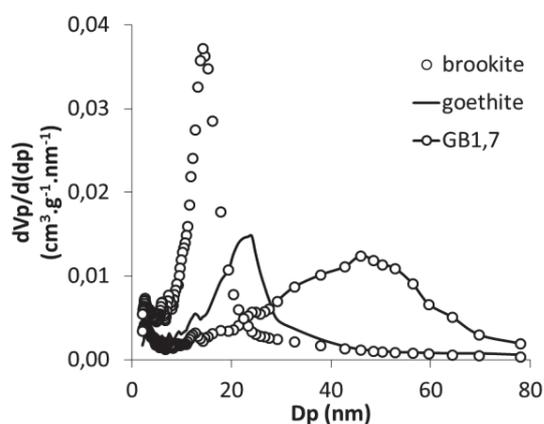


Figure 99 : Isothermes de physisorption de diazote d'échantillons de goethite, brookite et de GB1,7 vieillis 7 jours à pH 6,5 séchés à 120°C

Le diamètre des pores a été estimé par traitement BJH à partir de l'isotherme de désorption (Figure 100). Les diamètres poreux générés par hétéroagrégation ( $50 \pm 2,5$  nm) sont plus grands que ceux produits par l'empilement des particules constitutives (brookite :  $15 \pm 0,75$  nm, goethite :  $22 \pm 1,2$  nm). Le volume poreux généré est lui aussi plus important  $0,49 \text{ mL.g}^{-1}$  contre  $0,26$  et  $0,36 \text{ mL.g}^{-1}$  pour la goethite et la brookite respectivement. En considérant, des particules de brookite dispersées sur les bâtonnets de goethite (cf. 2.1.2), la porosité des hétéroagrégats générée correspondrait à l'espacement des bâtonnets qui d'après la similitude entre les diamètres BJH des pores et le diamètre des particules de brookite (48 nm) serait directement provoqué par la présence de particules de brookite intercalée entre les bâtonnets.



	goethite	brookite	GB1,7
$D_{P_{BJH}}$ (nm)	22	15	50
$V_{P_{BJH}}$ ( $\text{mL.g}^{-1}$ )	0,26	0,36	0,49
$S_{BET}$ ( $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$ )	51	112	65

Figure 100 : Représentation graphique des distributions poreuses des poudres de goethite, de brookite et de GB1,7 obtenues par traitement BJH à partir des isothermes de désorption de  $N_2$

Tableau 8 : Tableau résumant les caractéristiques des matériaux obtenues par physisorption de diazote

Les distributions porosimétriques obtenues par intrusion de mercure sur ces mêmes échantillons confirment la présence de domaines poreux spécifiques à chacun des trois systèmes (Figure 101). On remarque que les valeurs des diamètres et volumes poreux sont cohérents avec ceux obtenus par traitement BJH. Néanmoins, on peut noter la sensible augmentation des volumes poreux des poudres de goethite et de GB1,7. Cette augmentation est liée à la présence de macropores non détectables par physisorption de diazote dans les poudres. Des pores de diamètre supérieur à 100 nm sont mis en évidence par cette technique dans les poudres hétéroagrégées. Ces pores correspondent à des espacements entre bâtonnets de goethite supérieurs à ceux correspondant au simple écartement par les particules de brookite.

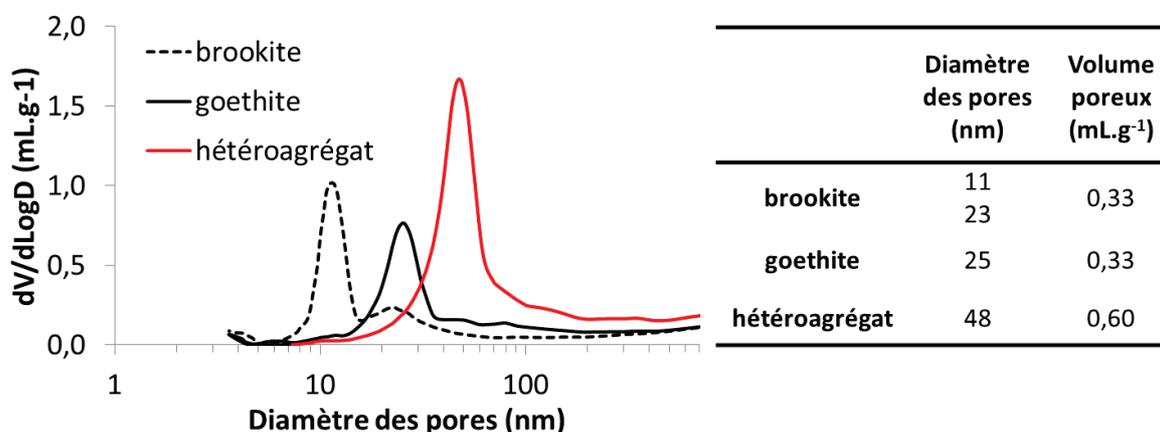


Figure 101 : Représentation graphique de la distribution poreuse obtenue par intrusion de mercure et tableau récapitulatif des diamètres poreux ( $D_p$ ) et volumes poreux ( $V_p$ ) de poudres de brookite, de goethite et de GB1,7

### 3.1.2 Influence du taux de recouvrement

En modifiant le taux de recouvrement ( $R$ ) des bâtonnets de goethite, nous avons cherché à améliorer notre compréhension des mécanismes de formation des pores dans l'hétéroagrégat. Pour des valeurs de  $R$  comprises entre 0,9 % et 7,0 %, nous observons un pic de porosité constant autour de 48 nm (Figure 102). Entre 50 nm et 700 nm, la macroporosité observée pour l'échantillon GB1,7 diminue drastiquement dès 7,0 % de recouvrement. Cette macroporosité peut être associée à la porosité inter-hétéroagrégats formée durant le séchage. Ainsi, sa diminution peut être attribuée à l'augmentation de la taille des hétéroagrégats avec l'augmentation du taux de recouvrement (cf. 2.2) qui conduit à la diminution du nombre de zones d'interface et donc de macroporosité.

Pour les taux de recouvrement élevés (13,9 % et 25,6 %), le diamètre moyen des pores diminue, respectivement 39 nm et 33 nm (Figure 102). Les clichés MET des échantillons GB1,7, GB13,9 et GB25,6

montrent des particules de brookite dispersées sur les bâtonnets de goethite quel que soit le taux de recouvrement (Figure 103). Comme nous l'avons déjà observé précédemment, GB1,7 est constitué d'hétéroagrégats dont les bâtonnets de goethite sont liés entre eux par la présence d'homoagrégats orientés de brookite. Pour des valeurs de R élevées (13,9 % et 25,6 %), la brookite occupe une partie de l'espace généré par l'agrégation des bâtonnets de goethite. Nous pouvons donc attribuer la diminution du volume poreux à l'augmentation du nombre de particules de brookite intercalées entre les bâtonnets de goethite qui bouche la porosité intra-hétéroagrégat (Figure 105).

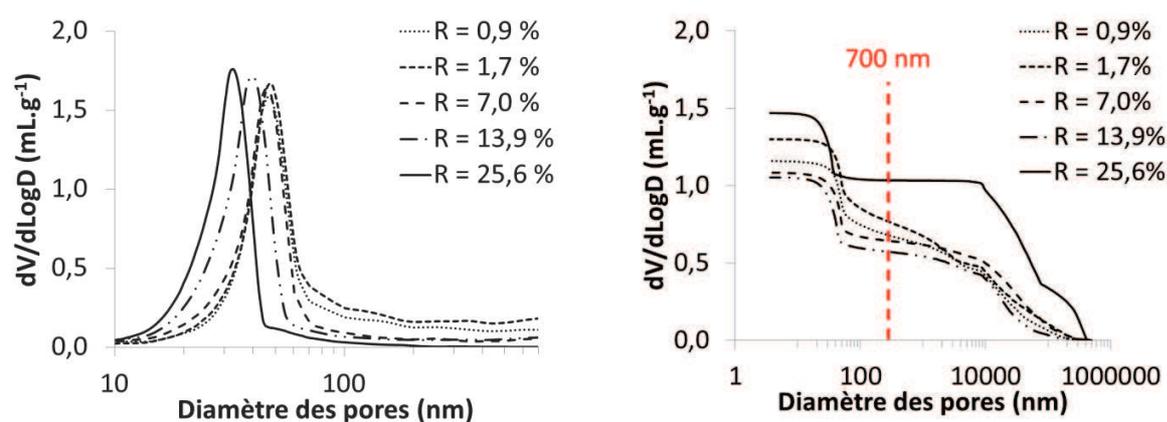


Figure 102 : Représentation graphique de la distribution poreuse d'échantillon GB en fonction du taux de recouvrement (gauche) et représentation des volumes cumulés de mercure injecté en fonction du diamètre de pores (droite)

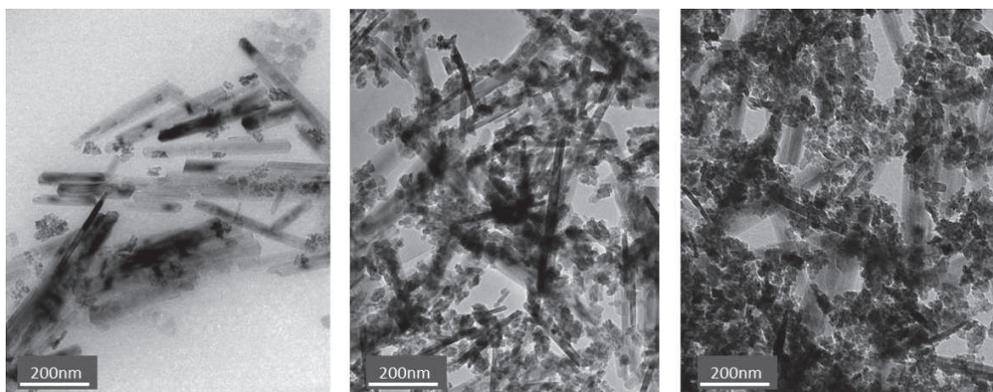
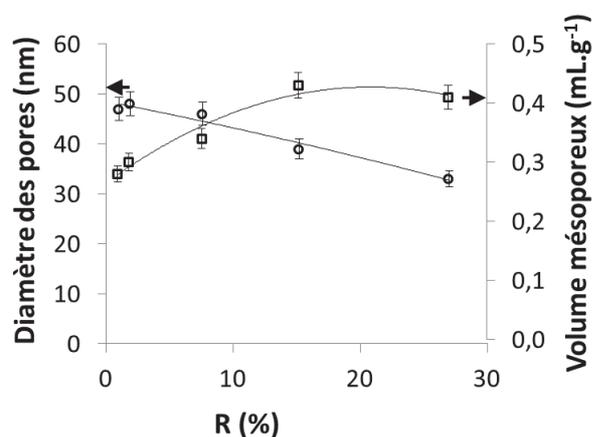


Figure 103 : Clichés MET des systèmes GB1,7 (gauche), GB13,9 (milieu) et GB25,6 (droite) après 7 jours de vieillissement à pH 6,5

Pour des taux de recouvrement entre 0,9 % et 7,0 %, l'augmentation du nombre d'agrégats de brookite intercalés ne modifie pas le diamètre poreux tel qu'il est obtenu par intrusion de mercure (Figure 104). L'intrusion de mercure étant sensible à la moyenne des rayons de courbure de pores ovales. Nous pouvons considérer que les particules de brookite sont suffisamment éloignées les unes des autres pour ne pas

affecter significativement la dimension longitudinale de pores générés par l'écartement des bâtonnets de goethite jusqu'à  $R = 7,0\%$  (Figure 105). Pour des taux de recouvrement élevés, l'espace entre particules de brookite très proche influe sur le diamètre des pores (Figure 105).

Le volume mésoporeux des échantillons GB augmente avec le taux de recouvrement de  $0,28\text{ mL.g}^{-1}$  à  $0,43\text{ mL.g}^{-1}$ . Aux petites valeurs de  $R$  ( $\leq 7,0\%$ ), cette augmentation a lieu en parallèle de l'évasement du pic de porosité dans la gamme de diamètre des 10 - 40 nm. Pour  $R = 13,9\%$ , l'augmentation est nettement imposée par la conversion d'une partie de la macroporosité en mésoporosité traduit par le décalage du pic de porosité. Entre  $13,9\%$  et  $25,6\%$  de recouvrement, le volume mésoporeux est constant. Ce dernier phénomène est dû à la diminution de diamètre d'une partie de la macroporosité qui compense la perte en volume imposée par l'occupation de l'espace inter-bâtonnets par la brookite.



R (%)	Dp (nm)	V <sub>mésop</sub> (mL.g <sup>-1</sup> )	V <sub>total</sub> (mL.g <sup>-1</sup> )
0,9	47	0,28	0,53
1,7	48	0,30	0,60
7,0	46	0,34	0,46
13,9	39	0,43	0,50
25,6	33	0,41	0,44

Figure 104 : Représentation graphique de l'évolution du diamètre poreux (carré) et du volume mésoporeux (carré) en fonction du taux de recouvrement

Tableau 9 : résumé du diamètre poreux, volume mésoporeux et volume poreux (inférieur à 700nm) obtenus par intrusion de mercure pour les échantillons GB à différents taux de recouvrement

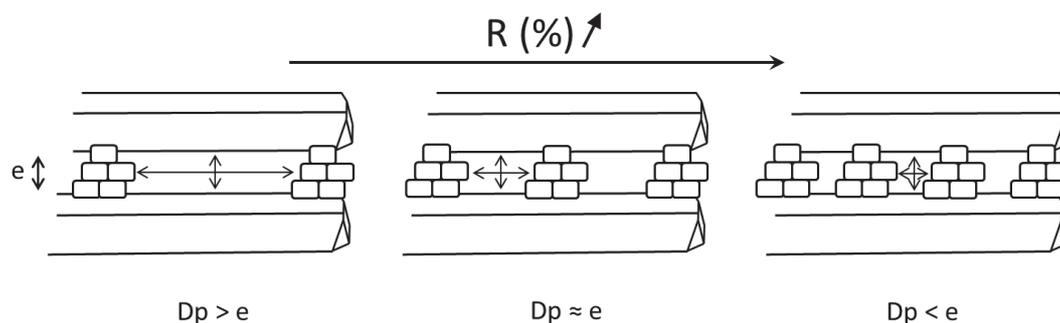


Figure 105 : Schéma de l'évolution du diamètre poreux en fonction du taux de recouvrement (R)

### 3.1.3 Stabilité de la porosité selon le protocole de déstabilisation

Nous avons vu précédemment (cf. 2.3) que les hétéroagrégats vieillissés à pH 8,2 présentait une bonne dispersion des particules de brookite mais également une tendance à l'homogénéisation des bâtonnets de goéthite. En comparant les porosimétries au mercure d'échantillons GB7,0 vieillissés aux pH 6,5 et 8,2 pendant 7 jours, on remarque que les distributions se superposent (Figure 106). La méso- et macroporosité des systèmes hétéroagrégés, telle que l'on peut la caractériser par intrusion de mercure, n'est pas dépendante de l'homogénéisation partielle de la goéthite.

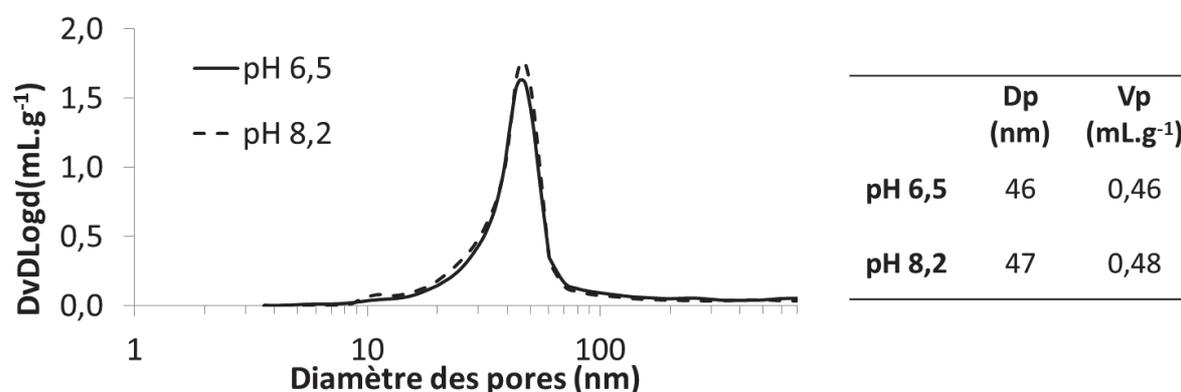


Figure 106 : Représentation graphique des distributions poreuses et tableau récapitulatif des diamètres poreux ( $D_p$ ) et volumes poreux ( $V_p$ ) obtenus par intrusion de mercure d'échantillon GB7,0 vieilli 7 jours à différents pH

Nous avons étudié l'influence de l'agitation durant le vieillissement des hétéroagrégats en suspensions. Les systèmes GB7,0 vieillissés à pH 6,5 sous agitation forment des hétéroagrégats millimétriques. Nous avons pu voir que ces hétéroagrégats étaient formés de phases denses et ouvertes. Ce qui laisse attendre la présence d'une macroporosité du même type que celle des systèmes GB0,9 et GB1,7 (cf. 2.1.2). Pourtant, les distributions porosimétriques des échantillons vieillissés 7 jours avec et sans agitation se superposent (Figure 107). Cela suggère que la macroporosité générée par les phases ouvertes est soit mineure en termes de volume poreux, soit perdue durant le séchage, soit non accessible par intrusion de mercure.

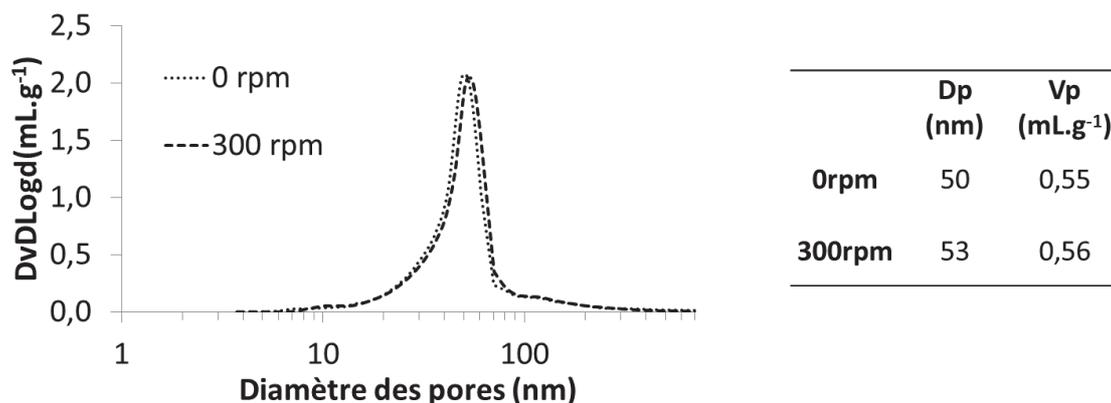


Figure 107 : Représentation graphique des distributions poreuses et tableau récapitulatif des diamètres poreux ( $D_p$ ) et volumes poreux ( $V_p$ ) obtenus par intrusion de mercure d'échantillon GB7,0 vieilli 7 jours à pH 6,5 à différentes vitesses d'agitation

## 3.2 Caractérisation de l'interface

Les zones d'interface dans les hétéroagrégats sont susceptibles d'être le siège de réarrangements à l'origine de la stabilisation des hétéroagrégats. Nous avons caractérisé cette interface finement afin de mieux comprendre l'organisation des particules dans l'hétéroagrégat.

### 3.2.1 Organisation aux interfaces

Pour déterminer les faces cristallographiques en contact entre goethite et brookite, nous avons employé deux techniques complémentaires. La première utilise la MET-HR pour visualiser l'orientation de plans inter-réticulaires des particules de brookite par rapport à la surface des particules de goethite (Figure 108). Pour déterminer la face de l'agrégat de brookite en contact avec la goethite, trois conditions doivent être réunies : les espaces inter-réticulaires doivent être identifiables, la ligne d'interface doit être visible et l'agrégat de brookite ne doit être en contact qu'avec un seul bâtonnet de goethite. Ces contraintes ne nous ont permis de travailler que sur un nombre restreint de particules (Figure 108). Sur l'ensemble de ces clichés étudiés, une seule famille de faces cristallographiques a été identifiée en contact la goethite : la famille de plans cristallographiques (120). Cette famille est caractérisée par un espace inter-réticulaire de 3,51 Å et est perpendiculaire au plan (001) ( $\Delta = 5,14$  Å) de la brookite.

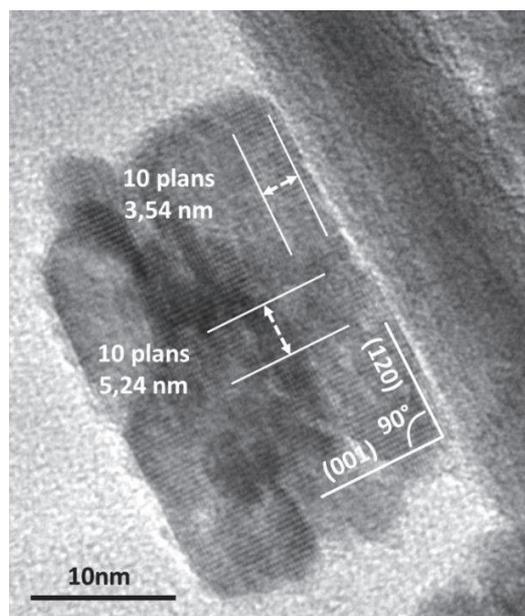


Figure 108 : Cliché de MET-HR d'une zone de contact goethite – brookite montrant les familles de plans présentes en surface et les espaces inter-réticulaires mesurés dans un échantillon GB7,0 vieilli 7 jours à pH 6,5

La deuxième technique mise en œuvre est adaptée à la détermination de sites d'adhésion préférentiels sur la goethite. Elle consiste en l'utilisation de tomogrammes en trois dimensions reconstruits à partir de clichés MET. Grâce à cette technique, nous avons pu caractériser la totalité des zones de contact de trois hétéroagrégats. Pour cette étude, nous avons utilisé un système GB1,7 déstabilisé à pH 6,5 dont la particularité est de former des hétéroagrégats de taille limitée (diamètre hydrodynamique d'environ 400nm) avec une concentration en brookite substantielle. Pour l'étude des tomogrammes, nous avons défini trois zones d'adhésion situées sur le corps des bâtonnets (I), sur le corps des bâtonnets mais à l'aplomb des extrémités (II) et sur les faces en extrémité (III) (Figure 109). Chacune des zones de contact entre brookite et goethite des trois hétéroagrégats étudiés ont été classées selon une des trois catégories. Les résultats de cette étude statistique montrent que les particules se répartissent de façon homogène entre les trois zones : zone I (38 %), zone II (39 %) et zone III (23 %) (Figure 110). Pour comparer les probabilités d'adhésion à surface égale, nous avons normalisé les résultats à partir des proportions de chaque zone (Figure 110). La normalisation montre que les faces cristallographiques en extrémité des bâtonnets de goethite sont des zones préférentielles pour l'adhésion avec la brookite dans le système GB1,7 vieilli 1 heure à pH 6,5.

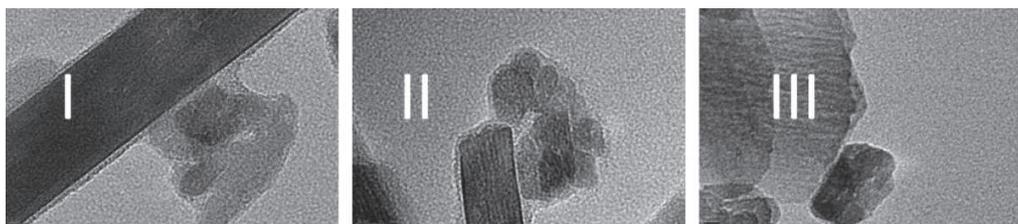


Figure 109 : Clichés MET montrant les trois positionnements caractéristiques des agrégats de brookite sur les bâtonnets de goethite

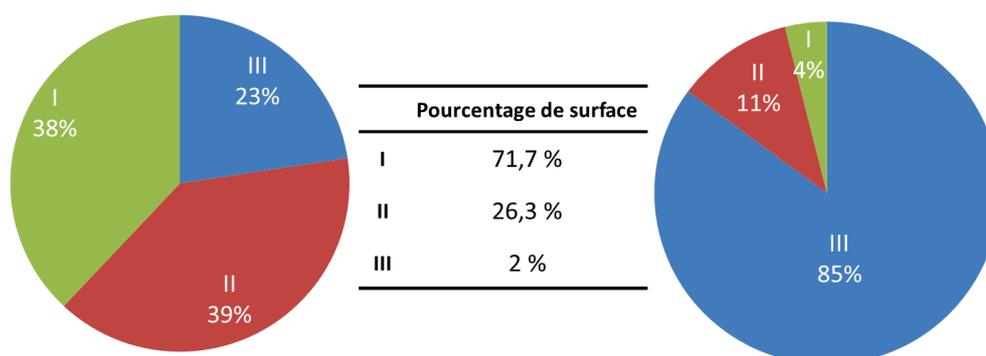


Figure 110 : Etude statistique effectuée sur un système GB1,7 vieilli 1 heure à pH 6,5 montrant la proportion des différentes zones de contact goethite – brookite (gauche), la proportion de chaque zones par bâtonnet (milieu) et la proportion des zones de contact normalisée par la surface de chaque zone (droite)

Le traitement des tomogrammes nous a également permis d'identifier que dans les systèmes GB1,7 vieilli 1 heure à pH 6,5, les agrégats de brookite sont en moyenne liés à 3 bâtonnets de goethite (Figure 111). Cette observation est cohérente avec la grande proportion de goethite dans le système ( $N_{\text{goethite}} / N_{\text{brookite}} = 4$ ). La statistique nous montre que 1/3 des agrégats de brookite sont physiquement liés à 3 bâtonnets de goethite. Une grande proportion d'agrégats de brookite est également liée à 2 (28 %) ou 4 (17 %) bâtonnets. Une partie des agrégats de brookite, généralement les plus gros, sont capables de ponter 5 (9 %) à 6 (2 %) particules de goethite. Cette étude montre donc la rapidité de la formation des hétéroagrégats : les bâtonnets de goethite et les agrégats de brookite sont capables de former un grand nombre de points de fixation après une heure de vieillissement. Pour finir, 11 % de la brookite est non-ponctante et correspond à autant de points de fixation potentiels non utilisés.

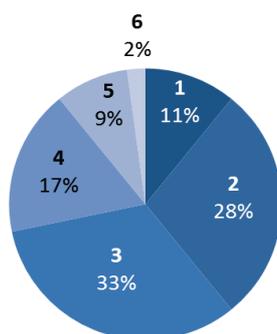


Figure 111 : Histogramme du nombre de bâtonnets de goethite en contact avec un agrégat de brookite (réalisé sur un échantillon de 48 agrégats de brookite)

La quantité de surface impliquée dans les interfaces mixtes par agrégat de brookite a été évaluée à  $1,337.10^{-3} \text{ nm}^2$ . Le calcul du taux de recouvrement effectif ( $R_{\text{eff}}$ ) des bâtonnets de goethite à partir de cette valeur donne  $R_{\text{eff}} = 1,9 \%$  contre  $R = 1,7 \%$ . En théorie,  $R$  a été évalué en considérant la projection de surface de brookite en contact avec un seul bâtonnet de goethite contre trois bâtonnets d'après l'étude des tomogrammes. Il y a donc trois fois plus de points de fixation effectifs que théoriques pour des valeurs de  $R$  et de  $R_{\text{eff}}$  proches. Cela montre que la surface de chacune des zones de contact effectif entre brookite et goethite est globalement inférieure à la surface d'une zone de contact théorique (aire d'une face (120) ou (-120) d'un agrégat de brookite).

### 3.2.2 Nature des interactions aux interfaces

Nous avons suivi l'évolution des interactions à l'interface goethite – brookite en fonction du temps de vieillissement des heterosuspensions. La sensibilité de la spectroscopie Mössbauer du  $^{57}\text{Fe}$  (cf. Annexe B.2) était toute indiquée pour cette étude qui a été effectuée à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier en collaboration avec le Professeur Lorenzo Stievano. Les spectres Mössbauer ont été réalisés avec une source de rayons gamma en  $^{57}\text{Co}$  à température ambiante (293 K).

La goethite est un matériau antiferromagnétique à 4 sous réseaux avec une température de Néel  $T_N=393\text{K}$ . En première approximation, les moments magnétiques sont orientés selon l'axe  $c$ , parallèles dans une chaîne d'octaèdres (sous réseau) et antiparallèles entre chaînes. Comme les ions fer sont cristallographiquement équivalents, le spectre à  $T < T_N$  est un pur sextuplet asymétrique du fait du couplage quadripolaire. Quand la taille des domaines cristallins diminue pour atteindre quelques nanomètres, la température de Néel diminue et les variations locales d'environnement (défauts chimiques et structuraux, état de surface, joints de grains) sont importantes. Elles génèrent des distributions d'échange et d'anisotropie qui modifient considérablement le spectre Mössbauer. La modélisation des spectres requiert

un modèle de forme de raie approprié, et, à notre connaissance, il n'en existe pas. En pratique, les spectres sont décrits en termes de distribution de champ effectif : les résultats sont au mieux semi-quantitatifs. Notre étude se situe dans un cadre exploratoire, qualitatif.

L'étude Mössbauer a été réalisée sur une poudre de goethite séchée sous flux d'air et des poudres hétéroagrégées de GB7,0 vieilles en suspension à pH 6,5 durant 1 semaine, 2 semaines et 4 mois, séchées de la même façon.

Le spectre de la goethite se présente sous la forme d'un sextuplet présentant un élargissement asymétrique (Figure 112) caractéristique de nanoparticules de goethite à l'ambiante [BOC 1992] (cf. Annexe B.2) avec un déplacement isomérique de 0.38 mm/s (par rapport au  $\alpha$ -Fe) et un déplacement quadripolaire de -0.26mm/s. La déconvolution du spectre avec des rapports d'intensité 3-2-1-1-2-3 a permis de mettre en évidence deux composantes : la composante I (56 %) correspondant à la goethite massive et la composante II (44 %) caractéristique des atomes de fer de surface (Tableau 10).

Les profils des spectres des systèmes agrégés sont très similaires à celui de la goethite de référence. Dans tous les cas, nous n'observons pas de doublet paramagnétique avec un déplacement quadripolaire de 0,48 mm/s. L'absence d'un tel pic montre qu'il n'y a pas eu de réaction de condensation de surface entre la goethite et la brookite qui aurait délocalisé et rendu paramagnétique les cations Fe(III) de surface (cf. Annexe B.2). Cependant, on remarque une évolution marquée des contributions des atomes de fer de surface entre la poudre de bâtonnets de goethite et les hétéroagrégats. Dans les poudres de goethite homoagrégée, la forte proportion d'atomes de fer désordonnés pourraient être attribuée à un arrangement compact des bâtonnets les uns par rapport aux autres comme décrit précédemment. Dans les hétéroagrégats, la distance entre particules de goethite devient plus importante du fait de l'intercalation des agrégats de brookite et on observe une diminution des contributions d'échange et d'anisotropie en accord avec la diminution marquée de la composante II. Au cours du vieillissement, la composante II augmente de 30% à 37% pour un vieillissement de 7 jours et 4 mois respectivement. Les spectres à 7 et 14 jours sont pratiquement identiques. Cette évolution peut être attribuée soit à un réarrangement des particules au sein de l'agrégat soit à une modification de l'état de surface au niveau des points de contact entre particules. Nous avons effectué des mesures de porosité à différents temps de vieillissement afin de suivre l'évolution de la structure des agrégats. Comme nous avons pu l'observer précédemment, les particules de goethite s'organisent selon un empilement compact et forment des pores de 22 nm de diamètre (Figure 113). On observe pour GB7,0 vieilli 7 jours une distribution poreuse centrée autour de 45 nm caractéristique de la distance d'empilement de goethite et de brookite. Pour GB7 vieilli 4 mois la distribution s'élargit et est centrée autour de 49 nm. Ces résultats suggèrent qu'il n'y a pas de

réorganisation au sein de l'agrégat, la porosité supplémentaire au-delà de 45 nm de diamètre pourrait être due à la formation de liaisons inter-agrégats. Ces résultats montrent que l'augmentation de la composante II durant le vieillissement des systèmes GB7,0 (Tableau 10) semble être liée uniquement à la déshydratation de l'interface goethite – brookite bien qu'il n'y ait pas de véritable réaction de condensation aux interfaces.

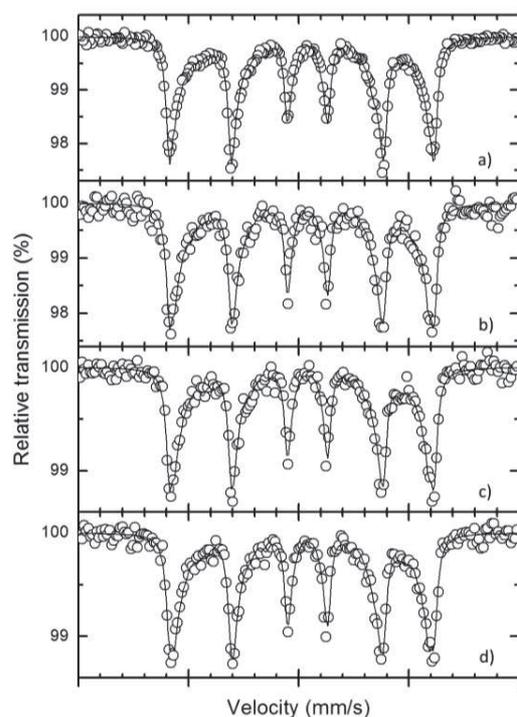


Figure 112 : Spectres Mössbauer à 293K de poudres de goethite (a) et du système GB7,0 vieilli à pH 6,5 pendant 7 jours (b), 14 jours (c) et 4 mois (d)

Système	Temps de vieillissement	Représentation (%)	
		I	II
goethite	-	56	44
GB7,0	7jours	70	30
GB7,0	14jours	68	32
GB7,0	4mois	63	37

Tableau 10 : Proportions relatives aux aires des sextuplets correspondant aux atomes de fer de cœur (I) et de surface (II) obtenues par déconvolution des spectres Mössbauer des poudres de goethite et de GB7,0 après différents temps de vieillissement

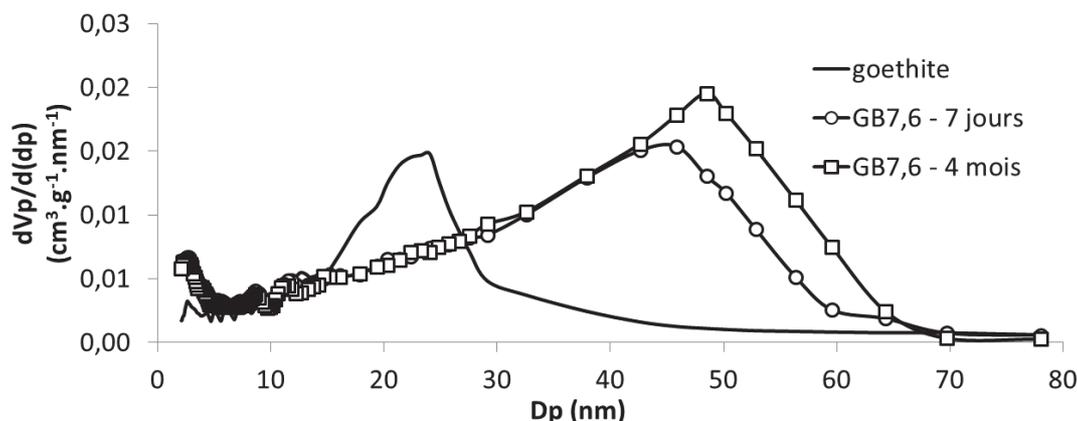


Figure 113 : Représentation graphique de la distribution de taille de pores d'échantillons concernés par l'étude Mössbauer obtenus par le traitement BJH des isothermes de désorption

## 4 Discussion

### 4.1 Porosimétrie des systèmes hétéroagrégés

L'apparition d'une porosité spécifique de l'hétéroagrégation a été confirmée pour les systèmes composés de goethite et de particules de silice ou de brookite. Les résultats obtenus par intrusion de mercure et physisorption de diazote ne nous informent cependant pas sur la morphologie des pores (diamètre moyen ou plus petit espace entre bâtonnets). Pour caractériser plus finement la porosité des hétéroagrégats, nous avons utilisé la technique de tomographie électronique pour visualiser en trois dimensions des hétéroagrégats du système GB1,7 vieilli 1h à pH 6,5. Ce système présente l'avantage de former de petits hétéroagrégats, dont la taille est compatible avec la technique : les objets étudiés doivent être de quelques centaines de nanomètres et la résolution des images est de l'ordre de quelques nm

La tomographie électronique a été réalisée sur un MET JEOL 2100 F (FEG) travaillant à 200 kV, en mode champ clair. Il est doté d'un porte-objet permettant une rotation de l'échantillon avec une grande amplitude. Pour chaque hétéroagrégat étudié, une série tiltée d'une centaine de clichés a été acquise pour des angles de tilt compris entre  $\pm 70^\circ$ , avec un pas de  $1.5^\circ$ . Le processus de reconstruction du volume 3D comporte plusieurs étapes. Tout d'abord, les clichés de la série doivent être alignés entre eux. Pour cela, des billes d'or monodisperses en taille et très contrastées du fait de leur nature métallique, ont été utilisées comme marqueurs (Figure 114a). Les particules d'or sont déposées sur la grille avant et après dépôt de l'échantillon pour éviter toute interaction avec les hétéroagrégats. Un alignement par corrélation croisée entre les images en s'aidant de ces marqueurs est réalisé. Ensuite, la reconstruction du volume est

effectuée par rétroprojection filtrée. Enfin, une segmentation du volume est réalisée, visant à différencier les particules formant l'hétéroagrégats de la porosité et du film de carbone utilisé pour supporter l'échantillon durant l'observation par MET (Figure 114a). L'étape de segmentation a été effectuée à l'aide du logiciel AVIZO.

Les hétéroagrégats analysés dans cette étude peuvent être considérés comme représentatifs de ceux analysés par physisorption de diazote ou intrusion de mercure. En raison du faible taux de recouvrement ( $R = 1,7$ ), la proportion de brookite dans les hétéroagrégats est faible. Dans l'hétéroagrégat présenté dans la figure ci-dessous la proportion de goethite ( $N_{\text{goethite}} / N_{\text{brookite}}$ ) est de 4,3 comparée à 4 en théorie (Figure 114a). On remarque que la brookite est dispersée dans l'hétéroagrégat. Par ailleurs, on note que l'hétéroagrégat est assez plat, il présente une répartition spatiale en deux dimensions, son épaisseur correspondant à 2 à 3 bâtonnets de goethite, soit une épaisseur de l'ordre de 100 nm maximum. Dans cette étude, nous avons défini un pore comme étant un espace délimité par les particules de goethite et/ou de brookite. Vu que les hétéroagrégats présentent une morphologie 2D

(Figure 114b), nous ne pouvons pas mesurer la profondeur des pores qui dépend de l'empilement des hétéroagrégats dans les poudres. Nous nous contenterons donc de caractériser la section des pores par les dimensions les plus petites et les plus grandes que nous nommerons respectivement  $x$  et  $y$  (Figure 115a).

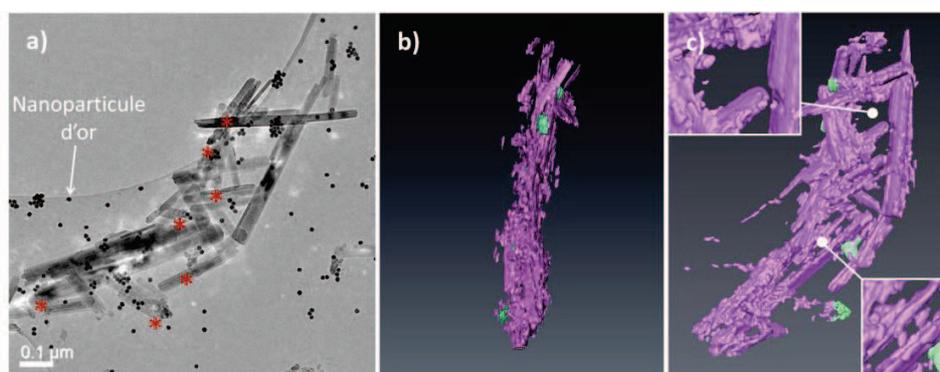


Figure 114 : Cliché MET à tilt  $0^\circ$  de l'hétéroagrégat (a) les astérisques situent les agrégats de brookite, Instantané d'une reconstruction en trois dimensions d'un hétéroagrégat d'un échantillon GBI,7 vieilli 1 heure à pH 6,5 en violet sont représentés les bâtonnets de goethite et en vert les agrégats de brookite (b et c),

Les statistiques ont été établies sur les mesures de 48 pores. La valeur moyenne de la dimension  $x$  des pores est de 43 nm (Figure 115b). La majeure partie des pores est concentrée entre 8 nm et 42 nm. Ces distances correspondraient majoritairement à l'espace entre les bâtonnets de goethite parallèles et sont de l'ordre des dimensions des agrégats de brookite (23 nm \* 29 nm \* 43 nm) qui génèrent ces pores. La dimension  $y$  des pores moyenne est de 115 nm (Figure 115c). Beaucoup plus grande que la dimension  $x$ , la

dimension  $y$  se rapporte majoritairement à la longueur de bâtonnet de goethite rattachée à un pore. La dimension moyenne d'un pore  $(x+y)/2$  est de 79 nm (Figure 115d).

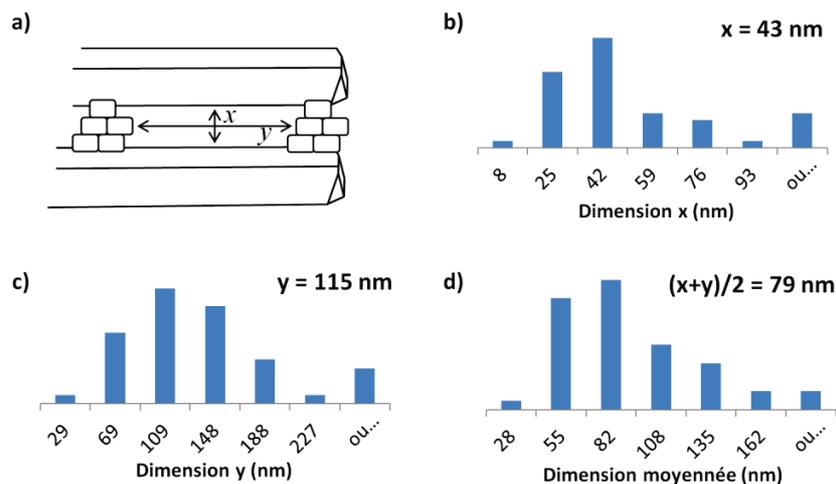


Figure 115 : Schéma montrant la morphologie d'un pore et les dimensions  $x$  et  $y$  (a), Distributions des dimensions des pores dans les hétéroagrégats reconstruits en trois dimensions (b, c et d)

La morphologie des pores dans l'hétéroagrégat est donc anisotrope avec un coefficient d'anisotropie ( $r$ ) moyen de 3,9. Cette morphologie résulte de l'anisotropie des bâtonnets de goethite ( $r = 20$ ) et de la faible valeur du taux de recouvrement  $R$  qui génèrent des pores allongés.

Ayant caractérisé la morphologie des pores, nous avons souhaité établir manuellement une distribution de taille des pores en fonction du volume poreux (Figure 116). La statistique a été effectuée sur un échantillon de 48 pores. Le volume de chaque pore a été calculé en considérant une morphologie cylindrique de diamètre  $(x + y) / 2$  (Figure 115a) et de profondeur fixée à 33 nm (largeur d'un bâtonnet de goethite). Pour revenir à un volume spécifique, la masse des hétéroagrégats étudiés en tomographie électronique a été calculée en sommant les masses des particules de goethite et de brookite les constituant. La distribution de volume poreux effectuée manuellement présente une large population de pores comprise entre 50 nm et 150 nm alors que la distribution d'incrément de volume obtenue par intrusion de mercure montre un pic de porosité autour de 50 nm et la présence d'une porosité large entre 25 nm et 175 nm (Figure 116). Il y a un bon accord entre les gammes de porosité et les valeurs des volumes poreux mesurés manuellement et par intrusion de mercure. Néanmoins, la distribution manuelle est moins précise car limitée par le nombre de pores mesurés. On remarque également que la distribution manuelle ne donne pas d'informations sur l'interconnectivité des pores, cela explique l'absence de pic de porosité à 50 nm.

Pour améliorer la statistique de l'étude, nous avons modélisé la distribution poreuse à partir d'une analyse d'image par morphologie mathématique des hétéroagrégats reconstruits et segmentés (Figure 116).

La méthode de granulométrie par ouverture consiste à occuper les pores avec des billes de diamètre de plus en plus grand, c'est donc la plus petite dimension du pore ( $x$ ) qui est prise en compte (Figure 115a). En vue de délimiter l'hétéroagrégat, une enveloppe convexe a été appliquée autour de celui-ci. Cette enveloppe est infranchissable par les sphères utilisées pour caractériser les dimensions des pores. Par modélisation, on obtient une distribution de pores très fortement décalée vers les mésopores, présentant des volumes poreux surestimés et dont la distribution diverge considérablement pour les faibles diamètres poreux. En premier lieu, ce décalage peut s'expliquer par la présence de défauts introduits lors de la segmentation qui tendent à introduire de la petite porosité. En second lieu, le fait que la modélisation ne prenne en compte que la plus petite dimension des pores et non pas une dimension moyenne peut avoir pour effet de sous-estimer la taille des pores par rapport aux modèles considérant des pores cylindriques (cf. Annexe D). L'analyse par « ouverture » semble n'être sensible qu'aux faibles distances entre bâtonnets de goethite dans l'hétéroagrégat.

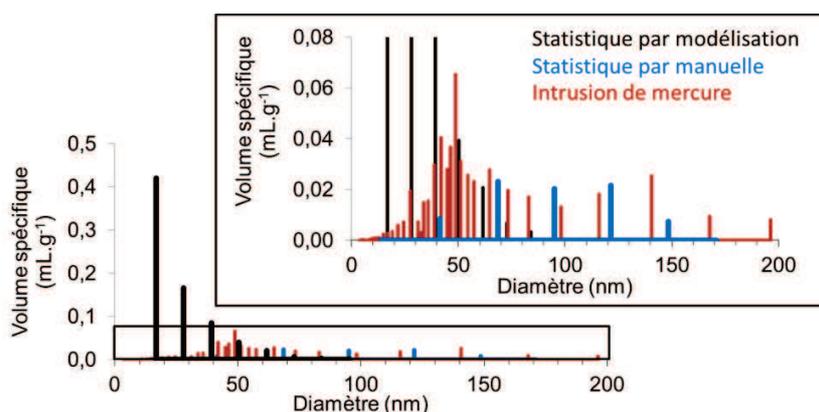


Figure 116 : Représentation graphique comparant la distribution de taille de pores par incrément de volume obtenue par intrusion de mercure du système GB1,7 aux distributions obtenues par statistique manuelle et par modélisation

En conclusion, l'utilisation des tomogrammes en 3 dimensions est adaptée pour mesurer manuellement la distribution de macroporosité des systèmes goethite - brookite.

## 4.2 Nature de l'interface goethite – brookite

Nous avons montré précédemment (cf. 3.2.1) que les zones d'adhésion entre goethite et brookite sont sensibles à la nature des faces cristallographiques. Pour justifier la spécificité des interactions électrostatiques dans l'orientation de l'adhésion, nous avons modélisé les profils de charge de surface des faces cristallographiques émergentes de particules de goethite et de brookite par le modèle MUSIC<sup>2</sup> (Figure 117) (cf. Annexe F). Dans le cas de la goethite, le modèle prédit des profils de distribution des

charges de surface similaires entre les faces en fonction du pH. D'après le modèle, chaque face cristallographique émergente a un PCN entre 9,6 et 9,8. L'estimation est proche du PCN des particules obtenu expérimentalement. Il ressort également de cette modélisation que les familles de plans (021) et (001) en extrémité de la goethite sont plus chargées à pH 6,5 que les faces latérales (110). Si nous nous fions au modèle, les interactions électrostatiques attractives avec les particules de brookite devraient être plus importantes aux extrémités que sur le corps des bâtonnets. Ce résultat justifie les 85%, normalisé par la surface, d'adhésion de la brookite aux extrémités des bâtonnets de goethite.

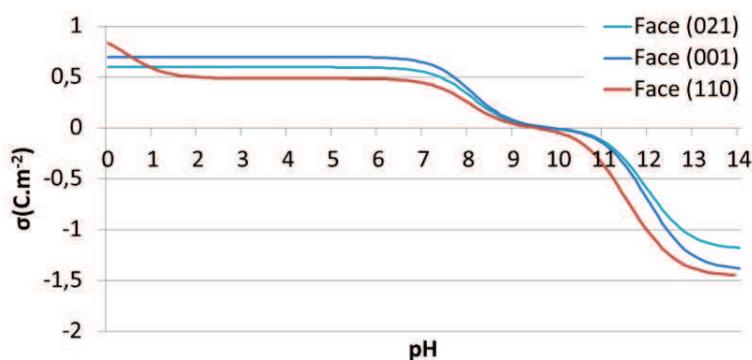


Figure 117 : Résultat de la modélisation MUSIC<sup>2</sup> de la charge de surface des faces cristallographiques émergentes des particules de goethite

Dans le cas de la brookite, on distingue deux familles de faces cristallographiques émergentes (Figure 118). Les familles de plans (120) et (121) présentent une diminution continue de la charge de surface jusqu'au PCN proche de pH 6,3. A partir de pH 9, la charge de surface atteint un plateau. La famille de plans (001) présente également une diminution continue de la charge à pH acide mais à un PCN estimé à pH 6,8. A partir de pH 9, la charge de surface de ces plans cristallographique atteint également un plateau. Entre pH 6,3 et 6,8, les particules de brookite exposent donc des faces faiblement chargées mais de charges opposées. En dehors de cette gamme de pH les faces (001) sont globalement moins chargées que les faces (120) et (121). En déstabilisant les particules à pH 6,5, le modèle MUSIC<sup>2</sup> prédit des interactions électrostatiques préférentielles entre les particules de goethite et les faces (120) et (121) de la brookite. Ce résultat explique que nous n'observons par MET-HR que les faces (120) au niveau des zones d'adhésion goethite - brookite.

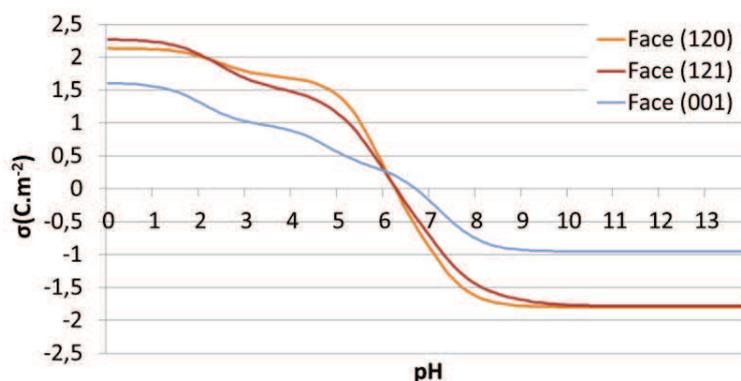


Figure 118 : Résultat de la modélisation MUSIC<sup>2</sup> de la charge de surface des faces cristallographiques émergentes des particules de brookite

La lente déshydratation des interfaces d'oxydes démontrée par spectroscopie Mössbauer correspond à des interactions spécifiques entre sites de surface. Le tableau 11 répertorie les caractéristiques des sites de surface des faces (120) de la brookite à pH 6,5. Ces données ont été obtenues à partir du logiciel de reconstruction cristallographique CrystalMaker et des modélisations MUSIC<sup>2</sup>. On retrouve sur les faces (120) des atomes d'oxygènes mono ( $\mu_1$ ), di ( $\mu_2$ ) et tricoordinés ( $\mu_3$ ). La charge des particules est imposée par les sites  $\mu_1$  et  $\mu_2$ . En plus de l'erreur du modèle, une élévation locale du pH à l'approche des particules de goethite positivement chargées est possible. Par conséquent, l'état d'hydroxylation de ces sites est difficile à prédire tant leurs pK sont proches du pH de travail (pH 6,5).

Sites	distance Å	densité (nm <sup>-2</sup> )	log $K_{n,2}$	log $K_{n,1}$	charge
$\mu_1$ -OH	1,945	2,7281	<b>5,87</b>	17,75	-0,296
$\mu_1'$ -OH	1,865	2,7281	2,50	14,383	-0,126
$\mu_2$ -OH	1,993-1,993	2,7281	-4,68	<b>7,20</b>	0,436
$\mu_2'$ -O	2,040-1,919	2,7281	-5,93	<b>5,95</b>	-0,501
$\mu_3$ -O	1,865-1,993-1,993	2,7281	-	-6,13	0,110
$\mu_3'$ -O	1,919-1,945-2,040	2,7281	-	-4,02	0,003

Tableau 11 : Constantes d'acidité et charges à pH 6,5 des sites des faces (120) de la brookite déterminés par le modèle MUSIC<sup>2</sup>

Les faces (110), (021) et (001) des particules de goethite exposent également des sites mono ( $\mu_1$ ), di ( $\mu_2$ ) et tricoordinés ( $\mu_3$ ) (Tableau 12 – 14). Quelle que soit la face concernée, ce sont les sites  $\mu_1$ -OH<sub>2</sub> qui apportent de manière prépondérante des charges positives aux particules de goethite. De plus, leurs pK de deuxième hydrogénation sont basiques :  $\mu_1$ -OH<sub>2</sub> : pK<sub>n,2</sub> = 8,1 ;  $\mu_1'$ -OH<sub>2</sub> : pK<sub>n,2</sub> = 11,7. D'après le modèle, ces sites ne devraient donc pas être affectés par l'approche d'une surface négativement chargée et de son cortège d'ions hydroniums qui pourrait localement abaisser le pH (cf. Chapitre I).

Tableau 12 : Constantes d'acidité et charges à pH 6,5 des sites des faces (110) de la goethite déterminés par le modèle MUSIC<sup>2</sup>

Sites	distance Å	densité (nm <sup>-2</sup> )	log Kn,2	log Kn,1	charge
μ1-OH <sub>2</sub>	1,954	3,03	<b>8,11</b>	19,99	0,592
μ2-O	1,953-1,953	3,03	-	12,20	0,184
μ3-O	1,953-1,953-1,954	3,03	-	0,51	-0,226
μ3'-OH	2,089-2,089-2,093	6,06	-	11,38	0,225

Tableau 13 : Constantes d'acidité et charges à pH 6,5 des sites des faces (021) de la goethite déterminés par le modèle MUSIC<sup>2</sup>

Sites	distance Å	densité (nm <sup>-2</sup> )	log Kn,2	log Kn,1	charge
μ1-OH <sub>2</sub>	1,953	3,72	<b>8,08</b>	19,96	0,592
μ1'-OH <sub>2</sub>	2,089	3,72	11,68	23,56	0,410
μ2-OH	1,953-1,954	3,72	-	12,23	0,182
μ2'-OH	2,089-2,093	3,72	-	19,50	-0,185

Tableau 14 : Constantes d'acidité et charges à pH 6,5 des sites des faces (001) de la goethite déterminés par le modèle MUSIC<sup>2</sup>

Sites	distance Å	densité (nm <sup>-2</sup> )	log Kn,2	log Kn,1	charge
μ1-OH <sub>2</sub>	1,953	4,35	<b>8,08</b>	19,96	0,592
μ1'-OH <sub>2</sub>	2,089	4,35	11,68	23,56	0,410
μ2'-OH	1,953-1,953	4,35	-	12,20	0,184
μ2-OH	2,089-2,093	4,35	-	19,50	-0,185

Durant le vieillissement des suspensions de GB7,0, une lente diminution de pH est détectable (Figure 119). La concentration en protons libérés calculé à partir des variations de pH après 14 jours est  $1,2 \cdot 10^{-6}$  mol.L<sup>-1</sup>. En ramenant cette concentration à la surface de goethite recouverte, nous obtenons 0,23 protons par nm<sup>2</sup>. En comparaison de la proportion de sites de surface de la goethite et de la brookite (entre 2,7 et 6,1 sites.nm<sup>-2</sup>), la variation de pH est très faible. Même si la densité de sites de surface chargés considérée ici est surestimée car nous ne prenons pas en compte les répulsions électrostatiques entre site, peu de sites de surface semblent impliqués dans la libération de protons lors de réarrangements aux interfaces.

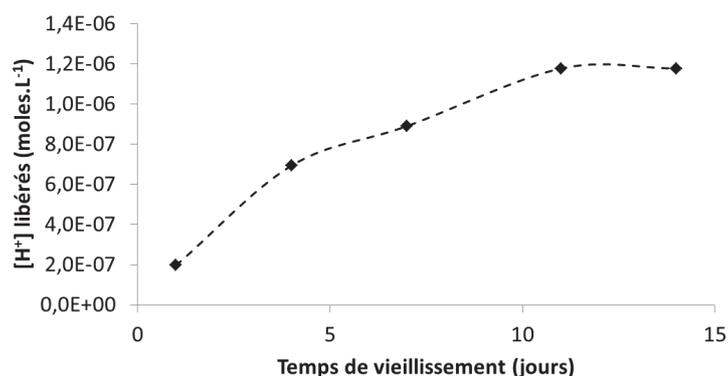


Figure 119 : Concentration en protons libérés en fonction du temps de vieillissement

Pour savoir si une organisation préférentielle des sites de surface était possible entre ces deux matériaux, nous avons identifié les positionnements des sites les plus chargés de la face (110) de la goethite et (120) de la brookite (Tableau 15). Le repère utilisé pour suivre la position des sites est l'axe  $c$  de la brookite et de la goethite. Ces repères ont été choisis pour correspondre au positionnement relatif le plus souvent observé entre les particules de goethite et les agrégats de brookite (Figure 120). Cette étude montre de fortes différences entre le positionnement des sites les plus chargés,  $\mu_1$ -OH<sub>2</sub> pour la goethite et  $\mu_2'$ -O pour la brookite, qui souligne l'absence d'accord cristallographique entre les faces de la goethite et de brookite considérées. Ainsi, s'il y a une réorganisation des sites à l'interface (110)<sub>goethite</sub> / (120)<sub>brookite</sub> à pH 6,5, celle-ci n'implique pas de liaison métallique à l'interface.

Tableau 15 : Positions des sites de surface les plus chargés des faces (110) de la goethite et (120) de la brookite

Matériau	Site	distance entre cations (Å)	angle par rapport au repère (°)
Brookite	$\mu_2'$ -O (1)	5,145	0
		14,249	90
Brookite	$\mu_2'$ -O (2) ( $z - 4,2 \text{ \AA}$ ; ( $z + 90^\circ$ ) - $6,5 \text{ \AA}$ )	5,145	0
		14,249	90
Goethite	$\mu_1$ -OH <sub>2</sub>	3,010	0
		10,970	90

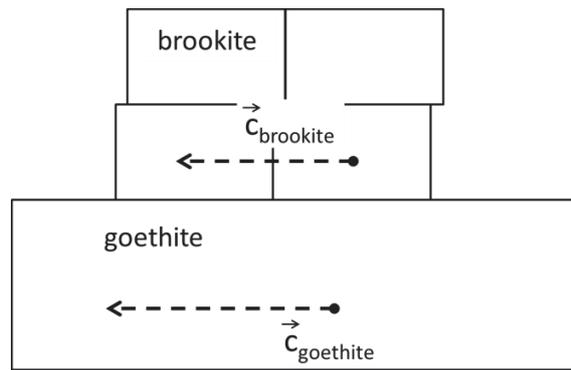


Figure 120 : Schéma de l'orientation des particules dans l'empilement

## 5 Conclusion :

*L'objectif de ce chapitre était la compréhension des mécanismes d'hétéroagrégation du système modèle goethite – brookite. Cette étude fine des comportements des particules et hétéroagrégats constitue la partie centrale de nos travaux.*

*Nous avons montré que la vitesse de croissance est dépendante du nombre de points de fixation autrement dit du taux de recouvrement. L'élévation du pH de 6,5 à 8,2 engendre une croissance plus rapide des agrégats tout en conservant les mêmes porosités des hétéroagrégats. Pour ces deux valeurs de pH et en l'absence d'agitation, les hétéroagrégats sont constitués de bâtonnets de goethite sans d'orientation spécifique et de particules de brookite intercalées. Les hétéroagrégats ne possèdent pas de morphologie spécifique et consistent en un assemblage de particules à deux dimensions (exemple : système GB1,7) ou trois dimensions.*

*La présence d'hétéroagrégats de l'ordre de dix micromètres générés en l'absence d'agitation a été identifiée par granulométrie-laser. Leur association a également été étudiée en maintenant une agitation de la suspension. L'agitation permet de former des hétéroagrégats ( $< 1 \mu\text{m}$ ) dont les bâtonnets de goethite sont alignés et maintenus entre eux par les agrégats de brookite. De sensibles variations dans les taux de recouvrement des bâtonnets de goethite semblent également être responsables de la formation d'hétéroagrégats de morphologies et de tailles différentes.*

*En testant la dissociation les hétéroagrégats à pH 3,5, nous avons montré que les hétéroagrégats se dissocient en partie et que le vieillissement des hétérosuspensions entraîne la stabilisation d'hétéroagrégats de moins en moins dissociables.*

*L'impact de la force ionique sur l'hétéroagrégation a également été suivi. En ajustant la concentration en nitrate d'ammonium, nous avons pu accélérer la croissance des hétéroagrégats du système GB1,7 ( $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 1 \text{ mM}$ ). Pour des forces ionique plus élevées ( $[\text{NH}_4\text{NO}_3] = 40 \text{ mM}$ ), nous avons observé la forte proportion d'homoagrégation dans les systèmes GB1,7. Nous avons validé ces*

*résultats grâce au calcul des interactions entre les particules à partir du modèle DLVO.*

*Les propriétés texturales de ce système confirment la genèse d'une porosité spécifique à l'hétéroagrégat. Nous avons démontré la présence de deux domaines poreux qui peuvent être contrôlés par ajustement du taux de recouvrement.*

*La déshydratation des interfaces goethite – brookite durant le vieillissement a été mise en évidence par spectroscopie Mössbauer. Ce phénomène intervient parallèlement à la stabilisation des hétéroagrégats.*

*Enfin, la caractérisation fine de la conformation des hétéroagrégats par MET-HR et tomographie électronique suggère des zones d'adhésion préférentielle. Les faces cristallographiques émergeantes concernées correspondent aux faces les plus chargées d'après le modèle MUSIC2. Les reconstructions par tomographie électronique nous ont également permis de caractériser finement la morphologie et la dimension des pores formés par hétéroagrégation.*

---

## Références bibliographiques :

- [BER 2006]** Bergaya, F., B. K. G. Theng, and G. Lagaly, *Handbook of Clay Science* (Elsevier, 2006).
- [BER 1997]** Bergström, L., 'Hamaker Constants of Inorganic Materials', *Advances in Colloid and Interface Science*, 70 (1997), 125-169.
- [BLA2003]** Blakey, B. C., and D. F. James, 'The Viscous Behaviour and Structure of Aqueous Suspensions of Goethite', *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 231 (2003), 19-30.
- [BOC 1992]** Bocquet, S., R. J. Pollard, and J. D. Cashion, 'Dynamic Magnetic Phenomena in Fine-particle Goethite', *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 46 (1992), 11657-11664.
- [GLA 1982]** Glatter, O., and O. Kratky, *Small Angle X-ray Scattering* (Academic Press, 1982).



---

---

# **Chapitre V : Application à un système d'intérêt catalytique : alumine-silice**

---

---

---

**Chapitre V : Application à un système d'intérêt catalytique :  
alumine-silice ----- 157**

<b>1</b>	<b>Introduction :-----</b>	<b>159</b>
<b>2</b>	<b>Le système boehmite plaquettaire - silice (BpS) -----</b>	<b>160</b>
<b>3</b>	<b>Le système boehmite isotrope - silice (BiS)-----</b>	<b>161</b>
<b>4</b>	<b>Le système Pural SB3 - silice (SB3S)-----</b>	<b>170</b>
<b>5</b>	<b>Propriétés des poudres d'hétéroagrégats d'oxydes-----</b>	<b>175</b>
5.1	Caractérisation structurale -----	175
5.1.1	Boehmite isotrope – silice (BiS) -----	176
5.1.2	Pural SB3 – silice (SB3S) -----	182
5.1.3	Conclusion-----	187
5.2	Caractérisation de l'interface par RMN à l'état solide -----	188
5.2.1	Avant calcination-----	189
5.2.2	Après calcination-----	191
5.2.3	Etude comparative des systèmes BiS et SB3S -----	200
5.3	Catalyse de l'isomérisation du m-xylène -----	201
5.3.1	Le test d'isomérisation -----	201
5.3.2	L'activité des matériaux hétéroagrégés -----	202
5.3.3	Discussion -----	206
<b>6</b>	<b>Conclusion :-----</b>	<b>208</b>

# 1 Introduction :

*Dans ce chapitre, nous avons étudié l'hétéroagrégation de particules de boehmite ( $\gamma$ -AlO(OH)) et de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Notre objectif est de comprendre les mécanismes d'hétéroagrégation des systèmes dont les caractéristiques morphologiques et structurales diffèrent du système modèle « goethite - brookite ». Notamment, la forte anisotropie de charge de surface des particules de boehmite pourrait entraîner des mécanismes particuliers d'adhésion et de croissance des hétéroagrégats.*

*Les particules constitutives de ces systèmes ont été choisies pour leurs dimensions inférieures à 10 nm qui leur confèrent une grande surface spécifique. La proportion importante d'atomes de surface par rapport aux atomes de cœur des deux matériaux est donc encline à générer une grande proportion d'interfaces mixtes. De plus, la nature chimique des particules permet une caractérisation fine par spectroscopie RMN de  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{29}\text{Si}$ , afin de déterminer l'influence de l'hétéroagrégation sur la structure locale des cations Al(III) et Si(IV). Les systèmes « boehmite - silice » sont donc de bon candidats pour l'étude des interfaces mixtes.*

*Après calcination, la possibilité de générer des sites actifs en catalyse ajoute de l'intérêt à ce système. Dans une dernière partie du chapitre, nous tenterons de corréler les caractéristiques des matériaux hétéroagrégés à leurs propriétés spécifiques en catalyse de l'isomérisation du m-xylène.*

## 2 Le système boehmite plaquettaire - silice (BpS)

Dans ce sous-chapitre, les échantillons sont classés en fonction des ratios en nombre de particules « boehmite : silice ». Les systèmes seront nommés comme suit : BpS ( $n_{\text{boehmite}} : n_{\text{silice}}$ ).

Nous avons souhaité confirmer la possibilité d'hétéroagrégation entre des particules de boehmite et silice. Nous avons utilisé des billes de silice commerciale Ludox hs-40 ( $d = 18 \text{ nm}$ ) et des plaquettes de boehmite ( $L = 19 \text{ nm}$  et  $e = 4 \text{ nm}$ ) synthétisées au laboratoire dont les morphologies sont différenciables par MET. Nous avons mis en contact ces particules à pH 4 pour différents ratios en nombre de particules « boehmite : silice » (cf. Chapitre III). Après 4 jours de vieillissement, les hétérosuspensions ont des comportements différents (Figure 121). Les systèmes BpS (10 : 1) et BpS (10 : 1,5) sont globalement stables. Avec une proportion en silice plus élevée, le système BpS est partiellement floculé. A des concentrations plus importantes en silice, la totalité des particules semble floculée. Nous avons également remarqué des variations de hauteur de floculat. Les hauteurs augmentent avec la quantité de silice jusqu'à BpS (10 : 3). Au-delà, la hauteur de floculat diminue. Cette observation est à rapprocher des travaux de M. Cerbelaud et coll. [CER 2010] sur l'hétéroagrégation de particules d'alumine ( $d = 400 \text{ nm}$ ) et de silice ( $d = 250 \text{ nm}$ ) qui ont montré que la formation de réseaux d'hétéroagrégats pouvait permettre l'augmentation du volume de floculats. Dans le cas où une des deux familles de particules est majoritaire, le faible nombre de points d'ancrage potentiel empêche les hétéroagrégats de croître et les réseaux de se former (cf. Chapitre I). Dans ce deuxième cas, les volumes de floculat sont faibles. Nous attendons donc la formation de réseaux hétéroagrégés ouverts pour des ratios de particules proche de 10 : 3.

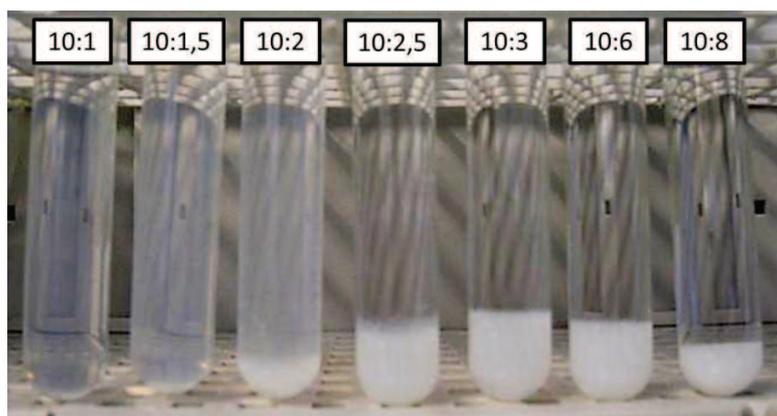


Figure 121 : Photographie montrant l'état de floculation de systèmes BpS vieillissant pendant 4 jours à pH 4 pour différents ratios en nombre de particules boehmite : silice

Pour confirmer l'hétéroagrégation des particules de boehmite et des billes de silice, nous avons observé l'échantillon BpS (10 : 2) en cryo-MET (Figure 122). Les clichés cryo-MET montrent des billes

de silice en contact avec la boehmite. Chaque famille de particules est répartie de façon homogène. Toutefois, nous pouvons noter la présence d'homoagrégats de particules de boehmite orientées et la présence de chapelets de billes de silice.

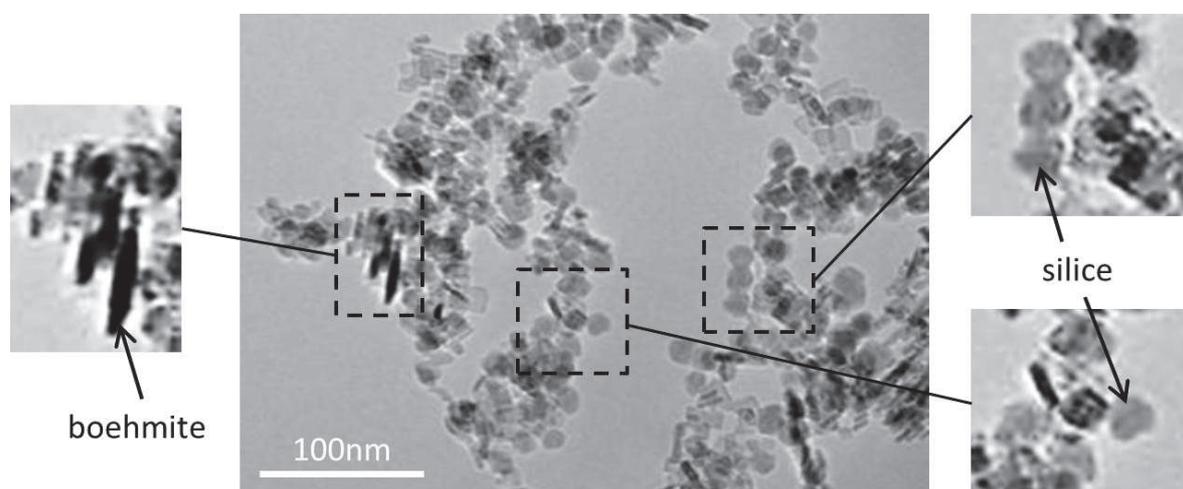


Figure 122 : Clichés cryo-MET montrant des hétéroagrégats du système BpS (10 : 2). Les échantillons ont été préparés à partir de suspension contenant  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de particules anisotropes (goethite ou boehmite). Les dilutions ont été réalisées à pH et forces ioniques équivalentes.

Nous avons montré dans ce sous-chapitre l'aptitude de la boehmite et de la silice à former des hétéroagrégats de différentes tailles en fonction des ratios de particules. Les résultats obtenus pour ce système seront pris comme postulat pour l'étude des systèmes boehmite isotrope - silice (BiS) et Pural SB3 - silice (SB3S) dont les particules sont difficilement différenciables par MET.

### 3 Le système boehmite isotrope - silice (BiS)

Les échantillons du système BiS sont classés en fonction des taux de recouvrement ( $R$ ) des particules de boehmite par les billes de silice de 7,5 nm. Les systèmes seront nommés comme suit : BiSR.

Le diamètre hydrodynamique des colloïdes dans les suspensions de boehmite Bi mesuré par DQEL est 80 nm (Figure 123). Ce diamètre est bien supérieur à celui des particules de boehmite isolées ( $L = 10 \text{ nm}$  et  $e = 6 \text{ nm}$ ) (cf. Chapitre II) et montre une forte agrégation. Ces agrégats croissent lentement à pH 6 jusqu'à 100 nm après 5 jours de vieillissement. La relative stabilité des particules s'explique par un potentiel zêta élevé (environ 69 mV). Les clichés de cryo-MET montrent des agrégats de particules dont les faces basales sont parallèles (Figure 124). Cela confirme l'hypothèse de particules de boehmite Bi initialement agrégées.

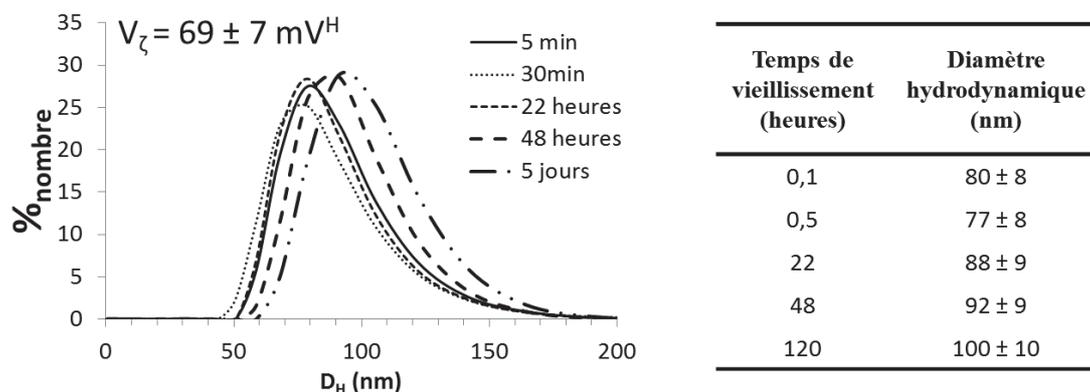


Figure 123 : Suivi cinétique de la distribution de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) des agrégats de boehmite isotrope (Bi) à pH 6 ; le potentiel zêta à 5 minutes de vieillissement est indiqué au-dessus de la représentation graphique

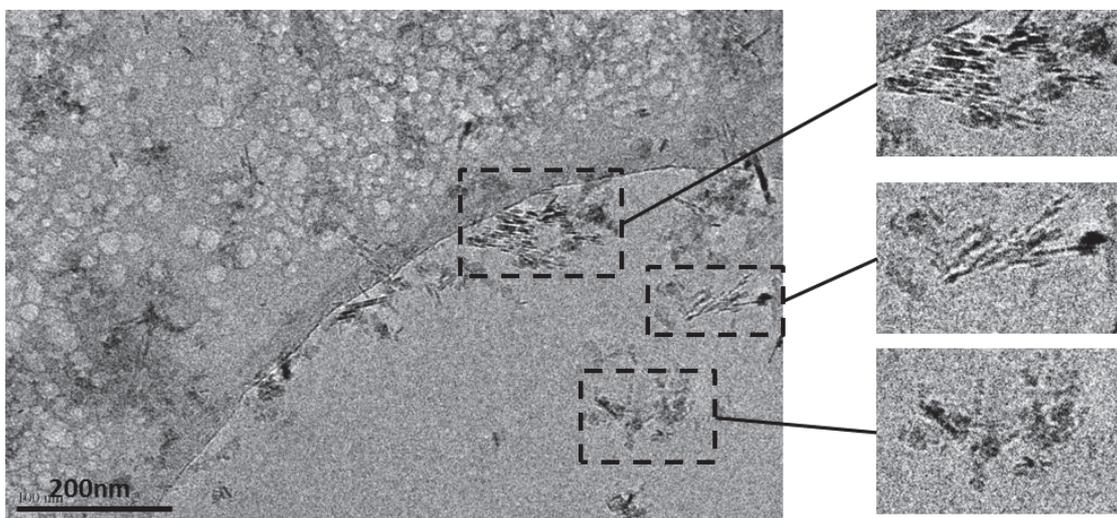


Figure 124 : Cliché de cryo-MET l'état d'agrégation des particules de boehmite Bi à pH 4. Les échantillons ont été préparés à partir d'une suspension contenant  $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de particules anisotropes (goethite ou boehmite). Les dilutions ont été réalisées à pH et forces ioniques équivalentes.

La stabilité des billes de silice a été étudiée par DQEL en milieu concentré (i.e. suspension mère, avant prélèvement et introduction dans la suspension de boehmite). Durant les 2 heures et demi du suivi, les particules restent stables (Figure 125). Il paraît donc sensé de dire que les billes de silice seront particulièrement stables en milieu dilué (i.e. milieu de mise en contact avec les particules de boehmite).

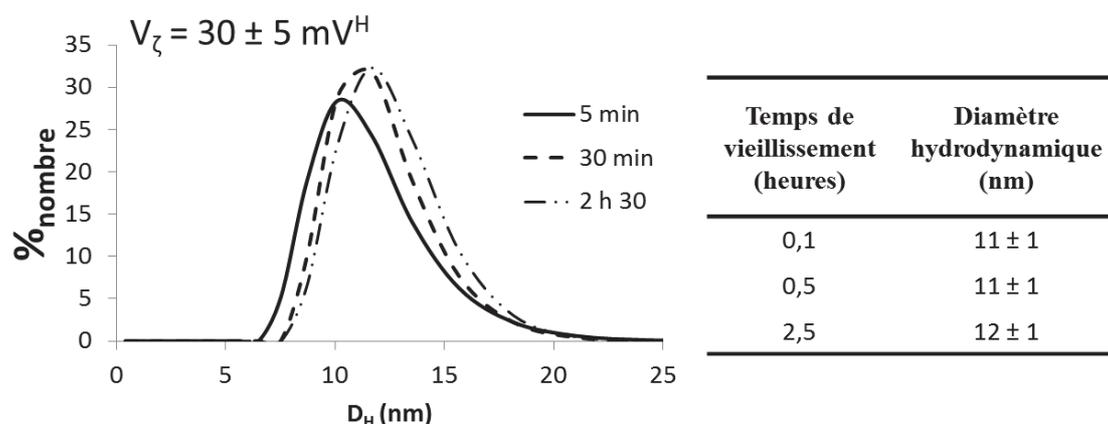


Figure 125 : Suivi cinétique de la distribution de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) des billes de silice à pH 6 ; le potentiel zêta à 5 minutes de vieillissement est indiqué au-dessus de la représentation graphique

Les particules de boehmite Bi ont été mises en contact à pH 6 avec des billes de silice Stöber de 7,5 nm en milieu dilué ( $100 \text{ mg.L}^{-1}$  de boehmite). Le comportement des hétérosuspensions après 7 jours de vieillissement est différent selon les taux de recouvrement (Figure 126). Le système le moins concentré en silice (BiS8) reste stable durant les 7 jours de vieillissement à pH 6. Au contraire, les systèmes BiS16 et BiS33 apparaissent floculés.



Figure 126 : Photographie montrant l'état de floculation des milieux de synthèse après 7 jours de vieillissement

Les distributions de diamètres hydrodynamiques des hétéroagrégats dans BiS8 montrent deux populations d'agrégats 5 minutes après la mise en contact (Figure 127). La population majoritaire (99% en nombre) comprend des hétéroagrégats de 115 nm de diamètre hydrodynamique (Tableau 16). La deuxième population (1% en nombre) comprend des hétéroagrégats proches de 400 nm de diamètre. Durant 23 heures, chacune des populations va croître jusqu'à former des populations d'hétéroagrégats de 140 nm et 750 nm. Après 5 minutes de vieillissement, le potentiel zêta mesuré est proche de 41 mV. L'introduction de billes de silice a donc permis d'abaisser le potentiel zêta moyen des agrégats de boehmite Bi.

Les hétéroagrégats du système BiS16 sont également organisés selon deux populations après 5 minutes de vieillissement à pH 6 (Figure 127). Les hétéroagrégats majoritaires (98% en nombre) présentent un diamètre proche et 250 nm (Tableau 16). La deuxième population présente est composée d'hétéroagrégats micrométriques (environ 1800 nm). En 23 heures, chacune des deux populations croît jusqu'à atteindre 460 nm et 3700 nm de diamètre. Les diamètres des hétéroagrégats sont donc plus grands dans le système BiS16 que dans BiS8. La valeur du potentiel zêta du système BiS16 après 5 minutes de vieillissement (environ 30 mV) est plus faible que celle du système BiS8 mais reste élevée. La rapide croissance du système BiS16 est donc certainement provoquée par le pontage des agrégats de boehmite par les billes de silice.

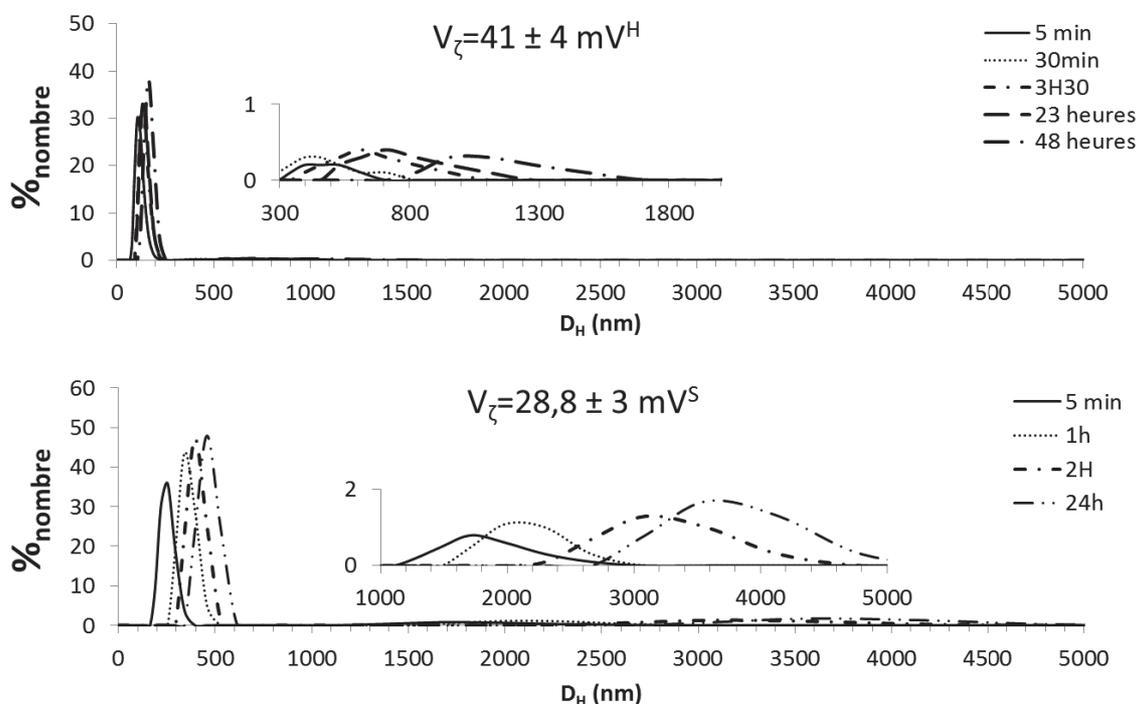


Figure 127 : Représentations graphiques des suivis cinétiques de la distribution de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) des systèmes BiS8 (haut) et BiS16 (bas) à pH 6 ; le potentiel zêta à 5 minutes de vieillissement est indiqué au-dessus de chaque représentation graphique

Tableau 16 : Données du suivi cinétique des distributions de diamètres hydrodynamiques des systèmes BiS8 et BiS16 à pH 6

Echantillons	Temps de vieillissement (heures)	Diamètre hydrodynamique (nm)		Pourcentage de représentation en nombre (%)	
		I	II	I	II
BiS8	0,1	115	431	99	1
	0,5	116	451	99	1
	3,5	124	498	98	2
	23	141	752	98	2
BiS16	0,1	249	1794	98	2
	1	355	2136	97	3
	2	401	3209	96	4
	23	461	3752	96	4

Pour essayer de comprendre l'organisation des particules dans ces systèmes, nous avons suivi l'évolution du potentiel zêta en fonction du temps de vieillissement des systèmes BiS8, BiS16 et BiS33 (Figure 128). Pour chacun des systèmes, les valeurs moyennes des potentiels zêta diminuent durant les 7 jours de l'étude : BiS8 ( $\Delta = -1$ ), BiS16 ( $\Delta = -13$ ) et BiS33 ( $\Delta = -27$ ). Cette diminution est d'autant plus importante que la quantité de silice dans le système est élevée. Cette observation n'a pas été faite pour les systèmes à base de goethite. Or, contrairement à la goethite, les particules de boehmite sont connues pour présenter une distribution de charges de surface très anisotrope avec des faces basales (010) très peu chargées et des faces latérales (101) fortement chargées [FRO 2001]. Il est donc envisageable que la réorganisation des billes de silice sur les faces chargées de la boehmite provoque la diminution du potentiel zêta de l'hétéroagrégat.

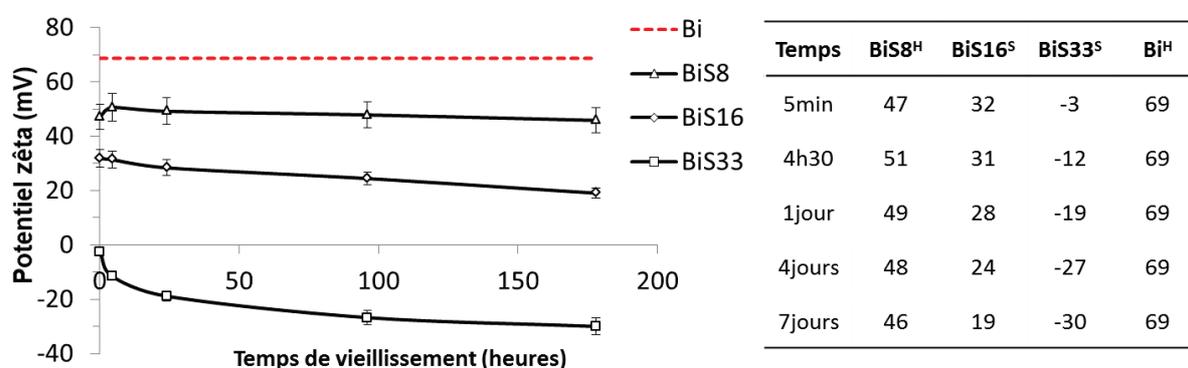


Figure 128 : Suivi cinétique du potentiel zêta des systèmes BiS8, BiS16 et BiS33

Les clichés MET des systèmes BiS montrent des agrégats contenant des particules morphologiquement anisotropes : les agrégats orientés boehmite (Figure 129). Toutefois, sur ces clichés, boehmite et silice ne sont pas différenciables. Par conséquent, la MET classique n'est pas utilisable pour caractériser l'organisation des particules. Nous avons donc choisi d'utiliser la technique de la tomographie électronique analytique, en mode EFTEM (imagerie filtrée en énergie). Pour cela, à chaque angle de tilt, on réalise plusieurs acquisitions d'images à l'aide d'un détecteur EELS (spectromètre de perte d'énergie des électrons). Une série est acquise en mode Zero-Loss, les électrons formant l'image ne subissent aucune interaction inélastique avec le matériau, on obtient la morphologie de l'objet; une série est acquise en sélectionnant des électrons dont la perte d'énergie correspond au seuil d'énergie de l'élément chimique considéré, deux séries complémentaires à des énergies proches permettent d'estimer le bruit de fond. On réalise ces trois images par élément chimique d'intérêt, ici l'aluminium et le silicium. Les tomogrammes obtenus par cette technique sont à 4 dimensions : les 3 dimensions de l'espace cartésien et 1 dimension associée à la nature chimique des matériaux sondés. Néanmoins, l'instabilité des particules de boehmite sous le faisceau d'électrons rend difficile la caractérisation des systèmes BiS par cette technique. Nous avons donc choisi de caractériser les échantillons après 2 heures de calcination à 500°C sous air. Lors de la calcination, les particules de boehmite subissent une transformation topotactique en alumine gamma. La transformation a été confirmée par DRX (Figure 131). Le diffractogramme de BiS avant calcination est composé des pics caractéristiques de la boehmite et d'un pic large centré à 23° attribué à la silice. Après calcination, les diffractogrammes obtenus sont caractéristiques de l'alumine. Aucun pic de la boehmite n'est détecté. La transformation est donc totale. Le pic large de la silice est toujours observé à 23° et son intensité augmente avec la proportion de silice dans le matériau. En observant les clichés MET des systèmes BiS après calcination, on remarque la morphologie anisotrope des agrégats de boehmite est bien conservée par l'alumine (Figure 130).

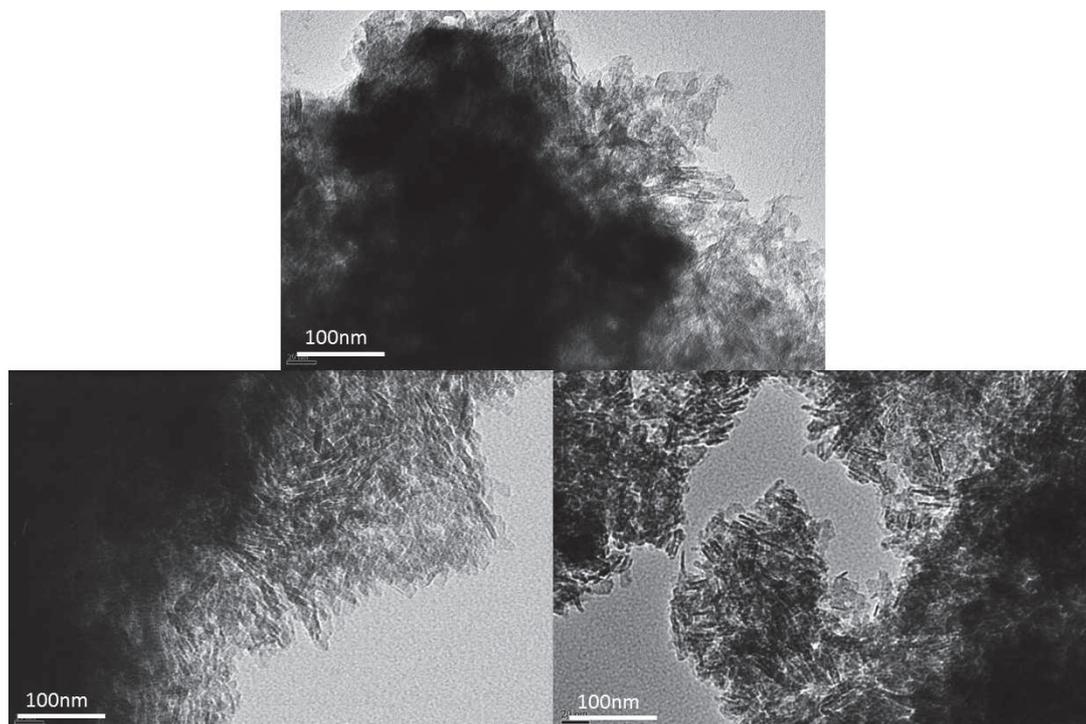


Figure 129 : Clichés MET des systèmes BiS8 (haut), BiS16 (bas - gauche) et BiS33 (bas - droite) avant calcination

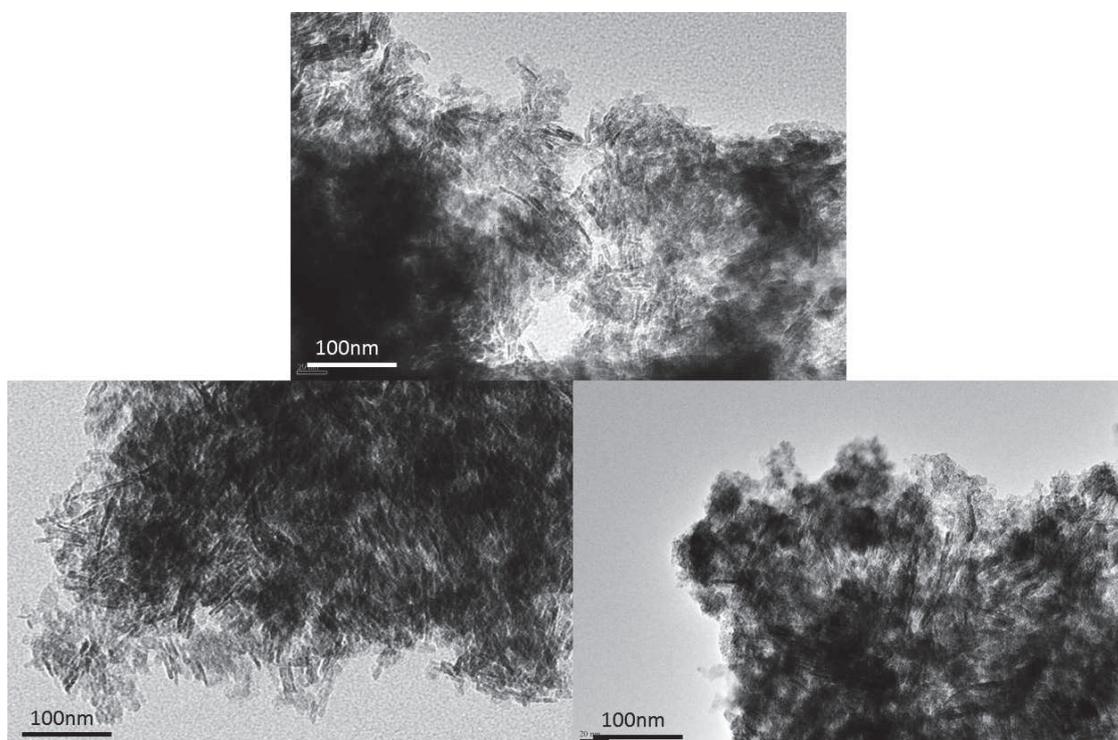


Figure 130 : Clichés MET des systèmes BiS8 (haut), BiS16 (bas - gauche) et BiS33 (bas - droite) après calcination

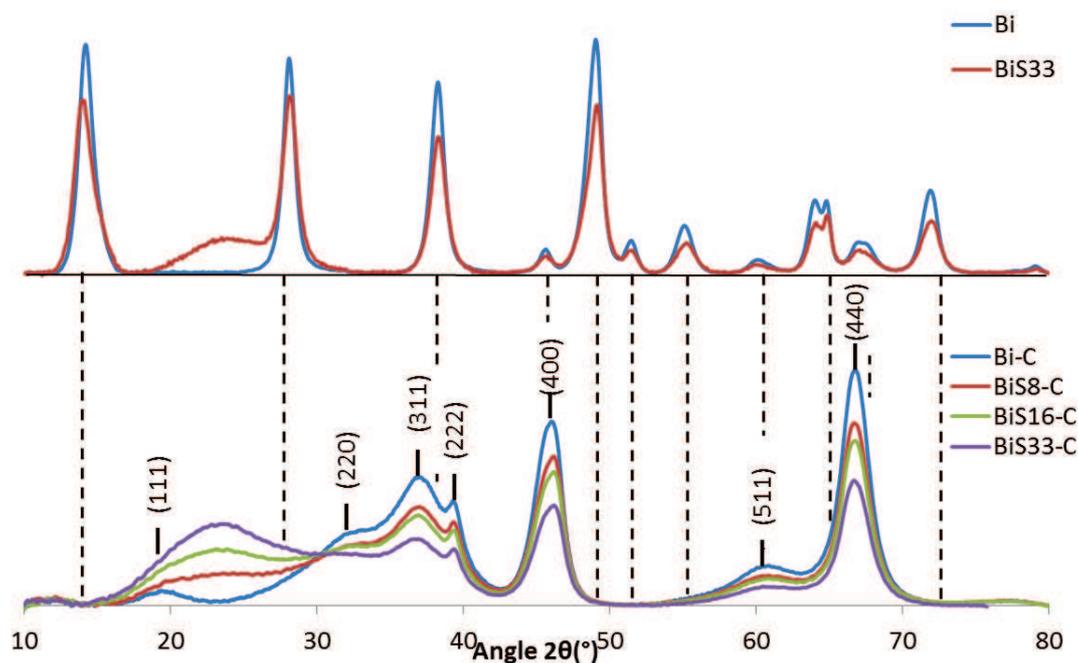


Figure 131 : Diffractogrammes des systèmes Bi, BiS8, BiS16 et BiS33 avant (haut) et après (bas) calcination

L'acquisition des tomogrammes a été réalisée à l'IPCMS (Institut de Physique et Chimie des Matériaux de Strasbourg), en collaboration avec Ovidiu Ersen. Le MET utilisé est un JEOL 2100F équipé d'un spectromètre GIF de Gatan. Les acquisitions et traitements des données ont été réalisés par Anne-Lise Taleb et Anne-Sophie Gay (IFP Energies nouvelles (IFPEN)). La procédure d'acquisition et de traitement a été celle développée par Lucian Roiban lors de sa thèse de doctorat [ROI 2010]. L'alignement des images filtrées a été réalisé avec une application développée par l'IFPEN basée sur la corrélation croisée d'images successives. L'approximation du fond et l'extraction du signal entre les trois fenêtres ont été mises en place dans le plugin EFTETJ du logiciel ImageJ. L'alignement des séries de projections a été réalisé par corrélation croisée à l'aide de marqueurs d'or déposés sur la grille de microscopie, avec IMOD et le calcul de la reconstruction avec TOMOJ (en utilisant un algorithme itératif de type ART avec 15 itérations). La reconstruction 4D a été réalisée sur un hétéroagrégat du système BiS33 calciné après 7 jours de vieillissement en milieu aqueux à pH 6. L'échantillon calciné a été redispersé au même pH pour la préparation de la grille. La projection en mode Zero-Loss montre un hétéroagrégat de quelques centaines de nanomètres dans lequel on distingue les agrégats d'alumine (Figure 132). Les projections chimiquement sélectives réalisées avant la reconstruction montrent une répartition homogène des particules de boehmite et de silice. Après reconstruction et segmentation des tomogrammes, on remarque que l'hétéroagrégat a une morphologie en trois dimensions. La distribution des particules d'alumine (rouge) et de silice (vert) est homogène en surface de l'hétéroagrégat (Figure 132).

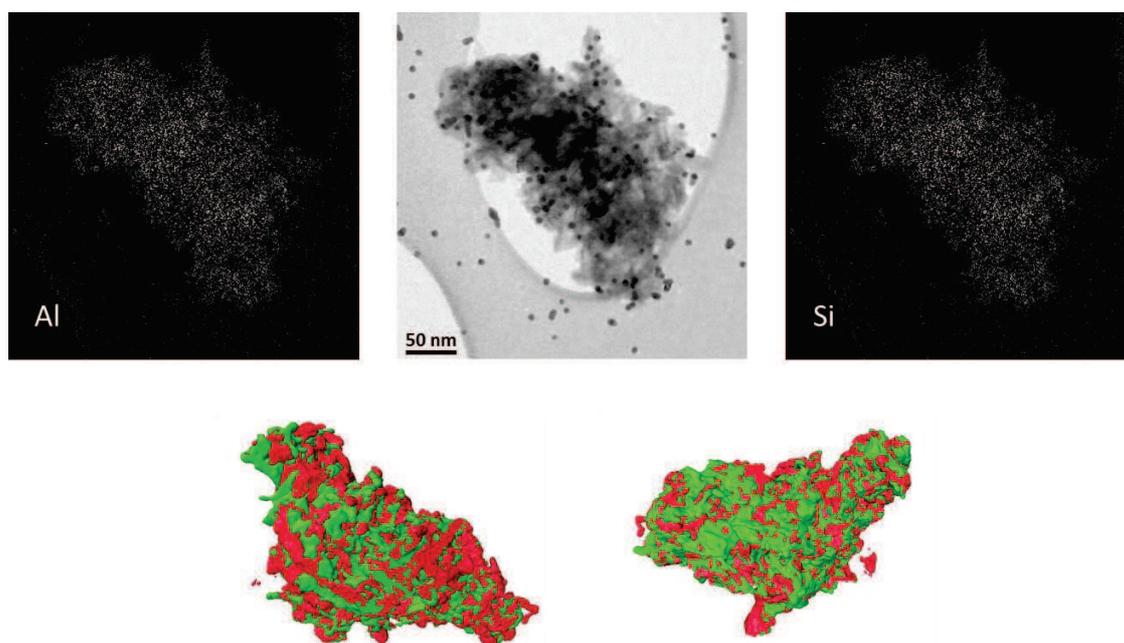


Figure 132 : Cliché MET à angle de tilt  $0^\circ$  en mode Zero-Loss (haut-milieu) et chimiquement sélectives de l'aluminium (haut-gauche) et du silicium (haut-droite) et modélisation 4D (bas) ; silice (vert) et alumine (rouge)

L'analyse des sections des tomogrammes segmentés montre que la répartition de l'alumine et de la silice est également homogène au cœur de l'hétéroagrégat (Figure 133). On remarque sur l'agrandissement que la silice (vert) est positionnée autour des agrégats de boehmite (rouge). La taille des domaines formés par la silice et l'alumine correspond à la taille des particules élémentaires, ce qui traduit une grande homogénéité entre les deux matériaux. On observe la présence de grands et de petits pores dans l'hétéroagrégat. Les pores n'étant pas tous pris en compte lors de la segmentation, il n'est pas possible d'établir de statistique. En outre, la résolution du tomogramme segmenté ne permet pas d'attester d'une conformation préférentielle de la silice autour des particules d'alumine dans l'hétéroagrégat.

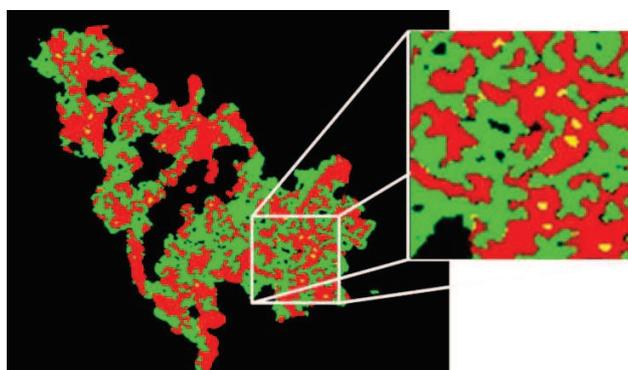


Figure 133 : Section d'un tomogramme 4D segmenté qui montre l'organisation de boehmite et de la silice au cœur de l'hétéroagrégat

## 4 Le système Pural SB3 - silice (SB3S)

Les échantillons du système SB3S sont classés en fonction des taux de recouvrement ( $R$ ) des particules de boehmite par l'acide silicique ( $d = 3,6$  nm). Les systèmes seront nommés comme suit : SB3SR.

La boehmite SB3 présente une morphologie anisotrope et une grande proportion d'atomes en surface par rapport à la boehmite Bi. Cette caractéristique est favorable à l'étude de l'interface par spectroscopie RMN. En hétéroagrégeant ces particules avec de l'acide silicique, nous cherchons à identifier les mécanismes d'agrégation d'un système dont la taille des particules de silices est réduite par rapport aux silices de type Stöber.

Les particules de boehmite SB3 sont particulièrement stables à pH 4. Le diamètre hydrodynamique des particules en suspension est constant (25 nm) sur 24 heures (Figure 134). Ces particules ont été mises en contact avec différentes concentrations d'acide silicique. L'acide silicique forme en milieu aqueux des particules de quelques nanomètres (cf. Chapitre II).

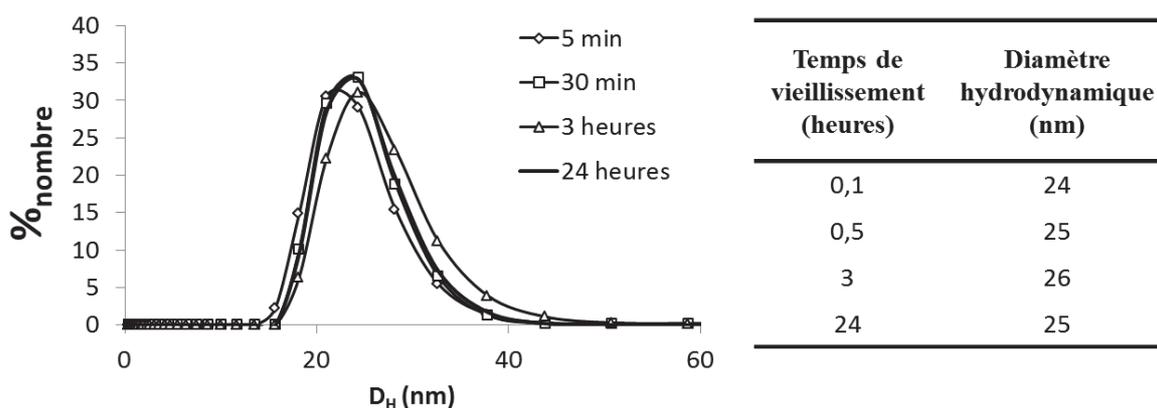


Figure 134 : Suivi cinétique de la distribution de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) des agrégats de boehmite Pural SB3 (SB3) à pH 4

Après 5 jours de vieillissement à pH 4, les hétéroagrégats se comportent différemment selon les concentrations en acide silicique introduit (Figure 135). Pour des taux de recouvrement inférieurs à 25%, les hétéroagrégats formés ne croissent pas et leur dimension reste proche de celle de la boehmite SB3 isolée (25 nm). A partir de 50% de recouvrement, les hétéroagrégats croissent (40 nm). Leur croissance devient très rapide à partir de 100% de recouvrement. On observe alors deux populations d'hétéroagrégats à 140 nm (94%) et à 1000 nm (6%). A des taux de recouvrement supérieurs à 250%, les hétéroagrégats sont stabilisés. Ainsi, le système SB3S250 est composé d'hétéroagrégats de 40 nm environ et le système SB3S500 d'hétéroagrégats de 25 nm de diamètre hydrodynamique.

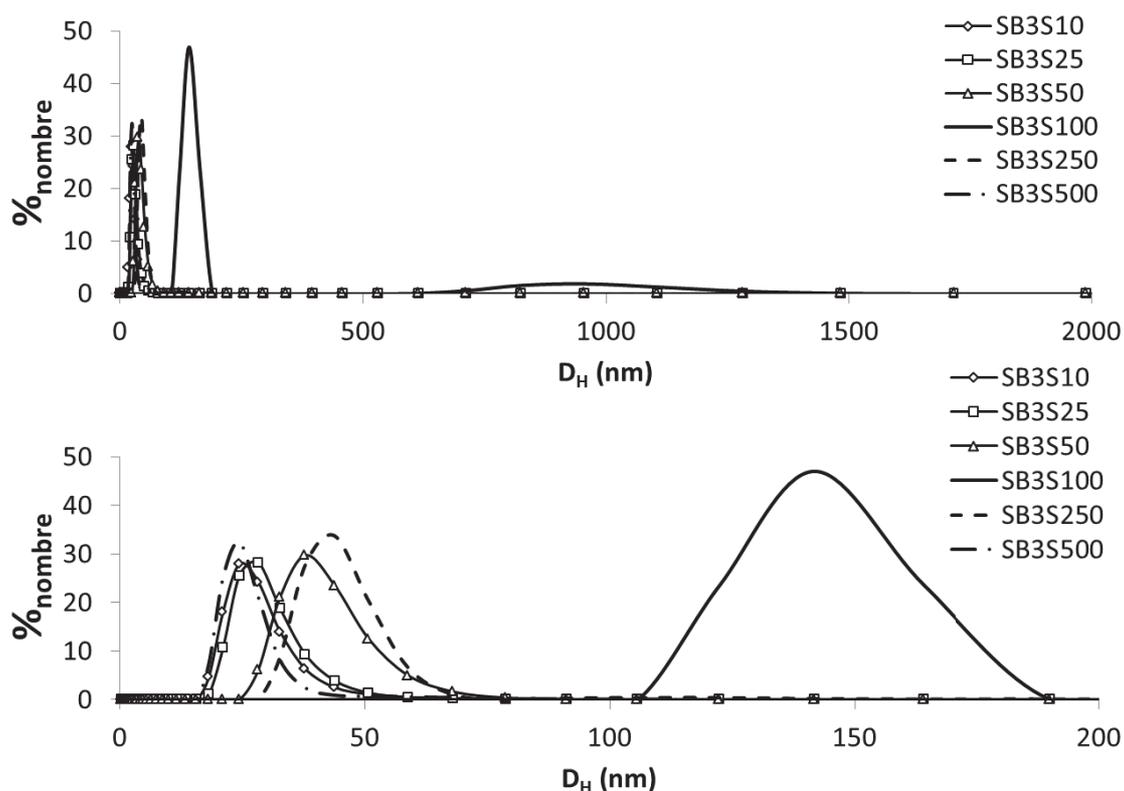


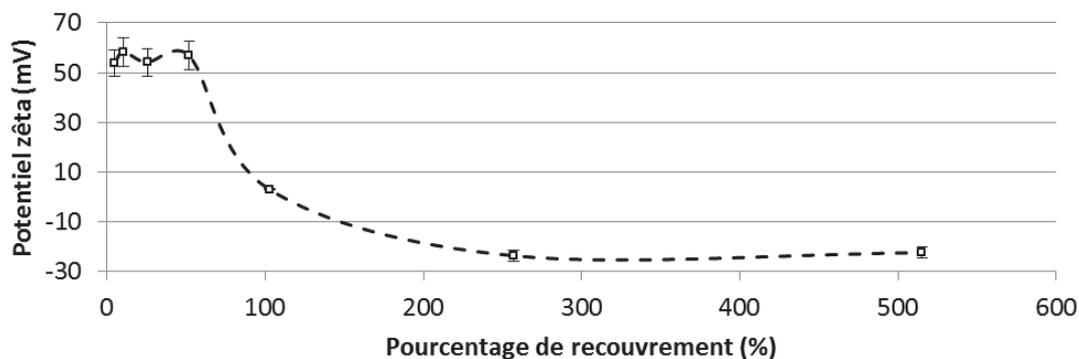
Figure 135 : Représentations graphiques des suivis cinétiques de la distribution de diamètres hydrodynamiques ( $D_H$ ) des systèmes SB3S à différents taux de recouvrement à pH 4, les échelles de diamètre hydrodynamique sont limitées à 2000 nm (haut) et à 200 nm (bas)

Tableau 17 : Données du suivi cinétique des distributions de diamètres hydrodynamiques des systèmes SB3S à pH 4

Echantillons	Temps de vieillissement (heures)	Diamètre hydrodynamique (nm)		Pourcentage de représentation en nombre (%)	
		I	II	I	II
SB3S10	5 jours	28	-	100	-
SB3S25	5 jours	29	-	100	-
SB3S50	5 jours	41	-	100	-
SB3S100	5 jours	140	960	94	6
SB3S250	5 jours	44	120	98	2
SB3S500	5 jours	26	-	100	-

Les potentiels zêta de ces systèmes ont été mesurés après 5 jours de vieillissement à pH 4 (Figure 136). Pour des taux de recouvrement inférieurs à 50%, la charge des hétéroagrégats est proche de celle de la boehmite SB3 isolée (60 mV). SB3S100 présente des hétéroagrégats dont le potentiel zêta moyen est

quasi nul (3 mV). Pour des taux de recouvrement supérieurs à 250%, le potentiel zêta mesuré devient négatif et proche de celui des particules de silice (-23 mV).



	SB3	SB3S						Silice	
		5%	10%	25%	50%	100%	250%	500%	3,6nm
Potentiels zêta (mV)	60 ± 6 <sup>H</sup>	54 ± 5 <sup>H</sup>	58 ± 6 <sup>H</sup>	54 ± 5 <sup>H</sup>	57 ± 6 <sup>H</sup>	3,0 ± 4 <sup>S</sup>	-24 ± 2 <sup>H</sup>	-22 ± 2 <sup>H</sup>	-23 ± 5 <sup>H</sup>

Figure 136 : Evolution du potentiel zêta des systèmes SB3S vieilliss 5 jours à pH 4 en fonction du taux de recouvrement ; représentation graphique (haut) et données (bas), les potentiels zêta ont été calculés selon le modèle de Hückel<sup>(H)</sup> ou le modèle de Smoluchowski<sup>(S)</sup> en fonction de leur stabilité en suspension (cf. Annexe A.2)

L'absence de croissance des systèmes SB3S10 et SB3S25 semble indiquer que le potentiel zêta moyen par hétéroagrégat est suffisant pour stabiliser les suspensions et que les points de fixation (silice) sont soit trop petits, soit trop peu nombreux, soit trop peu chargés. A partir de 50% de recouvrement, les systèmes croissent lentement malgré un potentiel zêta constant et élevé (60 mV). Il est possible que l'augmentation du nombre de points fixation dans les systèmes SB3S50 favorise cette croissance.

Une autre hypothèse est également plausible. En prenant en compte une répartition en multicouches de l'acide silicique sur la boehmite, la croissance pourrait être provoquée par la formation de points de fixations de plus en plus grands et donc des pontages moins coûteux en énergie. Compte tenu de la faible valeur du potentiel zêta, la croissance rapide du système SB3S100 est certainement provoquée par l'absence de répulsion électrostatique entre hétéroagrégats. Dans le cas des systèmes SB3S250 et SB3S500, un potentiel zêta de -22 mV génère des répulsions électrostatiques suffisantes pour stabiliser les hétéroagrégats.

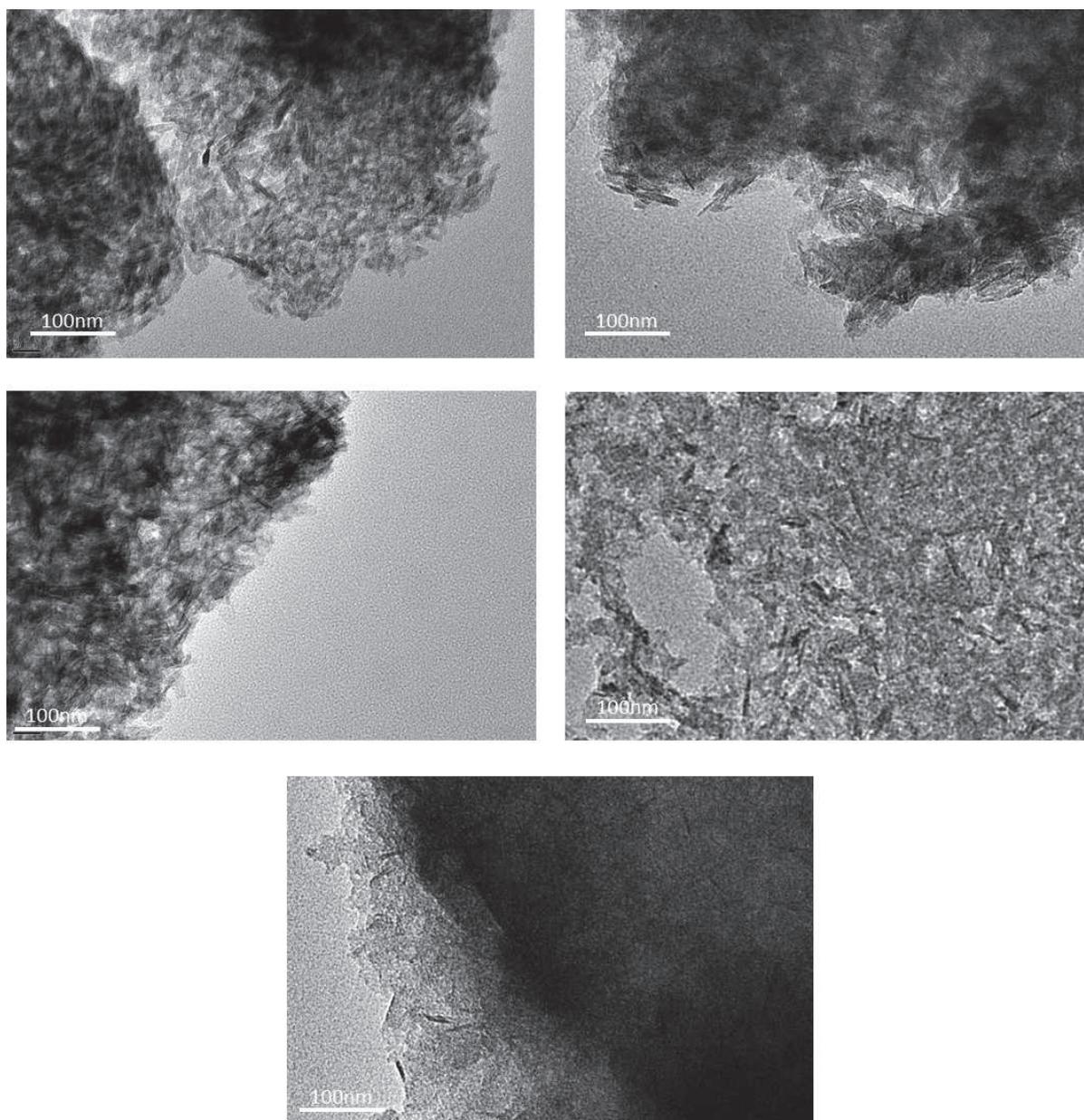


Figure 137 : Clichés MET des systèmes SB3 (haut - gauche), SB3S25 (haut - droite), SB3S50 (milieu - gauche), SB3S100 (milieu - droite) et SB3S500 (bas) avant calcination

Les hétéroagrégats visualisés par MET sont semblables (Figure 137). On remarque dans chacun d'eux l'anisotropie des particules de boehmite positionnées sur les faces latérales. Comme attendu, la boehmite et la silice ne sont pas différenciables. Après calcination, les hétéroagrégats sont très semblables (Figure 138). Contrairement au système BiS (cf. 0), les hétéroagrégats SB3S ne contiennent pas de domaine d'orientation préférentielle. Cela souligne la bonne dispersion des particules avant mise en contact. Pour

finir, les particules d'alumine du système SB3S500 calciné semblent dispersées dans un gel de silice. Cela est en accord avec le large excès de silice dans ce système.

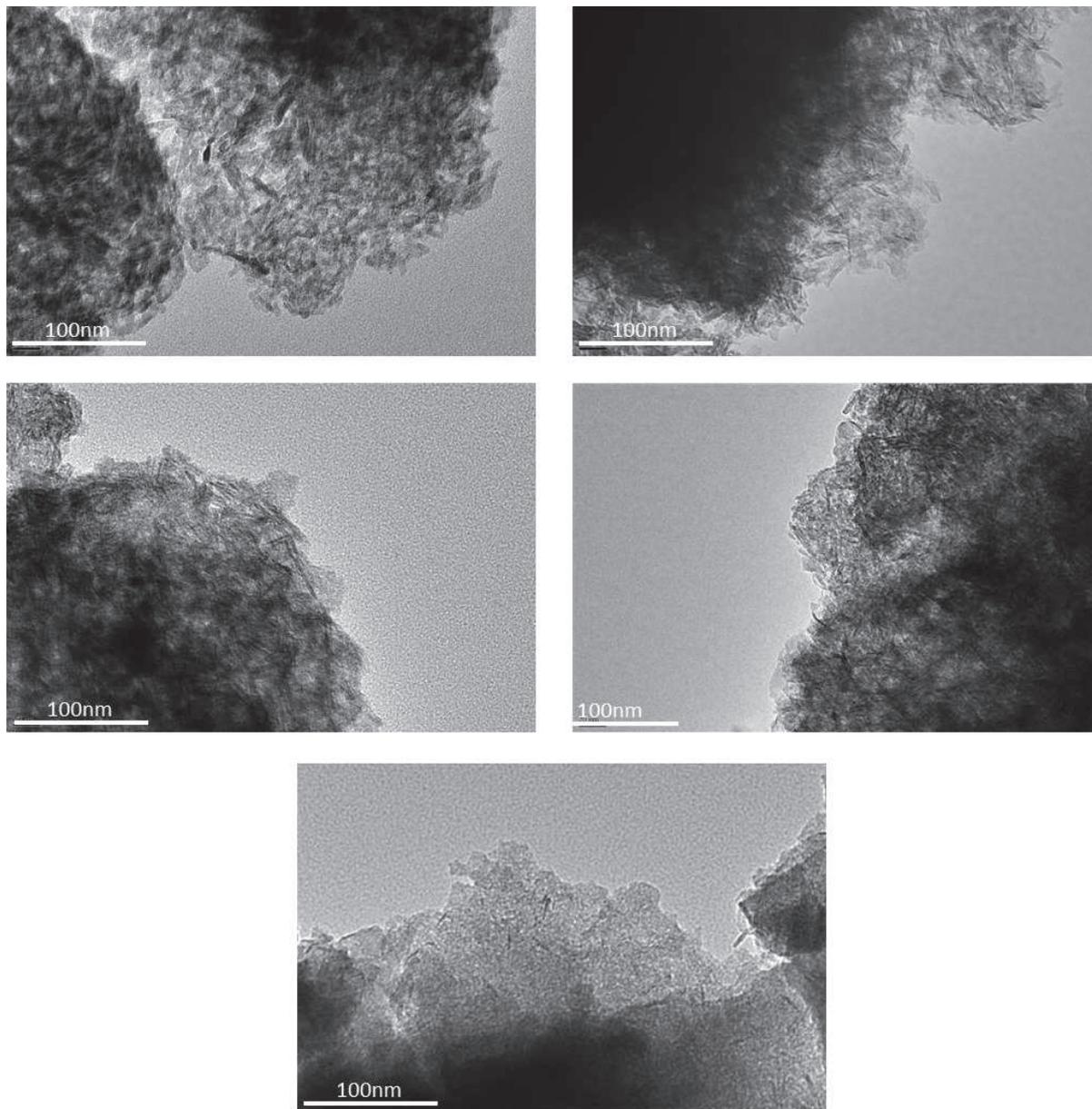


Figure 138 : Clichés MET des systèmes SB3 (haut - gauche), SB3S25 (haut - droite), SB3S50 (milieu - gauche), SB3S100 (milieu - droite) et SB3S500 (bas) après calcination

La transformation de la boehmite en alumine dans les systèmes SB3S a été confirmée par DRX (Figure 139). Comme pour les systèmes BiS, on remarque sur les diffractogrammes avant et après calcination la présence d'un pic large à  $23^\circ$  attribuable à la silice. Avant calcination, les diffractogrammes de chacun des systèmes SB3S contiennent les pics fins caractéristiques de la structure boehmite. Après 6 heures de

calcination à 500°C sous air, les diffractogrammes contiennent les pics de l'alumine gamma et de la silice. La transformation de la boehmite en alumine est donc totale au terme de la calcination.

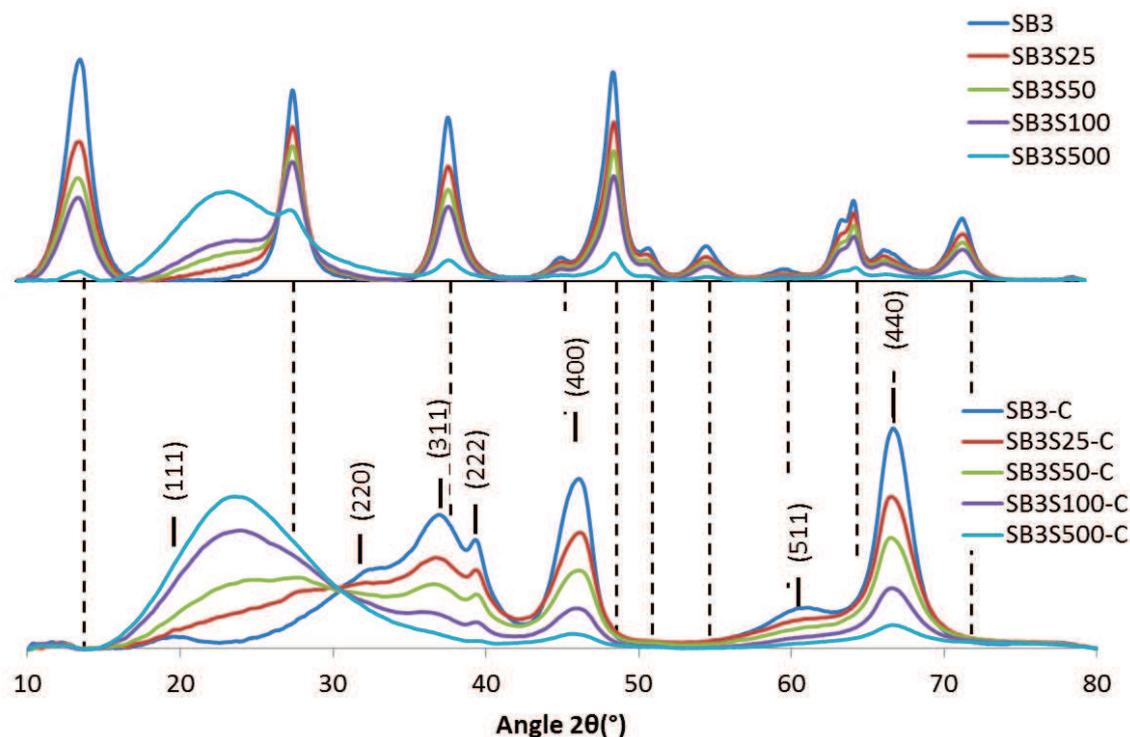


Figure 139 : Diffractogrammes des systèmes SB3, SB3S25, SB3S50, SB3S100 et SB3S500 avant (haut) et après (bas) calcination

## 5 Propriétés des poudres d'hétéroagrégats d'oxydes

Dans ce sous chapitre, les matériaux ont été caractérisés à l'état de poudres avant ou après calcination. Dans les deux cas, l'organisation des particules a pu être modifiée durant le séchage et ne rend pas forcément compte de l'organisation des particules en suspension.

### 5.1 Caractérisation structurale

La porosité des systèmes boehmite – silice hétéroagrégés a été étudiée par physisorption de diazote. L'objectif de ce sous-chapitre est de comprendre l'organisation des particules en fonction de leur morphologie et de la concentration en silice. Nous étudierons également l'impact de la calcination sur l'organisation des particules.

### 5.1.1 Boehmite isotrope – silice (BiS)

Les isothermes d'adsorption-désorption des particules de boehmite Bi sont de type IV (Figure 140). L'hystérèse formée par les branches d'adsorption et de désorption présente des bords pas tout à fait parallèles ce qui indique que la désorption du N<sub>2</sub> est partiellement retardée lors de l'analyse. L'hystérèse est donc intermédiaire entre les types H1 et H2. Les isothermes des poudres de silice ont le même profil que celles des poudres de boehmite (type IV). L'hystérèse très allongée de ce matériau montre une distribution de pores large probablement causée par la distribution de taille des billes de silice ( $7,5 \pm 3,5$  nm) et à leur homoagrégation partielle (cf. 2). L'introduction de silice dans la suspension de boehmite engendre des poudres dont les isothermes sont toujours de type IV avec des hystérèses de type H2 pour R = 8 % et 16 % de recouvrement. Ce type d'hystérèse est habituellement attribué à des pores non uniformes, en forme de bouteilles et/ou à des pores interconnectés dans lesquels le diazote s'évapore plus difficilement. La présence de silice dans BiS8 et BiS16 semble structurer la porosité déjà présente dans les poudres de boehmite Bi. A 33% de recouvrement, l'isotherme est proche de celle de la silice mais présente une hystérèse plus large. La porosité générée à ce taux de recouvrement dépend donc fortement de l'espace généré entre billes de silice.

Après calcination, la forme des hystérèses des poudres d'alumine ne diffère pas de celle des poudres de boehmite (Figure 140). On peut tout de même observer un déplacement de l'hystérèse vers des gammes de pressions plus hautes. Cela montre que les particules de boehmite se réorganisent lors de la calcination. En ce qui concerne la silice, la morphologie de l'hystérèse devient de type H2 et est fortement déplacée vers des pressions plus hautes. Les particules de silice Stöber de 7,5 nm de diamètre sont donc très sensibles à la calcination. L'ensemble des poudres des systèmes hétéroagrégés présente le même profil d'isotherme (type IV) et d'hystérèse (type H2) après calcination. Les hétéroagrégats du système BiS33 se sont donc fortement réorganisés lors de la calcination à l'instar des billes de silice isolées. Cela conforte l'hypothèse que les billes de silice jouent un rôle prépondérant dans la porosité du système BiS33.

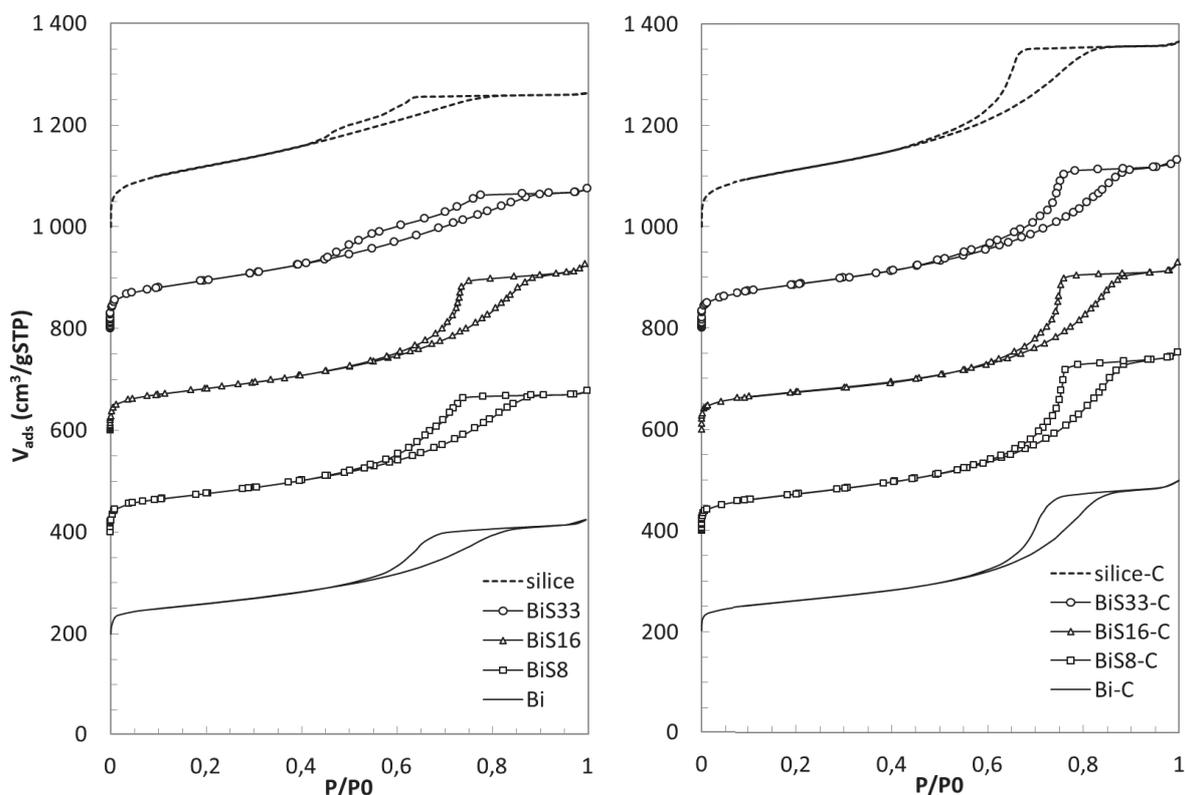


Figure 140 : Isothermes d'adsorption - désorption de diazote des poudres des systèmes BiS et des particules constitutives avant (gauche) et après (droite) calcination, les isothermes ont été décalées verticalement en appliquant un décalage de 200 cm<sup>3</sup>/gSTP

Avant calcination, la surface spécifique des poudres de boehmite est de 219 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> comparée à 432 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> pour les poudres de silice. Comme attendu, la surface spécifique de nos échantillons augmente linéairement avec le pourcentage massique de silice : de 272 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> à 342 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> (Figure 141). Après calcination, la transformation topotactique de la boehmite en alumine a permis de conserver la surface spécifique des particules de boehmite. *A contrario*, la surface spécifique de la silice diminue de près de 10% lors de la calcination. Cette perte de surface spécifique se retrouve dans chacun des échantillons hétéroagrégés.

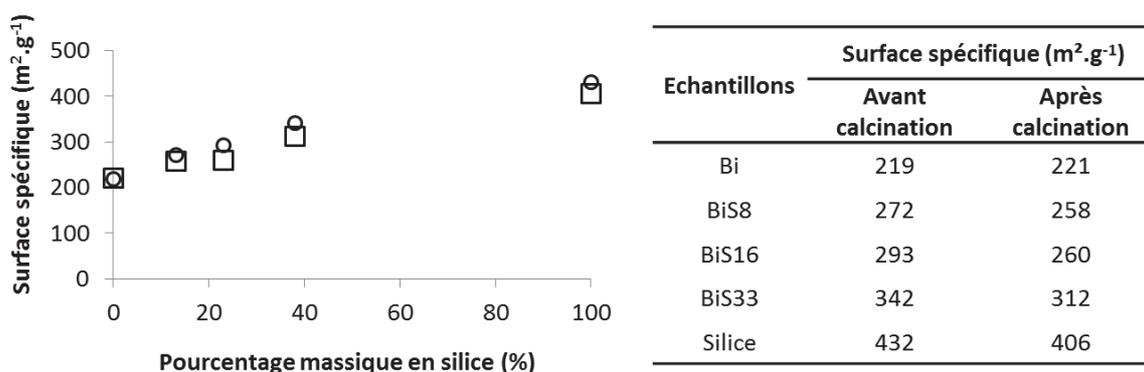


Figure 141 : Représentation graphique de la surface spécifique des poudres des systèmes BiS et des particules constitutives avant (rond) et après (carré) calcination en fonction du pourcentage massique en silice

Pour prendre en compte les effets de la morphologie de pores dans la détermination de la distribution poreuse, nous avons appliqué la méthode BJH à partir de l'isotherme d'adsorption de diazote de chaque échantillon (Figure 142) (cf. Annexe E.4). Avant calcination, les poudres de boehmite Bi présentent une distribution poreuse large qui s'étend de 2 à 15 nm. Les poudres de silice présentent une porosité légèrement plus étroite avec un maximum vers 2 nm. Ces porosités semblent être imposées par la polydispersité et l'état agrégé des particules utilisées. La présence de silice dans les systèmes BiS8, BiS16 et BiS33 va permettre de générer de la porosité dans la gamme des 10 - 20 nm. On note que cette porosité est moins importante dans le système BiS33. Dans la gamme des 2 - 10 nm, les systèmes BiS8 et BiS16 présentent la même porosité que les poudres d'alumine isolée. Dans cette gamme de tailles de pores, le système BiS33 présente un comportement intermédiaire entre les poudres d'alumine et les poudres de silice. Dans ce système, une partie de la porosité semble être imposée par l'espace entre bille de silices.

Après calcination, la distribution poreuse des poudres d'alumine est centrée sur 8 nm et décalée vers des diamètres de pores plus grands que dans les poudres de boehmite. La distribution poreuse des poudres de silice est également décalée vers les grands diamètres de pores (centré sur 5 nm) durant la calcination. Ces résultats montrent la réorganisation des particules constitutive des hétéroagrégats lors du traitement thermique de 2 heures à 500°C sous air. Après calcination, les distributions de porosité des systèmes BiS8 et BiS16 se superposent et ont une allure proche de celle du système BiS16 avant calcination. La porosité du système BiS33 calciné a augmenté dans la gamme des 7 - 20 nm mais reste inférieure aux systèmes BiS8 et BiS16.

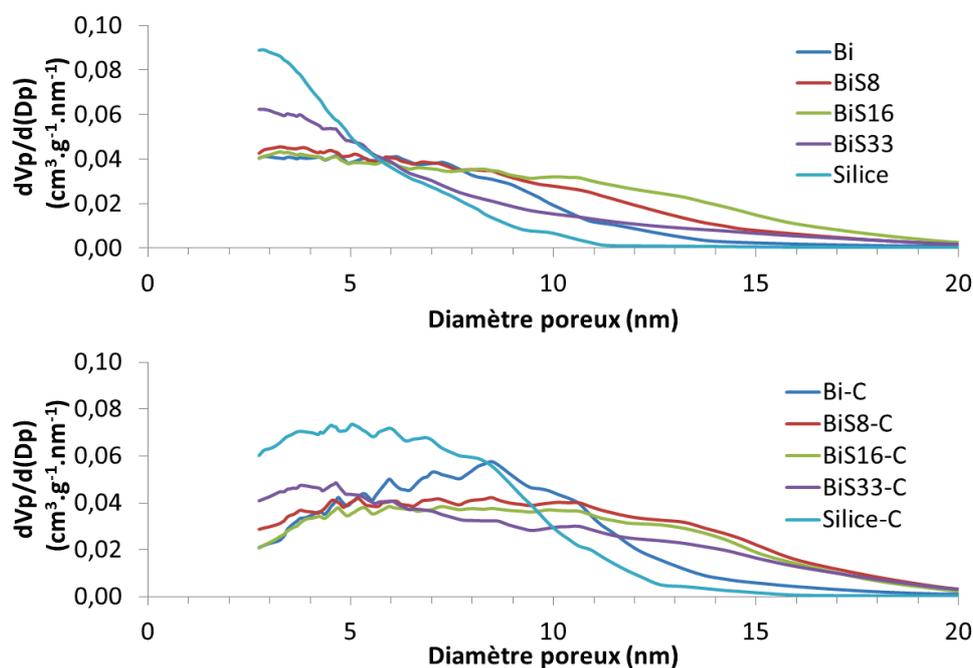


Figure 142 : Distribution de mésopores obtenues par le traitement BJH des isothermes d'adsorption de diazote des poudres des systèmes BiS et des particules constitutives avant (haut) et après (bas) calcination

Les volumes mésoporeux des poudres des systèmes hétéroagrégés sont plus importants que ceux des particules constitutives des hétéroagrégats (Figure 143). Le volume poreux augmente avec la quantité de silice jusqu'à BiS16. A des concentrations en silice plus importantes (BiS33), la porosité générée par l'espacement entre particules de boehmite est partiellement occupée par la silice ce qui diminue le volume poreux. Après calcination, seul le volume poreux du système BiS16 n'augmente pas. Ce système dont la porosité est la plus importante avant calcination apparaît particulièrement stable. Pour  $R < 16$ , les particules de boehmite sont suffisamment en contact pour se réorganiser. Dans le cas inverse ( $R > 16$ ), des billes de silice en contact sont susceptibles d'interagir durant la calcination. Dans les deux cas, les réorganisations permettent l'augmentation du volume mésoporeux durant la calcination.

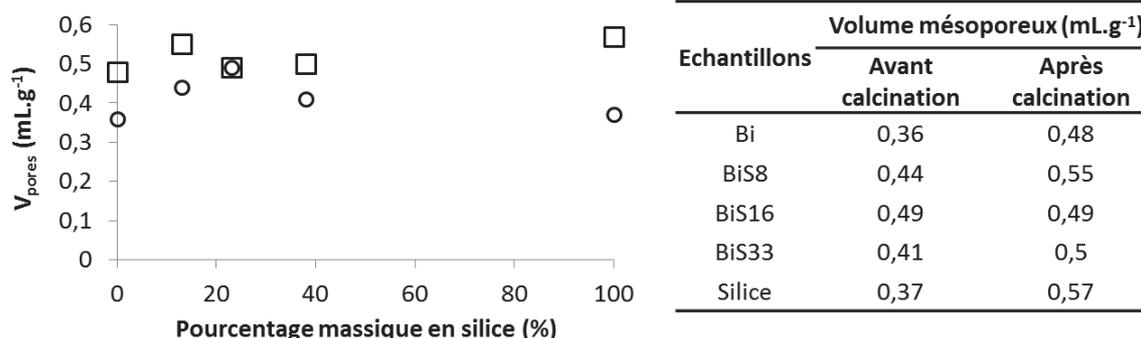


Figure 143 : Représentation graphique du volume poreux des poudres des systèmes BiS et des particules constitutives avant (rond) et après (carré) calcination en fonction du pourcentage massique en silice

Le traitement BJH des isothermes de désorption des systèmes nous renseigne sur le diamètre des entrées et interconnexions des pores (EIP). Avant calcination, les poudres de boehmite Bi et de silice montrent des distributions d'EIP larges, respectivement centrées sur environ 5,5 nm et 4 nm (Figure 144). Les poudres du système BiS8 présentent également une distribution d'EIP large qui s'étend jusqu'à 8 nm comparé à 6 nm et 7 nm pour les poudres de silice et de boehmite respectivement. Ce diamètre d'EIP pourrait être dû à la présence de particules de silice intercalées entre des agrégats de boehmite. Avec d'avantage de silice, le système BiS16 est caractérisé par une distribution d'EIP plus fine avec un pic de porosité à 7,8 nm proche du diamètre des billes de silice utilisées (7,5 nm) qui confirme la tendance observée avec le système BiS8. L'échantillon le plus concentré en silice, BiS33, possède un pic similaire à celui de la silice isolée, avec une distribution large qui s'étend jusqu'à 9 nm de diamètre. Cette distribution suggère la concurrence d'une porosité due à la proximité des billes de silice et d'une porosité due à l'écartement des agrégats de boehmite déjà pressentie par l'étude des isothermes d'adsorption.

Après calcination, les poudres d'alumine et de silice ont des distributions d'EIP plus étroites et des diamètres plus importants (Figure 144). Cela confirme la réorganisation des particules remarquée d'après l'observation des isothermes. Sur les systèmes hétéroagrégés, la calcination aura pour effet de conserver (BiS16) ou de générer (BiS8 et BiS33) une distribution d'EIP fine de même diamètre (environ 8,5 nm). L'hétéroagrégation de silice et d'alumine génère des EIP spécifiques dont le diamètre est de l'ordre du diamètre des billes de silice ce qui suggère que la silice intercalée entre les agrégats de boehmite ou d'alumine est responsable de ces IEP.

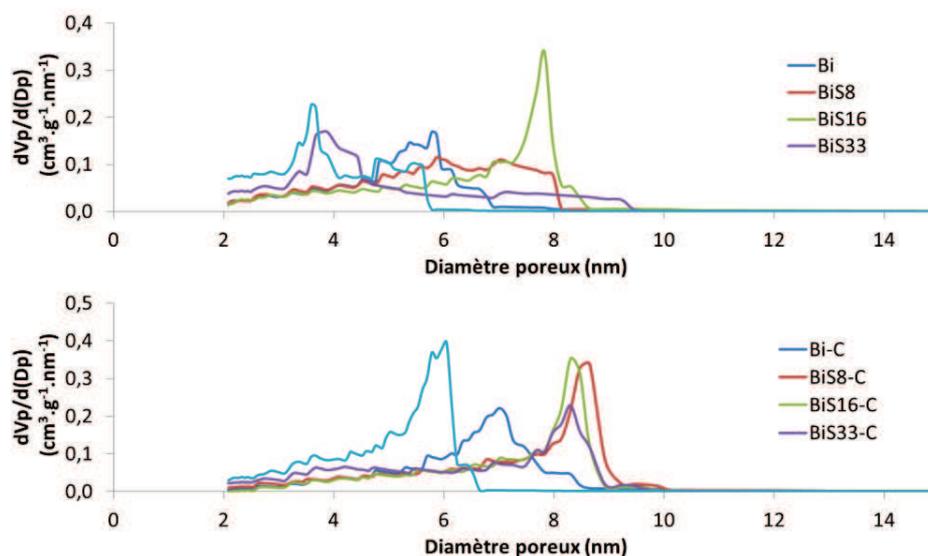
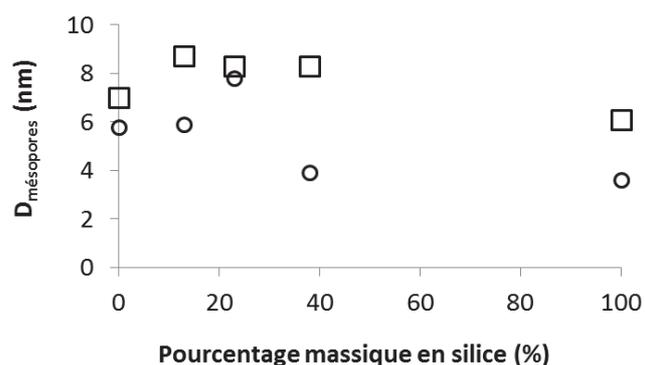


Figure 144 : Distribution de mésopores obtenues par le traitement BJH des isothermes de désorption de diazote des poudres des systèmes BiS et des particules constitutives avant (haut) et après (bas) calcination

La valeur des diamètres des accès aux pores des particules constitutives semble augmenter durant la calcination. Ce phénomène est transmis aux systèmes hétéroagrégés. Seul le système BiS16 a un pic de valeur quasi-constante. Or ce système est caractérisé par une croissance par pontage rapide (cf. Chapitre V.2) qui suggère d'une part que la proportion de silice est suffisante pour ponter la majeure partie des agrégats de boehmite, et d'autre part que les billes de silice sont bien dispersées entre les agrégats de boehmite. L'espace entre particules généré par hétéroagrégation de BiS16 permet donc de stabiliser la structure durant la calcination.



Echantillons	Diamètre mésoporeux (nm)	
	Avant calcination	Après calcination
Bi	5,8	7
BiS8	5,9	8,7
BiS16	7,8	8,3
BiS33	3,9	8,3
Silice	3,6	6,1

Figure 145 : Représentation graphique du diamètre poreux des poudres des systèmes BiS et des particules constitutives avant (rond) et après (carré) calcination en fonction du pourcentage massique en silice

La reconstruction 3D du système BS33 après calcination nous a permis de visualiser la porosité générée par le phénomène d'hétéroagrégation (Figure 146). Les pores formés sont majoritairement

isotropes et interconnectés. Le diamètre de pore moyen mesuré est de 11,6 nm et la distribution poreuse présente une proportion importante en nombre de pores de diamètre supérieur à 10 nm. Cette observation correspond à la distribution BJH des isothermes d'adsorption composée de pores dont le diamètre maximum est compris entre 2 et 20 nm. Dans le système BiS33 calciné, le retardement de la désorption lors de l'analyse par physisorption de diazote est causé par des EIP de 8,3. La dimension de ces EIP (8 nm) est confirmée par l'analyse des tomogrammes.

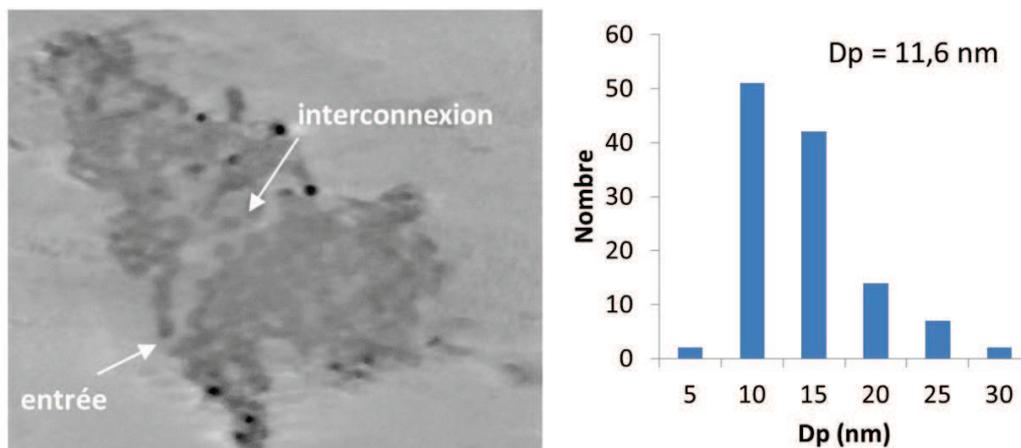


Figure 146 : Coupe de la reconstruction en trois dimensions d'un hétéroagrégat BS33 après calcination (gauche) et représentation graphique de la distribution poreuse en nombre estimée à partir des tomogrammes

### 5.1.2 Pural SB3 – silice (SB3S)

Les poudres de boehmite SB3 sont caractérisées par des isothermes d'adsorption – désorption de diazote de type IV dont l'hystérèse est de type H1 caractéristique d'agrégats de particules (Figure 147). L'hystérèse s'étend sur une gamme de pression relative importante (de 0,45 à 0,90) ce qui suggère une distribution de porosité large. La silice hétéroagrégée à la boehmite SB3 est microporeuse et présente une isotherme de type I. En introduisant de la silice aux suspensions de boehmite SB3, les hystérèses sont modifiées par rapport à celle de la boehmite isolée. Tout en restant dans la même gamme de pression relative, les hystérèses des systèmes SB3S25 et SB3S50 deviennent de type H2. La désorption du diazote est donc plus difficile après hétéroagrégation ce qui laisse supposer la présence de pores dont l'entrée est partiellement obstruée par la silice ou la formation d'îlots de silice liée à un recouvrement non uniforme des plaquettes de boehmite. A partir de SB3S100, la gamme de pression relative de l'hystérèse est abaissée. Cela est caractéristique de l'occupation par la silice des pores générés par les particules de boehmite. Avec un taux de recouvrement plus important en silice, SB3S500 est totalement microporeux et ne présente plus d'hystérèse. La porosité de ce système est donc uniquement provoquée par la silice. Après calcination, la forme des isothermes n'est pas significativement modifiée.

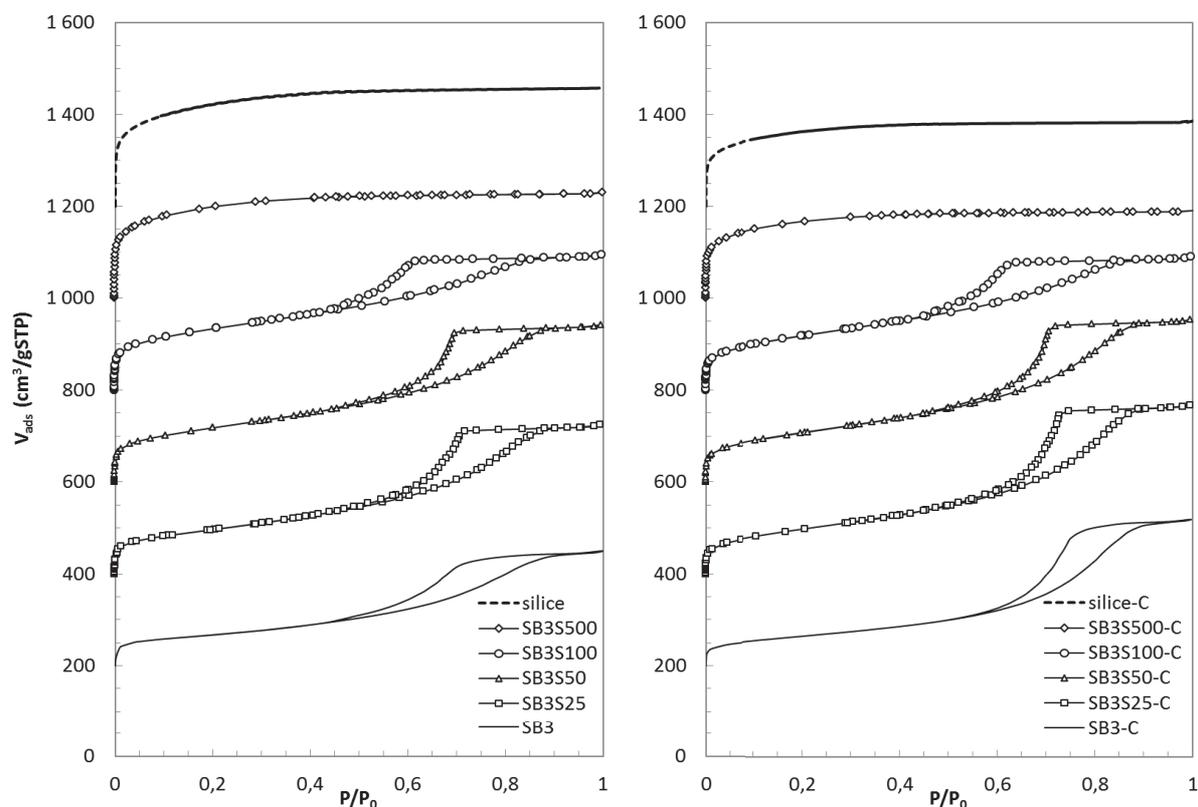


Figure 147 : Isothermes d'adsorption - désorption de diazote des poudres des systèmes SB3S et des particules constitutives avant (gauche) et après (droite) calcination, les isothermes ont été décalées verticalement en appliquant un décalage de  $200 \text{ cm}^3/\text{gSTP}$

La surface spécifique des échantillons augmente avec le pourcentage de recouvrement en silice (Figure 148). La transformation topotactique de la boehmite en alumine a permis de conserver la surface spécifique de la Pural SB3 lors de la calcination. La silice obtenue à partir d'acide silicique perd plus de 25% de sa porosité durant la calcination. Plus la concentration en silice est importante dans les systèmes hétéroagrégés plus ceux-ci perdent de surface spécifique pendant la calcination.

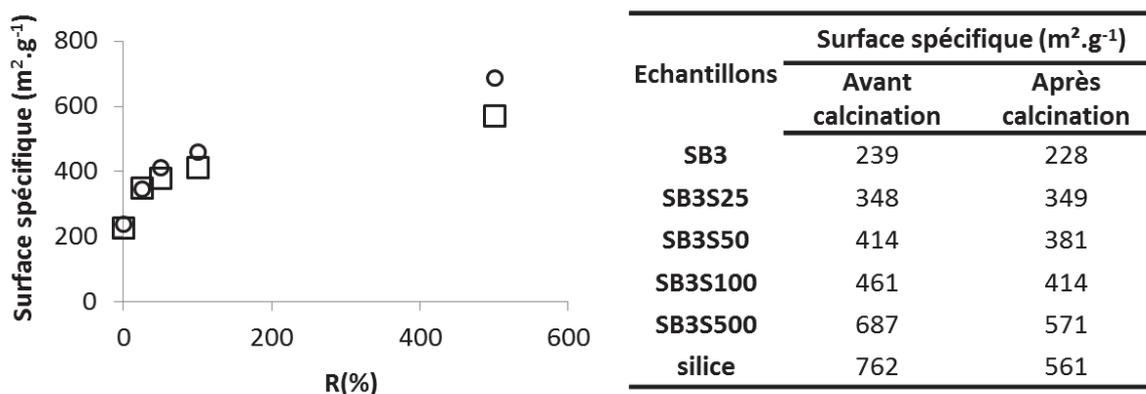


Figure 148 : Représentation graphique de la surface spécifique des poudres des systèmes SB3S et des particules constitutives avant (rond) et après (carré) calcination en fonction du pourcentage massique en silice

Nous avons caractérisé la porosité de ces échantillons par traitement BJH des isothermes d'adsorption de diazote. Les poudres de boehmite SB3 présentent une distribution de porosité centrée sur 5 nm qui décroît jusqu'à 20 nm. Les poudres de silice contiennent uniquement des pores de diamètre inférieur à 5 nm. Le profil de la distribution de pores traduit le caractère microporeux de la silice. Dans les systèmes, SB3S25 et SB3S50, l'hétéroagrégation de silice et de boehmite ne modifie pas le profil de la distribution de porosité par rapport aux poudres de boehmite mais permet d'augmenter le volume poreux. La distribution de porosité du système SB3S100 est intermédiaire entre celle des poudres de silice et de boehmite. Avec 500 % de recouvrement théorique de la boehmite, la distribution de porosité du système SB3S500 se superpose à celle de la silice. Ces résultats montrent que l'hétéroagrégation entre boehmite SB3 et acide silicique ne permet pas de générer de porosité spécifique ce qui signifie que l'écartement des plaquettes de boehmite n'est pas modifié.

Après calcination, la distribution de porosité des poudres d'alumine est centrée sur 8 nm de diamètre. La modification de la distribution poreuse suggère la réorganisation des particules de boehmite durant la calcination. Les autres systèmes sont peu affectés par la calcination.

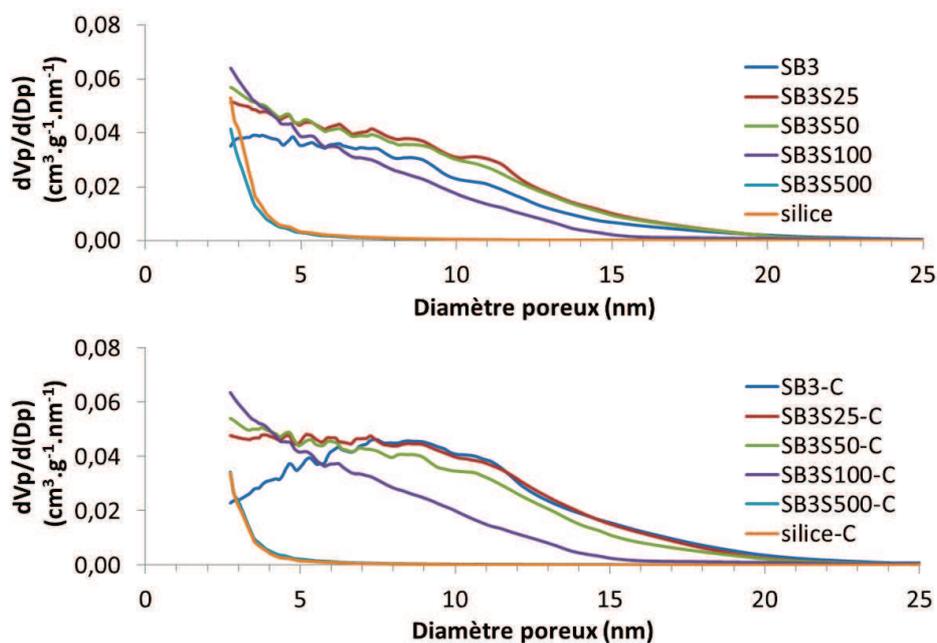
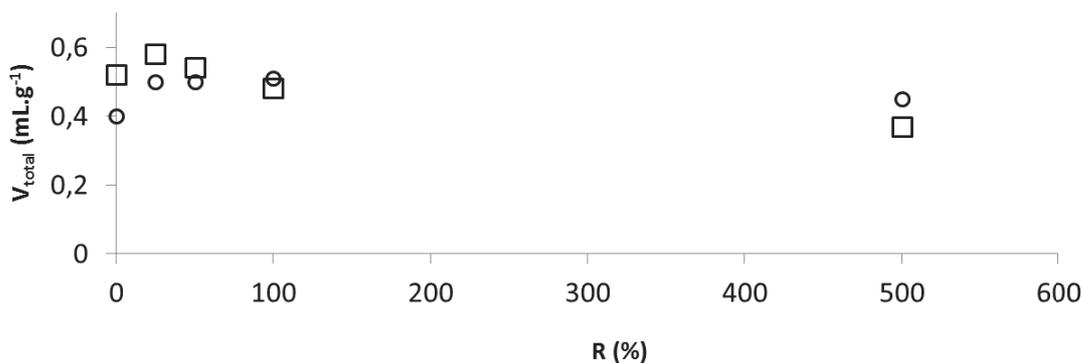


Figure 149 : Distribution de mésopores obtenues par le traitement BJH des isothermes d'adsorption de diazote de poudres des systèmes SB3S et des particules constitutives avant (haut) et après (bas) calcination

Les volumes microporeux et mésoporeux sont présentés dans la figure 150. Avant calcination, l'introduction de silice dans les systèmes SB3S25 et SB3S50 permet d'augmenter le volume mésoporeux sans générer de microporosité. A partir de SB3S100, le volume mésoporeux diminue par rapport aux poudres de boehmite SB3 et de la microporosité est générée. Cette microporosité suggère la formation d'un réseau de silice. Le système SB3S500 présente une très faible mésoporosité ( $0,09 \text{ mL.g}^{-1}$ ) et une forte microporosité ( $0,36 \text{ mL.g}^{-1}$ ) de l'ordre de la porosité des poudres de silice, respectivement  $0,11 \text{ mL.g}^{-1}$  et  $0,40 \text{ mL.g}^{-1}$ . Après calcination, la réorganisation des particules permet l'augmentation du volume poreux pour les échantillons de concentration en silice inférieure ou égale à SB3S50. A partir de SB3S100, le volume diminue après calcination à cause de la perte de volume microporeux. Comme pour les systèmes BiS, le comportement des systèmes SB3S face à la calcination est dépendant du taux de recouvrement. Pour  $R \leq 50\%$ , la réorganisation est influencée par le comportement de la boehmite. Pour  $R \geq 100\%$ , la réorganisation des systèmes hétéroagrégées est liée à la modification de la silice.



Echantillons	Volume microporeux (mL.g <sup>-1</sup> )		Volume mésoporeux (mL.g <sup>-1</sup> )		Volume total (mL.g <sup>-1</sup> )	
	Avant calcination	Après calcination	Avant calcination	Après calcination	Avant calcination	Après calcination
SB3	-	-	0,4	0,51	0,4	0,52
SB3S25	-	-	0,5	0,58	0,5	0,58
SB3S50	-	-	0,48	0,54	0,5	0,54
SB3S100	0,12	0,07	0,37	0,41	0,51	0,48
SB3S500	0,36	0,30	0,09	0,07	0,45	0,37
silice	0,40	0,29	0,11	0,07	0,51	0,36

Figure 150 : Représentation graphique du volume poreux des poudres des systèmes SB3S et des particules constitutives avant (rond) et après (carré) calcination en fonction du pourcentage massique en silice (haut) et tableau de données sur les volumes microporeux, mésoporeux et totaux des systèmes. Le volume des micropores de SB3S100, SB3S500 et de la silice a été obtenu par traitement MP.

Les EIP des systèmes SB3S ont été caractérisées à partir du traitement BJH des isothermes de désorption de diazote (Figure 151). La distribution d'EIP des particules de boehmite isolées est large (entre 2 et 8 nm) et ne présente pas de pic spécifique. En introduisant de la silice, il y a génération d'EIP dans la gamme des 6 – 8 nm (SB3S25 et SB3S50). Pour R = 100 %, SB3S100 présente des EIP entre 3 nm et 6 nm. Les distributions des diamètres des EIP du système SB3S500 et de la silice sont très proches (< 4 nm). La distribution d'EIP de ces systèmes tend à augmenter vers des diamètres inférieurs à 2 nm.

Après calcination, le diamètre des EIP des poudres d'alumine augmente significativement par rapport à celles de la boehmite (entre 2 et 10 nm). On note également un léger déplacement des pics d'EIP des systèmes SB3S25 et SB3S50. Le système SB3S100 ne semble pas être affecté par la calcination. Pour finir, la mésoporosité des systèmes SB3S500 et silice diminue durant la calcination.

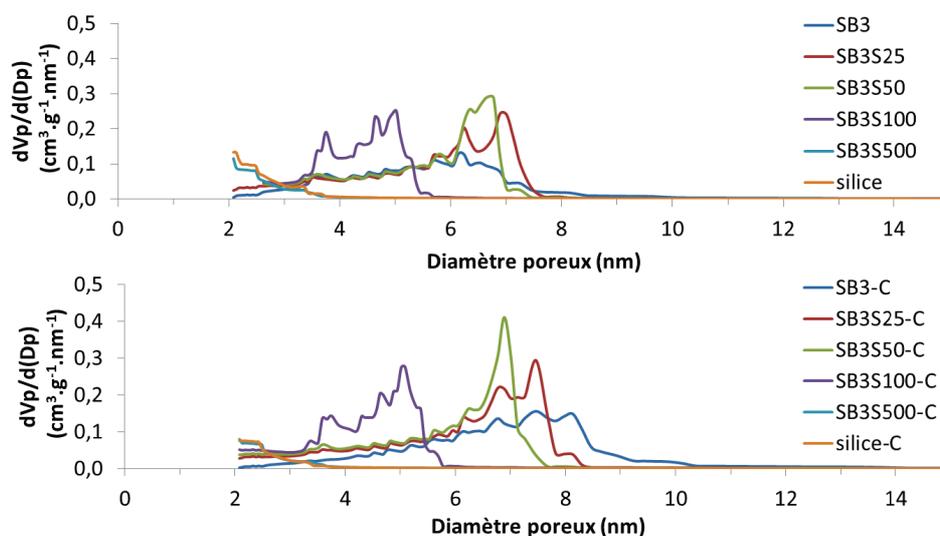
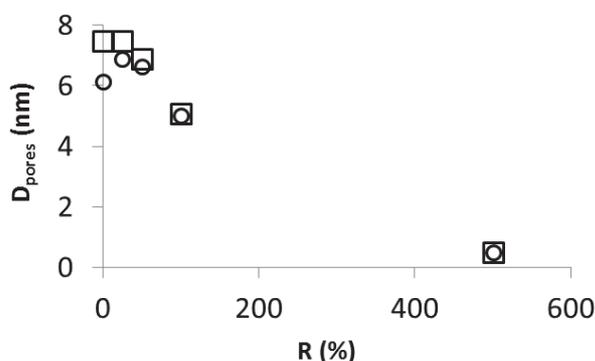


Figure 151 : Distribution de mésopores obtenues par le traitement BJH des isothermes de désorption de diazote des poudres des systèmes SB3S et des particules constitutives avant (haut) et après (bas) calcination

La présence de silice dans les systèmes hétéroaggrégés permet dans un premier temps d'introduire une distribution fine d'EIP à des diamètres proches de la boehmite isolée. Le diamètre des particules de silice ne semble pas suffisant pour modifier le diamètre des EIP. On remarque que seules les particules de boehmite et les systèmes SB3S25 et SB3S50 voient leur diamètre EIP augmenter lors de la calcination.



Echantillons	Diamètre poreux (nm)	
	Avant calcination	Après calcination
SB3	6,14	7,47
SB3S25	6,89	7,47
SB3S50	6,65	6,89
SB3S100	5,02	5,09
SB3S500	0,49	0,49
silice	0,51	0,51

Figure 152 : Représentation graphique des diamètres poreux des poudres des systèmes SB3S et des particules constitutives avant (rond) et après (carré) calcination en fonction du pourcentage massique en silice. Le diamètre moyen des micropores de SB3S500 et de la silice a été obtenu par traitement HK.

### 5.1.3 Conclusion

Au cours de cette étude, les propriétés texturales de deux systèmes composés de particules de boehmite et de silice hétéroaggrégées en milieu aqueux ont été testées avant et après calcination. Aucun des systèmes caractérisés ne présente les distributions de porosité des particules constitutives ce qui confirme la

répartition homogène de la silice et de la boehmite dans les poudres. Dans les systèmes BiS, il apparaît que l'hétéroagrégation génère une porosité spécifique et interconnectée. Le diamètre des interconnexions et des entrées des pores sont de l'ordre du diamètre (18 nm) des billes de silice utilisées. Dans les systèmes SB3S, contenant des billes de silice plus petites, l'hétéroagrégation ne permet pas de générer de porosité spécifique. Toutefois, on remarque pour ces systèmes que les distributions de taille des interconnexions s'affinent et que le volume poreux augmente par rapport aux poudres de boehmite. Ces résultats suggèrent la présence de particules de silice intercalées entre les plaquettes de boehmite dans les systèmes SB3S. Lors de la calcination, les particules constituant les hétéroagrégats se réorganisent sensiblement. Néanmoins, la faible évolution de la porosité tend à confirmer que la conformation des hétéroagrégats séchés n'est pas significativement modifiée.

## 5.2 Caractérisation de l'interface par RMN à l'état solide

Les poudres des systèmes BiS et SB3S ont été caractérisées par résonance magnétique nucléaire (RMN) en phase solide de l'isotope 27 de l'aluminium ( $^{27}\text{Al}$ ) en rotation à l'angle magique (MAS) (cf. Annexe B.1). Le noyau  $^{27}\text{Al}$  est un noyau quadripolaire de spin 5/2. La nature quadripolaire du noyau étudié ne nous permet pas de déconvoluer les spectres en utilisant des raies gaussiennes et/ou lorentziennes en raison de la présence de l'interaction quadripolaire au 2<sup>nd</sup> ordre. En raison du caractère partiellement amorphe des poudres, la déconvolution des spectres a été effectuée à partir du modèle Czsimple implémenté par Dominique Massiot dans le logiciel Dmfit2011 [ESP 2008]. Ce modèle définit les formes de raie à partir des distributions gaussiennes des déplacements chimiques de raie unitaire. La forme de la raie unitaire est calculée selon le modèle développé par Czjzek et coll. [CZJ 1981] qui prend en compte les distributions gaussiennes des paramètres quadripolaires selon l'équation suivante :

$$P(\eta_Q, \nu_Q) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma^d} \nu_Q^{d-1} \eta_Q (1 - \eta_Q^2/9) \exp\left[-\frac{\nu_Q^2(1 + \eta_Q^2/3)}{2\sigma^2}\right]$$

Où,  $\eta_Q$  et  $\nu_Q$  : paramètres quadripolaires contrôlant respectivement la forme et la force de l'interaction quadripolaire,  $\sigma$  : largeur de la distribution,  $d$  : paramètre fixé à 5 dans le modèle Czsimple

Les valeurs  $\nu_Q$  utilisées pour la déconvolution des spectres RMN MAS du noyau  $^{27}\text{Al}$  sont répertoriées dans le tableau 18 en fonction du système étudié et de la population déconvoluée.

*Tableau 18 : Gamme des valeurs de  $\nu_Q$  (kHz) utilisées pour la déconvolution des spectres RMN MAS du noyau  $^{27}\text{Al}$*

Systèmes	A	B	C	D	E
<b>BiS</b>	870-900	460-470	-	-	-
<b>SB3S</b>	340-470	510-540	-	-	-
<b>BiS-C</b>	920-1040	850-890	-	-	-
<b>SB3S-C</b>	810-1000	660-800	650-660	860-940	710-740

L'une des hypothèses principales du modèle Czjzek consiste en une répartition isotrope des sites sondés dans le matériau. En conséquence, le déplacement chimique obtenu par cette relation sera nommé déplacement chimique isotrope ( $\delta_{iso}$ ). Comme nous l'avons décrit dans le chapitre I, il existe une relation entre le déplacement chimique isotrope des noyaux  $^{27}\text{Al}$  sondés et leur coordinance dans les oxydes (Figure 153).

De -20 ppm à 20 ppm	$^{27}\text{Al}$ hexa-coordinés
De 20 ppm à 40 ppm	$^{27}\text{Al}$ penta-coordinés
De 40 ppm à 80 ppm	$^{27}\text{Al}$ tétra-coordinés

Figure 153 : Répartition des sites  $^{27}\text{Al}$  en fonction de leur déplacement chimique par RMN

## 5.2.1 Avant calcination

Les systèmes boehmite - silice BiS (Figure 154) et SB3S (Figure 155) caractérisés par RMN avant calcination ont été récupérés par centrifugation et séchés à 70°C sous air. Les poudres de boehmite utilisées comme référence sont composées d'aluminium en sites octaédriques dont la résonance est proche de 11 ppm. Ce résultat est cohérent avec la structure de la boehmite qui peut être décrite comme un empilement de feuillets d'octaèdre d'aluminium (cf. Chapitre II). En introduisant de la silice dans une suspension de boehmite Bi environ 1,5% des cations Al(III) passent d'une coordinance 6 à une coordinance 4 (Figure 154). Bien que la proportion soit faible, celle-ci est significative car elle est quantifiable par déconvolution. La coordinance 4 des cations Al(III) est caractéristique de la formation de liaisons oxo avec des cations Si(IV) [CRE 2006]. Certains Al(III) participent donc à la formation d'une interface mixte covalente entre particules de boehmite et de silice hétéroagrégées avant calcination. La proportion d'Al(III) en coordinance 4 augmente avec le taux de recouvrement (BiS16, 1,4% ; BiS33, 1,7%). Cela montre qu'entre BiS16 et BiS33, la proportion de zones d'interfaces boehmite - silice augmente. Néanmoins, la proportion de cations Al(III) engagés dans des liaisons oxo avec la silice reste faible par rapport à la proportion d'Al(III) de surface (29,4%).

Les résultats sont similaires pour les systèmes SB3S (Figure 155). Les surfaces spécifiques importantes des particules constitutives de ce système permettent d'avoir des pourcentages d'aluminium en coordinance 4 plus importants que dans les systèmes BiS (Tableau 19) : BiS33 (1,69%) et SB3S25 (2,20%). Le pourcentage d'Al(III) en coordinance 4 augmente de 2,20% à 4,47% en passant de 25 à 500% de recouvrement. Cela signifie que la proportion de silice en contact avec la boehmite augmente même après 100% de recouvrement. Ce résultat sous-entend que la répartition de l'acide silicique sur la boehmite SB3 ne s'effectue pas en monocouche mais sous la forme d'îlots de silice.

Les sommets des résonances correspondant aux sites d'Al(III) tétraédriques sont dépendants du taux de recouvrement des particules de boehmite. La diminution du déplacement chimique quand R augmente est observée pour les systèmes BiS : BiS16 (61,41 ppm) et BiS33 (60,75 ppm) ; et les systèmes SB3S : SB3S25 (56,93 ppm) et SB3S500 (55,54 ppm). Cette faible modification des déplacements chimiques peut être due à la modification de l'environnement des sites en termes de variation de longueur ou de distorsion des liaisons Al - O - Si. Certains travaux semblent montrer que l'augmentation de la charge effective des cations Al(III) tendrait à diminuer leur déplacement chimique [FER 2011].

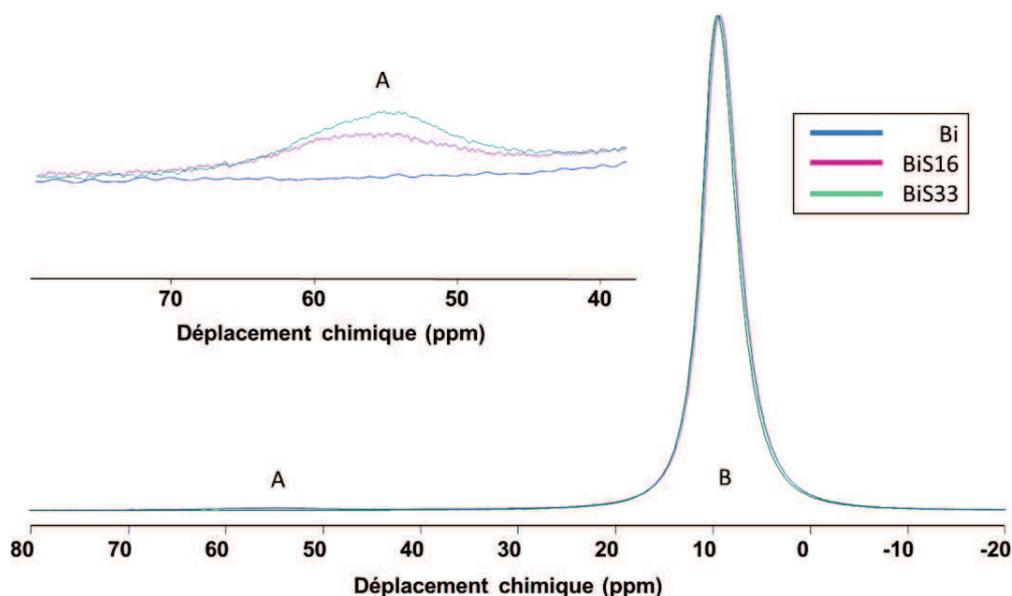


Figure 154 : Spectre RMN MAS du noyau  $^{27}\text{Al}$  des systèmes BiS avant calcination

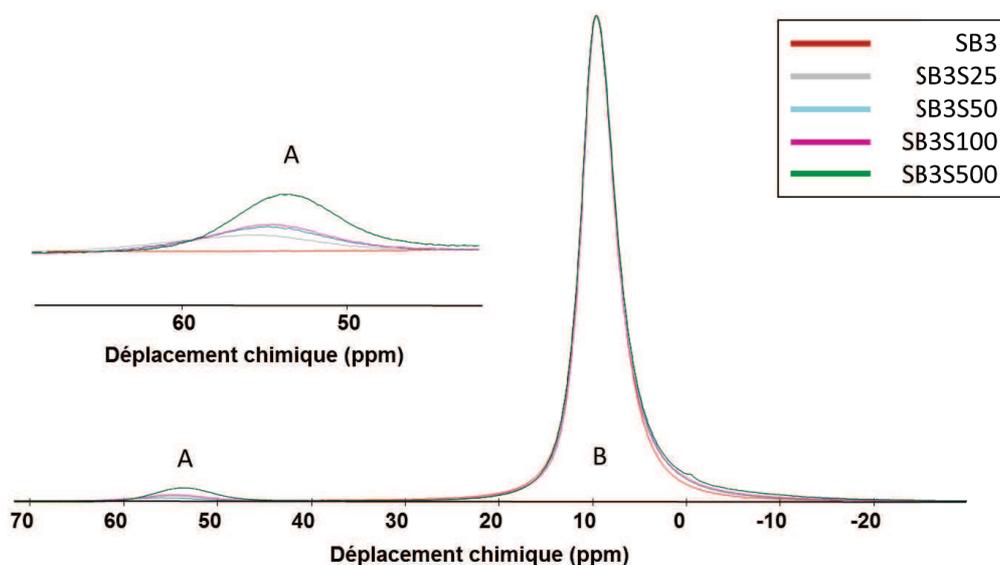


Figure 155 : Spectre RMN MAS du noyau  $^{27}\text{Al}$  des systèmes SB3S avant calcination

Tableau 19 : Résultats des déconvolutions des spectres RMN « MAS » des systèmes BiS et SB3S avant calcination

	Représentation (%)		Déplacement chimique isotrope (ppm)	
	A	B	A	B
<b>Bi</b>	0	100	-	11,08
<b>BiS16</b>	1,42	98,58	61,41	10,82
<b>BiS33</b>	1,69	98,31	60,75	11,22
<b>SB3</b>	0	100	-	10,48
<b>SB3S25</b>	2,20	97,80	56,93	11,29
<b>SB3S50</b>	2,69	97,31	56,75	11,34
<b>SB3S100</b>	2,83	97,17	56,00	11,35
<b>SB3S500</b>	4,47	95,53	55,54	11,46

## 5.2.2 Après calcination

Dans ce sous chapitre, nous avons ajouté au nom des systèmes le suffixe « -C ». Par exemple, après calcination le système « SB3S500 » se nomme « SB3S500-C ».

### 5.2.2.1 RMN de l' $^{27}\text{Al}$

La structure de l'alumine gamma est composée de sites tétraédriques et octaédriques. Ainsi, lorsque l'on observe le spectre de l'alumine (Bi-C) formée à partir de particules de boehmite Bi (Figure 156), on remarque 2 résonances caractéristiques. Le pic noté « A » se trouve dans la gamme de déplacement

chimique des Al(III) en coordinance 4. Le pic noté « B » est caractéristique des Al(III) en coordinance 6. On retrouve donc les deux types de sites de l'alumine gamma dans les proportions : coordinance 4 (33,1%) et 6 (66,9%) comme attendu. De plus, on observe la présence de sites pentaédriques très minoritaires. Ces sites correspondent probablement à des défauts dans la structure de l'alumine liés à la dimension nanométrique des particules utilisées [CHU 2004].

Après calcination, les systèmes hétéroagrégés BiS-C présentent des spectres similaires à celui de l'alumine Bi-C. Néanmoins, on remarque un élargissement des pics caractéristiques des sites tétraédriques et octaédriques vers les faibles déplacements chimiques. Bien que ces élargissements soient trop petits pour pouvoir être déconvolués avec précision, on note que l'élargissement du pic des sites tétraédriques se situe dans la gamme de déplacement chimique du pic des sites tétraédriques avant calcination (cf. 5.2.1). Ainsi, il est probable qu'une faible quantité de liaisons Al-O-Si mettant en jeu des cations Al(III) en coordinance 4 et 6 se forment aux interfaces silice - alumine. En suivant le pourcentage de représentation de chaque population « A » et « B » (Tableau 20), on remarque que les proportions des sites tétraédriques et octaédriques sont stables avec l'introduction de la silice : Bi-C (33,1% de sites tétraédriques) et BiS33-C (33,9% de sites tétraédriques).

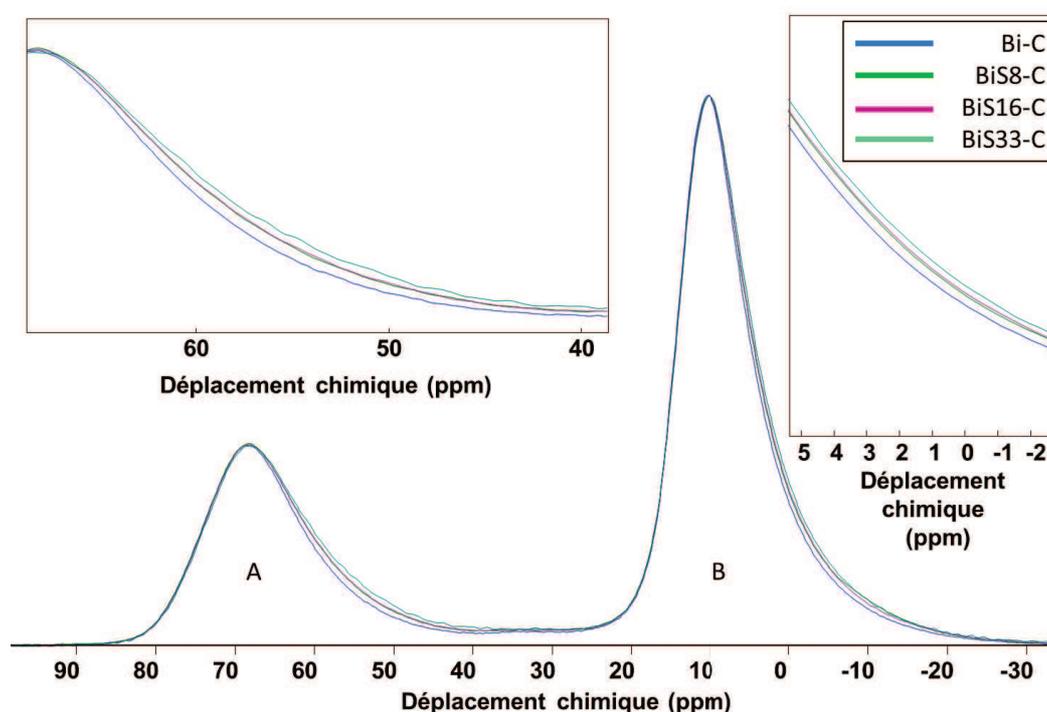


Figure 156 : Spectre RMN MAS du noyau  $^{27}\text{Al}$  des systèmes BiS après calcination

Tableau 20 : Résultats des déconvolutions des spectres RMN « MAS » des systèmes BiS-C après calcination (représentation)

	Représentation (%)	
	A	B
Bi-C	33,14	66,86
BiS8-C	33,42	66,58
BiS16-C	33,43	66,57
BiS33-C	33,94	66,06

Le spectre de l'alumine SB3-C est comme pour Bi-C composé de deux pics majoritaires attribuables aux cations Al(III) en coordinance 4 et 6 (Figure 157). La présence d'un pic d'Al(III) en sites pentaédriques plus intense que pour Bi-C montre la présence de défauts dans l'alumine SB3-C. Ces défauts peuvent être générés par la plus grande proportion de cations aluminium en surface dans la boehmite précurseur : SB3 (67,7%) contre Bi (29,4%). Les spectres des systèmes hétéroagrégés SB3S-C présentent également un élargissement des pics des sites tétraédriques et octaédriques. Comme attendu au regard des résultats obtenus dans le sous-chapitre précédent (cf. 5.2.1), les élargissements sont nettement plus conséquents que pour les systèmes BiS-C. Ainsi, dès R supérieur à 100%, on observe la formation d'un pic spécifique des sites tétraédriques générés par la présence de la silice. La formation de ce pic est accompagnée par la diminution de l'intensité relative des sites tétraédriques de l'alumine de départ ainsi qu'un élargissement du pic des sites octaédriques vers les faibles déplacements chimiques.

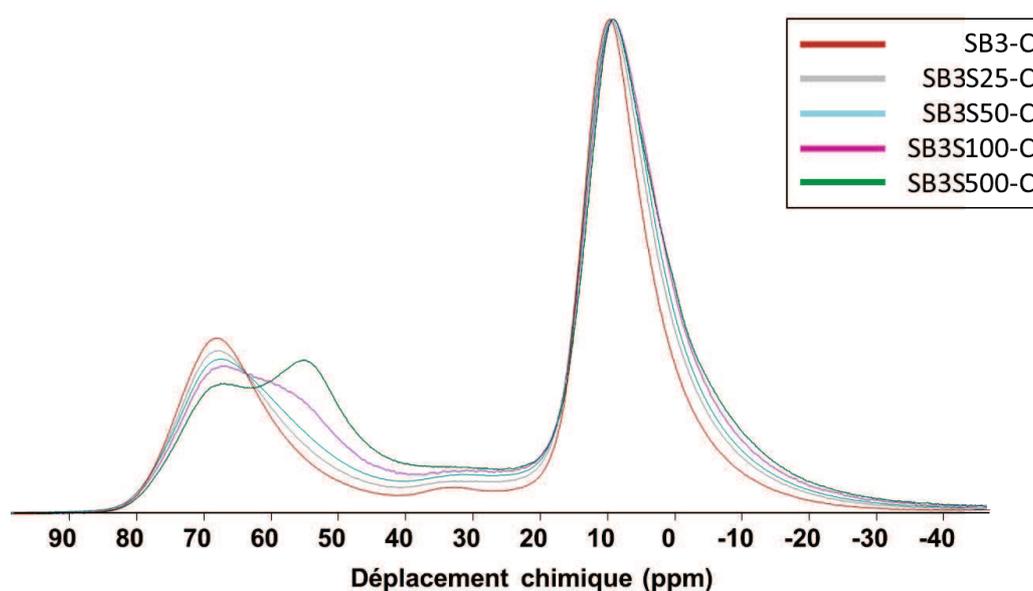


Figure 157 : Spectre RMN « MAS » de  $^{27}\text{Al}$  des systèmes SB3S après calcination

Pour mieux caractériser les spectres, nous les avons déconvolué en 5 populations (Figure 158). Les populations A, C et D correspondent respectivement aux Al(III) en coordinance 4, 5 et 6 des particules d'alumine SB3-C. Compte tenu de la difficulté d'identifier la position du pic des sites pentaédriques, nous avons conservé un déplacement chimique constant pour les déconvolutions. Les populations B et E correspondent aux sites Al(III) en coordinance 4 et 6 apparaissant lors de l'ajout de silice et ayant probablement une ou plusieurs liaisons oxo avec les cations Si(IV).

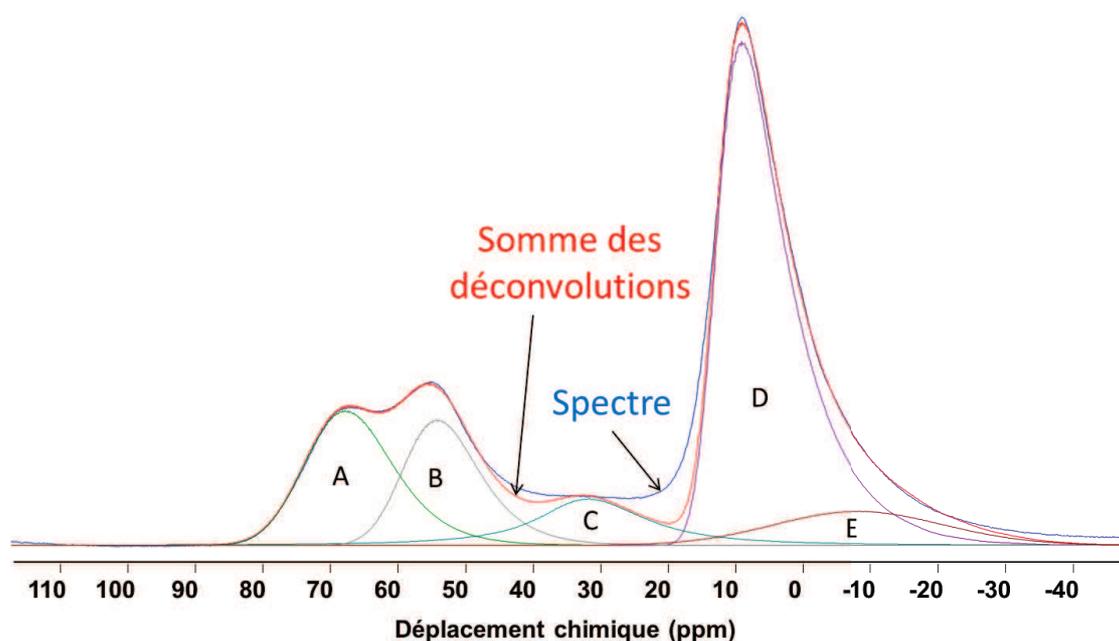


Figure 158 : Spectre RMN MAS du noyau  $^{27}\text{Al}$  du système SB3S500 après calcination déconvolué

Pour effectuer une déconvolution cohérente des spectres RMN MAS, nous avons utilisé les résultats du spectre 2D-3QMAS du système SB3S500-C (Figure 159). La technique MQMAS permet de corrélérer les dimensions anisotropes ( $F_2$ ) et isotrope ( $F_1$ ) du noyau  $^{27}\text{Al}$ . La dimension isotrope ( $F_1$ ) est caractérisée par l'absence d'interaction quadripolaire au second ordre. Ce type d'expérience permet de révéler des raies difficilement détectables par une expérience MAS. Sur le spectre 2D-3QMAS du système SB3S500-C, nous pouvons identifier 4 résonances différentes, correspondant aux populations A, B, D et E (Figure 159). On remarque que les populations A et B sont bien distinctes. La population des sites octaédriques E est représentée par un épaulement au niveau de la population D visible sur la projection isotrope ( $F_1$ ).

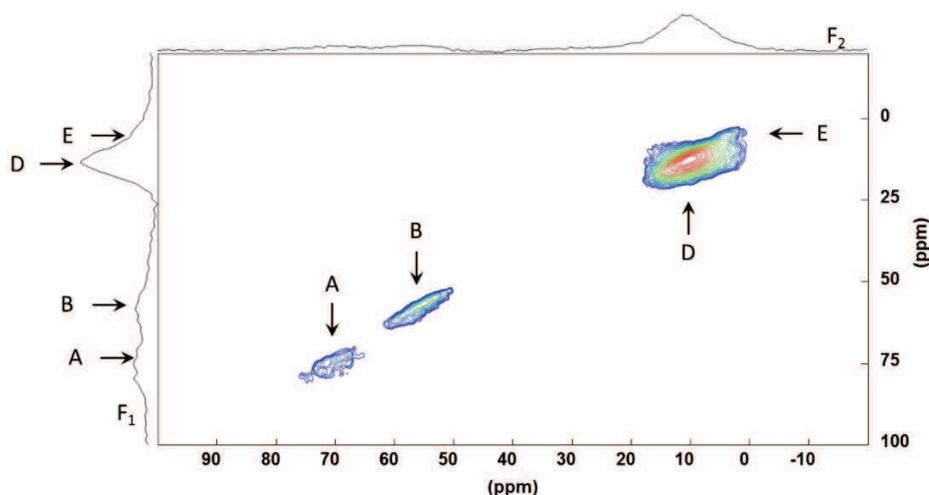


Figure 159 : Spectre RMN 2D « 3Q MAS » de l' $^{27}\text{Al}$  du système SB3S500 après calcination

Les résultats des déconvolutions sont regroupés dans les tableaux 21 et 22. En augmentant la proportion de silice dans le milieu, la proportion de sites tétraédriques (A) et octaédriques (D) caractéristiques de l'alumine diminue respectivement de 32,1% (SB3) à 16,9% (SB3S500) et de 63,8% (SB3) à 52,3% (SB3S500). Ces populations sont majoritairement remplacées par les populations B et E de la phase mixte. Néanmoins, des sites pentaédriques (C) sont également générés, de 4,9% (SB3) à 9,0% (SB3S500).

Les déplacements chimiques isotropes ( $\delta_{\text{iso}}$ ) des populations A, C et D sont constants quelle que soit la proportion de silice dans le système. Les variations observées pour la population E ne sont pas exploitables compte tenu de la largeur du pic. Par contre, le déplacement de la population B vers les faibles  $\delta_{\text{iso}}$  quand R augmente est significatif. Il confirme la modification de la nature des sites tétraédriques ou l'apparition de nouveaux sites avec l'augmentation de la quantité de silice par particule d'alumine.

Tableau 21 : Résultats des déconvolutions des spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des systèmes SB3S après calcination (représentation)

	Représentation (%)				
	A	B	C	D	E
<b>0%</b>	32,06	0	4,88	63,06	0
<b>25%</b>	24,84	3,33	7,39	61,71	2,74
<b>50%</b>	22,20	5,25	8,5	60,59	3,47
<b>100%</b>	19,15	9,15	8,97	56,67	6,06
<b>500%</b>	16,91	13,65	9,05	52,34	8,04

Tableau 22 : Résultats des déconvolutions des spectres RMN  $^{27}\text{Al}$  des systèmes SB3S après calcination (déplacement chimique)

	Déplacement chimique isotrope (ppm)				
	A	B	C	D	E
0%	73,40	-	35,34	13,64	-
25%	72,79	59,57	35,34	13,74	-0,97
50%	72,64	59,18	35,34	13,57	-4,36
100%	72,64	58,62	35,34	13,60	-3,21
500%	72,64	58,57	35,34	13,44	-3,21

En nous focalisant sur les populations B et E, nous avons souhaité identifier les proportions de sites tétraédriques et octaédriques générés dans les interfaces mixtes (Figure 160). On remarque que des sites tétraédriques sont majoritairement formés à l'interface (environ 60%). Néanmoins, la proportion de sites tétraédriques augmente sensiblement avec la quantité de silice : SB3S25-C (55%) ↔ SB3S500-C (63%). Cela est cohérent avec les travaux déjà réalisés dans la littérature qui montrent que lorsque les cations Al(III) sont bien dispersés dans un gel de silice, ils adoptent une coordinance 4 [CRE 2006].

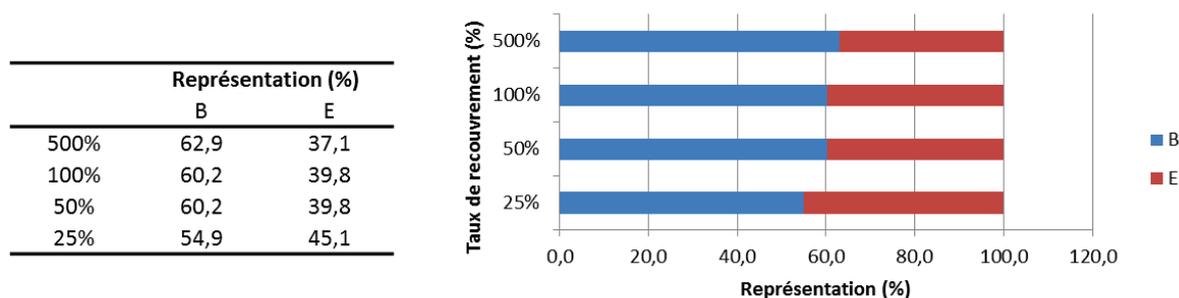


Figure 160 : Pourcentage de sites Al(III) en coordinance 4 et 6 générés par contact avec la silice

En concentrant notre attention sur les populations A et D, nous nous intéressons à la réactivité des cations Al(III) de l'alumine vis-à-vis de leur condensation au réseau de silice. En augmentant le taux de recouvrement des particules d'alumine, la proportion de la population A diminue (-9% entre R = 0% et R = 500%) par rapport à la population D (Figure 161). Cela suggère que les sites Al(III) tétraédriques sont plus réactifs vis-à-vis de la silice et forment préférentiellement des liaisons oxo avec le réseau de silice environnant.

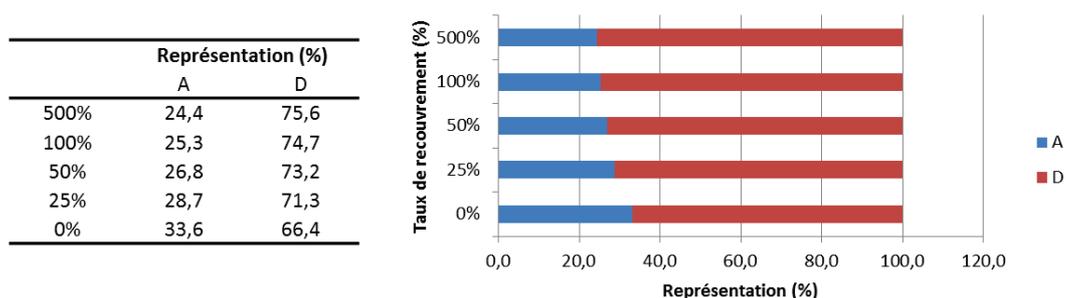


Figure 161 : Pourcentage de sites Al(III) en coordinance 4 et 6 non modifiés par la silice

### 5.2.2.2 RMN du $^{29}\text{Si}$

Les spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  présentés dans cette partie ont été réalisés par acquisition directe et sont, par conséquent, quantitatifs (cf. Annexe B.1).

Pour compléter l'étude de l'interface des systèmes alumine - silice hétéroagrégés, nous avons caractérisé les échantillons SB3S-C par RMN du  $^{29}\text{Si}$  (Figure 162). Nous avons utilisé comme référence un gel de silice formé à partir d'acide silicique ayant subi la même calcination que les systèmes SB3S. Le spectre de RMN MAS du gel de silice calciné est présenté sous la forme d'une résonance principale possédant un déplacement chimique proche de -110 ppm. Des épaulements sont visibles vers les déplacements chimiques plus élevés jusqu'à environ -85 ppm. Le spin 1/2 du noyau de  $^{29}\text{Si}$  permet de déconvoluer les spectres du gel de silice à partir de courbes gaussiennes (en raison du caractère amorphe des matériaux) selon trois populations (B, C et D) (Figure 163) (Tableau 23). La population D proche de 109 ppm est attribuable aux cations Si(IV) de type Q<sub>4</sub> (groupement Si(SiO)<sub>4</sub>) [ENG 1987]. Les populations C (-100 ppm) et B (-92 ppm) sont respectivement caractéristiques des sites Q<sub>3</sub> (groupement Si(SiO)<sub>3</sub>(OH)) et Q<sub>2</sub> (groupement Si(SiO)<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>). Dans le gel de silice calciné, les sites de type Q<sub>4</sub> totalement condensés sont majoritaires (environ 80%) (Figure 164).

La présence d'alumine dans les systèmes SB3S-C modifie l'allure des spectres RMN MAS du  $^{29}\text{Si}$  (Figure 162). En effet, on remarque l'apparition d'un signal large vers -80 ppm ainsi que l'augmentation en proportion des sites situés à des déplacements chimiques compris entre -90 ppm et -100 ppm lors de l'augmentation de la teneur en alumine (diminution du taux de recouvrement). Pour déconvoluer les systèmes SB3S-C, nous avons dû ajouter une quatrième population notée « A » qui est caractéristique de sites générés par la présence de l'alumine dans une gamme de déplacements chimiques comprise entre -70 ppm et -85 ppm (Figure 163). Nous constatons que les déplacements chimiques respectifs des populations A, B, C et D sont constants quel que soit le taux de recouvrement : respectivement -82 ppm, -91 ppm, -100 ppm et -109 ppm (Tableau 23). En augmentant la proportion d'alumine dans les systèmes SB3S-C, on

fait croître les populations A, B et C par rapport à D (Figure 164). Il est important de noter que dans les silices-alumines amorphes, les sites  $Q_4$  de type  $Si(SiO)_3(AlO)_1$ ,  $Si(SiO)_2(AlO)_2$  et  $Si(SiO)_1(AlO)_3$  ont généralement des déplacements chimiques respectifs proche de 107 ppm, 99 ppm et 85 ppm [KOR 2005]. Ainsi, les sites  $Q_4$  de type  $Si(SiO)_3(AlO)_1$  et  $Si(SiO)_2(AlO)_2$  sont donc indiscernables des sites  $Q_2$  (B) et  $Q_3$  (C) du réseau de silice pure. *A contrario*, la population A peut être attribuée à des sites de type  $Si(SiO)_1(AlO)_3$  en considérant un léger décalage de déplacement chimique par rapport à ce qui a été présenté dans la littérature [KOR 2005]. De telles modifications de déplacements chimiques ont déjà été observées dans des gels d'hydroxyde d'aluminium imprégnés de silice et ont été attribués aux contraintes structurales et aux distorsions subies par les sites sondés [MCM 1989]. Dans ce cas, une raie proche de -78 ppm a été attribuée à des sites  $Si(SiO)_1(AlO)_3$ .

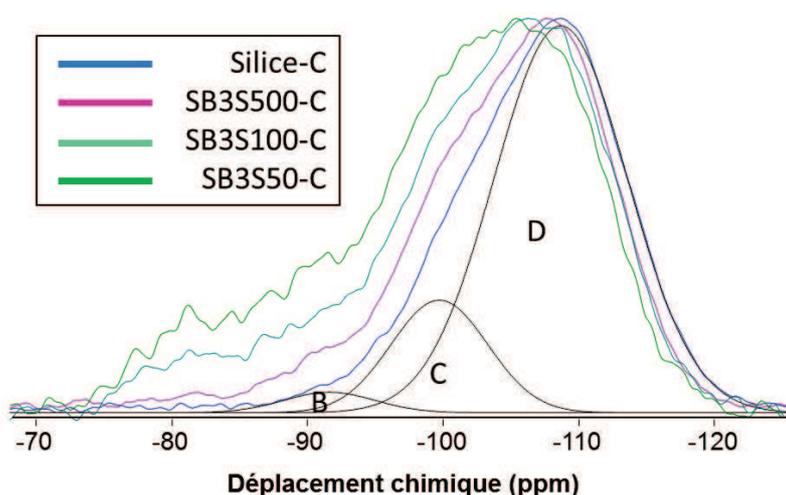


Figure 162 : Spectre RMN  $^{29}Si$  MAS des systèmes SB3S après calcination. Les populations résultantes de la déconvolution du spectre des poudres de silice calcinées sont présentées en noir.

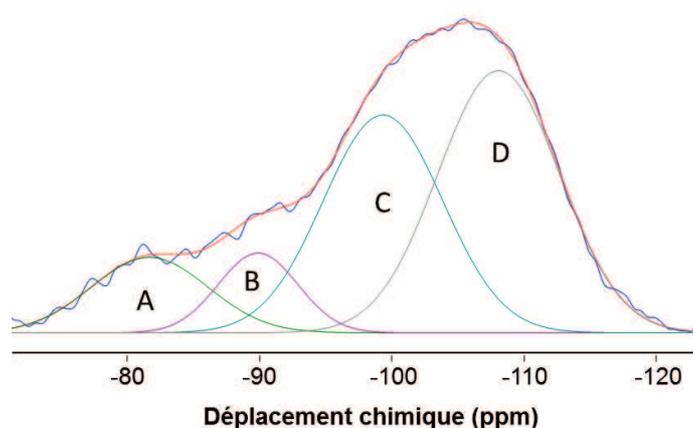


Figure 163 : Spectre RMN  $^{29}Si$  MAS du système SB3S50 après calcination avec déconvolution

Tableau 23 : Résultats des déconvolutions des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS des systèmes SB3S après calcination (déplacement chimique)

	Déplacement chimique (ppm)			
	A	B	C	D
<b>SiO<sub>2</sub></b>	-	91,6	-99,7	-108,7
<b>SB3S500</b>	-83,3	-91,3	-99,6	-108,2
<b>SB3S100</b>	-81,6	-90,0	-99,6	-108,3
<b>SB3S50</b>	-81,7	-89,9	-99,3	-108,8

L'augmentation de la proportion en sites A, B et C entre SB3S100 et SB3S50 suggère que la proportion de cations Si(IV) en liaison avec la surface de l'alumine diminue avec le taux de recouvrement (Figure 164). Cela confirme l'observation déjà faite par RMN du noyau  $^{27}\text{Al}$ , d'un recouvrement irrégulier susceptible de former des multicouches d'acide silicique en surface de la boehmite.

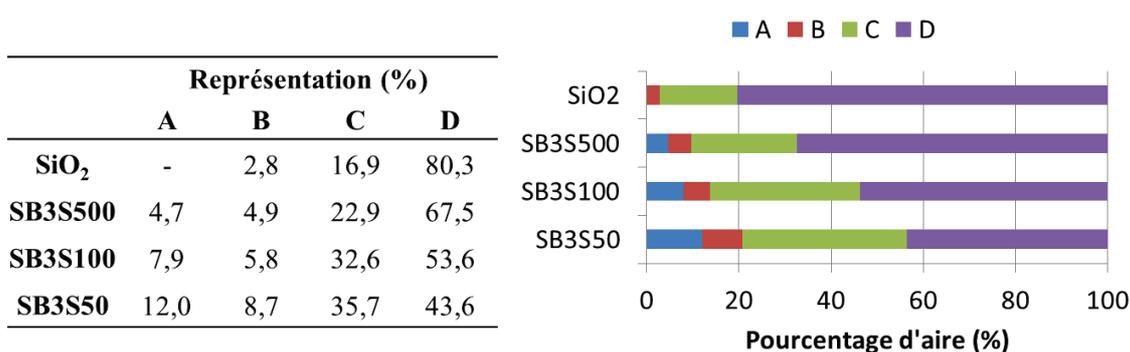


Figure 164 : Résultats des déconvolutions des spectres RMN  $^{29}\text{Si}$  MAS des systèmes SB3S après calcination

En conclusion, les analyses par RMN des noyaux  $^{27}\text{Al}$  et  $^{29}\text{Si}$  des systèmes boehmite – silice hétéroagrégés montrent la formation de liaisons oxo mixtes aux interfaces. Les liaisons mettent en jeu plusieurs types de sites pour chacune des familles de particules utilisées. Pour la boehmite ( $\gamma$ -alumine), la présence des cations Al(III) en coordinance 4 et 6 en contact avec la silice a été vérifiée. Dans le cas de la silice, la formation de site Q<sub>4</sub> de type Si(SiO)<sub>1</sub>(AlO)<sub>3</sub> a été prouvée et celle de site Q<sub>4</sub> de type Si(SiO)<sub>3</sub>(AlO)<sub>1</sub> et Si(SiO)<sub>2</sub>(AlO)<sub>2</sub> est fortement pressentie. En perspective, il serait intéressant d'identifier les types de sites Al(III) et Si(IV) en interaction. Pour réaliser cette étude, une expérience RMN de type double résonance  $^{27}\text{Al}$  -  $^{29}\text{Si}$  et actuellement en train d'être mise en place.

### 5.2.3 Etude comparative des systèmes BiS et SB3S

La différence principale entre les systèmes BiS et SB3S réside dans la taille et la morphologie des particules utilisées. Les systèmes BiS sont composés de particules isotropes de boehmite (10 nm \* 10 nm \* 6 nm) et de billes de silice (7,5 nm de diamètre) synthétisées selon un protocole de type Stöber. Dans les systèmes SB3S, les particules de boehmite sont plaquettaires (7 nm \* 7 nm \* 2,5 nm) et la silice est utilisée sous la forme de particules d'acide silicique (3,5 nm) qui ne présentent pas de morphologie spécifique.

Dans la première partie du chapitre, nous avons vu que les hétéroagrégats du système BiS subissaient une croissance par pontage même à de faibles taux de recouvrement ( $R = 8\%$ ). Dans les systèmes SB3S, la croissance n'est possible que pour des taux de recouvrement supérieurs à 25 %. Nous soupçonnons qu'en plus de l'augmentation du nombre de points d'ancrage avec l'augmentation de  $R$ , la formation d'îlots de silice de plus en plus grands est à l'origine de la croissance des hétéroagrégats. Cette hypothèse est confirmée par les études RMN de  $^{27}\text{Al}$  et du  $^{29}\text{Si}$  qui montrent le dépôt irrégulier de la silice à la surface de la boehmite. Grâce à l'étude du système SB3S, nous avons donc pu mettre en évidence qu'une croissance par pontage n'est possible que si la taille des points d'ancrage est suffisante.

En étudiant la texture des hétéroagrégats des systèmes BiS, nous avons montré la formation de pores mais également d'EIP spécifiques dont le diamètre (environ 8 nm) était directement lié à la taille des billes de silice utilisées (7,5 nm). Dans le cas des systèmes SB3S, nous avons également pu caractériser la formation d'EIP spécifiques qui sont donc liées à la formation d'îlots de silice aux faibles taux de recouvrement ( $R \leq 50\%$ ). Le diamètre d'EIP mesuré par le traitement BJH de l'isotherme de désorption de ces systèmes est proche de 7 nm. Cette taille d'îlot de silice pourrait correspondre à des assemblages de deux particules de silice (3,5 nm).

L'étude des systèmes BiS et SB3S a été complémentaire et nous a permis de mieux comprendre les mécanismes de croissance des hétéroagrégats de boehmite et de silice. L'organisation des particules a également été identifiée. Les hétéroagrégats des systèmes BiS sont composés d'agrégats de boehmite liés entre eux par des billes de silice intercalées (Figure 165a). Dans les systèmes SB3S, les particules de boehmite sont mieux dispersées et liées entre elles par des îlots de silice composés d'au moins deux particules de silice empilées (Figure 165b).

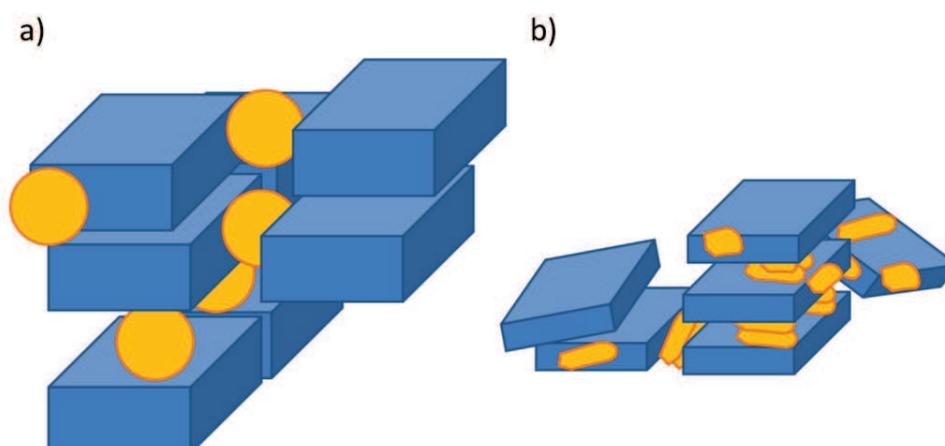


Figure 165 : Schéma de l'organisation des particules de boehmite (bleu) de silice (jaune) dans les systèmes BiS (a) et SB3S (b)

## 5.3 Catalyse de l'isomérisation du m-xylène

### 5.3.1 Le test d'isomérisation

Pour caractériser l'activité catalytique des silices-alumines formées par hétéroagrégation, nous avons utilisé un test modèle sensible à l'acidité de Brönsted : l'isomérisation du métaxylène. Les tests d'isomérisation du métaxylène ont été effectués sur le site d'IFP Energies nouvelles à Lyon. Pour chaque test, 500 mg d'échantillon calciné sont mélangés avec du carborundum (SiC) pour ajuster la hauteur de lit dans un réacteur tubulaire. Communément, la température appliquée au prétraitement et à la réalisation du test est de 350°C. Pour caractériser l'activité de nos échantillons les moins actifs, cette température n'est pas suffisante. Le catalyseur a donc été activé par traitement thermique à 380°C sous air sec. Un flux de métaxylène à 0,01 mL.min<sup>-1</sup> est ensuite fixé à l'entrée du réacteur. A l'issue du passage dans le réacteur, plusieurs produits sont majoritairement formés : le p-xylène et o-xylène (les isomères du m-xylène), ainsi que le toluène et le triméthylbenzène. Les deux derniers composés sont issus de la dismutation du m-xylène et sont susceptible d'intervenir comme réactif dans une réaction d'isomérisation bimoléculaire (Figure 166). La proportion des différents produits et réactifs en sortie du réacteur est ensuite obtenue par chromatographie en phase gaz (CPG) à 130°C. Des analyses sont effectuées toutes les 20 minutes à partir de 10 minutes après le début de l'injection du m-xylène. Les données issues de la CPG sont à l'origine du suivi cinétique du taux de conversion du m-xylène. Le taux de conversion est maximum lors de la

première analyse ( $t = 10$  min). L'activité catalytique est calculée à partir de cette mesure selon la

$$\text{formule suivante : } \textit{Activité} = \frac{\textit{Conversion}(10 \text{ min}) \times D_{\text{xyl}} \times \rho_{\text{xyl}}}{M_{\text{xyl}} \times m_{\text{cata}}}$$

Où,  $D_{\text{xyl}}$ : débit de xylène ( $\text{cm}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ),  $\rho_{\text{xyl}}$ : densité du m-xylène ( $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),  $M_{\text{xyl}}$ : masse molaire de xylène et  $m_{\text{cata}}$ : masse de catalyseur (g)

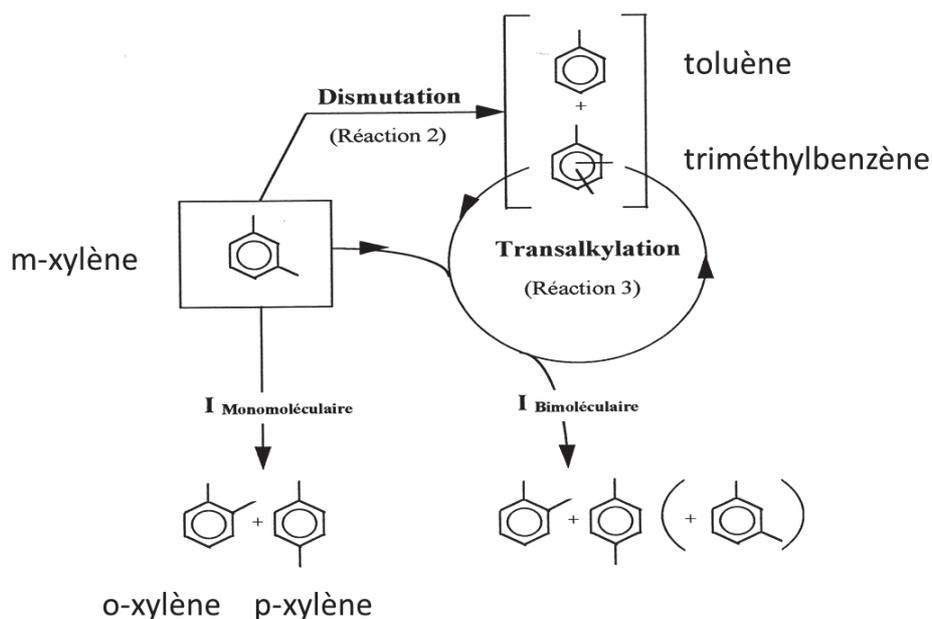


Figure 166 : Schéma montrant les réactions intervenant lors de l'isomérisation de m-xylène

### 5.3.2 L'activité des matériaux hétéroagrégés

Nous avons soumis au test d'isomérisation du m-xylène les systèmes hétéroagrégés BiS et SB3S à plusieurs taux de recouvrement (Figure 167) pour lesquels le taux de conversion a été suivi pendant 270 minutes. Dans un premier temps, l'ensemble des échantillons présente une activité catalytique significative (Figure 167). Ce résultat atteste donc de l'accessibilité de sites acides de Brønsted formés à l'interface des particules d'alumine et de silice. Nous remarquons que le système SB3S500 est le plus actif. Il est important de rappeler qu'il s'agit de particules d'alumine dans un gel de silice. Chacun des systèmes étudiés présente une chute du taux de conversion dans le temps certainement liée à la formation de coke. Parmi ces échantillons, les systèmes BiS16 et BiS33 sont ceux dont le taux de conversion est le plus stable (environ 80% du taux initial à 270 minutes). En comparaison, le taux de conversion finale des systèmes SB3S, globalement beaucoup plus actifs, est compris entre 40% et 45% du taux initial. Nous noterons une nouvelle fois que l'échantillon SB3S500 se distingue avec un taux de conversion à 270

minutes équivalent à 68% du taux de conversion initial. Ce comportement est plutôt inattendu si on considère l'aspect microporeux de cet échantillon qui devrait favoriser la formation de coke et engendrer une baisse d'activité plus importante que pour ses homologues mésoporeux. La formation d'un réseau de silice tend donc à ralentir la désactivation des silices-alumines formées par hétéroagrégation.

Tableau 24 : Tableau synthétisant les caractéristiques chimiques et structurales des échantillons testés, <sup>a</sup> pourcentage massique calculé à partir des quantités de boehmite introduite avant calcination, <sup>b</sup> pourcentage de cations Al(III) ayant formé une ou plusieurs liaisons oxo avec des cations Si(IV) obtenu par RMN de l'Aluminium 27

Echantillon	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>a</sup> massique (%)	%Al(SiO) <sub>x</sub> <sup>b</sup> molaire (%)	%Al(SiO) <sub>x</sub> <sup>b</sup> Tétraédriques molaire (%)	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>BJH</sub> (D <sub>HK</sub> ) <sup>*</sup> (nm)	V <sub>BJH</sub> (V <sub>BJH</sub> + V <sub>MP</sub> ) <sup>*</sup> (mL.g <sup>-1</sup> )
SA	66	-	-	198	6,8	0,38
BiS33	58	-	-	312	8,3	0,50
BiS16	73	-	-	260	8,3	0,49
BiS0	100	0	0	221	7	0,48
SB3S500	13	21,69	13,65	571	0,5*	0,37*
SB3S100	44	15,21	9,15	414	5,1	0,48*
SB3S50	61	8,72	5,25	381	6,9	0,54
SB3S25	76	6,07	3,33	349	7,5	0,58
SB3S0	100	0	0	228	7,5	0,51

Dans un deuxième temps, nous avons comparé l'activité catalytique des systèmes hétéroagrégés BiS et SB3S à une silice-alumine de référence que nous nommerons SA. Celle-ci a été obtenue à partir d'une suspension contenant 70 %massique de boehmite Pural SB3 et 30 %massique de silice (sous la forme d'acide silicique) fortement acide (8 %massique de HNO<sub>3</sub> par rapport à la masse de solide). Après atomisation, les poudres sont extrudées sous la forme des cylindres 1,4 mm de diamètre qui seront séchés dans un four à 150°C, calcinés sous flux d'air à 550°C et enfin calciné en présence de vapeur d'eau à 750°C [EUZ 2002]. Après 10 mn, le taux de conversion du m-xylène par la référence SA est de 10%. Nous remarquons que ce taux est inférieur à celui des échantillons SB3S100 et SB3S500. Le profil de diminution du taux de conversion est similaire à celui des échantillons SB3S50 et SB3S100.

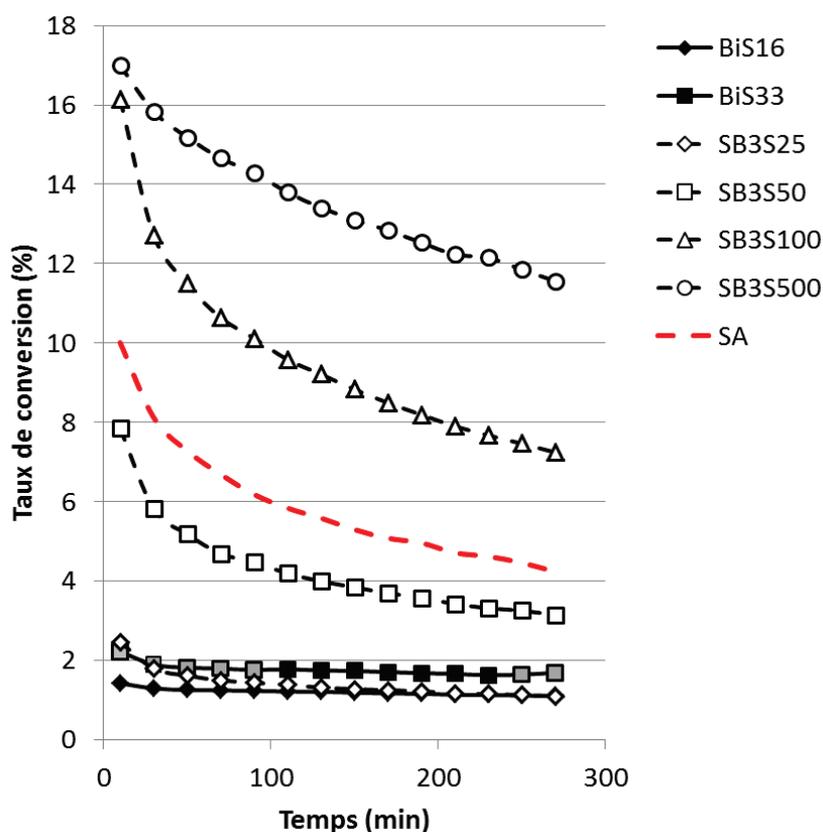


Figure 167 : Représentation graphique du suivi cinétique du taux de conversion du m-xylène de silices-alumines hétéroagrégées et d'une silice alumine de référence ; les points en grisé du système BiS33 ont été calculés à partir de valeurs obtenues à 350°C

La normalisation des activités catalytiques des échantillons par rapport à leur masse confirme l'ordre d'activité établi selon les valeurs de conversion : SB3S500 > SB3S100 > SB3S50 > SB3S25 > BiS33 > BiS16. Afin de comparer les systèmes en fonction de leur composition chimique, nous avons normalisé l'activité catalytique par rapport à la masse d'alumine introduite (Figure 168). La représentation graphique de ces résultats confirme une activité catalytique supérieure des échantillons SB3S par rapport à BiS16 et BiS33. Ces résultats sont en concordance avec l'augmentation du nombre de zones d'interface alumine – silice due au faible diamètre des billes de silice introduites dans les systèmes SB3S et donc à l'augmentation du nombre de sites acides de Brønsted générés par hétéroagrégation. On peut remarquer que la silice-alumine de référence présente une activité normalisée par la masse d'alumine supérieure aux systèmes BiS mais inférieure aux SB3S qui contiennent pourtant les mêmes particules constitutives (boehmite Pural SB3 et acide silicique). Cela montre que la préparation de silices-alumines par hétéroagrégation tend à augmenter l'activité catalytique. La normalisation de l'activité catalytique par la quantité de surface exposée par les catalyseurs met en évidence un optimum d'activité pour SB3S100

(Tableau 25). La diminution de l'activité normalisée par la surface à partir de SB3S500 est caractéristique de la dilution de la quantité d'interface mixte dans le réseau de silice de grande surface spécifique (environ  $561 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Tableau 25 : Tableau synthétisant les activités catalytiques de silices-alumines hétéroagrégées normalisée par différents paramètres

Echantillon	Activité iso-Masse ( $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Activité iso-Surface BET ( $\mu\text{mol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ )	Activité iso-masse d'alumine ( $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Activité iso-%Al(SiO) <sub>x</sub> ( $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )	Activité iso-%Al(SiO) <sub>x</sub> tétraédriques ( $\text{mmol} \cdot \text{h}^{-1} \cdot \text{g}^{-1}$ )
SA	0,24	1,21	0,36	-	-
BiS33	0,22	0,71	0,38	-	-
BiS16	0,14	0,54	0,19	-	-
BiS0	0,04	0,18	0,04	-	-
SB3S500	1,65	2,89	12,69	58,5	92,9
SB3S100	1,56	3,77	3,55	23,3	38,8
SB3S50	0,76	1,99	1,25	14,3	23,7
SB3S25	0,24	0,69	0,32	5,2	9,5
SB3S0	0,04	0,18	0,04	-	-

En considérant les proportions de sites aluminium en contact avec la silice déterminées par RMN (cf. 5.2.2.1), on peut normaliser l'activité catalytique par rapport à la proportion de sites Al(IV) en contact avec la silice et s'affranchir de la proportion de sites pour comparer les échantillons du système SB3S (Figure 169). A quantité de sites Al(SiO)<sub>x</sub> équivalente, l'activité des échantillons augmente avec la proportion de silice. Plusieurs phénomènes peuvent être responsables de ce renforcement de l'activité : la nature des sites, des effets de confinement dus à la diminution du diamètre poreux et/ou un effet coopératif de la silice à proximité des sites acides.

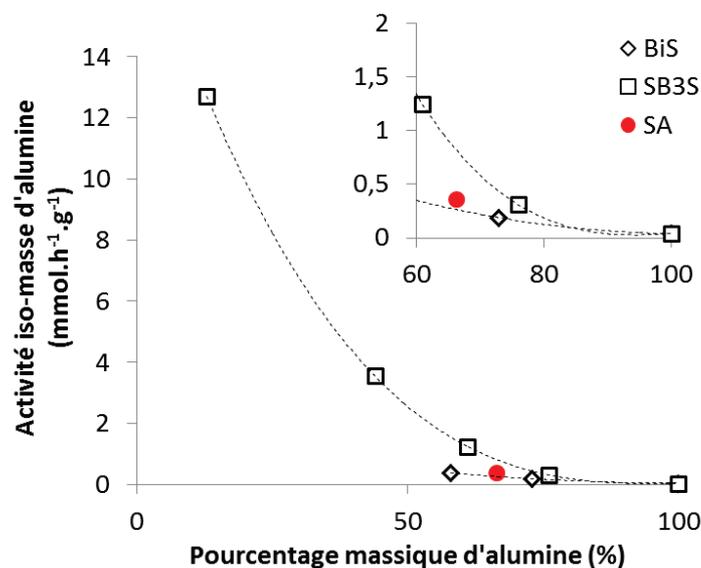


Figure 168 : Représentation graphique de l'activité catalytique normalisée par la masse d'alumine des systèmes alumine-silice hétéroaggrégés

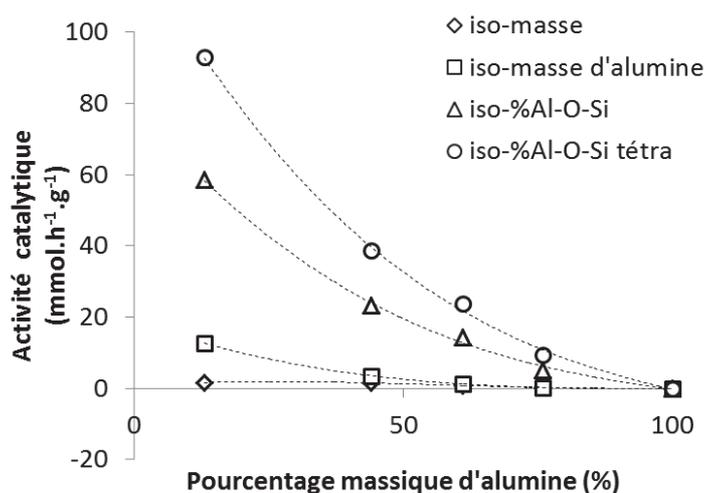


Figure 169 : Représentation graphique des activités catalytiques pour différentes normalisations de systèmes SB3S

### 5.3.3 Discussion

Par l'étude RMN des sites tétraédriques générés par l'adsorption de silice à l'interface des particules, nous avons mis en évidence une variation de déplacement chimique et donc de la nature des sites avec l'augmentation de la quantité de silice dans les échantillons de type SB3S (cf. 5.2.2.1). Cette modification de la nature des sites pourrait être responsable de l'augmentation de leur activité catalytique (cf. 5.3). Pour le vérifier, nous avons représenté graphiquement l'activité normalisée au nombre de sites tétraédriques  $\text{Al}(\text{SiO})_x$  en fonction du déplacement chimique (Figure 170). Nous remarquons qu'il semble exister une

relation linéaire entre l'activité catalytique et le déplacement chimique de ces sites pour les matériaux mésoporeux. Toutefois, le système microporeux « SB3S500 » que nous avons synthétisé par hétéroagrégation en excès de silice ne suit pas cette loi. Par conséquent, la nature des sites ne peut pas expliquer à elle seule la modification de l'activité catalytique des systèmes hétéroaggrégés.

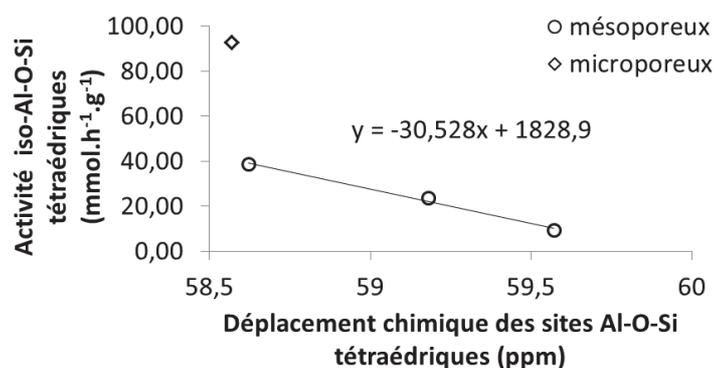


Figure 170 : Représentation graphique de l'activité catalytique normalisée par le pourcentage de sites tétraédriques de l'alumine en contact avec la silice en fonction du déplacement chimique mesuré par RMN de l'isotope 27 de l'aluminium

Dans un deuxième temps, nous avons représenté graphiquement l'activité catalytique des sites  $\text{Al}(\text{SiO})_x$  tétraédriques en fonction du diamètre des EIP de chaque système (Figure 171). Dans ce cas, l'ensemble des échantillons suivent une loi linéaire. L'influence de la dimension des EIP sur l'activité catalytique semble donc avérée dans nos systèmes.

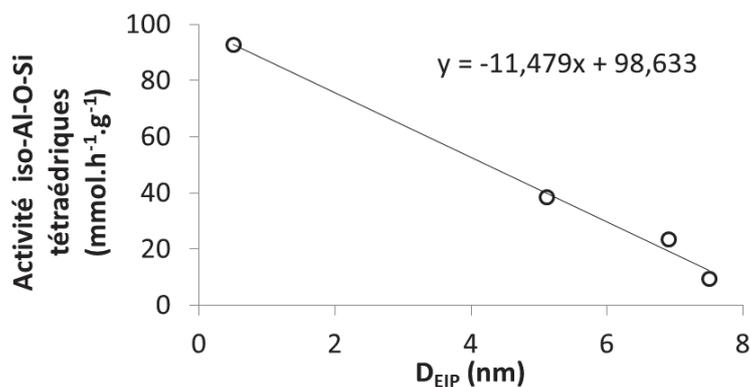


Figure 171 : Représentation graphique de l'activité catalytique normalisée par le pourcentage de sites tétraédriques de l'alumine en contact avec la silice en fonction du diamètre des EIP des échantillons)

## 6 Conclusion :

Dans ce chapitre, nous avons étudié le comportement et la structure d'hétéroagrégats composés de boehmite ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ) et de silice ( $\text{SiO}_2$ ). Notre objectif était de vérifier les observations faites pour le système goethite ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) - brookite ( $\text{TiO}_2$ ) avec des systèmes de grande surface spécifique caractérisable par RMN et dont l'hétéroagrégation était susceptible de générer des propriétés catalytiques.

En termes de mécanismes, nous avons pu confirmer la croissance des hétéroagrégats par pontage pour deux familles : BiS et SB3S. En variant la concentration en silice dans les systèmes SB3S, nous avons mis en évidence des conditions limites pour la croissance des hétéroagrégats. Dans les systèmes BiS, l'anisotropie de charge de surface des particules de boehmite Bi nous a permis d'identifier la réorganisation des particules dans les hétéroagrégats en fonction du temps de vieillissement des suspensions.

A des taux de recouvrement  $R < 16\%$ , l'hétéroagrégation permet de générer une porosité spécifique dans les systèmes BiS. Les entrées et interconnexions des pores (EIP) ont pu être identifiées par tomographie 3D. Le diamètre mesuré (8 nm environ) correspond au diamètre de pores obtenu par le traitement BJH des isothermes de désorption de diazote des échantillons (8,3 nm). La valeur du diamètre des EIP suggère que les billes de silice intercalées sont responsables de la génération d'EIP. Avec des diamètres de particules de silice inférieurs à 3,6 nm, la porosité générée par hétéroagrégation dans les systèmes SB3S ne permet pas de sortir du domaine de diamètres de pores de la boehmite SB3. Dans chacun des deux systèmes, il existe une valeur de R seuil à partir de laquelle, la porosité ne dépend plus des plaquettes de boehmite.

La RMN de l'aluminium a permis la caractérisation d'interface mixte silice-alumine avant calcination. Après calcination, des sites tétraédriques et octaédriques de l'aluminium en contact avec la silice ont été mis en exergue. La plus grande réactivité des sites Al(III) tétraédriques de l'alumine à former des liaisons oxo avec le réseau de silice durant la calcination par rapport aux sites octaédriques a été montrée. Bien que quelques sites pentaédriques soient générés par la présence de la silice, deux types de sites aluminiques sont formés :

---

*tétraédrique et octaédriques. On remarque que la silice génère trois types de sites par hétéroagrégation. Les faibles déplacements chimiques des sites Si (AlO)<sub>4-n</sub>(SiO)<sub>n</sub> observés par RMN du silicium tendent à indiquer la forte distorsion des sites formés.*

*Les tests catalytiques confirment la présence de sites acides accessibles. Toutefois, l'activité catalytique n'est pas linéaire par rapport à la concentration de sites Al tétraédriques. Cela implique donc le rôle d'autres paramètres tels que la nature des sites Al tétraédriques et le diamètre poreux. Nous avons également pu remarquer que la formation d'un réseau de silice était influente sur la cinétique de désactivation. Pour finir, nous avons montré que l'activité catalytique des matériaux hétéroagrégés était supérieure à celle d'une référence exploitée à l'échelle industrielle.*

## Références bibliographiques :

- [BUR 1996]** Burggraaf, A. J., and L. Cot, *Fundamentals of Inorganic Membrane Science and Technology* (Elsevier Science B.V., 1996).
- [CHU 2004]** Chupas, P. J., and C. P. Grey, 'Surface Modification of Fluorinated Aluminas: Application of Solid State NMR Spectroscopy to the Study of Acidity and Surface Structure', *Journal of Catalysis*, 224 (2004), 69-79.
- [CRE 2006]** Crepeau, G., V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, and F. Mauge, 'Nature, Structure and Strength of the Acidic Sites of Amorphous Silica Alumina: An IR and NMR Study', *Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006), 15172-15185.
- [CZJ 1981]** Czjzek, G., J. Fink, F. Götz, H. Schmidt, J. M. D. Coey, J.-P. Rebouillat, and others, 'Atomic Coordination and the Distribution of Electric Field Gradients in Amorphous Solids', *Physical Review B*, 23 (1981), 2513-2530.
- [ENG 1987]** Engelhardt, G., and D. Michel, *High-resolution Solid-state NMR of Silicates and Zeolites* (John Wiley & Sons Ltd., 1987).
- [ESP 2008]** d'Espinoze de Lacaillerie, J.-B., C. Fretigny, and D. Massiot, 'MAS NMR Spectra of Quadrupolar Nuclei in Disordered Solids: The Czjzek Model', *Journal of Magnetic Resonance*, 192 (2008), 244-251.
- [FRO 2001]** Froidefond, C., 'Contrôle Morphologique Et Dimensionnel De Particules D'oxyhydroxyde D'aluminium' (Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris), 2001).
- [KOR 2005]** Korányi, T. I., and J. B. Nagy, '27Al and 29Si NMR Studies of Alumina and Amorphous Silica-alumina Supported NiW(Mo) HDS Catalysts', *Reaction Kinetics and Catalysis Letters*, 85 (2005), 131-138.
- [MCM 1989]** McMillan, M., J. S. Brinen, J. D. Carruthers, and G. L. Haller, 'A 29Si NMR Investigation of the Structure of Amorphous Silica—alumina Supports', *Colloids and Surfaces*, 38 (1989), 133-148.
- [QU 2003]** Qu, L., W. Zhang, P. J. Kooyman, and R. Prins, 'MAS NMR, TPR, and TEM Studies of the Interaction of NiMo with Alumina and Silica-alumina Supports', *Journal of Catalysis*, 215 (2003), 7-13.
- [ROI 2010]** Roiban, L., 'Tomographie Électronique Analytique : Développement De La Cartographie Chimique 3D à L'échelle Du Nanomètre Et Applications Aux Catalyseurs Hétérogènes' (Thèse, Université de Strasbourg, 2010).

---

---

# Conclusion générale

---

---

Les travaux de thèse décrits dans ce manuscrit se sont positionnés entre une étude fondamentale de la compréhension des mécanismes d'agrégation des hétérosuspensions colloïdales et l'élaboration de matériaux à propriétés spécifiques potentiellement industrialisables. L'objectif de la thèse était d'identifier dans quelles mesures les caractéristiques de l'hétéroagrégat (conformation, structure, taille) sont maîtrisables. Une attention particulière a été portée sur des oxydes pouvant être à l'origine de propriétés nouvelles notamment pour des applications en catalyse.

Pour les besoins de l'étude nous avons développé une méthodologie basée sur l'utilisation des techniques de diffusion de la lumière (DQEL et granulométrie-laser) pour suivre la croissance des hétéroagrégats et de la cryo-microscopie électronique pour caractériser l'état d'agrégation. Cette première partie de la méthodologie nous a permis de définir la structure et la conformation des hétéroagrégats *in situ*. Dans un deuxième temps, l'organisation des particules dans les poudres d'hétéroagrégats a été déterminée par des mesures de porosité (physisorption de diazote et intrusion de mercure). La nature des interfaces a été caractérisée par des techniques de spectroscopie adaptées à la nature chimique des oxydes (Mössbauer ou RMN). En parallèle, l'organisation tridimensionnelle des particules a été caractérisée par tomographie électronique.

Nos travaux de recherche ont été réalisés pour deux types de systèmes. La première famille contient des bâtonnets de goethite auxquels ont été associés des billes de silice ou des agrégats orientés de brookite. Les particules composants ces systèmes sont facilement différenciables en MET ce qui a facilité l'étude de la conformation des hétéroagrégats. La deuxième famille est composée de particules de boehmite et de silice, particules d'intérêt en catalyse, dont la grande surface spécifique a permis d'exalter la quantité d'interface afin de caractériser plus spécifiquement la nature des interactions entre surface d'oxydes de nature chimique différente en relation avec les résultats des tests catalytiques (isomérisation du m-xylène).

Les systèmes hétéroagrégés à base de goethite, silice et brookite ont permis :

- de valider le concept d'hétéroagrégation par les forces électrostatiques générées par les charges de surface des oxydes métalliques dans l'eau,
- de proposer un mécanisme d'association des particules entre elles et de croissance des hétéroagrégats qui dépend des tailles et des quantités relatives de chacun des deux types de particules mais aussi des charges de surface des hétéroagrégats,
- d'identifier les conditions de pH pour lesquelles l'hétéroagrégation était largement dominante sur l'homoagrégation des particules.

Dans des conditions où l'hétéroagrégation est favorisée et la charge de surface des hétéroagrégats est élevée, la variation du taux de recouvrement des particules de goethite a permis de montrer la croissance par pontage des particules de goethite formant des agrégats de type « sandwich ». Cette croissance est alors limitée par les fortes répulsions électrostatiques entre hétéroagrégats et dépend du nombre de points d'ancrage (taux de recouvrement). Des zones d'adhésion préférentielle ont été identifiées et reliées aux faces cristallographiques susceptibles d'engendrer les interactions électrostatiques les plus fortes. La présence de particules de brookite ou de silice intercalées est directement responsable de la génération de porosité spécifique dans les poudres d'hétéroagrégats. Cette porosité est contrôlable en ajustant le taux de recouvrement (taux de remplissage des pores) et la taille des particules adsorbées (espacement des bâtonnets de goethite). L'agitation constante durant le vieillissement des hétéroagrégats a permis de mettre en évidence l'orientation des bâtonnets de goethite dans l'hétéroagrégat ainsi que la formation d'agrégats de l'ordre du millimètre. La réversibilité du processus d'hétéroagrégation a été étudiée en ajustant le pH du milieu dans une gamme où les particules sont soumises à de fortes répulsions électrostatiques. L'adhésion des particules de brookite à la surface des bâtonnets de goethite est peu affectée par la modification du pH alors que les bâtonnets de goethite pontés par la brookite tendent à se dissocier. Trois facteurs capables de contrôler la stabilisation des hétéroagrégats ont été identifiés : le temps de vieillissement, la taille des hétéroagrégats et le nombre de points de fixation. La stabilisation des hétéroagrégats durant le vieillissement suggère la modification des interfaces goethite - brookite. Une étude Mössbauer a confirmé cette hypothèse en montrant la déshydratation des interfaces mixtes durant le vieillissement en milieu aqueux. Il n'a cependant pas été observé de réaction de condensation aux interfaces.

Le suivi de l'hétéroagrégation des systèmes boehmite - silice a permis dans un premier temps de confirmer les observations faites pour les systèmes goethite - brookite/silice concernant la croissance par des mécanismes de pontage. Dans un deuxième temps, nous avons également observé la génération de porosité par hétéroagrégation. La gamme de taille de pores spécifiquement générés est liée à la taille des particules de silice et à leur organisation. Lors de la calcination à 500°C, la transformation topotactique de la boehmite en  $\gamma$ -alumine ne modifie pas significativement l'organisation des particules hétéroagrégées. Néanmoins, la calcination de ces systèmes a globalement pour effet d'augmenter le diamètre des pores et des EIP. Les interfaces  $\gamma$ -alumine - silice sont le siège de la formation de liaisons Si-O-Al. La nature générale des sites Al(III) tétraédriques formant des liaisons oxo avec la silice est modifiée par l'augmentation de la quantité de silice en surface des particules d'alumine. De plus, les forts déplacements chimiques (-82 ppm) des sites  $\text{Si}(\text{SiO})_1(\text{AlO})_3$  en RMN du  $^{29}\text{Si}$  souligne la présence de contraintes susceptibles d'entraîner la distorsion des sites d'interface. Les systèmes alumine-silice hétéroagrégés ont

montré une activité catalytique supérieure à celle d'une silice-alumine industrielle de même composition. Cette activité semble être liée au nombre et à la nature des sites acides formés aux interfaces ainsi qu'au diamètre des pores les rendant accessibles. Ces paramètres sont dépendant des conditions de mise en contact des particules de boehmite et de silice et sont donc potentiellement optimisables en vue de contrôler l'activité des matériaux hétéroagregés.

En utilisant des reconstructions en trois dimensions par tomographie électronique (e-tomo) nous avons montré l'adéquation entre les résultats du traitement BJH des isothermes de physisorption de diazote et la porosité mesurée à partir des reconstructions d'image dans le cas des systèmes alumine-silice. Pour les systèmes présentant des hystérèses de type H2, l'utilisation de la branche d'adsorption nous a permis d'obtenir la distribution de porosité et la branche de désorption la distribution d'EIP. Cette étude a été plus compliquée avec les hétéroagregats à base de goethite dont la morphologie à deux dimensions n'autorise pas la caractérisation des pores dans leur intégralité. Toutefois, les résultats de l'étude réalisée à partir des tomogrammes sont en concordance avec les distributions de porosité obtenues par intrusion de mercure. L'e-tomo est donc un outil efficace qui pourrait participer à une meilleure compréhension des distributions de porosité d'autres matériaux sous réserve que leur taille, leur composition et leur stabilité sous le faisceau d'électrons soient compatibles avec cette technique de microscopie.

*In fine*, la taille des hétéroagregats et l'organisation des particules dans les agrégats ont pu être contrôlées en ajustant des paramètres expérimentaux comme le taux de recouvrement, l'agitation, le pH ou encore la force ionique. Dans un régime fortement attractif, le rôle prédominant des écarts de charges entre les faces cristallographiques des particules dans l'adhésion a été montré. Même si l'hétéroagregation apparaît irréversible (non-redispersion des particules adsorbées), des variations de pH peuvent également permettre de contrôler la taille des hétéroagregats. Le phénomène d'hétéroagregation est donc un moyen de synthèse aisément transposable à d'autres systèmes tant les voies de contrôle sont nombreuses.

Enfin, des matériaux dont la composition, le diamètre poreux ou encore l'activité catalytique sont modulables, ont été synthétisés. L'étape suivante de la recherche sur ces systèmes pourrait être d'exploiter l'hétérogénéité contrôlée de ces matériaux pour introduire sélectivement une troisième phase ou plus.

---

---

# Annexes

---

---

<b>Annexes .....</b>	<b>215</b>
<b>Annexe A : Techniques de diffusion de la lumière.....</b>	<b>219</b>
<b>1 La diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL).....</b>	<b>219</b>
1.1 Les principes de fonctionnement de la DQEL.....	219
1.2 Anisotropie et mesure de taille .....	220
1.3 Application aux systèmes multi-constituants .....	220
<b>2 Les mesures de potentiel zêta .....</b>	<b>221</b>
<b>3 La granulométrie-laser .....</b>	<b>222</b>
3.1 Le modèle de Fraunhofer.....	222
3.2 La Théorie de Mie .....	223
3.3 Les difficultés d'interprétation .....	224
3.4 Les régimes de diffusion de la lumière.....	225
<b>Annexe B : Techniques de spectroscopie .....</b>	<b>228</b>
<b>1 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) .....</b>	<b>228</b>
1.1 Théorie.....	228
1.1.1 Interaction Zeeman .....	228
1.1.2 Magnétisation de l'échantillon .....	229
1.1.3 Perturbation de l'aimantation .....	229
1.1.4 Relaxation de l'aimantation.....	230
1.1.5 Les interactions fondamentale internes à l'échantillon .....	230
1.1.6 La rotation à l'angle magique (MAS).....	231
1.2 Acquisition .....	232
1.2.1 Spectres MAS $^{27}\text{Al}$ .....	232
1.2.2 Spectre MQ MAS $^{27}\text{Al}$ .....	233
1.2.3 Spectres MAS $^{29}\text{Si}$ .....	233
<b>2 La spectroscopie Mössbauer.....</b>	<b>233</b>

---

2.1	De l'effet Mössbauer à l'étude des matériaux <sup>[JAN 1972]</sup> .....	233
2.2	Application du Mössbauer à la goethite .....	235
	<b>Annexe C : Cryo-MET .....</b>	<b>239</b>
	<b>Annexe D : Intrusion de mercure .....</b>	<b>241</b>
	<b>Annexe E : Interprétation des isothermes .....</b>	<b>242</b>
1	<b>La théorie BET : l'adsorption multicouche [BRU 1938] .....</b>	<b>242</b>
2	<b>Les différents types d'isothermes.....</b>	<b>243</b>
3	<b>Les boucles d'hystérésis .....</b>	<b>244</b>
4	<b>Le modèle BJH : détermination du diamètre poreux .....</b>	<b>246</b>
	<b>Annexe F : Modélisation MUSIC<sup>2</sup> .....</b>	<b>248</b>



## Annexe A : Techniques de diffusion de la lumière

### 1 La diffusion quasi-élastique de la lumière (DQEL)

La DQEL permet d'obtenir la distribution de taille d'objets compris entre 0,3 nm et 4 µm. Cet outil se révèle donc être adapté à l'étude des particules et des agrégats de petite taille. Dans un premier temps, nous présenterons les principes de fonctionnement de l'appareil puis nous décrirons l'influence de systèmes anisotropes sur la distribution de taille.

#### 1.1 Les principes de fonctionnement de la DQEL

Il est connu que les particules de taille inférieure ou proche de 1 µm sont susceptibles de rester stables en suspension et sont soumises au seul mouvement brownien. En DQEL, on considère que les particules suivent la loi de Stokes-Einstein :

$$R_h = kT / 6\pi\eta_0 D_0$$

Où,  $R_h$  : rayon de la particule,  $k$  : constante de Boltzmann,  $T$  : température,  $\eta_0$  : viscosité du solvant,  $D_0$  : coefficient de diffusion à dilution infinie

Cette relation relie le rayon hydrodynamique de particules sphériques à leur coefficient de diffusion. Dans le cas de particules anisotropes ou d'agrégats, le rayon mesuré par DQEL correspond au rayon d'une sphère solide ayant les mêmes propriétés hydrodynamiques. La cinétique de diffusion des particules étant dépendante de leurs dimensions, le principe de la technique consiste donc à déterminer la vitesse de déplacement des particules en suspension à partir des variations d'intensité lumineuse mesurées. Le corrélateur suit la variation du signal d'intensité lumineuse en plusieurs points pendant une période de temps  $\delta t$  puis va répéter l'opération  $n$  fois à  $t_0 + n\delta t$  et attribue ce que l'on appelle un « degré de corrélation » au déplacement des tâches lumineuses en fonction du temps. Le degré de corrélation va tendre à diminuer dans le temps d'autant plus rapidement que les particules sont elles-mêmes rapides. On retrouve donc par cette méthode des informations sur la vitesse de diffusion des particules et par conséquent leur taille. Les courbes de distribution de taille sont exprimées en abscisse par le diamètre et en ordonnée par le pourcentage d'intensité. Pour obtenir le pourcentage volumique en ordonnée, la théorie de Mie est utilisée. Il est également possible de ramener les résultats en pourcentage de particules.

## 1.2 Anisotropie et mesure de taille

Au cours de nos travaux sur l'hétéroaggrégation des particules d'oxyde, nous avons utilisé des particules parfois très anisotropes (goethite  $L/l \approx 10$ ). Dans ce cas, il y a donc un décalage important entre les hypothèses suivies par la loi de Stokes et la réalité des morphologies des particules en suspension. En effet, dans le cas de particules anisotropes en suspension, il faut prendre en compte un coefficient de diffusion rotationnel en plus du coefficient de diffusion translationnel. Ces coefficients sont calculables à partir des données morphologiques des particules concernées [ORT 2003]. De plus, en polarisant le faisceau incident et le faisceau diffusé, il est possible d'obtenir ces coefficients de manière expérimentale [ROD 2007] [ZAN 2000]. Dans leur étude sur des nano-cylindres d'or ( $L/l \approx 5$ ), Rodriguez-Fernandez et coll. ont montré la présence de deux modes de relaxation due à l'action de deux coefficients de diffusion. Le mode le plus rapide est attribué à la diffusion rotationnelle et le mode le plus lent à la diffusion translationnelle. Ces modes induisent donc la possibilité de visualiser des populations de taille de particules qui ne reflètent pas la réalité. Néanmoins, la DQEL a déjà montré des résultats cohérents avec d'autres techniques telles que la MET sur des systèmes anisotropes [WU 2006]. En outre, il apparaît que la diffusion rotationnelle devient négligeable pour des particules dont les rapports d'anisotropie  $L/l$  sont supérieurs 10.

## 1.3 Application aux systèmes multi-constituants

L'application de la DQEL aux systèmes multi-constituants est délicate selon plusieurs points. Pour des matériaux identiques, l'intensité diffusée augmente avec le diamètre des particules. Dans les systèmes polydisperses, il est donc possible que ces hétérogénéités d'intensité diffusée soient responsables de l'occultation du signal des particules de plus petite taille. L'exploitation des corrélogrammes se complique lorsque la suspension contient des matériaux dont les propriétés optiques diffèrent. Les indices de réfraction ( $n$ ) et les coefficients de diffusion ( $\sigma$ ) des matériaux analysés par DQEL n'ont pas d'impact direct sur le diamètre hydrodynamique calculé, mais influent sur la proportion des populations de particules ramenées en pourcentage volumique ou en nombre. Dans les suspensions mixtes, les particules les plus diffusantes seront donc surestimées par analyse DQEL. Néanmoins, dans le cas des systèmes hétéroaggrégés, où la répartition des particules est homogène, les écarts de propriétés optiques des particules ne devraient pas avoir d'influence sur la mesure.

## 2 Les mesures de potentiel zêta

Le potentiel zêta ( $\psi_\zeta$ ) de particules en suspension peut être calculé à partir des valeurs de mobilité électrophorétique ( $\mu$ ) selon la relation décrite par l'équation de Smoluchowski [SMO 1921]:

$$\mu = \varepsilon_0 \eta^{-1} \psi_\zeta \quad (\kappa a \gg 1)$$

Ou par l'équation de Hückel [HUC 1924],

$$\mu = \frac{2}{3} \varepsilon_0 \eta^{-1} \psi_\zeta \quad (|\psi_\zeta| < 25 \text{ mV}, \kappa a \ll 1)$$

Où,  $\varepsilon$  : constante diélectrique du sol,  $\varepsilon_0$  : constante diélectrique du vide,  $\eta$  : viscosité du solvant

Pour une force ionique de 0,1 mM, l'équation de Smoluchowski est adaptée à des particules ou agrégat de diamètres supérieurs à 1  $\mu\text{m}$  alors que l'équation de Hückel est adaptée aux colloïdes inférieurs à 200 nm de diamètre [DOA 2011]. Au cours de la thèse, nous avons analysé les potentiels zêta des particules constitutives répondant aux conditions du modèle de Hückel et des agrégats dont les dimensions nécessitent généralement l'utilisation de l'équation de Smoluchowski. L'utilisation de l'une ou l'autre des équations a été prise au cas par cas selon le caractère dispersé (Hückel) ou floculé (Smoluchowski) de nos systèmes.

On remarque que l'équation de Hückel est soumise à une valeur limite de potentiel zêta ( $|\psi_\zeta| \leq \pm 25$  mV). Toutefois, l'erreur engendrée par des mesures de potentiel zêta compris entre  $\pm 25$  et  $\pm 50$  mV est comparable à l'erreur de l'appareil, nous avons donc accepté de considérer avec la formule de Hückel des valeurs de potentiel zêta supérieurs à 25 mV [DOA 2011].

Pour traiter les gammes de dimension de particules non concernées par les équations de Hückel et de Smoluchowski ( $200 \text{ nm} < d < 1000 \text{ nm}$ ), l'équation de Henri est généralement utilisée. Toutefois, la bonne utilisation de cette équation nécessite de connaître parfaitement les dimensions des particules en suspension et de travailler avec des systèmes monodisperses. Nous avons donc fait le choix de ne pas utiliser cette équation pour l'étude des systèmes hétéroagrégés.

Pour finir, comme toute technique liée à la diffusion de la lumière, les mesures de mobilité électrophorétique sont sensibles aux écarts d'intensité diffusée liée aux différentes taille et nature des particules et agrégats. Des risques de surestimation des potentiels zêta liés aux particules les plus diffusantes sont donc possibles.

### 3 La granulométrie-laser

Dans notre étude des systèmes hétéroagrégés, nous cherchons à connaître la dimension d'hétéroagrégats dont la gamme de taille peut être étendue. La granulométrie-laser répond à ce besoin en offrant des distributions de taille pouvant aller de  $0,02\mu\text{m}$  à  $2000\mu\text{m}$ . En mesurant l'intensité lumineuse en fonction des angles de déviation du faisceau incident, elle permet d'obtenir la taille des objets maintenus en suspension par une agitation constante. Pour reproduire ces variations d'intensité lumineuse, plusieurs modèles sont utilisés. L'intérêt de ce chapitre est de présenter les différents modèles.

#### 3.1 Le modèle de Fraunhofer

Le modèle de Fraunhofer prend pour base les grands principes de la propagation et de la diffraction d'une onde. Les hypothèses suivies par le modèle sont la sphéricité des particules en suspension et une distance particule-captteur infinie. On identifiera pour chaque taille de particule une figure de diffraction. Chaque figure de diffraction décrit l'intensité mesurée en fonction de l'angle de diffraction. En outre, l'intensité diffractée est proportionnelle aux nombres de particules déviant l'onde. Il est donc possible de revenir à une distribution de taille en fonction du nombre de particules par simple mesure de la figure de diffraction résultante.

L'intensité mesurée est liée aux diamètres des particules en suspension par la relation suivante [GEN 1995] :

$$I(\alpha) = A \sum_{i=1}^n ((\pi d_i^2 / 4)^2 (2J_1(kd_i \sin(\alpha)) / (kd_i \sin(\alpha)))^2)$$

Où,  $I(\alpha)$  : intensité diffractée par stéradian,  $A$  : constante,  $d_i$  : diamètre de la particule  $i$ ,  $J_1$  : fonction de Bessel du premier ordre et  $k=2\pi/\lambda$ .

Malgré des résultats fiables, le modèle de Fraunhofer reste limité à l'étude de particules de taille 6 fois supérieures à la longueur d'onde du faisceau incident [KEC 2008]. De plus, ce modèle ne tient pas compte des phénomènes d'adsorption – réémission, réflexion et réfraction de l'onde incidente. Les mesures de granulométries peuvent donc être faussées par le bruit lié à des intensités lumineuses parasites. Une première solution a été l'introduction d'un terme lié au bruit dans la description de l'intensité mesurée [GEN 1995]. D'autres chercheurs ont mis au point des intégrales d'inversion (i.e. intégrale permettant de passer de l'intensité en fonction de l'angle à la distribution de taille) plus élaborées [CAO 2009] [SHI

1996]. Ces modifications rendent plus fiables les mesures de tailles de particules par le modèle de Fraunhofer sans pour autant rendre accessible l'analyse des nanoparticules.

### 3.2 La Théorie de Mie

Il est décrit dans la littérature que la figure d'intensité diffusée varie en fonction de la taille des particules [KEC 2008]. Trois domaines de taille de nanoparticules présentant des figures de diffraction caractéristiques sont présentés ci-dessous (Figure 172). Tout d'abord, les particules de diamètre supérieur à la longueur d'onde du faisceau présentent une diffusion de type Fraunhofer. Ces particules de grand diamètre se caractérisent par une forte diffusion dans le sens du faisceau incident. Ensuite, les particules dont la taille est de l'ordre de la longueur d'onde du faisceau incident sont soumises à une diffusion de type Mie. Ces particules diffusent une intensité plus homogène en fonction de l'angle de diffusion que celle de Fraunhofer. Enfin, les particules de tailles inférieures à la longueur d'onde du faisceau incident arborent une diffusion de type Rayleigh. La diffusion Rayleigh est très isotrope et peu dépendante de l'angle de diffusion.

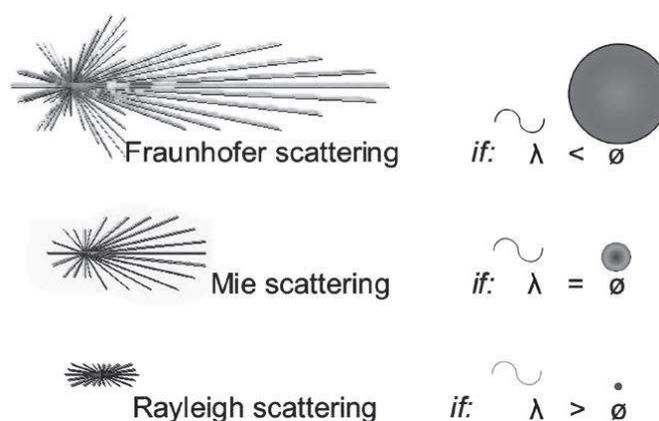


Figure 172 : Schémas des enveloppes de diffusion en fonction du ratio taille de particules - longueur d'onde du faisceau incident

La théorie de Mie a pour particularité d'utiliser les variations de figure de diffusion pour identifier des dimensions de particules de diamètres inférieurs à 6 fois la longueur d'onde du faisceau incident [KEC 2008]. Dans le cas de particules colorées, on peut même utiliser cette théorie pour des particules de diamètre jusqu'à 40 fois la longueur d'onde du faisceau incident. Cette théorie prend en compte l'aspect électromagnétique de l'onde incidente. Pour cela, la théorie de Mie est basée sur l'utilisation des équations de Maxwell. On retrouvera dans la formule de Mie des composantes liées aux modèles de Fraunhofer et de Rayleigh (Figure 173).

$$I(\omega) = E \left\{ \underbrace{k^2 A^4 [J_1]^2 W^1}_{\text{Fraunhofer Term}} + [K_1 W]^1 + [K_2 W]^3 + [K_3 W]^5 + \underbrace{k^4 A^6 (m-1)^2 W^6 / 8\pi^2}_{\text{Rayleigh Term}} \right\}$$

Figure 173 : Version simplifiée de la formule de Mie d'après Horiba Instruments [KEC 2008]

Où,  $I$  : intensité de la lumière diffusée,  $E$  : flux par unité d'aire du faisceau incident,  $k$  et  $K$  : constantes,  $A$  : rayon de la particule,  $J_1$  : fonction de Bessel du premier ordre,  $W$  : angle de diffusion, indice de réfraction complexe.

Pour être appliquée, la théorie de Mie nécessite de connaître l'indice de réfraction et le coefficient d'absorption. L'importance de ces paramètres est critique pour l'obtention des valeurs réelles des diamètres des particules en suspension [KEC 2008].

### 3.3 Les difficultés d'interprétation

Tous les modèles utilisés pour interpréter les mesures d'intensité prennent comme hypothèse la sphéricité et l'absence de porosité des particules en suspension dans le milieu. Pourtant, cet outil est régulièrement utilisé pour étudier des systèmes contenant des objets anisotropes. Dans les cas précis de l'étude d'hétéroagrégats, on est susceptible d'obtenir des objets très anisotropes et poreux. Certains groupes de recherche ont cherché à identifier l'effet de morphologies anisotropes (bâtonnets et plaquettes) sur les distributions de taille obtenues par granulométrie-laser. Dans le cas de mesures de taille de bâtonnets, il a été mis en évidence un effet d'élargissement des distributions de taille [NAI 1998]. Cet élargissement serait provoqué par l'orientation des bâtonnets. En effet, selon une certaine orientation, on pourrait obtenir la figure de diffraction d'une particule de taille égale à la largeur d'un bâtonnet. Selon une autre orientation, la longueur des bâtonnets serait accessible. Enfin, l'ensemble des autres orientations fournirait des tailles intermédiaires. Il serait donc possible d'accéder à la morphologie de particules de type bâtonnet par granulométrie-laser dans le cas d'une suspension monodisperse. En ce qui concerne les mesures de taille de particules de types plaquettes on observe un tout autre phénomène. En effet, il a été montré que les mesures de tailles de telles particules sont proches des tailles observables en MET [BOW 2002]. Cet effet serait dû au procédé de mesure. En effet, dans l'appareil, le faisceau laser traverse deux plaques de verre entre lesquelles circule la suspension de particules. L'espace entre les plaques de verre est réduit à 2 mm. Les plaquettes s'orientant dans le sens du flux, elles sont perpendiculaires au faisceau lorsqu'elles passent entre les plaques de verres. Cette position permet donc la visualisation des figures de diffraction des faces basales des plaquettes, les mêmes faces que celles observées en MET.

En plus des phénomènes liés à l'anisotropie des particules en suspension, les distributions de tailles obtenues par granulométrie-laser sont parfois peu précises [DRI 2001]. Keck et coll. explique que ce phénomène peut être lié à des différences d'obscurcissement dans l'appareil [KEC 2008]. En effet, un granulomètre-laser compile des mesures de diffraction aux petits angles et des mesures de diffraction aux grands angles. Or, ces deux techniques nécessitent des taux d'obscurcissement différents : petits angles (7-12%), grands angles (45-50%) (valeurs valables pour un granulomètre-laser LS230 de Beckman-Coulter). Keck et coll. décrivent que lorsqu'ils ajustent la concentration en particules pour un taux de recouvrement compatible avec la diffraction aux grands angles (45%), le taux d'obscurcissement de la cellule pour les petits angles n'est pas adapté (1%). Or, les particules de taille supérieure à la longueur d'onde du faisceau incident diffractent principalement aux petits angles. Ce phénomène va donc minimiser la proportion en grosses particules. De plus, ce genre de difficulté peut également intervenir lors de l'utilisation de faisceaux incidents de différentes longueurs d'onde. Dans ce cas, des matériaux avec de fortes différences d'adsorption peuvent rendre difficile l'obtention d'un taux d'obscurcissement valable pour chaque faisceau incident. Il convient donc de confronter les résultats de la granulométrie-laser aux morphologies des objets en suspensions tels que l'on peut les obtenir par MET ou MEB.

### 3.4 Les régimes de diffusion de la lumière

Les courbes de diffusion de la lumière en fonction de l'angle ( $a$ ) sont fréquemment utilisées pour caractériser la structure des agrégats. Les données sont généralement présentées en fonction de l'amplitude du vecteur d'onde diffusée ( $q$ ) exprimé selon l'équation suivante :

$$q = \frac{4\pi n \times \sin\left(\frac{a}{2}\right)}{\lambda}$$

Où,  $n$  : indice de réfraction du milieu,  $\lambda$  : longueur d'onde (nm).

Trois régimes de diffusion sont susceptibles d'être observé par cette technique (Figure 174). Aux plus petites amplitudes de vecteur d'onde, on retrouve le régime de **Guinier**. Dans ce régime, la pente est faible et dépendante du rayon de giration de l'agrégat. Aux grandes amplitudes de vecteur d'onde, l'intensité lumineuse varie selon le régime de **Porod**. Ce régime est sensible à la diffusion de surface des particules composant l'agrégat. A des amplitudes de vecteur d'onde intermédiaires, l'intensité lumineuse varie selon un régime **fractal**. La pente de la courbe est alors dépendante de la structure de l'agrégat par le biais de la dimension fractale ( $D_f$ ). L'intensité diffusée suit alors une loi de puissance en  $q^{-D_f}$ .

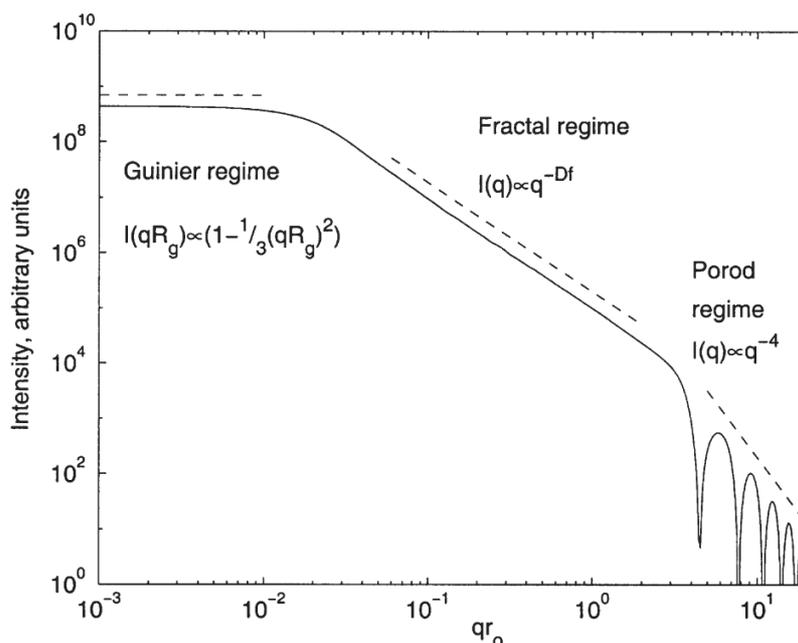


Figure 174 : Diagramme de diffusion d'agrégats composés de particules sphériques monodisperses montrant les régimes de diffusion de Guinier, fractal et de Porod [BUS 2002]

## Références bibliographiques :

- [BOW 2002] Bowen, P., J. Sheng, and N. Jongen, 'Particle Size Distribution Measurement of Anisotropic--particles Cylinders and Platelets--practical Examples', *Powder Technology*, 128 (2002), 256-261.
- [CAO 2009] Cao, Z., L. J. Xu, and J. Ding, 'Integral Inversion to Fraunhofer Diffraction for Particle Sizing', *Applied Optics*, 48 (2009), 4842-4850.
- [ZAN 2000] Van Der Zande, B. M. I., J. K. G. Dhont, M. R. Boehmer, and A. P. Philipse, 'Colloidal Dispersions of Gold Rods Characterized by Dynamic Light Scattering and Electrophoresis', *Langmuir*, 16 (2000), 459-464.
- [DOA 2012] Doane, T. L., C.H. Chuang, R. J. Hill, and C. Burda, 'Nanoparticle Z-potentials', *Accounts of Chemical Research*, 45 (2012), 317-26.
- [DRI 2001] Driscoll, D. F., F. Etzler, T. A. Barber, J. Nehne, W. Niemann, and B. R. Bistran, 'Physicochemical Assessments of Parenteral Lipid Emulsions: Light Obscuration Versus Laser Diffraction', *International Journal of Pharmaceutics*, 219 (2001), 21-37.
- [GEN 1995] Gentien, P., M. Lunven, M. Lehaître, and J. L. Duvent, 'In-situ Depth Profiling of Particle Sizes', *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 42 (1995), 1297-1312.
- [HUC 1924] Hückel, E., 'Cataphoresis of Spheres', *Physikalische Zeitschrift*, 25 (1924), 204-210.

- 
- [KEC 2008]** Keck, C. M., and R. H. Müller, 'Size Analysis of Submicron Particles by Laser Diffractometry--90% of the Published Measurements Are False', *International Journal of Pharmaceutics*, 355 (2008), 150-163.
- [NAI 1998]** Naito, M., O. Hayakawa, K. Nakahira, H. Mori, and J. Tsubaki, 'Effect of Particle Shape on the Particle Size Distribution Measured with Commercial Equipment', *Powder Technology*, 100 (1998), 52-60.
- [ORT 2003]** Ortega, A., and J G. de la Torre, 'Hydrodynamic Properties of Rodlike and Disklike Particles in Dilute Solution', *The Journal of Chemical Physics*, 119 (2003), 9914-9919.
- [ROD 2007]** Rodriguez-Fernandez, J., J. Perez-Juste, L.M. Liz-Marzan, and P. R. Lang, 'Dynamic Light Scattering of Short Au Rods with Low Aspect Ratios', *The Journal of Physical Chemistry C*, 111 (2007), 5020-5025.
- [SHI 1996]** Shifrin, K. S., and I. G. Zolotov, 'Information Content of the Spectral Transmittance of the Marine Atmospheric Boundary Layer', *Applied Optics*, 35 (1996), 4835-4842.
- [SMO 1921]** Smoluchowski, M. V., 'Electrische Endosmose Und Strömungsströme', in *L. Graetz, Handbuch Des Elektrizität and Des Magnetismus* (Leipzig: J. A. Barth, 1921), pp. 62-366.
- [WU 2006]** Wu, A., X. Shen, and Y. He, 'Micrometer-sized Rodlike Structure Formed by the Secondary Assembly of Cyclodextrin Nanotube', *Journal of Colloid and Interface Science*, 302 (2006), 87-94.

## Annexe B : Techniques de spectroscopie

### 1 La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN)

#### 1.1 Théorie

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire repose sur l'existence d'un moment magnétique nucléaire quantifié, généré par la rotation du noyau sur lui-même et qui ne peut être décrit correctement que par l'intermédiaire de la mécanique quantique.

Ce moment magnétique  $\vec{\mu}$  est relié au moment cinétique de spin  $\vec{I}$  selon la relation suivante :

$$\vec{\mu} = \hbar\gamma \vec{I}$$

Où,  $\hbar$  : égal à  $h/2\pi$ ,  $h$  : constante de Planck,  $\gamma$  : rapport gyromagnétique du noyau

##### 1.1.1 Interaction Zeeman

En présence d'un fort champ magnétique  $\vec{B}_0$ , aligné par convention selon l'axe  $z$  dans le référentiel du laboratoire, il se produit une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie ( $E$ ) qui en projection selon l'axe  $z$  est décrit par l'équation  $E = -\mu_z B_0$ . Les valeurs de  $\mu_z$  calculées grâce à l'équation  $\mu_z = \hbar\gamma m_I$  où  $m_I$  peut prendre  $2I+1$  valeurs.

La figure ci-dessous présente le diagramme énergétique obtenu pour un noyau de spin nucléaire  $I = 1/2$  placé dans le champ magnétique  $\vec{B}_0$ .

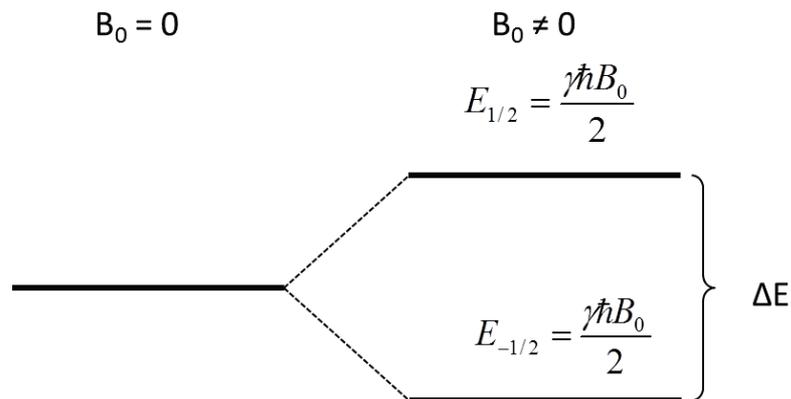


Figure 175 : Diagramme d'énergie d'un spin nucléaire  $I = 1/2$  généré par l'effet Zeeman

### 1.1.2 Magnétisation de l'échantillon

L'échantillon analysé possède un grand nombre de noyaux identiques. Dans le champ magnétique, les différents spins vont se répartir dans les niveaux d'énergie résultant de l'effet Zeeman selon l'équation de Boltzmann. Par Exemple, pour un noyau de spin nucléaire  $I = 1/2$ , la probabilité d'occupation des deux niveaux d'énergie est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{N_{1/2}}{N_{-1/2}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

Où,  $N_{1/2}$  et  $N_{-1/2}$  : populations respectives des deux niveaux d'énergie caractérisé par les états  $m_I = +1/2$  et  $m_I = -1/2$

A l'équilibre, il résulte de cette très faible différence de population un vecteur magnétisation  $\vec{M}_0$  colinéaire au champ  $\vec{B}_0$ . Finalement, c'est cette magnétisation résiduelle qui va être manipulée pour étudier l'échantillon.

### 1.1.3 Perturbation de l'aimantation

Pour pouvoir observer un mouvement de précession de la magnétisation nette  $\vec{M}_0$ , il faut créer une situation hors équilibre pour laquelle  $\vec{M}_0$  ne sera plus colinéaire à  $\vec{B}_0$ . Pour cela, on applique un champ de radiofréquence dépendant du temps dans le plan (xy) du référentiel du laboratoire perpendiculairement à

l'axe z. Ce champ est noté  $B_1(t) = B_1 \cos(\omega_{rf}t + \alpha)$ , beaucoup plus faible que le champ  $B_0$ , génère un autre effet Zeeman qui est une perturbation du précédent.

On définit un nouveau référentiel, le référentiel tournant ( $x'$   $y'$   $z'$ ) qui tourne dans le plan ( $xy$ ) à la fréquence  $\omega_{rf}$  qui doit être égale à la fréquence de Larmor ( $\omega_0$ ) pour satisfaire la condition de résonance. Finalement, dans le référentiel tournant le mouvement décrit par l'aimantation est un mouvement de précession autour de l'axe  $x'$  avec une pulsation égale à  $\omega_1 = \gamma B_1$ .

Ainsi, lorsqu'on applique une impulsion de radiofréquence définie par sa puissance et sa durée  $\tau$ , la durée de l'impulsion conditionne l'angle  $\theta$  d'inclinaison de l'aimantation par rapport à l'axe  $z'$  selon la relation  $\theta = \omega_1 \tau$ .

### 1.1.4 Relaxation de l'aimantation

Après l'arrêt du pulse de radiofréquence, des phénomènes de relaxation dynamiques interviennent afin de ramener le système à l'équilibre :

- la relaxation longitudinale (spin-réseau) : les spins en mouvement de précession subissent les champs magnétiques locaux. Des interactions avec l'environnement entraînent une relaxation de la composante de l'aimantation selon l'axe  $z'$ . La constante  $T_1$  caractéristique de ce mode de relaxation est appelée le temps de relaxation longitudinale.
- la relaxation transversale (spin-spin) : cette relaxation est due aux interactions développées entre les spins qui entraînent le retour à zéro des composantes de l'aimantation dans le plan ( $x'y'$ ). Elle est caractérisée par le temps de relaxation  $T_2$ .

Une bobine de détection synchrone selon  $y'$  détecte la variation de l'aimantation au cours du temps à partir du pulse radiofréquence. Le signal RMN détecté selon cet axe est une sinusoïde amortie de pulsation  $\omega_0$  : la FID. L'enveloppe est une fonction  $\exp(-t/T_2)$  où  $T_2$  correspond au temps de relaxation transversale qui tient compte des inhomogénéités de champ magnétique. La transformée de Fourier est un pic de largeur à mi-hauteur égal à  $1/(\pi T_2)$  et positionné à une fréquence égale à  $\nu_0$ . Cependant, pour avoir une meilleure précision, les fréquences de résonance sont exprimées en termes de déplacement chimique  $\delta$  (ppm) par rapport à une référence.

### 1.1.5 Les interactions fondamentales internes à l'échantillon

Des interactions internes caractéristiques à l'échantillon vont s'ajouter aux interactions externes générées par le champ magnétique  $B_0$  et les impulsions de radiofréquence. Ces interactions vont modifier

les déplacements chimiques mais aussi les temps de relaxation  $T_1$  et  $T_2$  en introduisant des mécanismes de relaxation différents selon l'environnement local de chaque noyau.

Le signal présentera donc des caractéristiques différentes selon l'environnement des noyaux d'un même élément dans l'échantillon. Parmi ces interactions, on peut citer le déplacement chimique (Cs), le couplage dipolaire (D), le couplage direct (J) et l'interaction quadripolaire (Q). L'hamiltonien décrivant le système en l'absence d'impulsion de radiofréquence s'écrit alors :

$$H = H_z + H_{CS} + H_D + H_J + H_Q$$

Ces interactions ne sont pas isotropes et sont représentée par des tenseurs dans le repère du laboratoire.

En milieu liquide, l'ensemble des orientations est moyennée par le mouvement brownien, la trace du tenseur de l'interaction dipolaire et quadripolaire est nulle, ces interactions ne sont donc pas observées. Par contre, il faut les considérer à l'état solide. En milieu liquide, on n'observe pas d'anisotropie de déplacement chimique, seul le déplacement chimique isotrope et les couplages J sont observables.

Lors d'expériences RMN à l'état solide, tous les noyaux sont sensibles à l'anisotropie de déplacement chimique et au couplage dipolaire. Les noyaux de spin  $> 1/2$  appelés noyau quadripolaires sont en plus sensibles à l'interaction quadripolaire. L'allure des spectres va donc dépendre de l'ensemble de ces interactions et surtout de l'interaction la plus forte. Ainsi, le spectre RMN d'une poudre est constitué d'autant de raies larges que de sites indépendants sondés dans le matériau. Ces raies résultent de la superposition de toutes les contributions liées à chacune des orientations.

### 1.1.6 La rotation à l'angle magique (MAS)

En ce qui concerne la RMN à l'état solide, il est possible de s'affranchir de l'élargissement des spectres introduits par l'anisotropie de déplacements chimiques et le couplage dipolaire grâce à la rotation à l'angle magique (MAS pour « Magic Angle Spinning ») de l'échantillon. Elle consiste à mettre l'échantillon en rotation autour d'un axe faisant un angle de  $54,74^\circ$  avec le champ statique  $B_0$ . Cette valeur précise de l'angle  $\theta$  permet d'annuler le polynôme de Legendre  $(3\cos^2\theta-1)$  et de s'affranchir des effets d'anisotropie.

Dans le cas des noyaux quadripolaires, comme  $^{27}\text{Al}$  par exemple, l'élargissement des spectres est également dû à l'interaction quadripolaire Q. Celle-ci peut être moyennée au premier ordre par la technique MAS. Par contre, on ne peut s'affranchir de la constante quadripolaire au second ordre par cette technique. Il en résulte pour ce type de noyau un signal complexe et asymétrique caractérisé par les paramètres quadripolaires  $C_Q$  et  $\eta_Q$  reflétant respectivement la largeur et la forme de la raie.

## 1.2 Acquisition

### 1.2.1 Spectres MAS $^{27}\text{Al}$

Les spectres MAS ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker Avance 700. La vitesse de rotation a été fixée à 22 kHz. L'échantillon a été introduit dans un rotor de 3,2 mm. Une séquence simple impulsion a été utilisée avec un pulse à  $\pi/2$ . Le temps de l'impulsion ( $p_1$ ) a été calculé à partir du  $\pi/2$  mesuré pour une solution de nitrate d'aluminium. Le temps de recyclage est de 0,5 s. Le nombre de scans, les temps de l'impulsion et les corrections d'élargissement de ligne (Lb) sont spécifiés dans le tableau ci-dessous en fonction des échantillons. Pour éliminer les effets « tire-bouchon » des spectres RMN MAS  $^{27}\text{Al}$ , nous avons effectué une reconstruction linéaire des 12 premiers points des FID de chaque échantillon.

Tableau 26 : Paramètres d'acquisition des spectres MAS de  $^{27}\text{Al}$

Echantillons	Nombre de scans	$P_1$ ( $\mu\text{s}$ )	Lb
Bi	2400	0,83	20
BiS16	10000	0,83	20
BiS33	18000	0,83	20
Bi-C	2400	0,83	20
BiS8-C	2400	0,83	20
BiS16-C	2400	0,83	20
BiS33-C	2400	0,83	20
SB3	40000	0,83	20
SB3S25	40000	0,83	20
SB3S50	20000	0,83	20
SB3S100	20000	0,83	20
SB3S500	119808	0,83	20
SB3-C	20000	0,83	20
SB3S25-C	28000	0,83	20
SB3S50-C	28000	0,83	20
SB3S100-C	140000	0,83	20
SB3S500-C	84000	0,83	50

### 1.2.2 Spectre MQ MAS $^{27}\text{Al}$

Le spectre MQ MAS a été enregistré sur le même spectromètre Brüker Avance 700 que pour les spectres MAS. La vitesse de rotation a été fixée à 22 kHz. L'échantillon a été introduit dans un rotor de 3,2 mm. Une séquence triple impulsions a été utilisée dont les temps d'impulsion sont : P1 (6  $\mu\text{s}$ ), P2 (2,5  $\mu\text{s}$ ) et P3 (16  $\mu\text{s}$ ). Les puissances de chacun des pulses sont respectivement : 2 dB, 2dB et 16 dB. Le temps de filtre – z (D4) est fixé à 20  $\mu\text{s}$  et le temps de recyclage est de 0,5 s. Le nombre de scans, le nombre de tranches et les corrections d'élargissement de ligne (Lb) sont respectivement 3250, 128 et 100 Hz. Le mode d'acquisition choisi est le mode « States ».

### 1.2.3 Spectres MAS $^{29}\text{Si}$

Les spectres MAS ont été enregistrés sur un spectromètre Brüker Avance 300. La vitesse de rotation a été fixée à 5 kHz. L'échantillon a été introduit dans un rotor de 7 mm. Une séquence simple impulsion a été utilisée avec un pulse à  $\pi/2$  le temps de l'impulsion ( $p_1$ ). Pendant l'acquisition, les protons ont été irradiés à leur fréquence de résonance. Cette irradiation permet le découplage des noyaux  $^1\text{H}$  et  $^{29}\text{Si}$ . Le temps de recyclage est de 60 s. Le nombre de scans, les temps de l'impulsion et les corrections d'élargissement de ligne (Lb) sont spécifiés dans le tableau ci-dessous en fonction des échantillons.

Tableau 27 : Paramètres d'acquisition des spectres MAS du  $^{29}\text{Si}$

Echantillons	Nombre de scans	P <sub>1</sub> ( $\mu\text{s}$ )	Lb
SB3S50-C	1080	1,55	50
SB3S100-C	960	1,55	50
SB3S500-C	360	1,55	50
silice-C	480	1,55	50

## 2 La spectroscopie Mössbauer

### 2.1 De l'effet Mössbauer à l'étude des matériaux<sup>[JAN 1972]</sup>

L'effet Mössbauer consiste en l'absorption résonnante d'une onde électromagnétique sans recul ni dissipation d'énergie. Puisque qu'il n'y a ni recul, ni dissipation d'énergie, l'énergie transmise par l'onde électromagnétique incidente aux atomes correspond directement à la transition nucléaire qui a lieu au cours de l'excitation. Cette technique a la particularité d'être très précise et permet de détecter une

perturbation modifiant le saut d'énergie d'une transition nucléaire d'une fraction au moins égale à  $10^{-13}$ . Le principe du montage utilisé pour observer l'effet Mössbauer consiste à faire varier le spectre d'émission d'une source en la déplaçant à différentes vitesses. Grâce à ce procédé, il est possible de déterminer les différentes énergies de résonance de l'atome étudié.

Par la spectroscopie Mössbauer, on accède à plusieurs paramètres liés au noyau. Le premier d'entre eux est le déplacement isomérique ( $\delta$ ). Ce déplacement énergétique est lié à la variation de la taille du noyau sous l'effet d'interactions électriques. On détermine le paramètre  $\delta$  en  $\text{mm.s}^{-1}$  qui correspond à la position du pic unique lorsque les interactions hyperfines et quadripolaires n'existent pas à partir de la formule suivante :

$$\delta = \frac{1}{5\epsilon_0} Z e^2 R_{eff}^2 \left( \frac{\Delta R}{R_{eff}} \right) [|\psi_a(0)|^2 - |\psi_{st}(0)|^2]$$

Où,  $\psi$  : densité électronique au noyau ( $a$  et  $st$ , absorbant et absorbant standard),  $R_{eff}$  : rayon nucléaire effectif.

Le deuxième paramètre qu'il est possible de déterminer est l'effet quadripolaire. Cet effet est provoqué par la déformation du noyau sous l'influence d'interactions électriques. La déformation du noyau conduit à la levée de dégénérescence des niveaux d'énergies nucléaires. Il apparaît autant de sous niveaux que de valeurs absolues du nombre quantique magnétique. Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$  où la transition  $3/2 - 1/2$  est soumise à l'effet Mössbauer, on verra donc apparaître un spectre sous la forme d'un doublet s'écartant symétriquement par rapport à la position initiale. Le troisième paramètre accessible par l'expérience Mössbauer est l'interaction hyperfine magnétique. Cette interaction est due à la présence d'un moment magnétique dans le noyau et d'un champ magnétique imposé par l'environnement. L'interaction magnétique va dégénérer les niveaux d'énergies nucléaires fondamentaux et excités selon la relation suivante :

$$\Delta E_m = -g\mu_N m_l B$$

En faisant la différence entre les vitesses ( $\text{mm.s}^{-1}$ ) des pics de plus faible et de plus forte énergie on peut donc retrouver la valeur du champ magnétique imposée au noyau (cas d'un gradient de champ électrique présentant une symétrie axiale avec l'axe principal colinéaire à B) :

$$\left\{ 3|g_e| + |g_f| \right\} \frac{e\hbar}{2m_p} B = v_6 - v_1$$

Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ ,

$$B = (v_6 - v_1) \times 3,112$$

Le dernier paramètre calculable à partir d'un spectre Mössbauer est le coefficient  $f$ . Il représente la fraction d'effet sans recul pour un absorbant étudié. La méthode pour mesurer ce paramètre consiste à faire la différence entre l'intensité du rayonnement émis par la source et par l'absorbant dans un domaine d'énergie étroit. Dans le cas du  $^{57}\text{Fe}$ , le domaine d'énergie est large de  $10^{-6}$  eV autour de 14,4 keV. De plus, il faut éliminer le bruit causé par les rayonnements  $\gamma$  et X parasites directs ou réémis.

## 2.2 Application du Mössbauer à la goethite

Les particules de goethite ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) sont connues pour être antiferromagnétique en dessous de la température de Néel ( $T_N=393\text{K}$ ) [WOU 1966]. En effet, les moments magnétiques sont orientés selon l'axe  $c$  parallèlement dans une chaîne d'octaèdres mais antiparallèlement entre chaînes voisines [FOR 1968]. Il en résulte un champ magnétique globalement nul à l'échelle du matériau mais pas à celle du noyau. Cette propriété complique l'étude des particules de goethite par des techniques de caractérisation de l'environnement telles que la RMN. En revanche, la spectroscopie Mössbauer est tout à fait indiquée à l'étude de ce matériau. Cela est possible grâce aux 2 % d'abondance du  $^{57}\text{Fe}$ . Cet isotope a la particularité d'être radioactif et de présenter un spin non nul : 1/2 pour l'état fondamental et 3/2 état excité. En dessous de  $T_N$ , la sommation des effets quadripolaires et des interactions magnétiques hyperfines provoque la formation d'un sextuplet dont le déplacement isomérique et le déplacement quadripolaire sont respectivement 0,37 mm/s et -0,26 mm/s, dans le cas de la goethite massive à 295 K [COR 1996]. L'augmentation de la température entre 0K et  $T_N$  entraîne la diminution du champ magnétique hyperfin. Ce phénomène est dû à la fluctuation des orientations des moments magnétiques des ions autour de la direction imposée par la structure cristalline du matériau. La rapidité de ces fluctuations ( $\ll 10^{-11}$  s), permet au noyau de ne voir que la moyenne du champ imposé. L'interaction hyperfine s'annule à  $T=T_N$  : température à laquelle les moments magnétiques des cations n'ont plus d'orientation préférentielle. Le spectre se présente alors sous la forme d'un doublet (éclatement 0,47 mm/s) caractéristique des cations ferriques dans un matériau paramagnétique.

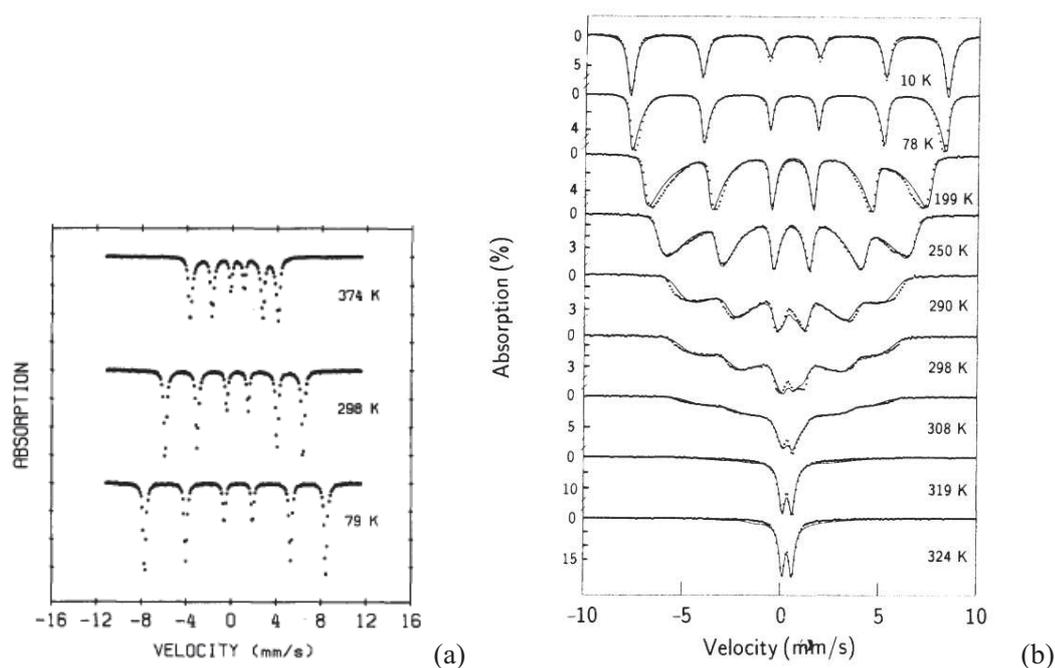


Figure 176 : Evolution du spectre Mössbauer de particule de goethite micrométrique (a) [MOR 1983] et nanométrique (12nm x 24nm)(b) en fonction de la température [BOC 1992]

Dans les systèmes nanométriques, la présence de nombreux défauts et l'augmentation du nombre d'atomes de surface engendre une nette déformation des spectres entre 0K et  $T_N$ . Dans un premier temps, il a été envisagé que ce phénomène soit uniquement due à la proportion des atomes en surface. Seulement, la proportion d'atomes perturbés et la variation du champ magnétique hyperfin mesuré contredisent cette hypothèse. En fait, ces perturbations sont similaires à celles observées dans des systèmes désordonnés de type verre de spin [DOR 1999]. Dans ces systèmes, c'est la large gamme de temps de relaxation des atomes sondés qui est en cause. Les dimensions nanométriques permettent également d'abaisser la température de Néel. La Figure 177 illustre clairement le passage d'un état antiferromagnétique (455 nm x 704 nm) à un état paramagnétique (4,4 nm x 34 nm) en diminuant la dimension des particules étudiées à température ambiante. Dans le cas de nos particules de goethite (320 nm x 33 nm), les résultats de la Figure 177 semblent indiquer que la réponse Mössbauer devrait être faiblement perturbée à température ambiante.

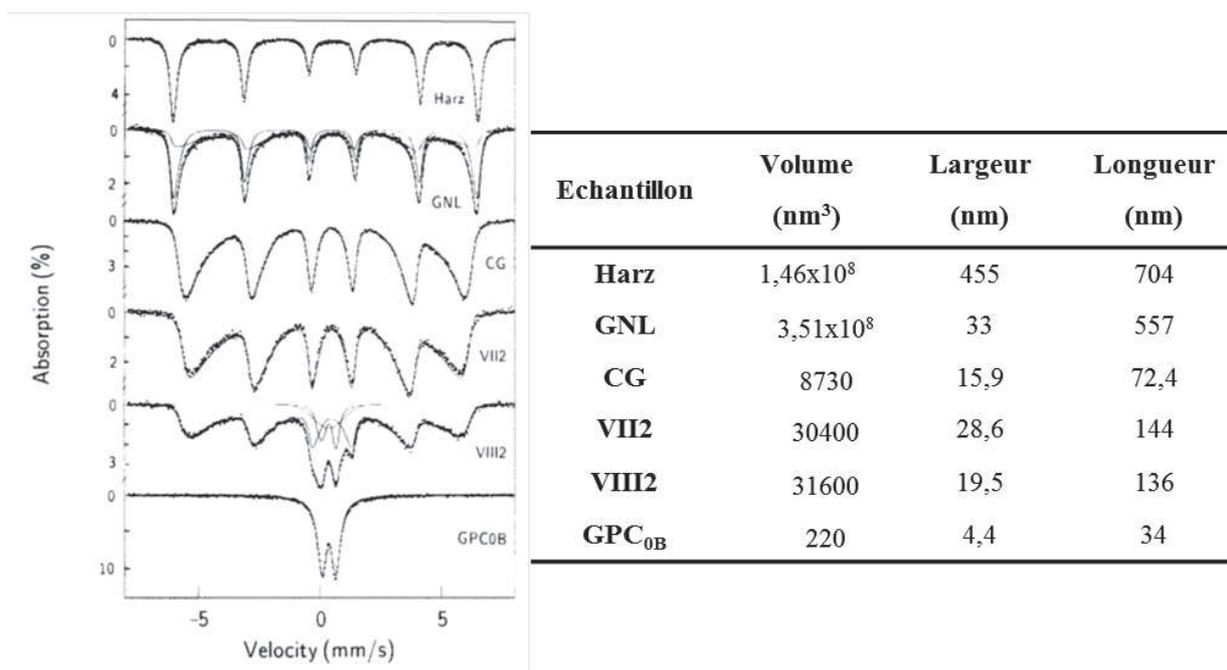


Figure 177 Spectres Mössbauer de particules de goethite de différentes dimensions effectués à température ambiante (gauche), tableau récapitulatif des dimensions des particules (droite) [BOC 1992]

Les spectres des matériaux caractérisés dans cette thèse ont été déconvolués selon une combinaison de profils lorentziens représentant les sextuplets du champ magnétique hyperfin par la méthode des moindres carrés grâce au logiciel PC-Mos II [GRO 1993]. Pour un traitement cohérent des spectres, le déplacement isomérique (0,31 mm/s) et le déplacement quadripolaire (-0,26 mm/s) obtenu à partir du spectre d'une poudre de goethite de référence ont été conservés pour l'ensemble des échantillons. Les déplacements isomériques sont décrits en prenant pour référence le fer métallique alfa.

## Références bibliographiques :

- [BOC 1992] Bocquet, S., R. J. Pollard, and J. D. Cashion, 'Dynamic Magnetic Phenomena in Fine-particle Goethite', *Physical Review B: Condensed Matter and Materials Physics*, 46 (1992), 11657-11664.
- [COR 1996] Cornell, R. M., and U. Schwertmann, *The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrence and Uses*, 1st Editio (Weinheim: VCH, 1996).
- [DOR 1999] Dormann, J. L., D. Fiorani, R. Cheerkaoui, E. Tronc, F Lucari, F. D'Orazio, and others, 'From Pure Superparamagnetism to Glass Collective State in  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Nanoparticle Assemblies', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 203 (1999), 23-27.
- [FOR 1968] Forsyth, J. B., J. G. Hedley, and C. E. Johnson, 'The Magnetic Structure and Hyperfine Field of Goethite ( $\alpha$ -FeOOH)', *Journal of Physics C*, 1 (1968), 179-188.

- [GRO 1993]** Grosse, G., 'PC-Mos II' (Munich (Germany): Technische Universität München, 1993).
- [JAN 1972]** Janot, C., *L'effet Mössbauer Et Ses Applications à La Physique Du Solide Et à La Métallurgie Physique* (Paris: Masson, 1972).
- [MOR 1983]** Morup, S., M. B. Madsen, and J. Franck, 'A New Interpretation of Mössbauer Spectra of Microcrystalline Goethite', *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 40 (1983), 163-174.
- [WOU 1966]** Van der Woude, F., and A. J. Dekker, 'Mössbauer Effect in  $\alpha$ -FeOOH', *Physica Status Solidi*, 13 (1966), 181-193.

## Annexe C : Cryo-MET

La préparation des échantillons pour la cryo-MET consiste à former un film mince à partir d'une suspension d'échantillon et d'abaisser rapidement la température de celui-ci en dessous de  $-143^{\circ}\text{C}$ . L'absence de croissance de cristaux de glace à cette température nous permet de conserver une glace amorphe. L'obtention de glace amorphe est essentielle pour éviter la pollution de l'échantillon par des cristaux de glace et des contraintes pouvant détériorer l'échantillon. Pour refroidir l'échantillon, nous avons utilisé de l'éthane liquide dont la chaleur spécifique ( $2,27 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ) est supérieure à celles de l'azote liquide ( $2,06 \text{ J.K}^{-1}.\text{g}^{-1}$ ). Le procédé que nous avons utilisé consiste à déposer une goutte d'échantillon sur une grille MET dont le film carbone présente des trous de diamètre calibré (Figure 178). L'excès d'échantillon est ensuite éliminé de la grille avec du papier absorbant en appliquant une pression de 3 secondes. A l'aide d'un système de guillotine, la grille sur laquelle est supporté le film mince d'échantillon est plongée dans l'éthane liquide. L'éthane est lui-même maintenu à température grâce à un bain d'azote liquide. Une fois refroidie, la grille est conservée dans l'azote liquide.

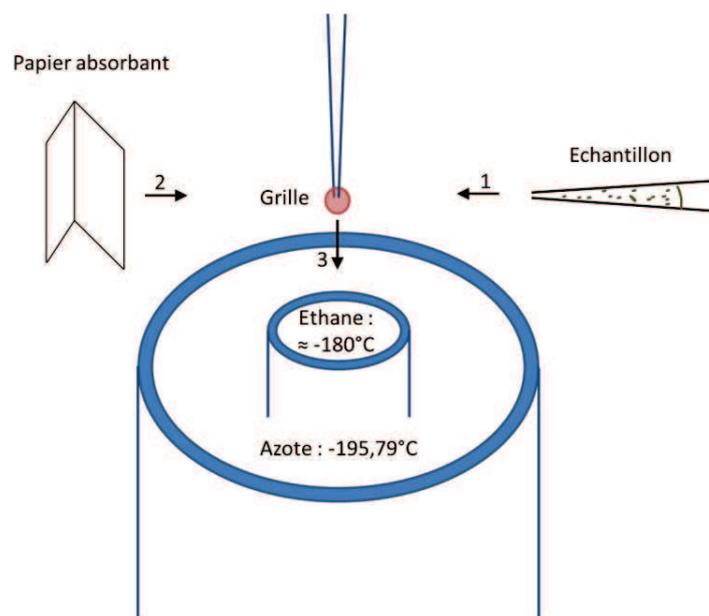


Figure 178 : Schéma du dispositif de cryogénéisation des échantillons

Une fois l'échantillon préparé, la difficulté consiste à le maintenir en-dessous de  $-138^{\circ}\text{C}$  lors du transfert dans le microscope (Figure 179). Au-dessus de  $-138^{\circ}\text{C}$ , l'eau amorphe se transforme en eau cubique et même hexagonale si la température dépasse  $-60^{\circ}\text{C}$ .

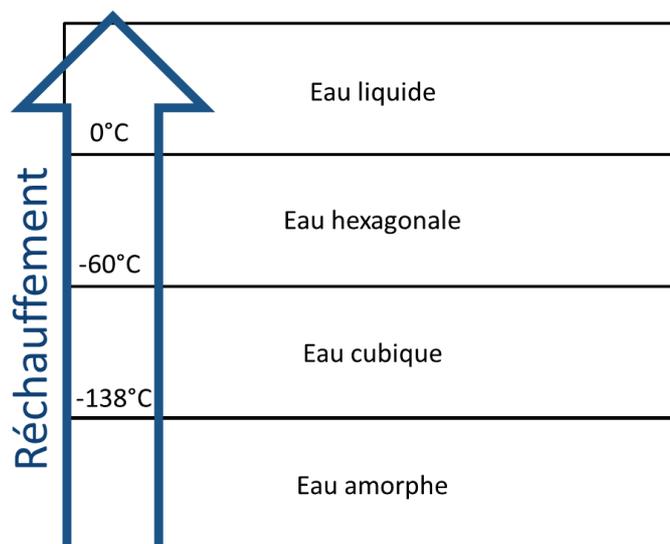


Figure 179 : Modification de l'état cristallographique de l'eau en fonction de la température lors du réchauffement de l'échantillon

## Annexe D : Intrusion de mercure

La porosimétrie par intrusion consiste à utiliser la propriété d'un liquide non mouillant (angle de contact supérieur à 90° avec la surface solide) a ne pas pénétrer dans un pore spontanément. L'application d'une pression sur le liquide lui permet de s'introduire dans des pores dont le diamètre est de plus en plus petit. L'équation de Washburn exprime le rayon du pore pénétré en fonction de la pression appliquée [WAS 1921] :

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

Où,  $\gamma$  : tension superficielle du liquide ( $484.10^{-3}$  N/m pour le mercure),  $\theta$  : angle de contact entre la surface solide et le liquide non mouillant (141° dans le cas d'une goutte de mercure sur une particule d'oxyde)

Dans l'équation de Washburn, on considère des pores de section sphérique. Dans le cas de pores anisotropes, le rayon mesuré par intrusion de mercure correspond à la moyenne des rayons de courbure dans les directions  $x$  et  $y$ . Dans le cas de pores de morphologie « bouteille d'encre », c'est le diamètre le plus petit (entrée du pore) qui est mesurée par intrusion de mercure.

L'intrusion de mercure permet de caractériser des pores de 3,6 nm à 7,4  $\mu$ m de diamètre.

### Références bibliographiques :

[WAS 1921] Washburn, E. W., 'The Dynamics of Capillary Flow', *Physical Review*, 17 (1921), 273-283.

## Annexe E : Interprétation des isothermes

### 1 La théorie BET : l'adsorption multicouche [BRU 1938]

La physisorption de molécules de diazote en phase vapeur sur des matériaux oxydes est décrite par la théorie de Brunauer, Emmett et Teller (BET). Inspirée de la théorie de Langmuir [LAN 1916], elle traduit le phénomène d'adsorption en multicouches. Les principales hypothèses de cette théorie sont :

- La surface est supposée plane et uniforme, on ne tient pas compte des inhomogénéités ;
- un nombre infini de couches peut se former à la surface ;
- toutes les couches sont identiques entre elles sauf la première ;
- au sein des couches, il y a équilibres thermodynamique entre les molécules ;
- à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption est limitée à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat à la température de l'adsorption. On peut donc considérer deux chaleurs d'adsorption, celle de la première couche adsorbée ( $E_1$ ) et l'enthalpie de liquéfaction ( $E_L$ ) ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- on suppose qu'une adsorption multicouche a lieu même à très basse pression.

Ces considérations conduisent à la formulation d'une équation dérivée de celle de Langmuir :

$$\frac{P/P_0}{V(1-P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} \left(1 + \frac{P}{P_0} (C-1)\right)$$

Où,  $P$  : pression d'équilibre de la vapeur,  $P_0$  : Pression de vapeur saturante de l'azote à 77 K,  $V$  : volume cumulé d'azote par gramme de solide,  $V_m$  : volume de la monocouche d'azote,  $C$  : paramètre constant pour un adsorbant donné, défini par  $C = \exp((E_1 - E_L)/RT)$

$C$  et  $V_m$  sont les paramètres de l'équation BET qui permettent d'avoir accès à la valeur de la surface spécifique du solide donné par l'équation ci-dessous. Ces paramètres sont déterminés à partir des données expérimentales fournies par l'isotherme d'adsorption - désorption du diazote que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{V}$$

Où,  $v$  : volume molaire de l'azote ( $22414 \text{ cm}^3/\text{g}$ ),  $N_A$  : nombre d'Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ ),  $A_m$  : surface recouverte par une molécule de diazote (les interactions adsorbat-adsorbant conditionnent la surface recouverte par une molécule de diazote. Cette surface a été évaluée à  $13,5 \text{ \AA}$  pour les surfaces d'oxydes et à  $16,2 \text{ \AA}$  pour des surfaces apolaires chimiquement modifiées).

L'équation BET ne prend en compte ni les hétérogénéités de surface qui affectent principalement l'isotherme aux basses pressions, ni les interactions latérales entre les molécules adsorbées qui deviennent de plus en plus importantes à haute pression. Ainsi, l'équation BET décrit correctement le phénomène d'adsorption pour un domaine de  $P/P_0$  compris entre 0,5 et 0,35.

## 2 Les différents types d'isothermes

Les mesures expérimentales effectuées sont des mesures volumétriques qui décrivent les variations du volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative  $P/P_0$ . Les courbes correspondantes sont appelées isothermes. Les différentes morphologies des isothermes ont été décrites par Brunauer et coll. en 1940 [BRU 1940], ces travaux ont été à l'origine de la classification réalisée par l'IUPAC.

L'isotherme de **type I**, aussi appelée isotherme de Langmuir, est caractéristique des solides microporeux. Elle se présente sous la forme d'une isotherme réversible constituée d'un saut d'adsorption élevé dans la région des basses pressions correspondant au remplissage monocouche des micropores et suivi d'un plateau sur un grand domaine de pression.

L'isotherme de **type II** est obtenue pour des solides non poreux ou macroporeux. Cette isotherme est généralement réversible et sans palier. Elle illustre une adsorption monocouche des molécules d'adsorbats à basses pressions jusqu'au point d'inflexion B puis une adsorption multicouche aux plus hautes pressions relatives.

L'isotherme de **type III** correspond également à des solides non poreux ou macroporeux mais ayant peu d'affinité avec l'adsorbat. Les interactions entre molécules d'adsorbats sont alors prédominantes.

L'isotherme de **type IV** est caractéristique des solides mésoporeux. Aux basses pressions, l'allure de l'isotherme est identique au type II jusqu'à la formation de la monocouche. Aux plus fortes pressions, la quantité de diazote adsorbé augmente brutalement. Cette augmentation correspond à la condensation capillaire dans les mésopores. La condensation capillaire est généralement suivie d'un palier de saturation aux hautes pressions correspondant à la fin du remplissage des mésopores. Lors de la désorption, une hystérèse est généralement formée aux hautes pressions sous l'action de forces capillaires.

L'isotherme de **type V** correspond à un solide mésoporeux dont la surface a peu d'interaction avec l'adsorbat.

L'isotherme de **type VI** présente plusieurs marches d'adsorption de diazote, dues à un processus d'adsorption par couches successives sur une surface uniforme non poreuse.

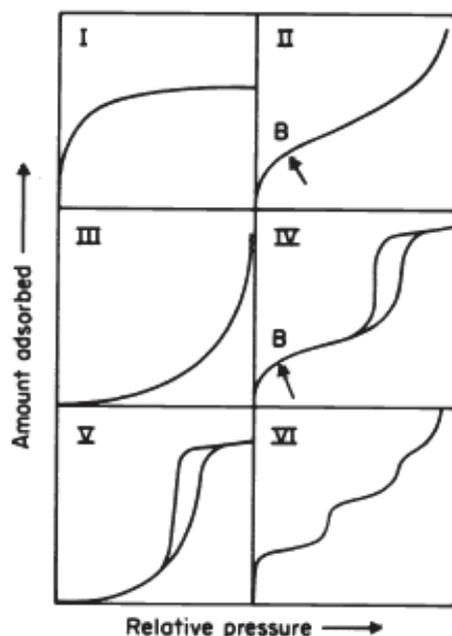


Figure 180 : Schéma des différents types d'isothermes d'adsorption - désorption de diazote - classification IUPAC

### 3 Les boucles d'hystérésis

La condensation capillaire s'accompagne souvent d'un phénomène d'hystérésis. A l'adsorption, elle résulte de la formation d'une phase liquide dans les pores, celle-ci se produisant à partir des multicouches de gaz déjà formées sur les parois qui servent ainsi de germes de nucléation. La pression à laquelle cette condensation se produit dépend de la taille du pore mais également de l'épaisseur de la multicouche métastable qui retarde l'adsorption. Selon la loi de Kelvin, si un ménisque liquide formé dans un capillaire est en équilibre avec sa vapeur, le rayon  $r_m$  du ménisque est lié à la pression relative  $P/P_0$  selon la relation ci-dessous. Cette équation stipule que la pression de vapeur à l'équilibre,  $P$ , au-dessus du ménisque concave constituant une interface liquide - gaz doit être plus faible que la pression de vapeur saturante à la même température.

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(-\frac{2\gamma V_L}{RT} \times \frac{1}{r_m}\right)$$

Où,  $\gamma$  : tension superficielle du liquide,  $V_L$  : volume molaire du liquide,  $r_m$  : rayon de courbure moyen du ménisque

A la désorption, l'évaporation ne nécessite pas la présence de germes. La phase liquide est partout et son évaporation peut avoir lieu spontanément dès que la pression du ménisque est suffisamment basse. Les deux phénomènes dépendent donc de paramètres différents et ne se produisent donc pas à la même pression relative d'où l'apparition d'un cycle d'hystérésis. Si la taille des pores est telle que la pression relative correspondant à la pression capillaire se produit à  $P/P_0$  inférieure à 0,42 l'isotherme ne présente pas d'hystérèse. En effet, en dessous de ces pressions les ménisques d'azote ne sont plus stables.

A côté des effets thermodynamiques expliqués ci-dessus peuvent venir s'ajouter des effets du réseau. Selon la façon dont les pores sont interconnectés ou suivant leur forme, des effets de piégeage du gaz peuvent avoir lieu et retardent la désorption. C'est le cas par exemple lorsque des pores d'un certain diamètre sont connectés entre eux par des pores de diamètres plus petits. La désorption du gaz dans les gros pores ne peut se faire qu'à travers les plus petits pores et se trouve donc retardée. Ces effets du réseau sont souvent prépondérants. Sur les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de solides mésoporeux présentant un cycle d'hystérésis, plusieurs types ont pu être observés et classés en autres grandes catégories.

Les hystérèses de **type H1** présentent des branches d'adsorption et de désorption verticales et presque parallèles, avec une boucle étroite. Cette hystérèse correspond à des solides possédant une distribution très étroite de mésopores uniformes et cylindriques. Elle est caractéristique de solides constitués de particules consolidées contenant un réseau de pores uniformes

Les hystérèses de **type H2** sont composées d'une boucle triangulaire avec une branche d'adsorption qui monte régulièrement dans un grand domaine de pression et une branche de désorption initialement en plateau avec une descente assez abrupte. La lenteur de la désorption à son début est attribuée à des pores non uniformes, en forme de bouteilles ou à des pores interconnectés qui s'évaporent plus difficilement. Cette hystérèse, très répandue, est caractéristique de solides constitués de particules sphéroïdales présentant de la porosité inter-grains. Ce type de courbe peut également être observé lorsque la taille des pores est telle que la pression relative à laquelle se produit la condensation capillaire est à la limite du domaine de l'existence de l'hystérèse. Dans le cas où le gaz utilisé est le diazote, la théorie montre que cette valeur limite est  $P/P_0 = 0,4$ .

Les hystérèses de **type H3** se caractérisent par l'absence de palier en fin d'adsorption ( $P/P_0 \approx 1$ ) et une forme de boucle allongée. Le type H3, non caractéristique d'une mésoporosité définie, est obtenu dans le cas d'une porosité non rigide, avec effet de gonflement lors de la condensation capillaire, généralement appelée « respiration capillaire ». Ce type d'hystérèse est obtenu pour des particules en forme de plaquettes, de feuillets ou des agrégats générant des pores en fentes.

Les hystérèses de **type H4** sont très similaires aux précédentes mais les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment horizontales. Elles sont attribuées à des solides microporeux possédant des pores en fente uniformes et/ou des feuillets liés entre eux de manière plus ou moins rigide. On peut également retrouver ce type d'hystérèse dans le cas de matériaux mésoporeux présentant une porosité texturale.

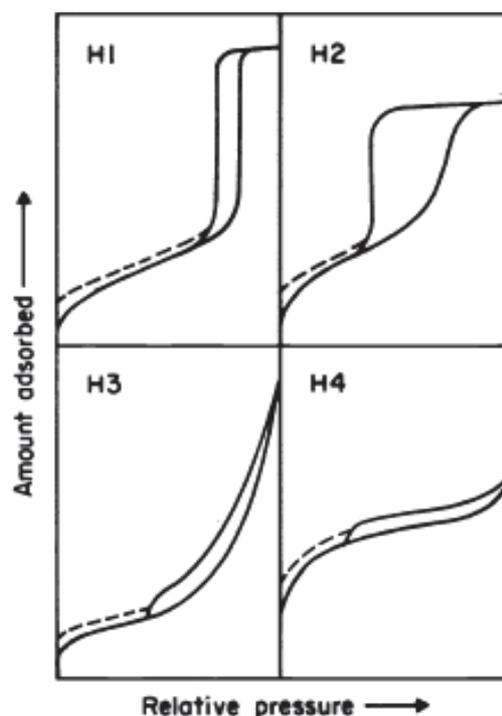


Figure 181 : Schéma des différentes morphologies d'hystérèse [SIN 1985]

## 4 Le modèle BJH : détermination du diamètre poreux

La méthode développée par Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [BAR 1951] repose sur l'équation de Kelvin qui relie la valeur de la pression relative de la condensation capillaire au rayon du pore. Le vrai

rayon de pore  $r_p$  est en fait la somme du rayon  $r_m$  déterminé par l'équation de Kelvin et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée  $t$  sur les parois du pore à la même pression.

$$r_p = r_m + t$$

La difficulté consiste à choisir une expression analytique qui décrit le mieux la variation de  $t$  avec la pression relative et il faut que  $t$  soit indépendant du diamètre du pore. L'expression analytique utilisée pour décrire les variations de  $t$  avec la pression relative est l'équation Harkins-Jura. Il faut également spécifier quelle branche de l'isotherme est considérée (adsorption ou désorption). Dans le cas des poudres présentant une hystérèse de type H1, nous avons utilisé la branche de désorption qui nous permet de nous affranchir de la formation d'une multicouche métastable lors de l'adsorption. Pour les poudres présentant une hystérèse de type H2, nous avons utilisé la branche d'adsorption pour caractériser la distribution de porosité, et la branche de désorption pour avoir une idée de la distribution de taille des entrées et de l'interconnexion des pores (EIP).

## Références bibliographiques :

- [BAR 1951] Barrett, E. P., L. G. Joyner, and P. P. Halenda, 'The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms', *Journal of the American Chemical Society*, 73 (1951), 373-380.
- [BRU 1940] Brunauer, S., L. S. Deming, W. E. Deming, and E. Teller, 'A Theory of the Van Der Waals Adsorption of Gases', *Journal of the American Chemical Society*, 62 (1940), 1723-1732.
- [BRU 1938] Brunauer, S., P. H. Emmett, and E. Teller, 'Adsorption of Gases in Multimolecular Layers', *Journal of the American Chemical Society*, 60 (1938), 309-319.
- [LAN 1916] Langmuir, I., 'Constitution and Fundamental Properties of Solids and Liquids. I. Solids', *Journal of the American Chemical Society*, 38 (1916), 2221.
- [SIN 1985] Sing, K. S. W., D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, and others, 'Reporting Physisorption Data for Gas/solid Systems with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity', *Pure and Applied Chemistry*, 57 (1985), 603.

## Annexe F : Modélisation MUSIC<sup>2</sup>

J.-P. Jolivet [JOL 1994] décrit le modèle MUSIC [HIE 1996] [HIE 1989] comme un outil permettant d'estimer les constantes d'acidité des particules en suspension selon les faces cristallographiques émergentes. Les groupements de surface possèdent de manière générale une charge résiduelle, autrement appelée charge formelle, qui est due au fait que la charge négative des atomes d'oxygènes de surface n'est pas correctement compensée par les cations, contrairement aux atomes de cœur du matériau. Cette charge formelle détermine en partie l'acidité des groupements de surface et donc la densité de charge de surface des différentes faces d'une particule.

La variation d'enthalpie libre des réactions de protonation ( $\Delta G^\circ$ ) est décomposée en une contribution électrostatique ( $\Delta G_{el}^\circ$ ) et une contribution chimique ( $\Delta G_{ch}^\circ$ ) selon la relation :

$$\Delta G^\circ = \Delta G_{ch}^\circ + \Delta G_{el}^\circ$$

Le calcul mis en œuvre lors de l'utilisation du modèle MUSIC<sup>1</sup> consiste à évaluer le terme électrostatique de la formule ci-dessus et à expliciter les paramètres mis en jeu dans la constante de protonation. L'utilisation du concept de valence formelle [PAU 1929] permet de simplifier le calcul en éliminant l'influence des autres ligands de la sphère de coordination du cation appartenant au groupe de surface. La composante électrostatique de l'enthalpie libre peut être écrite selon la formule suivante :

$$\Delta G_{el}^\circ = \frac{Z_H Z_{O(H)} N e^2}{4\pi\epsilon_1 r} + \frac{n Z_H \nu N e^2}{4\pi\epsilon_2 L}$$

Où,  $L$  : distance M-H,  $Z$  : la charge de H, O ou OH,  $\epsilon_1$  et  $\epsilon_2$  : les constantes diélectriques microscopiques effectives,  $\nu$  : valence des liaisons métal-oxygène,  $r$  : distance oxygène proton,  $N$  : nombre de coordination,  $e$  : charge élémentaire de l'électron,  $n$  : nombre de cations métalliques liés à l'atome d'oxygène.

Comme on peut écrire,

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K$$

Il en découle,

$$\log K = A - \frac{B\nu}{L}$$

$$\text{Avec } A = \frac{Z_H Z_{O(H)} He^2}{2,3RT 4\pi\epsilon_1 r} - \frac{\Delta G_{ch}^0}{2,3RT} \text{ et } B = \frac{Z_H Ne^2}{2,3RT 4\pi\epsilon_2}$$

L'analogie faite avec la chimie des solutions consiste à supposer que seule la composante chimique diffère. Ainsi,

$$\log K_{1,x}^m = A' - \frac{Bv}{L}$$

Où,  $L$  : distance M-H,  $v$  : valence des liaisons métal-oxygène,  $x = 1$  ou  $2$  : désigne respectivement la première et la deuxième réaction de déprotonation.

Les constantes A et B ont été calculées à partir du monomère  $Al(OH)_3$  en solution et de la gibbsite qui possède le même type de groupements en surface. Pour obtenir la valeur de A, il suffit d'effectuer une translation par rapport à la droite :  $\log K_{1,x}^m = f(v/L)$ . Les valeurs obtenues sont  $A = 34,06$  et  $20,16$  pour  $K_{n,1}$  et  $K_{n,2}$  et  $B = 52,7$ . Le calcul de ces constantes de protonation permet, en connaissant les formes et les plans cristallographiques en surface, d'estimer les charges de surface et ainsi les PCN (ou PIE).

MUSIC<sup>2</sup> est une version améliorée du modèle précédemment décrit. Les évolutions de cette version concernent deux principaux points. Tout d'abord, la valence effective de liaison qui permet de tenir compte des détails structuraux de surface. C'est-à-dire que la longueur métal-oxygène est prise en compte pour définir la compensation des charges localement. La relation choisie pour exprimer ceci est :

$$S_{Me} = \exp\left(\frac{r_0 - r}{B}\right)$$

Où,  $r$  : longueur de la liaison dont on évalue la valence,  $r_0$  et  $B$  : longueur de la liaison issue des données structurales de nombreux oxydes et constante d'ajustement (paramètres empiriques)

Le deuxième point amélioré du modèle est la prise en compte de la solvation des groupes de surface par le biais de liaisons hydrogène. En effet, il est indiqué que les groupements de surface ne vont pas seulement développer des charges de surface par les équilibres de protonation mais également par les liaisons hydrogènes qui se forment entre les molécules d'eau du milieu et les groupements de surface. Les valences des liaisons hydrogène sont estimées à 0,2 alors que la liaison oxygène proton est à 0,8. Ainsi, la relation donnant la somme des valences de liaison autour d'un oxygène de surface est définie par :

$$\sum S_i = \sum S_{Me} + mS_H + n(1 - S_H)$$

Où,  $S_{Me}$  : valence de la liaison métal oxygène,  $S_H$ , valence de la liaison oxygène-proton,  $m$  : nombre de liaisons oxygène-proton,  $n$  : nombre de liaisons hydrogène

La constante de protonation  $K$  est reliée à la charge non-compensée par la relation :

$$\log K = -A\left(\sum S_i + V\right)$$

Où,  $A$  : constante d'ajustement obtenue par analogie avec les monomères oxo et hydroxo en solution et vaut +19,8,  $V$  vaut -2 pour l'atome d'oxygène

La longueur des liaisons métal – oxygène et la densité des sites de surface présents sur les différentes faces cristallographiques émergentes des particules sont estimées en prenant comme hypothèse que la structure des atomes de surface est identique à celles des atomes de cœur. De plus, on considère que tous les atomes métalliques en surface sont hydroxylés au contact de l'eau.

C. Froidefond [FRO 2001] a utilisé cette méthode et le modèle MUSIC<sup>2</sup> pour estimer les densités de charges de surface des faces [100], [001] et [101] de la boehmite. Ses résultats ont permis à D. Chiche [CHI 2007], après apparition d'incohérences avec les mesures de potentiel zêta, d'observer que certains paramètres faussent le jugement du modèle. D'après l'auteur, c'est l'importance des phénomènes de répulsion électrostatique entre les sites de surface et de solvatation qui influent sur la valeur du point de charge nulle fourni par MUSIC<sup>2</sup>. Pour notre part, nous avons utilisé le modèle pour imputer à chaque face sa charge et, par conséquent, sa part dans la charge de surface effective des particules.

## Références bibliographiques :

[CHI 2007] Chiche, D., 'Synthèse De La Boehmite AlOOH En Milieu Aqueux En Présence De Complexant Organique Polyfonctionnels : Contrôle De La Taille Et De La Morphologie Des Nanoparticules', 2007 (Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris), 2007).

[FRO 2001] Froidefond, C., 'Contrôle Morphologique Et Dimensionnel De Particules D'oxyhydroxyde D'aluminium' (Thèse, Université Pierre et Marie Curie (Paris), 2001).

[HIE 1996] Hiemstra, T, P Venema, and W. H. Van Riemsdijk, 'Intrinsic Proton Affinity of Reactive Surface Groups of Metal (Hydr)oxides: The Bond Valence Principle', *Journal of Colloid and Interface Science*, 184 (1996), 680-692.

[HIE 1989] Hiemstra, T., W. H. Van Riemsdijk, and G. H. Bolt, 'Multisite Proton Adsorption Modeling at the Solid/solution Interface of (hydr)oxides: a New Approach. I. Model Description and Evaluation of Intrinsic Reaction Constants', *Journal of Colloid and Interface Science*, 133 (1989), 91-104.

---

**[JOL 1994]** Jolivet, J.-P., *De La Solution à L'oxyde*, 1st edn (Paris: InterEditions / CNRS Editions, 1994).

**[PAU 1929]** Pauling, L., 'The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals', *Journal of the American Chemical Society*, 51 (1929), 1010-1026.





## Résumé

Depuis de nombreuses années, les conditions d'agrégations de colloïdes chargés en suspension sont étudiées dans le but de contrôler la structure des agrégats [KIM 2003] ou encore la porosité [SNO 2005] des matériaux séchés. Durant cette thèse, nous nous sommes focalisés sur la compréhension des mécanismes de formation et de croissance d'hétéroagrégats composés de nanoparticules d'oxydes de différentes natures. Après validation de la preuve de concept d'hétéroagrégation à partir de sphères de silice amorphe sur des bâtonnets de goethite, notre étude s'est portée sur des systèmes entièrement cristallins afin de montrer le rôle des faces cristallographiques émergentes des particules utilisées dans le mécanisme d'hétéroagrégation. Dans un deuxième temps, nous nous sommes intéressés aux propriétés générées par l'hétéroagrégation des particules d'oxydes.

Quatre familles de particules modèles, des particules isotropes de brookite ( $\text{TiO}_2$ ) et de silice ( $\text{SiO}_2$ ), et des particules anisotropes de goethite ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) et de boehmite ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ), ont été synthétisées et caractérisées en termes de taille, de morphologie et de charge de surface. Pour générer l'hétéroagrégation, nous avons développé et adapté à chaque système une méthodologie de mise en contact des particules et de suivi *in situ* par Diffusion Quasi Elastique de la Lumière (DQEL) et granulométrie laser.

Nous avons identifié des conditions de pH qui favorisent l'hétéroagrégation au détriment de l'homoagrégation des particules. Dans ce cas, le mécanisme d'agrégation et de croissance des agrégats se fait par pontage des deux types de particules. L'ajustement des proportions relatives de chacune permet de contrôler la taille et la structure des hétéroagrégats. La réversibilité du procédé est limitée notamment par le temps de vieillissement des agrégats en solution du fait d'une évolution de la nature des interactions à l'interface des deux oxydes mais aussi par une taille critique de l'agrégat. Les hétéroagrégats présentent une porosité spécifique très différente des poudres homoparticulaires dont le diamètre des pores peut être contrôlé par la taille et le nombre des particules recouvrantes. Enfin, pour les systèmes mixtes silice-alumine hétéroagrégés, nous avons mis en évidence la possibilité de générer des sites acides aux interfaces en relation avec l'activité catalytique des hétéroagrégats au test d'isomérisation du m-xylène.

Kim, A.Y. et al., 2003. Linear chains and chain-like fractals from electrostatic heteroaggregation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(1), pp.149-159.

Snoswell, D.R.E. et al., 2005. Controlling Porosity within Colloidal Heteroaggregates. *Langmuir*, 21(24), pp.11439-11445.

## Abstract

Since lots of years, aggregation conditions of charged colloids in suspension have been studied in order to control the structure of aggregates [KIM 2003] or the porosity [SNO 2005] of dried materials. We have focused this work on the understanding of the formation and the growth mechanism of heteroaggregates composed of different nature oxide nanoparticles. After validating the proof of heteroaggregation concept with amorphous silica spheres and goethite nanorods, our study has concerned crystalline system in order to show the exposed crystallographic facets of the used particles role in the heteroaggregation mechanism. In a second time, we interested us to the properties generated by the heteroaggregation of oxide nanoparticles.

Four families of model particles, isotropic particles of brookite ( $\text{TiO}_2$ ) and silica ( $\text{SiO}_2$ ), and anisotropic particles of goethite ( $\alpha\text{-FeO(OH)}$ ) and boehmite ( $\gamma\text{-AlO(OH)}$ ), have been synthesized and characterized to know their size, morphology and surface charge. To generate some heteroaggregation, we have developed and adapted to each system a mixing and *in situ* following methodology by using a Dynamic Light Scattering (DLS) and laser-diffraction.

We have identified pH conditions which favored particles heteroaggregation instead of homoaggregation. In this case, the heteroaggregates growth mechanism followed bridging process of the two kinds of particles. Their relative proportions adjustment allows controlling the size and the structure of the heteroaggregates. The reversibility of the heteroaggregation process is limited notably by the aging time of the aggregate in suspension due to the evolution of the interaction nature of the two oxides interface and also due to a critical aggregate size. The heteroaggregates present a specific porosity significantly different from the one kind of particles powders which pores diameters could be controlled by the size and the number of coating particles. Finally, for the mixed systems of heteroaggregated silica - alumina, we have highlighted the possibility to generate some acidic sites to the interface and we have related it to the heteroaggregates catalytic activity according to the m-xylene isomerization.

Kim, A.Y. et al., 2003. Linear chains and chain-like fractals from electrostatic heteroaggregation. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(1), pp.149-159.

Snoswell, D.R.E. et al., 2005. Controlling Porosity within Colloidal Heteroaggregates. *Langmuir*, 21(24), pp.11439-11445.