

50376
1993
201

n° d'ordre: 1137

50376
1993
201

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

pour obtenir le titre de

DOCTEUR EUROPEEN MENTION SPECTROCHIMIE

par

Eric PONTHEU

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DE POUDRES D'ALUMINE ET
DE NITRURE D'ALUMINIUM A GRAINS FINS**

(Synthesis and characterization of fine grained alumina and
aluminium nitride powders)

Soutenance prévue le 22 Juin 1993 devant la commission d'Examen

Membres du Jury :



Jean-Pierre BONNELLE	Président du Jury/Rapporteur
Francis CAMBIER	Rapporteur
John D. WRIGHT	Rapporteur
Paul GRANGE	Examineur
Gérard PAJONK	Examineur
George W. SCHERER	Examineur
Jean GRIMBLOT	Examineur
Lucien LECLERCQ	Examineur

A Tatie, Doudoune et Neïnesse

Je tiens à exprimer ma plus profonde gratitude au Professeur Jean-Pierre Bonnelle pour m'avoir accueilli dans son laboratoire et pour avoir mis à ma disposition tous les moyens nécessaires au bon déroulement de ma thèse, ainsi qu'au démarrage de l'entité "synthèse de poudres" au sein du Laboratoire de Catalyse Hétérogène de Lille.

Mes remerciements les plus chaleureux vont aux Professeurs Lucien Leclercq et Jean Grimblot pour l'immense disponibilité dont ils ont fait preuve au cours de ces années passées en commun. Merci mille fois pour leur appui au plan scientifique.

La motivation et l'entrain du Professeur Edmond Payen furent pour moi d'un apport considérable. Je le remercie pour avoir "mordu" aux sujets multiples que je soumettais à sa sagacité et pour m'avoir aidé à résoudre des problèmes à priori inextricables!

Mon parcours de chercheur qui aboutit aujourd'hui à la présentation d'un travail de thèse n'aurait pu trouver un tel dénouement sans la formation dont j'ai bénéficié au Laboratoire de Catalyse des Professeurs Bernard Delmon et Paul Grange de l'université catholique de Louvain. Je veux également les remercier ici pour le soutien incessant qu'ils ont continué d'exercer de façon délocalisée ces dernières années.

Je suis particulièrement fier de pouvoir compter parmi les membres de mon jury des personnalités scientifiques de renommée internationale, comme le Dr.F.Cambier du Centre de Recherche de l'Industrie Belge de la Céramique (Mons, Belgique), le Professeur P.Grange de l'université catholique de Louvain (Louvain-la-Neuve, Belgique), le Professeur G.M.Pajonk de l'université Claude-Bernard (Lyon, France), le Dr.G.W.Scherer de *Du Pont* (Wilmington, Etats-Unis), le Professeur J.D.Wright de l'université du Kent (Canterbury, Angleterre), et les Professeurs J.P.Bonnelle, L.Leclercq et J.Grimblot de l'université des sciences et des technologies de Lille. Je les remercie pour avoir répondu à mon invitation.

Ma reconnaissance va aussi à la Commission européenne qui m'a permis d'accomplir mon doctorat dans un laboratoire étranger. Je garderai un excellent souvenir des contacts multiples que j'ai eu avec Messieurs H.Nosbusch et P.Robinson qui ont été mes interlocuteurs à la Commission pendant ces trois années.

J'ai été très heureux de travailler avec Antonio Da Costa lors de ma dernière année au laboratoire. Notre collaboration commune restera pour moi un agréable moment de ma vie de chercheur.

Derrière cette thèse, il y a enfin un nombre incalculable de personnes dont les interventions respectives n'ont rien de mineur. Je veux tout d'abord parler de ceux qui ont "dopé" mon rythme de travail en m'aidant à réaliser des travaux de caractérisation physico-chimique : Laurence Burylo, Jean-Pierre Conflans, Michel Drache, Léon Gengembre, Claudette Guelton, Gérard Moreau et Francis Noville (université de Liège, Belgique) sont de ceux-là.

Je m'en voudrais aussi d'oublier Jean-Claude Marchal, Daniel Claeys, Michel Clément, Emmanuel Nattier et Pierre Van der Heyden sans qui la technique n'aurait tout simplement pas suivi. Grâce à eux, un appareil en panne n'est jamais resté dans cet état plus de 24 heures!

Merci aussi à Noëlla Brémard qui m'a donné un sacré coup de main lors de la réalisation finale du manuscrit.

Viennent enfin tous les compagnons de laboratoire avec lesquels j'ai passé des moments formidables, pleins d'émotion et de joie partagée. Je les quitte avec déplaisir au terme de ces trois années de vie en commun mais j'espère que les liens créés demeureront forts et que nous continuerons à nous croiser à l'avenir.

Au bilan, cela fait donc beaucoup de coups de main ou de soutiens reçus, vous en conviendrez. Mais cela fait aussi autant d'amis...

RESUME

Le nitrure d'aluminium à usage céramique est très difficile à fritter à cause de son caractère covalent. Avec le développement de nouvelles méthodes très performantes de mise en forme et de densification (ex: pressage isostatique à chaud ou Hot Isostatic Pressing), les céramistes ont un moment cru que même des poudres grossières pourraient être densifiées sans trop de problème. Or, pour élaborer une céramique de pointe, il importe avant tout de disposer de poudres extrêmement fines (**poudres submicroniques**) afin d'améliorer considérablement l'activité de frittage.

Mais ce qui limite le progrès au niveau technique n'est pas uniquement lié à la taille des poudres de départ. Afin de minimiser la formation de défauts (fissures, cavités, joints de grains imparfaits) dans le produit final, il faut également que les grains aient **tous** la même taille (**poudres homodisperses**), la même composition et qu'ils ne forment pas d'agrégats ou d'agglomérats. L'état de surface des grains devra aussi être rigoureusement contrôlé sous peine de perturber les réarrangements (diffusion de matière en surface et en volume) intervenant lors de la densification. Une étude récente démontre la nécessité d'utiliser autant que possible des poudres fines et monodisperses comme matériau de départ pour former un substrat dense d'AlN de conductivité thermique élevée.

La Communauté Européenne a décidé dès 1990 de renforcer les compétences communautaires en matière de préparation et de mise en oeuvre de poudres d'AlN. Cette action a visé tantôt à rassembler différents partenaires en vue de l'élaboration de céramiques AlN (projet BRITE-EURAM BREU-0055-C), tantôt à améliorer les connaissances fondamentales liées à l'élaboration de poudres fines (bourse sectorielle 900326).

Ce deuxième volet de l'action communautaire s'est attaché à satisfaire au plus près ces exigences en matière de qualité de la poudre précurseur. Deux voies de recherche ont été explorées. La première a consisté en une optimisation de la carbonituration de l'alumine au travers de : 1) l'étude de la réactivité comparée d'un lot de précurseurs oxydes ou hydroxydes choisis pour leurs propriétés dissemblables, 2) l'étude de l'efficacité de NH_3 comme agent nitrurant. Pour synthétiser des poudres d'AlN de qualité par carbonituration de l'alumine, il faut disposer de poudres d' Al_2O_3 de qualité équivalente, voire de qualité encore meilleure (compte-tenu de la détérioration intervenant lors de la réaction). Des précurseurs oxydes répondant à ce critère ont été préparés par les méthodes sol-gel et sol-émulsion-gel. Quant au second axe de recherche, il s'est tourné du côté de l'innovation puisqu'il a permis la mise au point d'une nouvelle méthode de synthèse d'AlN, à savoir la métathèse en phase solide.

La voie **sol-gel** pratiquée à partir de combinaisons différentes d'alcoxydes d'Al, de solvants organiques, d'agents complexants et de sels d'yttrium a permis la formation de poudres constituées de particules extrêmement fines (quelques dizaines d'angströms). La taille, mais aussi la structure et la texture des poudres obtenues sont conditionnées par le déroulement des principales étapes du procédé sol-gel : la mise en solution de l'alcoxyde (nature du ou des solvants et dilution de l'alcoxyde), le vieillissement et le séchage. La forte agglomération des particules semble être un phénomène rédhibitoire quel que soit le système chimique utilisé.

La **méthode sol-émulsion-gel** s'est révélé tout à fait efficace pour l'obtention de poudres *submicroniques homodisperses non agglomérées*. La taille des poudres formées et leur niveau d'agglomération peuvent être ajustés presque à volonté en changeant les paramètres physiques de la microémulsion (taille des micelles), lesquels dépendent principalement de la concentration en surfactant et de la puissance de l'irradiation ultrasonore. La pureté des poudres formées dépend très fortement de l'étape de lavage pratiquée au terme de la préparation.

La diversité de structure, de texture et de composition chimique résultant des synthèses par voie sol-gel et par microémulsion a été exploitée pour étudier l'influence de la nature du précurseur oxyde dans la réaction de carbonituration dans des conditions standards préalablement définies.

L'identification des paramètres critiques conditionnant la réactivité du précurseur a été rendue problématique du fait de l'interdépendance de ces paramètres au sein de poudres issues de familles de synthèse différentes. Il faut également compter sur le fait que les précurseurs oxydes sont susceptibles d'évoluer de façon différente entre eux lors du traitement thermique à haute température, ce qui rend les résultats de caractérisations exécutées à 400°C inadéquats pour la mise en évidence de corrélations.

La dispersion d'yttrium en surface ou dans la masse du réseau Al-O apparaît comme étant tout à fait profitable à la réactivité du précurseur, pour autant que la teneur en yttrium soit proche de 1% en poids. Cette amélioration de la réactivité est liée au maintien d'une texture développée à une température proche de la température de réaction. Pour assurer ce maintien, il faut que la température de transition alpha du précurseur oxyde soit supérieure à la température de réaction. Il semble cependant qu'un phénomène de stabilisation structurale (inhibition de la cristallisation alpha) intervienne pour certains solides dans les conditions de nitruration.

Les poudres synthétisées par voie sol-gel sont nettement plus réactives que la plupart des alumines commerciales. Dans les conditions standards de carbonituration ($T =$

1210°C), il est possible d'atteindre des degrés de nitruration très élevés, de l'ordre de 80%. De tels degrés de nitruration n'ont jamais été rapportés par la littérature à une température aussi basse. L'origine d'une telle réactivité est double : 1) l'utilisation d'un mélange NH_3/N_2 comme agent nitrurant associé au réducteur carbone, 2) la forte réactivité intrinsèque des solides précurseurs.

Les gels d'alumine se démarquent également des poudres commerciales par une consommation quasi totale du carbone engagé dans la réaction. Or le carbone est ajouté en excès et la conversion de l'oxyde en nitrure n'est pas totale. Il est donc probable que le mécanisme de la réaction fasse intervenir une phase gazeuse issue du carbone. La vaporisation du carbone serait dépendante de la nature du précurseur oxyde via l'étendue de sa surface. Il est vraisemblable que la phase gazeuse en question soit HCN, du fait de la réaction possible entre le carbone d'une part et l'ammoniac ou les produits de la dissociation de l'ammoniac d'autre part.

L'optimisation future des conditions de nitruration pourrait s'inspirer du principe largement développé dans cette étude, à savoir l'utilisation d'une température de nitruration telle que l'alumine traitée n'est pas encore transformée en alumine alpha. Les alumines yttriées constituent des précurseurs de choix pour ce type d'exigence du fait de la double fonction jouée par l'yttrium (stabilisateur de l'alumine et aide à la densification d'AlN). De tels solides sont thermostables jusqu'à 1300°C-1350°C, ce qui laisse une marge de manoeuvre encore importante au niveau de l'accroissement de la température. De plus, dans une telle gamme de température, ces solides présentent des valeurs de surface spécifique (de l'ordre de $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) qui sont compatibles avec une utilisation potentielle des poudres d'AlN formées.

L'amélioration de la conversion de l'oxyde en nitrure pourrait aussi être atteinte en agissant sur les paramètres suivants : 1) l'augmentation du temps de réaction, 2) l'augmentation de la teneur en carbone. L'ajout d'un excès supplémentaire de carbone est plutôt une solution de facilité car cette voie mènerait inévitablement à une détérioration notable du rendement massique de la réaction. Il est en fait nécessaire de trouver un équilibre entre d'une part la teneur en carbone et d'autre part le débit de gaz nitrurant, une augmentation de débit menant irrémédiablement à une consommation "passive" accrue de carbone.

La synthèse de nitrure d'aluminium est un processus complexe et coûteux qu'il est tentant de vouloir simplifier et de rendre plus économique. La mise au point d'une nouvelle voie de synthèse d'AlN par métathèse en phase solide a montré qu'il était possible d'atteindre au moins partiellement ces objectifs. La réaction de métathèse (échange) entre

un halogénure d'Al (AlCl_3 ou AlI_3) d'une part et un azide de sodium (NaN_3) ou un nitrure de lithium (Li_3N) d'autre part permet la synthèse d'une phase AlN bien cristallisée en quelques secondes seulement. Les poudres formées sont contaminées par le produit secondaire de réaction (halogénure alcalin) et par de l'oxygène. Le sel d'halogénure alcalin peut facilement être éliminé par lavage à l'acétone et au méthanol.

Une nette amélioration de la qualité de la poudre d'AlN a été constatée suite à l'utilisation de réactifs plus purs et à l'accroissement du facteur d'échelle. Il est probable que les traces d' H_2O présentes dans la boîte à gants lors de la préparation contaminent en partie le produit fini. L'intensité de cette contamination serait fonction de la quantité d' H_2O présent dans la boîte à gant au début de la réaction (quantité fixe) et de la quantité de réactif engagée (quantité variable suivant le facteur d'échelle). C'est la raison pour laquelle la mise en oeuvre d'une plus grande quantité de matière lors de la préparation donne lieu à des poudres moins riches en oxygène.

Les poudres synthétisées par métathèse présentent des caractéristiques très proches de la plupart des poudres d'AlN commerciales. Seule la teneur résiduelle en oxygène ($\text{O/Al} = 0,14$) demeure trop élevée par rapport aux poudres commerciales ($\text{O/Al} = 0,03$). L'orientation future à donner à la poursuite de ce travail devrait chercher à réduire davantage cette teneur résiduelle. L'accroissement du facteur d'échelle de la réaction constitue sans nul doute un solide espoir de voir cette teneur ramenée à des valeurs plus raisonnables. La maîtrise de la morphologie et de la taille des particules formées devrait représenter un deuxième objectif de recherche.

SUMMARY

AlN is very difficult to densify because of its covalent character. When new advanced processing and densification methods (Hot Isostatic Pressing or HIP for instance) appeared, ceramists initially believed that even coarse powders could be densified without any problem. But, the elaboration of a high-tech ceramic material compulsorily requires ultrafine powders (submicronic powders). Fineness allows indeed to significantly improve the sintering activity.

The technical progress is not solely limited by the size of starting powders. In order to reduce the presence of defects (cracks, cavities,...) in the final product, it is also required that **all** the grains have the same size (homodispersed powders) and the same composition, and that the powder is free of agglomerates. The surface composition needs to be finely controlled in such a way that possible rearrangements (surface and bulk diffusion of matter) are not perturbed. Consequently, it is necessary to synthesize well-designed AlN powder for preparing highly performant ceramic materials.

The European Community decided in 1990 to strengthen the European position in the preparation and processing of AlN powders. This action has put together different complementary partners in order to produce AlN ceramic material (BRITE-EURAM project BREU-0055-C). A second step of this action has been devoted to the improvement of fundamental knowledges in the preparation of ultrafine powders (sectorial grant 900326). This study has been achieved in the frame of this doctoral work.

The present work has explored two different research themes. The first one has consisted in an optimization of the carbothermal nitridation of alumina through: 1) a comparative study of a series of oxide and hydroxide precursors which have been chosen for their dissimilar properties, 2) an assessment of the efficiency of NH_3 as a nitriding agent. In order to synthesize good quality AlN powders through the carbothermal reaction, one needs to dispose of Al_2O_3 powders of equivalent or even better quality (because of the deterioration occurring during the high-temperature reaction). Adequate oxide precursors were prepared through the sol-gel and sol-emulsion-gel methods. As for the second part of this work, it has been turned towards innovation since it has allowed the development of a new AlN synthetic route.

The sol-gel method from different combinations of Al alkoxides, organic solvents, complexing agents and yttrium salts has permitted the formation of powders constituted of very small particles (few tens of angströms). The size, but also the structure and the texture of resulting powders are conditioned by the progress of main sol-gel steps : the

solubilization of the alkoxide, the ageing and the drying treatment. The strong agglomeration observed seems to be redhibitory whatever the used chemical system.

The sol-emulsion-gel method proved to be particularly efficient for the production of submicronic homodisperse not-agglomerated powders. The size and the agglomeration degree of synthesized powders may be tuned almost at will by changing the physical parameters of the microemulsion (the size of micelles). These parameters depend mainly on the surfactant concentration and the power of the ultrasonic irradiation. The purity of powders is strongly dependent on the efficiency of the washing procedure.

The structural, textural and chemical diversity resulting from the various solution-made alumina powders has been exploited to study the influence of the nature of the oxide precursor on the carbothermal reaction yield in standard conditions.

The identification of critical parameters regulating the reactivity of the precursor has been made difficult owing to the interdependence of those parameters for powders coming from different batch families. One has also to take into account that the oxide precursors may differently evolve during the thermal treatment to high temperature. That makes the results of physico-chemical characterizations obtained at 400°C inadequate for the display of existing correlations.

The surface and bulk yttrium dispersion is quite beneficial for the reactivity of the precursor at least if the yttrium level is close to 1 wt%. This point is due to the presence of a well-developed texture at a temperature close to the reaction temperature. It seems that a structural stabilization phenomenon occurs for some solids in certain conditions. Sol-gel originated powders are obviously more reactive than the commercial alumina samples. In standard reaction conditions ($T = 1210^{\circ}\text{C}$), it is possible to reach nitridation yields as high as 80%. Such nitridation yields have never been reported by literature at such a low temperature. Two phenomena may explain this high nitridation yield : 1) the use of a NH_3/N_2 mixture for nitridation combined with a solid carbon source, 2) the large intrinsic reactivity of porous oxide precursors prepared from sol-gel chemistry.

Alumina gels behave also differently from commercial powders concerning the carbon consumption. Carbon is added in excess initially, the oxide to nitride conversion is uncomplete and yet, the carbon consumption is almost complete for alumina gels. It is likely that the reaction mechanism implies a gaseous phase coming from the carbon source. The vaporization of carbon would be dependent on the nature of the oxide precursor through the extent of its surface. The produced gaseous phase could be HCN, taking into account the possible reaction between carbon on one side and ammonia or the dissociation products of ammonia on the other side.

The future optimization of nitridation conditions could inspire from the principle largely developed in this study, namely the use of a nitridation temperature such as the alpha alumina conversion is not effective. Yttrium-doped alumina samples are ideal precursors because they could play a double function : the thermal stabilization of alumina and the aid of AlN sintering. Such solids are thermostable up to 1300°C-1350°C. There is thus a possibility to increase the temperature from 1210°C to this temperature range. Moreover, yttrium-doped alumina samples exhibit at these temperatures specific surface area values (of the order of $20 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) which are compatible with the potential use of so-obtained AlN powders.

The improvement of the oxide-to-nitride conversion could also be attained by playing on the following parameters : 1) the increase of the reaction time, 2) the increase of the carbon concentration. The addition of a supplementary excess of carbon has rather to be prevented because of its detrimental effect on the global reaction yield. It is necessary to find an equilibrium between the carbon level and the NH_3/N_2 gaseous flow because a flow increase leads to an enhanced "passive" carbon consumption.

The AlN synthesis is a complex and expensive process that it is tempting to simplify and to make more economic. The development of a new synthetic method by solid-state metathesis has shown the possibility to reach at least partially these objectives. The metathetical (exchange) reaction between aluminium halides (AlCl_3 or AlI_3) and alkali-metal nitrides (Li_3N) or azides (NaN_3) allows the preparation of a pure well-crystallized AlN phase within few seconds. So-obtained powders are contaminated by the secondary reaction product (alkali halide) and by oxygen. The alkali halide salt may be easily washed out with acetone and methanol.

The quality of AlN powder is largely improved by using purer reactants and by enhancing the reaction scale. It is likely that H_2O traces present in the glove-box before the preparation partially pollute the final product. The intensity of the contamination would be dependent on the H_2O quantity present in the glove-box at the beginning of the reaction (constant quantity) and on the initial quantity of reactants (quantity variable as a function of the reaction scale). That is the reason why the processing of a larger quantity of matter leads to purer AlN powders.

Powders prepared by metathesis exhibit physico-chemical characteristics which are very close to those of commercial powders. Only the oxygen level remains too large ($\text{O}/\text{Al} = 0,14$) with respect to commercial powders ($\text{O}/\text{Al} = 0,03$). The future program should

try to still reduce this contamination. The enlargement of the reaction scale could greatly favor the realization of this objective. The control of the morphology and the size of AlN particles should also be considered as a valuable challenge.

NOMENCLATURE

Solide	Précurseur Al	Solvant	Autres	Séchage/ Post-traitement
AB1	ASB	SB	-	H
AB2	ASB	SB	-	H
AP1	ASB	1-propanol	-	H
AP2	ASB	1-propanol	-	H
ABTi	ASB	SB + toluène	-	H
ABP	ASB	SB + pentane	-	H
ABH	ASB	SB + heptane	-	H
ABM	ASB	SB + méthanol	-	H
G1SX	ASB	TB	-	X
G1SE	ASB	TB	-	E
G1SL7	ASB	TB	-	L7
G1SAX	ASB	TB	-	A-X
G1SH	ASB	TB	-	H
G2S	ASB	TB	-	X,E,L7,AX,H
G3T	ATB	TB	-	X,E,L7,AX,H
G3TX'	ATB	TB	HNO ₃	X
G4T	ATB	TB	-	X,E,L7,AX,H
GMPD	AIP	MPD	-	X (T= 150°C)
ABETAC1	ASB	SB	ETAC	H
ABETAC2	ASB	SB	ETAC	A-H
EMULi	nitrate d'Al	H ₂ O	NH ₃	X
ABMY1	ASB	SB + méthanol	YACE (1%)	H
ABMY2	ASB	SB + méthanol	YACE (1%)	H
AB-BMY	ASB	1) SB 2) SB + méthanol	1) - 2) YACE (1%)	1) H 2) H
ADS0	ASB	TB	-	L14
ADS1	ASB	TB	YATO (1%)	L14
ADS5	ASB	TB	YATO (5%)	L14
ADS10	ASB	TB	YATO (10%)	L14

ASB : sec-butoxyde d'Al, ATB : tert-butoxyde d'Al, AIP : isopropoxyde d'Al.

SB : sec-butanol, TB : tert-butanol, MPD : 2 méthylpentane 2,4 diol.

ETAC : acétoacétate d'éthyl, YACE : acétate d'yttrium, YATO : acétylacétonate d'yttrium.

H : séchage hypercritique, X : séchage sous vide à température ambiante, E : séchage en étuve, A : vieillissement, L : lyophilisation

SOMMAIRE

Introduction	1
CHAPITRE I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE	4
I.1. Les matériaux en poudres	4
I.1.1.Généralités	4
I.1.2.Applications des poudres fines	6
I.1.3.Voies de synthèse des poudres fines	8
I.2. Les poudres fines d'alumine	16
I.2.1.Généralités	16
I.2.2.Applications des poudres fines d'alumine	16
I.2.3.Voies de synthèse des poudres fines d'alumine	18
I.3. Les poudres fines de nitrure d'aluminium	25
I.3.1.Généralités	25
I.3.2.Applications des poudres fines de nitrure d'aluminium	26
I.3.3.Voies de synthèse des poudres fines de nitrure d'aluminium	30
Bibliographie	38
CHAPITRE II : SYNTHÈSE DE POUDRES FINES D'ALUMINE	53
II.1. Introduction	53
II.2. La méthode sol-gel adaptée au système Al-O	53
II.2.1.Généralités	53
II.2.2.La méthode de séchage	59

II.2.2.1.La lyophilisation	60
II.2.2.2.Le séchage hypercritique	66
II.2.3.Le système alcoxyde d'aluminium/solvant(s) organique(s)/eau	68
II.2.3.1.Généralités	68
II.2.3.2.Synthèse	69
II.2.3.3.Chimie du système ASB/solvant(s) organique(s)/eau	71
II.2.3.4.Caractérisations physico-chimiques	76
II.2.3.5.Conclusions	92
II.2.4.Le système alcoxyde d'aluminium/tert-butanol/eau	95
II.2.4.1.Généralités	95
II.2.4.2.Synthèse	96
II.2.4.3.Chimie du système ASB-ATB/tert-butanol/eau	99
II.2.4.4.Validité de la lyophilisation	100
II.2.4.5.Caractérisations physico-chimiques	103
II.2.4.6.Conclusions	146
II.2.5.Le système alcoxyde d'aluminium/agent complexant/eau	148
II.2.5.1.Généralités	148
II.2.5.2.Synthèse	149
II.2.5.3.Chimie du système alcoxyde d'aluminium/ agent complexant/eau	151
II.2.5.4.Caractérisations physico-chimiques	153
II.2.5.5.Conclusions	165
II.3. La méthode mixte sol-émulsion-gel	165
II.3.1.Généralités	165
II.3.2.Synthèse	170

II.3.3. Caractérisations physico-chimiques	175
II.3.4. Conclusions	202
II.4. Poudres d'alumine dopées à l'yttrium	203
II.4.1. Généralités sur l'emploi d'ajouts dans la synthèse de l'alumine	203
II.4.2. Aspects thermodynamiques du système Al-Y-O	204
II.4.3. Synthèse	205
II.4.4. Chimie des alumines dopées à l'yttrium	208
II.4.5. Caractérisations physico-chimiques	209
II.4.6. Conclusions	232
II.4. Bilan récapitulatif des synthèses réalisées	232
Bibliographie	234
CHAPITRE III : SYNTHÈSE DE POUDRES FINES DE NITRURE D'ALUMINIUM	247
III.1. <i>Introduction</i>	247
III.2. Réaction en phase solide-gaz : la carbonitruration de l'alumine	248
III.2.1. Généralités	248
III.2.2. Aspects thermodynamiques	265
III.2.3. Généralités sur l'emploi d'ajouts dans la densification de poudres céramiques	267
III.2.4. But du travail	269
III.2.5. Synthèse	269
III.2.6. Caractérisations physico-chimiques	273
III.2.7. Echelle de réactivité des poudres d'alumine	301
III.2.8. Conclusions	301

III.3. Réaction en phase solide : la réaction de métathèse en phase solide	302
III.3.1. Généralités	302
III.3.2. Aspects thermodynamiques	307
III.3.3. Synthèse	309
III.3.4. Caractérisations physico-chimiques	310
III.3.5. Attrait économique de la réaction de métathèse	324
III.3.6. Conclusions	324
Bibliographie	326
CONCLUSIONS GENERALES	332
ANNEXES	336
Techniques expérimentales	336
Modèle de la charge partielle	341
La lyophilisation	343
Mélanges cryogéniques	343
Données relatives à la température de fusion/solidification des mélanges sec-butanol/eau et tert-butanol/eau	344
Calcul du transfert de matière de NH ₃ à l'intérieur des micelles d'Al ³⁺	345
Bibliographie	346

INTRODUCTION

Un composé comme le nitrure d'aluminium est très difficile à fritter à cause de son caractère covalent. Avec le développement de nouvelles méthodes très performantes de mise en forme et de densification (ex: pressage isostatique à chaud ou Hot Isostatic Pressing), les céramistes ont un moment cru que même des poudres grossières pourraient être densifiées sans trop de problème. Or, pour élaborer une céramique de pointe, il importe avant tout de disposer de poudres extrêmement fines (**poudres submicroniques**). La finesse d'une poudre permet d'améliorer considérablement l'activité de frittage (1). De très fines particules peuvent en effet être frittées plus rapidement que des particules grossières, ou du moins à des température et pression inférieures car leur énergie de surface est plus élevée.

Mais ce qui limite le progrès au niveau technique n'est pas uniquement lié à la taille des poudres de départ. Afin de minimiser la formation de défauts (fissures, cavités, joints de grains imparfaits) dans le produit final, il faut également que les grains aient **tous** la même taille (**poudres homodisperses**), la même composition et qu'ils ne forment pas d'agrégats ou d'agglomérats. L'état de surface des grains devra aussi être rigoureusement contrôlé sous peine de perturber les réarrangements (diffusion de matière en surface et en volume) intervenant lors de la densification. Une étude récente démontre la nécessité d'utiliser autant que possible des poudres fines et monodisperses comme matériau de départ pour former un substrat dense d'AlN de conductivité thermique élevée (2). Il faut toutefois noter que l'utilisation de poudres fines n'est pas sans poser de problèmes. De telles poudres peuvent facilement s'agglomérer et s'oxyder, et sont de plus difficiles à manipuler et à mettre en oeuvre.

En conséquence, l'élaboration d'un matériau céramique de pointe nécessite l'emploi d'une poudre d'AlN parfaitement contrôlée en composition, taille et forme des particules, état de surface et disposition spatiale des divers atomes. C'est ce que s'est proposé de mener à bien le projet **BRITE-EURAM BREU-0055-C** de la Communauté européenne. Quatre partenaires belges et français (deux universitaires et deux centres de recherches) ont travaillé en synergie sur ce projet. La tâche des deux partenaires universitaires fut de synthétiser la poudre de départ. Le laboratoire de physico-chimie minérale et de catalyse de l'Université Catholique de Louvain (UCL) a choisi de recourir à la carbonituration de l'alumine, qui est une des méthodes les plus fréquemment utilisées au niveau industriel. Le laboratoire de catalyse hétérogène de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL) a pour sa part opté pour la réaction en phase gazeuse (CVR ou Chemical Vapour Reaction) entre AlCl_3 et NH_3 . Les poudres d'AlN disponibles dans le commerce ont fait l'objet d'une caractérisation physico-chimique assez complète et ont été comparées aux poudres synthétisées par les deux laboratoires universitaires. Les centres

de recherche ont eu pour tâche la mise en oeuvre de la poudre de départ. Le Centre de Recherches de l'Industrie Belge de la Céramique (CRIBC) a étudié le pressage uniaxial et le pressage isostatique d'AlN. Quant au Centre Régional d'Innovation et de Transfert Technologique (CRITT) de Maubeuge, il s'est chargé de l'étude du coulage en bande (tape-casting) de barbotines d'AlN et de la post-densification par compression isostatique à chaud (HIP) de pré-frittés. Bandes et frittés ont été caractérisés et évalués au niveau de leurs propriétés électriques, thermiques et mécaniques. Deux industries, Thomson Hybrides du groupe Thomson et Sadaci du groupe Comilog, ont apporté leur soutien à ce programme.

La recherche menée en vue de l'obtention de ce doctorat s'inscrit dans le cadre d'une bourse sectorielle de la Communauté européenne (**bourse 900326**). Les échéances du programme BRITE-EURAM susmentionné (ex: nécessité de synthétiser de larges quantités d'AlN pour la mise en forme de la céramique) rendaient illusoire une exploration exhaustive de l'ensemble des voies de préparation les plus prometteuses. C'est la raison pour laquelle la Communauté a accordé un financement complémentaire à ce programme sous la forme d'une bourse doctorale pour la réalisation d'une étude plus fondamentale de la synthèse d'AlN.

En travaillant sur de petites quantités, le présent travail s'est attaché à l'évaluation d'un certain nombre de voies de synthèse d'AlN, mais aussi d'Al₂O₃ (précurseur oxyde dans la réaction de carbonituration). Des poudres d'alumine à grains fins ont été préparées en solution par deux méthodes différentes, à savoir la méthode sol-gel et la méthode sol-émulsion-gel. Plusieurs paramètres réactionnels propres à chacune de ces méthodes ont été explorés ici. Une étude comparative a été entreprise afin d'évaluer l'influence de la nature de la méthode de séchage sur les propriétés finales des gels. L'accent a été mis entre autres sur l'étude de l'efficacité de la lyophilisation.

En ce qui concerne AlN, les méthodes de synthèse étudiées peuvent être rangées en deux catégories, suivant la nature des phases impliquées (3):

1) synthèse en phase solide-gaz : réaction de **carbonituration de l'alumine**. Des alumines commerciales ainsi que les alumines préparées en solution par les méthodes détaillées ci-dessus ont été testées. La réactivité comparée de chacune de ces alumines a été analysée dans le but de mieux définir le profil du précurseur-type dans la réaction de carbonituration;

2) synthèse en phase solide : **réaction de métathèse** entre un halogénure d'aluminium et un sel azoté de type azide ou nitrure. Cette nouvelle méthode de synthèse a fait l'objet d'une évaluation au niveau de sa capacité à produire des poudres d'AlN de qualité satisfaisante.

Un aide au frittage classique, à savoir l'oxyde d'yttrium, fut incorporé à des taux variables dans un certain nombre de précurseurs oxydes. L'effet de cet ajout sur la chimie du précurseur et sur la réactivité de ce précurseur dans la réaction de carbonituration fut analysé.

Les propriétés de chacune des poudres préparées (Al₂O₃, AlN) ont été évaluées au travers

d'une série de caractérisations physico-chimiques. La structure des solides a été déterminée par diffractométrie de poudre (DRX) ou chambre Debye-Scherrer (pour les solides cristallins), ainsi que par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et par spectroscopie Raman laser (SRL) (pour les solides amorphes). Les transitions de phase ont également été caractérisées par analyse thermique différentielle (ATD). La composition chimique de chacune des poudres a fait l'objet d'une analyse détaillée par diverses méthodes d'analyse, ainsi que par thermogravimétrie (ATG). La technique de spectroscopie de photoélectrons émis (XPS) a permis l'étude de la composition superficielle des grains d'alumine et de nitrure d'aluminium. L'étude de la texture des poudres fut entreprise par porosimétrie à l'azote et au mercure. La microscopie électronique à balayage a permis de détailler la morphologie des particules et d'évaluer leur taille. Une méthode de détermination de la taille des particules par sédimentation/centrifugation a permis de valider les résultats trouvés par microscopie électronique.

Chapitre I : Mise au point bibliographique

I.1. Les matériaux en poudre

I.1.1. Généralités

A l'heure actuelle, le secteur des "matériaux nouveaux" bénéficie d'un intérêt croissant, que ce soit aux niveaux régionaux, nationaux, européen ou international. A l'échelle régionale, la Région Nord-Pas de Calais ne manque pas d'atouts pour développer la recherche dans le domaine des matériaux. Le pôle régional FIRTECH "Métallurgie des Matériaux" a notamment été mis en place pour mieux utiliser les atouts propres à la Région (situation géographique de proximité avec le Bénélux, l'Allemagne et l'Angleterre, orientations de la formation universitaire,..). De l'autre côté de la frontière, la Région Wallonne a mis en place au début des années 90 et pour une durée de cinq ans le "Programme Mobilisateur Multimatériaux" (4). Ce programme vise au développement du secteur des matériaux nouveaux au sein des universités, des centres collectifs (centres de recherche dépendant de l'Etat) et des entreprises wallonnes. A l'échelle européenne, la Commission supporte de nombreux programmes où les matériaux sont partie prenante. Le programme BRITE-EURAM (Basic Research in Industrial Technologies for Europe- European Research on Advanced Materials) en est certainement le plus représentatif. Le troisième programme cadre BRITE-EURAM II, d'un budget de 2,1 milliards de francs français, devrait consacrer pas moins de 77% de son enveloppe budgétaire à la recherche industrielle! Enfin, on connaît depuis pas mal de temps déjà les compétences américaines et japonaises dans le domaine des matériaux.

Une part significative de l'ensemble des travaux consacrés aux matériaux se focalise sur la synthèse de poudres fines. L'élaboration de poudres fines fut l'objet de nombreux projets de recherche outre-Atlantique (le programme Ultrastructure Processing aux Etats-Unis) et outre-Pacifique (le programme "Hayashi Ultra Fine Particles" au Japon). Cet "état physique de la matière" fait l'objet d'intenses recherches car il conditionne nombre de propriétés intéressantes du matériau. S'il est couramment admis que les propriétés d'un matériau changent en fonction de sa composition chimique, il n'en est pas tout à fait de même à propos de l'importance de la taille des grains d'un matériau. L'état divisé apporte au matériau plusieurs fonctions (5). Pour preuve : une poudre de carbone possède d'intéressantes propriétés d'adsorption alors qu'il n'en est rien quand ce carbone se trouve sous la forme de morceaux grossiers (6).

L'énergie emmagasinée par un système donné (matériau dispersé) est largement dépen-

dante de la taille de ce système. Les considérations développées par E. Matijevic dans une édition récente du *MRS Bulletin* (6) nous permettent d'étayer ce fait. L'énergie totale d'un système (E_{tot}) est la somme de deux contributions, l'énergie interne (E_i) et l'énergie superficielle (E_s),

$$E_{\text{tot}} = E_i + E_s = e_i V + \gamma A \quad [1]$$

où e_i est l'énergie interne par unité de volume et γ est l'énergie superficielle par unité de surface, alors que V et A sont respectivement les volume et surface totaux de la matière dispersée.

L'un ou l'autre de ces termes peut être prépondérant, et ce en fonction de facteurs géométriques. En effet, l'équation [1] ramenée par unité de volume s'exprime :

$$(E_{\text{tot}})_v = e_i + \gamma(A/V) \quad [2]$$

La seule variable est alors le rapport A/V puisque e_i et γ sont des propriétés intrinsèques du matériau. Si le rapport A/V devient important (cas de poudres finement divisées), le second terme de l'équation [2] est alors prépondérant. Les propriétés de ce matériau sont alors grandement affectées par la contribution de l'énergie de surface. Les valeurs reprises dans le tableau I.1 illustrent ce phénomène.

Tableau I.1. Influence de la taille d'une particule élémentaire sur la proportion de particules en surface et l'énergie superficielle (cf. référence 5)

Taille des particules (nm)	$N_S/N_T \times 100$ (%)	E_s (J.mol ⁻¹)	$E_s/E_i \times 100$ (%)
1000 (= 1µm)	0,2	$6,4 \cdot 10^1$	0,02
500	0,4	$1,3 \cdot 10^2$	0,04
100	2	$6,4 \cdot 10^2$	0,19
50	4	$1,3 \cdot 10^3$	0,40
10	20	$6,4 \cdot 10^3$	1,89
5	40	$1,3 \cdot 10^4$	3,98
2	80	$3,2 \cdot 10^4$	10,0
1	99	$6,4 \cdot 10^4$	18,9

N_S : nombre d'atomes à la surface de la particule solide

N_T : nombre total d'atomes dans la particule solide élémentaire

La taille détermine également bon nombre de propriétés physiques d'un matériau (5,7,8,9). Quand la taille d'une particule est du même ordre de grandeur que le libre parcours moyen des électrons, plusieurs types de propriétés physiques deviennent apparemment anormales, qu'il s'agisse du superparamagnétisme (10), du changement brutal de chaleur spécifique ou de l'augmentation de la température critique de supraconductivité. De tels phénomènes sont connus sous le nom d'effet Kubo (11). De même, des propriétés optiques et magnétiques intéressantes résultent d'une adéquation entre la taille des particules et la longueur d'onde de la lumière d'une part et la taille du domaine magnétique d'autre part.

Les premiers travaux décrivant la formation de systèmes divisés remontent à la fin du siècle passé. Dès 1857, Faraday prépara des sols d'or de différentes couleurs. Avec les années, d'autres préparations de matériaux particuliers ont suivi mais sans que l'on ne comprenne vraiment les principes fondamentaux sous-jacents. Ce n'est que récemment qu'une meilleure compréhension des phénomènes régissant la formation de fines particules a pu être atteinte, notamment grâce aux travaux réalisés en chimie colloïdale (12) et en réactivité des solides (13). A présent, une large gamme de matériaux inorganiques (métaux, oxydes métalliques, sulfures, séléniures, phosphates, etc) et organiques (latex, polymères, etc) sont accessibles sous cette forme, qu'ils soient amorphes ou cristallins, simples ou composites, que la granulométrie soit ou non homogène (poudres monodisperses ou hétérodisperses) ou que leurs particules aient une morphologie définie (sphère, aiguille, etc).

Outre leurs applications les plus courantes (paragraphe suivant), les particules fines et monodisperses sont d'un intérêt particulier pour l'évaluation quantitative de propriétés dépendant directement des paramètres de taille et de forme (15). De tels systèmes peuvent contribuer à une meilleure compréhension de procédés impliquant des interfaces, comme l'adsorption, l'adhésion, la coagulation, la corrosion ou la catalyse. A l'aide de colloïdes sphériques monodisperses, il est à présent possible d'évaluer quantitativement (grâce à la théorie de Mie) des propriétés optiques telles que la couleur, la pureté ou la saturation (1).

I.1.2. Applications des poudres fines

L'emploi de poudres fines dans l'élaboration de produits finis est particulièrement répandu de nos jours, soit pour améliorer les propriétés existantes de ces produits, soit pour leur conférer de nouvelles propriétés (6). Mettre uniquement l'accent sur la taille serait cependant restrictif car d'autres paramètres rentrent de plus en plus en ligne de compte dans l'élaboration de matériaux performants. Les exigences au niveau de la préparation de matériaux en poudre ont évolué ces dernières années vers des critères de plus en plus précis en matière de *forme* de particules. Sugimoto (14) a notamment décrit les différentes morphologies de particules de

$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ qu'il est possible d'obtenir en fonction des conditions de synthèse : sphères, bâtonnets, aiguilles, cubes, sphères doubles ou disques. Chacune de ces morphologies peut avoir des applications spécifiques. Ainsi, les propriétés optiques d'un matériau dépendent fortement de la forme des particules, en plus de leur composition chimique et de leur taille. Les caractéristiques morphologique et structurale des particules magnétiques sont d'une importance capitale dans l'élaboration de matériaux d'enregistrement. Si on veut obtenir des particules de ferrite fortement magnétiques, il importe de les maintenir sous la forme d'aiguilles (5). La morphologie de particules d'AgBr dans des émulsions photographiques est primordiale pour le développement de films haute-vitesse (14). La science des fines particules s'immisce aussi dans le domaine des pigments et des encres où l'impression à grande vitesse crée de nouveaux besoins au niveau des matières premières. Il est devenu possible de contrôler les propriétés de pigments monodisperses par *microencapsulation* (la microencapsulation est un procédé permettant de recouvrir un matériau par un revêtement d'une autre phase, voir ref.17), de telle sorte que le coeur et les couches superficielles varient en taille et en paramètres optiques (6). L'importance des fines particules en catalyse n'est plus à démontrer depuis qu'il a été établi que l'activité catalytique d'un élément actif déposé sur un support dépendait de sa dispersion, et donc de sa taille. Cependant, pour préparer un catalyseur actif, la finesse des grains n'est pas le seul critère à rentrer en ligne de compte. L'élaboration de véritables architectures à l'échelle atomique (18,19) est parfois nécessaire au bon fonctionnement d'une réaction catalytique. Un autre domaine où les colloïdes trouvent des possibilités nouvelles de développement est la médecine. C'est le cas notamment pour l'élaboration de nouvelles méthodes de diagnostic. De petites particules magnétiques, recouvertes par une couche d'anticorps, peuvent être utilisées pour trier et séparer des virus ou des bactéries dans une population donnée. Des particules du même type, recouvertes par un agent de liaison spécifique, peuvent aussi permettre d'opérer une analyse sanguine rapide. Dans le traitement de maladies nouvelles, des fines particules aux interactions spécifiques peuvent être utilisées *in vivo* dans l'organisme humain pour y extraire certaines cellules indésirables.

La science des matériaux céramiques profite largement des efforts consentis dans le domaine de l'élaboration des poudres fines (20). La qualité et la reproductibilité de produits céramiques dépend de façon cruciale des propriétés de la poudre de départ. Pour élaborer un matériau céramique dense, on a tout intérêt de disposer de poudres dont les particules sont uniformes en taille et en forme car la densification pourra intervenir dans des conditions moins drastiques. Les exigences au niveau de la qualité des poudres de départ varient très largement en fonction de l'utilisation visée du produit fini. Suivant qu'on désire fabriquer des matériaux aux propriétés électro-optique, piézoélectrique, magnétique, composite, supraconductrice,

structurale ou autre, il importera d'orienter la synthèse de la poudre précurseur vers la formation de telle ou telle morphologie (sphères, whiskers, baguettes,..), ayant une taille moyenne bien déterminée (14).

I.1.3. Voies de synthèse de poudres fines (oxydes,métaux)

La méthode traditionnelle de formation de poudres fines est le **broyage** (21). En opérant des cycles de broyage et de calcination, il est possible de produire des poudres dont la taille-limite avoisine le micron (5,22). Un certain nombre d'inconvénients sont associés à cette technique, comme l'obtention de grains irréguliers, impurs et ayant une granulométrie très dispersée. De plus, dans le cas du dopage ou de la formation de poudres composites, ces opérations ne peuvent mener qu'à des matériaux très hétérogènes. L'existence d'une taille-limite lors du broyage à sec résulte de l'équilibre entre la réduction de la taille des grains et l'agglomération des grains entre eux par compaction (23). Les recherches actuelles tendent à limiter autant que possible ce phénomène d'agglomération, notamment par l'utilisation du broyage humide. Les nouveaux broyeurs mis au point au Japon (5) arrivent à produire de façon continue des poudres submicroniques mais l'importance des forces de cisaillement rend dans ce cas les grains très irréguliers.

La nécessité de disposer de poudres de plus en plus fines a conduit à l'utilisation de nouvelles voies de synthèse (5). Ces méthodes peuvent être classées en deux groupes : les processus en phase liquide et les processus en phase vapeur (13). D'une manière générale, les méthodes en phase vapeur permettent l'obtention de particules très fines. Cela est dû au faible temps de contact des réactifs et donc à l'extrême brièveté de l'étape de croissance. Les poudres obtenues par voie gazeuse sont souvent très pures et peu agglomérées. Cependant, leur granulométrie n'est pas forcément très homogène. La pureté des poudres obtenues en phase liquide est généralement moindre que celle de poudres préparées par voie gaz. La voie liquide autorise la formation de solides dont la taille (100-1000 nm, soit un ordre de grandeur au-dessus des poudres obtenues par voie gaz) et les différentes morphologies (sphère, bâtonnet, disque,...) sont plus proches des besoins des industriels. La distribution en taille est généralement plus étroite que celle de poudres obtenues par voie gaz. Une comparaison de ces deux types de méthodes ainsi que de leurs applications respectives a été publiée par Haruta et Delmon (13).

Une attention toute particulière sera dévolue aux voies de synthèse en phase liquide, lesquelles ont été répertoriées dans plusieurs revues (13,24,25,26,27,28). On reprendra ici les grandes lignes de la dernière classification établie par Johnson (26), qui a rangé les synthèses

en solution en trois catégories suivant la méthode d'élimination du solvant : l'évaporation, la précipitation-filtration et le séchage 'liquide'. Une quatrième catégorie a été ajoutée ici pour y ranger les voies de synthèse 'en phase liquide' se déroulant sans ajout de solvant.

L'évaporation

On distingue tout d'abord l'**évaporation** ou **évaporation-décomposition**. Dans le cas de l'évaporation simple d'une solution de sels de nature différente, la différence des produits de solubilité rend impossible l'obtention d'un système homogène et bien dispersé. La technique du **séchage par atomisation (spray-drying)** (29,30) permet de résoudre en partie cet inconvénient, en minimisant les risques éventuels de ségrégation. Cette technique consiste en une atomisation de la solution sous la forme de fines gouttelettes dans une chambre chauffée. La rapidité de l'évaporation est telle que les éventuels phénomènes de ségrégation n'ont pas le temps d'intervenir. Cette méthode permet en principe un bon contrôle de la morphologie des produits obtenus. Ceci n'empêche que certaines inhomogénéités se manifestent tout de même et qu'un broyage ultérieur est bien souvent obligatoire (30).

On définit par **cuisson en atomisation (spray-roasting)** (31) toute technique impliquant non seulement une évaporation du solvant de la solution mais aussi une décomposition des sels qui y sont inclus (26). Sous cette terminologie, on retrouve en fait toute une série de méthodes voisines pour lesquelles nombre d'appellations différentes ont été données. Sproson et Messing (32) regroupent sous la terminologie TRAS (thermal reaction of atomized solutions) les méthodes basées sur l'atomisation de solutions de sels métalliques dans une chambre de température et d'atmosphère contrôlées pour accomplir l'évaporation du solvant ainsi que la réaction des espèces chimiques contenues dans le brouillard. Trois types seulement de réaction sont envisagées dans les procédés TRAS : les décompositions, les hydrolyses et les pyrolyses (32). Des terminologies comme EDS (evaporative decomposition of solutions), DMS (decomposition of misted solutions), SP (spray decomposition) ou SRP (spray reaction process) ont aussi été proposées par divers auteurs (26). La nature de l'enceinte chauffante peut varier suivant le cas: simples fours haute température (33,34) ou **plasma haute température** (ex: plasma couplé à un chauffage radio-fréquence par induction) (35,36). La taille des grains de poudres ainsi obtenus dépend principalement des conditions d'atomisation de la solution liquide de départ. Suivant les conditions, un phénomène d'agglomération peut survenir entre gouttelettes (33). La technique de **la flamme** implique quant à elle le passage de la solution de départ au travers d'une flamme (le plus souvent, il s'agit d'une flamme hydrogène-oxygène) chauffée à une température permettant la décomposition du ou des sels de départ. Elle permet la fabrication de nombreux produits courants comme du noir de carbone, de l'Aérosil (marque déposée : il s'agit de SiO₂

fumé) ou de l'oxyde d'uranium (UO_2) servant de combustible nucléaire. Cette technique est tout à fait probante pour l'élaboration d'oxydes simples et mixtes (37,38).

La méthode du séchage en émulsion (**emulsion drying**) aussi appelée méthode **du kérosène chaud (hot petroleum ou hot drying)** vise également à minimiser toute ségrégation éventuelle des éléments présents en subdivisant la solution en une multitude de petites gouttelettes (une émulsion), avant la vaporisation du solvant. Cette méthode implique l'addition goutte à goutte d'une émulsion dans une solution de kérosène chaud (160-170°C) maintenue sous agitation. Cette méthode peut éventuellement être appliquée à une solution simple, mais elle requiert alors un contrôle très précis de la taille des gouttelettes formées. L'évaporation du solvant est supposée se dérouler plus rapidement que les phénomènes de ségrégation éventuels (39a,39b). Mise au point par Reynen (39a), cette méthode est idéale pour la préparation de faibles quantités de produit.

La **lyophilisation** ou **séchage cryogénique (freeze-drying)** est une voie de synthèse qui utilise la sublimation plutôt que l'évaporation pour l'élimination du solvant. Cette méthode, qui est utilisée à l'échelle du laboratoire dans un grand nombre de préparations, fera l'objet de développements ultérieurs au point II.2.2.1.

La précipitation-filtration

La **précipitation** ou **coprécipitation** est sans doute la méthode la plus usitée tant elle recouvre une large diversité (40,41). Cette méthode n'est pourtant pas toujours entièrement satisfaisante, notamment dans le cas de la formation de systèmes mixtes. Les raisons à cela sont liées à la difficulté d'atteindre une homogénéité, une dispersion et une monodispersion élevées ainsi qu'un faible niveau d'agglomération (13).

Diverses techniques permettent de supprimer la formation d'agglomérats (42). L'utilisation d'agents dispersants (43) ou d'agents tensio-actifs (26), le lavage répété du précipité par du méthanol (44,45) ou par une succession de solvants à la polarité décroissante (46), l'addition de peroxyde d'hydrogène à la solution saline de départ (47) sont quelques unes parmi les méthodes ayant démontré leur efficacité dans des systèmes spécifiques.

Même si l'homogénéité est quasi impossible à obtenir du fait de la différence des produits de solubilité des sels de départ (cas des systèmes mixtes), il est possible de remédier en partie à cet inconvénient par la technique de la "**rencontreinverse**" (**reverse strike precipitation**). Dans ce cas, la solution saline est ajoutée goutte à goutte à une solution contenant une base (et non l'inverse comme dans la précipitation simple) (47-49). Cette technique permet de la sorte la précipitation simultanée de tous les cations présents dans la solution (du fait de la présence massive d'ions hydroxydes) ainsi qu'un meilleur contrôle de la stoechiométrie du produit fini (48).

L'obtention d'une dispersion élevée voire d'une monodispersion requiert l'utilisation de temps de nucléation relativement courts. Cet impératif a donné naissance à toute une série de techniques dites de **précipitation contrôlée**. L'étude qualitative du phénomène par La Mer et Dinegar (50) permet d'agir plus efficacement au niveau des étapes de nucléation et de croissance. On peut par exemple procéder à une modification brutale de la stabilité de la solution en jouant sur les paramètres physico-chimiques classiques (T,C,P,..). En augmentant brutalement la température d'une solution, on passe par exemple dans une zone où la croissance des germes est favorisée par rapport à la germination. Ce qui signifie que les germes formés à basse température vont se mettre à croître de la même façon, sans qu'il n'y ait de nouvelles formations de nuclei entre temps. Citons également les techniques de précipitation faisant appel à des composés dont la décomposition thermique engendre la formation progressive d'une base (ex: urée ou formamide) dans le milieu (51). L'utilisation d'agents tensio-actifs permettrait aussi dans certains cas d'ajuster la taille des particules obtenues en final (52). Enfin, pour faciliter la monodispersion, on a intérêt à travailler dans une solution assez visqueuse, voire gélifiée.

La **méthode hydrothermale** (53,54,55) consistant à soumettre une solution d'ions métalliques à des températures et pressions élevées peut donner lieu à la formation de cristallites relativement monodisperses. Ceci est dû à la rapidité de la croissance dans ces conditions et donc à l'atténuation des variations dues à des temps de germination différents. Adschiri et al. (56) ont montré que le temps requis pour la production de fines particules pouvait être exceptionnellement bref de la sorte.

La méthode hydrothermale peut aussi être effectuée dans des **conditions supercritiques** (ou hypercritiques) (57,58,59). La température est alors fixée à une valeur supérieure à la température critique (T_c). Par voie de conséquence, la pression atteint une valeur supérieure à la valeur critique (P_c : pression critique). Dans ces conditions de température et de pression, le solvant utilisé peut être évacué et le produit obtenu ne doit plus être séché. Le choix du solvant revêt une importance capitale puisque les paramètres critiques de ce dernier vont dicter les conditions de synthèse. L'eau doit être écartée à cause de ses paramètres critiques élevés (60). Etant donné que de nombreux solvants organiques de polarité variable ont des températures et pressions critiques inférieures à 250°C et 100 bar respectivement, il est aisé d'opérer ces synthèses dans des conditions "modérées". Il est aussi possible d'utiliser du CO_2 en tant que fluide supercritique ($T_c = 31^\circ C, P_c = 73 \text{ atm}$). Cette méthode de synthèse/séchage fera l'objet de développements ultérieurs au point II.2.2.2.

La méthode de l'**hydrolyse forcée** mise au point par Matijevic (61,62,63) permet la synthèse de sols colloïdaux monodisperses d'oxydes hydratés. Elle consiste en un vieillissement d'ions métalliques dans une solution aqueuse (généralement acide) à température élevée (75-90°C) et pendant une durée variable (de quelques minutes à plusieurs semaines). L'hydrolyse intervient

alors sans qu'il ne soit nécessaire de recourir à l'ajout d'une base. Elle implique un contrôle très fin des paramètres expérimentaux de la chimie en solution : pH, température, concentration des solutés, nature des anions présents, temps de vieillissement,.. La composition, la forme et la taille des particules obtenues dépendent de la nature et de la concentration des *anions* présents en solution. L'emploi d'un réacteur au profil particulier a permis à Matijevic et ses collaborateurs de mettre au point un procédé continu de précipitation (64). L'inconvénient majeur de l'hydrolyse forcée est qu'elle nécessite l'emploi de faibles concentrations en cations ($10^{-2}M$) pour la formation de systèmes monodisperses.

Matson et al.(65) ont proposé récemment une variante attractive à la méthode de Matijevic, à savoir la **décomposition thermique rapide de précurseurs en solution** (rapid thermal decomposition of precursors in solution ou RTDS). Le dispositif expérimental utilisé consiste en un réacteur à flux continu parcouru par une solution saline. Dans une zone du réacteur, la solution est exposée à des températures élevées afin d'initier la nucléation. Elle subit ensuite une trempe extrêmement rapide. L'avantage d'une telle méthode est qu'elle pourrait être facilement utilisée à grande échelle.

La synthèse de fines poudres métalliques monodisperses peut s'effectuer par le **procédé polyol** qui a été mis au point par Figlarz et ses collaborateurs en 1982 (66,67). Dans ce procédé, un composé métallique inorganique mis en suspension dans un polyol (éthylèneglycol ou diéthylèneglycol ou un mélange des deux) est chauffé jusqu'à sa réduction complète. Par cette voie, de fines poudres de métaux facilement réductibles (comme les métaux précieux et le cuivre) et moins réductibles (comme le cobalt, le nickel, le cadmium ou le plomb) ont pu être synthétisées.

La **précipitation à l'aide de composés organométalliques** (le plus souvent des alcoxydes) connaît un succès grandissant en raison de la disponibilité croissante de ces réactifs. Cette méthode implique l'hydrolyse du précurseur organométallique et sa précipitation sous la forme d'un oxyde hydraté. Les alcoxydes métalliques peuvent également être utilisés à la formation de gels dans ce qu'il est convenu d'appeler les procédés 'sol-gel' (68,69). Les voies de synthèse regroupées sous cette terminologie sont nombreuses et variées. Les alcoxydes métalliques y sont cependant les précurseurs les plus fréquemment utilisés même si d'autres sels organiques, voire inorganiques sont parfois employés (70). Cette méthode fera l'objet de plus amples développements dans la partie II.2.1.dans le cas du système Al-O.

On distingue aussi un groupe de voies de synthèse faisant intervenir la formation d'un 'gel' mais qui sont conceptuellement différentes des méthodes sol-gel citées ci-dessus. La difficulté majeure dans le cas de l'utilisation de précurseurs liquides consiste à passer du liquide initial au solide final tout en maintenant l'homogénéité naturelle du liquide de départ. Cela peut être accompli en provoquant une solidification artificielle du liquide précurseur, soit par l'addition de substances gélifiantes (gélatine, gommes,...) (71) ou par complexation du sel initial. La

"**méthode aux citrates**", qui a été mise au point par Marcilly et Delmon en 1969 (72,73), recourt à l'utilisation d'hydroxyacides (acide citrique, malique, tartrique, lactique ou glycolique) en tant qu'agents complexants. Elle consiste à évaporer rapidement sous vide une solution contenant un sel métallique et un hydroxyacide jusqu'à l'obtention d'un sirop. Ce sirop est alors déshydraté à $\sim 80^\circ\text{C}$ sous vide et une mousse rigide, amorphe, hygroscopique et peu dense est finalement obtenue (10,74,75). L'emploi de l'acide oxalique (76,77) donne souvent lieu à la formation de précurseurs cristallins. En fait, il existe toute une série de méthodes impliquant la décomposition thermique de **complexes formés par chélation d'ions métalliques** (63). La nature de l'agent chélatant est très variable : hydroxyacides (74,10,75), amines (ex: triéthanolamine) (63), acides (acide nitrilotriacétique, acide éthylènediamine tétraacétique -EDTA-, acide gluconique) (63,78,79), alcools (ex: glycérol) (80),... Il semble que la vitesse de réaction puisse être facilement contrôlée par la nature de l'agent chélatant (63). La formation de particules métalliques peut s'effectuer via l'ajout d'un agent réducteur comme l'hydrazine dans le milieu de départ. Ces méthodes de complexation présentent souvent un grand intérêt car elles permettent de former des complexes stables au départ d'une large gamme d'éléments (79).

La précipitation peut également être effectuée en **émulsion** ou **microémulsion** (81). Dans ce cas, une solution d'un sel métallique organique ou inorganique est dispersée dans un liquide immiscible sous la forme de fines gouttelettes (=micelles). La stabilisation intervient grâce à l'ajout d'un surfactant adéquat. La précipitation s'effectue dans chacune des micelles. Les poudres obtenues sont normalement très fines puisqu'une micelle de l'émulsion est le siège de la formation d'un grain de la poudre. Cette voie de synthèse originale sera largement discutée au point II.3.1. Un certain nombre de méthodes de synthèse se sont largement inspirées du principe régissant la précipitation en émulsion, à savoir **le confinement physique de la réaction dans un environnement restreint**. Récemment, des chercheurs de l'université de Bath (UK) ont réussi à synthétiser des particules nanométriques de sulfure de fer dans la structure supramoléculaire d'une protéine (82). De la même manière, ils ont utilisé des vésicules phospholipidiques de 300 angströms de diamètre pour étudier la croissance de grains d'oxyde de fer (83). Ces auteurs (82,83,84) prônent l'utilisation de molécules biologiques et de leurs analogues pour la synthèse de très fines particules en tirant parti des processus moléculaires impliqués dans la biominéralisation. Les phénomènes de régulation chimique (au niveau du transport et de la sursaturation) et stéréochimique inhérents aux mécanismes biologiques sont particulièrement adaptés aux exigences des systèmes divisés. Des cristallites nanométriques de CdS ont été produits *in vivo* par des microorganismes cultivés en présence de sels de cadmium (85). La littérature (86,87,88,89) a rapporté de nombreux autres exemples de structures-hôtes possédant un environnement restreint adapté à la synthèse de fines particules : des cages zéolithiques (86,90), des verres poreux (87,88) ou des polymères (21,22,58). Hardy et al. (58) ont récemment utilisé

des billes de polymère pour synthétiser des particules de silice parfaitement sphériques dont la taille est ajustable en fonction de la porosité du matériau polymérique de départ.

Certains précipités nécessitent un post-traitement (**oxydation ou réduction**) dans la solution en vue de la formation du produit final désiré. C'est le cas des ferrites qui peuvent être produites sous la forme de spinelles par bullage d'air ou d'oxygène au travers de la solution à une température de l'ordre de 50-90°C(26). L'hydrazine ou l'emploi d'autres agents réducteurs peut engendrer la formation de poudres métalliques en solution.

Le séchage "liquide"

On peut provoquer la précipitation d'un soluté en ajoutant au solvant dans lequel il se trouve dissous un deuxième solvant, miscible au premier mais de moindre pouvoir solvant. En pratique, lorsqu'on travaille en solution aqueuse, il est courant d'utiliser un mélange d'acétone et d'alcool pour engendrer la précipitation du sel (24,26). Bien que ce procédé soit très peu utilisé, des exemples récents (94,95) montrent que les poudres obtenues par ce biais présentent des caractéristiques intéressantes.

Méthodes "sans solvant"

On peut regrouper dans cette dernière catégorie deux voies de synthèse en 'phase liquide' ne faisant pas intervenir de solvant. La **précipitation en sel fondu**, bien qu'utilisée depuis de nombreuses années, connaît un regain d'intérêt ces derniers temps (26). Le ou les précurseurs métalliques sont mélangés à un sel à bas point de fusion (fréquemment un mélange eutectique de NaCl et de KCl) et chauffés à une température supérieure au point de fusion du sel. La dissolution desdits précurseurs dans le sel fondu n'étant que partielle, la précipitation intervient. Après refroidissement, le sel est éliminé par lavages successifs. Yamaguchi et ses collaborateurs ont utilisé cette technique pour la production de ferrites et de titanate de barium (96,97).

La synthèse par **combustion** (98) est une méthode qui peut être également attractive pour la formation de systèmes divisés. Bien que pratiquée généralement sur des solides finement broyés (99), elle peut également être effectuée sur des solutions. Chick et al. (98) ont montré qu'en combinant des sels de nitrate à de la glycine, il était possible de synthétiser des poudres de chromite et de manganite de quelques dizaines de nanomètre par combustion. Dans ce procédé, les réactifs de départ sont chauffés jusqu'à leur auto-ignition. La combustion est souvent rapide et auto-entretenue.

Le tableau I.2. compare l'ensemble des méthodes discutées ici en fonction des critères suivants : état du développement, taille des particules, pureté, agglomération et coût. L'évaluation de ces différents critères a été réalisée grâce à la littérature.

Tableau I.2. Comparaison des méthodes de synthèse de poudres fines en phase liquide
 (*: tiré pour partie de la référence 24)

Classe	Type	Etat du développement	Taille des particules (nm)	Pureté	Agglomération	Coût
Evaporation	spray-drying*	R&D + C(1)	> 10(a)	excellente	faible	modéré à élevé
	spray-roasting	R&D + C(2)		très bonne	moyenne	modéré à élevé
	emulsion-drying	R&D				
	freeze-drying*	R&D(3)	> 10(a)	excellente	faible	modéré à élevé
Précipitation -filtration	(co)précipitation simple ou contrôlée*	C	> 10	très bonne	élevée	modéré
	synthèse hydrothermale*	R&D	> 100	très bonne	faible	modéré
	synthèse supercritique	R&D + C(4)				
	hydrolyse forcée	R&D	10	bonne	faible	modéré
	procédé polyol	R&D + C(5)	200-500	très bonne	faible	modéré
	organométallique sol-gel*	R&D + C(6)	> 10	excellente	moyenne	modéré à élevé
	méthode aux citrates	R&D	100-300	très bonne	moyenne	modéré
	chélation	R&D	id.	id.	id.	modéré à élevé
	précipitation en émulsion	R&D	10	très bonne	moyenne	élevé
	confinement physique	R&D	10	très bonne	moyenne	modéré
Séchage liquide	Séchage liquide	R&D		très bonne		-
Méthodes sans solvant	précipitation en sel fondu	R&D + C(7)	100-200	bonne	moyenne	modéré
	combustion	R&D	-	moyenne	modéré	

R&D : recherche, C : commercial

Exemples de commercialisation : (1) Z Tech Pty, Monash, Australie (réf.30) + Niro Atomizer Inc., Columbia, Etats-Unis; (2) fabrication de poudres de ferrite (réf.26); (3) pas d'applications commerciales (réf.26); (4) BASF, Ludwigshafen, Allemagne (réf.58), pour la production de granules transparents (isolation des fenêtres); (5) Eurotungstene Poudres (ETP), France; (6) procédé US (réf.108, figure I.1); (7) CEREX (groupe Baikowski), France
 (a): valeur fonction de l'atomisation

I.2. Les poudres fines d'alumine

I.2.1. Généralités

L'aluminium est le troisième élément le plus répandu à la surface de la Terre (8% en poids) et ce principalement sous la forme de minéraux de type aluminosilicate (argile, zéolithe,...) (100). L'oxyde d'aluminium en tant que tel est en comparaison relativement rare. On le retrouve plutôt dans la nature sous la forme d'hydroxydes impurs qui sont les constituants essentiels des bauxites (hydroxyde mixte d'aluminium et de fer) et des latérites. De nombreuses variétés d'alumine de haute qualité sont fabriquées au départ de ces minerais. La bauxite brute sert à la formation d'une alumine alpha à 99,5% de pureté (Na_2O est l'impureté dominante) via le procédé Bayer (101). La majorité des productions commerciales utilisent de fait le procédé Bayer. Outre le procédé Bayer, il existe de nombreuses autres méthodes de production d'alumine qui permettent d'affiner au mieux les caractéristiques du produit fini. La production commerciale via ces procédés est relativement faible par rapport au procédé Bayer. Ceci est en partie dû au coût de ces procédés, qui peut atteindre 25 fois celui du procédé Bayer (102).

La production mondiale d'alumine en 1989 était de 39 millions de tonnes et environ 92% de cette production était utilisée à la fabrication d'aluminium métal (102). Les poudres fines d'alumine rentrent dans la catégorie des aluminés de qualité particulière ("specialty-calcined-alumina powders" ou SCA). Le marché de ces SCA est réparti de la façon suivante: réfractaires (50%), abrasifs (20%), bougies d'allumage et faïence (15%), céramiques (10%) et divers (5%). Ces SCA sont donc produites suivant une large gamme de qualité pour pouvoir satisfaire aux exigences de chacune des applications visées. Les propriétés chimiques et physiques peuvent être ajustées pendant la préparation. Le taux résiduel en Na_2O peut par exemple être réduit davantage pour donner lieu à une qualité d'alumine à faible teneur en soude (procédé Bayer modifié). Les propriétés physiques peuvent être aussi adaptées lors de la calcination en four rotatif ou lors du broyage à sec ultérieur. La tendance actuelle est de produire des aluminés calcinés finement broyés. Le broyage le plus fin est obtenu par "batch-milling". Les nouvelles techniques de mise en oeuvre et de contrôle ont permis le développement de poudres d'alumine ayant des tailles moyennes de particule de l'ordre de 0,5 micron (102).

I.2.2. Applications des poudres fines d'alumine

L'intérêt pour l'alumine vient de son éventail de propriétés chimiques, thermiques, mécaniques, électriques, optiques et magnétiques particulières (103,104,105). Ces propriétés sont dépendantes de l'état d'hydratation et de l'arrangement cristallin de l'alumine. Le point de

fusion élevé (un peu au-dessus de 2000°C) de l'alumine en fait un oxyde réfractaire tout à fait remarquable (105). Sa bonne conductivité thermique ($\lambda = 20 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) en fait aussi un matériau de choix pour la fabrication de substrats pour circuits microélectroniques (103), bien que le nitrure d'aluminium ($\lambda = 90\text{-}190 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$) s'approprierait à lui ravir la place dans ce domaine (voir paragraphe I.3.2). L'alumine est un très bon isolant électrique, qui maintient une résistivité électrique élevée à très haute température. La faible perte diélectrique et la permittivité élevée de l'alumine ont mené à de nombreuses applications dans le secteur des céramiques pour l'électronique. La résistance mécanique, la dureté et la résistance à l'usure de l'alumine sont exploités dans la conception d'éléments de broyage pour le concassage ou d'outils de coupe (103). Une application optique importante est relative à la construction d'une enveloppe protectrice à 94% de transmittance pour les lampes au sodium utilisées pour l'éclairage public (103,106). Ses propriétés de surface (acidité, adsorption,..) sont aussi d'une importance capitale pour une série d'applications allant de la catalyse à la science des matériaux céramiques. L'alumine peut rentrer dans la composition de membranes céramiques à la porosité contrôlée, de fibres réfractaires ou de revêtements (107). L'alumine pure (>99,5%) est aussi utilisée depuis le début des années 70 en tant que matériau d'implant du fait de sa biocompatibilité excellente avec les tissus (103).

Les différentes espèces d'alumines hydratées et non hydratées, amorphes et cristallines ont trouvé pour chacune d'entre elles des créneaux bien spécifiques d'utilisation. La gibbsite, qui est la forme hydratée obtenue par le procédé Bayer, trouve ses principales utilisations en tant que bouche-pores (filler). Les alumines de transition interviennent en électrometallurgie tandis que l'alumine alpha ou corindon est principalement utilisée en tant que réfractaire ou précurseur de matériaux céramiques.

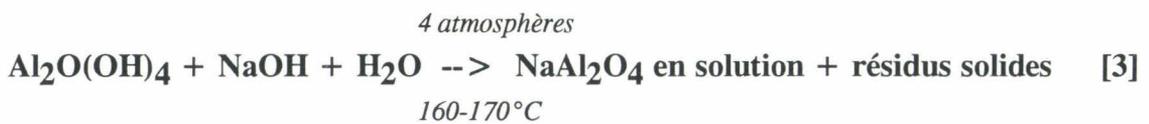
Les propriétés physico-chimiques de l'alumine sont également importantes pour orienter l'une ou l'autre de ces formes vers une utilisation précise. Les alumines poreuses (ex: alumines activées) ont de nombreuses applications en tant que sécheurs de gaz, de supports de catalyseur ou de catalyseurs (108). Ces alumines sont notamment d'excellents catalyseurs d'hydratation, de déshydratation ou d'isomérisation, du fait de leurs propriétés acides. L'alumine est aussi le catalyseur commercial du procédé Clauss pour la conversion de H_2S en soufre (109). En présence d'une autre phase, l'alumine catalyse aussi les réactions de reforming, de cracking et de déshydrogénation, pour ne citer qu'elles. La thermorésistance de certaines formes d'alumine rend ce matériau tout à fait adapté à la fabrication de céramiques (ex: fibres réfractaires) ou de catalyseurs devant subir des chocs thermiques importants (catalyseurs de purification des gaz émis par les automobiles) (110). Un compte-rendu exhaustif sur l'alumine (production, marché, applications) peut être trouvé dans le rapport Mitchell (Mitchell Market Report ou MMR) consacré à ce matériau (100).

I.2.3. Voies de synthèse des poudres fines d'alumine

Actuellement, il semble que six procédés de fabrication de l'alumine fonctionnent au stade commercial (104,111). Chacun de ces procédés sera commenté dans cette section. Mais notre intérêt portera essentiellement sur les voies de synthèse non conventionnelles de l'alumine, et en particulier celles qui se déroulent *en solution*.

Procédés commerciaux:

1) **procédé Bayer** : Dans ce procédé, la bauxite est solubilisée par ajout de soude (101,111), ce qui peut être schématisé de la façon suivante:



La liqueur d'aluminate de sodium est concentrée jusqu'à saturation et, après ensemencement de la charge avec une poudre fine de gibbsite (trihydroxide d'aluminium, $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$), un précipité massif d' $\text{Al}(\text{OH})_3$ (gibbsite) apparaît. Cet hydroxyde est généralement constitué d'aggrégats de cristallites de plus de 20 microns de diamètre. Les principales impuretés éliminées lors de l'étape de digestion sont le fer, le silicium et le titane;

2) **craquage d'alun**: La gibbsite formée via le procédé Bayer est débarrassée de ses impuretés par recristallisation puis traitée à l'acide sulfurique et à l'hydroxyde d'ammonium (formation d'un alun ammonium) avant d'être craquée thermiquement. De très fines particules de morphologie vermiculaire sont obtenues par ce procédé (111);

3) **procédé 'éthylène chlorohydrine'**: Une solution aqueuse d'aluminate de sodium est neutralisée par de l'éthylène chlorohydrine pour former un hydroxyde d'aluminium, qui par vieillissement évolue vers la formation de cristaux de boehmite (111);

4) **décharge disruptive**: Une décharge électrique appliquée dans une solution contenant des électrodes d'aluminium engendre la formation d'hydroxyde d'aluminium. La poudre obtenue est plutôt de forme irrégulière (111);

5) **craquage thermique de carbonate ammonium d'aluminium**: Cette méthode permet un excellent contrôle de la taille et de la pureté de la poudre finale (111);

6) **hydrolyse de composés organométalliques**: Cette méthode sera détaillée plus loin dans ce paragraphe et au paragraphe II.2.1.

On distingue aussi un certain nombre de procédés dérivés du procédé Bayer. Dans le **procédé pyrogénique**, le minerai de bauxite est traité avec Na_2CO_3 à 1200°C . Il en résulte une série de sels de sodium (aluminates de sodium, mais aussi silicate de sodium, titanate de sodium,...) qui, mis en solution dans l'eau, peuvent subir le même traitement que dans le procédé Bayer. La **méthode Peniakoff** donne lieu à des alumines moins pures mais permet une substantielle réduction des coûts énergétiques. La bauxite est tout d'abord mélangée avec du Na_2SO_4 et du coke, avant d'être chauffée à $900-1000^\circ\text{C}$. La réaction exothermique qui s'ensuit donne lieu à la formation de sels sodiques pouvant être traités comme dans le procédé Bayer. La **méthode à l'argile** implique l'utilisation de kaolinite comme matière première. La kaolinite est chauffée à 500°C , transformée en métakaolinite, traitée avec HCl ou H_2SO_4 . On fait subir à la liqueur obtenue les mêmes traitements que ceux détaillés ci-dessus. Enfin, dans le **procédé Chemico**, la kaolinite est mise en contact avec du sulfate d'ammonium. La solution d'alun qui en résulte est ensuite précipitée par ajout d'ammoniac pour former de la gibbsite.

La gibbsite obtenue par les procédés du type Bayer est traitée thermiquement pour donner lieu à une alumine poreuse. La décomposition thermique de la gibbsite procède de la façon suivante :



Etant donné la taille des cristallites de gibbsite produits, il est concevable d'imaginer l'existence d'une pression partielle non nulle d'eau à l'intérieur des grains (104). Un traitement hydrothermal peut donc intervenir à l'intérieur des cristallites, suivant le schéma suivant :



Ce traitement conduit à la formation d'une boehmite ($\gamma\text{-AlO(OH)}$) bien cristallisée de faible surface spécifique. Pour éviter l'interférence des réactions [5] et [6], il importe de procéder à ce qu'il est convenu d'appeler une calcination "flash" (112), à savoir une calcination à la cinétique de chauffe extrêmement rapide. On obtient ainsi une poudre d'alumine très réactive et à haute surface spécifique, mieux connue sous le nom d'*alumine activée*.

Méthodes non conventionnelles de synthèse en phase liquide

La synthèse d'alumines à haute surface spécifique s'est considérablement développée ces dernières années (108) du fait de l'utilisation croissante de ce type de matériau (voir paragraphe I.2.2). Quoique des alumines avec des surfaces spécifiques allant jusqu'à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ aient pu être synthétisées (112), rares sont les utilisations industrielles d'alumines excédant $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Cette section fera le bilan des principales méthodes de synthèse de poudres d'alumine suivant la classification utilisée au paragraphe I.1.3.

Evaporation

Les poudres d'alumine produites par **séchage en atomisation (spray-drying)** (113) ont une morphologie particulière. L'analyse d'un produit commercial (113) indique que ces poudres sont constituées de granules constitués d'une multitude de particules de plus petite taille fortement agglomérées les unes aux autres. Cette morphologie laisse supposer que la taille des granules est déterminée par la taille des gouttelettes pulvérisées lors du procédé alors que la taille des particules qui les composent est régie par la taille des particules de sol de départ.

Teichner et al. (114) ont synthétisé de fines particules monodisperses d'alumine non poreuse par la méthode de **la flamme oxyhydrique** au départ de chlorure d'aluminium. Suivant la température de la flamme, ces auteurs (115) ont obtenu des alumines amorphes (1700 K) ou de transition du type δ (3000 K). Par contre, les poudres préparées par Chung et al. (116) par la méthode de diffusion à contre-courant à l'aide d'une flamme $\text{H}_2\text{-N}_2$ sont toutes amorphes. Un contrôle assez précis de la surface spécifique peut être atteint en jouant sur les paramètres suivants : T_{flamme} , $C_{\text{réactif}}$ et vitesse d'alimentation du réactif dans la flamme. De la même manière, des particules d'alumine à la thermostabilité remarquable ont été synthétisées par **pyrolyse** ($T_{\text{pyrolyse}} = 500\text{-}600^\circ\text{C}$) de vapeurs générées au départ de solutions colloïdales de boehmite (117). L'atomisation d'une solution aqueuse de nitrate d'aluminium dans un **plasma** argon haute température induit la formation de fines sphères (diamètre moyen = 21 nm) d' Al_2O_3 de type δ (119).

La méthode de la **lyophilisation (freeze-drying)** fut utilisée par de nombreux auteurs pour préparer des poudres d'alumine. De parfaites sphères d'oxyde d'aluminium (taille = 0,4 μm) ont été synthétisées au départ d'une solution aqueuse (10% en poids) de sulfate d'aluminium (120). Berrin et al. (121) ont montré la spécificité de poudres d'alumine synthétisées par lyophilisation vis-à-vis de poudres obtenues par le procédé Bayer. L'utilisation d'une lampe IR pendant la sublimation modifie considérablement les caractéristiques (taille des particules,

macroporosité) de poudres de sulfate d'aluminium obtenues par lyophilisation (122). Les poudres d'alumine obtenues par lyophilisation montrent en outre d'excellentes propriétés en vue du frittage sous la forme de substrats à haute densité (123).

Précipitation-filtration

La méthode la plus fréquemment rapportée dans la littérature et utilisée industriellement est la **précipitation**. La plupart des procédés commerciaux sont en effet basés sur la précipitation d'un hydroxyde d'aluminium et le contrôle des facteurs de vieillissement (pH, température, temps). Dans ces procédés, les étapes de lavage, séchage et calcination font l'objet d'une attention particulière.

De plus en plus, cette précipitation devient **contrôlée** (voir paragraphe I.1.3). D'excellents résultats au niveau de la morphologie (sphérique) et de la taille ($0,1 <--> 1,0 \mu\text{m}$) ont été obtenus par cette méthode (124,125). Blendell et al. (125) sont arrivés à synthétiser de fines poudres homodisperses en utilisant de la formamide comme agent de précipitation du sulfate d'aluminium. A cause de l'augmentation progressive du pH provoquée par la décomposition thermique de la formamide, la supersaturation croît de façon uniforme dans la solution. Après le déclenchement de la nucléation ($t=0$), les particules se mettent à croître. Aucune nucléation n'intervient à $t>0$ du fait de la faible sursaturation. La morphologie sphérique des particules obtenues serait due à la présence de l'anion sulfate (125). Wood et al. (126) ont étudié l'hydrolyse du cation aluminium et l'évolution thermique des gels qui en sont issus. L'ammoniac gazeux (124,127) ou l'hydroxyde d'ammonium liquide (128) sont les agents précipitants les plus usités, mais certains auteurs ont aussi eu recours à d'autres agents tels que l'urée (129,130), des amines (131), des amides (125), du dioxyde de carbone ou du carbonate d'ammonium (132,133). Les sels inorganiques d'aluminium les plus couramment utilisés sont le chlorure d'aluminium (129,131), le nitrate d'aluminium (127,129,134), le sulfate d'aluminium (125,129,135) et l'aluminate de sodium (136). Ces sels inorganiques peuvent servir de point de départ à la synthèse de composés organiques de l'aluminium (ex: succinate d'aluminium, voir référence 130), qui peuvent alors être décomposés thermiquement pour former l'alumine. Cependant, les alumines préparées au départ de sels inorganiques sont la plupart du temps contaminées par des ions résiduels, qu'il s'agisse de l'anion du sel en question (ex: Cl^- pour les chlorures), de cations alcalins (Na^+ pour les aluminates de sodium) ou de résidus acides (112).

Divers types de précipitation ont été réalisés dans des solutions aqueuses (130,137), alcooliques (127,131,137) ou mixtes (137). Stadilis et al. (137) ont montré que les solides préparés en solution aqueuse présentaient la structure d'une pseudoboehmite alors que ceux préparés dans l'éthanol pur étaient quasi amorphes et présentaient des surfaces spécifiques très élevées.

De même, Tournier et al. (138) ont synthétisé une alumine microporeuse amorphe au départ de chlorure et/ou de nitrate d'aluminium mis en solution dans du *méthanol* et neutralisé par de l'ammoniac gazeux. Papee et al. (139) ont montré qu'il était possible d'obtenir diverses structures, qu'elles soient cristallines ou amorphes, au départ de sels inorganiques d'aluminium. Macroscopiquement, il est étonnant de constater que l'hydrolyse de sels inorganiques d'aluminium donne souvent lieu à la formation de véritables gels (140). L'hydroxyde d'aluminium colloïdal étant hydrophile, il coagule facilement sous la forme d'un gel. De fait, le nom "gel" a très souvent été donné à une variété de formes basse température d'alumines et d'hydroxydes d'aluminium (140,141).

La séquence *amorphe* --> *pseudoboehmite* --> *bayerite (trihydroxyde d'Al cristallin)* est la plus courante pour les gels formés dans une solution alcaline d'aluminates (129,140). Dans cette séquence, c'est clairement la cristallisation du trihydroxyde qui est l'étape limitante (142). Le pH a une influence considérable sur la cinétique de cette étape (142). Les anions présents ont aussi une influence notable sur le vieillissement du gel. Selon Hem et al. (128), les ions nitrates retardent le processus de vieillissement. Ces mêmes ions nitrates peuvent être facilement éliminés de la solution par lavage à l'eau ou dialyse, ce qui permet d'accélérer le processus de cristallisation (105). Dans tous les cas, les vieillissements pratiqués en solution aqueuse ont toujours un impact considérable sur l'évolution structurale des espèces présentes (128,136).

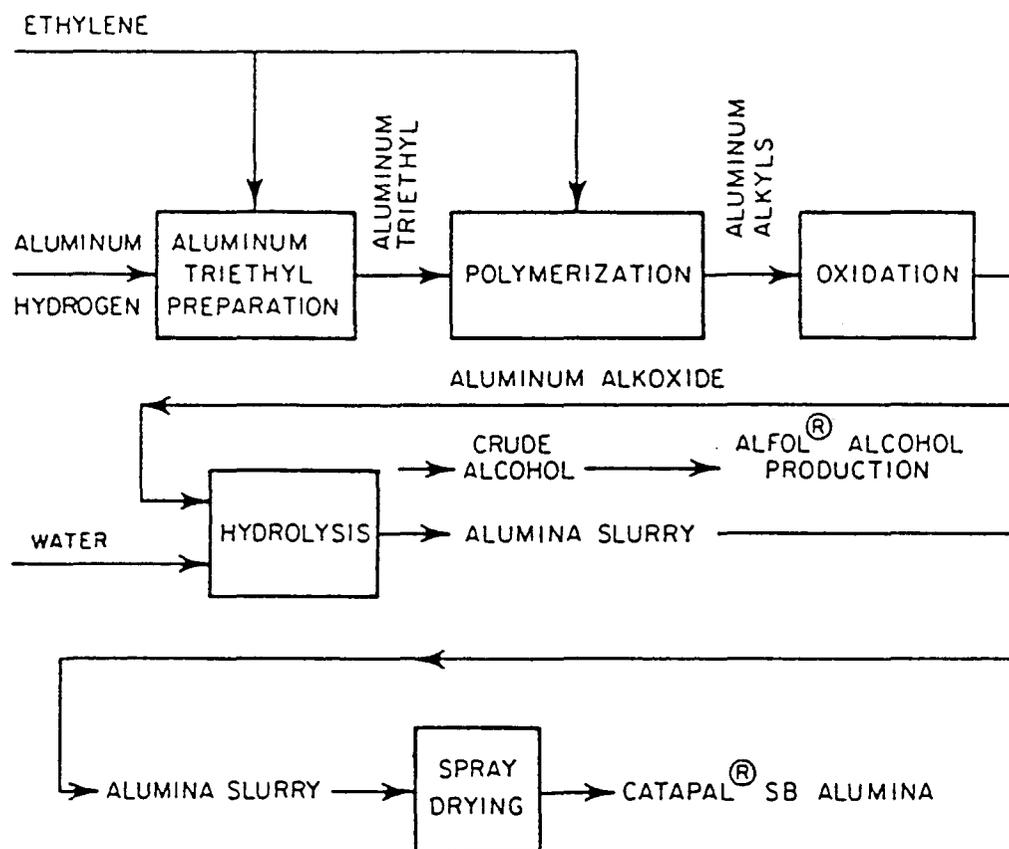
De nombreux travaux (133,134,135,143,144,) ont montré qu'il était possible de contrôler la porosité d'alumines produites par précipitation de sels inorganiques. Les micropores dans l'alumine seraient dictés principalement par la structure des intermédiaires formés en solution (143). La mésoporosité proviendrait des vides entre entités, qu'il s'agisse des vides formés entre les cristallites ou entre les agglomérats de cristallites (145). En conséquence, la taille des cristallites ainsi que leur arrangement spatial affecteraient la mésoporosité (143). Quant aux macropores, ils pourraient être contrôlés par l'ajout de substances "bouche-pores" ayant une taille bien spécifique (144). Il a aussi été démontré que les anions présents en solution influençaient la structure poreuse des alumines obtenues (146). L'addition de certains alcools durant la synthèse permettrait notamment d'augmenter la microporosité des alumines calcinées alors que le lavage du précipité à l'alcool agirait sur la mésoporosité des solides terminaux (134). L'utilisation de surfactants s'est révélée tout à fait intéressante pour agir au niveau de la porosité des poudres d'alumine obtenues par précipitation de sels inorganiques (135,146). Certains auteurs (133) ont mis en évidence l'influence des conditions de calcination sur la porosité des alumines. L'obtention d'une alumine à forte surface spécifique requiert l'emploi de températures et de pH élevés lors des étapes de précipitation et de vieillissement (142). Ces conditions favorisent une vitesse de germination élevée.

Plusieurs auteurs ont montré que de fines particules de boehmite pouvaient être préparées

par **synthèse hydrothermale** en solution aqueuse au départ de nitrate d'aluminium (56), d'une solution basique de chlorure d'aluminium (147) ou d'une solution contenant un alcoxyde d'aluminium (148,149). Dans le procédé mis au point par Buining et al.(147,148), il apparaît que la dimension moyenne des particules produites est corrélable avec certains paramètres de synthèse comme la température de traitement en autoclave (147) ou le rapport $C_{acide}/C_{alcoxyde}$ dans le cas de l'hydrolyse d'un organométallique (148).

Certains procédés faisant intervenir l'hydrolyse d'un alcoxyde via la méthode **sol-gel** sont fort avancés au niveau commercial. En 1984 (108), un de ces procédés (voir figure I.1) a permis la production aux Etats-Unis de quelque 18.000 tonnes d'alumine. Ce procédé permet la production concomittante d'alumine et d'alcools linéaires. La formation initiale de l'alcoxyde d'aluminium a lieu par réaction entre Al, H₂ et C₂H₄.

Figure I.1. Procédé commercial de synthèse d'alumine par hydrolyse d'alcoxyde d'aluminium (réf.108)



La méthode sol-gel est particulièrement adaptée à la synthèse de poudres extra-pures (108). Les alcoxydes d'aluminium peuvent en effet être purifiés par distillation (150). On distingue plusieurs procédés de fabrication d'alcoxyde d'aluminium. Les plus importants sont sans conteste

ceux faisant intervenir l'aluminium métallique comme matière première de départ, avec ou sans catalyseur (AlCl_3 , I_2 ,...)(151). Notons que les alcoxydes peuvent être préparés par d'autres types de méthodes de synthèse (108,151).

De nombreuses études (141,152-154) ont cherché à optimiser les conditions d'hydrolyse des alcoxydes d'aluminium pour l'obtention de poudres d'alumine aux qualités définies. Adkins (155) a été le premier à effectuer la préparation de gels d'alumine au départ d'alcoxydes d'aluminium. Ingebretsen et Matijevic (118) ont quant à eux étudié la formation de particules sphériques d'alumine par hydrolyse en atmosphère humide d'un aérosol d'ASB. L'intérêt majeur de cette méthode est qu'elle permet un ajustement fin du diamètre des particules obtenues. Même si la littérature s'est largement fait l'écho des études entreprises au départ de ces pré-curseurs organiques, il n'en est pas moins vrai que les gels d'alumine ont été beaucoup moins étudiés que les gels de silice correspondants. Le paragraphe II.2.1.reprendra dans les grandes lignes l'état des connaissances de la méthode sol-gel adaptée au système Al-O.

Le traitement de gels d'alumines dans des **conditions supercritiques** fut rapporté par de nombreux auteurs (60,156-158). Les propriétés physico-chimiques des aérogels d'alumine dépendent avant tout des conditions de synthèse des gels par voie chimique. Les remarques effectuées pour le procédé sol-gel sont donc transposables ici. Cette méthode de séchage adaptée aux gels d'alumine sera plus explicitement détaillée au paragraphe II.2.2.2.

Des poudres sphériques monodisperses peuvent être synthétisées par **hydrolyse forcée** en partant de sulfate d'aluminium (159) ou d'alcoxyde d'aluminium additionné d'ions sulfates (160). Matijevic et ses collaborateurs (159,60) ont montré que ces sols monodisperses d'alumine hydratée ne se forment que dans des gammes étroites de concentration (en cation et en anion), de pH, de vitesse de chauffage et de température de vieillissement. Il est intéressant de noter que dans l'étude basée sur les sulfates d'aluminium, la présence de l'anion est tout à fait essentielle pour la précipitation de particules sphériques (159). Il est relativement aisé d'éliminer les ions sulfates par une digestion en milieu basique précédée d'un lavage intensif (159). Ceci rejoint les conclusions tirées par Blendell et al.(125) lors de la précipitation contrôlée de sulfate d'aluminium. Dans le cas de l'utilisation de chlorure (161) et de perchlorate (161) d'aluminium, les morphologies diffèrent fortement de celles obtenues au départ de sulfate d'aluminium puisqu'il n'est pas à priori possible d'obtenir des particules sphériques par cette voie (159). Suivant les valeurs affichées par les concentrations en ions, divers types de morphologies (sphères, aiguilles,...)peuvent être obtenues (159).

Séchage liquide

Jaeger et Miller (162) ont utilisé avec succès cette méthode pour synthétiser de fines

poudres d'alumine. Ils ont desséché une solution aqueuse de sulfate d'aluminium en la dispersant sous la forme d'un fin brouillard dans une solution d'acétone. Les poudres obtenues de la sorte sont très fines mais plutôt agglomérées.

I.3. Les poudres fines de nitrure d'aluminium

I.3.1. Généralités

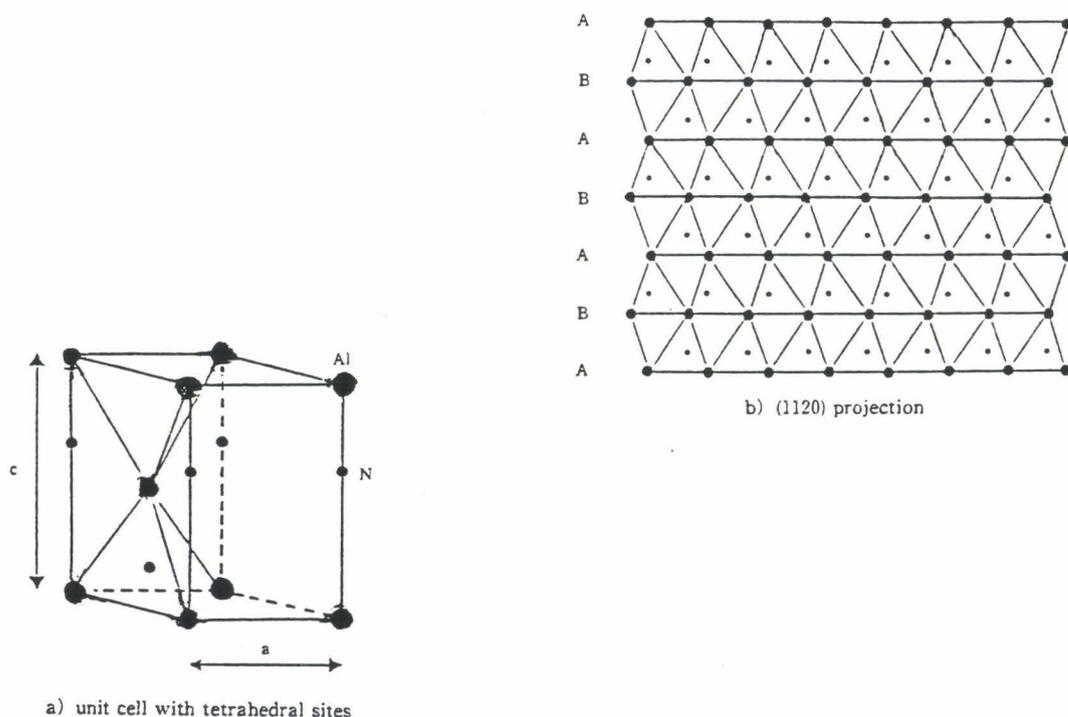
Le besoin accru en matériaux céramiques de haute performance a montré combien l'emploi de composés traditionnels comme les métaux et leurs oxydes était limitatif au niveau des propriétés atteintes. C'est une des clés du développement de l'utilisation des nitrures dans le domaine des matériaux céramiques (3). Les carbures, les borures et les sulfures connaissent également un intérêt croissant du fait de leurs excellentes propriétés. Certains de ces composés possèdent un haut degré de stabilité chimique et thermique, et apparaissent extrêmement résistants mécaniquement et à l'usure. En pratique, il est cependant très difficile d'atteindre avec ces matériaux des performances proches de celles qui sont prédites par la théorie. Il apparaît clairement à présent que le facteur limitant est le contrôle de la synthèse des poudres de départ. Ce contrôle doit impérativement s'opérer sur la composition chimique, la structure, la morphologie, la surface spécifique, la taille des particules ainsi que leur distribution en taille.

Les matériaux de type non-oxyde ont jusqu'ici fait l'objet de peu d'attention en catalyse hétérogène (163-167). Il n'est pas exclu cependant que leurs propriétés donnent lieu à d'excellentes performances catalytiques (activité, sélectivité et stabilité). Levy et Boudart (163) furent les premiers à montrer que le carbure de tungstène avait des propriétés catalytiques comparables à celles du platine. Trois revues (164-166) montraient à la fin des années 70 et au début des années 80 que la réalisation de progrès dans ce domaine était limitée par le manque de voies de synthèse menant à des matériaux purs à forte surface spécifique. Une autre revue récente (3) montre que la situation a considérablement évolué ces dernières années. Le comportement des nitrures a été étudié dans un certain nombre de réactions catalytiques comme l'hydrodénitrogénéation de la quinoline (168) ou l'hydrodésulfurisation (169).

Le nitrure d'aluminium synthétique n'a pas d'équivalent naturel (170). La géométrie de sa maille est hexagonale et appartient au groupe d'espace $P6_3mc$. Chaque atome d'Al est coordonné de façon tétraédrique à 4 atomes de N et vice versa (171). Les paramètres de la maille à température ambiante sont $a = 311,1 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}m$ et $c = 498,0 \pm 0,1 \cdot 10^{-12}m$ (figure I.2). Sa structure cristalline peut être modifiée en une variété de polytypes par ajout d'impuretés. Le composé pur est incolore et transparent mais le plus souvent, il apparaît sous différentes teintes (gris, jaune, brun) en fonction de la nature des impuretés qui y sont présentes (oxygène,

excès d'aluminium, carbone,...). Sa masse volumique théorique est plutôt faible : $3,26 \text{ g.cm}^{-3}$. Le calcul de son point de fusion fut sujet à controverse (172). Il est en général estimé à 2523 K environ mais peut croître de façon significative sous haute pression d'azote (ex: 3033 K sous 10 MPa) (172). Le point de fusion élevé et le caractère covalent de la liaison Al-N rendent la densification d'AlN très difficile.

Figure I.2 Structure d'AlN würtzite
(référence 173)



I.3.2. Application des poudres fines de nitrure d'aluminium

Le nitrure d'aluminium est un matériau de choix pour les circuits microélectroniques hybrides de puissance, que ce soit en tant que substrat ou que boîtier (ex: boîtier pour diodes laser) (174). Sa conductivité thermique élevée (valeur théorique : $\lambda = 320 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$, valeur pratique : $\lambda = 90-190 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$), proche de celle de métaux ($400 \text{ W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le cuivre), lui permet d'évacuer convenablement la chaleur dissipée par les composants (175-176). Ceci cadre parfaitement avec la tendance actuelle de développer des circuits intégrés à vitesse de commutation élevée et à puissance accrue. Les fabricants sont obligés de rapprocher de plus en

plus les composants au sein de circuits hautement intégrés (VLSI : Very Large Scale Integration) pour lesquels l'échauffement devient un problème majeur (177). La résistivité électrique élevée d'AlN (10^{11} - 10^{14} Ω .cm) en fait un isolant parfait pour le dépôt de composants électroniques interconnectés. Enfin, son coefficient d'expansion thermique ($4,3$ - $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$) proche de celui du silicium semiconducteur permet d'éviter la formation de tensions mécaniques entre le support et le semi-conducteur lors de cycles thermiques. AlN permettrait de construire des circuits de plus en plus grandes dimensions.

Le nitrure d'aluminium rentre en compétition dans ce domaine avec l'alumine et l'oxyde de béryllium. Mais ses propriétés physiques sont supérieures à celles de l'alumine ($\lambda = 20 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) (178), et l'oxyde de béryllium ($\lambda = 250$ - $300 \text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$) est généralement considéré comme étant toxique. Il continue pourtant à être utilisé sans précautions particulières aux Etats-Unis. Le marché mondial actuel des substrats BeO serait de 30-40 tonnes/an, auquel il faut ajouter d'autres applications.

Les propriétés physiques d'AlN sont cependant largement dépendantes de sa pureté et de sa densité. La conductivité thermique d'AlN (179) souffre notamment de la présence d'oxygène et/ou d'impuretés métalliques (180) dans le réseau et à la surface des grains de départ. Par contre, elle peut être accrue par l'ajout d'oxydes (alcalino-terreux et terres rares, ex: CaO, Y_2O_3), de carbures (ex: CaC_2) ou de fluorures (ex: YF_3) (170, 181, 182). Parmi ces additifs, CaO et Y_2O_3 ont certainement été les plus étudiés (2, 181, 183-186). Dans le cas des oxydes, il y aurait formation d'aluminates qui "purifient" le réseau d'AlN en pompant les impuretés d'oxygène (183). Virkar et al. (183) ont montré que l'accroissement de conductivité thermique induit par un oxyde quelconque était directement relié à l'énergie libre standard de formation de l'aluminate, à savoir $[\Delta G^\circ]$, avec $\Delta G^\circ < 0$. D'autres auteurs (186) ont montré que la conductivité thermique pouvait être accrue en opérant le frittage sous une atmosphère réductrice. Les ajouts dont il est question pour accroître la conductivité thermique peuvent aussi favoriser le frittage lors de la densification (voir paragraphe II.2.3). Cette promotion du frittage est due soit à une accélération de la diffusion à l'état solide, soit à la formation d'une phase liquide (eutectique) aux joints de grain (183).

Du fait des impuretés présentes, la conductivité thermique théorique d'AlN n'est jamais atteinte (179). Elle décroît lorsque le contenu en oxygène augmente (173). Néanmoins, la présence d'oxygène n'est pas entièrement dommageable pour les propriétés finales du matériau puisque l'oxygène permet une accélération de la densification lors du pressage à chaud et aussi une amélioration de la résistance mécanique des frittés (187). La réactivité d'AlN en présence d'oxygène (187, 188), d'air humide (189) ou d'eau (190) a été largement étudiée dans la littérature. Pour des particules de petites taille, l'hydrolyse en atmosphère humide se produit à température ambiante. La surface de poudres d'AlN soumises à de tels traitements est contaminée par des

espèces AlOOH et $\text{Al}(\text{OH})_3$ (189). L'intensité de la contamination dépend principalement de la nature du milieu ambiant, de la température, de la pression totale et de la pression partielle en eau. Sous la forme de fritté, AlN est très stable vis-à-vis de l'oxygène (188), mais également vis-à-vis de la vapeur d'eau ou de l'eau. Ponthieu et al. (191) ont proposé un modèle de composition de grains d'échantillons commerciaux d' AlN qui tient compte de la présence d'espèces de type hydroxyde et oxyde en surface du grain. Plusieurs travaux ont montré l'existence de procédés permettant de rendre les poudres d' AlN résistantes à l'hydrolyse de surface (170,192). Le traitement de la surface de grains d' AlN à l'acide stéarique s'est révélé tout à fait efficace pour supprimer sa réactivité au contact de l'eau (192).

Si on envisage l'utilisation d' AlN en tant que substrat, il importe également de se pencher sur ses propriétés d'adhésion. Il apparaît que l'adhésion est largement dépendante de la nature chimique des espèces présentes à la surface des grains de poudre. Des espèces de type hydroxyde d'aluminium auraient un effet délétère sur les propriétés d'adhésion (176) alors que des espèces de type oxyde permettraient une amélioration de la force d'adhésion de minces films de cuivre à la surface de substrats AlN (176,193). A l'heure actuelle, seuls des substrats métallisés et du type DBC ("direct bond copper") sont disponibles sur le marché (183). La technologie pour la fabrication de substrats pour films minces, pour films épais et de boîtiers multicouches co-frittés (co-fired multilayer packages) n'est pas, semble-t-il, encore prête.

A l'avenir, il est cependant probable que le nitrure d'aluminium prendra la place de l'oxyde de béryllium et même une part du marché de l'alumine (194). Le marché de la poudre d' AlN pour 1991 a été estimé à environ 186 tonnes (valeur estimée : 11,5 millions de dollars) (170). Près de 80% de cette quantité est englobée par le marché japonais, le restant se répartissant entre les marchés américains et européens. La capacité de production mondiale d' AlN serait environ 2,5 fois plus grande que la taille réelle du marché. Aux Etats-Unis, AlN (et aussi BeO) est classé 'stratégique' car les Américains ne veulent pas dépendre exclusivement de produits importés. Et pourtant le nombre de fabricants de substrats de puissance est très limité (deux, semble-t-il) (195).

Un premier obstacle à l'utilisation massive d' AlN comme substrat est lié au manque de reproductibilité des lots de production, qu'il s'agisse de la conductivité thermique ou des phases présentes après frittage (qui conditionne l'adhésion de la métallisation) (195). Mais la clé de la réussite se trouve dans une réduction des coûts de production de la poudre brute. Le coût des poudres d' AlN actuellement sur le marché est encore quatre fois plus élevé que celui d'une alumine de qualité 'électronique' (196). Il faudrait donc accroître la demande, que ce soit au niveau des substrats, des boîtiers pour l'électronique ou de toute autre utilisation connue. Cela passe aussi par un très gros effort de créativité pour susciter de nouvelles applications. Pour toutes ces raisons, on assiste plutôt à une attitude d'attente et/ou de "veille active" (195). Enfin,

la stratégie future devrait s'orienter vers la conception de systèmes intégrés où le fabricant de poudre, le fritteur et l'applicateur seraient associés, comme cela se fait déjà au Japon.

Le nitrure d'aluminium pourrait connaître de multiples applications sous la forme de couches minces. AlN est notamment promis à une utilisation croissante en tant que composant passif ou actif dans des appareillages électroniques. Les plus significatives de ces applications sont les suivantes:

- l'utilisation en tant que *diélectrique* pour fabriquer des structures MIS (metal-insulator-semiconductor) et MNOS (metal-nitride-oxide-semiconductor). Sa faible perte diélectrique et sa bonne conductivité thermique font de l'AlN un diélectrique haute-température idéal pour les composants actifs et passifs d'appareillages à couche mince (197);
- les applications en tant que *piézoélectrique* (198a,198b). AlN peut notamment servir à la fabrication de senseurs massiques miniatures de haute sensibilité (198b);
- l'utilisation en tant que *masques de diffusion* pour la passivation de surface de semiconducteurs (197).

En tant que couche mince, AlN peut aussi servir de couche protectrice contre : 1) la corrosion: AlN est très résistant contre la corrosion. Il n'est pas attaqué par l'aluminium fondu, l'uranium, le lithium, certains alliages à base de fer ou superalliages. Il est stable vis-à-vis de sels fondus comme des mélanges eutectiques à base de carbonate; 2) la chaleur: AlN peut servir dans des applications haute température au même titre que le nitrure de silicium par exemple. Il peut notamment servir à la formation de revêtements pour l'avionique pour des températures *modérées*. En effet, AlN possède un module élastique et un coefficient d'expansion thermique plutôt élevés, ce qui rend ce matériau sensible aux chocs thermiques (malgré sa grande conductivité thermique) (199); 3) l'usure mécanique: AlN a de bonnes propriétés mécaniques (cf. liaison covalente).

La transparence optique d'AlN dans les domaines du visible et de l'infrarouge proche (pour autant qu'il soit très pur et bien densifié) associée à sa résistance à l'usure rend ce matériau attractif pour une multitude d'applications optiques (ex: couche antireflet) et électrooptiques (196).

Au niveau des applications thermomécaniques et métallurgiques, la fabrication de nacelles destinées à contenir ou à mettre en oeuvre des produits corrosifs est aussi un débouché potentiel (170).

Citons aussi la mise au point de composites où les propriétés spécifiques d'AlN peuvent être bénéfiques. Son usage a été suggéré en tant que bouche-pores dans certains métaux ou polymères pour modifier les propriétés de ces matrices (170). AlN peut être utilisé dans les

polymères pour accroître leur rigidité, pour réduire leur expansion thermique ou pour augmenter leur conductivité thermique (196).

L'utilisation en tant que source d'azote (verres azotés ou expansés,..) connaît un succès croissant. Récemment, un nouveau matériau résistant, léger et isolant a été créé au départ d'AlN et de verre de bouteille. Ce matériau, baptisé "innolithe", est d'ores et déjà commercialisé et on étudie son utilisation en tant que composant structurel des coques de bateaux.

AlN intervient aussi dans la formation de poudres comprimées pour se substituer à d'autres moins conductrices (thermoplongeurs, nacelles,..) et dans la fabrication de tubes pour laser à gaz (diamètre: 2-3 cm, longueur: quelques dizaines de cm) en substitution de BeO.

Plus de détails concernant le nitrure d'aluminium (production, marché et applications) peuvent être trouvés dans le rapport Mitchell (Mitchell Market Reports ou MMR) consacré à ce matériau (200).

I.3.3. Voies de synthèse des poudres fines de nitrure d'aluminium

Contrairement aux oxydes métalliques, la synthèse du nitrure d'aluminium s'effectue principalement via des procédés en phase gaz ou en phase solide. En ce qui concerne les procédés en phase liquide, il n'existe en fait qu'une petite catégorie de composés non-oxydes pour lesquels les compositions requises peuvent être formées en solution (3). C'est le cas actuellement de quelques carbures (B_4C , SiC, TiC), borures (TiB_2) ou sulfures (ZnS , IrS_2 , MoS_2 , ReS_{2+x}) (3). En fait, le nitrure d'aluminium n'est pas accessible en solution mais un procédé -la précipitation en sel fondu- permet sa formation en phase liquide (paragraphe III.3.1).

Chorley et Lednor (3) ont dressé le bilan des voies de synthèse permettant d'accéder aux matériaux non-oxydes à haute surface spécifique. La classification utilisée ici pour différencier l'ensemble des méthodes de synthèse d'AlN est empruntée au compte rendu de ces auteurs. La synthèse d'AlN peut s'effectuer selon trois voies différentes : 1) synthèse en phase solide, 2) synthèse en phase gaz-solide, 3) synthèse en phase gaz.

Les **synthèses en phase solide** nécessitent un mélange intime et uniforme des réactifs de départ. La technique la plus courante est de mélanger les réactifs entre eux et de les chauffer. Mais ces réactions nécessitent souvent de hautes températures et de longues durées de traitement. Pour remédier à cette difficulté, on peut procéder à une synthèse auto-propagatrice à haute température ("self-propagating high-temperature synthesis" ou SHS) (201,202). Dans ce cas, les réactifs solides initiaux sont mélangés puis comprimés. La pastille obtenue est mise au contact d'une flamme afin d'initier une réaction exothermique auto-soutenue. Novikov et al. (201) ont reporté la préparation d'AlN par cette méthode. Il y a lieu de contrôler l'atmosphère de la

réaction afin d'éviter la contamination par l'oxygène du produit fini.

Parfois, la réaction en phase solide ne fait intervenir qu'un seul réactif, lequel par décomposition thermique donne le produit final. La décomposition thermique de précurseurs organométalliques est la voie la plus couramment utilisée pour AlN. Cette voie permet d'atteindre un haut degré d'homogénéité entre éléments intervenant dans la composition du produit final. De plus, les précurseurs polymériques peuvent être synthétisés sous une forme très pure. La plupart du temps, les liaisons chimiques requises dans le matériau final (liaison Al-N) sont préexistantes dans le polymère de départ. D'un autre côté, le rendement massique de la décomposition de tels polymères est souvent très faible car une importante quantité de ligand est incorporée dans ces précurseurs (3).

La nature des composés polymériques de départ est très variable, ainsi que le montre le tableau I.3, mais est généralement du type aminoalane (203-206). Ces précurseurs peuvent être transformés en AlN sous gaz inerte mais la plupart des auteurs utilisent une atmosphère de NH_3 (ou du moins de N_2) pour décomposer leurs précurseurs (204,205). L'efficacité de l'ammoniac provient du fait qu'il permet de limiter la teneur en carbone résiduel dans le produit final. Seibold et Rüssel (205,206) ont notamment préparé des gels polymériques du type $\text{Al}(\text{NHR})_3$ en dissolvant une anode métallique d'aluminium dans une solution d'amine contenant un sel de tétraalkylammonium. Le gel peut être calciné sous atmosphère inerte car il contient la liaison Al-N préétablie, et ainsi donner naissance à une poudre fine d'AlN. Notons que Chorley et Lednor (3) rangent cette méthode de synthèse dans la seconde catégorie (réaction en phase solide-gaz). Il est cependant plus judicieux de considérer la pyrolyse du polyaminoalane comme étant une réaction en phase solide car cette réaction ne nécessite pas obligatoirement d'atmosphère nitrurante.

Tableau I.3. Synthèse d'AlN en phase solide

Nature du polymère	Nature des réactifs de départ	Température (°C)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	d (nm)	réf.
AlH ₂ N(CH ₃) ₂	LiAlH ₄ + [NH ₂ (CH ₃) ₂]Cl	470	-	200	207
Al(NHR) ₃	Al + NH ₂ R	540	-	25-32	205, 206
AlR ₃ :NH ₃ AlR ₂ NH ₂	AlR ₃ + NH ₃	400	40-80	-	203
Al(CH ₃) ₂ NH ₂ *	LiAlH ₄ + HN(CH ₃) ₂ .HCl	-	100-120	100	204
Al(NH)NH ₂	AlH ₃ + NH ₃	1100	-	< 30	208
(HAlNH):THF**		1100	-	30	208

R = CH₃, C₂H₅, C₄H₉, etc

* : ce précurseur est traité dans une solution organique à basse température par du NH₃ gazeux avant d'être décomposé thermiquement

** : THF = tétrahydrofurane

L'utilisation d'une **réaction gaz-solide** est une technique simple permettant généralement un bon contact entre réactifs de départ. Cet avantage est moindre si la réaction en question fait intervenir, en plus de la phase gazeuse, deux solides différents (cas de la carbonituration de l'alumine). Mais l'avantage majeur de la technique est ailleurs : elle permet de déplacer l'équilibre vers la formation des produits en jouant sur les débits de gaz. Ceci est particulièrement intéressant dans le cas de réactions défavorables d'un point de vue thermodynamique. En augmentant le débit gazeux, il est en effet possible d'évacuer en permanence les produits gazeux de la zone réactionnelle tout en y maintenant une concentration élevée du réactif gazeux (3). On peut ranger au sein de cette catégorie les deux méthodes de synthèse d'AlN les plus usitées, à savoir la **nitruration de l'aluminium** et la **carbonituration de l'alumine**. La **nitruration directe**

de l'aluminium est une méthode peu coûteuse mais qui nécessite un contrôle très précis des paramètres réactionnels afin d'éviter la coalescence des grains de métal avant nitruration. Elle s'effectue toujours au départ d'aluminium solide (poudre) mais étant donné le bas point de fusion de l'Al métal ($T_{\text{fusAl}} = 660^{\circ}\text{C}$), la nitruration s'opère en pratique souvent sur de l'Al liquide (209). Le problème majeur vient de l'existence d'une couche d'oxyde d'aluminium à la surface des grains d'aluminium qui se forme même à température ambiante (209). Lors de la nitruration sous azote, une couche cohérente d'AlN peut se former en surface et empêcher la nitruration de progresser davantage. Haussonne et al.(210) ont montré que l'ajout d'un sel de lithium (ex: LiCl_3 , LiF , Li_2CO_3 ou LiAl_5O_8) à la poudre d'aluminium de départ permettait d'accroître sa réactivité du fait de la probable dissolution de la couche protectrice d'oxyde d'aluminium de surface par action du sel de lithium. Certains auteurs ont également utilisé des poudres d'aluminium dopées par Mg, Zn ou Li (209) pour faciliter la conversion totale de l'aluminium en nitrure d'aluminium. La nitruration d'Al solide à 580°C par de l'azote donne des poudres d'AlN impures (10% en poids d'Al et 4% en poids d' O_2) alors que l'utilisation de températures supérieures est inopérante car le frittage des particules métalliques freine considérablement la nitruration. En mélangeant la poudre d'Al de départ avec de l'AlN, le produit obtenu à 1150°C est quasi pur (1,5% en poids d' O_2) (211). On peut aussi réduire la taille moyenne des grains d'aluminium jusqu'à une valeur proche de l'épaisseur de la couche de passivation d'AlN. Kimura et al.(212) ont montré que l'utilisation d'un mélange NH_3/N_2 comme gaz nitrurant à la place de N_2 pur permettait d'abaisser la température de nitruration de l'aluminium de 200°C .

Dans la **carbonitruration de l'alumine** (213,214), l'alumine est réduite par du carbone et nitrurée par de l'azote gazeux à haute température. Certains auteurs (215,216) ont choisi de nitrurer l'alumine en utilisant de l'ammoniac sans recourir à l'emploi de carbone. Dans ce cas, l'ammoniac joue à la fois le rôle d'agent réducteur et d'agent nitrurant. La conversion de l'alumine en nitrure d'aluminium est toujours inférieure à 100% à $T < 1350^{\circ}\text{C}$ (216). Une température de 1500°C est généralement requise pour rendre la nitruration de l'alumine complète (213). Cette méthode fera l'objet de développements plus détaillés au paragraphe III.2.1.

La réaction de polymères organiques ou inorganiques avec des atmosphères nitrurantes pour former AlN a aussi fait l'objet de plusieurs travaux dans la littérature. AlN a été obtenu de la sorte en nitrurant des polymères préparés à base d'hydrures ou d'alkyls d'aluminium avec de l'ammoniac (203,204). Le tableau I.4 donne une série d'exemples de nitruration de précurseurs solides en phase gaz.

Tableau I.4. Synthèse d'AlN en phase solide-gaz

Nature de la réaction	Nature des réactifs de départ	Rend ^t .	Température (°C)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	d (nm)	réf.
nitruration de l'aluminium	Al + N ₂	I	580	-	18000	209
	Al + NH ₃ /N ₂	C	1300	-	10000	212
	Al + AlN + N ₂	PC	1150	-	100	211
	Al(Li) + N ₂	C	1000	-	1000-10000	209
(carbo)nitruration de l'alumine	Al ₂ O ₃ + C + N ₂	C	1500	-	630	213
	Al ₂ O ₃ + NH ₃	C	1300	6,7	200	215
	Al ₂ O ₃ + NH ₃	I	800-1350	-	200	216
nitruration de précurseurs inorganiques	[Al(NH ₃) ₆]I ₃ + NH ₃ /N ₂	C	700	20	100	217
	AlF ₃ + NH ₃	C	850	0,2-2,6	-	218
	Al ₂ S ₃ + NH ₃	C	> 1100	-	-	219
nitruration de précurseurs organiques	Al _w C _x O _y H _z + N ₂	C	> 1250	-	40	220

Rendement --> **C**: complète, **PC** : presque complète, **I**: incomplète

Les réactions se déroulant uniquement en **phase gaz (chemical vapor reaction ou CVR)** permettent un contrôle optimum de la taille et de la composition des poudres formées. Les variables expérimentales telles que concentrations, débits, pressions et températures doivent être ajustées finement. L'utilisation d'halogénures d'aluminium en tant que précurseurs a le désavantage potentiel de créer des sous-produits corrosifs comme HCl (221). Les précurseurs aluminiques de type hydruure permettent d'éviter une contamination trop importante en carbone dans le produit final, par rapport aux précurseurs de type alkyl (222). Notons que cette méthode

peut être appliquée à la formation de films d'AlN. On parle alors de **déposition en phase vapeur** ("**chemical vapor deposition** ou **CVD**").

On peut subdiviser ces voies de synthèse en trois sous-catégories suivant le mode d'activation : thermique, plasma ou laser (3). Le tableau I.5 reprend un certain nombre d'exemples de synthèses en phase gaz, suivant le type d'activation, en y incluant les synthèses de films d'AlN. Les exemples de préparation de films repris dans le tableau servent à illustrer le recours à des précurseurs spécifiques. Notons qu'il existe un certain nombre de revues concernant les méthodes de dépôt de couches minces d'AlN (223,224).

Les procédés faisant intervenir une **activation thermique** permettent de produire des poudres dont la taille peut être diminuée par une augmentation du débit du flux gazeux (le temps laissé à la croissance est dans ce cas moindre) ou de la température (225). La présence d'hydrogène dans ces procédés peut mener à une réduction de la quantité de carbone dans le produit final en le convertissant en méthane (226). De fines poudres d'AlN ($d = 20$ nm) ont été ainsi produites à des températures allant de 800 à 1400°C au départ de $[(CH_3)_2CHCH_2]_3Al$ (227).

L'**activation par laser** permet un transfert énergétique aux réactifs gazeux tout à fait optimal. Cette technique limite de plus les phénomènes parasites de nucléation hétérogène sur les parois du réacteur puisque les gaz réagissent dans une zone bien délimitée dans l'espace. Un contrôle très fin des étapes de nucléation et de croissance est autorisé du fait de l'importance des gradients de température au niveau de la zone réactionnelle. Il est nécessaire qu'un des réactifs absorbe la radiation laser. Si ce n'est pas le cas, un agent sensibilisateur (ex: SF_6) spécifique est ajouté au mélange réactionnel. Les paramètres réactionnels les plus significatifs sont la pression de la cellule réactionnelle, le rapport molaire des gaz engagés et l'intensité laser (qui contrôle la température de réaction) (3).

Plusieurs auteurs (228,229) ont montré qu'il était possible de synthétiser des poudres (228) ou des films (229) de métaux (Fe), d'oxydes (Al, Mo, Ti, Si) et de nitrures (Ti, Nb, Zr) par irradiation laser d'un substrat métallique. Cependant, ces auteurs (228,229) disent ne pas avoir réussi à former des poudres de nitrure d'aluminium, de fer et de nickel de la sorte. L'explication avancée est que ces métaux ont un point d'ébullition situé en dessous de 3500K, contrairement aux métaux Ti, Nb et Zr (229). La littérature (230) récente montre pourtant qu'un tel procédé peut être mené à bien dans le cas de films d'AlN. Chorley et Lednor (3) ne donnent d'ailleurs aucun exemple de synthèse de poudres d'AlN par activation laser. Des films d'AlN d'une épaisseur de 0,3-1,2 μm ont été obtenus par laser CVD au départ de triméthylaluminium et d'ammoniac (230). La source d'aluminium peut aussi être dans ce procédé une cible de métal (231). Dans ce cas, la réaction a lieu par l'intermédiaire du métal en fusion et aussi de la vapeur de métal (231).

Lors de l'**activation par plasma** (232,233), une proportion non négligeable des particules

sont chimiquement chargées ou ionisées, le tout formant un ensemble électriquement neutre (plasma). Les plasmas sont générés en ionisant un gaz comme de l'argon, soit à l'aide de courant continu ou de courant alternatif basse fréquence, avec les électrodes en contact direct avec le gaz, soit en couplant une source de fréquence radio au gaz (3). On distingue généralement deux types de procédés plasmas : 1) les réacteurs à plasma haute fréquence pour la synthèse de poudres ultrapures à partir d'halogénures ou d'organométalliques avec débit-masses faibles et des prix de revient élevés; 2) les réacteurs à plasma d'arc utilisant l'aluminium en poudre ou massif comme matière première avec des débit-masses conséquents et des prix de revient compétitifs (232,234-237). L'utilisation d'un système triple de torches à plasma à courant continu permet d'améliorer la pénétration des particules d'aluminium dans le plasma (237). Puisque les réactifs sont chauffés à haute température puis trempés très rapidement, il est possible de produire par ce biais des poudres extrêmement fines. La taille des particules obtenues dépend de la concentration, de la vitesse de refroidissement et du temps de séjour dans le plasma. La géométrie du réacteur interviendrait également au niveau de ce paramètre mais dans une moindre mesure. Des poudres d'AlN à grains fins (taille = 20-110 nm) ont pu être synthétisées de la sorte au départ d'aluminium métal, d'azote et d'ammoniac (234). La température atteinte est alors de 3500°C.

Tableau I.5. Synthèse d'AlN (poudres et films) en phase gazeuse

Mode d'activation	Nature des réactifs	Produit	T (°C)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	d (nm)	réf.
Thermique	Organiques					
	((CH ₃) ₂ CHCH ₂) ₃ Al + NH ₃	P	800-1400	-	17	227
	Al(CH ₃) ₃ + NF ₃	F	415-500	-	-	238
	[(C ₂ H ₅) ₂ AlN ₃] ₃ + NH ₃ + H ₂	F	400-850	-	-	239
	Al ₂ [N(CH ₃) ₂] ₆ + NH ₃	F	200-500	-	-	240
	Inorganiques					
	AlCl ₃ + NH ₃ + N ₂	P	340-400	-	-	241
		P	720	-	300-3000	242
		P	1100	-	0	243
		P	1190	-	180	242
	AlCl ₃ + HN(Si(CH ₃) ₃) ₂	P/F	1150	23,5	100-3000 77	244
	AlBr ₃ + NH ₃ + H ₂	P	1000	-	100000- 200000	220
	F	400-900	-	-	197	
Laser	Al(CH ₃) ₃ + NH ₃	F	170-200*	-	-	230
	Al + NH ₃	F	25*	-	-	231
Plasma	Al + N ₂ + NH ₃	P	3500	160-260	20-110	234
	Al + NH ₃	P	-	50-80	23-37	235
	Al + N ₂ (NH ₃)	P	2500	-	10-100	236
	Al + N ₂	P	-	-	370	237
	Al + N ₂	P	2000-2500	-	30	232
	Al + N ₂ + NH ₃		0			
	Al + N ₂					
	Al + N ₂	P		100	60	245
	Al(Ti) + N ₂	P	3200	-	1000	246
	Al(Ti) + NH ₃		1720			

P : poudres, F: films

* : température de la cible

BIBLIOGRAPHIE

- (1) K.Kasai, S.Nagata, T.Arakawa, T.Tsukidate, *Ceram.Eng.Sci.Proc.*, **6**, pp.1278, 1985.
- (2) N.S.Raghavan, "Pressureless sintering of AlN : effect of concentration of additives and sintering conditions on properties", *Mater.Sci.Eng.*, **A148**, pp.307-317, 1991.
- (3) R.W.Chorley, P.W.Lednor, "Synthetic routes to high surface area non-oxide materials", *Adv.Mater.*, **3**, pp.474-485, 1991.
- (4) Les nouveaux matériaux, Etude sectorielle, Programme Mobilisateur Multimatériaux, Ministère de la Région Wallonne, Cabinet d'Albert Liénard.
- (5) G.Jimbo, "Recent trends in the development of powder technology in Japan", *Adv.Powder Technol.*, **1**, pp.61-69, 1990.
- (6) E.Matijevic, "Fine Particles : Science and Technology", *MRS Bulletin*, pp.18-20, December 1989.
- (7) S.H.Tolbert, A.P.Alivisatos, "Size dependence of the solid-solid phase transition in CdSe nanocrystals", non-published results.
- (8) A.N.Goldstein, C.M.Echer, A.P.Alivisatos, "Melting in semiconductor nanocrystals", *Science*, **256**, pp.1425-1427, 1992.
- (9) G.P.Vissokov, "Structural, phase and morphological features of plasmachemically synthesized ultradispersed particles", *J.Mater.Sci.*, **27**, pp.5561-5568, 1992.
- (10) V.K.Sankaranarayanan, N.S.Gajbhiye, "Low-temperature of ultrafine rare-earth iron garnets", *J.Am.Ceram.Soc.*, **73**, pp.1301-1307, 1990.
- (11) R.Kubo, "Electronic properties of metallic fine particles", *J.Phys.Soc.Japan*, **17**, pp.975, 1962.
- (12) T.Sugimoto, "Preparation of monodispersed colloidal particles", *Adv.Colloid and Interf.Sci.*, **28**, pp.65-108, 1987.
- (13) M.Haruta, B.Delmon, "Preparation of homodisperse solids", *J.chimie Physique*, **83**, pp.859-868, 1986.
- (14) T.Sugimoto, "Preparation and characterization of monodispersed colloidal particles", *MRS Bulletin*, pp.23-28, December 1989.
- (15) N.Kallay, "Adhesion of fine particles at solid/solution interfaces", *MRS Bulletin*, pp.41-47, January 1990.
- (16) W.P.Hsu, E.Matijevic, *Appl.Optics*, **24**, pp.1623, 1985.
- (17) P.R.Mort, R.E.Riman, "Reactive multicomponent powder mixtures prepared by microencapsulation : $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ synthesis", *J.Am.Ceram.Soc.*, **75**, pp.1581-1586, 1992.

- (18) B.Delmon, "Catalysts - Controlling reactivity for making solids with elaborate architecture", *J.chimie physique*, **83**, pp.875-883, 1986.
- (19) B.Delmon, P.Gränge, "New materials in catalysis", presented in DGMK, Haupttagung, September, pp.529-547, 1990.
- (20) T.A.Ring, "Processing of fine ceramic powders", *MRS Bulletin*, pp.34-40, January 1990.
- (21) J.Van Cleef, "Powder technology", *American Scientist*, **79**, pp.304-315, 1991.
- (22) J.L.Hoyer, "Ultrafine ceramic powders produced by turbomilling", *Ceramic Bulletin*, **67**, pp.1663-1668, 1988.
- (23) Z.Qian-Qiu, "Mechanism of fine grinding in a planetary ball mill", dissertation, Doc.Eng., Nagoya University, 1988.
- (24) P.Cousin, R.A.Ross, "Preparation of mixed oxides : a review", *Mater.Sci.Engin.*, **A130**, pp.119-125, 1990.
- (25) D.W.Johnson, Jr, "Nonconventional powder preparation techniques", *Ceram.Bull.*, **60**, pp.221-224, 1981.
- (26) D.W.Johnson, Jr, "Innovations in ceramic powder preparation", *Adv.in Ceram.*, **21**, pp.3-19, 1987.
- (27) T.A.Wheat, "Techniques for producing reactive and homogeneous ceramic powders", *J.Canadian Ceramic Society*, **46**, pp.11-18, 1977.
- (28) R.E.Riman, "Chemical precipitation of ceramic powders", in *Colloid and Surface Eng., Applications in the process industries*, Ed.by R.A.Williams, Butterworth-Hernmann, pp.140-167, 1992.
- (29) S.J.Lukasiewicz, "Spray-drying ceramic powders", *J.Am.Ceram.Soc.*, **72**, pp.617-624, 1989.
- (30) K.Kendall, T.P.Weih, "Adhesion of nanoparticles within spray-dried agglomerates", *J.Phys.D: Appl.Phys.* **25**, pp.A3-A8, 1992.
- (31) M.J.Ruthner, "Industrial production of multicomponent ceramic powders (Metal oxides by means of the spray roasting technique)", in *Ceramic Powders*, Ed.by P.Vincenzini, Elsevier, New York, pp.515-531, 1983.
- (32) D.W.Sproson, G.L.Messing, "Ceramic powder synthesis by thermal reaction of atomized solutions", *Adv.in Ceramics*, **21**, pp.99-108, 1987.
- (33) I.-T.Kim, T.-S.Oh, Y.-H.Kim, "Preparation and characterization of $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ powder by the ultrasonic spray pyrolysis method", *J.Mater.Sci.*, **26**, pp.6275-6278, 1991.
- (34) K.A.Moore, J.Cesarano III, D.M.Smith, T.T.Kodas, "Synthesis of submicrometer mullite powder via high-temperature aerosol decomposition", *J.Am.Ceram.Soc.*, **75**, pp.213-215, 1992.
- (35) M.Suzuki, M.Kagawa, Y.Syono, T.Hirai, "Synthesis of ultrafine single-component oxide particles by the spray-ICP technique", *J.Mater.Sci.*, **27**, pp.679-684, 1992.

- (36) Y.N.Tumanov, A.V.Sigailo, "Plasma synthesis of disperse oxide materials from disintegrated solutions", *Mater.Sci.Engin.*, **A140**, pp.539-548, 1991.
- (37) C.-H.Hung, J.L.Katz, "Formation of mixed oxide powders in flames: Part 1 and Part 2", *J.Mater.Res.*, **7**, pp.1861-1875, 1992.
- (38) D.J.Lewis, "Technique for producing mullite and other mixed-oxide systems", *J.Am.Ceram.Soc.*, **74**, pp.2410-2413, 1991.
- (39a) P.Reynen, H.Bastius, "Hot kerosene drying. A technique to prepare reactive, homogeneous powders from salt solutions", *Powd.Met.*, **8**, pp.91, 1976.
- (39b) F.Schlenkrich, "The synthesis of earth alkaline titanates via a hot petroleum drying method", *3rd Int.Conf.Electroceramics*, Maubeuge, 1992.
- (40) H.S.Potdar, S.B.Deshpande, P.D.Godbole, V.G.Gunjikar, S.K.Date, "Low temperature synthesis of ultrafine strontium titanate powders", *J.Mater.Res.*, **7**, pp.429-434, 1992.
- (41) L.A.Bruce, S.Hardin, M.Hoang, T.W.Turney, "Progress towards preparation of high-surface area rare-earth oxides", *J.Mater.Chem.*, **1**, pp.423-427, 1991.
- (42) A.Roosen, H.Hausner, "Techniques for agglomeration control during wet-chemical powder synthesis", *Adv.Cer.Mater.*, **3**, pp.131-137, 1988.
- (43) J.-H.Jean, T.A.Ring, "Processing monosized titania powders generated with HPC dispersant", *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **65**, pp.1574-1577, 1986.
- (44) S.Rajendran, "Production of reactive single- and multi-component ceramic oxide powders and fabrication of high-strength ceramics", *J.Mater.Sci.*, **27**, pp.433-440, 1992.
- (45) S.L.Jones, C.J.Norman, "Dehydration of hydrous zirconia with methanol", *J.Am.Ceram.Soc.*, **71**, pp.C190-C191, 1988.
- (46) S.L.Dole, R.W.Sheidecker, L.E.Shiers, M.F.Berard, O.Hunter, "Technique for preparing highly sinterable oxide powders", *Mater.Sci and Engin.*, **32**, pp.277-281, 1978.
- (47) Y.Yoshikawa, K.Tsuzuki, "Susceptibility to agglomeration of fine PLZT powders prepared from nitrate solutions", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **6**, pp.227-235, 1990.
- (48) P.Apte, H.Burke, H.Pickup, "Synthesis of yttrium aluminum garnet by reverse strike precipitation", *J.Mater.Res.*, **7**, pp.706-711, 1992.
- (49) G.R.Fox, E.Breval, R.E.Newnham, "Crystallization of nanometre-size coprecipitated PbTiO₃ powders", *J.Mater.Sci.*, **26**, pp.2566-2572, 1991.
- (50) V.K.La Mer, R.H.Dinegar, "They, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols", *J.Am.Chem.Soc.*, **72**, pp.4847-54, 1950.
- (51) A.S.Abdel-Halim, F.A.El-Nour, N.Belacy, H.F.Aly, T.Khalil, "Physico-chemical characteristics of uranium oxide microspheres produced by internal gelation", *Isotopenpraxis*, **26**, pp.524-529, 1990.
- (52) H.Chen, E.Ruckenstein, "Surfactant-modified hydrous titanium oxide gels", *J.Colloid*

- Interf.Sci., **148**, pp.382-397, 1992.
- (53) M.Yoshimura, "Advantages of hydrothermal processing for preparation of fine powders and films of multi-component oxide ceramics", 3rd Int.Conf.Electroceramics, Maubeuge, 1992.
- (54) L.N.Demianets, "Hydrothermal synthesis of new compounds", Prog.Crystal Growth and Charact., **21**, pp.299-355, 1990.
- (55) S.Somiya, "Hydrothermal preparation and sintering of fine ceramic powders", in Mat.Res.Soc.Symp.Proc., Ed.by J.H.Crawford, Y.Chen, W.A.Sibley, North-Holland, New York, **24**, pp.255-271, 1984.
- (56) T.Adschiri, K.Kanazawa, K.Arai, "Rapid and continuous hydrothermal crystallization of metal oxide particles in supercritical water", J.Am.Ceram.Soc., **75**, pp.1019-1022, 1992.
- (57) C.Pommier, K.Chor, J.F.Boquet, "The use of supercritical fluids as reaction medium for ceramic powder synthesis", 3rd Int.Conf.Electroceramics, Maubeuge, 1992.
- (58) J.Fricke, A.Emmerling, "Aerogels", J.Am.Ceram.Soc., **75**, pp.2027-2036, 1992.
- (59) M.Barj, J.F.Bocquet, K.Chhor, C.Pommier, "Submicronic MgAl₂O₄ powder synthesis in supercritical ethanol", J.Mater.Sci., **27**, pp.2187-2192, 1992.
- (60) Y.Mizushima, M.Hori, "Preparation of alumina aerogel and application to support of combustion catalyst", non published results.
- (61) E.Matijevic, M.Budnik, L.Meites, "Preparation and mechanism of formation of titanium dioxide hydrosols of narrow size distribution", J.Colloid Interf.Sci., **61**, pp.302-311, 1977.
- (62) E.Matijevic, P.Scheiner, "Ferric hydrous oxide sols, Part III.", J.Colloid Interf.Sci., **63**, pp.509-524, 1978.
- (63) E.Matijevic, "Monodispersed metal (hydrous) oxides - a fascinating field of colloid science", Acc.Chem.Res., **14**, pp.22-29, 1981.
- (64) Y.S.Her, E.Matijevic, W.R.Wilcox, "Continuous precipitation of monodispersed yttrium basic carbonate powders : Part III. Kinetics", J.Mater.Res., **7**, pp.2269-2272, 1992.
- (65) D.W.Matson, J.C.Lineham, R.M.Bean, "Ultrafine iron oxide powders generated using a flow-through hydrothermal process", Mater.Lett., **14**, pp.222-226, 1992.
- (66) F.Fievet, J.P.Lagier, M.Figlarz, "Preparing monodisperse metal powders in micrometer and submicrometer sizes by the polyol process", MRS Bulletin, pp.29-34, December 1989.
- (67) M.Figlarz, C.Ducamp-Sanguesa, F.Fievet, J.P.Lagier, "Preparation and characterization of monodisperse Co, Ni, Cu and Ag metal particles of uniform shape", in Powder Production and Spray Forming, Adv.Powder Metall.Particulate Mater., vol.1, pp.179-192, 1992.
- (68) J.Livage, M.Henry, J.P.Jolivet, C.Sanchez, "Chemical synthesis of fine powders", MRS Bulletin, pp.18-25, 1990.
- (69) K.Sugita, "The colloidal process : a new approach to advanced ceramics", Adv.Mater., **4**, pp.582-586, 1992.

- (70) E.Ponthieu, E.Payen, J.Grimblot, "Ultrafine alumina powders via a sol-emulsion-gel method", *J.Non Cryst.Solids*, **147&148**, pp.598-605, 1992.
- (71) G.R.Sanderson, "Applications of xanthan gum", *The british polymer J.*, **13**, pp.71-75, 1981.
- (72) C.Marcilly, B.Delmon, "Obtention d'oxydes mixtes divisés par décomposition de précurseurs amorphes", *Comptes Rendus Acad.Sciences (C)*, **268**, pp.1795-1797, 1969.
- (73) P.Courty, H.Ajot, C.Marcilly, B.Delmon, "Oxydes mixtes ou en solution solide sous forme très divisée obtenus par décomposition thermique de précurseurs amorphes", *Powder Technol.*, **7**, pp.21-38, 1973.
- (74) A.Aoki, "Preparation of high-quality Bi-Pb-Sr-Ca-Cu oxide precursor by the citrate gel process", *Japan.J.Appl.Phys.*, **29**, pp.L270-L272, 1990.
- (75) V.A.Roberts, R.Freer, F.R.Sale, "Silicon and calcium doped manganese-zinc ferrite prepared by the citrate gel route", in *Fine Ceramic Powders, British Ceramic Proceedings*, Ed.by R.Freer, J.L.Woodhead, pp.109-116, 1991.
- (76) J.Paris, R.Paris, "Obtention d'oxydes mixtes et de solutions solides d'oxydes par décomposition de complexes organiques mixtes", *Bull.Soc.Chim.Fr.*, pp.1138-1141, 1965.
- (77) S.R.Sheen, Y.J.Hsu, D.H.Chen, J.S.Ho, C.Y.Shei, C.T.Chang, "Synthesis and characterization of high- T_c Y-Ba-Cu-O superconducting oxides by coprecipitation from triethylamine-oxalate media", *Mater.Lett.*, **10**, pp.489-493, 1991.
- (78) C.Y.Shieh, Y.Huang, M.K.Wu, C.Y.Huang, "Preparation of single high- T_c phase Bi-Pb-Sr-Ca-Cu-O superconductor by the EDTA precursor solution method", *Physica C*, **185-189**, pp.513-514, 1991.
- (79) O.Van der Biest, J.Kwarciak, D.Dierickx, M.Dhalle, W.Boon, Y.Bruynseraede, "Ceramic superconductors synthesized by sol-gel methods", *Physica C*, **190**, pp.119-121, 1991.
- (80) R.V.Kamat, T.V.Vittal Rao, K.T.Pillai, V.N.Vaidya, D.D.Sood, "Preparation of high grade YBCO powders and pellets through the glycerol route", *Physica C*, **181**, pp.245-251, 1991.
- (81) A.J.I.Ward, S.E.Friberg, "Preparing narrow size distribution particles from amphiphilic association structures", *MRS Bulletin*, pp.41-46, December 1989.
- (82) F.C.Meldrum, V.J.Wade, D.L.Nimmo, B.R.Heywood, S.Mann, "Synthesis of inorganic nanophase materials in supramolecular protein cages", *Nature*, **349**, pp.684-687, 1991.
- (83) S.Mann, J.P.Hannington, R.J.P.Williams, "Phospholipid vesicles as a model system for biomineralization", *Nature*, **324**, pp.565-567, 1986.
- (84) S.Mann, F.C.Meldrum, "Controlled synthesis of inorganic materials using supramolecular assemblies", *Adv.Mater.*, **3**, pp.316-318, 1991.
- (85) C.T.Dameron, R.N.Reese, R.K.Mehra, A.R.Kortan, P.J.Caroll, M.L.Steigerwald, L.E.Brus, D.R.Winge, "Biosynthesis of cadmium sulfide quantum semiconductor crystallites", *Nature*, **338**, pp.596-597, 1989.

- (86) N.Herron, Y.Wang, M.M.Eddy, G.D.Stucky, D.E.Cox, K.Moller, T.Bein, "Structure and optical properties of CdS superclusters in zeolite hosts", *J.Am.Chem.Soc.*, **111**, pp.530-540, 1989.
- (87) N.F.Borrelli, D.W.Hall, H.J.Holland, D.W.Smith, "Quantum confinement effects of semi-conducting microcrystallites in glass", *J.Appl.Phys.*, **61**, pp.5399-5409, 1987.
- (88) A.I.Ekimov, Al.L.Efros, A.A.Onushchenko, "Quantum size effect in semiconductor microcrystals", *Solid State Comm.*, **56**, pp.921-924, 1985.
- (89) H.Reuter, "New impetus for inorganic host-guest chemistry", *Angew.Chem.Int.Ed.Engl.*, **31**, pp.1185-1188, 1992.
- (90) Y.Wang, N.Herron, "Nanometer-sized semiconductor clusters : materials synthesis, quantum size effects and photophysical properties", *J.Phys.Chem.*, **95**, pp.525-532, 1991.
- (91) Y.Wang, H.Liu, Y.Jiang, "A new method for immobilization polymer-protective colloidal platinum metals via co-ordination capture with anchored ligands. Synthesis of the first example of mercapto-containing supported metallic catalyst for hydrogenation of alkenes with high activity", *J.Chem.Soc.Chem.Comm.*, pp.1878-1879, 1989.
- (92) R.Rossetti, J.L.Ellison, J.M.Gibson, L.E.Brus, "Size effects in the excited electronic states of small colloidal CdS crystallites", *J.Chem.Phys.*, **80**, pp.4464-4469, 1984.
- (93) A.B.Hardy, W.E.Rhine, H.K.Bowen, "Preparation of porous oxide beads using polymeric beads to control bead size and shape", in *Better Ceramics Through Chemistry IV*, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, **180**, pp.1009-1014, 1990.
- (94) L.Zuxing, Y.Huijon, "Preparation of Nasicon by liquid drying method", in *Ceramic Powders*, Ed.by P.Vincenzini, Elsevier, New York, pp.583-586, 1983.
- (95) Y.Ozaki, "Ultrafine electroceramic powder preparation from metal alkoxides", *Ferroelectrics*, **49**, pp.285-296, 1983.
- (96) Y.Hayashi, T.Kimura, T.Yamaguchi, "Mechanism of Ni-Zn ferrite formation in the presence of molten $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ ", *J.Am.Ceram.Soc.*, **69**, pp.322-325, 1986.
- (97) Y.Hayashi, T.Kimura, T.Yamaguchi, "Preparation of rod-shaped BaTiO_3 powder", *J.Mater.Sci.*, **21**, pp.757-762, 1986.
- (98) L.A.Chick, L.R.Pederson, G.D.Maupin, J.L.Bates, L.E.Thomas, G.J.Exarhos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", *Mater.Lett.*, **10**, pp.6-12, 1990.
- (99) N.Balagopal, K.G.K.Warrier, A.D.Damodaran, "Alumina-ceria composite powders through a flash combustion technique", *J.Mater.Sci.Lett.*, **10**, pp.1116-1118, 1991.
- (100) "Alumina", in *Mitchell Market Reports on Advanced Materials*, ISBN 0 948696 03 6, 1987.
- (101) Kirk Othmer, in *Encyclopedia of Chemical Technology*, **2**, 3rd ed., New York, Wiley Interscience, pp.221, 1978.

- (102) G. MacZura, K.J. Moody, J.T. Kennedy, "Alumina", *Ceramic Bull.*, **69**, pp.844-846, 1990.
- (103) "Concise Enc. Adv. Ceram. Mater.", Ed. R.J. Brook, Pergamon Press, pp.10-20, 1991.
- (104) R. Poisson, J.-P. Brunelle, P. Nortier, "Alumina", in *Catalyst Supports and Supported Catalysts*, Ed. by A.B. Stiles, Butterworths, Stoneham, USA, pp.11-55, 1987.
- (105) K. Wefers, C. Misra, "Oxides and hydroxides of aluminum", Alcoa Laboratories, 1987.
- (106) Y. Kobayashi, Y. Kurokawa, Y. Imai, S. Muto, *J. Non Cryst. Solids*, **105**, pp.198, 1988.
- (107) J.D. Birchall, in *Fabrication Science 3*, Ed. by D. Taylor, British Ceramics Society, Stoke-on-Trent, UK, 1983.
- (108) R.K. Oberlander, "Aluminas for catalysts", in *Applied Industrial Catalysis*, Ed. by B.E. Leach, **3**, pp.80-112, 1984.
- (109) C.N. Satterfield, in *Heterogeneous catalysis in practice*, McGraw Hill, New York, 1981.
- (110) K. Maeda, F. Mizukami, S. Niwa, M. Toba, M. Watanabe, K. Masuda, "Thermal behaviour of alumina from aluminium alkoxide reacted with complexing agent", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **88**, pp.97-104, 1992.
- (111) F. Cambier, A. Leriche, "Powder production for structural ceramics", in *Research and Development of High Temperature Materials for Industry*, Ed. by E. Bullouk, Elsevier *Appl. Sci.*, pp.253-268, 1989.
- (112) N. Jovanovic, T. Novakovic, J. Janackovic, A. Terlecki-Baricevic, "Properties of activated alumina obtained by flash calcination of gibbsite", *J. Colloid Interf. Sci.*, **150**, pp.36-41, 1992.
- (113) K. Uematsu, J. Kim, M. Miyashita, N. Uchida, K. Saito, "Direct observation of internal structure in spray-dried alumina granules", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, pp.2555-2557, 1990.
- (114) R. Caillat, J.P. Cuer, J. Elston, F. Juillet, R. Pointud, M. Prettre, S. Teichner, "Preparation of monodispersed oxides in a H₂-O₂ flame and some properties of these compounds", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, pp.152-156, 1959.
- (115) J.P. Cuer, J. Elston, S.J. Teichner, "Contribution à l'étude de procédés d'obtention et des propriétés des solides finement divisés élaborés dans un réacteur à flamme", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, pp.89-93, 1961.
- (116) S. Chung, Y. Sheu, M. Tsai, "Formation of SiO₂, Al₂O₃ and 3 Al₂O₃ -2SiO₂ particles in a counterflow diffusion flame", *J. Am. Ceram. Soc.*, **75**, pp.117-123, 1992.
- (117) T. Ishikawa, R. Ohashi, H. Nakabayashi, N. Kakuta, A. Ueno, A. Furuta, "Thermally stabilized transitional alumina prepared by fume pyrolysis of boehmite sols", *J. Catal.*, **134**, pp.87-97, 1992.
- (118) B.J. Ingebrethsen, E. Matijevic, "Preparation of uniform colloidal dispersions by chemical reactions in aerosols -2. Spherical particles of Al hydrous oxide", *J. Aerosol Sci.*, **11**, pp.271-280, 1980.
- (119) M. Suzuki, M. Kagawa, Y. Syono, T. Hirai, "Synthesis of ultrafine single-component oxide

- particles by the spray-ICP technique", *J.Mater.Sci.*, **27**, pp.679-684, 1992.
- (120)F.J.Schnettler, F.R.Monforte, W.W.Rhodes, "A cryochemical method for preparing ceramic materials", in *Science of Ceramics*, The British Ceramic Society, Stoke on Trent, **4**, pp.79-90, 1988.
- (121)L.Berrin, D.W.Johnson,Jr, D.J.Nitti, "High purity reactive alumina powders : I.chemical and powder density", *Ceramic Bull.*, **51**, pp.840-844, 1972.
- (122)L.A.Beyer, C.E.Kalnas, D.Roy, I.K.Lloyd, "Characterization of freeze-dried alumina powders prepared with and without a heat lamp to speed sublimation", *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **66**, pp.1647-1651, 1987.
- (123)Y.S.Kim, F.R.Monforte, "Theoretically dense (99.9%) polycrystalline alumina prepared from cryochemically processed powders", *Ceram.Bull.*, **50**, pp.532-535, 1971.
- (124)J.R.Moyer, A.R.Prunier, N.N.Hughes, R.C.Winterton, "Synthesis of oxide ceramic powders by aqueous coprecipitation", in *Better Ceramics through Chem. II*, *Mater.Res.Soc.Symp. Proc.*, **73**, pp.117-122, 1986.
- (125)J.E.Blendell, H.K.Bowen, R.L.Coble, "Highpurity alumina by controlled precipitation from aluminum sulfate solutions", *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **63**, pp.797-802, 1984.
- (126)T.E.Wood, A.R.Siedle, J.R.Hill, R.P.Skarjune, C.J.Goodbrake, "Hydrolysis of Al - Are all gels created equal?", in *Better Ceramics through Chemistry IV*, *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, **180**, pp.97-116, 1990.
- (127)B.Cormack, J.J.Freeman, K.S.W.Sing, "Porosity of alumina gels prepared from solutions of Al nitrate in various alcohols", *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, **30**, pp.367-373, 1980.
- (128)S.L.Hem, E.J.Russo, S.M.Bahal, R.S.Levi, "Effect of pH of precipitation on antacid properties of hydrous Al oxide", *J.Pharmaceutical Sci.*, **59**, pp.317-321, 1970.
- (129)T.Sato, S.Ikoma, F.Ozawa, "Preparation of gelatinous Al hydroxide by urea from aqueous solutions containing chloride, nitrate and sulfate of Al", *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, **30**, pp.225-232, 1980.
- (130)C.Sivaraj, B.P.Reddy, B.R.Rao, P.K.Rao, "Preparation of catalytically active gamma alumina from a basic Al succinate precursor precipitated from homogeneous solution", *Appl.Catal.*, **24**, pp.25-35, 1986.
- (131)D.N.Bakoyannakis, G.A.Stadilis, D.X.Zamboulis, "Preparation of Al hydroxide gels by precipitation : effect of proton acceptors on surface area and porosity", *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, **53**, pp.39-43, 1992.
- (132)D.Aldcroft, G.C.Bye, C.A.Hughes, "Crystallization processes in Al hydroxide gels IV. Factors influencing the formation of the cristalline trihydroxides", *J.Appl.Chem.*, **19**, pp.167, 1969.
- (133)R.F.Vogel, G.Marcellin, W.L.Kehl, "The preparation of controlled pore alumina",

- Appl.Catal., **12**, pp.237-248, 1984.
- (134)A.White, A.Walpole, Y.Huang, D.L.Trimm, "Control of porosity and surface area in alumina II.Alcohol and glycol additives", Appl.Catal., **56**, pp.187-196, 1989.
- (135)J.Rocek, R.Pospech, J.Weiss, K.Jiratova, "Effect of precipitation and aging on porous structure of Al hydroxide. Parts I and II",Collect.Czech.Chem.Comm., **56**,pp.1253-1269, 1991.
- (136)T.Sato, "Preparation of Al hydroxide by reacting sodium aluminate solutions with mineral acid", J.Chem.Tech.Biotechnol., **31**, pp.670-675, 1981.
- (137)G.A.Stadilis, D.N.Bakoyannakis, D.X.Zamboulis, "Surface properties of Al hydroxide gels prepared from pure and mixed aqueous, ethanolic and acetic media", J.Chem.Tech.Biotechnol., **54**, pp.123-127, 1992.
- (138)G.Tournier, M.Lacroix-Repellin, G.M.Pajonk, S.J.Teichner, "Microporous amorphous alumina of a zeolitic type for catalytic reactions with methanol", in Preparation of Catalysts IV, Ed.by B.Delmon, P.Grangé, P.A.Jacobs, G.Poncelet, pp.333-342, 1987.
- (139)D.Papée, R.Tertian, R.Biais, "Recherches sur la constitution des gels et des hydrates cristallisés d'alumine", Bull.Soc.Chim.Fr., pp.1301-1310, 1958.
- (140)T.Sato, "Preparation of gelatinous Al hydroxide", Z.Anorg.allg.Chem., **391**, pp.69-78, 1972.
- (141)A.C.Pierre, D.R.Uhlmann, "Superamorphous alumina gels", Mat.Res.Soc.Symp.Proc., **32**, pp.119-124, 1984.
- (142)G.P.Vishnyakova, V.A.Dzisko, L.M.Kefeli, L.F.Lokotko, I.P.Olenkova, L.M.Plyasova, I.A.Ryzhak, A.S.Tikhova, "Effect of the preparative conditions on the specific area of catalysts and supports IV. Al hydroxide", Kinet. i Katal., **11**, pp.1545-1551, 1970.
- (143)M.F.L.Johnson, J.Mooi, J.Catal, **10**, pp.342, 1968.
- (144)U.Hammon, M.Kotter, Chem.Ing.Tech., **56**, pp.455, 1984.
- (145)D.L.Trimm, A.Stanislaus, Appl.Catal., **21**, pp.215, 1986.
- (146)T.F.Kuznetsova, N.M.Sobolenko, "Influence of inorganic electrolytes on formation of porous structure of alumina in presence of surfactants", Zhurnal Prikladnoi Khimii, **63**, pp.1948-1952, 1990.
- (147)P.A.Buining, C.Pathmamanoharan, M.Bosboom, "Effect of hydrothermal conditions on the morphology of colloidal boehmite particles : implications for fibril formation and monodispersity", J.Am.Ceram.Soc., **73**, pp.2385-2390, 1990.
- (148)P.A.Buining, C.Pathmamanoharan, J.B.H.Jansen, H.N.W.Lekkerkerker, "Preparation of colloidal boehmite needles by hydrothermal treatment of Al alkoxide precursors", J.Am.Ceram.Soc., **74**, pp.1303-1307, 1991.
- (149)M.Inoue, H.Kominami, T.Inui, "Thermal reaction of Al alkoxide in glycols", J.Am.Ceram.Soc., **73**, pp.1100-1102, 1990.

- (150)H.Adkins, S.H.Watkins, "Investigation of the properties of alumina ex-Al isopropoxide as a catalyst for dehydrations", *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, pp.2184, 1951.
- (151)M.Guglielmi, G.Carturan, "Precursors for sol-gel preparations", *J. Non Cryst. Solids*, **100**, pp.16-30, 1988.
- (152)A.Ayral, J.Phalippou, J.C.Droguet, "Alumina powders from aluminum alkoxide", in *Better Ceramics through Chemistry III, Proc. Mater. Soc. Symp.*, Ed. Mater. Res. Soc., Pittsburgh, PA, vol.121, pp.239-244, 1988.
- (153)M.Astier, K.S.W.Sing, "Porosity of alumina gels prepared by hydrolysis of aluminium sec-butylate with limited amount of water", *J. Chem. Tech. Biotech.*, **30**, pp.691-698, 1980.
- (154)B.E.Yoldas, "Hydrolysis of Al alkoxides and bayerite conversion", *J. Appl. Chem. Biotech.*, **23**, pp.803-809, 1973.
- (155)A.Adkins, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, pp.2175, 1922.
- (156)M.A. Vicarini, G.A.Nicolaon, S.J.Teichner, "Textural and structural properties of Al oxide aerogels prepared by the hydrolysis of Al alcoholates in heterogeneous media", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5**, pp.431-446, 1970.
- (157)M.A. Vicarini, G.A.Nicolaon, S.J.Teichner, "Textural and structural properties of Al oxide aerogels prepared by the hydrolysis of Al sec-butylate in alcoholic solution", *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **5**, pp.1466, 1969.
- (158)J.N.Armor, E.J.Carlson, "Variables in the synthesis of unusually high pore volume aluminas", *J. Mater. Sci.*, **22**, pp.2549-2556, 1987.
- (159)R.Brace, E.Matijevic, "Alhydrous oxide sols -1. Spherical particles of narrow size distribution", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **35**, pp.3691-3705, 1973.
- (160)D.L.Catone, E.Matijevic, "Al hydrous oxide sols II. Preparation of uniform spherical particles by hydrolysis of ASB", *J. Colloid Interf. Sci.*, **48**, pp.291-301, 1974.
- (161)W.B.Scott, E.Matijevic, "Alhydrous oxide sols III. Preparation of uniform particles by hydrolysis of Al chloride and perchlorate salts", *J. Colloid Interf. Sci.*, **66**, pp.447-454, 1978.
- (162)R.E.Jaeger, T.J.Miller, "Preparation of ceramic oxide powders by liquid drying", *Ceram. Bull.*, **53**, pp.855-859, 1974.
- (163)R.B.Levy, M.Boudart, *Science*, **181**, pp.547, 1973.
- (164)R.B.Levy, in *Adv. Materials in Catalysis*, Ed. by J.J.Burton, R.L.Gorten, Academic Press, New York, pp.101, 1977.
- (165)S.T.Oyama, G.L.Haller, in *Catalysis*, **5**, Specialist Periodical Report, Royal Society of Chemistry, London, 1982.
- (166)L.Leclercq, "Non-metallic pseudo-metals", in *Surface Properties and Catalysis by non-metals*, NATO ASI series, Adv.Sci.Institutes Series, n° 105, Ed. by J.P.Bonnelle, B.Delmon, E.Derouane, D.Reidel Pub.Comp., pp.433-456.

- (167) J. Lemaître, B. Vidick, B. Delmon, "Control of the catalytic activity of tungsten carbides I. and II.", *J. Catal.*, **99**, pp.415-438, 1986.
- (168) J.C. Schlatter, S.T. Oyama, J.E. Metcalfe III, J.M. Lambert, Jr., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **27**, pp.1648, 1988.
- (169) E.J. Markel, J.W. van Zee, *J. Catal.*, **126**, pp.643, 1990.
- (170) T.J. Mroz, Jr., "Aluminum nitride", *Ceramic Bull.*, **71**, pp.782-783, 1992.
- (171) R. Marchand, Y. Laurent, J. Guyader, P.L'Haridon, P. Verdier, "Nitrides and oxynitrides : preparation, crystal chemistry and properties", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8**, pp.197-213, 1991.
- (172) G.A. Slack, T.F. McNelly, "Growth of high purity AlN crystals", *J. Crystal Growth*, **34**, pp.263-279, 1976.
- (173) G.A. Slack, "Nonmetallic crystals with high thermal conductivity", *J. Phys. Chem. Solids*, **34**, pp.321-335, 1973.
- (174) G. Partridge, "Ceramic materials possessing high thermal conductivity", *Adv. Mater.*, **4**, pp.51-54, 1992.
- (175) D. Suryanarayana, "Thermally conductive ceramics in electronic packaging", *J. Electron. Packag.*, **111**, pp.192, 1989.
- (176) N. Iwase, K. Anzai, K. Shinozaki, "AlN substrates having high thermal conductivity", *Solid State Technol.*, pp.135, 1986.
- (177) K. Tsubouchi, S. Utsugi, T. Futatsuya, N. Mikoshiba, "Theoretical analysis for a new package concept : high-speed heat removal for VLSI using an AlN heat-spreading layer and microchannel fin", *Japan. J. Appl. Phys.*, **30**, pp.L88-L91, 1991.
- (178) R.H. French, "Electronic band structure of Al₂O₃ with comparison to AlON and AlN", *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**, pp.477-489, 1990.
- (179) M.P. Borom, G.A. Slack, J.W. Szymaszek, "Thermal conductivity of commercial AlN", *Ceram. Bull.*, **51**, pp.852-856, 1972.
- (180) N. Kuramoto, H. Taniguchi, Y. Numata, I. Aso, "Sintering process of translucent AlN and effect of impurities on thermal conductivity of AlN ceramics", *Yogyo Kyokai Shi*, **93**, pp.41-46, 1985.
- (181) S.R. Witek, G.A. Miller, M.P. Harmer, "Effects of CaO on the strength and toughness of AlN", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, pp.469, 1989.
- (182) T. Sakai, "Effect of oxygen composition on flexural strength of hot-pressed AlN", *J. Am. Ceram. Soc.*, **61**, pp.460-461, 1978.
- (183) A.V. Virkar, T.B. Jackson, R.A. Cutler, "Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of AlN", *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**, pp.2031-2042, 1989.
- (184) J.P. Sachet, J.Y. Laval, D. Broussaud, "Thermal and electrical properties of sintered AlN-based ceramics - Relationships with the microstructure", *Silicates Indus.*, **7-8**, pp.113-122,

1989.

- (185) Y. Kurokawa, K. Utsumi, H. Takamizawa, "Development and microstructural characterization of high-thermal-conductivity AlN ceramics", *J. Am. Ceram. Soc.*, **71**, pp.588-594, 1988.
- (186) K. Watari, M. Kawamoto, K. Ishizaki, "Sintering chemical reactions to increase thermal conductivity of AlN", *J. Mater. Sci.*, **26**, pp.4727-4732, 1991.
- (187) T. Sakai, M. Iwata, "Effect of oxygen on sintering of AlN", *J. Mater. Sci.*, **12**, pp.1659, 1977.
- (188) M. Billy, J. Jarrige, J.P. Lecompte, J. Mexmain, S. Yefsah, "Comportement à l'oxydation du nitrure d'aluminium fritté", *Rev. Chim. Minér.*, **19**, pp.673-683, 1982.
- (189) D. Suryanarayana, L.J. Matienzo, D.F. Spencer, "Behaviour of AlN ceramic surfaces under hydrothermal oxidation treatments", *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.*, **12**, pp.566-570, 1989.
- (190) Y. Kurihara, T. Endoh, K. Yamada, "The influence of moisture on surface properties and insulation characteristics of AlN substrates", *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.*, **12**, pp.330, 1989.
- (191) E. Ponthieu, P. Grange, B. Delmon, L. Lonnoy, L. Leclercq, R. Bechara, J. Grimblot, "Proposal of a composition model for commercial AlN powders", *J. Eur. Ceram. Soc.*, **8**, pp.233-241, 1991.
- (192) M. Egashira, Y. Shimizu, S. Takatsuki, "Chemical surface treatments of AlN powder suppressing its reactivity with water", *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, pp.994-996, 1991.
- (193) P. Kluge-Weiss, J. Gobrecht, "Directly bonded copper metallization of AlN substrates for power hybrids", *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, **40**, pp.399-404, 1985.
- (194) F. Miyashiro, N. Iwase, A. Tsuge, F. Ueno, M. Nakahashi, T. Takahashi, "High thermal conductivity AlN ceramic substrates and packages", *IEEE Trans. Compon. Hybrids Manuf. Technol.*, **13**, pp.313-319, 1990.
- (195) F. Thévenot, "Compte rendu sur la table ronde consacrée au nitrure d'aluminium", *JENI 8*, Saint-Etienne, 11-12 octobre 1990.
- (196) L.M. Sheppard, "AlN: a versatile but challenging material", *Ceram. Bull.*, **69**, pp.1801-1812, 1990.
- (197) Y. Pauleau, A. Bouteville, J.J. Hantzpergue, J.C. Remy, A. Cachard, "Composition, kinetics, and mechanism of growth of chemical vapor-deposited AlN films", *J. Electrochem. Soc.*, **129**, pp.1045-1052, 1982.
- (198a) K.T. McCarron, G.R. Kline, J.T. Martin, K.M. Lakin, "Growth and characterization of AlN thin films for piezoelectric devices", *Ultrasonics Symp.*, pp.673-676, 1988.
- (198b) R.P. O'Toole, S.G. Burns, G.J. Bastiaans, M.D. Porter, "Thin AlN film resonators: miniaturized high sensitivity mass sensors", *Anal. Chem.*, **64**, pp.1289-1294, 1992.
- (199) M. Billy, J. Mexmain, "Processing and properties of AlN, a new candidate for high

- temperature applications", *Sprechsaal*, **118**, pp.245-249, 1985.
- (200)"Aluminum nitride", in *Mitchell Market Reports on Advanced Materials*, ISBN 0 948696 03 6, 1987.
- (201)N.P.Novikov, I.P.Borovinskaya, A.G.Merzhanov, in *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*, Ed.A.G.Merzhanov, Akademy Nauk SSSR, Chernogolovka, pp.174-188, 1975.
- (202)Z.A.Munir, "Reaction synthesis processes : Mechanisms and characteristics", *Metall.Trans.A*, **23A**, pp.7-13, 1992.
- (203)L.V.Interrante, L.E.Carpenter II, C.Whitmarsh, W.Lee, "Studies of organometallic precursors to AlN", *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, **73**, pp.359-366, 1986.
- (204)M.A.Einarsrud, W.E.Rhine, M.J.Cima, "Synthesis of AlN from aminoalanes", in *Euro-Ceramics*, Ed.by G.deWith, R.A.Terpstra, R.Metselaar, Elsevier, Applied Science, London, pp.1-5, 1989.
- (205)M.Seibold, C.Rüssel, "A novel route to AlN ceramics using a polyaminoalane precursor", *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, **121**, pp.477-482, 1988.
- (206)M.Seibold, C.Rüssel, "Thermal conversion of preceramic polyiminoalane precursors to AlN: characterization of pyrolysis products", *J.Am.Ceram.Soc.*, **72**, pp.1503-1505, 1989.
- (207)P.R.Coffman, W.T.Petuskey, S.K.Dey, "Chemical synthesis of AlN powders", in *Better Ceramics through Chemistry IV*, *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, **180**, pp.709-714, 1990.
- (208)A.Ochi, H.K.Bowen, W.E.Rhine, "The synthesis of AlN from aluminum hydride", in *Better Ceramics through Chem. III*, *Mat.Res.Soc.Symp.proc.*, **121**, pp.663-666, 1988.
- (209)H.Scholz, P.Greil, "Synthesis of high purity AlN by nitridation of Li-doped Al-melt", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **6**, pp.237-242, 1990.
- (210)J.M.Haussonne, J.Lostec, J.P.Bertot, L.Lostec, S.Sadou, "Nouveau procédé de synthèse du nitrure d'aluminium", présenté à la journée d'études sur les "Matériaux et Microélectronique hybride", Paris, avril 1992.
- (211)A.Belau, G.Müller, "Nitridation of Al-powders near by the melting temperature of the metal", *cfi/Ber. DKG*, **65**, pp.122-124, 1988.
- (212)I.Kimura, K.Ichiya, M.Ishii, N.Hotta, T.Kitamura, "Synthesis of fine AlN powder by a floating nitridation technique using an N₂/NH₃ gas mixture", *J.Mater.Sci.*, **8**, pp.303-304, 1989.
- (213)M.Mitomo, Y.Yoshioka, "Preparation of Si₃N₄ and AlN powders from alkoxide-derived oxides by carbothermal reduction and nitridation", *Adv.Ceram.Mater.*, **2**, pp.253-256, 1987.
- (214)R.Bachelard, P.Joubert, "AlN by carbothermal nitridation", *Mater.Sci.Eng.*, **A109**, pp.247-251, 1989.
- (215)J.Rocherulle, J.Guyader, P.Verdier, Y.Laurent, "Synthèse et réactivité du nitrure d'alu-

- minium obtenu par action d'ammoniac sur l'alumine", *Rev.Int.Hautes Temp.Réfract.*, **22**, pp.83-85, 1985.
- (216)M.Hoch, K.M.Nair, "Preparation and characterization of ultrafine powders of refractory nitrides : I, AlN and Si₃N₄", *Ceram.Bull.*, **58**, pp.187-190, 1979.
- (217)D.Peters, "Preparation of AlN by ammonolysis of hexammine Al₃", in *Ceramic Powder Proc.Sci., Proc.2nd Int.Conf.Powder Proc.Sci., Berchtesgaden, Ed.By H.Hausner, G.L.Messing, S.Hirano*, pp.181-188, 1988.
- (218)I.C.Husebi, "Synthesis and characterization of a high purity AlN powder", *J.Amer.Ceram.Soc.*, **66**, pp.217-220, 1983.
- (219)P.J.Melling, B.C.Mutsuddy, I.Sekercioglu, "Process for preparing high purity AlN", U.S. Patent n°4.806.330, Feb.21, 1989.
- (220)R.E.Riman, L.Dupuy, L.E.McCandlish, "Pyrolytic synthesis of AlN", résultats non publiés.
- (221)L.Lonnoy, Thèse de doctorat, février 1993.
- (222)W.L.Gladfelter, J.Hwang, J.F.Evans, S.A.Hanson, K.F.Jensen, K.Ho, "New chemical routes to metal nitrides", in *Better Ceramics through Chemistry IV, Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, **180**, pp.1017-1027, 1990.
- (223)Y.Pauleau, J.J.Hantzpergue, J.C.Remy, "Les couches minces de nitrure d'aluminium", *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **5-6**, pp.199-214, 1979.
- (224)B.Aspar, B.Armaz, C.Combescure, D.Thenegal, "Organometallic CVD in the Al-O-N system", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **8**, pp.251-256, 1991.
- (225)A.Kato, *Adv.Ceram.*, **21**, pp.181, 1987.
- (226)Y.Okabe, J.Hojo, A.Kato, *J.Less-Common Met.*, **68**, pp.29, 1979.
- (227)K.Tsuchida, Y.Takeshita, A.Yamane, A.Kato, *Yogyo Kyokaishi*, **95**, pp.1198, 1987.
- (228)H.Xu, S.Tan, L.Sun, "Preparation and synthesis of ultrafine particles by laser beams", *Mater.Lett.*, **12**, pp.138-141, 1991.
- (229)S.R.Nishitani, H.Yamaoka, M.Yamaguchi, "Nitride and oxide formation on pure metals by pulse laser irradiation", *Japan.J.Appl.Phys.*, **29**, pp.2477-2480, 1990.
- (230)X.Li, T.L.Tansley, "Laser-induced CVD of AlN films", *J.Appl.Phys.*, **68**, pp.5369-5371, 1990.
- (231)S.R.Nishitani, S.Yoshimura, H.Kawata, M.Yamaguchi, "Deposition of nitrides and oxides of aluminium and titanium by pulse laser irradiation", *J.Mater.Res.*, **7**, pp.725-733, 1992.
- (232)K.Etemadi, "Formation of AlN in thermal plasmas", *Plasma Chem.Plasma Proces.*, **11**, pp.41-56, 1991.
- (233)D.S.Phillips, G.J.Vogt, "Plasma synthesis of ceramic powders", *MRS Bull.*, **54**, pp.54-58, 1987.
- (234)K.Ishizaki, T.Egashira, K.Tanaka, P.B.Celis, "Direct production of ultra-fine nitrides (Si₃N₄ and AlN) and carbides (SiC, WC, and TiC) powders by the arc plasma method",

- J.Mater.Sci., **24**, pp.3553-3559, 1989.
- (235)K.Baba, N.Shohata, M.Yonezawa, "Preparation of ultrafine AlN powder using RF plasma", 8th Int.Symp.Plasma Chem., pp.2034-2039, 1987.
- (236)J.M.Baronnet, H.Ageorges, C.Kun, S.Megy, E.Meillot, A.Sanon, "Synthèse de poudres ultrafines d'AlN dans un four à plasma à arc transféré",
- (237)Z.P.Lu, E.Pfender, "DC plasma synthesis of AlN ceramic powders", Mat.Res.Soc.Symp.Proc., **180**, pp.857-860, 1990.
- (238)J.H.Edgar, Z.J.Yu, A.U.Ahmed, A.Rys, "Low temperature MOCVD of AlN with NF₃ as the nitrogen route", Thin Solid Films, **189**, pp.L11-L14, 1990.
- (239)K.Ho, A.V.Annapragada, K.F.Jensen, S.A.Hanson, W.L.Gladfelter, J.F.Evans, "MOCVD of AlN by using novel precursors", Proc.11th Int.Conf.CVD, pp.388-394, 1990.
- (240)R.G.Gordon, U.Riaz, D.M.Hoffman, "CVD of AlN thin films", J.Mater.Res., **7**, pp.1679-1684, 1992.
- (241)K.G.Nickel, R.Riedel, G.Petzow, "Thermodynamic and experimental study of high-purity AlN formation from AlCl₃ by CVD", J.Am.Ceram.Soc., **72**, pp.1804-1810, 1989.
- (242)I.Kimura, N.Hotta, H.Nukui, N.Saito, S.Yasukawa, "Synthesis of fine AlN powder by vapour-phase reaction", J.Mater.Sci.Lett., **7**, pp.66-68, 1988.
- (243)I.Kimura, N.Hotta, H.Nukui, N.Saito, S.Yasukawa, "Particulate characteristics and deposition features of fine AlN powder synthesized by vapour-phase reaction", J.Mater.Sci., **24**, pp.4076-4079, 1989.
- (244)R.Riedel, K.Gaudl, "Formation and characterization of amorphous AlN powder and transparent AlN film by CVD", J.Am.Ceram.Soc., **74**, pp.1331-1334, 1991.
- (245)G.P.Vissokov, L.B.Brakalov, "Chemical preparation of ultra-fine AlN by electric-arc plasma", J.Mater.Sci., **18**, pp.2011-2016, 1983.
- (246)M.Yoshimura, M.Nishioka, N.Ishizawa, S.Somiya, "Synthesis of AlN and TiN from Al and Al-Ti alloy by arc image heating", J.Mater.Sci.Lett., **9**, pp.322-325, 1990.

Chapitre II : SYNTHÈSE DE POUDRES FINES D'ALUMINE

II.1. Introduction

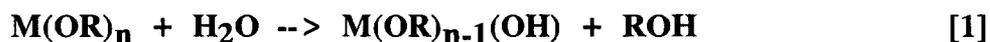
L'alumine peut être obtenue sous une multitude de formes différentes en fonction de la nature de la méthode de préparation. Au niveau structural, on distingue notamment les alumines amorphes, les formes de transition et la phase haute température de type alpha (ou corindon). Chacune de ces variétés possède ses propres caractéristiques physico-chimiques. Une alumine alpha présente par exemple une surface spécifique et une porosité très réduites ($S_{BET} < 10\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), alors que les alumines amorphes et de transition peuvent afficher des propriétés texturales très variables ($\text{qqs } \text{m}^2.\text{g}^{-1} < S_{BET} < 1000 \text{m}^2.\text{g}^{-1}$). La granulométrie, la morphologie, l'état d'agglomération et l'état de surface des poudres d'alumine sont autant de paramètres déterminants pour les propriétés finales du matériau.

De plus en plus, les connaissances actuelles en matière de synthèse de systèmes divisés (paragraphe I.1.3) permettent d'ajuster l'ensemble de ces paramètres presque à volonté. La présente étude vise à explorer un certain nombre de ces méthodes (méthodes sol-gel et sol-émulsion-gel) pour recréer la diversité de formes existant chez l'alumine. Le lot d'alumines ainsi à disposition constituera un outil de choix pour l'étude de la réactivité du précurseur oxyde dans la réaction de carbonituration (paragraphe III.2).

II.2. La méthode sol-gel adaptée au système Al-O

II.2.1. Généralités

La réactivité des alcoxydes métalliques est due à la présence de groupes alkoxy électronégatifs autour du noyau métallique, lequel est alors la cible privilégiée d'attaques nucléophiles. L'attaque d'un groupe hydroxyle (ex: addition d'eau) induit la formation d'un réseau macromoléculaire de type Al-O, via des réactions d'hydrolyse (équation [1]) et de condensation (équations [2] et [3]). Ces réactions peuvent être schématisées de la façon suivante (1):



Les alcoxydes d'aluminium sont très réactifs (2). Ils s'hydrolysent vigoureusement au contact de l'eau pour former des hydroxydes par précipitation. L'obtention d'un sol ou d'un gel bien contrôlé passe par l'emploi de certains ajouts (acides, bases, solvants organiques, agents complexants,..). De tels ajouts permettent de réduire la réactivité des alcoxydes vis-à-vis de l'eau et donc de pouvoir mieux contrôler le processus d'hydrolyse-condensation (3,4). Plusieurs auteurs (1,5) se sont intéressés aux diverses techniques permettant d'éviter une précipitation non contrôlée de l'alcoxyde métallique. L'étude qui sera discutée dans les paragraphes suivants fera appel à l'ajout de solvants organiques (alcools, solvants aliphatiques, solvants aromatiques) ou d'agents complexants pour contrôler le processus d'hydrolyse/condensation.

Les alcoxydes d'aluminium sont aussi très souvent insolubles dans leurs alcools parents, une exception étant le sec-butoxyde d'aluminium (ASB) qui est soluble dans le butanol secondaire (SB). D'autre part, les alcoxydes d'aluminium sont solubles dans des solvants aromatiques comme le benzène (6). Il est donc parfois nécessaire d'effectuer le processus sol-gel dans des milieux hétérogènes, suivant que l'hétérogénéité est due à l'insolubilité de l'alcoxyde dans son alcool parent ou à l'immiscibilité du système H₂O/solvant (95).

En fonction de la nature de l'alcoxyde de départ, il est possible de distinguer quatre types de systèmes différents :

1) les systèmes homogènes :

a) la dissolution de l'alcoxyde dans son alcool parent, miscible à l'eau (ex: ASB dans le 2-butanol) (7);

b) la dissolution de l'alcoxyde dans un alcool non parent, miscible à l'eau;

2) les systèmes hétérogènes :

a) la dispersion de l'alcoxyde dans son alcool parent, miscible à l'eau (ex: isopropoxyde d'aluminium dans l'alcool isopropylique) (6);

b) la dissolution de l'alcoxyde dans un autre solvant, immiscible à l'eau (ex: ASB dans le benzène) (6).

Des poudres d'alumine à surface spécifique élevée ont pu être préparées dans des milieux homogènes (2,7) et hétérogènes (6,7). Certains auteurs (2,8) ont également synthétisé des gels d'alumine sans recourir à l'ajout d'un solvant (système alcoxyde d'Al/H₂O).

L'hydrolyse d'un alcoxyde d'aluminium peut être exprimée par les deux équations suivantes (9) :



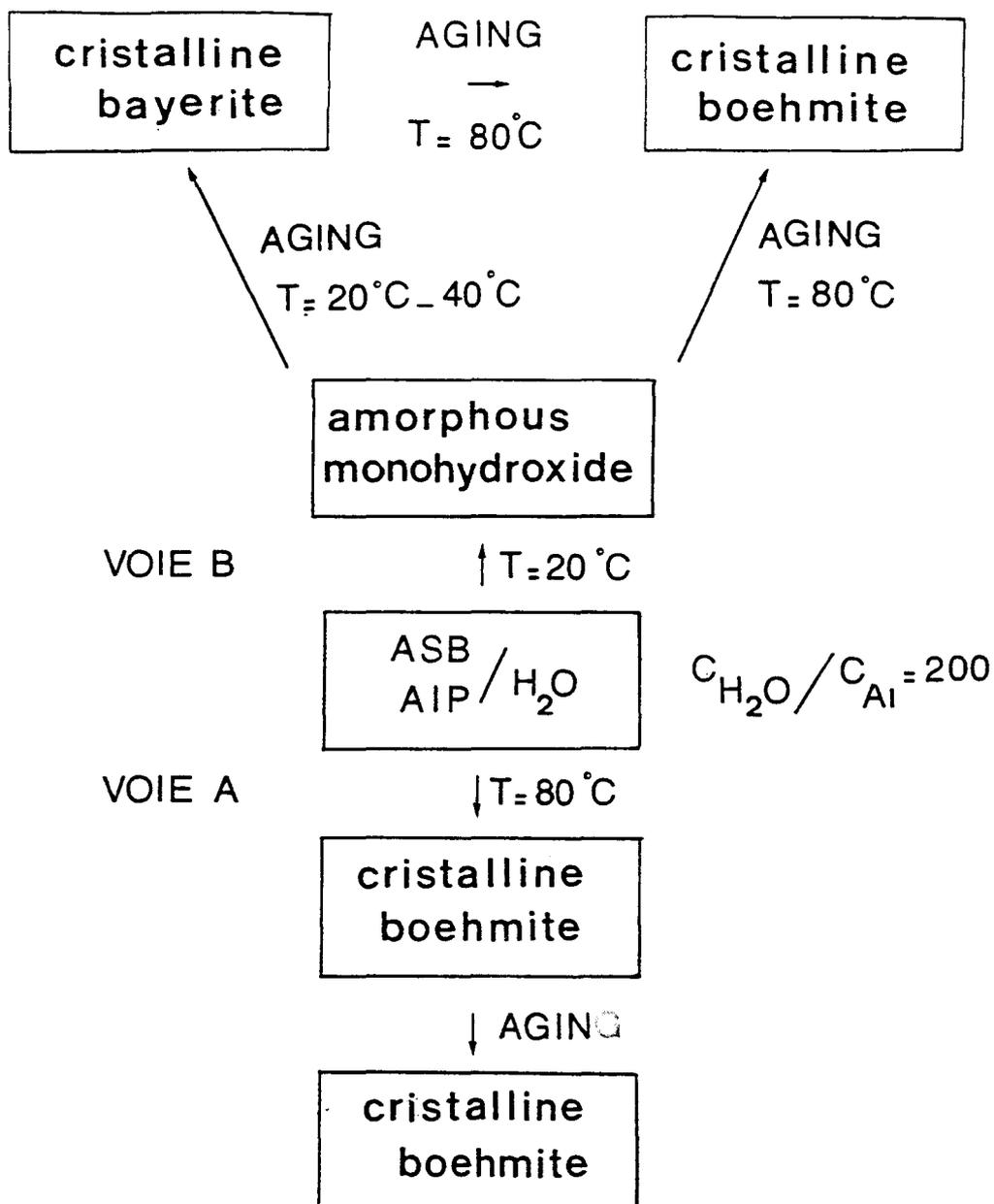
Le produit d'hydrolyse est soit un trihydroxyde (bayerite ou gibbsite [4]), soit un monohydroxyde (boehmite ou diaspore [5]). Les principaux paramètres de la réaction d'hydrolyse ($C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{Al}}$, T, pH, type de solvant et sa miscibilité à l'eau, présence d'électrolytes, vieillissement) vont déterminer la nature de ce produit d'hydrolyse. Les formes du type "gel" sont généralement obtenues dans des conditions acides ou neutres (10). L'analyse structurale de ces gels par diffraction des rayons X révèle typiquement l'existence de structures proches de la boehmite (γ -AlOOH) (11,12). Certains de ces gels sont relativement bien cristallisés alors que d'autres sont dépourvus du moindre arrangement (10). Les gels les mieux cristallisés sont généralement ceux qui ont subi un vieillissement au contact de la liqueur mère. Dans des conditions basiques, des particules de bayerite (Al(OH)_3) sont le plus souvent obtenues à la place de gels (10,12).

D'une manière générale, les hydroxydes d'aluminium préparés par hydrolyse d'alcoxydes montrent l'évolution structurale suivante : **amorphe** --> **pseudoboehmite** --> **bayerite**, en fonction du vieillissement (13,14). La pseudo-boehmite est une forme de boehmite moins bien cristallisée contenant approximativement 1,7 $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$. Dans cette séquence, la bayerite est supposée être formée via un processus de dissolution-recristallisation (13). Les gels de boehmite sont composés de cristaux en forme de fibre ou d'aiguille dont la taille varie entre 10 et 100 nm, alors que les cristaux de bayerite sont monodisperses et plus larges que ceux de la boehmite (14).

Les travaux de Yoldas (2) permettent de décrire l'évolution structurale subie par des gels d'alumine préparés dans le système ASB/ H_2O (voir figure II.1). Yoldas a montré que quand l'hydrolyse est menée à 80°C (**voie A**), un monohydroxyde cristallin AlOOH est formé. Cette forme est relativement peu affectée par le vieillissement. Quand l'hydrolyse est réalisée avec de l'eau à 20°C (**voie B**), un monohydroxyde amorphe est produit. Son vieillissement à 20°C le transforme en une bayerite cristalline par un procédé de dissolution-recristallisation alors qu'à 80°C, une boehmite cristalline apparaît. Les conversions en boehmite et bayerite sont inhibées en présence d'alcools dans la liqueur mère.

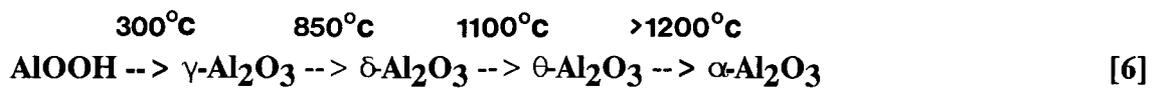
Il est bon cependant d'ajouter une transformation supplémentaire dans ce schéma, à savoir la transformation de la bayerite en boehmite si cette première est vieillie à une température proche de 80°C. Il est clair que cette transformation est implicitement incluse

Figure II.1. Evolution structurale des gels d'alumine synthétisés au départ d'ASB et d'eau ($C_{H_2O}/C_{Al} = 200$)
(données tirées de la référence 2)



dans le schéma de Yoldas, mais elle permet une meilleure compréhension du processus global.

L'évolution thermostrostructurale des gels d'alumine est aussi largement dépendante des paramètres réactionnels cités ci-dessus. Parmi l'ensemble des variétés allotropiques de l'alumine, la phase alpha est la plus stable à haute température ($T > 1000^\circ\text{C}$). Deux types d'évolution sont le plus souvent rencontrés. Si de la boehmite ou de la pseudo-boehmite sont formées initialement, le traitement thermique du gel provoque une déshydratation et des réarrangements conduisant à une série d'alumines de transition (14,15). Voici représentée une séquence typique de cristallisation déduite d'une étude de diffraction des rayons X :



Le vieillissement à température ambiante d'un gel de pseudoboehmite avant séchage donne lieu à la formation de bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Une séquence typique de cristallisation de la bayerite en alumine alpha est la suivante :



Il existe de nombreuses manières d'agir sur les températures de transition des séquences présentées ci-dessus. Ces processus de transformation de phase sont d'une importance capitale dans le cas de l'alumine car ils conditionnent directement le développement de sa microstructure (16). L'ajout de molécules organiques complexantes (17,18) ou d'oxydes métalliques (19) permet de modifier la température de certaines transitions suivant le cas. Les ultrasons peuvent aussi avoir une influence sur l'évolution structurale des gels d'alumine. Dans le cas d'alumines préparées au départ de propionate d'aluminium (20), les poudres soumises aux ultrasons sont cristallines ($\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$) alors que les poudres non traitées sont amorphes.

Les travaux de Yoldas (2), ainsi que ceux de Klein et al. (21,22) ont montré que des gels monolithiques translucides sont formés à rapport $\text{C}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{C}_{\text{Al}}$ élevé. La synthèse de poudres fines s'effectue préférentiellement dans des systèmes peu riches en eau. Selon Vicarini et al. (6), la surface spécifique d'aérogels d'alumine préparés par séchage

supercritique est maximale pour une valeur de C_{H_2O}/C_{Al} égale à 3. Aux teneurs en eau supérieures, la surface spécifique décroît fortement. La littérature (22) met aussi en évidence l'influence de la teneur en eau sur la porosité des gels séchés. La plupart du temps, on observe que de faibles diamètres poreux sont obtenus en présence d'une large quantité d'eau et inversement (21). Armor et Carlson (23) ont cependant obtenu des tendances tout à fait opposées dans le cas de gels d'alumine séchés de façon supercritique. Ces mêmes auteurs ont pu obtenir des alumines au volume poreux exceptionnellement élevé ($>5 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$). Le pH a aussi une influence capitale sur la porosité des gels séchés (22,24). Dans le système ASB/ H_2O /alcool isopropylique, une acidité croissante donne lieu à une diminution du diamètre poreux moyen (22). Les travaux de Rama Rao et al. (24) indiquent que les alumines obtenues par addition de base présentent des surfaces spécifiques supérieures à celles obtenues par addition d'un acide. Quant au vieillissement, il aurait la plupart du temps un effet négatif sur la surface spécifique (25).

Le contrôle de la taille des particules, de leur distribution et de la morphologie de poudres d'alumine par hydrolyse d'alcoxydes d'aluminium est très ardu. La raison en est l'extrême rapidité des étapes d'hydrolyse et de condensation des alcoxydes d'aluminium (26). Un certain nombre de travaux récents (26-29) explorent une voie qui semble prometteuse pour la formation de systèmes monodisperses au départ de précurseurs extrêmement réactifs. Il s'agit de méthodes basées sur la génération homogène d'eau dans le milieu réactionnel (28,30). Ayrat et al (26,29) sont notamment parvenus à produire des poudres fines d'alumine ayant une morphologie sphéroïdale en utilisant une réaction d'estérification entre un acide (acide acétique) et un alcool (2-butanol) pour générer de l'eau *in situ* dans le milieu réactionnel. De nombreuses réactions peuvent être utilisées pour cette auto-génération d'eau : la déshydratation d'un alcool tertiaire, le réarrangement de pinacol, une synthèse/décomposition d'amide, la dégradation d'Hoffman et l'estérification (28). Dans le procédé utilisé par Ayrat et ses collaborateurs (26,29), la taille des particules peut être contrôlée en faisant varier le rapport C_{H_2O}/C_{Al} et la température. Les poudres ainsi obtenues sont cependant légèrement agglomérées. Les travaux de Fanelli et Burlew (27) ont mis en évidence la possibilité d'utiliser l'eau de déshydratation d'un alcool comme agent d'hydrolyse d'un alcoxyde d'aluminium. Cependant, ce procédé ne permettrait pas, semble-t-il, un contrôle fin de la taille et de la morphologie des poudres obtenues.

Il faut cependant souligner le fait que l'addition dans le milieu de synthèse de composés autres que l'alcoxyde d'Al et son solvant peut engendrer une modification importante de la réactivité du précurseur organométallique vis-à-vis de l'eau auto-générée.

C'est très probablement le cas pour le travail d'Ayral et al.(26) car l'acide acétique ajouté dans le milieu est susceptible de réagir non seulement avec le 2-butanol présent mais aussi avec l'alcoxyde (1,4). L'influence de telles réactions sur la chimie du procédé sol-gel global sera largement étudiée par la suite.

La formation d'un aérosol constitué de vapeur d'ASB et son hydrolyse subséquente dans une atmosphère de vapeur d'eau est une méthode (31) qui s'avère également efficace pour l'obtention de particules d'alumine à la morphologie contrôlée (sphérique). Certains travaux japonais récents ont montré qu'il était possible de contrôler la forme et la taille des particules d'alumine en agissant sur d'autres paramètres du procédé sol-gel. Maeda et al. (17) ont utilisé divers agents complexants en tant que solvants pour modifier la chimie de l'alcoxyde avant hydrolyse. Leurs résultats montrent une influence notable de la nature de ces agents sur ces paramètres. Le travail récent de Ogihara et al.(32) a montré qu'il était possible d'obtenir des poudres d'alumine monodisperses et sphériques au départ d'ASB. Ces auteurs (32) ont choisi de contrôler l'hydrolyse de l'alcoxyde d'aluminium en travaillant dans un milieu constitué d'octanol, d'acétonitrile et d'un agent dispersant (hydroxypropylcellulose ou HPC). L'HPC permet d'éviter l'agglomération des particules durant les étapes de nucléation et de croissance. Il semble que le rapport C_{H_2O}/C_{Al} influence considérablement la taille, la distribution en taille, la morphologie et l'état d'agglomération des particules de départ. Mais c'est surtout l'addition simultanée d'octanol (solvant hydrophobe) et d'acétonitrile (solvant hydrophile) qui aurait une influence déterminante au niveau de la forme et de l'état d'agglomération des particules.

II.2.2. La méthode de séchage

Une attention toute particulière sera apportée ici à l'étude de l'influence de la méthode de séchage sur les caractéristiques de la poudre obtenue. Deux méthodes de séchage non conventionnelles, à savoir la lyophilisation et l'évacuation supercritique (ou hypercritique), seront soumises à une investigation détaillée. Ces deux méthodes permettent en effet de préserver la texture des gels au cours du séchage en annihilant les forces de tension superficielle développées par la présence d'un ménisque liquide dans les pores de petite taille (33). Pajonk (33) a donné une bonne représentation de l'effet destructeur de ces forces de tension superficielle. Pour un système donné (voir paragraphe II.2.4), l'efficacité de ces méthodes sera comparée à celle de deux méthodes plus traditionnelles : le séchage en étuve à 100°C et l'évacuation sous 10^{-2} torr à température ambiante.

II.2.2.1. La lyophilisation

La mise en oeuvre de cette technique peut suivre deux voies différentes :

1) **lyophilisation en atomisation (spray-freeze-drying)**: la solution initiale est atomisée sous la forme de fines gouttelettes dans un liquide immiscible (ex: hexane, pétrole,..) refroidi à une température permettant la congélation immédiate de la solution. Les gouttelettes congelées peuvent être facilement filtrées, avant d'être sublimées sous vide (34,35). Un modèle d'appareillage de laboratoire a été décrit par Schnettler (34);

2) **lyophilisation (freeze-drying)** : la solution initiale est congelée en "bloc" dans un récipient immergé dans un liquide cryogénique, avant sublimation (36,37). Il importe dans ce cas d'étaler autant que possible la solution sur les parois du récipient afin de maximiser la surface d'échange. La préparation de quantités importantes de matériau peut être problématique dans ce cas.

La lyophilisation est une méthode de préparation/séchage de matériaux en poudre qui s'applique en particulier aux solutions de sels métalliques et aux précipités. Elle est également utilisée pour la préparation d'échantillons de microscopie électronique (38). Le déroulement de cette méthode de séchage peut aisément être schématisé sur le diagramme P-T du système H₂O/sel quelconque (figure II.2) (39) :

- 1) congélation de la solution initiale en glace + sel (trajet A-B);
- 2) mise sous vide (trajet B-C);
- 3) sublimation graduelle de la vapeur d'eau.

Cette méthode est particulièrement intéressante dans le cadre de la préparation de matériaux multi-éléments car un haut degré d'homogénéité peut être atteint dans ce cas (34,35). En effet, le fait de procéder à une solidification de la solution initiale permet de sauvegarder l'homogénéité de l'ensemble. Un bel exemple de préparation où l'homogénéité du système mixte a été préservée par lyophilisation a été donné par Schnettler et al.(34). Des poudres de spinelle MgAl₂O₄ ont été synthétisées au départ de sulfate de magnésium et de sulfate d'aluminium sans qu'il n'y ait formation de phases intermédiaires. Le précurseur obtenu par lyophilisation se décompose en une étape à 820°C en la phase spinelle. Si on procède au mélange des sulfates simples qui ont été lyophilisés séparément, la phase spinelle n'apparaît qu'au-delà de 1100°C. Les poudres ayant subi une lyophilisation montrent généralement des propriétés différentes de celles obtenues par des voies "conventionnelles" (33,40). Ces poudres sont si réactives (41) qu'elles permettent souvent

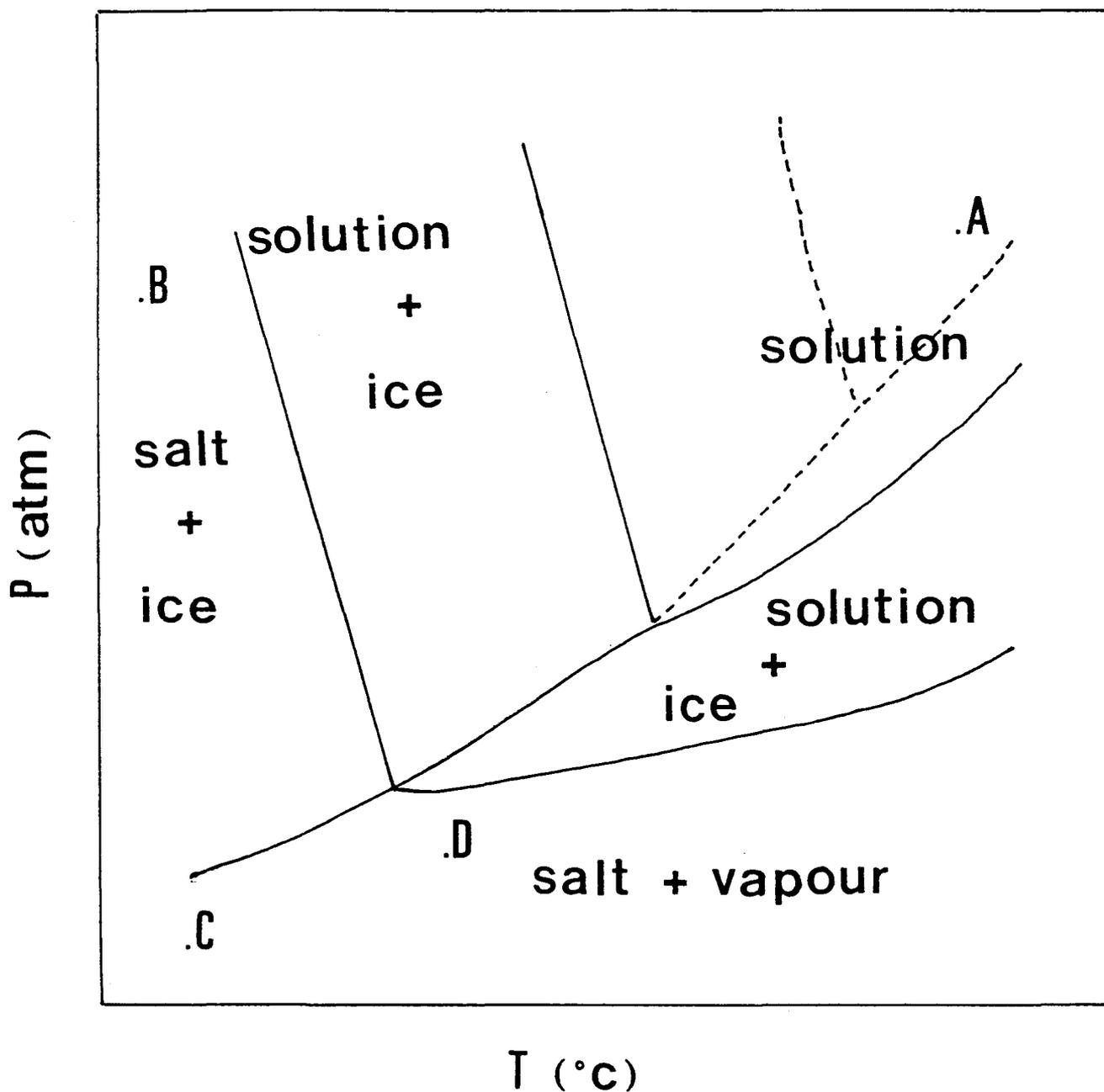


Figure II.2. Equilibre de phase d'un système sel-eau en fonction de la température et de la pression
(référence 33)

un abaissement notable de la température de frittage lors de la préparation de matériaux céramiques denses. Le fait qu'elles soient la plupart du temps exemptes d'agglomérats pourrait en être la raison.

Depuis peu, la lyophilisation est utilisée pour le séchage de gels (37,38,42). Certains auteurs (33) parlent alors volontiers de 'cryogels'. La lyophilisation donne lieu à des résultats peu concluants dans le cas du séchage de gels monolithiques (37,38,42). Scherer (38,42) a attiré l'attention sur les désavantages de la méthode. C'est en fait l'étape de congélation qui précède la lyophilisation qui peut porter préjudice à la qualité des monolithes obtenus. Deux phénomènes peuvent concourir à créer des tensions dans le gel qui sont analogues à celles générées lors d'un séchage évaporatif (en présence d'une interface liquide-vapeur) : 1) la création d'un gradient de pression dans le liquide contenu dans les pores suite à la pénétration de cristaux dans des pores de plus en plus petits et à l'évacuation du liquide hors de ceux-ci, 2) la croissance de cristaux ayant nucléé à l'intérieur des pores. Il en résulte une détérioration mécanique du gel qui se marque par l'apparition de fissures (38). De fait, la lyophilisation de monolithes donne le plus souvent naissance à un fractionnement du gel initial en morceaux grossiers, voire à la formation d'une poudre.

Plus généralement la structure de gels soumis à une congélation peut être abîmée par la croissance de cristaux à l'intérieur de la porosité. Les larges pores qui peuvent apparaître suite à la croissance de cristaux ne sont pas représentatifs de la texture initiale du gel. Afin de préserver quelque peu la texture de gels soumis à la lyophilisation, il importe de les refroidir aussi vite que possible de telle sorte que le liquide présent vitrifie plutôt que cristallise (14,38).

La morphologie des particules obtenues par lyophilisation est très variable. Johnson et Schnettler (43) ont montré que des poudres d'oxyde d'aluminium et d'oxyde de fer résultant de la lyophilisation des sulfates métalliques correspondants présentaient une morphologie en "chaîne". Ces auteurs font l'hypothèse que cette morphologie particulière ne résulte pas du frittage des cristallites entre eux mais bien de la spécificité du processus de nucléation/croissance dans les conditions particulières de séchage. La configuration et l'orientation des cristaux de solvant (le plus souvent, l'eau) peuvent être déterminants. Mahler et Bechtold (44,45) ont montré que le fait de congeler de façon unidirectionnelle un gel de silice mécaniquement très résistant et puis de le sublimer ("freeze-thawing") menait à la formation de fibres de section polygonale. Par contre, une congélation rapide sans contrainte directionnelle de ce même gel engendre la formation d'une structure très poreuse en nid d'abeille. Dans ce cas particulier, la taille des particules augmente quand la vitesse de congélation diminue et quand la température de congélation augmente. Selon

le pH et le temps de vieillissement du gel, divers types de morphologie peuvent être produites. Dans le travail de Johnson et Schnettler (43), l'orientation des chaînes d' Al_2O_3 et de Fe_2O_3 serait également déterminée par la structure des cristaux de glace qui se forment lors de la congélation de la solution. La morphologie peut aussi dépendre des paramètres de mise en oeuvre. Dans le cas de la lyophilisation en atomisation, la morphologie communément obtenue est sphérique. Les paramètres de l'atomisation (vitesse du flux, diamètre de l'injecteur,..) sont alors d'une importance capitale.

Certaines précautions doivent aussi être prises pour assurer la viabilité de la lyophilisation. Comme toute méthode de séchage, il s'agit d'un procédé "cinétique". En effet, du sublimat doit être continuellement éliminé de l'interface solide/vapeur (46). Comme cette interface se déplace au sein du matériau, il se peut que la partie externe (qui est déjà sèche) empêche le séchage de progresser en agissant comme isolant thermique et comme barrière au transport de la vapeur venant de l'interface (46). De la même manière, des tensions mécaniques peuvent apparaître au sein du matériau du fait de ce séchage différentiel (47). Pour éviter ces inconvénients, il importe de privilégier un séchage relativement lent.

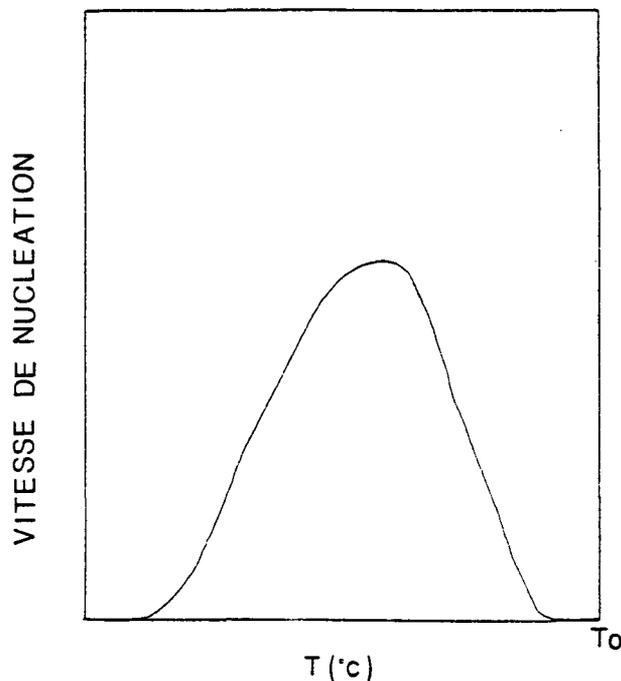
Un problème souvent rédhibitoire est lié à la **fusion** du sel lors de l'étape de sublimation. Ce phénomène de fusion est particulièrement délétère pour la préparation de systèmes multi-éléments car, en accélérant la mobilité des ions présents, il peut mener à une ségrégation de phases. Il est surprenant de constater que ce phénomène peut se produire à des températures et pressions extrêmement basses (39). Il en résulte une sorte de matériau vitreux dont les particules élémentaires semblent avoir coalescé entre elles. Johnson et al.(48) ont fait l'hypothèse que ce phénomène de fusion était dû à l'utilisation de solutions trop concentrées lors de la lyophilisation. Lorsque les solutions à traiter contiennent une faible concentration en soluté, le point de solidification (aussi appelé point cryohydrique (49)) du solvant n'est que peu affecté à la baisse. Par contre, lorsque les concentrations en soluté deviennent plus importantes, le pH, le point de solidification de la solution et la pression de vapeur du solvant peuvent être fortement réduits. Un phénomène de fusion peut intervenir alors. Jaeger et al.(50) proposent comme remède d'augmenter le pH de la solution initiale (par ajout de NH_4OH) pour accroître son point de solidification.

Mais, cette fusion peut aussi survenir à des températures voisines de 0°C . Dans ce cas, la fusion pourrait provenir de la simple formation d'un eutectique. Il est alors nécessaire de diminuer la température durant l'étape de sublimation mais la méthode peut alors devenir quasiment impraticable du fait de la faible tension de vapeur du solvant à

cette température. La fusion pourrait aussi provenir de la dissolution du sel formé dans son eau de cristallisation. Vu le caractère peu énergétique de la lyophilisation, les matériaux lyophilisés sont en effet susceptibles de contenir une quantité non négligeable d'eau de cristallisation chimiquement liée. Pour prévenir ce phénomène, il est nécessaire de soumettre les poudres qui ont été lyophilisées à un traitement thermique aussitôt après la fin de l'étape de sublimation (41). Cette étape est schématisée par le trajet C-D sur la figure II.2. Pour réduire les risques de fusion, il est aussi possible de changer la nature du solvant. Hibbert et Tseung (51) ont publié un ensemble de recommandations pour choisir de façon optimale un solvant pour la lyophilisation.

Un autre problème potentiel est lié à la ségrégation de phases en cours de lyophilisation. Lacour et Paulus (52) ont analysé les différentes origines de la formation de systèmes hétérogènes. La cristallisation du solvant contenu dans le solide à lyophiliser est une des causes majeures de ségrégation. Or, d'une manière générale, la cinétique de cristallisation est liée à l'intensité du refroidissement (53). Ce phénomène est décrit à la figure II.3. Cette figure reprend la vitesse de nucléation d'un solide dans une matrice congelée en fonction de la température (T_0 est la température de transition à l'équilibre).

Figure II.3. Variation de la vitesse de nucléation en fonction de la température (référence 53)



T_0 = température de transition à l'équilibre

La vitesse de nucléation devient mesurable pour un certain degré de refroidissement et passe par un maximum à des température décroissantes. Au-delà, la vitesse de nucléation retombe à zéro du fait de la lenteur des processus de diffusion qui empêche la formation de nouveaux germes. Une telle courbe est la plupart du temps déplacée vers les hautes températures du fait du caractère hétérogène de la nucléation (ex: nucléation sur les surfaces internes du gel) (53). Le succès de la lyophilisation dans la préparation de systèmes mixtes sera donc lié à l'ajustement correct de la température du cryostat ou au choix judicieux du liquide réfrigérant (ex: le mélange glace-trichlorométhane donne une température de -61°C , voir annexes). Il faut cependant noter qu'en principe, il n'est pas nécessaire de refroidir en permanence le solide pendant la sublimation. En effet, pour autant que le solvant ait été congelé initialement de façon suffisante, ce dernier doit se maintenir sous la forme solide pendant toute la durée du traitement du fait de l'endothermie associée à l'évaporation (46).

D'une manière générale, il importera de refroidir la solution à sécher aussi vite que possible à une température inférieure à la gamme de température dans laquelle la nucléation de phases démixées peut intervenir. Les deux paramètres de base pour le contrôle sont donc (33,34):

- 1) la température finale de la solution,
- 2) la vitesse de refroidissement.

Le choix du milieu cryogénique est aussi primordial pour le contrôle de la vitesse de refroidissement (cas de la lyophilisation en atomisation) puisque sa capacité calorifique et sa conductivité thermique vont influencer fortement le transfert de chaleur provenant des gouttelettes. Il semblerait que le refroidissement direct dans l'azote liquide ne soit pas une méthode satisfaisante car la formation d'une couche d'azote gazeux à la périphérie des gouttelettes empêcherait le transfert de chaleur.

Il est évident par ailleurs que la vitesse de refroidissement peut aussi être contrôlée par la taille des gouttelettes formées (39). Plus ces dernières seront petites, plus grande sera leur surface de contact avec le milieu cryogénique et plus élevé sera le transfert de chaleur. De petites gouttelettes peuvent être atteintes par atomisation grâce à un injecteur particulièrement fin. L'utilisation d'un injecteur ultrasonique permet le contrôle de la taille des gouttelettes formées via l'ajustement de la fréquence (41). De la même manière, on peut utiliser une émulsion, voire une microémulsion comme milieu de synthèse. Dans ce cas, il n'est même pas nécessaire d'atomiser la solution puisque la taille des gouttelettes individuelles dépend alors des paramètres inhérents à la stabilité de l'émulsion.

II.2.2.2. Le séchage supercritique (ou hypercritique)

Le principe de la technique supercritique est basé sur le changement de phase associé à une augmentation de température et de pression au-delà des paramètres critiques (T_c : température critique, P_c : pression critique) (14). En-dessous de la température critique (et de la pression critique), on observe classiquement la présence d'interfaces liquide-vapeur (ménisques) dans la porosité des gels. Par contre, la phase liquide disparaît au delà du point critique pour être transformée en un "fluide supercritique". Un fluide supercritique est souvent décrit comme un état de la matière intermédiaire entre un liquide et un gaz (54). Il constitue en soi un milieu de synthèse particulièrement intéressant du fait de la spécificité de ses propriétés (55). Ponthieu et al.(56) ont utilisé un tel milieu pour la formation de poudres de Ni monodisperses par décomposition de sels de rosine. Le fluide supercritique peut être extrait de la porosité des gels sans que ce dernier ne soit soumis à des forces de compression destructrices. Le séchage supercritique est donc tout à fait adapté à la formation de poudres hautement réactives et divisées (56,57).

Le séchage supercritique s'effectue classiquement dans un autoclave, en évacuant le fluide supercritique à une température constante ($T > T_c$). La figure II.4 montre le chemin parcouru (voie A) lors de la montée en température et pression dans l'autoclave. Ce chemin est tel que la limite de phase liquide/vapeur n'est pas traversée. Une autre voie (voie B) consiste à mettre l'autoclave sous pression d'azote avant d'accroître la température (14).

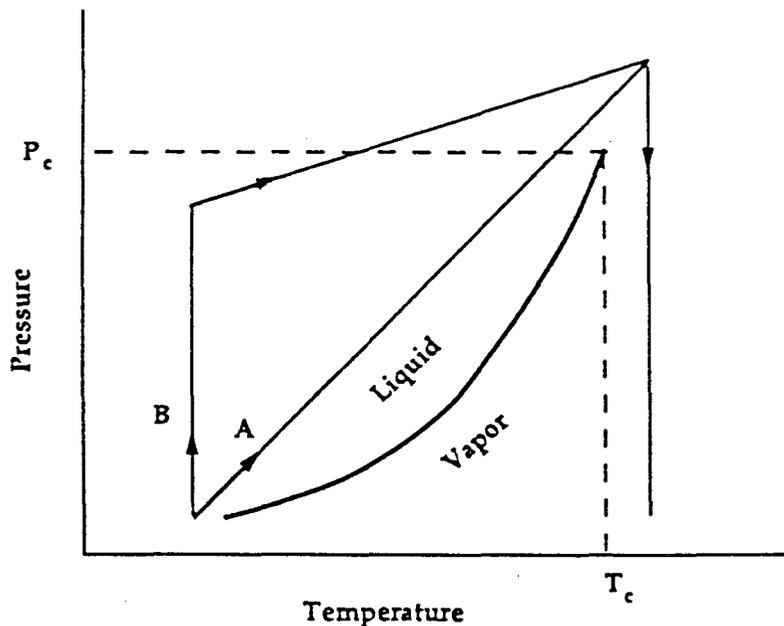


Figure II.4. Equilibre de phase d'un système donné en fonction de la température et de la pression
(référence 14)

Lorsqu'on traite par **séchage supercritique** des gels obtenus par voie sol-gel, on obtient des **aérogels**, ainsi appelés parce que le solvant initial a été remplacé intégralement par de l'**air** dans la structure poreuse du gel. Un grand nombre de revues ont été consacrées aux aérogels (58-66). Les aérogels possèdent des propriétés inhabituelles, à savoir une surface spécifique et un volume poreux élevé (avec une fraction importante de macropores) et une faible densité massique (23). Ils font partie d'une variété particulière de mousses cellulaires à cellule ouverte (67). C'est Kistler qui synthétisa pour la première fois des aérogels au début des années 30 (58) mais sa méthode de préparation était très coûteuse en temps. Nicolaon et Teichner (68) y ont apporté par la suite de considérables simplifications. Le principe de leur méthode (tel qu'il est décrit ci-dessus) est encore utilisé à ce jour.

Les travaux effectués sur le sujet ont permis de montrer l'importance d'un certain nombre de paramètres expérimentaux. Ces paramètres sont avant tout liés à la chimie de la solution : nature du solvant, pH, C_{H_2O}/C_{Al} , etc. Les remarques effectuées pour le procédé sol-gel dans le système Al-O (voir paragraphe II.2.1) sont d'application ici. Quant aux conditions liées à la mise en oeuvre de l'évacuation supercritique (ex: nature du fluide supercritique, vitesse de montée en température,...), elles peuvent aussi avoir une influence notable sur les propriétés des solides terminaux (33).

Des milieux homogènes (2,7,58) et hétérogènes (6,7) furent invariablement choisis pour synthétiser des aérogels d'alumine à forte surface spécifique. Pour l'alumine, les surfaces maximales furent obtenues en utilisant :

- 1) ASB comme précurseur organométallique,
- 2) une quantité stoechiométrique en eau ($C_{H_2O}/C_{Al} = 3$; voir équation [4]),
- 3) un rapport massique alcoxyde/alcool $\leq 10\%$,
- 4) le butanol secondaire ($616 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) ou le propanol ($670 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) comme solvants (6,7).

L'augmentation de la concentration en alcoxyde mène toujours à un effondrement du volume poreux et une sur-stoechiométrie en eau induit une baisse significative de la surface spécifique. Les propriétés structurales des aérogels dépendent considérablement des conditions des synthèses du gel, et en particulier de la nature du solvant (6), du rapport C_{H_2O}/C_{Al} et de la concentration en alcoxyde dans le milieu (6,7). Les méthodes de préparation utilisant le benzène comme solvant donnent souvent lieu à la formation de solides cristallins (6). Pourtant, les paramètres critiques de ce solvant ne diffèrent pas significativement de ceux du 2-butanol et du 1-propanol. D'une manière générale, la

crystallinité résulte de la présence d'eau lors du passage en autoclave, que cette eau ait été fournie en excès par rapport à la stoechiométrie de la réaction ($C_{H_2O}/C_{Al} > 3$) ou qu'elle n'ait pas été utilisée totalement lors de l'étape d'hydrolyse ($C_{H_2O}/C_{Al} \leq 3$) à cause de la formation d'un gel d'hydroxyde moins hydraté que le trihydroxyde d'aluminium (équation [5], paragraphe II.2.1). Teichner et ses collaborateurs (6,7) ont montré que dès le moment où la concentration en alcoxyde dans le solvant alcoolique dépassait 10% en poids, l'aérogel obtenu était cristallin, et ce malgré l'utilisation d'une quantité stoechiométrique en eau. Le gel formé en solution est en effet de moins en moins hydraté au fur et à mesure que la concentration en ASB augmente dans la solution de départ (6,7,69) et une teneur résiduelle en eau demeure à l'issue du procédé d'hydrolyse-condensation.

Contrairement à la lyophilisation, le séchage supercritique peut être appliqué avec succès à la préparation de larges monolithes (14,70). Une variété étendue d'oxydes a déjà été préparée sous cette forme (14). Des monolithes de silice peuvent être obtenus tout à fait exempts de fissures dans une large gamme de concentration (70). Le facteur primordial semble lié à la présence d'un excès d'alcool dans l'autoclave, de telle sorte que la pression de vapeur soit suffisante pour empêcher une évaporation excessive du solvant contenu dans le gel pendant la montée en température (avant d'atteindre les conditions critiques).

Les applications des aérogels sont multiples (23,71-74). Ils ont été évalués en tant que catalyseurs (59-60,72,75), supports de catalyseur (59,60,72,75), précurseurs de verres monolithiques (59,72), détecteur Cherenkov pour la physique des hautes énergies (60,72), poches de stockage de combustible de fusées (59,60,72), isolants thermiques (59,60,72,71), pièges à particules cosmiques (72,76), filtres à gaz (72),... Les aérogels d'alumine préparés par certains auteurs ont fait l'objet d'applications en tant que supports de catalyseurs (75,77,78) et catalyseurs (75,79).

II.2.3. Le système alcoxyde d'aluminium/solvant(s) organique(s)/eau

II.2.3.1. Généralités

Un certain nombre de travaux de la littérature se sont intéressés au séchage supercritique appliqué au système ASB/solvant(s) organique(s)/eau (6,7). Les solvants organiques les plus étudiés ont été le 2-butanol, le 1-propanol et le benzène (6,7). Bien d'autres solvants sont potentiellement utilisables pour effectuer l'hydrolyse d'ASB. Jusqu'à présent, il semble que l'influence de la nature du solvant organique sur la chimie des systèmes mis en jeu n'ait pas fait l'objet d'une investigation détaillée. Cette étude mettra en jeu un

certain nombre de solvants organiques différents aux côtés d'ASB. L'influence de chacun de ces solvants sur l'hydrolyse d'ASB sera évaluée. De même, les propriétés structurales, texturales et chimiques des aérogels d'alumine seront discutées en regard de la nature du ou des solvants utilisés.

L'ajout concomitante de deux solvants (en plus de l'eau) pourrait être bénéfique pour les propriétés texturales des aérogels formés. Récemment, Utanapanya et al.(80) ont utilisé cet "artifice" pour synthétiser des aérogels de MgO ayant une surface spécifique de 1000 m²/g, améliorant de la sorte d'un facteur 2 les valeurs de surface obtenues précédemment par Teichner et al.(81). Ces auteurs ont utilisé dans ce cas précis du toluène comme solvant complémentaire. Les valeurs de surface les plus élevées ont été obtenues en utilisant une quantité importante en toluène dans le milieu.

L'influence de plusieurs autres paramètres réactionnels sera aussi examinée. Il s'agit tout d'abord de paramètres dépendants de la chimie du procédé sol-gel (teneurs respectives en chacun des solvants, concentration en ASB et vieillissement) et ensuite d'un paramètre lié à l'évacuation supercritique, à savoir l'influence de la nature du fluide supercritique utilisé (et donc des conditions supercritiques).

Les travaux présentés ici (82,83) ont été effectués au Laboratoire des Matériaux et Procédés Catalytiques du Professeur G.M.Pajonk lors d'un stage en juillet 1991.

II.2.3.2. Synthèse

Tous les produits chimiques employés - *ASB, méthanol, 2-butanol, 1-propanol, toluène, pentane, heptane* - sont de qualité 'extra-pure' et proviennent de chez Fluka Chemicals. Plusieurs types de gels ont été préparés au départ du même précurseur, à savoir l'ASB. Toutes les synthèses furent effectuées sur base d'un rapport C_{H2O}/C_{ASB} égal à 3, c'est-à-dire d'une quantité stoechiométrique en eau (équation [5]) (6,7,9).

Les différents essais se distinguent par la nature du ou des solvants utilisés (la nomenclature des solides est indiquée entre parenthèses):

- 1) 1 solvant : 2-butanol (**AB**) ou 1-propanol (**AP**),
- 2) 2 solvants : 2-butanol + toluène (**ABT**), 2-butanol + pentane (**ABP**), 2-butanol + heptane (**ABH**), 2-butanol + méthanol (**ABM**).

Tableau II.1. Conditions expérimentales de la synthèse d'aérogels dans le système ASB/solvant(s) organique(s)/eau

solides	ASB/ alcool total (1)	m/s	temps de vieillessement (h)
AB1	2	-	12
AB2	2	-	0
AP1	2	-	0
AP2	50	-	0
ABT1	10	0,23	0
ABT2	10	0,20	0
ABT3	10	0,13	0
ABT3 *	10	0,13	0
ABP	10	0,20	0
ABH	10	0,20	0
ABM	2	0,48	0

m = poids d'ASB + poids de 2-butanol (g).

s = poids du deuxième solvant (T pour toluène, P pour pentane, H pour heptane et M pour méthanol) (g)

* du toluène fut utilisé à la place du 2-butanol au fond de l'autoclave.

(1) rapport massique

Chaque procédure sol-gel est détaillée dans le tableau II.1. Dans le cas de l'ajout d'un deuxième solvant, les teneurs relatives de chacun des composés sont exprimées via le rapport m/s , avec :

m = poids d'ASB + poids de 2-butanol (g).

s = poids du deuxième solvant (T pour toluène, P pour pentane, H pour heptane et M pour méthanol).

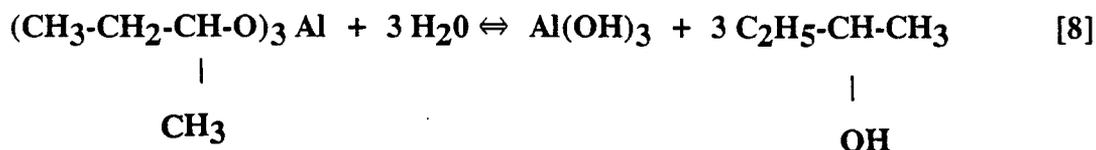
La formation du gel d'alumine implique les étapes suivantes :

- 1) mélange de l'alcoxyde avec un aliquot du ou des solvants organiques;
- 2) mélange de l'eau avec la quantité restante du ou des solvants (si possible, la quantité en solvant organique devra être plus grande qu'en 1) pour accroître la dilution de l'eau);
- 3) mise en contact et agitation rapide des solutions préparées en 1) et en 2);
- 4) maintien de l'agitation pendant une demi-heure avant passage dans l'autoclave.

Toutes ces étapes sont réalisées à 20°C sous une hotte. Chacun des gels d'alumine fut soumis à une évacuation supercritique dans un autoclave de 2 litres. Un tube en verre contenant le gel est placé au fond de l'autoclave avec un volume supplémentaire de 250 ml de 2-butanol pour créer une 'atmosphère' supercritique suffisante. Dans le cas du solide ABT3*, l'évacuation supercritique s'est effectuée en utilisant du toluène comme fluide supercritique à la place du 2-butanol. Une fois l'autoclave parfaitement isolé, on y élimine toute trace d'eau ou d'oxygène par un balayage sous azote de haute pureté. La température est élevée progressivement puis maintenue constante à une valeur proche de $T_c + 0,1 T_c$ (2-butanol: $T_c = 263^\circ\text{C}$; toluène: $T_c = 320,8^\circ\text{C}$) pendant 30 minutes. La pression atteint une valeur supérieure à P_c (2-butanol: $P_c = 41,4 \text{ atm}$; toluène: $P_c = 41,6 \text{ atm}$), généralement de l'ordre de 50 atm. Ensuite le fluide supercritique est évacué en dehors de l'autoclave à température constante ($T > T_c$) en le piégeant par un réfrigérant. Un flux d'azote est à nouveau utilisé afin d'éviter tout phénomène de condensation lors du refroidissement. Environ 2 g de solide peuvent être préparés lors de chaque procédure.

II.2.3.3. Chimie du système ASB/solvant(s) organique(s)/eau

Le procédé sol-gel peut être schématiquement représenté par l'équation suivante :



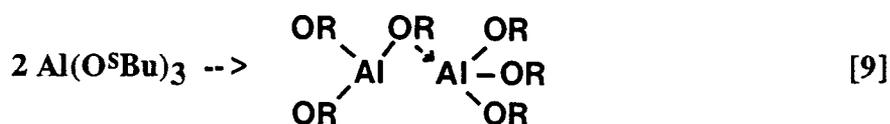
Mais, la chimie de ce procédé est cependant loin d'être aussi simple puisque les alcools (2-butanol, 1-propanol, méthanol), les solvants aliphatiques (pentane, heptane) et les solvants aromatiques (toluène) mis en contact avec ASB avant l'hydrolyse peuvent réagir ou 'interagir' avec cet alcoxyde (84). L'influence de l'addition de tels composés sur le procédé sol-gel n'est pas toujours très claire.

Dans cette section, on considèrera l'influence respective de chacun des composés mis en contact avec ASB. Chacun des précurseurs modifiés sera classé dans une échelle de réactivité relative vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse/condensation, en se basant sur le fait que l'hydrolyse d'un alcoxyde est d'autant plus facile que la chaîne alkyl qui lui est attachée est courte (1,85).

Etant donné que la coordination complète de l'aluminium ne peut être satisfaite dans les alcoxydes métalliques, ces derniers (dont ASB) peuvent former des oligomères (1,4). Cette association résulte du fait que l'état d'oxydation Z de l'aluminium (+3) est inférieur à son nombre de coordination N habituel (+6). Il en résulte la formation d'oligomères via des liaisons intermoléculaires datives (4). Ce phénomène intervient principalement quand l'alcoxyde se trouve dans un milieu de faible complexation (1). La valeur du degré d'oligomérisation dépend des conditions dans lesquelles sa mesure est effectuée, et en particulier de la nature du solvant et de la concentration en alcoxyde (4,86). La RMN de ^{27}Al est une technique relativement précise pour déterminer le degré d'oligomérisation des alcoxydes d'Al (86).

Ce phénomène d'auto-association peut se produire avec les différents types d'alcoxydes d'Al. Dans le cas d'ASB, le degré d'oligomérisation (mesuré dans des conditions données) est égal en moyenne à 2,4 (1,95 pour le tert-butoxyde d'Al -ATB, 3 pour l'isopropoxyde d'Al -AIP) (4,86). Le vieillissement de l'alcoxyde peut provoquer un changement du degré d'oligomérisation. C'est le cas pour AIP qui passe de 3 (à l'état fraîchement distillé) à 4.

Si on suppose le degré d'oligomérisation égal à 2, la réaction d'auto-association peut être schématisée de la façon suivante :



La formation des oligomères intervient essentiellement en fonction de critères stériques (1). Dans le cas des alcoxydes de Ti, un oligomère de degré d'association n est moins réactif vis-à-vis de l'eau qu'un oligomère de degré d'association p inférieur à n. L'association d'ASB avec lui-même devrait donc rendre ce précurseur moins réactif vis-à-vis de l'hydrolyse.

Les alcoxydes peuvent aussi réagir avec leurs alcools parents (**solides AB1 et AB2**) (4). L'alcoxyde peut notamment avoir tendance à accroître son nombre de coordination en se liant avec des molécules d'alcool parent plutôt qu'en augmentant son degré d'association (4). Mais, il est vraisemblable que l'alcool parent puisse exercer une influence beaucoup plus manifeste encore sur le procédé d'hydrolyse/condensation. En effet, l'alcool parent étant un des produits des réactions d'hydrolyse et de condensation (équations [1] et [2]), sa présence dans le milieu devrait avoir tendance à limiter le développement de ces réactions. Ce point n'a, semble-t-il, fait l'objet que de très peu de considérations dans la littérature.

Si ASB se trouve à présent dans un milieu plus complexant, il peut subir l'addition ou la substitution d'un ligand venant du milieu. Pour déterminer la probabilité avec laquelle une réaction de complexation peut avoir lieu, on peut se servir du 'Modèle de la Charge Partielle' (1). Ce modèle permet de déterminer la distribution de la charge sur chacun des atomes formant une molécule. Il permet de montrer que la réaction de complexation est d'autant plus favorisée que le **pouvoir électrophile** (mesuré par la charge partielle affectant l'atome métallique, soit $\delta(M)$) (le calcul de $\delta(M)$ est explicité en annexes) et l'**insaturation** (mesurée par la différence **N-Z**) du métal sont élevés. Dans le cas des trois alcoxydes d'Al utilisés dans ce travail, les valeurs de $\delta(M)$ sont respectivement égales à 0,46 (ASB et ATB) et 0,47 (AIP) (voir calculs en annexes), alors que N-Z est égal à 3 pour chacun des alcoxydes. Le modèle en question est très insatisfaisant au niveau de la prise en compte de la structure moléculaire puisqu'il ne permet pas de distinguer les groupements sec-butoxy et tert-butoxy entre eux. Dans le cas de $\text{Si}(\text{OEt})_4$, $\delta(M) = 0,32$ et $\text{N-Z} = 0$, ce qui explique que peu de complexes aient été détectés à partir de cet alcoxyde.

Dans le cas où ASB est mis en contact avec un alcool non parent, il peut se produire une réaction d'alcoolyse de l'alcoxyde d'aluminium de départ. Cette alcoolyse peut être décrite de la façon suivante :



Cette réaction devient hautement probable lorsque l'encombrement stérique du groupement alkoxy R' diminue : $MeO > EtO > Pr^iO > Bu^tO$ (1). Cette réaction d'échange engendre la formation d'un alcoxyde qui est plus sensible à l'hydrolyse que le précurseur initial. Dans certains systèmes, il a été montré que cette réaction d'échange pouvait prendre place à température ambiante (87).

Dans le cas où ASB est mis en contact avec du 1-propanol (PrOH) (**solides AP1 et AP2**), une réaction d'alcoolyse (du type de l'équation [10]) peut intervenir et modifier la nature du précurseur avant hydrolyse :



Cette réaction devrait avoir une forte probabilité de se produire puisque l'encombrement stérique du groupe propoxy est moindre par rapport à celui du groupe sec-butoxy (84).

Si par contre du butanol secondaire est présent aux côtés d'un alcool non parent comme le méthanol (MeOH) (**solide ABM**), la réaction [11] devrait être déplacée vers la gauche puisque l'alcool parent intervient en tant que produit de la réaction d'alcoolyse.



Cette réaction pourrait donner lieu à la formation d'une fraction non négligeable de méthoxyde d'Al et/ou d'alcoxyde mixte incluant des groupements méthoxy. L'expérience au laboratoire montre qu'une telle réaction donne lieu à la formation d'un insoluble car on constate la formation de flocs blanchâtres dans la solution lors de l'ajout du méthanol à la solution contenant ASB dans le 2-butanol.

Si ASB est ajouté à un mélange contenant du butanol secondaire et un solvant aromatique (toluène, **solides ABTi**) ou un solvant aliphatique (pentane, **solide ABP** ou heptane, **solide ABH**), deux types de phénomènes pourraient se produire : 1) une réaction entre ASB et son alcool parent telle que décrite ci-dessus, 2) une modification des interactions entre le gel et le milieu environnant due à la présence de ces solvants organiques apolaires.

Hubert-Pfalzgraf (88) a montré que les réactions d'hydrolyse/condensation étaient gouvernées par des paramètres tels que la nature des solvants et la dilution. Utamapanya et al.(80) ont émis l'hypothèse qu'un solvant hydrophobe pouvait protéger la structure du gel au travers de l'interaction entre les groupements OH et les groupements spécifiques dudit solvant, menant de la sorte à une diminution des phénomènes de tension superficielle

intervenant aux interfaces liquide-vapeur des parois poreuses.

Pour toutes ces réactions, il y a modification de la nature chimique du précurseur à des degrés divers. Dans le cas d'alcoxydes contenant des groupes alkyls de nature différente (équations [11] et [12]), il est possible de déterminer quel type de groupement alkyl est hydrolysé en premier en se basant sur le 'Modèle de la Charge Partielle' (1). Bien que ces considérations soient plutôt d'ordre théorique, elles permettent d'aider à la compréhension du phénomène de gélification.

Avant d'établir l'échelle de réactivité susmentionnée, il importe de séparer entre eux les solides ayant été synthétisés avec des rapports massiques ASB/alcool total différents car ce paramètre doit avoir une influence considérable sur la chimie du système (6).

Dans le cas des solides synthétisés avec un rapport **ASB/alcool total = 2** (sans tenir compte du solide vieilli AB1), cette échelle est la suivante (ordre croissant) :



Pour ceux synthétisés avec un rapport **ASB/alcool total = 10** (sans tenir compte du solide ABT3*), on peut distinguer un effet de dilution et un effet dû au solvant :

effet de dilution :



effet du solvant :



, pour lesquels il n'est pas possible de prédire à priori la tendance.

Le solide AP2 (**ASB/alcool total = 50**) devrait avoir un comportement différent de l'ensemble des autres solides. Ses propriétés seront discutées en tenant compte de la faible dilution de l'alcoxyde par rapport aux solides des deux premières séries.

Pour l'ensemble des solides, les résultats de caractérisation seront mis en parallèle avec cette échelle de réactivité théorique.

II.2.3.4. Caractérisations physico-chimiques

Les aérogels séchés et les aérogels calcinés sous air à 400°C ont fait l'objet de caractérisations physico-chimiques.

Aérogels séchés

Structure des aérogels séchés

Les spectres XRD des aérogels séchés sont reportés à la figure II.5. Il est très difficile d'identifier la nature de ces formes sur la base de quelques pics de diffraction extrêmement larges. Cette remarque s'imposera pour l'ensemble des caractéristiques structurales des alumines à basse température. Un certain nombre de solides (**AP1**, **AP2**, **ABT2**, **ABH** et **ABM**) présentent une structure du type boehmite ou pseudo-boehmite. Le solide **ABT3** semble afficher une structure proche de celle de l'alumine γ (voire η), identifiable aux raies présentes à 46° et 67° (9). Par contre, les solides restants (**AB2**, **ABT1**, **ABT3*** et **ABP**) présentent un spectre de diffraction dépourvu de caractéristiques marquantes. On distingue uniquement sur ces spectres une raie très large dans la région proche de 28° et une très légère déformation de la ligne de base à 67°. Le caractère amorphe de ces solides apparaît donc comme très probable.

La littérature (2,21) a largement commenté l'obtention de formes de type boehmite ou pseudo-boehmite au départ d'alcoxydes d'Al. La pseudo-boehmite est en fait un oxyhydroxyde d'aluminium faiblement cristallisé dont le spectre de diffraction est similaire à celui de la boehmite, à ceci près que les raies y sont nettement plus larges (9,89). La teneur en eau de la pseudo-boehmite est plus importante (environ 1,7 H₂O/Al) que ce que prévoit la simple stoechiométrie (9). L'origine de cet excès reste sujet à controverses. Bye et Robinson (90) l'ont attribué à la formation d'une monocouche de molécules d'eau à la surface des cristallites de pseudo-boehmite, Baker et Pearson (89) à la coordination de molécules d'eau aux atomes d'Al se trouvant à la surface des cristaux. Cependant, la plupart des auteurs (89,91,92) ont émis l'hypothèse que ces molécules d'eau en excès pouvaient être incorporées dans la structure lamellaire de la boehmite, en se basant sur le déplacement de la raie (020). Lippens (92) a montré l'existence d'une relation linéaire entre l'augmentation de l'espace interlamellaire et la fraction molaire d'eau "intercalée". Le déplacement de la raie (020) est souvent faible. D'après Baker et Pearson (89), seule une faible part de l'eau en excès contribue à l'augmentation de l'espace interlamellaire.

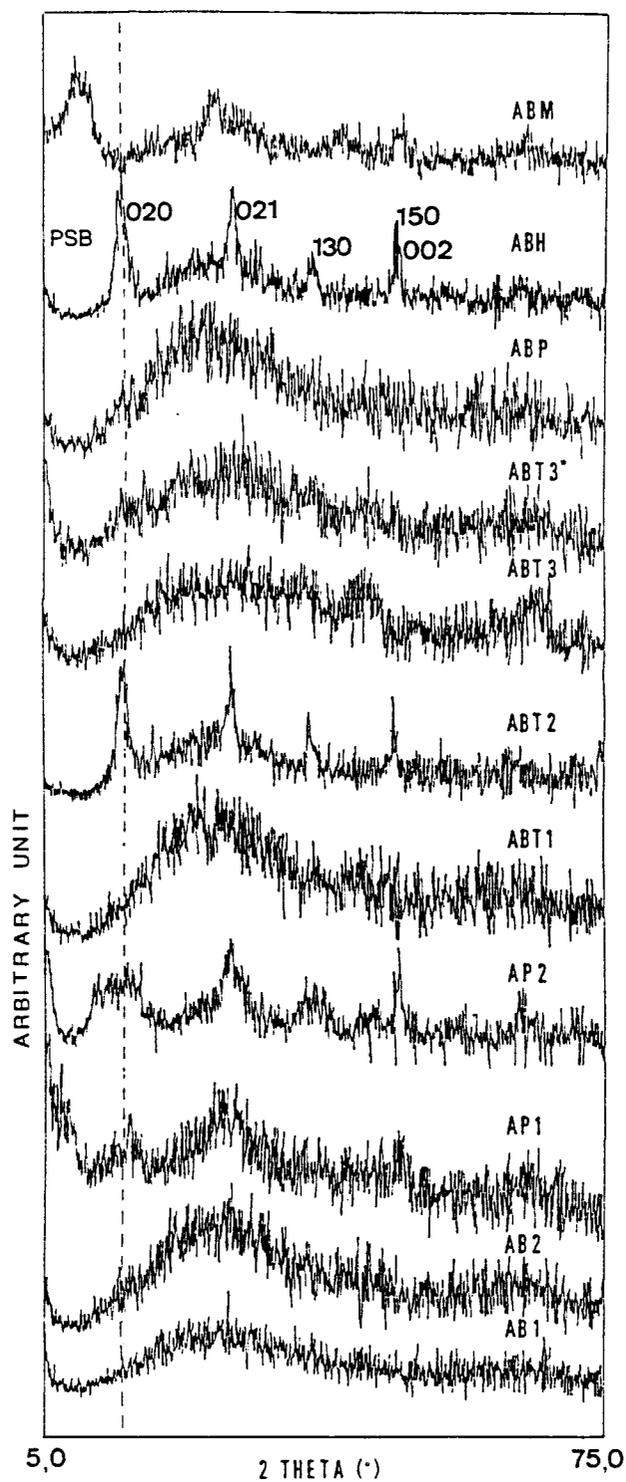
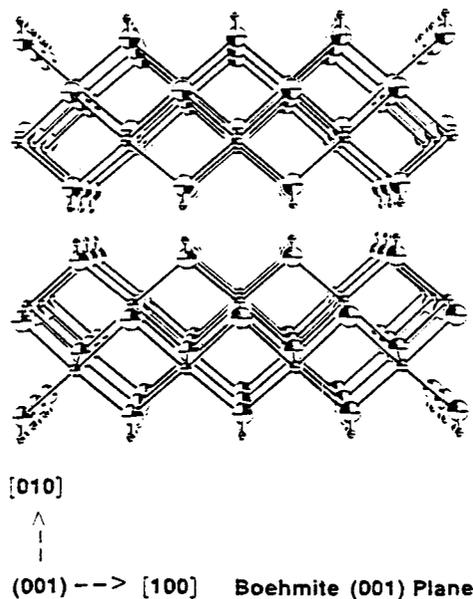


Figure II.5. Spectres X.R.D. des aérogels séchés préparés dans le système alcoxyde d'aluminium/solvant(s) organique(s)/eau

Un schéma de la structure de la boehmite est présenté à la figure II.6. La structure de la boehmite est constituée de doubles couches composées de chaînes de deux molécules d'AlOOH qui s'étendent dans la direction de l'axe a (9). Ces doubles couches sont liées par des liaisons hydrogène entre ions hydroxyles de plans voisins. Certains auteurs (10,90,93) font la distinction entre plusieurs types de pseudo-boehmite. Selon Lippens (92), toutes les raies de diffraction correspondant à la structure de la boehmite sont présentes dans la pseudo-boehmite de type "a", mais ces raies sont plus larges et peuvent être *légèrement* déplacées (90). Le déplacement des raies peut être dû à une tension dans le réseau provoquée par l'incorporation d'eau mais aussi d'autres molécules organiques entre les feuillets de la boehmite (90). Généralement, l'intensité du glissement correspond à une variation de d de quelques dixièmes d'angströms : $6.15 \text{ \AA} \rightarrow 6.6-6.7 \text{ \AA}$ (90). Bye et Robinson (90) font référence à une pseudo-boehmite de type "c". Cette forme se distingue par un déplacement très important des raies (020) et (021), ainsi qu'une disparition quasi complète des raies (041) et (130) (90). Le déplacement le plus significatif est souvent imputable à la raie (020) qui représente la dimension crystallographique b. Enfin, Pierre et Uhlmann (10) distinguent une troisième forme de pseudo-boehmite (type "b") qui ne présente pas de raie de diffraction (020) (10). Une orientation préférentielle importante serait la cause de cette disparition (10).

Figure II.6. Schéma de la structure d'une pseudo-boehmite (référence 9)



Les spectres XRD des solides AP1, AP2, ABH et ABT2 peuvent être attribués à de la pseudo-boehmite de type "a". La position exacte de la raie (020) est sujette à caution pour les solides AP1 et AP2 étant donné la largeur de cette raie dans ces solides. Quant au solide ABM, il présente un fort déplacement des raies (020) (6,13 Å --> 9,52 Å) et (021) vers les petits angles, ainsi qu'un léger déplacement de la raie (002) vers les grands angles (tableau II.2). La raie (130) semble avoir complètement disparue. Le solide ABM peut donc être identifié à une pseudo-boehmite de type "c". Inoue et ses collaborateurs (91,93,94) ont préparé un certain nombre de dérivés organiques de la boehmite qui présentent des spectres XRD analogues à celui observé pour le solide ABM. Ces dérivés peuvent être préparés par traitement hydrothermal d'un mélange de gibbsite et d'éthylène glycol (93), ou d'un mélange d'isopropoxyde d'Al, de 1,4-butanediol et d'un glycol (94). Ces auteurs ont expliqué les modifications des spectres de diffraction par la formation d'un nouveau composé de structure lamellaire dans lequel des molécules de glycol sont chimiquement intercalées entre les feuillets de boehmite. Un autre exemple de pseudo-boehmite "c" a été rapporté par Bye et Robinson (90) en hydrolysant ASB dans un mélange éthanol (98%) - eau (2%). D'après ces auteurs (90), l'incorporation de certains groupements éthanol ou alcoxyde expliquerait les forts déplacements observés.

Tableau II.2. Valeurs de 2θ et de d des raies 020 et 120 des aérogels séchés et détermination de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer

Solide	Raie 020			Raie 120
	d (Å)	2θ (°)	taille (Scherrer) (Å)	taille (Scherrer) (Å)
AP1	5,86	15,11	9,5	13,5
AP2	6,41	13,79	12,8	27,4
ABT2	6,09	14,53	46,8	92,4
ABH	6,22	14,23	41,7	93,4
ABM	9,52	9,29	21,8	26,9

Il est possible que le comportement particulier du solide ABM soit dû à la chimie du précurseur formé avant hydrolyse. D'après l'équation [12], du méthoxyde d'Al et/ou un alcoxyde mixte (méthoxy/butoxy) devraient être formés dans le milieu constitué d'ASB, de 2-butanol et de méthanol. L'insoluble observé lors de la manipulation au laboratoire pourrait être constitué de l'une ou l'autre de ces formes. Les groupements formés pourraient être moins sensibles à l'hydrolyse du fait de leur insolubilité et éventuellement s'intercaler entre les feuillettes de la boehmite. Les caractérisations effectuées sur le solide ABM calciné à 400°C confirmeront pour partie cette hypothèse.

Il n'est pas possible de corréler les différences structurales existant parmi l'ensemble des solides avec les conditions de synthèse des différents aérogels. Normalement, les aérogels cristallins devraient être ceux pour lesquels une quantité significative d'eau demeure après synthèse du gel (paragraphe II.2.2.2). La présence résiduelle d'eau dans le gel avant passage dans l'autoclave serait due à la formation d'un gel d'hydroxyde moins hydraté que le trihydroxyde d'aluminium. En ce qui concerne les solides AP1 et AP2, la présence d'une structure de type pseudo-boehmite pourrait être reliée à la formation de gels moins hydratés que dans le cas de l'utilisation de butanol. Il n'est par contre pas possible de prendre en compte le comportement exceptionnel du solide ABT2 (le seul solide de la série ABTi à présenter une structure de type boehmite) par ce type d'explication. Teichner et al.(6,7) ont largement étudié les propriétés structurales des aérogels d'alumine (voir paragraphe II.2.2.2). Ces dernières dépendraient de la nature du solvant, du rapport C_{H_2O}/C_{Al} et de la concentration en alcoxyde dans le milieu (6,7). Selon ces auteurs (6,7), l'utilisation du benzène donne lieu à la formation de solides présentant une phase cristalline (boehmite). Un tel parallèle ne peut être établi ici avec le toluène.

La cristallinité variable des aérogels séchés pourrait être due à de très légères modifications des conditions de température et de pression lors de la mise en autoclave. Subramaniam et McHugh (55) notent que d'importantes variations de densité et de viscosité du fluide supercritique sont possibles lors de faibles changements de pression et/ou de température. La formation d'une alumine de transition pourrait résulter soit de la transformation d'une structure de type pseudo-boehmite, soit de la modification des conditions de nucléation/croissance dans le fluide supercritique soumis à une faible augmentation de température et de pression.

On observe également une variation de la largeur à mi-hauteur de la raie (020). La taille des cristallites a été déterminée par l'équation de Scherrer au départ des raies (020) et (120) (tableau II.2). Pour chacun des solides, on observe que la taille des cristallites calculée au départ de la raie (020) est moindre par rapport à celle calculée au départ de

la raie (120). Cette différence est imputable à la nature des raies de diffraction, la raie (020) correspondant à l'espace interlamellaire alors que la raie (120) représente un plan non perpendiculaire de l'espace interlamellaire pour lequel l'écartement se marque de façon moindre. Les solides AP1 et AP2 se distinguent par la faible taille de leurs cristallites. Enfin, les intensités respectives de chacune des raies de diffraction semblent respectées, ce qui signifie l'absence d'orientation préférentielle dans ces solides.

Yoldas (2) a étudié l'évolution structurale de gels d'alumine obtenus par hydrolyse d'ASB ou d'isopropoxyde d'aluminium (AIP) sans ajout de solvant alcoolique (figure II.1, paragraphe II.2.1). Yoldas a noté que les transitions structurales intervenant lors du vieillissement pouvaient être inhibées en présence d'alcool(s) dans la liqueur-mère. L'évolution structurale subie par les gels d'alumine synthétisés ici peut être mise en parallèle avec les tendances observées par Yoldas (2). La synthèse effectuée à température ambiante donnerait lieu à la formation d'un monohydroxyde amorphe, lequel pourrait suivre différentes évolutions : 1) maintien sous une forme amorphe, 2) transformation en boehmite, 3) transformation en alumine de type γ , dans les conditions de traitement hypercritique. Il est probable qu'en plus de l'influence des paramètres (P,T), la présence d'alcools et/ou de solvants organiques (aliphatique ou aromatique) puisse interférer notablement sur ces transformations structurales.

Composition des aérogels séchés

La composition chimique des aérogels séchés est détaillée au tableau II.3. Les poudres séchées présentent systématiquement des teneurs en Al inférieures à la teneur théorique de l'espèce AlOOH (45%), et ce même pour les solides présentant une telle structure en XRD. Ceci est dû pour partie à la présence d'une grande quantité de résidus carbonés dans ces solides séchés.

Les teneurs en Al de l'ensemble des solides ont été corrigées afin de tenir compte de l'existence de cette forte teneur en résidus carbonés (voir calcul en annexes). Pour ce faire, on a supposé que tout le carbone présent résultait de la présence de molécules alcooliques dont la formule brute a été arbitrairement choisie comme étant $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$. A l'exception du solide ABT3 (structure du type γ), on constate que les teneurs en Al corrigées (tableau II.3) sont très proches de la teneur théorique en Al de la boehmite (45,0). Ce point pourrait signifier que l'ensemble des solides formés ont une composition proche d'un oxyhydroxyde d'Al, certains d'entre eux étant cristallins (boehmite), d'autres pas. L'addition d'une quantité stoechiométrique en eau induirait donc la précipitation d'un gel

Tableau II.3. Composition chimique des aérogels d'alumine non calcinés synthétisés dans le système ASB/solvant(s) organique(s)/eau.

Composition chimique (a)					
(% en poids)					
solide	Al	H	C	O	Al(b)
AB1	39,8	2,2	2,8	44,8	44,1
AB2	40,2	2,3	3,2	52,7	45,1
AP1	34,8	3,1	7,9	41,0	47,0
AP2	39,6	2,5	4,3	44,6	46,2
ABT1	39,5	1,9	3,3	42,0	44,6
ABT2	40,2	1,9	2,1	52,2	43,4
ABT3	38,2	2,4	8,5	53,0	51,3
ABT3*	42,6	1,7	1,6	46,0	45,1
ABP	41,5	1,3	2,3	50,7	45,0
ABH	39,2	2,2	2,0	47,8	42,3
ABM	38,2	2,5	5,8	45,7	47,2

(a) Pour comparaison, $\text{AlO}(\text{OH})$ a une teneur massique (% en poids) en aluminium de 45,0 % et en hydrogène de 1,7 %, alors que $\text{Al}(\text{OH})_3$ a une teneur en aluminium de 34,6 % et en hydrogène de 3,9 %.

(b) teneur calculée en soustrayant la contribution relative aux molécules carbonées retenues dans la porosité, en considérant que tout le carbone se trouve sous la forme de $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (voir annexes)

moins hydraté que le trihydroxyde d'Al, ce qui a déjà été relevé par la littérature (6). La raison invoquée est que l'eau n'est pas complètement utilisée lors de l'étape d'hydrolyse et qu'elle demeure à la fin du procédé sol-gel. La régularité des teneurs en Al obtenues ici ne permet cependant pas d'expliquer pourquoi la cristallinité varie parmi les aérogels formés.

La teneur en carbone des aérogels non calcinés est relativement élevée pour un certain nombre d'entre eux : AP1, AP2, ABT3 et ABM. Trois parmi ces solides (AP1, AP2, ABM) présentent une structure de type pseudo-boehmite en XRD. Il se peut que leur fort taux de carbone soit dû à l'incorporation de résidus carbonés entre les feuillets de boehmite.

Aérogels calcinés

Structure des aérogels calcinés

La diffraction des rayons X (figure II.7) montre que les aérogels calcinés à 400°C sous air sont aussi peu cristallins que leurs équivalents séchés. Il existe cependant deux massifs plus intenses dans les régions de 2θ suivantes : "42.5°-47.5°" et "62.5°-70.0°". Ces valeurs d'angle 2θ sont indicatives de la présence d'une alumine de transition pouvant être identifiée comme étant de type γ (ou η) (96). Seul le solide ABM se démarque de l'ensemble des solides synthétisés par le maintien à 400°C de sa structure de type pseudo-boehmite 'c' déjà présente à l'état séché. La stabilité thermique de cette structure est assez inhabituelle.

Les solides **AB2** et **ABT3** furent soumis à un traitement thermique jusqu'à 1200°C dans la chambre du diffractomètre afin d'évaluer leur évolution thermostructurale. Les spectres enregistrés entre 600°C et 1100°C montrent que pour **AB2**, l'alumine γ se maintient jusqu'à 1150°C avant d'être transformée en alumine alpha (figure II.8). En ce qui concerne **ABT3**, l'évolution thermostructurale fait intervenir les formes de transition delta et theta. La température de transition alpha du solide **ABT3** intervient à une température plus basse (1100°C) que celle du solide **AB2**. Ceci pourrait être dû à la forte cristallinité du solide **ABT3** à l'état séché (figure II.5). Les températures de transition observées ici sont du même ordre que celles reportées classiquement dans la littérature (14,15). Des pics de faible intensité pouvant être attribués à une phase de type oxycarbure d'aluminium

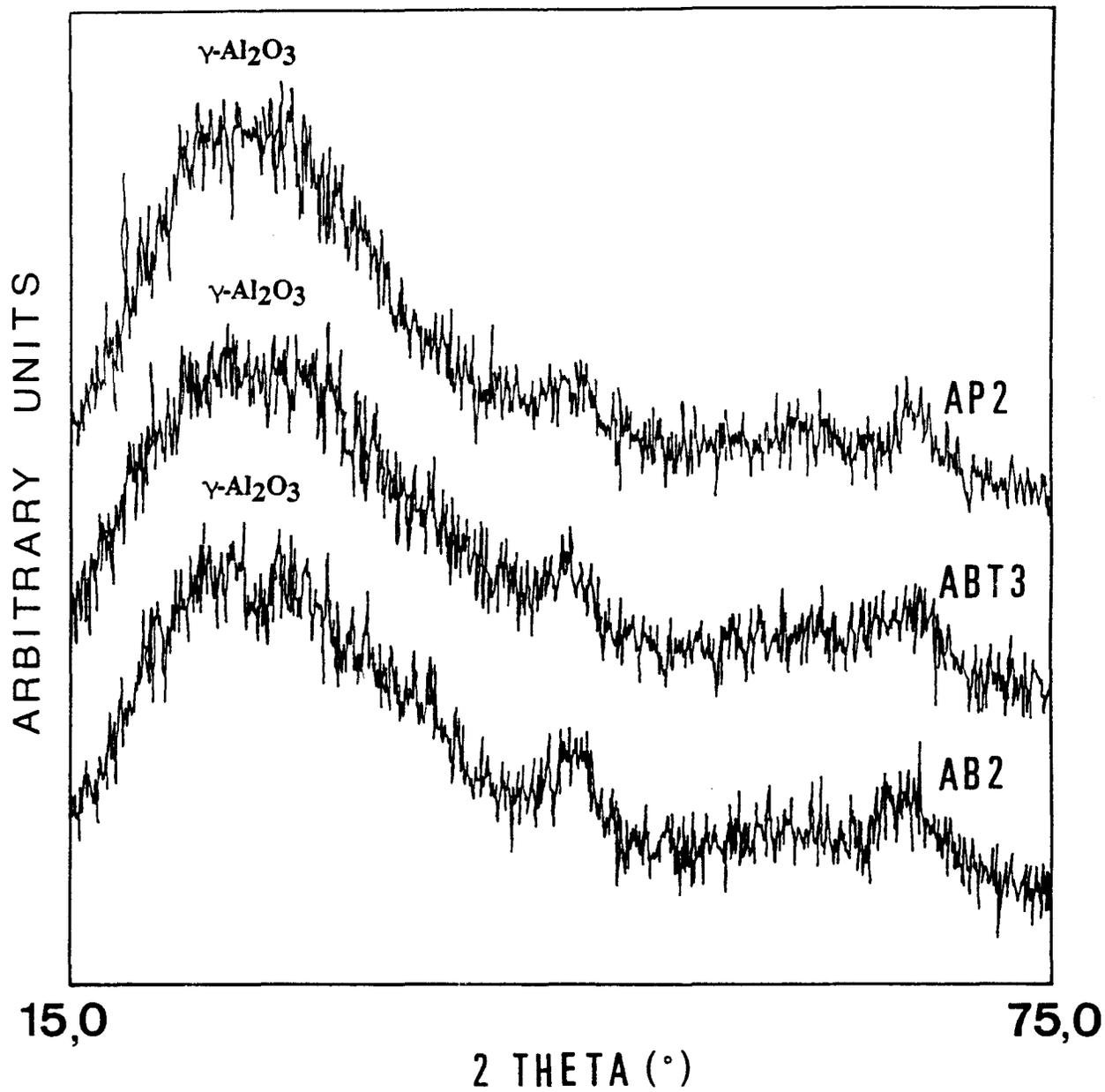


Figure II.7. Spectres X.R.D. des solides AB2, AP2 et ABT3 après calcination sous air à 400°C

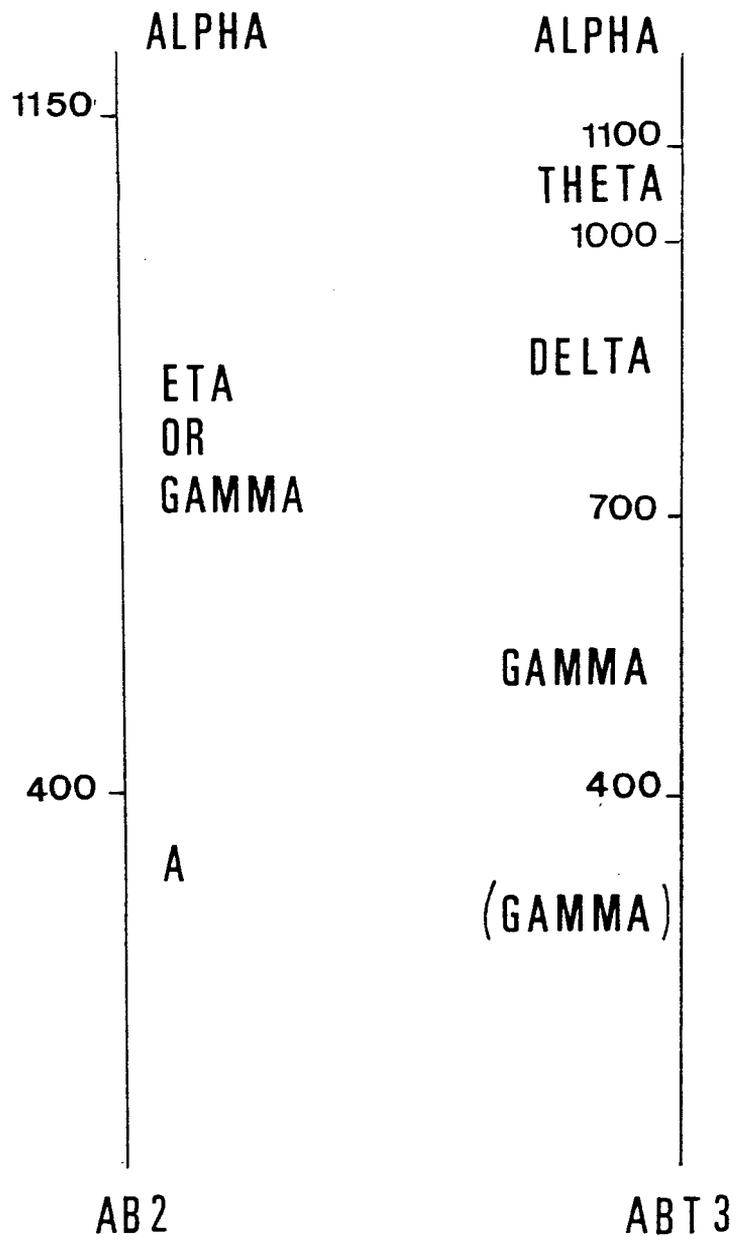


Figure II.8. Evolution thermostructurale des solides AB2 et ABT3

(Al₂O₃) ont également été mis en évidence à 1200°C sur le spectre du solide AB2. La carburation de l'alumine pourrait résulter de la présence de groupes alkyl en surface de l'alumine suite à son traitement en autoclave avec des solvants organiques.

Texture des aérogels calcinés

Aires spécifiques et porosimétrie à l'azote

Les aérogels calcinés à 400°C ont des surfaces spécifiques comprises entre 300 et 500 m².g⁻¹ (tableau II.4). Les plus grandes surfaces spécifiques sont obtenues dans les conditions suivantes :

- 1) avec un seul solvant (2-butanol ou 1-propanol) (solides **AB1**, **AB2** et **AP1**, excepté le solide **AP2**),
- ou 2) avec du méthanol comme solvant complémentaire (solide **ABM**),
- ou 3) avec du toluène comme solvant complémentaire, quand la dilution du système est élevée (m/s faible) et quand le toluène est utilisé comme fluide supercritique (solide **ABT3***).

Vicarini et al.(6,7) ont constaté que la surface spécifique de leurs aérogels chutait dès lors qu'une phase cristalline (pseudo-boehmite) était formée. Les résultats obtenus peuvent être discutés sous cet angle. Le solide **AP2** dont la surface spécifique est bien inférieure à celle du solide **AP1**, présente à l'état séché une meilleure cristallinité que ce dernier. Dans la série des solides **ABT_i**, le solide le moins poreux est celui qui présente une structure de type pseudo-boehmite à l'état séché (**ABT2**). La structure pseudo-boehmite bien ordonnée du solide séché **ABH** permettrait d'expliquer la faible porosité de ce solide. Quant au solide **ABM**, le maintien d'une surface spécifique élevée malgré sa structure cristalline pourrait être dû à l'écartement significatif de son espace interlamellaire (déplacement de la raie (020)).

Les résultats de porosimétrie à l'azote peuvent aussi être discutés à la lumière des réactions d'échange établies au paragraphe précédent. On constate que la nature du solvant joue un rôle crucial dans le procédé sol-gel (1,88). Il apparaît que les valeurs de surface spécifique varient de façon identique par rapport à l'échelle théorique de réactivité établie pour les solides synthétisés avec un rapport AS₀/alcool total égal à 2. C'est le solide pour lequel il n'y a pas eu d'addition d'alcool parent dans le milieu (**AP1**) qui présente la surface spécifique la plus élevée. Ceci tenderait à prouver que les propriétés texturales d'aérogels

Tableau II.4. Composition chimique, diamètre moyen des particules et surface spécifique des aérogels d'alumine synthétisés dans le système ASB/solvant(s) organique(s)/eau (b)

Sample	Composition chimique (a) (% en poids)			D (1)	SBET
	Al	H	C	(μm)	($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
AB1	41.7	1.5	0.6	0.4	454
AB2	41.9	1.5	0.6	0,4	504
AP1	40.4	1.9	0.7	0,3	544
AP2	43.3	1.4	1.4	-	284
ABT1	42.2	1.4	0.8	-	320
ABT2	42.5	0.8	0.8	-	298
ABT3	38.7	1.4	1.3	-	390
ABT3*	39.6	2.2	2.4	0.3	530
ABP	43.3	1.3	0.5	-	379
ABH	43.2	0.9	0.3	1,4	286
ABM	35.3	2.5	3.3	0,8	448

(a) Pour comparaison, $\text{AlO}(\text{OH})$ a une teneur massique (% en poids) en aluminium de 45,0 % et en hydrogène de 1,7 %, alors que $\text{Al}(\text{OH})_3$ a une teneur en aluminium de 34,6 % et en hydrogène de 3,9 %.

(b) Après calcination sous air atmosphérique à 400°C

(1) Diamètre moyen des particules (sédimentation/centrifugation)

d'alumine dépendent de l'équilibre thermodynamique des réactions d'hydrolyse et de condensation, compte-tenu que : 1) ces réactions sont d'autant plus faciles que la longueur de la chaîne alkyl est courte, 2) l'utilisation d'un alcool non parent dans le milieu de synthèse est un facteur plutôt favorable. Un milieu de synthèse constitué du mélange $\text{Al(OR)}_3/\text{R'OH}$ (où **R'** est un groupe alkyl de faible encombrement) serait donc le plus approprié pour l'obtention de fortes surfaces spécifiques (**ex: AP1**). Les résultats obtenus par Vicarini et al.(6,7) confirment tout à fait les tendances observées ici puisque les aérogels préparés par ces auteurs avec du 1-propanol présentent les surfaces spécifiques les plus élevées. Pour le solide ABM, la valeur de surface spécifique est du même ordre de grandeur que celle du solide AB1, et ce malgré la formation probable d'un insoluble lors de l'échange entre le méthanol et ASB. Il se peut que l'écartement de l'espace interlamellaire observé soit responsable du bon maintien de la surface spécifique, et compense la faible réactivité du précurseur formé (parce que partiellement insoluble).

Les résultats obtenus dans la deuxième série (ASB/alcool total = 10) méritent également une attention particulière. La comparaison des solides **ABT2**, **ABP** et **ABH** synthétisés au départ de concentrations en 2-butanol et en solvant organique identiques ($m/s = 0,2$) montre que le pentane est le "meilleur" solvant pour former un solide à forte surface spécifique. Il apparaît que les valeurs de surface spécifique de ces solides varient quasiment de façon inverse par rapport aux constantes diélectriques des trois solvants considérés ($\epsilon_{\text{pentane}} (1,844) < \epsilon_{\text{heptane}} (1,92) < \epsilon_{\text{toluène}} (2,379)$). La surface spécifique la plus élevée est obtenue en présence du solvant le plus apolaire (pentane). Ces solvants aromatiques et aliphatiques pourraient former un écran de protection entre les différentes parties du gel (polaire) et ainsi favoriser la formation d'un système plus fortement divisé.

Les résultats obtenus montrent que cette protection est dépendante de la dilution du système. L'effet de dilution se marque au travers des valeurs de surfaces des solides de la série **ABT_i** (**ABT1**, **ABT2** et **ABT3**). On constate qu'une diminution du rapport m/s (augmentation de la dilution) provoque une augmentation de surface spécifique. Un effet du même type est également visible entre les solides **AP1** et **AP2**. La surface spécifique du solide **AP2** est nettement plus faible que celle du solide **AP1**. Or le solide **AP2** est préparé au départ d'un rapport ASB/alcool total relativement élevé (=50). Etant donné la faible dilution d'ASB dans le cas du solide **AP2**, chacune des molécules d'alcoxyde pourrait avoir un nombre important de ses voisines identiques à elle dans le milieu. Il est probable alors que les réaction de condensation [2] et [3] progressent davantage que la réaction d'hydrolyse [1] dans ce cas. Il en résulterait la formation de polymères présentant un grand nombre de groupements alkoxy restants. Ces groupes OR seraient très difficiles à

hydrolyser du fait de leur faible accessibilité. Si on se base sur l'échelle de réactivité établie préalablement, il est logique qu'un tel solide présente une surface spécifique faible. Dans le cas du solide AP1 (ASB/alcool total = 2), l'écran constitué par les molécules de propanol limiterait l'occurrence des réactions de condensation entre molécules d'alcoxydes partiellement hydrolysées. Cet effet de dilution se marque en fait très nettement parmi l'ensemble des solides synthétisés puisque tous les aérogels préparés avec un rapport massique ASB/alcool total de 2 ont une surface spécifique supérieure aux autres solides.

D'une manière générale, les solides synthétisés à l'aide d'un deuxième solvant n'affichent pas de meilleures propriétés texturales que leurs équivalents préparés à l'aide de l'alcool seul, et ce contrairement aux résultats de Utanapanya et al.(80) obtenus avec des aérogels de MgO. Ceci démontre bien la spécificité de la chimie de chaque système.

Il est aussi surprenant de constater l'effet bénéfique de l'utilisation du toluène à la place de 2-butanol comme fluide supercritique (solide **ABT3***). Les paramètres critiques de ces deux solvants étant quasi identiques, la différence observée pourrait être due au caractère hydrophobe du toluène ($\epsilon_{\text{toluène}} (2,379) < \epsilon_{\text{2-butanol}} (15,8)$). Ceci montre combien le choix du fluide supercritique revêt une importance capitale pour les propriétés des solides obtenus.

Le vieillissement affecte les valeurs de surface spécifique à la baisse. La surface du solide vieilli AB1 est en effet inférieure à celle de son équivalent non vieilli. La littérature (97) a montré que les réactions chimiques intervenant lors d'un procédé sol-gel étaient susceptibles de se poursuivre lors du vieillissement. La perte de surface spécifique pendant le vieillissement serait à mettre en parallèle avec la forte solubilité des espèces présentes. Dans ces conditions, ce sont les phénomènes de dissolution-reprécipitation, mieux connus sous le nom de mûrissement d'Ostwald, qui provoquent une coalescence des pores et donc une chute de surface spécifique. La présence d'eau dans le milieu accélérerait ce phénomène.

L'évolution de la surface spécifique des solides AB2 et ABT3 avec la température (figure II.8) est conforme à l'évolution thermotexturale classique d'une alumine, à savoir une baisse progressive de la surface spécifique jusqu'à la température de transition alpha. L'ajout de toluène dans le milieu de synthèse est un facteur défavorable à la texture du solide formé dans la zone comprise entre 400°C et 1000°C.

Porosimétrie au mercure

Les principales valeurs de la porosimétrie au mercure pour le solide ABT1 (V_{Hg} ,

d_{Hg} et S_{Hg}) sont reprises au tableau II.5. Il est surprenant de constater combien le diamètre moyen des pores (d_{Hg}) est faible pour ce type de solide. Les valeurs observées sont cependant en accord avec la littérature (69) pour des aérogels préparés au départ d'ASB. Elles seront comparées ultérieurement avec celles d'autres solides.

Figure II.9. Evolution de la surface spécifique des solides AB2 et ABT3 en fonction de la température

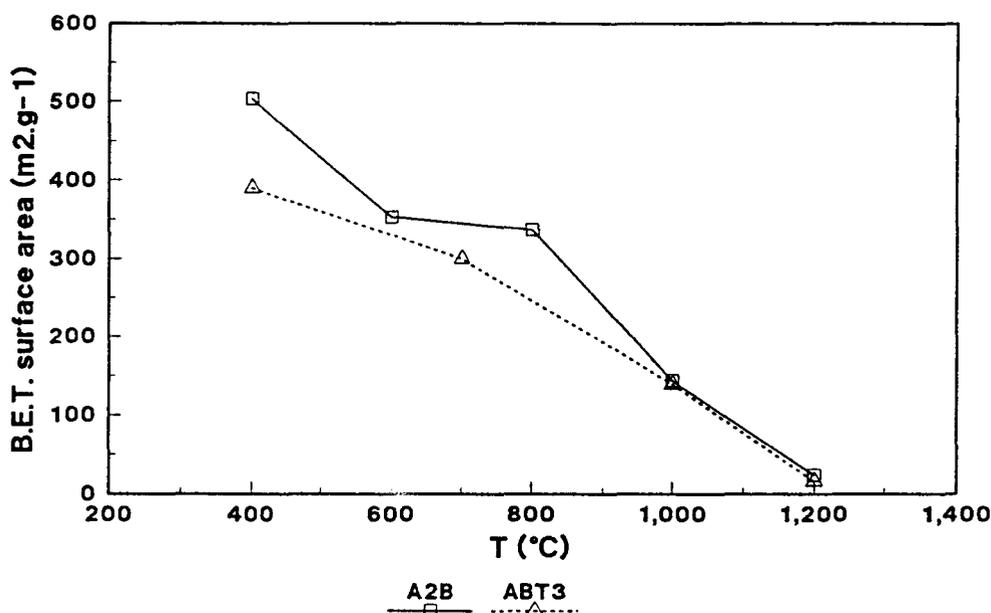


Tableau II.5. Porosimétrie au mercure de l'aérogel ABT1 calciné préparé dans le système ASB/2-butanol + toluène/eau

Solide	S_{Hg} ($m^2.g^{-1}$)	d_{Hg} (μm)	V_{Hg} ($cm^3.g^{-1}$) total	$1 < d < 10 \mu m$	$0,1 < d < 1 \mu m$	$0,01 < d < 0,1 \mu m$
ABT1	371	0,025	2,31	0,03	0,91	0,70

S_{Hg} : surface déterminée par porosimétrie au mercure, V_{Hg} : volume poreux déterminé par porosimétrie au mercure, d_{Hg} : diamètre poreux moyen déterminé par porosimétrie au mercure

Composition chimique des aérogels calcinés

La composition chimique des aérogels calcinés à 400°C (tableau II.4) montre qu'une certaine homogénéité existe parmi les différents solides puisque chacun d'entre eux a une composition intermédiaire entre celle d'un oxyhydroxyde d'aluminium (boehmite ou diaspore) et celle d'un trihydroxyde d'aluminium (bayerite ou gibbsite). Les solides ABT3 et ABM se distinguent par leur contenu en aluminium plutôt faible.

Le pourcentage en poids de carbone est généralement inférieur à 1%, excepté pour quatre solides : **AP2**, **ABT3**, **ABT3*** et **ABM**.

En ce qui concerne **AP2**, la forte teneur en carbone résiduel provient vraisemblablement de la valeur élevée du rapport ASB/1-propanol. Pour les raisons évoquées ci-dessus, il est probable que de telles conditions favorisent la formation de larges polymères très partiellement hydrolysés. La quantité importante de carbone résiduel dans ce solide pourrait alors provenir de la dégradation incomplète de ces ensembles hybrides (organique/inorganique). La comparaison avec l'échantillon AP1 confirme en partie cette hypothèse. Dans le cas des solides **ABT3** et **ABT3***, la dilution par ajout de toluène est importante dans le milieu de synthèse. La forte teneur en carbone proviendrait alors de l'alkylation intervenant à la surface de ces solides en présence de toluène (l'alumine est connue pour jouer le rôle de catalyseur dans les conditions de passage en autoclave). Plusieurs auteurs (80,98) ont mis en évidence par IR un fort degré d'estérification (groupements -OR) de la surface d'aérogels. Ce phénomène serait accru lors de l'ajout de toluène en larges quantités au fond de l'autoclave (solide **ABT3***).

Pour le solide **ABM** (teneur en carbone la plus élevée), on peut supposer que le méthanol joue un rôle particulier dans la chimie du procédé sol-gel (équation [12]). Le maintien d'une teneur élevée en carbone dans le gel calciné pourrait être dû au fait que les résidus carbonés sont réellement incorporés **chimiquement** entre les feuillets de boehmite. Le faible encombrement du groupe méthoxy pourrait expliquer en partie l'origine de cette incorporation chimique.

Vicarini et al.(6) ont montré précédemment que, dans des solides identiques, la plus grande partie du carbone était éliminée entre 150 et 200°C et que seules des traces de cet élément demeuraient à une température de 250°C. La présence d'une quantité importante de carbone dans les échantillons **ABM** et **ABT3*** vaut donc d'être soulignée pour son caractère inhabituel.

Autres caractérisations

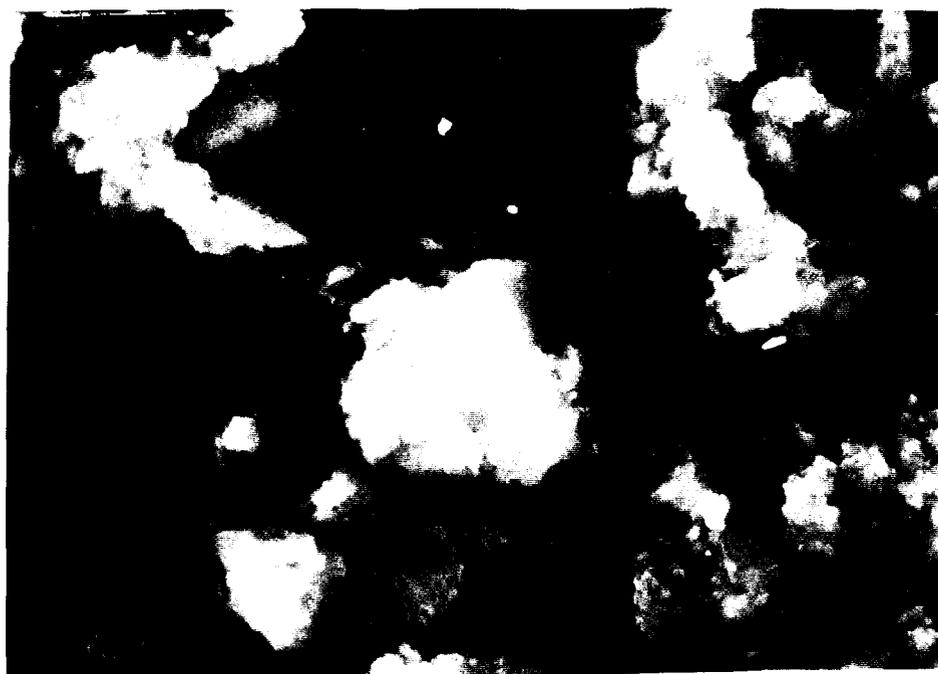
La microscopie électronique à balayage (S.E.M.) (figure II.10) indique la présence d'agglomérats constitué de cristallites dont la morphologie est difficile à évaluer. Cette microstructure est globalement identique d'un échantillon à l'autre. Les courbes de thermogravimétrie (T.G.A.) (figure II.11) montrent que la perte de masse est progressive le long de l'échelle de température. Pour le solide **AB2**, la perte de masse initiale est importante mais s'atténue très fortement jusqu'à 400°C. A cette température, la perte de masse semble à nouveau s'accélérer faiblement jusqu'à 500°C. De 500°C à 900°C, elle est constante et très faible. Quant à l'analyse thermique différentielle (D.T.A.) (figure II.12), elle révèle l'existence de deux pics endothermiques à environ 200°C (noté A) et 500°C-650°C (noté B). Le premier de ces pics pourrait être imputable à l'élimination de l'eau chimisorbée en surface (6) et le second à la désorption de ces mêmes résidus issus du coeur du matériau. Le fait qu'on n'observe pas de décomposition marquée des résidus organiques (absence de pic exothermique dans la région des basses températures) est plutôt logique car : 1) le solide **AB2** ne contient qu'une faible teneur en résidus organiques (3,2%, tableau II.3), 2) le traitement thermique s'opère sous Ar et non sous O₂. L'absence de pics distincts dans les spectres de DTA indique que les transitions structurales s'opèrent de façon progressive et continue dans ces échantillons.

Les mesures de taille de particule effectuées par la technique de sédimentation/centrifugation dans l'eau comme milieu de dispersion (tableau II.4) montrent que la taille moyenne des particules est très faible (de l'ordre du dixième de micron). Contrairement à ce qui est observé dans la littérature (75), les courbes de distribution de la taille des particules sont plutôt étalées (figure II.13). La nature du dispersant a été modifiée pour évaluer son influence sur la mesure de la taille. Les essais réalisés avec de l'éthanol comme milieu de dispersion ont donné des valeurs du même ordre de grandeur que celles obtenues dans l'eau (ex: **AB2**, taille = 0,4 μm dans l'eau et 0,5 μm dans l'éthanol).

II.2.3.5. Conclusions

Les résultats obtenus démontrent l'existence de liens étroits entre la chimie du procédé sol-gel dans le système Al-O et les propriétés des aérogels qui en résultent. Les réactions et/ou interactions intervenant entre l'alcoxyde d'Al et les molécules environnantes avant hydrolyse permettent d'expliquer nombre de caractéristiques des poudres finales. La nature des solvants en présence a une influence significative sur les valeurs de surface spécifique des aérogels. L'obtention d'un solide aux propriétés texturales bien développées implique de recourir à l'ajout d'alcool non parent dont l'encombrement

Figure II.10. Photographie de microscopie électronique du solide AB2 calciné à 400°C



x 500

Figure II.11. Courbe de thermogravimétrie (T.G.A) du solide AB2

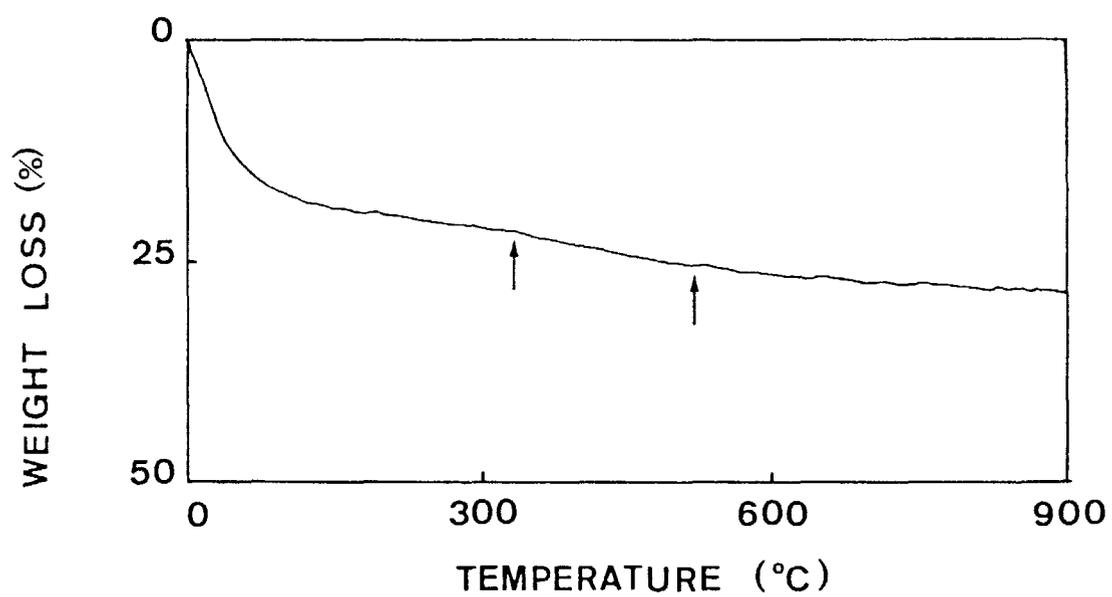


Figure II.12. Courbe D.T.A. du solide AB2

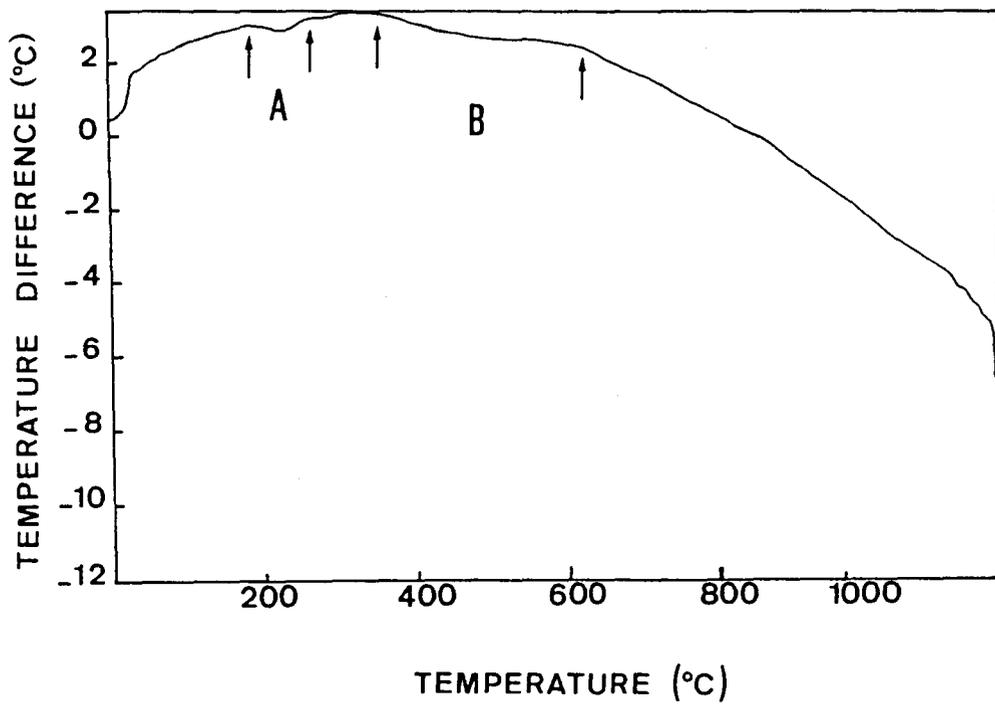
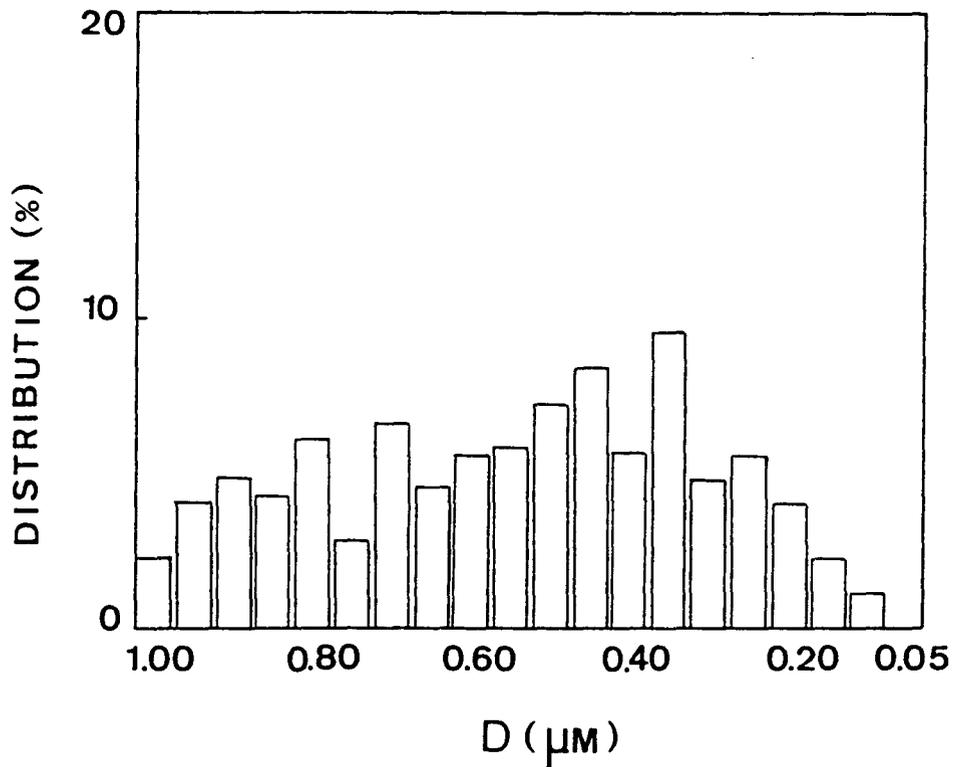


Figure II.13. Distribution de la taille des particules du solide AB2



stérique du groupe alkyl est moindre par rapport à celui de l'alcoxyde de départ (solide **API**). La formation d'alcoxydes insolubles (où le groupe alkyl est de faible encombrement) engendre, semble-t-il, la formation de pseudo-boehmite de type 'c' à la stabilité thermique remarquable (**ABM**).

La dilution de l'alcoxyde dans le milieu est également un facteur primordial. D'une manière générale, la dilution doit être suffisante pour éviter la formation de polymères difficilement hydrolysables, qui donnent lieu à des solides peu poreux. Les solvants les moins polaires semblent convenir le mieux pour l'obtention de surfaces spécifiques élevées.

Le choix du fluide supercritique revêt également une importance capitale. L'utilisation d'un composé apolaire comme le toluène préserverait davantage la texture du gel lors de son séchage.

Dans cette étude, la spécificité du système ASB/H₂O est mise en avant. On observe que l'ajout d'un deuxième solvant dans le système ASB/eau n'a pas l'effet positif observé par Utamapanya et al.(80) dans le cas de la synthèse d'aérogels de MgO.

Certains aérogels calcinés (**ABT3***, **ABM**) sont caractérisés par des teneurs résiduelles en carbone tout à fait inhabituelles. Ce carbone pourrait résulter: 1) du craquage des hydrocarbures sous la forme de résidus cokés à la surface des alumines acides (**ABT3***), 2) de l'incorporation chimique de groupements hydrocarbonés entre les feuillets de boehmite (**ABM**).

II.2.4. Le système alcoxyde d'aluminium/tert-butanol/eau

II.2.4.1. Généralités

L'efficacité de la lyophilisation dans la préparation de poudres d'alumine au départ de gels sera évaluée ici en comparaison avec d'autres méthodes de séchage comme l'évacuation dans des conditions supercritiques (voir paragraphe II.2.2.2), le séchage en étuve (100°C, pression atmosphérique) et le séchage sous 10⁻² torr à température ambiante. Le choix du solvant de synthèse revêt une importance capitale dans le cas de la lyophilisation. Un choix optimal permet de s'affranchir du problème de fusion. Un solvant comme le tert-butanol (99) est potentiellement intéressant pour la lyophilisation du fait de ses propriétés physiques remarquables : un point de fusion élevé (25,6°C), une pression de vapeur élevée (40 mm Hg à température ambiante) et une tendance à former des liaisons hydrogène relativement faible (100). La pression de vapeur élevée permet une accélération notable de l'étape de sublimation (101) et le point de fusion élevé est un sérieux atout

d'un point de vue technologique car l'étape de sublimation peut s'effectuer à relativement "haute température". Egeberg et Engell (37) ont calculé que le tert-butanol présentait la plus grande vitesse de sublimation parmi un ensemble de solvants classiques.

Les quelques rares exemples d'utilisation de tert-butanol lors de lyophilisation concernent la synthèse de poudres ou de monolithes de silice (37,84,102-104). Les monolithes synthétisés au départ de tert-butanol ne présentent généralement pas de fissures importantes pour autant que le tert-butanol utilisé soit d'un grand degré de pureté et parfaitement dégazé (37). D'après les travaux d'Egeberg et Engell (37), le tert-butanol serait un solvant de choix pour réduire le degré d'agglomération des particules et permettre l'obtention de granulométries relativement étroites.

Jusqu'à présent, un solvant comme le tert-butanol n'a, semble-t-il, jamais été utilisé lors de la préparation de gels d'alumine destinés à la lyophilisation. La présente étude (105,106) s'est attachée à comparer différentes méthodes de séchage entre elles dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau.

II.2.4.2. Synthèse

Tous les produits chimiques employés - *tert-butanol*, *ASB*, *ATB* et HNO_3 - sont d'une qualité extra-pure et proviennent de chez Fluka Chemicals. Ces produits n'ont pas fait l'objet d'une purification ultérieure. L'eau utilisée est simplement distillée et le tert-butanol (Bu^tOH) est le solvant unique de synthèse. *ASB* et *ATB* ont été choisis comme précurseurs. Le rapport volumique $\text{Bu}^t\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ est maintenu à une valeur de 20. Le rapport molaire $\text{CH}_2\text{O}/\text{C}_{\text{Al}}$ a été maintenu à des valeurs de 3 (stoechiométrie) et 5,3 (sur-stoechiométrie).

La préparation des gels d'alumine implique les étapes suivantes :

- 1) mélange de l'alcoxyde avec un aliquot d'alcool;
- 2) mélange de l'eau avec la quantité restante d'alcool (si possible, la quantité en alcool devra être plus grande qu'en 1) pour accroître la dilution de l'eau);
- 3) mise en contact et agitation rapide des solutions préparées en 1) et en 2);
- 4) maintien de l'agitation pendant une demi-heure avant séchage. Les étapes 3) et 4) sont réalisées à 80°C sous reflux.

Les gels d'alumine sont séchés de quatre manières différentes : i) une Lyophilisation pendant 7 jours (solides notés avec le suffixe **L7**), ii) une évacuation sous 10^{-2} mm Hg à température ambiante (solides notés **X**), iii) un séjour en Etuve ($T = 100^\circ\text{C}$, pression

Tableau II.6. Nomenclature et conditions de préparation des poudres d'alumine préparées dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau

Solide	Al précurseur	C_{H_2O}/C_{Al}	A	X	E	L	H
G1SX	ASB	5,3		x			
G1SE	ASB	5,3			x		
G1SL7	ASB	5,3				x	
G1SAX	ASB	5,3	x	x			
G1SH	ASB	5,3					x
G2SX	ASB	3,0		x			
G2SE	ASB	3,0			x		
G2SL7	ASB	3,0				x	
G2SAX	ASB	3,0	x	x			
G2SH	ASB	3,0					x
G3TX	ATB	5,3		x			
G3TX' a	ATB	5,3		x			
G3TE	ATB	5,3			x		
G3TL7	ATB	5,3				x	
G3TAX	ATB	5,3	x	x			
G3TH	ATB	5,3					x
G4TX	ATB	3,0		x			
G4TE	ATB	3,0			x		
G4TL_i b	ATB	3,0				x	
G4TAX	ATB	3,0	x	x			
G4TH	ATB	3,0					x

(a) HNO₃ fut ajouté à cette préparation suivant un rapport volumique HNO₃/volume total égal à 0,07;

(b) La série des solides G4TL_i a été préparée en changeant la durée du traitement de sublimation (de 1 jour à 21 jours);

A: Solide vieilli, X: solide séché sous vide à température ambiante, E: solide séché à l'étuve à 100°C, L: solide séché par lyophilisation, H: solide séché par évacuation hypercritique du solvant.

atmosphérique) pendant 12 heures (solides notés **E**), iv) un séchage Hypercritique (voir mode opératoire au paragraphe II.2.3.2) (solides notés **H**). L'influence d'un vieillissement ("Aging") de 24 heures à température ambiante après une évacuation sous 10^{-2} mm Hg à température ambiante a aussi été évaluée (solides notés **AX**). Les conditions expérimentales sont détaillées dans le tableau II.6. Si on se réfère à la terminologie utilisée dans la littérature (33), les solides **L7** peuvent être considérés comme étant des cryogels, les solides **X,E** et **AX** comme des xérogels et les solides **H** comme des aérogels.

La lyophilisation se déroule en deux étapes : i) congélation du gel, ii) sublimation du solvant. La première étape est effectuée en immergeant un flacon contenant le gel dans un piège à azote liquide pendant dix minutes. Ces conditions sont considérées comme suffisantes pour assurer une congélation complète du liquide contenu dans le gel (cf. nucléation hétérogène (38)). Il se peut que la congélation soit freinée par la formation d'une couche gazeuse d'azote en surface du gel mais la formation d'azote liquide dans le récipient contenant le gel (étant donné l'entrée possible d'air dans ce dernier) pourrait assurer un refroidissement très rapide du gel.

Dans un deuxième temps, le solvant solidifié est sublimé sous 10^{-2} mm Hg pendant sept jours, tout en maintenant la température du gel à une valeur proche de -13°C dans un cryostat (solides avec le suffixe **L7**). La durée optimale de la lyophilisation fut aussi évaluée. Un essai identique fut soumis à un traitement de lyophilisation pendant un nombre croissant de jours (en jours : 1,2,3,6,7,14,21). Les solides ainsi obtenus ont été référencés avec le suffixe suivant : **L1,L2,L3,L6,L7, L14,L21**.

La nature des molécules organiques piégées dans les poudres séchées fut analysée en les chauffant dans une ampoule fermée à des températures croissantes et en analysant la phase désorbée par chromatographie en phase gaz.

La nomenclature des échantillons fut établie en partant de la lettre G et sur base des critères suivants :

i) la valeur du rapport molaire $\text{H}_2\text{O}/\text{Al}$:

1 et 3 pour $C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{Al}} = 5,3$;

2 et 4 pour $C_{\text{H}_2\text{O}}/C_{\text{Al}} = 3$;

ii) la nature du précurseur :

S pour ASB;

T pour ATB;

iii) la procédure de séchage :

X,E,L7,AX ou H.

Un solide synthétisé au départ d'ATB avec un rapport H₂O/Al de 3 et séché par lyophilisation pendant 21 jours se nommera donc **G4TL21**.

II.2.4.3. Chimie du système ASB-ATB/tert-butanol/eau



ASB et ATB ont tous deux tendance à s'auto-associer et à former des oligomères. Le degré d'oligomérisation, mesuré dans des conditions données (4), est respectivement égal à 2,4 et 1,95. De plus, chacun de ces précurseurs est susceptible d'interagir avec le tert-butanol.

Dans le cas du système ASB/tert-butanol/eau (séries **G1S** et **G2S**), ASB peut subir une réaction d'alcoolyse avec le tert-butanol :



Du fait de l'encombrement stérique du groupement Bu^tO (1,4), il est probable que l'équilibre de cette réaction soit largement défavorable. Il n'en est pas moins vrai que cette transformation risque d'intervenir malgré tout lors du mélange initial entre l'alcoxyde et un aliquot de solvant.

Par contre, si on met en présence ATB et du tert-butanol (séries **G3T** et **G4T**), ATB pourrait éventuellement accroître sa coordination en s'associant à des molécules de tert-butanol, à la place de molécules d'alcoxydes (auto-association). Il ne s'agit vraisemblablement pas là du phénomène majeur. En effet, la présence d'une quantité massive d'alcool parent aux côtés d'ATB devrait logiquement réduire l'équilibre des réactions d'hydrolyse et de condensation. Il est donc probable que le système ATB/Bu^tOH soit moins 'réactif' vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse/condensation que le système ASB/Bu^tOH.

Quant à l'influence de la teneur en eau, il est difficile d'évaluer à priori ce paramètre. En terme de réactivité dans les réactions d'hydrolyse-condensation, les deux systèmes étudiés peuvent donc être classés de la façon suivante (par ordre de réactivité croissante):



Les caractérisations détaillées ci-après tenteront de corrélérer les résultats obtenus avec cette échelle de réactivité théorique.

II.2.4.4. Validité de la lyophilisation

Une lyophilisation correctement menée implique que le solvant à évacuer demeure à l'état solide pendant toute la durée du procédé. Le solvant utilisé (tert-butanol) possède une température de fusion-solidification élevée (25,6°C) et la température du bain thermostaté est abaissée à -13°C. Cependant, il importe de s'assurer que cette température (-13°C) est réellement suffisante pour le système physique donné.

Deux phénomènes peuvent contribuer à l'abaissement du point de solidification du tert-butanol:

- 1) **la présence d'eau résiduelle dans le milieu de synthèse** : cette présence est certaine dans le cas des solides issus des séries G1S et G3T (étant donné la sur-stoechiométrie en eau) et hautement probable dans le cas des séries G2S et G4T (stoechiométrie en eau), pour des raisons qui ont déjà été largement explicitées dans le paragraphe précédent. De plus, il faut également compter avec le fait que de l'eau peut être formée dans le milieu du fait de la condensation entre deux espèces hydroxyles terminales (équation [3]);
- 2) **la présence du solvant dans la capillarité du gel** : ce phénomène, qui peut être responsable d'un abaissement significatif du point de solidification, n'a pas fait l'objet d'une évaluation détaillée.

Afin de déterminer l'importance relative du premier des deux phénomènes décrits ci-dessus, il importe d'évaluer les fractions massiques de chacun des solvants présents (tert-butanol, sec-butanol et eau) dans les gels d'alumine après hydrolyse. Mais une mesure exacte de ces fractions massiques est à priori difficile à effectuer. Par ailleurs, seul un certain nombre de valeurs de température de solidification des mélanges tert-butanol/eau et sec-butanol sont connues (voir annexes). Ceci empêche une mesure exacte du point de solidification du mélange de solvant avant lyophilisation.

Un calcul approximatif est néanmoins possible sur base de quelques simplifications raisonnables. En considérant un rendement d'hydrolyse aussi faible que 50%, on se place en fait dans des conditions à priori défavorables (cf. le résidu en eau va abaisser la température de solidification du liquide présent dans la porosité). Or, il est fort probable que le rendement d'hydrolyse soit supérieur à cette valeur car : **1)** les alcoxydes d'Al sont extrêmement réactifs vis-à-vis de l'eau, **2)** des espèces de type boehmite sont le plus souvent formées par hydrolyse d'alcoxyde d'Al, ce qui correspond à un rendement d'hydrolyse de

66,6% (par rapport à la stoechiométrie H_2O /alcoxyde = 3) (équations [4] et [5]).

Un exemple de calcul est tout d'abord donné pour les gels de la série G4T, avant hydrolyse :

Quantité initiale d'eau = 3 g ($1,67 \cdot 10^{-1}$ moles),

Quantité initiale d'ATB = 13,69 g ($5,56 \cdot 10^{-2}$ moles),

Etant donné la valeur du rapport volumique Bu^tOH/H_2O (=20),

Quantité initiale de Bu^tOH ($d = 0,7887$) = 60 ml ou 47,32 g,

Fraction massique de tert-butanol (X_{TB}) = $47,32 / (47,32 + 3)g = 0,94$

Quantité de tert-butanol produite lors de l'hydrolyse

= $0,5 \times 3 \times (13,69 \text{ g} / 246,33 \text{ g} \cdot \text{mole}^{-1}) = 0,83 \cdot 10^{-1}$ mole, soit 6,18 g

Quantité totale de tert-butanol = 47,32 g + 6,18 g = 53,5 g.

On peut appliquer la même règle vis-à-vis de la teneur en eau, mais il ne faut pas négliger le fait qu'une certaine quantité d'eau peut être générée par condensation. Supposons que la quantité en eau soit réduite seulement de 30% (hypothèse également largement défavorable):

Quantité d'eau consommée par l'hydrolyse = $0,3 \times 3 \text{ g} = 0,9 \text{ g}$,

Quantité totale d'eau = $3 \text{ g} - 0,9 \text{ g} = 2,1 \text{ g}$,

Fraction massique en tert-butanol (X_{TB}) = $53,5 \text{ g} / (53,5 \text{ g} + 2,1 \text{ g}) = 0,96$.

Suivant les valeurs à disposition du diagramme $T_{\text{solidification}} = f(X_{TB})$ se trouvant en annexe, la température de solidification serait approximativement de **10,1°C** pour le mélange de solvant présent dans les gels de la série G4T avant lyophilisation.

Dans le cas des solides de la série G3T, on se trouve en surstoechiométrie d'eau ($C_{H_2O}/C_{Al} = 5,3$). Aussi, la quantité d'eau consommée par l'hydrolyse se calcule de la façon suivante dans ce cas :

$$\text{Quantité d'eau consommée par l'hydrolyse} = 0,3 \times 3 \times 3/5,3 \text{ g} = 0,51 \text{ g},$$

$$\text{Quantité totale d'eau} = 3 \text{ g} - 0,51 \text{ g} = 2,49 \text{ g},$$

$$\text{Fraction massique en tert-butanol (X}_{\text{TB}}) = 50,82 \text{ g}/(50,82 \text{ g} + 2,49 \text{ g}) = \mathbf{0,95}.$$

Il en résulte une valeur de température de solidification proche de 7°C pour le mélange de solvant présent dans les gels de la série G3T avant lyophilisation.

Pour les séries G1S et G2S, il faut tenir compte de la formation de sec-butanol dans le milieu. Etant donné qu'il n'existe pas de données concernant le point de solidification du mélange tert-butanol/sec-butanol/eau, il n'est pas possible à nouveau de calculer une valeur précise de température de solidification.

Dans le cas des gels de la série G2S, on a :

$$\text{Quantité initiale d'eau} = 3 \text{ g} (1,67 \cdot 10^{-1} \text{ moles}),$$

$$\text{Quantité initiale d'ASB} = 13,69 \text{ g} (5,56 \cdot 10^{-2} \text{ moles}),$$

$$\text{Etant donné la valeur du rapport volumique Bu}^t\text{OH/H}_2\text{O} (=20),$$

$$\text{Quantité initiale de Bu}^t\text{OH} (d = 0,7887) = 47,32 \text{ g},$$

$$\text{Quantité de sec-butanol produite lors de l'hydrolyse}$$

$$= 0,5 \times 3 \times (13,69 \text{ g}/246,33 \text{ g.mole}^{-1}) = 0,83 \cdot 10^{-1} \text{ mole, soit } 6,18 \text{ g}$$

$$\text{Quantité d'eau consommée par l'hydrolyse} = 0,3 \times 3 \text{ g} = 0,9 \text{ g},$$

$$\text{Quantité résiduelle d'eau} = 3 \text{ g} - 0,9 \text{ g} = 2,1 \text{ g},$$

$$\begin{aligned} \text{Fraction massique en tert-butanol (X}_{\text{TB}}) &= 47,32 \text{ g}/(47,32 \text{ g} + 2,1 \text{ g} + 6,18 \text{ g}) \\ &= \mathbf{0,85}. \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Fraction massique en sec-butanol (X}_{\text{SB}}) &= 6,18 \text{ g}/(47,32 \text{ g} + 2,1 \text{ g} + 6,18 \text{ g}) \\ &= \mathbf{0,11} \end{aligned}$$

Si on se réfère à la valeur de X_{SB} , la température de solidification devrait être approximativement égale à -17°C , ce qui signifie que la température du thermostat risque d'être insuffisante dans ce cas pour maintenir le mélange de solvant à l'état solide. Dans le cas de la série G1S, on obtient de la même manière une température de solidification sans doute légèrement supérieure à cette valeur puisque la fraction massique en sec-butanol est inférieure ($X_{SB} = 0,07$) à celle la série G2S.

II.2.4.5. Caractérisations physico-chimiques

Les caractérisations s'attacheront successivement à étudier l'état physico-chimique des gels d'alumine séchés, puis des solides calcinés.

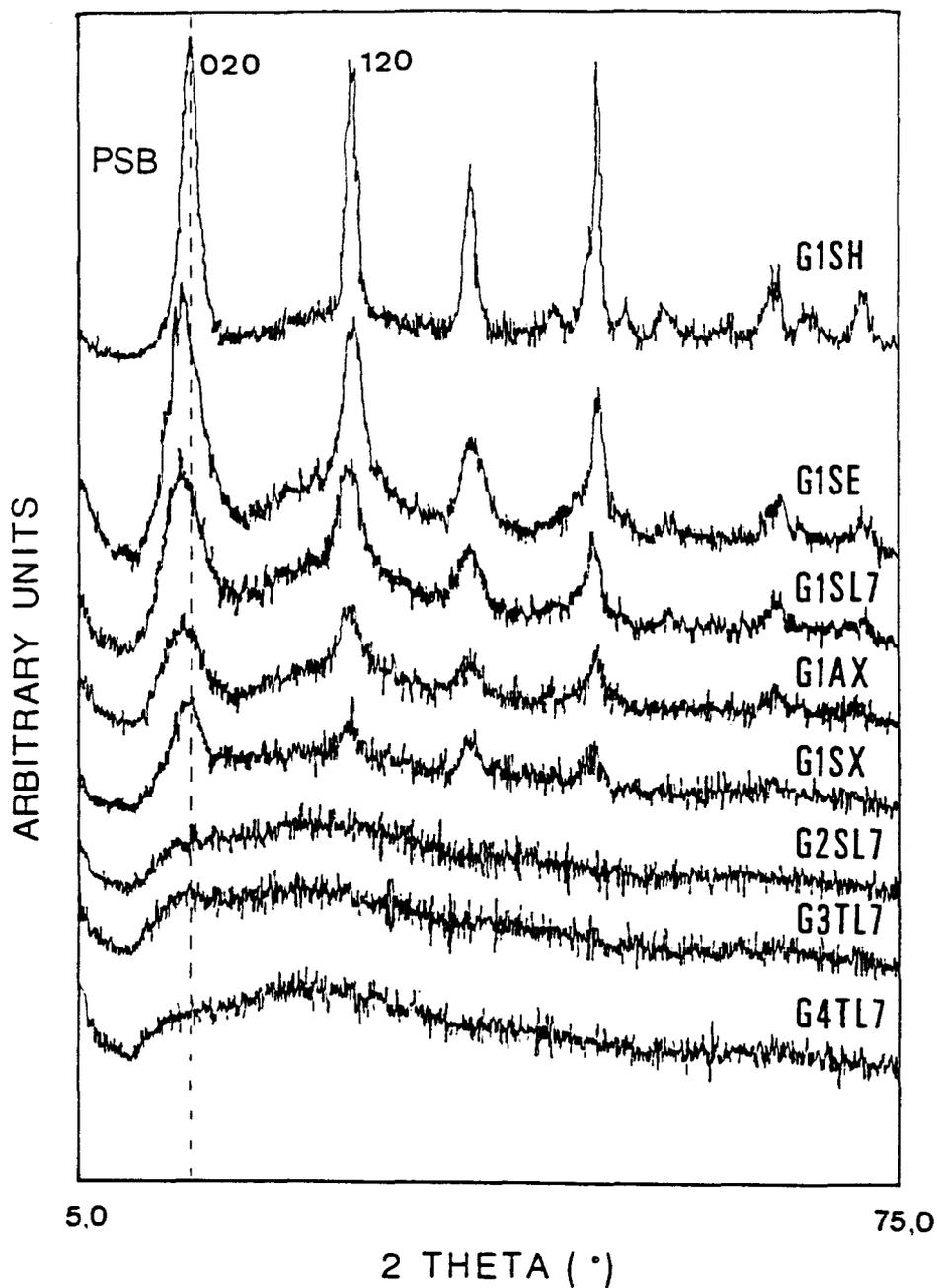
Gels d'alumine séchés

Structure des gels d'alumine séchés

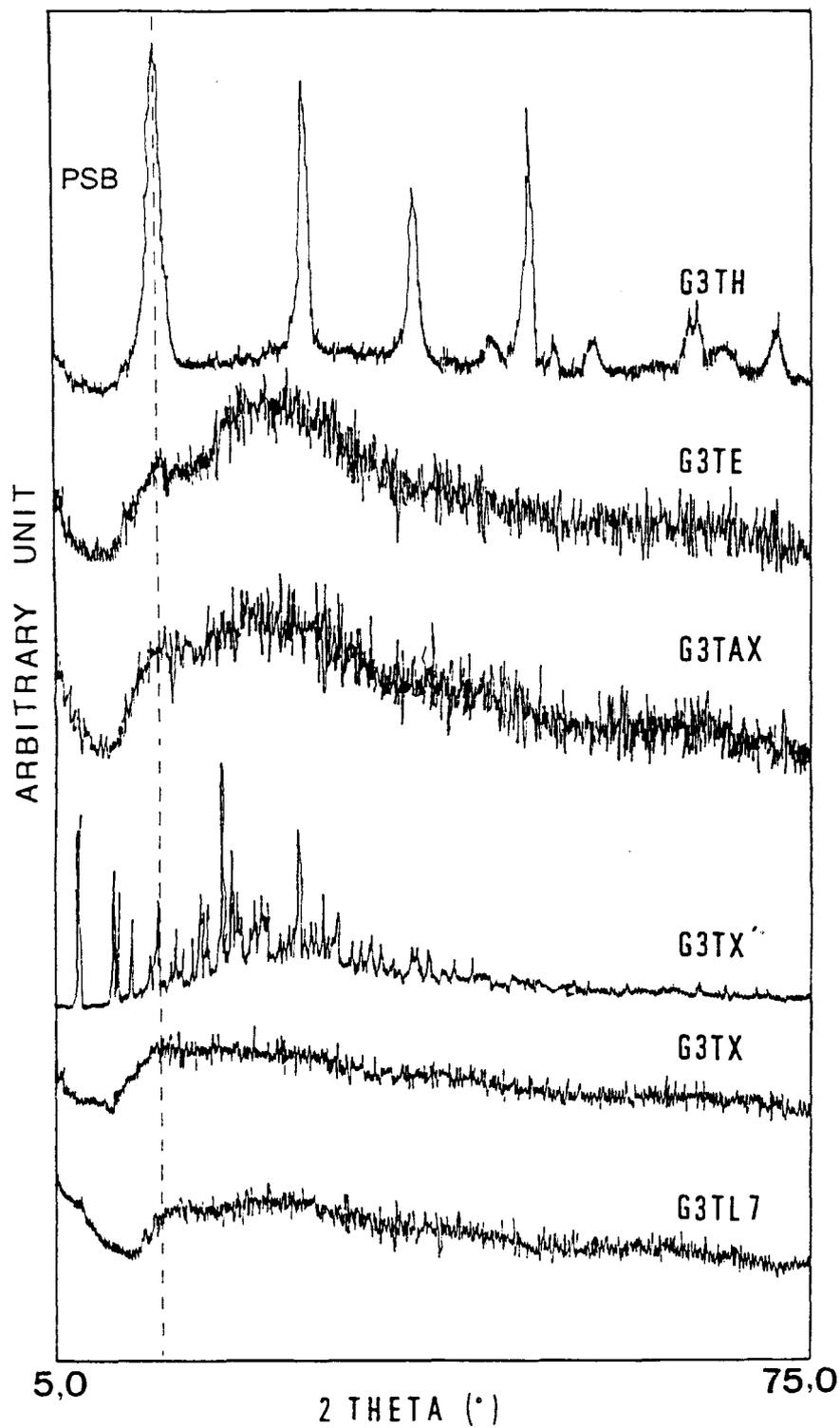
La figure II.14 reprend les spectres XRD des gels d'alumine séchés des séries G1S et G3T ainsi que l'ensemble des gels ayant subi une lyophilisation. Tous les spectres de la série G1S montrent des caractéristiques structurales qui peuvent s'apparenter à de la boehmite ou à de la pseudo-boehmite de type 'a' (paragraphe II.2.3.4). D'une façon générale, on observe une meilleure cristallisation que dans le cas de la série précédente (aérogels, figure II.5). Aucune orientation préférentielle n'a pu être mise en évidence dans ces solides. On observe une variation de la largeur à mi-hauteur de la raie (020). La taille des cristallites a été déterminée par l'équation de Scherrer au départ des raies (020) et (120) (tableau II.7). Les raies de l'échantillon G1SH sont nettement plus fines que celles des autres solides, ce qui se marque par une taille de particules légèrement supérieure (de l'ordre de 40 Å).

Les solides de la série G3T sont nettement moins cristallins que leurs équivalents de la série G1S. Seul le solide G3TH présente une structure de type boehmite bien définie. Les autres solides de la série G3T sont amorphes. Le solide G3TX' présente une structure cristalline qui n'a pu être identifiée. Les spectres XRD des solides lyophilisés des autres séries ne font apparaître aucune raie significative si ce n'est un massif dans la région des petits angles. La différence de cristallinité entre le solide G1SL7 et le solide G2SL7 pourrait résulter de la sur-stoechiométrie en eau utilisée dans la série G1S. Quant à l'absence de cristallinité des solides lyophilisés des séries G3T et G4T, elle pourrait être corrélée avec

Figures II.14. Spectres XRD des poudres séchées de la série G1S et des poudres lyophilisées des séries G2S, G3T et G4T (14a), ainsi que de la série G3T (14b)



Figures II.14. Spectres XRD des poudres séchées de la série G1S et des poudres lyophilisées des séries G2S, G3T et G4T (14a), ainsi que de la série G3T (14b)



la moindre réactivité (vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse/condensation) de cette série par rapport à la série G1S/G2S (paragraphe II.2.4.3).

Les données fournies par diffractométrie de poudre ont été confrontées avec l'impression des raies X sur film dans une chambre de Debye-Scherrer (analyse en température). Seule la partie basse température sera commentée ici. Les poudres **G1SH**, **G1SE** et **G1SAX** présentent un arrangement cristallin plus ou moins bien ordonné (présence de raies plutôt larges) à 25°C. Cet arrangement peut être attribué à la présence d'une forme du type boehmite AlOOH.

Cependant, les raies apparaissant sur le film de diffraction X du solide **G1SH** ne peuvent être identifiées comme faisant partie d'une seule phase cristalline. La comparaison avec les fichiers ASTM indique que cet échantillon contient un mélange de boehmite et de bayerite $\alpha\text{-Al}(\text{OH})_3$. Quant au solide **G1SX**, il présente sur film des caractéristiques qui diffèrent significativement de celles obtenues par diffractométrie de poudre puisque seule une forme de type bayerite est visible sur le film de diffraction X. Or, la présence de bayerite n'a pu être mise en évidence par diffractométrie de poudre. Enfin, le film de la poudre lyophilisée **G1SL7** est totalement dépourvu de raies dans la zone basse température.

La différence apparaissant entre les deux techniques de diffraction est à priori inexplicable. En effet, les conditions pratiquées lors de la diffractométrie de poudre (accumulation toute une nuit en isotherme) font que cette technique est plus sensible que l'analyse en température dans une chambre de Debye-Scherrer. Les différences observées pourraient être dues à la dispersion de la poudre dans de l'éthanol absolu lors de l'analyse dans une chambre de Debye-Scherrer. Pourtant, l'analyse par diffractométrie de poudre du solide **G1SH** dispersé dans un tel milieu n'a pas permis de mettre en évidence les raies de la bayerite.

Il faut noter que la présence de la bayerite est tout à fait plausible si on se réfère à l'étude de Yoldas (2). De même, un mélange de boehmite et de bayerite a déjà été observé pour des gels d'alumine synthétisés dans d'autres conditions (2,10,103,104). Pierre et Uhlmann (10) ont fait état de la formation d'un tel mélange dans des conditions légèrement acides.

La présence de la bayerite sera dès lors analysée afin de déterminer si elle correspond à une évolution structurale corrélable aux conditions de séchage.

Les solides **G1SAX**, **G1SL7** et **G1SE** présentent un déplacement significatif de la raie (020) (et uniquement de la raie 020) (tableau II.7). Il est surprenant de constater que seuls les solides présentant une forme de type bayerite sur les films de diffraction λ (**G1SH** et

G1SX) ne manifestent pas d'accroissement de l'espace interlamellaire. L'accroissement observé n'est pas corrélable avec la teneur en carbone détectée dans ces échantillons (tableau II.8) puisque le solide **G1SX** présente une forte teneur en carbone mais aucun accroissement de l'espace interlamellaire. L'explication pourrait provenir de la présence de la bayerite dans ces échantillons.

Un parallèle est établi avec l'étude de Yoldas (2) afin de tenter d'expliquer les résultats obtenus ici. Le système étudié diffère de celui de Yoldas (2) par les trois points suivants :

- 1) l'utilisation du tert-butanol en tant que solvant;
- 2) l'utilisation d'un très faible rapport C_{H_2O}/C_{Al} (5,3) comparé à celui de Yoldas ($C_{H_2O}/C_{Al} = 200$);
- 3) la température lors de l'hydrolyse ($t=0$) est comprise entre 20 et 80°C car seul le mélange alcoxyde-alcool est porté à 80°C avant la mise en contact des deux solutions.

On peut supposer qu'une espèce du type monohydroxyde "**plus ou moins**" amorphe est formée initialement dans les gels d'alumine (comme pour les aérogels préparés dans le système ASB/solvant(s) organique(s)/eau). Le caractère amorphe des gels d'alumine non séchés a en effet été confirmé par diffractométrie de poudre. Ces gels pourraient cependant contenir une faible fraction de germes de boehmite qui seraient trop petits pour diffracter les rayons X et donc pour délivrer un signal en XRD.

Le séchage du gel d'alumine formé donnerait lieu à diverses évolutions structurales. La lyophilisation maintiendrait le caractère amorphe du gel, ce qui apparaît justifié en raison du caractère figé du système après solidification. Pour les autres méthodes de séchage, le paramètre important semble être la température. De la boehmite cristalline est observée lorsque le solide est séché de façon hypercritique (**H**) et dans une moindre mesure après séchage à 100°C dans une étuve (**E**). Si le séchage est plus doux (évacuation sous vide à température ambiante, **X**), on observe l'apparition de bayerite, laquelle pourrait résulter de l'abaissement de température subi lors de l'évaporation massive du solvant sous vide (endothermicité du phénomène).

Seules deux anomalies apparaissent dans ce schéma :

- 1) l'apparition de bayerite (en plus de la boehmite) dans l'aérogel (**H**),
- 2) la formation de boehmite dans le xérogel vieilli à température ambiante (**AX**).

La présence de bayerite dans le solide obtenu après évacuation hypercritique (**G1SH**) pourrait s'expliquer par les propriétés particulières du tert-butanol supercritique (état de

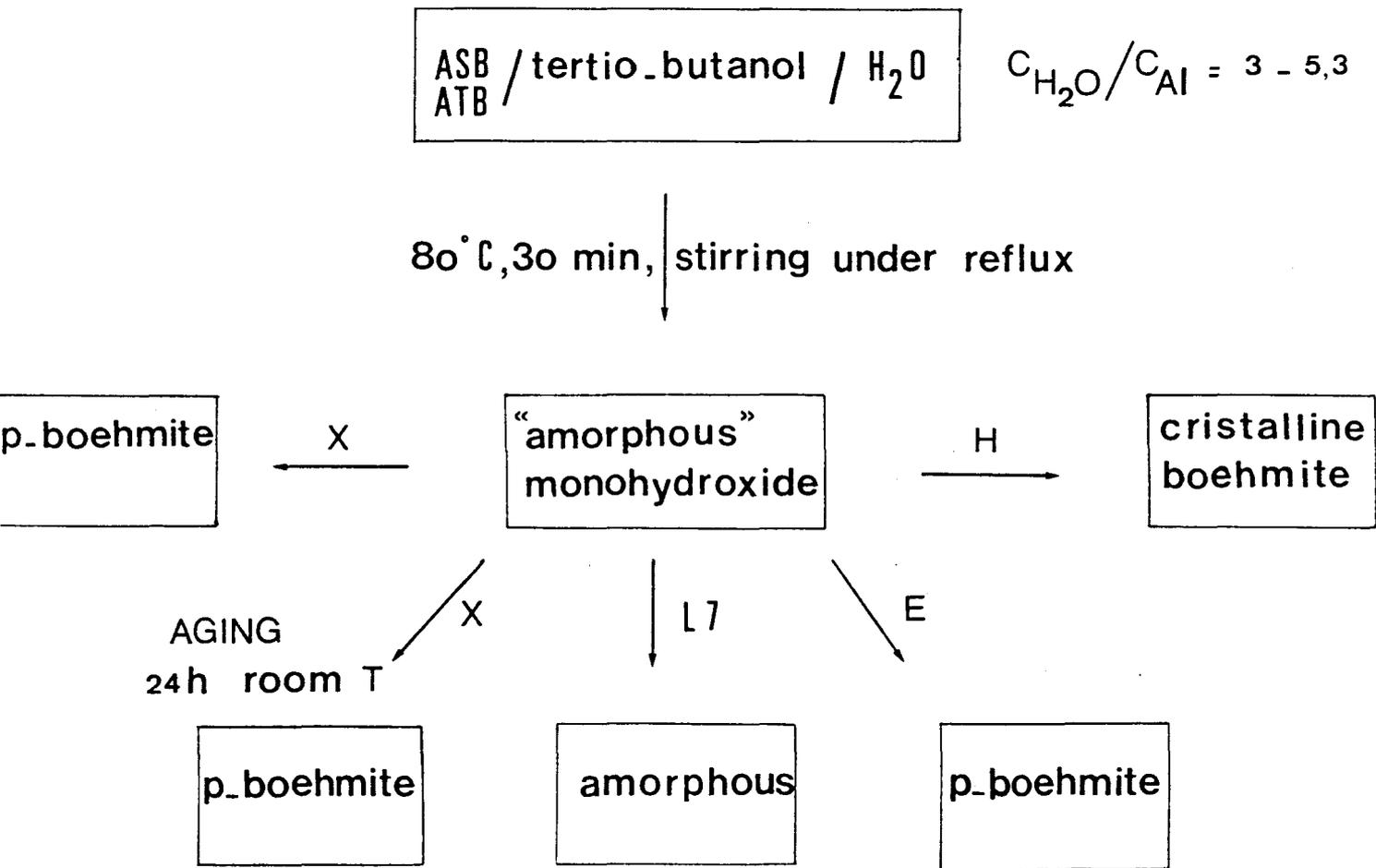
la matière intermédiaire entre liquide et gaz). Il en résulterait une modification des processus de nucléation/croissance. En ce qui concerne l'échantillon vieilli (G1SAX), on assisterait lors des premiers stades du vieillissement à une consolidation des germes de boehmite initiaux à cause du fait que la température ne passe pas instantanément de 80°C à la température ambiante. La croissance des germes de boehmite empêcherait à la formation de bayerite d'avoir lieu et ce malgré le refroidissement subi lors de l'étape de séchage.

Malgré le caractère plausible de ces hypothèses, il n'en demeure pas moins vrai qu'elles sont mises en doute par les résultats de diffraction de poudre. Etant donné la meilleure sensibilité de la diffractométrie de poudre, seuls les résultats obtenus par cette technique seront considérés et l'évolution structurale découlant des résultats obtenus est détaillée à la figure II.15.

Tableau II.7. Valeurs de 2θ et de d des raies 020 et 120 des gels séchés de la série G1S et des gels lyophilisés et détermination de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer

Solide	Raie 020			Raie 120
	d (Å)	2θ (°)	taille (Scherrer) (Å)	taille (Scherrer) (Å)
G1SX	6,14	14,41	25,2	50,0
G1SE	6,47	13,67	22,3	38,1
G1SL7	6,41	13,80	19,8	31,7
G1SAX	6,41	13,80	18,7	33,4
G1SH	6,09	14,53	41,4	70,8
G3TH	6,12	14,45	46,6	79,7

Figure II.15. Evolution structurale des gels d'alumine séchés obtenus dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau



Composition des gels d'alumine séchés

Le tableau II.8 reprend la composition chimique des solides séchés. Certaines tendances significatives apparaissent parmi l'ensemble des échantillons. Les poudres séchées présentent généralement des teneurs en Al largement inférieures à celles rencontrées dans l'oxyhydroxyde d'Al (AlOOH), qui est pourtant l'espèce observée par XRD. Seuls les solides séchés de façon hypercritique (H) présentent une teneur en Al proche de la valeur théorique de cette espèce. Les teneurs des autres solides sont si faibles qu'elles sont même inférieures à la teneur en Al rencontrée dans l'espèce $\text{Al}(\text{OH})_3$. Comme il est impossible d'obtenir des composés plus hydratés que le trihydroxyde d'aluminium (voir équation [4]), ce phénomène peut être relié à d'autres facteurs comme l'existence d'une teneur élevée en carbone dans certaines poudres.

Les teneurs en Al de l'ensemble des solides ont été corrigées de la même manière que pour les aérogels synthétisés dans le système ASB/solvant(s) organique(s)/eau (annexes), afin de tenir compte de l'existence d'une forte quantité en résidus carbonés dans ces gels. On constate que les teneurs en Al corrigées (tableau II.8) sont intermédiaires entre la teneur théorique en Al de la boehmite (45,0) et celle du trihydroxyde d'Al (34,6), sauf pour les solides G3TX et G3TX'. Ces valeurs ne peuvent être corrélées avec la nature des espèces observées en XRD. Il y a donc, comme pour les aérogels de la section précédente, formation d'un gel moins hydraté que le trihydrate d'Al.

L'accroissement de la teneur en eau se marque différemment dans chacun des systèmes. Pour les gels issus d'ASB, un excès d'eau induit la précipitation d'un gel moins hydraté, alors que pour les solides issus d'ATB, c'est clairement le phénomène inverse qui se passe. Ceci démontre de façon indirecte la différence de réactivité des systèmes AST/TB et ATB/TB.

Il apparaît que la teneur en carbone est largement dépendante de la méthode de séchage. Dans certaines poudres, une quantité importante de carbone est décelée (jusqu'à 8.5 %) alors que dans d'autres, cette teneur est marginale (0.6 %). La teneur en Al décroît lorsque celle en C croît. La teneur en Al se stabilise à une valeur proche de 26% lorsque la teneur en carbone a atteint sa valeur maximale (8,5%). Le rapport atomique C/Al varie de façon linéaire par rapport à la teneur en carbone (figure II.16). Les familles G1S/G2S et G3T/G4T se démarquent nettement vis-à-vis de leur teneur en carbone respective.

La teneur en carbone est directement reliée à la température à laquelle le séchage a lieu. Les gels séchés de façon hypercritique (H, traitement à $T > T_c = 235^\circ\text{C}$), affichent

Tableau II.8. Composition chimique des poudres d'alumine séchées préparées dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau

Solide	Composition chimique (% en poids)			
	Al	H	C	Al*
G1SX	28.4	4.1	4.7	35,7
G1SE	36.3	2.7	1.3	38,3
G1SL7	31.2	3.3	3.6	36,8
G1SAX	31.2	3.4	4.0	37,4
G1SH	41.0	1.8	0.9	42,4
G2SX	27.6	4.1	4.5	34,5
G2SE	32.0	3.3	2.5	35,9
G2SL7	27.9	4.1	5.2	35,9
G2SAX	31.4	3.6	4.0	37,6
G2SH	40.8	1.9	0.6	41,7
G3TX	21.9	4.0	4.9	29,5
G3TX'	12.3	4.5	7.4	23,7
G3TE	28.6	3.8	4.2	35,1
G3TL7	27.6	4.2	7.9	39,8
G3TAX	27.7	4.1	5.9	36,8
G3TH	39.6	2.1	1.9	42,5
G4TX	26.8	4.2	5.9	35,9
G4TE	29.6	3.8	5.1	37,5
G4TL7	27.3	4.3	8.5	40,4
G4TAX	28.1	4.1	6.7	38,4
G4TH	38.8	2.0	1.5	41,1

Pour comparaison, $AlO(OH)$ a une teneur massique (% en poids) en aluminium de 45,0 % et en hydrogène de 1,7 %, alors que $Al(OH)_3$ a une teneur en aluminium de 34,6 % et en hydrogène de 3,9 %.

* teneur calculée en soustrayant la contribution relative aux molécules carbonées retenues dans la porosité, en considérant que tout le carbone se trouve sous la forme de $C_4H_{10}O$ (voir annexes)

les teneurs en carbone les plus faibles. Les gels séchés à 100°C (E) dans une étuve présentent aussi de faibles taux en carbone. Par contre, les teneurs les plus importantes en carbone sont toujours associées aux solides séchés par lyophilisation (L7) ou par évacuation sous vide à température ambiante (X).

Quant au solide G3TX' (gel traité avec HNO₃, séché par évacuation sous vide à température ambiante), il présente un taux de carbone résiduel fort élevé (7,4%). Certains auteurs (1) ont montré que l'acidification du milieu empêchait le déroulement normal des réactions d'hydrolyse et de condensation. Le temps de gélification peut alors souvent se chiffrer en jours ou en mois. Macroscopiquement, l'ajout d'un acide donne lieu à la formation d'un sol. Le blocage des réactions d'hydrolyse/condensation laisse une grande quantité d'alcoxyde non réagi dans le milieu, ce qui explique la forte teneur en carbone observée.

Le niveau de carbone est plus important dans les solides préparés au départ d'ATB que d'ASB. C'est particulièrement manifeste pour la série des solides notés E. Une hypothèse raisonnable est de supposer que la différence entre les teneurs en résidus carbonés est imputable aux alcoxydes de départ et non aux alcools, qui sont supposés être éliminés plus facilement. Si on se réfère à l'échelle de réactivité théorique établie dans le paragraphe précédent, cette variation pourrait être due à la réactivité moindre du système ATB/tert-butanol vis-à-vis du système ASB/tert-butanol (équation [17]). Il semble aussi (simple observation macroscopique au laboratoire) que ATB soit moins soluble dans le tert-butanol que ne l'est ASB. Il faut savoir que la présence de résidus d'alcoxydes après hydrolyse est tout à fait plausible car la réactivité de tels précurseurs est "faible" à température ambiante. Yoldas (2) a montré qu'une concentration importante en groupements (OR) demeurait suite à l'hydrolyse à température ambiante d'ASB ou d'AIP.

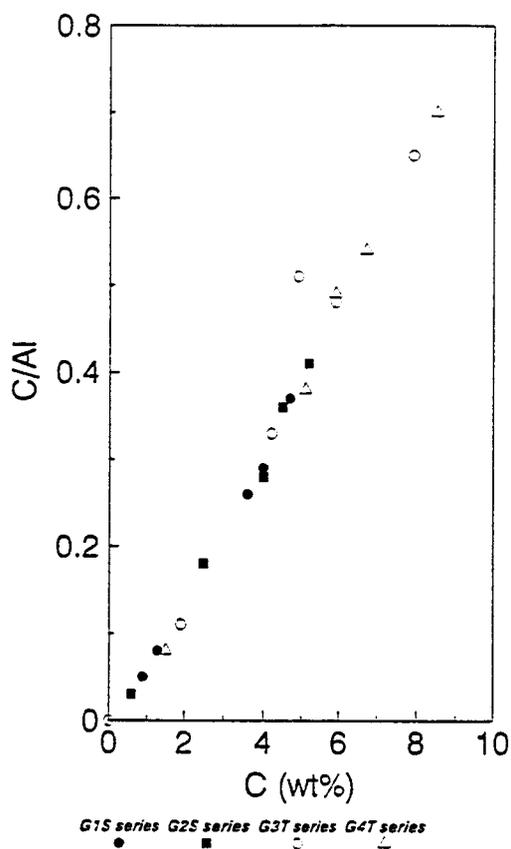
D'un point de vue qualitatif, le carbone peut avoir trois origines différentes dans les séries G1S et G2S et seulement deux dans les séries G3T et G4T. Ces origines sont :

- 1) le tert-butanol en tant que solvant,
- 2) le butanol secondaire en tant que produit des réactions d'hydrolyse et de condensation (voir équations [1] et [2]) et/ou de la réaction d'échange (voir équation [16]),
- 3) ASB en tant que précurseur n'ayant pas complètement réagi.

Par contre, les gels des séries G3T et G4T ne devraient pas contenir de butanol secondaire (voir paragraphe II.2.4.3). Ceci a été confirmé par analyse chromatographique des produits de désorption de certains gels séchés. Pour le solide G1SL7, seule la présence

< de tert-butanol et sec-butanol est détectée à 120°C et à 150°C. A 180°C et à 220°C, de l'isobutène (produit de déshydratation du tert-butanol) est aussi formé. La quantité de tert-butanol est alors réduite d'une façon équivalente. En chauffant le solide G1SX pendant deux heures à 220°C, la quantité d'isobutène est largement accrue comparativement à celle de tert-butanol. Pour les solides G3T et G4T, on ne détecte pas la présence de 2-butanol.

Figure II.16. Variation du rapport atomique C/Al en fonction de la teneur en carbone dans les gels séchés préparés dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau



Spectroscopie de vibration des gels d'alumine séchés

Spectroscopie infrarouge des gels d'alumine séchés

Les figures II.17 et II.18 reprennent les spectres IR des poudres séchées de la série

G1S et de l'ensemble des poudres lyophilisées. Deux échantillons de pseudo-boehmite et de bayerite ont également été caractérisés par infrarouge afin de servir de références. Les spectres obtenus sont en accord avec les données de la littérature (9,108,109,91). Les solides de la série G1S présentent de larges similitudes avec le spectre de référence de la pseudo-boehmite. Le spectre infrarouge du solide G1SH présentant des bandes OH bien définies est caractéristique d'une structure ordonnée. Ce spectre est tout à fait similaire à celui rapporté par Kiss et al.(108) pour la boehmite polycristalline.

Le spectre infrarouge de la boehmite est caractérisé classiquement par quatre bandes à 1070, 760, 615 et 480 cm^{-1} (91). La première de ces bandes peut être attribuée aux modes de déformation Al-OH, tandis que les trois autres bandes sont dues aux vibrations d'élongation Al-O (vibrations structurales des feuillettes de boehmite) (91,109). Les bandes IR de l'octaèdre AlO_6 sont bien identifiées dans la zone spectrale comprise entre 600 et 1000 cm^{-1} .

Hormis pour le solide **G1SX**, il existe une corrélation entre l'intensité de la bande à 1070 cm^{-1} et l'élargissement des raies de diffraction X (tableau II.7). Les solides **G1SE** et **G1SH** présentent une bande à 1070 cm^{-1} très intense et un spectre XRD relativement bien résolu. L'intensité de la bande à 1070 cm^{-1} peut donc être reliée à la cristallinité de la forme boehmite. Les quatre gels lyophilisés (figure II.18) peuvent également être distingués au travers de la bande à 1070 cm^{-1} . Seul le solide G1SL7 présente une telle bande, ce qui confirme bien qu'il est l'unique gel cristallin parmi les quatre gels lyophilisés.

La position du maximum de la bande OH varie pour chacun des gels de la série G1S. Le solide G1SX présente un maximum fortement déplacé vers les nombres d'onde élevés. Les bandes typiques des précurseurs ASB et ATB n'ont pu être mises en évidence et en particulier la bande à 1060 cm^{-1} (élongation de la liaison Al-O-C), qui est cependant fort proche de la bande à 1070 cm^{-1} . Ce point pourrait indiquer que l'hydrolyse est relativement complète dans les conditions pratiquées ici.

La pseudo-boehmite contient de l'eau moléculaire en surface et/ou entre les feuillettes. L'eau donne lieu à des bandes IR superposées avec celles de la boehmite dans les zones spectrales correspondant aux groupements OH et AlO_6 . La présence de ces molécules d'eau est confirmée par les bandes à 1650 cm^{-1} (déformation H-O-H) et à 3480 cm^{-1} (élongation H-O-H).

Des bandes dues à la présence de résidus organiques sont aussi observées à 1385 (CH_3 alcane) et 1540 cm^{-1} , et dans une moindre mesure à 2850, 2910 (CH_2 alcane, élongation) et 3100 cm^{-1} (CH éthylénique). Ces faibles bandes apparaissent sous la forme d'épaulements dans la région basse fréquence caractéristique des groupes OH. L'intensité

Figure II.17. Spectres I.R des gels séchés de la série G1S

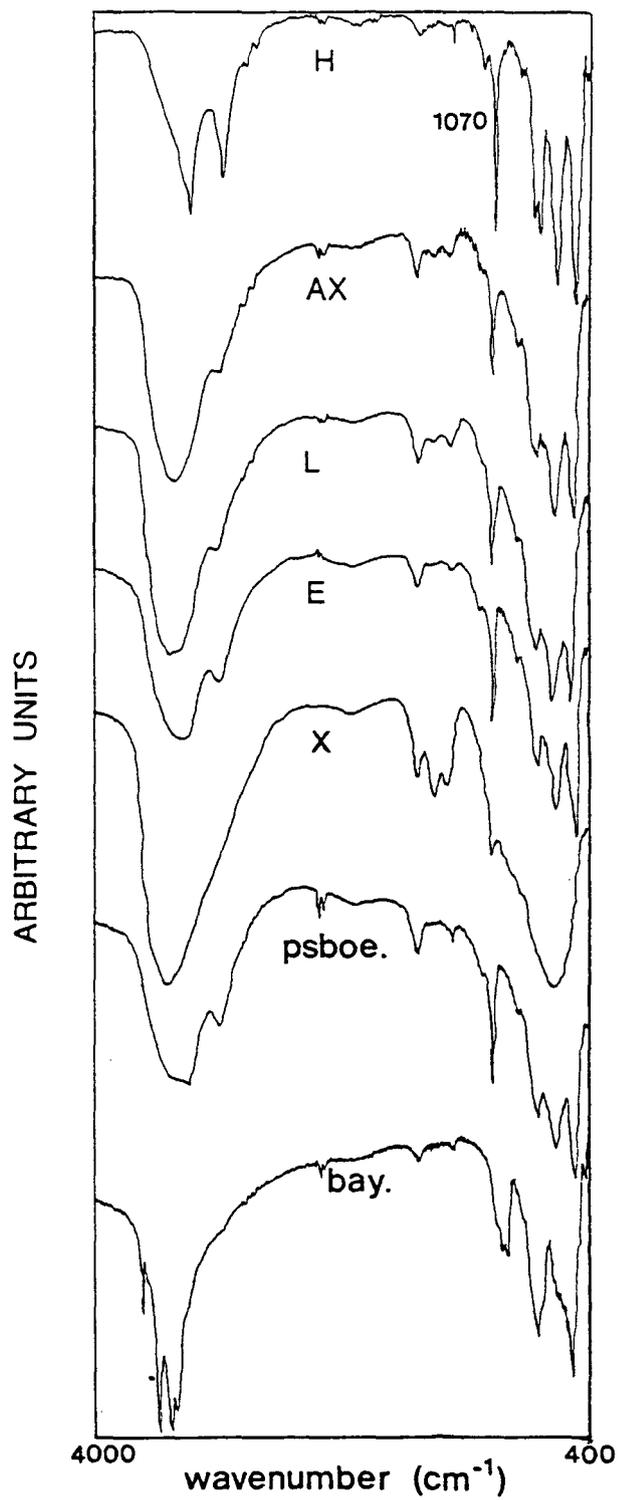


Figure II.18. Spectres I.R des gels lyophilisés des séries G1S, G2S, G3T et G4T

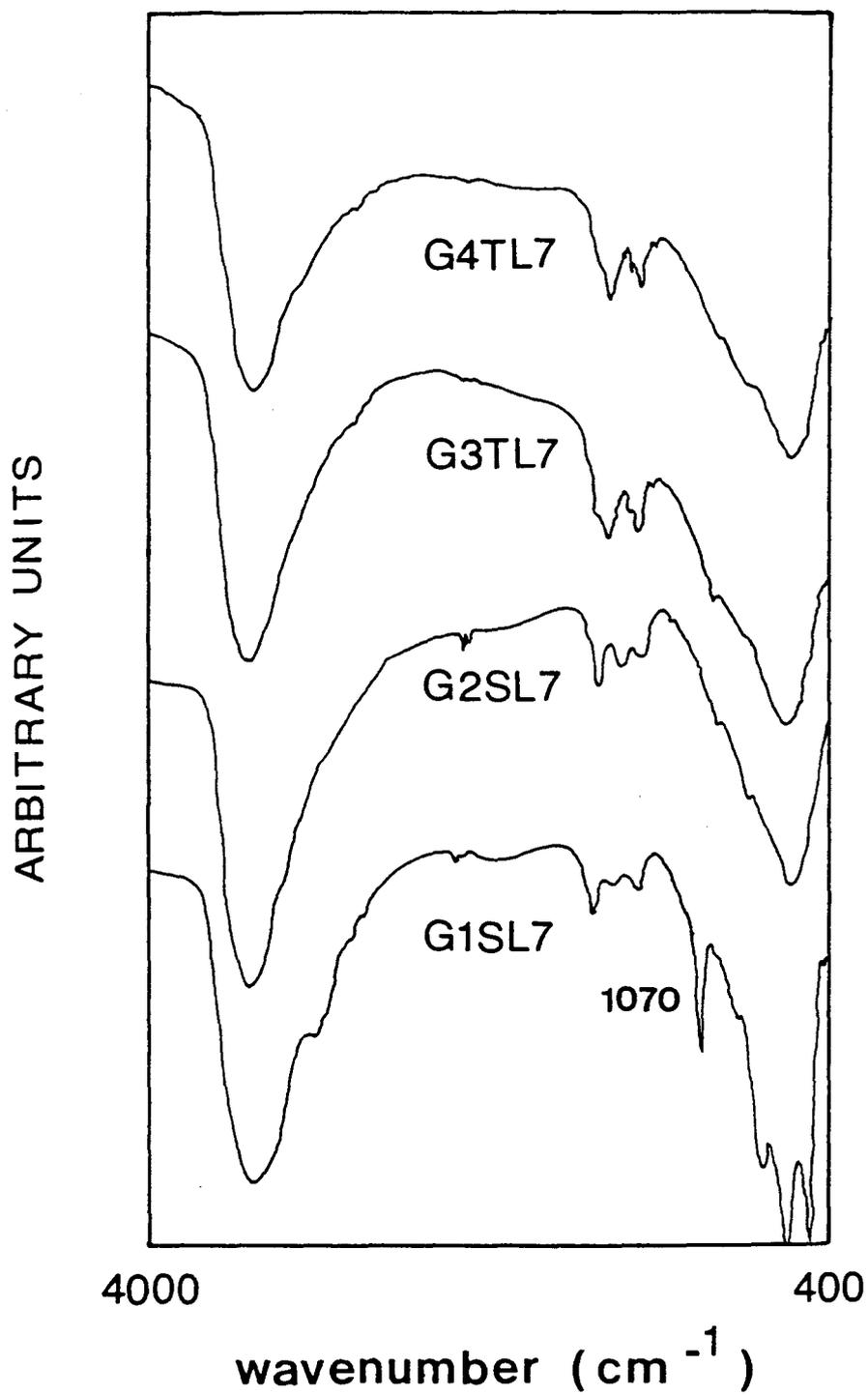
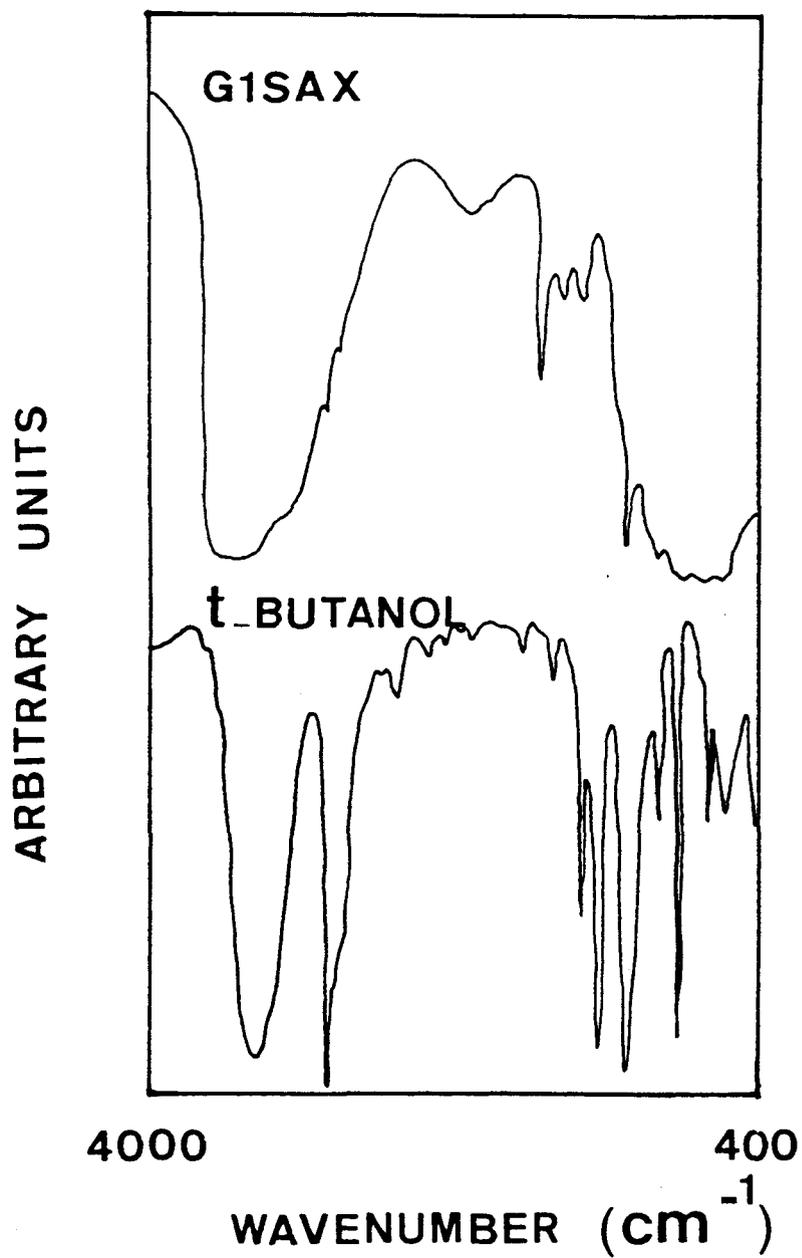


Figure II.19. Spectres IR du solide G1SAX séché et du tert-butanol



de ces bandes est d'autant plus importante que la teneur en résidus carbonés est forte. Le solide G1SX est caractérisé par des bandes à 1385 et 1540 cm^{-1} de forte intensité. Or, il s'agit du gel séché de la série G1S présentant la plus forte teneur en résidus carbonés (tableau II.8). Il semble qu'il existe une bonne corrélation entre ces deux paramètres pour les autres solides de la série. La teneur en eau semble suivre la même tendance que la teneur en résidus organiques, au vu de l'intensité de la bande à 1650 cm^{-1} . L'intensité de cette bande peut être reliée à la surface spécifique des solides (sections suivantes), ce qui indique que l'eau détectée par IR est majoritairement réadsorbée lors de la manipulation à l'air.

Différents types de résidus semblent être présents. Une tentative d'identification de la nature de ces résidus organiques dans les spectres IR a été effectuée en augmentant la concentration en alumine (G1SAX) dans le mélange effectué avec KBr (figure II.19). Il n'est pas clairement établi que les pics les plus intenses du tert-butanol se retrouvent dans le spectre de G1SAX. Les travaux de Inoue et al.(91) montrent qu'une interaction entre des résidus carbonés et la structure de la boehmite induit un déplacement des principales bandes IR du groupement carboné en question. Or, on constate que certains pics du tert-butanol (86) se retrouvent à des nombres d'onde plus faibles sur le spectre du solide G1SAX. L'intensité de ce déplacement est plutôt élevée puisqu'elle est de l'ordre de 20 cm^{-1} . Inoue et al (91) attribuent les bandes IR relatives à la présence de résidus carbonés à l'incorporation de molécules organiques entre les feuillets de la boehmite. Ces bandes apparaissent à 2930 cm^{-1} et 2850 cm^{-1} , ainsi que dans la région comprise entre 1500 et 800 cm^{-1} . L'analyse des spectres obtenus ici révèle que la position des bandes de résidus organiques est très similaire à celle obtenue dans l'étude de Inoue et al (91). Il est donc probable qu'une certaine forme d'interaction existe entre les résidus carbonés et la surface du matériau.

Spectroscopie Raman des gels séchés d'alumine

Les spectres Raman d'échantillons de boehmite, bayerite et gibbsite de références sont repris à la figure II.20. Les spectres Raman de la gibbsite et de la bayerite présentent des pics très bien définis dans la région haute fréquence caractéristique des groupements OH. L'échantillon de pseudo-boehmite de référence présente deux pics larges à 3080 et 3220 cm^{-1} dus aux groupes OH. Kiss et al.(108) ont observé de tels pics mais mieux définis dans le cas d'une boehmite polycristalline. De telles différences sont également perceptibles dans la région des faibles nombres d'onde par rapport aux observations de Kiss et

al.(108).

On note également la présence de pics à 362, 500 et 680 cm^{-1} , lesquels sont dus aux octaèdres AlO_6 . Pour une boehmite polycristalline préparée au départ de nitrate d'Al, Kiss et al.(108) ont observé des bandes à 733 et 1050 cm^{-1} qu'ils ont attribué au mode de déformation Al-OH (vibration δOH et γOH). Ces bandes ne sont pas observées par Assih et al.(110). Ponthieu et al.(111) ont montré que ces bandes pouvaient être attribuées aux impuretés nitrates.

Les spectres Raman des solides séchés, ainsi que des alcoxydes utilisés (ASB et ATB) sont repris aux figures II.21a, b et c. Aucune raie due aux groupes OH n'a pu être mise en évidence dans la région des hautes fréquences, et ce quel que soit l'échantillon analysé. De plus, il n'a pas été possible de mettre en évidence les bandes à 733 et 1050 cm^{-1} telles que Kiss et al.(108) les ont observées. L'absence de ces bandes ainsi que l'absence de raies dues aux groupes OH peut être relié à la nature désordonnée des pseudo-boehmites synthétisées. De la même manière, aucunes des raies Raman typiques des précurseurs alcoxydes n'a pu être mis en évidence dans les spectres des solides séchés.

La majorité des particules agrégées des séries G3T et G4T ne donne aucun signal en Raman ou présente deux larges raies à 560 et 1100 cm^{-1} . Ces raies correspondent respectivement au mode d'élongation du groupement AlO_6 et au mode de déformation de l'eau résiduelle, ainsi qu'on a pu le démontrer par échange avec D_2O . Ces bandes larges peuvent être considérées comme étant caractéristiques d'espèces de type oxyhydroxyde d'Al amorphe. L'analyse LRS confirme donc la moindre cristallinité des séries G3T/G4T par rapport aux séries G1S/G2S, telle qu'elle a pu être établie par XRD.

La microsonde Raman permet une analyse de particule à particule. Il est donc possible de sélectionner dans certains cas de petites particules (1 à 10 μm). De telles particules donnent lieu au spectre Raman bien défini de la pseudo-boehmite (figures II.20 et II.21b) ou à un composé inconnu caractérisé par une bande intense dans la région comprise entre 1050 et 1090 cm^{-1} (surtout pour G3T et G4T). Pour d'autres solides, de fins pics à 1090, 1075 ou 1056 cm^{-1} sont parfois superposés à ces deux bandes. Il faut noter que ces pics ne sont pas très représentatifs des échantillons analysés car ils correspondent à des particules données, sélectionnées par la microsonde Raman.

Des raies caractéristiques d'impuretés hydrocarbonées (725 et 930 cm^{-1}) sont principalement mis en évidence dans les séries G3T et G4T pour lesquelles les teneurs maximales en carbone (tableau II.8) ont été observées. Les positions des pics observés ne correspondent pas à celles des alcools purs (tert-butanol et sec-butanol).

Afin de mieux comprendre les transformations se déroulant en solution lors d'un

Figure II.20. Spectres Raman d'hydroxydes d'Al de référence (20a: bayerite, 20b: gibbsite, 20c: pseudo-boehmite)

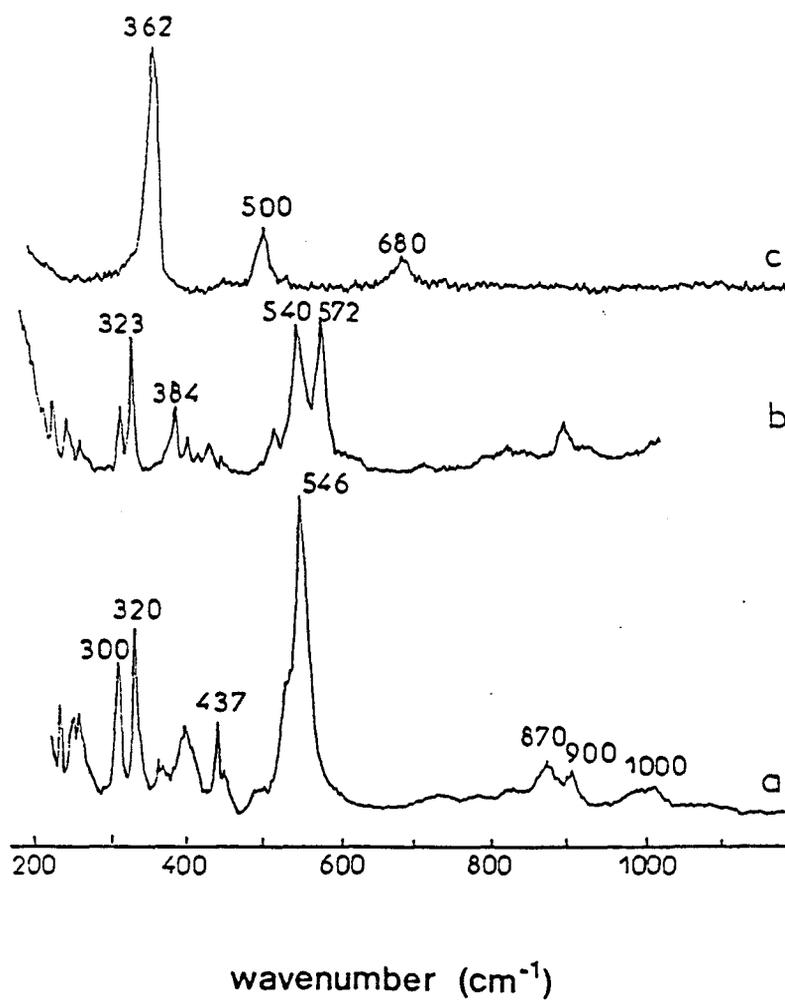


Figure II.21a. Spectres Raman des gels séchés synthétisés dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau (a: ASB, b: G1SX, c: G1SE, d: G1SL7, e: G1SL7, f: G2SE, g: G2SE, h: G2SL7)

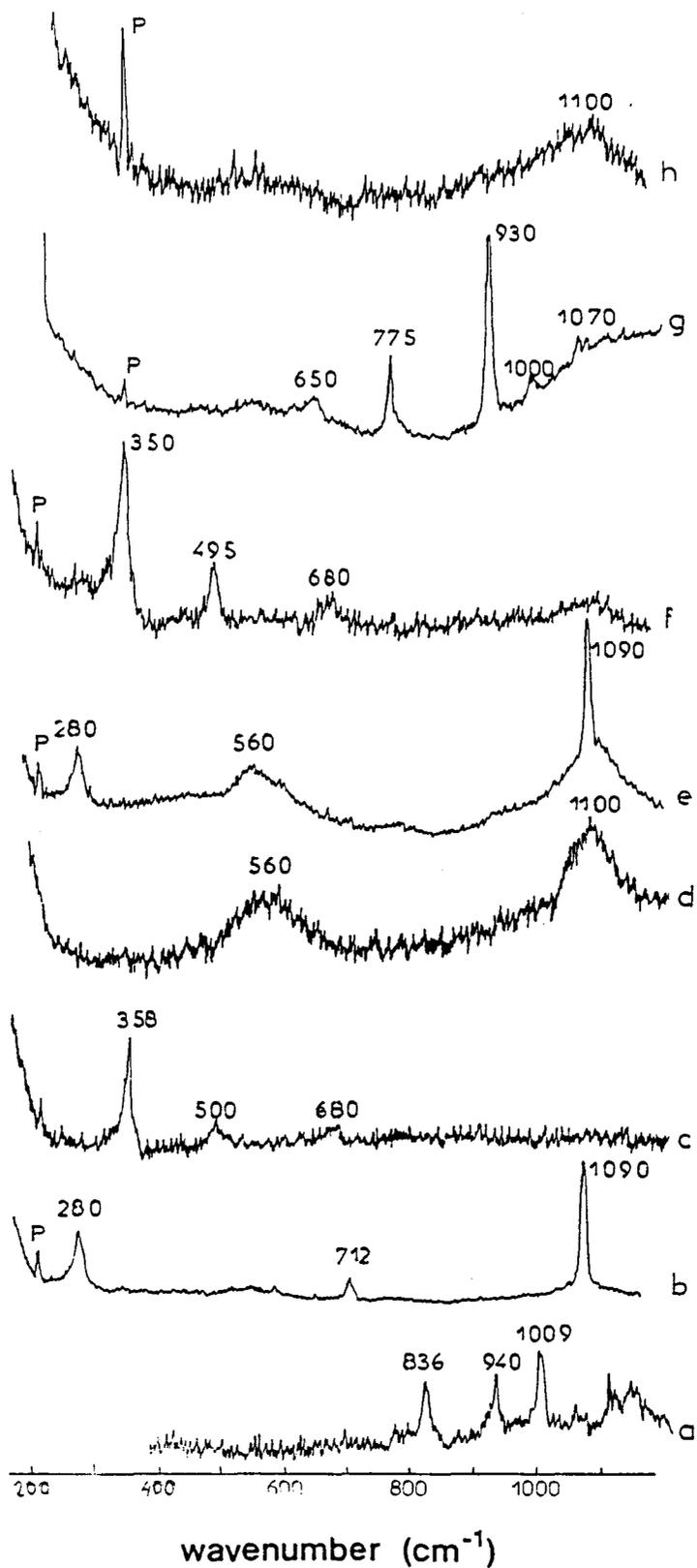


Figure II.21b. Spectres Raman des gels séchés synthétisés dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau (a: G3TX, b: G3TE, c: G3TL7, d: G3TX', e: G4TE, f: G4TE, g: G4TX, h: G4TL7)

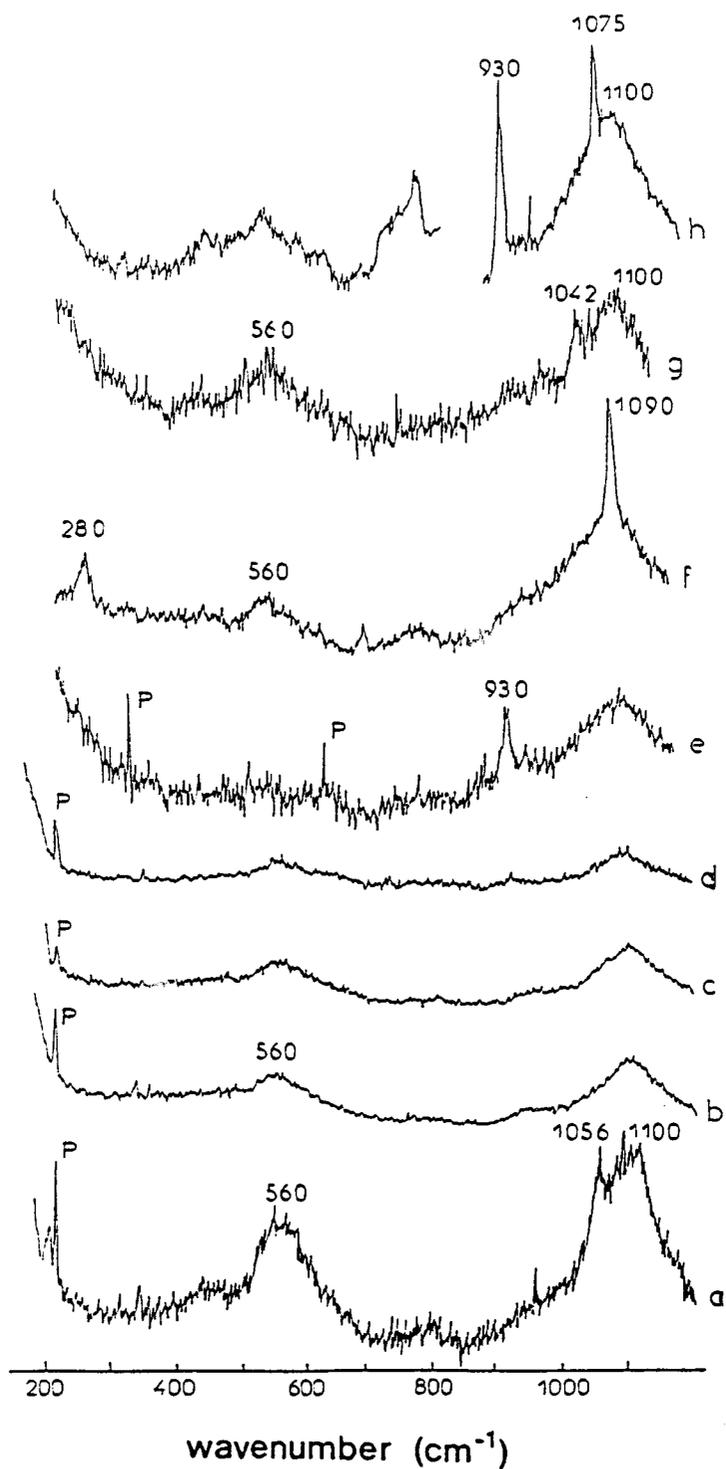
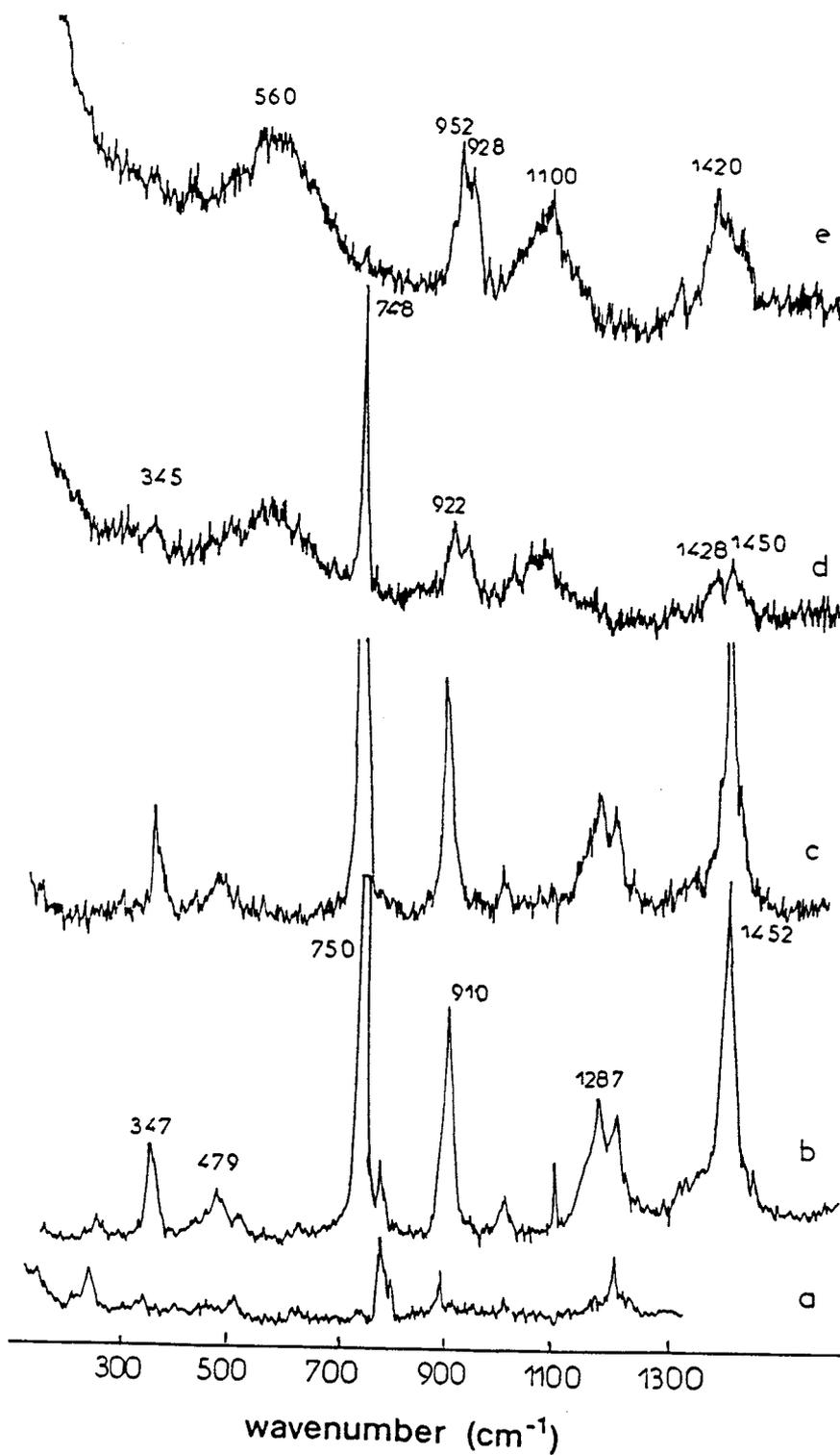


Figure II.21c. Evolution du procédé sol-gel par spectroscopie Raman : a) ATB seul, b) ATB + TB, c) 180 minutes après hydrolyse sous vide, d) gel séché à l'air, e) 30 minutes après le séchage à l'air (poudre)



procédé sol-gel, une étude Raman a été entreprise à différents stades de ce procédé : avant la dissolution de l'alcoxyde, après sa dissolution et après l'hydrolyse. Dans le cas d'ASB, on observe une variation de l'intensité des bandes relatives à ce composé dès qu'il est dissous dans le tert-butanol (figures II.21 a et II.21 b). Deux phénomènes simultanés peuvent être responsables de cette modification:

- 1) un échange partiel entre le groupe sec-butoxy de l'alcoxyde et le groupe tert-butoxy du solvant (réaction d'alcoolyse, paragraphe II.2.4.3),
- 2) une modification du degré d'oligomérisation des molécules d'ASB.

Les spectres Raman de la solution contenant ATB dans le tert-butanol (à l'abri de l'air), enregistrés avant hydrolyse, montrent la présence conjointe du solvant et de l'alcoxyde. Juste après l'hydrolyse, les pics de l'alcoxyde disparaissent et seuls ceux du solvant demeurent. Aucune autre bande n'est mise en évidence par la suite. La vitesse avec laquelle disparaissent les raies typiques de l'alcoxyde indique combien l'hydrolyse procède rapidement. De la même manière, Assih et al.(110) n'ont pas réussi à mettre en évidence de nouvelles bandes pendant le processus de gélification. Ceci est probablement dû à l'absence d'ordre dans le gel formé puisque dans le cas des solides désordonnés, seules des bandes larges sont mises en évidence par spectroscopie Raman. Si la solution est mise à l'air sur une fine lamelle de verre, une poudre est rapidement obtenue et on observe la diminution graduelle de la raie à 750 cm^{-1} de l'alcool et une scission des raies se situant aux alentours de 920 et de $1420\text{-}1450\text{ cm}^{-1}$. Finalement, la raie à 750 cm^{-1} disparaît complètement et le spectre présente une raie à 930 cm^{-1} avec les deux bandes larges à 560 et 1100 cm^{-1} préalablement observées pour le gel séché. Une telle évolution, et en particulier la disparition du pic relatif à l'alcool à 750 cm^{-1} , n'a pas cours si la solution est soumise à un vide primaire (10^{-2} mm Hg).

Gels d'alumine calcinés

Les poudres d'alumine furent calcinées à 400°C pendant une nuit sous air avant de procéder aux caractérisations physico-chimiques.

Structure des gels d'alumines calcinés

La diffractométrie de poudre (figure II.22) illustre bien le caractère faiblement cristallin des poudres calcinées à 400°C de la série G1S. Les spectres des solides G1SL7

et G1SX sont plutôt amorphes alors que les échantillons notés E, H et AX montrent quelques raies identifiables. Ces solides présentent deux massifs dans la région des 2θ proche de 46° et de 67° . Ceci indique que ces solides ont une structure proche de l'alumine gamma. Les spectres XRD des solides des séries G2S, G3T et G4T sont encore moins bien définis que ceux de la série G1S. C'est le cas notamment des solides G2SE, G3TE et G4TE qui présentent des spectres de diffraction mal définis à 400°C . Finalement, on retrouve quelque peu la même tendance que dans la série des gels séchés, à savoir une cristallinité moindre pour les séries G3T/G4T par rapport aux séries G1S/G2S.

Les résultats des clichés Debye-Scherrer (analyse en température jusqu'à 1000°C) sont indicatifs des caractéristiques thermosturales de la série G1S. Ces résultats sont cependant examinés avec prudence étant donné les divergences structurales relevées à basse température. Les caractéristiques présentes à basse température ont été analysées dans la section relative aux poudres séchées. Dans le cas des solides G1SE et G1SAX, la pseudo-boehmite disparaît à une température proche de 370°C et 400°C respectivement. Cette pseudo-boehmite est immédiatement remplacée par une forme de cristallinité moindre qui peut être identifiée comme étant du type η . La forme spinelle du type η est une forme de transition classique dans cette gamme de température quand le précurseur est une pseudo-boehmite. Au-delà de 800°C (G1SE) et de 650°C (G1SAX), d'autres raies légèrement mieux définies se développent jusqu'à la fin du traitement thermique (1000°C). Ces raies peuvent être attribuées à une forme de transition du type théta. La forme η observée sur film est très proche de la forme gamma apparaissant sur les spectres XRD des solides G1SE et G1SAX calcinés à 400°C (Figure II.22).

En ce qui concerne le solide G1SH, la pseudo-boehmite disparaît aux alentours de 390°C . Les raies de la bayerite également présentes à basse température se maintiennent jusqu'à une température légèrement supérieure. Au-delà de 400°C , il est impossible de distinguer les raies typiques de l'alumine gamma, qui sont pourtant visibles en diffractométrie de poudre. Ce n'est que vers 850°C qu'une forme de transition du type delta apparaît.

Pour le solide G1SX, la bayerite présente à basse température disparaît aux alentours de 530°C . Contrairement à son équivalent vieilli (G1SAX), ce solide ne présente pas de structure gamma ou eta dans la zone de température comprise entre 530°C et 920°C . Au-delà de 920°C , une forme de type delta se manifeste. L'apparition d'une forme delta pour les solides G1SH et G1SAX montre bien que la bayerite (si elle est présente) n'est que très minoritaire dans ces échantillons. En effet, une forme de type delta n'a jamais été rapportée à la suite du traitement thermique d'une bayerite (9). Ceci donne un peu plus de crédit aux résultats obtenus sur les clichés Debye-Scherrer à haute température.

Figure II.22. Spectres XRD des solides calcinés de la série G1S

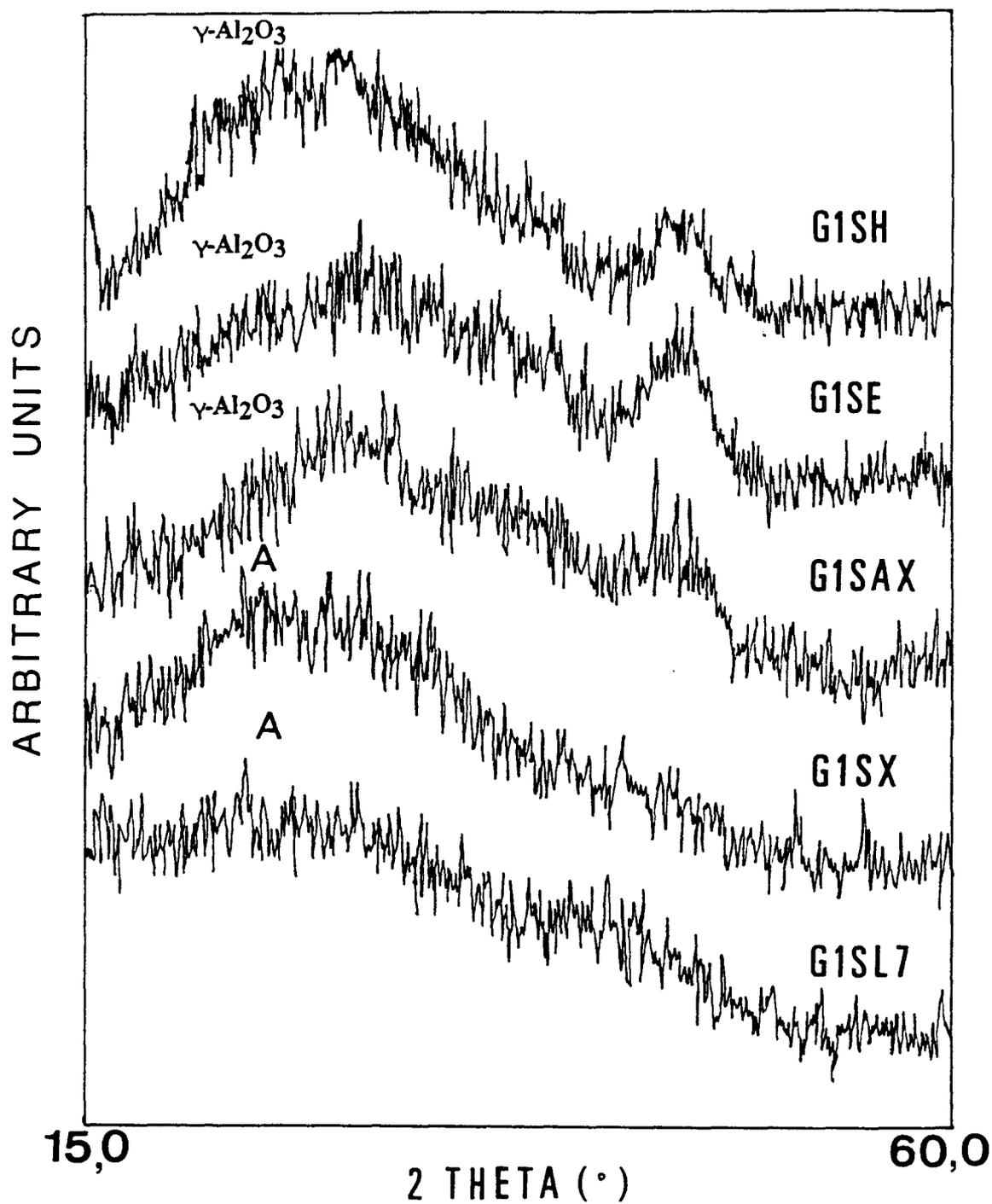
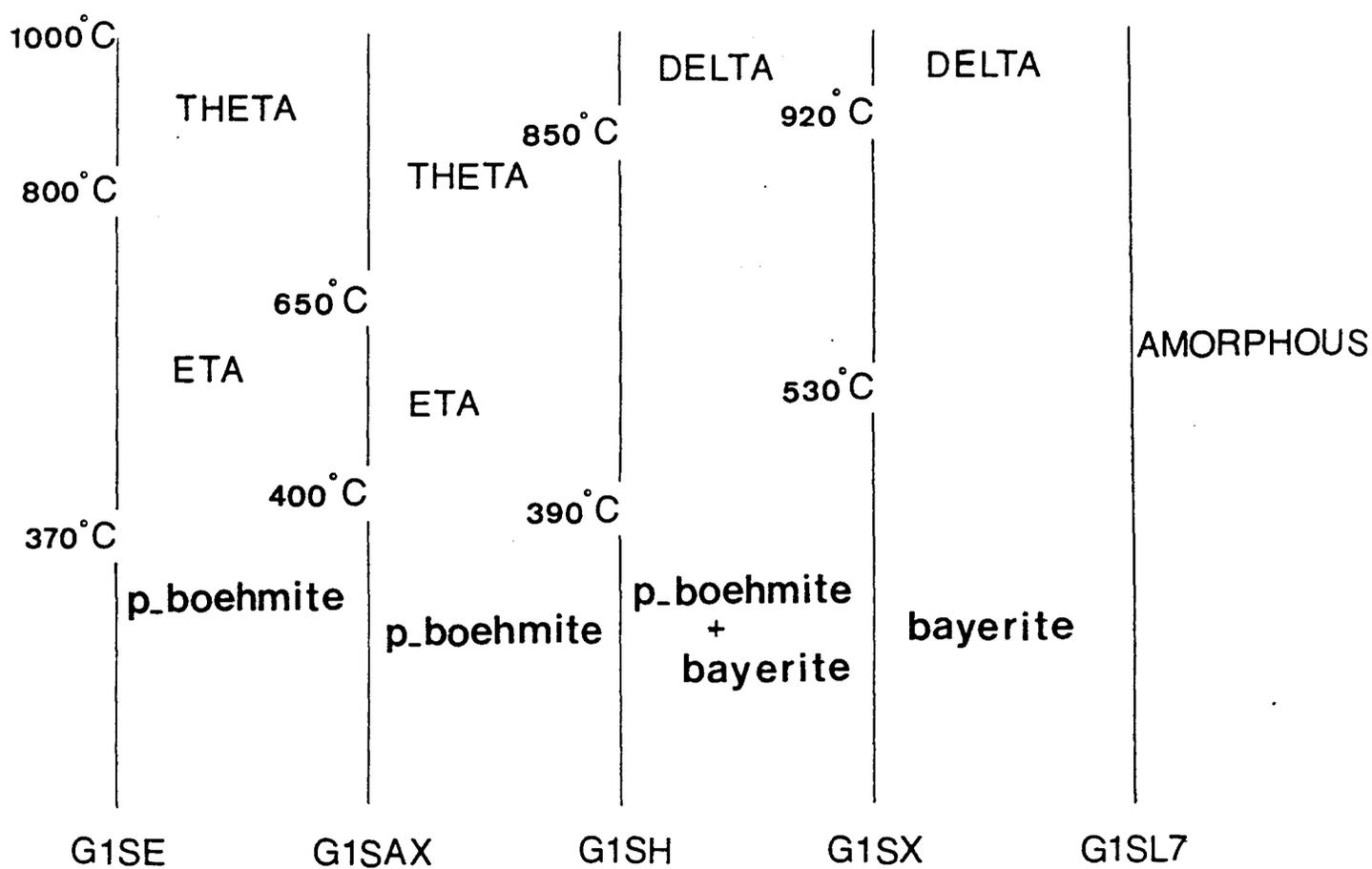


Figure II.23. Evolution thermostructurale des solides de la série G1S

(clichés de Debye-Scherrer)



En ce qui concerne le solide G1SL7, aucune raie n'a pu être mise en évidence sur le film de diffraction X jusqu'à 1000°C. Ce solide a un caractère amorphe très prononcé. Un tel comportement (mais dans une mesure moindre) a déjà été rapporté pour des poudres d'alumine synthétisées dans d'autres conditions (10). De tels gels peuvent être qualifiés de "super-amorphes". Ils peuvent avoir d'intéressantes applications.

Les résultats de l'analyse en température dans une chambre Debye-Scherrer sont repris en détail à la figure II.23. Les évolutions thermostructurales des solides de la série G1S sont largement dépendantes de la nature de la forme initiale et donc de la méthodologie de séchage. Dans la zone des hautes températures (1000°C), les cinq solides de la série G1S se distinguent par la nature de leur forme cristalline. Les solides présentant une structure delta dans cette zone de température (G1SH, G1SX) sont supposés avoir une meilleure thermostabilité que ceux présentant une structure theta (G1SE, G1SAX) (9). En effet, la forme de transition de type delta apparaît généralement à plus basse température que la forme theta (9). Dans ce contexte, c'est le gel vieilli qui devrait présenter une thermostabilité moindre par rapport à son équivalent non vieilli. Les valeurs de surface spécifique des solides de la série G1S seront discutées à la lumière de ces résultats.

Composition des gels d'alumine calcinés

La composition chimique des solides calcinés à 400°C est reprise au tableau II.9. Les gels synthétisés avec un excès d'eau (séries G1S et G3T) et séchés dans une étuve à 100°C (G1SE et G3TE) présentent les teneurs en Al les plus importantes. Par contre, les gels synthétisés à l'aide d'une quantité stoechiométrique en eau (séries G2S et G4T) affichent des teneurs en Al inférieures à celles obtenues avec un excès d'eau. Ceci signifie que l'ajout d'un excès d'eau favorise la formation d'espèces plutôt déshydratées à 400°C (tableau II.8). Il est intéressant de noter la différence de comportement des gels calcinés par rapport aux gels séchés, ces derniers se distinguant non pas vis-à-vis de la teneur en eau mais bien vis-à-vis de la nature de l'alcoxyde de départ.

L'étape de vieillissement influence différemment la composition chimique en fonction de la nature du réactif initial (ASB ou ATB). Les gels vieillis préparés au départ d'ASB contiennent moins d'Al que leurs équivalents non vieillis alors que les gels vieillis préparés au départ d'ATB contiennent des teneurs en Al identiques voire même plus élevées que les gels non vieillis. Ce point sera discuté dans la section suivante.

Quant au niveau de carbone, il est relativement homogène parmi tous les solides (0.8-1.0%). Seuls les gels synthétisés au départ d'ASB notés E et H présentent des teneurs

Tableau II.9. Composition chimique, surfaces spécifiques et diamètre moyen des particules des solides calcinés préparés dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau

Solide	Composition chimique (%pds)			SBET (m ² .g ⁻¹)	D *
	Al	H	C		
G1SX	43.9	2.2	0.8	435	2.9
G1SE	45.4	1.5	0.4	351	10.7
G1SL7	43.0	2.2	1.0	343	3.3
G1SAX	40.6	1.8	0.8	300	6.4
G1SH	42.5	1.7	0.5	250	2,1
G2SX	42.5	2.2	0.8	453	7.4
G2SE	42.9	2.2	0.6	394	3.0
G2SL7	41.9	2.1	0.9	266	(5.8)
G2SAX	40.4	2.3	0.9	376	6.7
G2SH	43.0	1.7	0.4	180	3,4
G3TX	43.7	1.7	0.8	234	7.1
G3TX'	44.3	1.5	0.6	7	0.5
G3TE	46.1	2.2	0.9	566	6.9
G3TL7	40.2	2.1	1.0	420	2.5
G3TAX	44.7	2.1	1.2	408	6.1
G3TH	41.1	1.8	0.5	325	2,2
G4TX	37.7	2.1	1.1	228	3.4
G4TE	38.4	2.1	0.9	539	3.6
G4TL7	39.4	2.0	0.9	400	2.6
G4TAX	39.9	2.1	0.8	541	4.6
G4TH	40.5	1.8	0.7	331	2,9

Pour comparaison, AlO(OH) a une teneur massique (% en poids) en aluminium de 45,0 % et en hydrogène de 1,7 %, alors que Al(OH)₃ a une teneur en aluminium de 34,6 % et en hydrogène de 3,9 %.

* méthode de sédimentation en phase liquide

D: diamètre moyen des particules

en C très faibles (de 0,4 à 0,6%). Les teneurs observées ici se démarquent en tout cas fortement de celles relevées pour certains aérogels synthétisés dans le système ASB/solvant(s) organique(s)/eau (voir paragraphe II.2.3.4).

Texture des gels d'alumine calcinés

Aires spécifiques et porosimétrie à l'azote des gels d'alumine calcinés

Les surfaces spécifiques des poudres calcinées sont rapportées dans le tableau II.9. Les valeurs s'étalent entre 200 et 550 m².g⁻¹, excepté pour le solide G3TX' qui présente une très faible surface spécifique (7 m².g⁻¹). Ces valeurs de surfaces spécifiques sont d'un niveau très élevé et comparables à celles de solides poreux synthétisés dans des conditions voisines (6,7,22,24,82,102). Les aérogels (H) présentent de faibles surfaces en comparaison des gels séchés par des techniques conventionnelles (xérogels). Leur porosité semble nettement moins développée que celle d'autres aérogels d'alumine décrits dans la littérature (6,7,82). D'un autre côté, les poudres lyophilisées (cryogels) ont des surfaces du même ordre de grandeur ou légèrement inférieures à celles de poudres séchées de façon conventionnelle (xérogels).

La nature du précurseur (ASB ou ATB) a une influence notable sur les valeurs de surface. Le cas des solides lyophilisés illustre très clairement cette spécificité. En utilisant ASB comme précurseur, du butanol secondaire est formé dans le milieu de synthèse en tant que produit des réactions d'hydrolyse et de condensation (équations [1] et [2]) et de la réaction d'échange (équation [16]). Le butanol secondaire a un point de fusion extrêmement bas ($T_{\text{fusion}} = -114^{\circ}\text{C}$) et le calcul approximatif du point de solidification de la phase liquide inclue dans la porosité des gels G1S et G2S donne une valeur de l'ordre de -17°C (paragraphe II.2.2.4). Ceci signifie qu'une interface liquide-vapeur risque d'apparaître dans la porosité des gels pendant le traitement sous vide à -13°C . Or la porosité interne de gels d'alumine peut être partiellement détruite si une interface liquide-vapeur se développe à l'intérieur des pores pendant le séchage (6,33). La présence d'une telle interface permettrait d'expliquer pourquoi les surfaces spécifiques des solides lyophilisés issus d'ASB sont inférieures à celles de leurs équivalents provenant d'ATB. Les gels synthétisés au départ d'ATB sont donc mieux adaptés à la sublimation à température "modérée". Pour ces solides, on peut supposer que, à -13°C , tous les solvants en présence (tert-butanol et eau) sont solides.

On constate que la lyophilisation se déroule plus vite dans le cas où ASB est le

précurseur. Cette divergence pourrait à nouveau provenir du différentiel entre les températures de solidification des deux solvants alcooliques (tert-butanol et sec-butanol) et donc à la probable existence d'une interface liquide-vapeur dans le cas de l'utilisation d'ASB. Cette interface liquide-vapeur permettrait une évacuation beaucoup plus rapide mais aussi plus "destructrice" des solvants, comme en attestent les valeurs de surface spécifique (95).

Les propriétés texturales des solides calcinés ne semblent pas dépendre du rapport C_{H_2O}/C_{Al} . Astier et al.(112) ont pourtant observé des différences significatives entre des gels d'alumine préparés avec une quantité stoechiométrique en eau et des gels obtenus en ajoutant six fois la quantité requise en eau. Dans nos conditions, la faible variation du rapport molaire H_2O /alcoxyde d'Al entre les séries G1S-G3T et G2S-G4T pourrait expliquer l'absence de différences notables au niveau textural.

Le tableau II.10. reprend les valeurs de surface de poudres d'alumine synthétisées au départ d'ATB et lyophilisées durant un nombre croissant de jours. Il apparaît que la surface spécifique des poudres n'est pas significativement modifiée lors d'une augmentation de la durée de la lyophilisation au-delà d'un jour. La durée excessive de la lyophilisation est souvent une limitation à l'application de la méthode (33). Dans nos conditions, la durée de la lyophilisation est inférieure à une semaine pour les gels préparés au départ d'ATB. Cette durée est tout à fait raisonnable compte-tenu des durées moyennes de traitement dont fait état la littérature (104) et qui varient entre une semaine et plusieurs mois (ex: monolithes). Le gain en temps obtenu ici est probablement dû à la vitesse de sublimation élevée du tert-butanol (101).

Une autre procédure de séchage, à savoir l'évacuation sous vide à température ambiante (X), donne lieu à des résultats très contrastés en fonction de la nature du précurseur. Contrairement à la lyophilisation, cette méthode de séchage est particulièrement bien adaptée aux gels produits au départ d'ASB. Compte-tenu des conditions de séchage (refroidissement initial intense dû à l'évaporation massive du solvant), la présence d'un solvant alcoolique à bas point de fusion (2-butanol) pourrait être profitable à ce type de séchage dans des conditions "douces", du moins si on désire former un solide fortement poreux.

Les solides G3TE et G4TE présentent aussi une porosité fort développée. Si la porosité se trouve accrue à l'issue d'une étape de séchage dans des conditions "énergétiques" (E), cela peut être dû à la bonne résistance mécanique des gels synthétisés au départ d'ATB. La faible surface spécifique observée pour le solide G3TX' est à mettre en relation avec le rôle joué par l'ajout d'un acide dans le système Al-O. Les poudres vieilles produites

au départ d'ASB ont de plus faibles surfaces spécifiques que leurs équivalents non vieillis alors que le vieillissement permet d'accroître de façon significative la porosité des poudres produites au départ d'ATB. Les réactions intervenant dans un procédé sol-gel sont susceptibles de continuer longtemps après la gélification de la solution (47). Le paramètre le plus important pourrait être dans ce cas la solubilité des espèces présentes dans le gel en formation. Si cette solubilité est faible, les réarrangements en phase liquide sont restreints. Par contre, la présence d'espèces solubles rend les réarrangements en phase liquide (phénomènes de dissolution-reprécipitation) hautement probables. Ces réarrangements peuvent dramatiquement réduire la porosité finale du solide (47). Dans le cas des gels issus d'ASB, on peut donc supposer que les espèces 'aluminium' présentes sont suffisamment solubles pour permettre à certains réarrangements d'avoir lieu. Le fait que la solubilité d'ASB dans le tert-butanol soit meilleure que celle d'ATB permet de renforcer cette hypothèse. En outre, les teneurs élevées en carbone présentes dans les gels séchés issus d'ATB (tableau II.8) pourraient aussi s'expliquer par une solubilité moindre d'ATB dans le tert-butanol. Enfin, la différence de solubilité permet aussi d'expliquer pourquoi les teneurs en Al trouvées dans les gels vieillis et non-vieillis sont dissemblables.

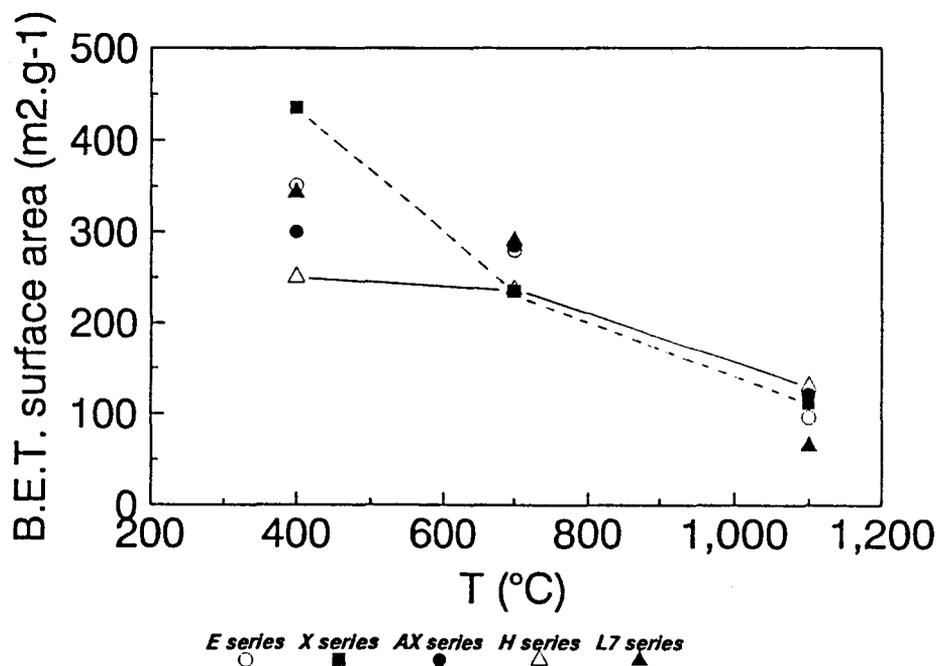
La variation des surfaces spécifiques des solides de la série G1S en fonction de la température de calcination est reportée à la figure II.24. Certains solides subissent une chute sévère de leur porosité entre 400°C et 700°C (G1SX) contrairement à d'autres (G1SH). Le caractère amorphe présenté par le solide lyophilisé semble plutôt dommageable au maintien de la texture. Le traitement thermique au-delà de 700°C atténue les différences texturales existant à plus basse température.

Tableau II.10. Composition chimique, surfaces spécifiques et diamètre moyen des particules des solides de la série G4T lyophilisés pendant un nombre croissant de jours

Solide	Composition chimique (%pds)			SBET (m ² .g ⁻¹)	D (1) (μm)
	Al	H	C		
G4TL1	37,5	2,4	3,0	419	2.5
G4TL2	-	-	-	385	2.4
G4TL3	-	-	-	337	2.5
G4TL6	-	-	-	375	2.5
G4TL7	39,4	2,0	0,9	400	2.6
G4TL14	-	-	-	327	3.0
G4TL21	36,3	2,4	1,7	334	3.5

(1) diamètre moyen des particules

Figure II.24. Evolution de la surface spécifique des solides calcinés de la série G1S en fonction de la température



Les isothermes complètes d'adsorption-désorption furent mesurées pour la série G1S (figure II.25). Selon la classification BDDT (Brunauer-Deming-Deming-Teller, du nom des auteurs de cette classification) (113), ces isothermes peuvent être séparées en deux groupes :

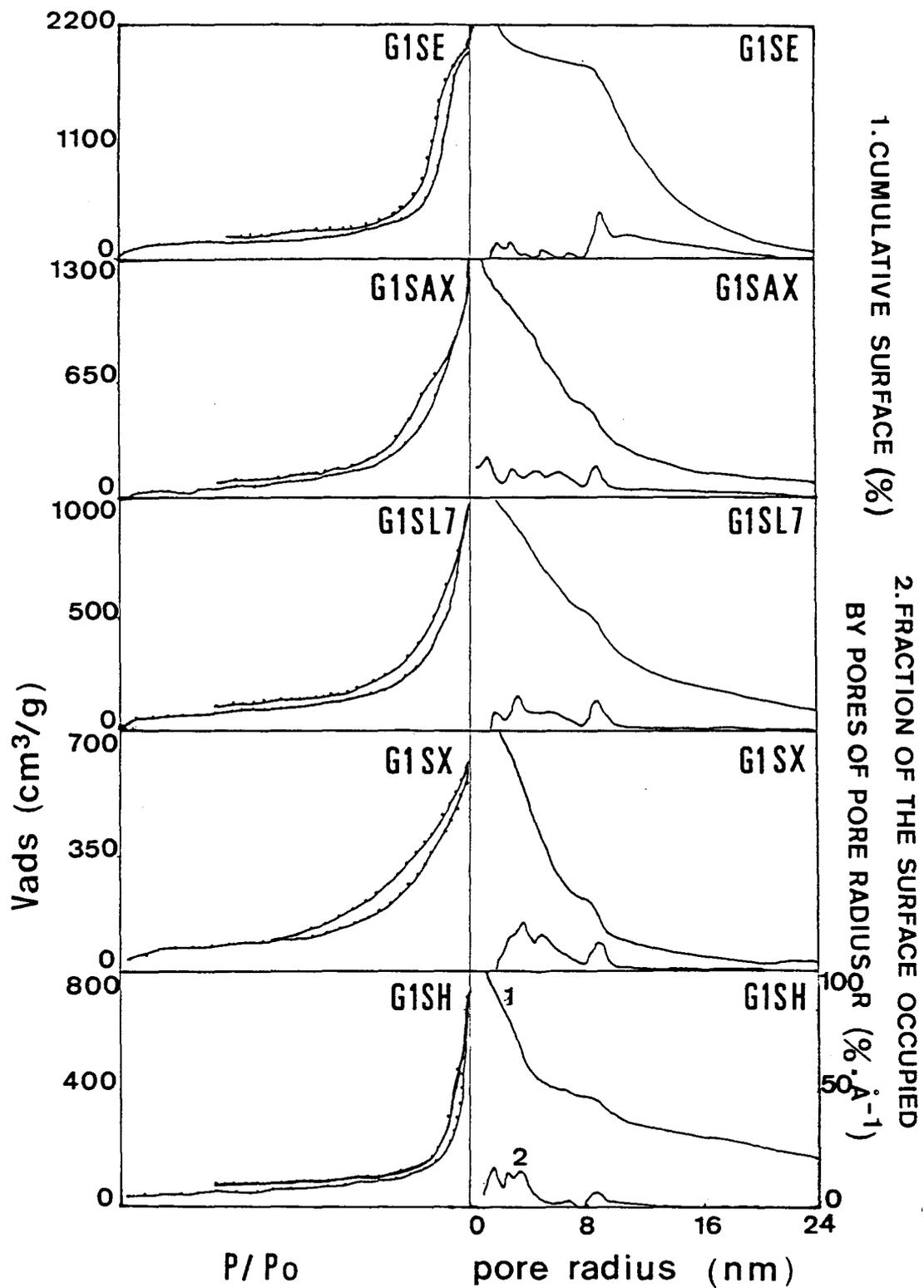
- 1) type II : ce type d'isotherme est caractéristique de la présence de diamètres poreux supérieurs à 50 nm (G1SX,G1SAX,G1SL7,G1SH);
- 2) type IV : ce type d'isotherme est caractéristique de la présence de diamètres poreux compris entre 2,5 et 50 nm (G1SE).

Les hystérèses sont du type A pour tous les solides, ce qui indique la présence de pores tubulaires ouverts aux deux extrémités, dont la section, circulaire ou polygonale, varie tout au long du pore. Seule la forme de l'hystérèse du solide G1SAX s'écarte légèrement de celle des autres solides. La déformation intervenant à des valeurs de P/P_0 élevées pourrait indiquer l'existence d'une deuxième famille de pores (peut-être des pores en fente) aux côtés des pores tubulaires.

Les diagrammes "t" des solides de la série G1S présentent une déviation par rapport à la linéarité (la déviation est faible pour le solide G1SH). Une telle déviation est due à l'adsorption d'un volume d'azote supérieur à celui défini par l'isotherme standard lors de l'augmentation de pression. Ce comportement témoigne de la présence de pores tubulaires déduite de l'analyse qualitative des isothermes et de leurs hystérèses. Cette déviation indique également qu'un phénomène de condensation capillaire a lieu dans les pores de ces solides. Par contre, la faible déviation du solide G1SH est plus difficile à interpréter. Normalement, l'absence de déviation est à imputer au caractère non-poreux du solide concerné (sous-entendu, à l'absence de porosité mesurable par adsorption d'azote). Or, le solide G1SH présente une surface spécifique de l'ordre de $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$. Il ne peut donc être considéré comme tel.

La distribution des rayons poreux (figure II.25 et tableau II.11) est relativement large pour tous les solides mais est principalement concentrée entre 1 et 10 nm. Les surfaces et volumes cumulés ont été exprimés dans trois zones différentes de la distribution poreuse (tableau II.11). Les solides G1SE et G1SH sont ceux qui se démarquent le plus au niveau de leurs propriétés texturales. Le solide G1SE possède un volume poreux très élevé ($3,2 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) ainsi qu'une forte surface spécifique. Sa proportion de pores entre 8 et 16 nm de rayon poreux est la plus élevée parmi tous les solides de la série G1S. Par contre, le solide G1SH a un volume poreux ($1,1 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$) et une surface spécifique assez faibles. Sa proportion de pores dont le rayon dépasse 16 nm est très élevée. Le solide G1SX se démarque

Figure II.25. Isothermes d'adsorption d'azote et distribution de la taille des pores des solides de la série G1S



également par sa forte proportion de très petits pores ($d < 8$ nm).

La valeur du volume poreux est souvent liée à la durée du traitement de séchage. Lorsque le séchage est rapide, les valeurs de volume poreux (V_N) sont accrues et la distribution de la taille des pores est élargie (33). Cette tendance est largement confirmée ici.

Il importe de noter ici l'influence considérable de la méthode de séchage sur la texture poreuse des solides calcinés. En schématisant, on peut dire que le solide G1SE est essentiellement mésoporeux (diamètre poreux compris entre 2,5 et 50 nm) et que les autres solides sont plutôt macroporeux (diamètre poreux supérieur à 50 nm). Aucun des solides de la série G1S ne présente de microporosité. La ligne de démarcation mise en évidence préalablement entre les solides séchés par des méthodes "énergétiques" (E et H) d'une part et par des méthodes "douces" (X et L7) d'autre part n'existe plus ici. Contrairement à ce qui a été montré par certains auteurs (114,115), la texture des cryogels n'est pas mieux développée que celle des xérogels équivalents.

Tableau II.11. Principaux résultats issus de l'isotherme d'adsorption de N_2 des solides calcinés préparés dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau.

Solide	CBET	S_t ($m^2.g^{-1}$)	S_{cum} (pore cylindriques)				V_N $cm^3.g^{-1}$	V_{cum} (pores cylindriques)			
			24-1 6nm (%)	16-8 nm (%)	8-1 nm (%)	total ($m^2.g^{-1}$)		24-1 6nm (%)	16-8 nm (%)	8-1 nm (%)	total ($cm^3.g^{-1}$)
G1SE	131	509	14,8	68,1	17,1	550	3,2	34,8	60,3	4,9	3,4
G1SX	95	275	7,1	23,7	69,2	274	1,0	35,2	28,4	36,4	1,0
G1SAX	128	142	10,0	28,8	61,2	411	1,8	44,3	30,3	25,4	2,0
G1SL7	126	253	17,5	32,6	49,9	258	1,5	54,0	28,1	17,9	1,5
G1SH	673	169	31,5	17,8	50,7	113	1,1	81,9	9,9	8,2	1,1

V_N : volume poreux

CBET : constante BET

S_t : surface obtenue à partir du diagramme t

S_{cum} : surface cumulée à partir de la courbe de distribution

V_{cum} : volume cumulé à partir de la courbe de distribution

Les isothermes de type II sont extrêmement courantes pour des solides poreux issus de procédés sol-gel. Klvana et al.(116) ont comparé les propriétés de gels de NiO-Al₂O₃ et de SiO₂ séchés par lyophilisation et par évacuation supercritique. Chacune des méthodes de séchage donne lieu à des solides présentant une isotherme de type II. Ces auteurs (116) ont aussi relevé le fait que le volume poreux des aérogels était environ deux fois plus élevé que celui des cryogels. Un tel comportement n'est pas observé ici (tableau II.11). Cela signifie que, dans nos conditions, les cryogels sont "plus mésoporeux" que les aérogels.

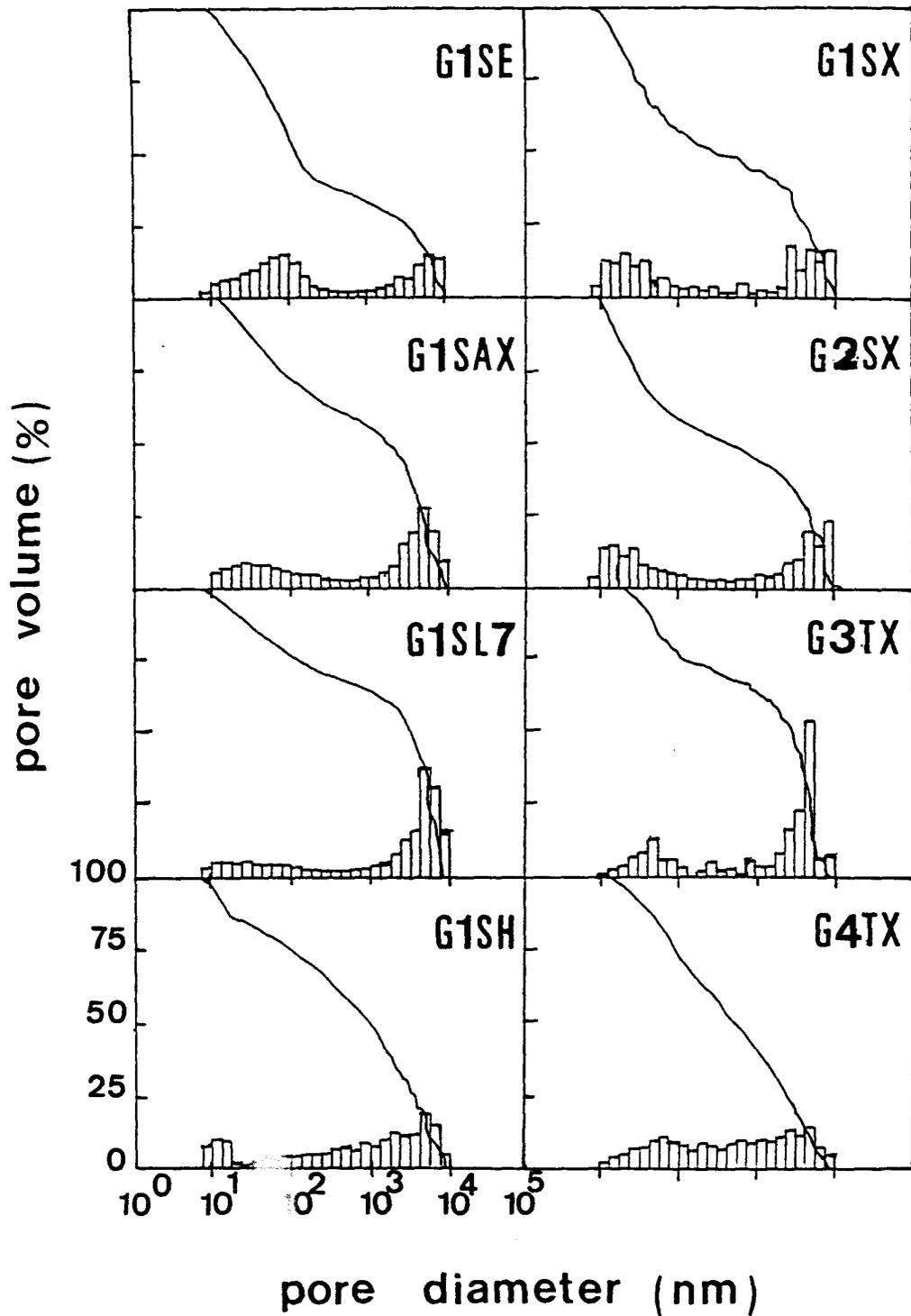
Néanmoins, il n'est pas rare de mettre en évidence une isotherme de type IV accompagnée d'une hystérèse de type A pour des poudres d'alumine obtenues au départ d'alcoxydes (104). Le comportement du solide G1SE n'a donc rien d'exceptionnel. Rama Rao et al. (104) ont montré que la texture de gels d'alumine était fortement dépendante du pH du milieu réactionnel. Selon ces auteurs (104), les solides catalysés par un acide sont plutôt mésoporeux et libres de micropores alors que les solides catalysés avec une base ont à la fois des mésopores et des micropores.

Porosimétrie au mercure des gels d'alumine calcinés

La distribution poreuse de la série G1S et des solides notés X des trois autres séries est du type bimodal (figure II.26). Les deux maxima sont situés respectivement dans la région de taille poreuse comprise entre 0,01 et 0,1 μm et celle comprise entre 1 et 10 μm . Ces maxima peuvent être d'un niveau d'intensité comparable (G1SX, G1SE, G1SH, G2SX, G4TX) ou dissemblable (G1SAX, G1SL7, G3TX). Dans ce dernier cas, l'intensité du maximum situé dans la gamme 1-10 μm est supérieure à celle du maximum situé à des valeurs de diamètre poreux plus faibles. Ces trois solides seraient donc caractérisés par un nombre important de larges pores (1-10 μm).

Les résultats obtenus par porosimétrie au mercure (S_{Hg} , V_{Hg} et d_{Hg}) sont détaillés au tableau II.12. La majorité des solides présente des valeurs de S_{Hg} (surface déterminée par porosimétrie au mercure) qui sont inférieures ou égales à 150 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Seul le solide G1SH affiche une valeur de S_{Hg} exceptionnellement élevée (345 $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$, valeur reconfirmée). Le solide G1SX, qui présente la plus grande S_{BET} dans la série G1S (tableau II.9) est caractérisé par la plus faible S_{Hg} . Les valeurs de V_{Hg} (volume poreux total sondé par porosimétrie au mercure) et de d_{Hg} (diamètre poreux moyen mesuré par porosimétrie au mercure) devraient normalement varier inversement l'une l'autre. Cette tendance n'est pas respectée pour trois solides (G1SL7, G3TX et G1SAX). Ces solides présentent à la fois des valeurs de V_{Hg} et de d_{Hg} élevées. Or, ces solides sont aussi caractérisés par une

Figure II.26. Distribution de la taille des pores mesurée par porosimétrie au mercure des solides de la série G1S et des solides notés X



distribution asymétrique de la taille poreuse (voir ci-dessus).

Malgré la confirmation de ce résultat, la forte porosité affichée par le solide G1SH est sujette à caution. En effet, la fragilité de solides du type des aérogels peut être la cause d'une compression de la structure due aux fortes pressions exercées lors de la pénétration du mercure dans les pores. Il en résulte l'impression fautive selon laquelle de très larges pores sont présents (14,117). Il faut noter cependant qu'un tel comportement ne s'observe pas pour les solides issus du système ASB/solvant(s) organique(s)/eau (paragraphe II.2.3).

Tableau II.12. Porosimétrie au mercure des solides calcinés de la série G1S et des solides notés X

Solide	S_{Hg} ($m^2.g^{-1}$)	d_{Hg} (μm)	V_{Hg} ($cm^3.g^{-1}$) total	$1 < d < 10 \mu m$	$0,1 < d < 1 \mu m$	$0,01 < d < 0,1 \mu m$
G1SE	158	1,36	2,32	0,81	0,45	1,02
G1SX	77	3,22	0,92	0,40	0,13	0,38
G1SAX	112	1,62	2,32	1,26	0,37	0,68
G1SL7	143	3,16	3,06	1,97	0,36	0,67
G1SL7*	254	0,07	1,68	0	0,53	0,78
G1SH	345	0,94	5,22	2,49	1,39	1,12
G2SX	125	4,32	1,48	0,66	0,19	0,59
G3SX	81	2,92	2,76	1,73	0,34	0,69
G4SX	99	0,60	2,59	1,03	0,82	0,73

* : cet échantillon a été analysé par porosimétrie au mercure avant calcination à 400°C

S_{Hg} : surface déterminée par porosimétrie au mercure, V_{Hg} : volume poreux déterminé par porosimétrie au mercure, d_{Hg} : rayon poreux moyen déterminé par porosimétrie au mercure

Le fait que la taille des pores (d_{Hg}) mesurée du solide G1SH soit au moins un ordre de grandeur supérieure à celle du solide ABT1 pourrait confirmer la fragilité du solide G1SH.

De la même manière, la macroporosité présentée par le solide G1SL7 pourrait en partie s'expliquer par les possibles détériorations mécaniques survenues lors de la congélation du gel (croissance de cristaux à l'intérieur des pores) avant lyophilisation (38). En supposant le résultat du solide G1SH valable, on pourrait considérer les cryogels comme "moins macroporeux" que les aérogels, ce qui est en accord avec les résultats de Klvana et al.(116). Le solide G1SL7 fut analysé par porosimétrie au mercure avant et après calcination à 400°C (tableau II.12). La calcination de cet échantillon mène à une augmentation de V_{Hg} et de d_{Hg} , ainsi qu'une diminution de S_{Hg} . En ce qui concerne la distribution poreuse, la calcination déplace le maximum de la distribution vers des valeurs de diamètres poreux plus élevées (112). La formation de pores plus larges induite par la calcination du solide G1SL7 pourrait être due à la croissance des particules lors du traitement thermique et/ou à la coalescence des petits pores.

Les solides notés X sont caractérisés par une texture variable en fonction de la nature du précurseur. Tous ces solides présentent des valeurs de S_{Hg} faibles et identiques entre elles, mais ceux issus d'ASB ont des valeurs de S_{BET} supérieures à ceux issus de ATB (tableau II.9). Cela signifie que tous ces solides ont une macroporosité plus ou moins semblable mais que les gels issus d'ASB sont plus mésoporeux que leurs équivalents issus d'ATB.

Spectroscopie de vibration des gels d'alumine calcinés

Spectroscopie infrarouge des gels d'alumine calcinés

Les spectres IR des solides G1SE (figure II.27) et G1SL7 (figure II.28) subissent de larges modifications au cours du traitement thermique jusqu'à 1100°C. La bande à 1070 cm^{-1} disparaît entre 300°C et 600°C, ce qui est en accord avec la température moyenne de transformation de la boehmite en une forme de transition gamma ou eta.

Le spectre I.R du solide G1SE à 300°C et celui du solide G1SL7 à 150°C se démarquent nettement des autres spectres par la largeur de leur bandes d'absorption (en particulier les massifs caractéristiques des modes de vibration O-H et Al-O). Il est probable que cet élargissement soit dû à l'adsorption d'une forte teneur en eau lors de la manipulation à l'air de ces solides. Ce comportement est tout à fait plausible compte-tenu du fait que la surface spécifique de ces solides est maximale à une température supérieure à la

Figure II.27. Spectres IR du solide G1SE en fonction de la température

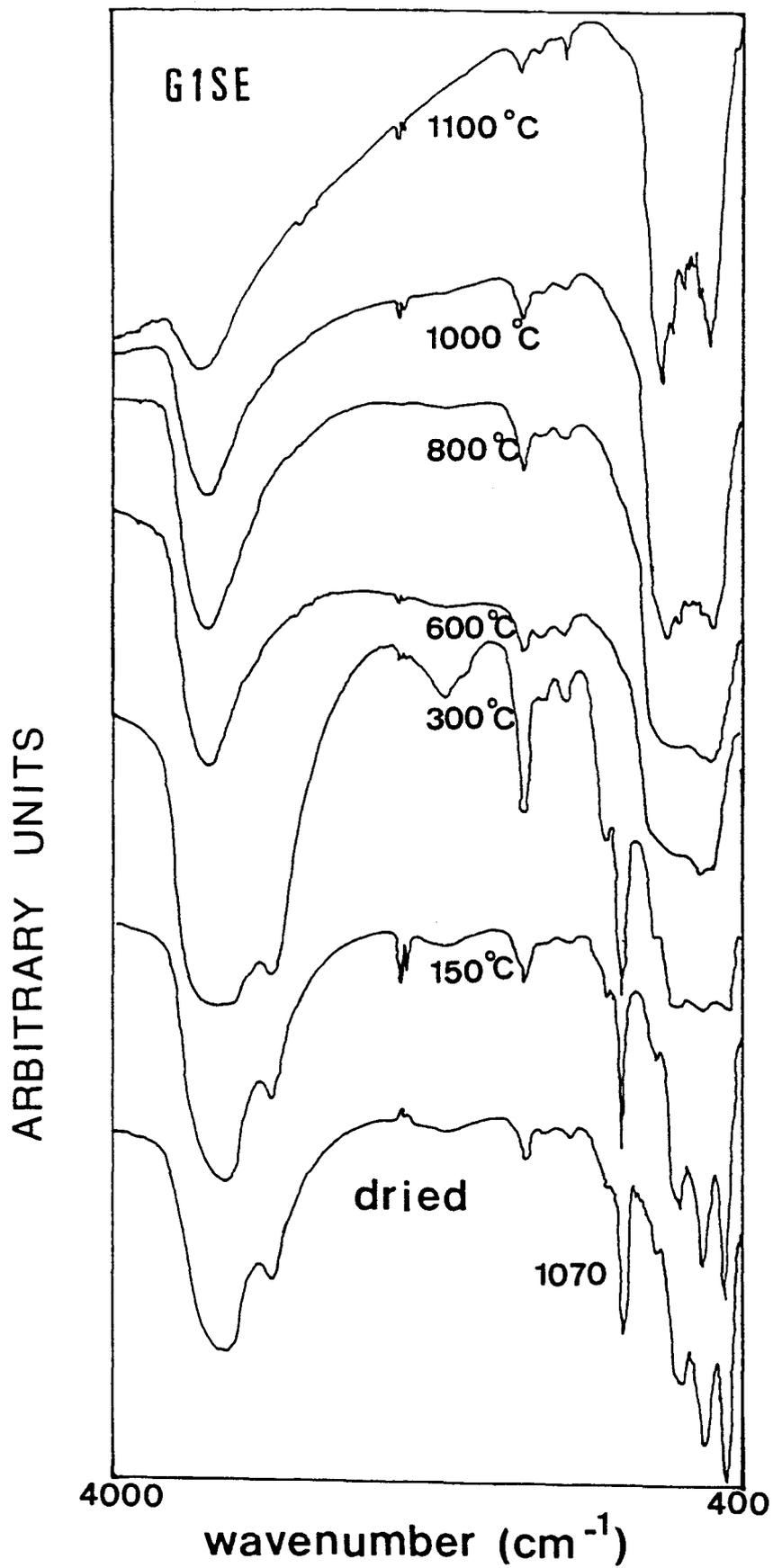
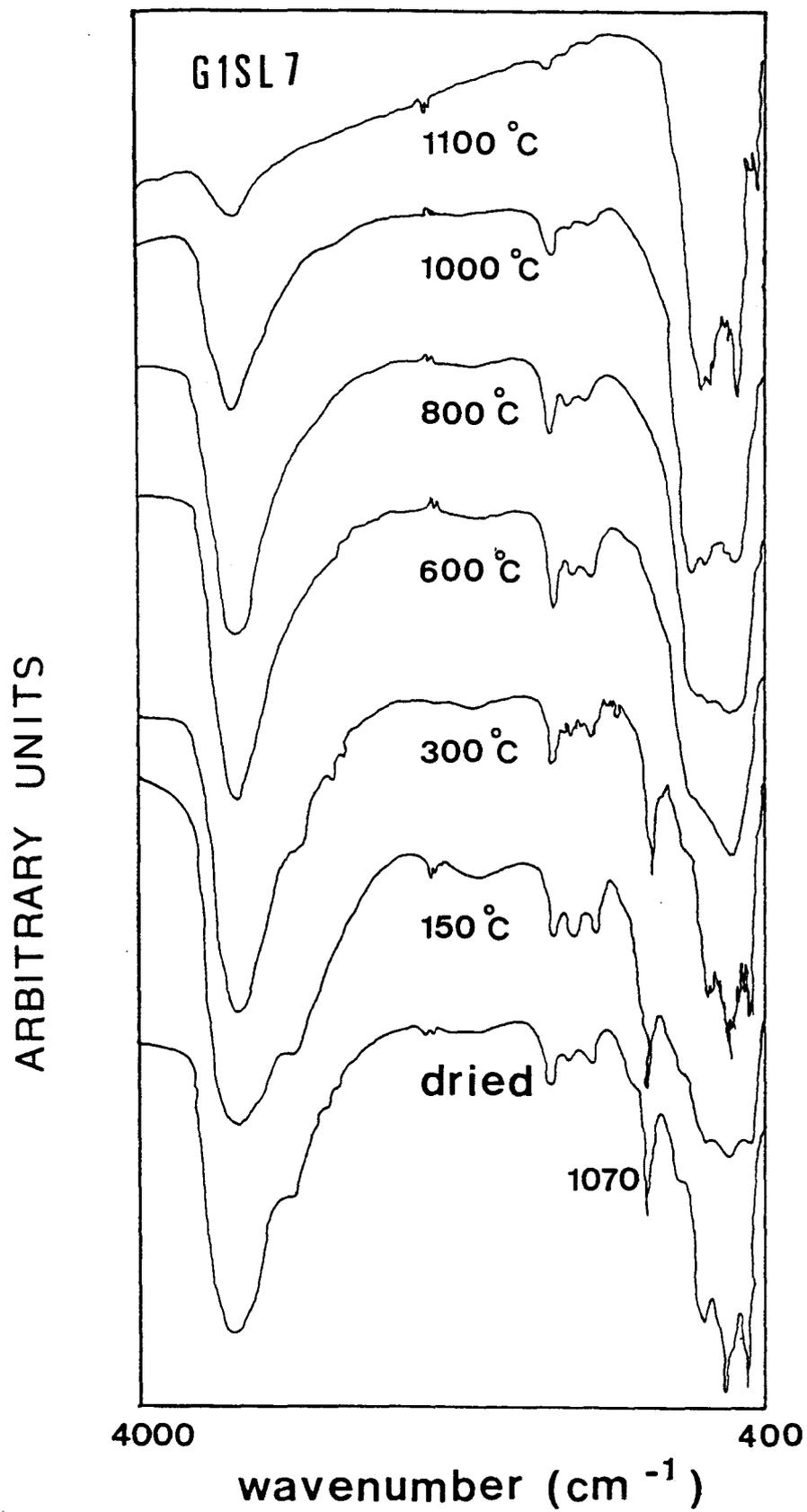


Figure II.28. Spectres IR du solide G1SL7 en fonction de la température



température de séchage. La bande apparaissant dans la région proche de 2100 cm^{-1} (OH lié par liaison hydrogène) (118) témoigne également de la présence d'une forte quantité d'eau libre.

Il apparaît que la bande à 1650 cm^{-1} (déformation O-H) demeure jusqu'à haute température sur les spectres des solides G1SE et G1SL7. Cela signifie que ces solides restent suffisamment poreux à haute température pour réadsorber une quantité significative d'eau après leur traitement thermique (119). De la même manière, la bande des OH diminue très nettement en intensité entre 1000 et 1100°C mais son intensité demeure significative à cette température.

La présence de résidus carbonés (1385 cm^{-1} et 1540 cm^{-1}) peut être mise en évidence jusqu'à haute température dans les deux types de solides, mais leur teneur est vraisemblablement très faible à ces températures.

Saraswati et al.(118) ont également étudié l'évolution thermostructurale de gels d'alumine par infrarouge. Ils ont déduit de l'allure des spectres la formation d'alumine gamma à 350°C et celle d'alumine delta à 900°C . Ces auteurs ne se basent sur aucune attribution spécifique de bandes IR à ces espèces. Il paraît donc hasardeux de reproduire un tel traitement ici. En revanche, il est tout à fait clair que les principales bandes relatives à l'alumine alpha (450 et 490 cm^{-1}) (119,120) n'apparaissent pas sur les spectres des solides traités à 1100°C .

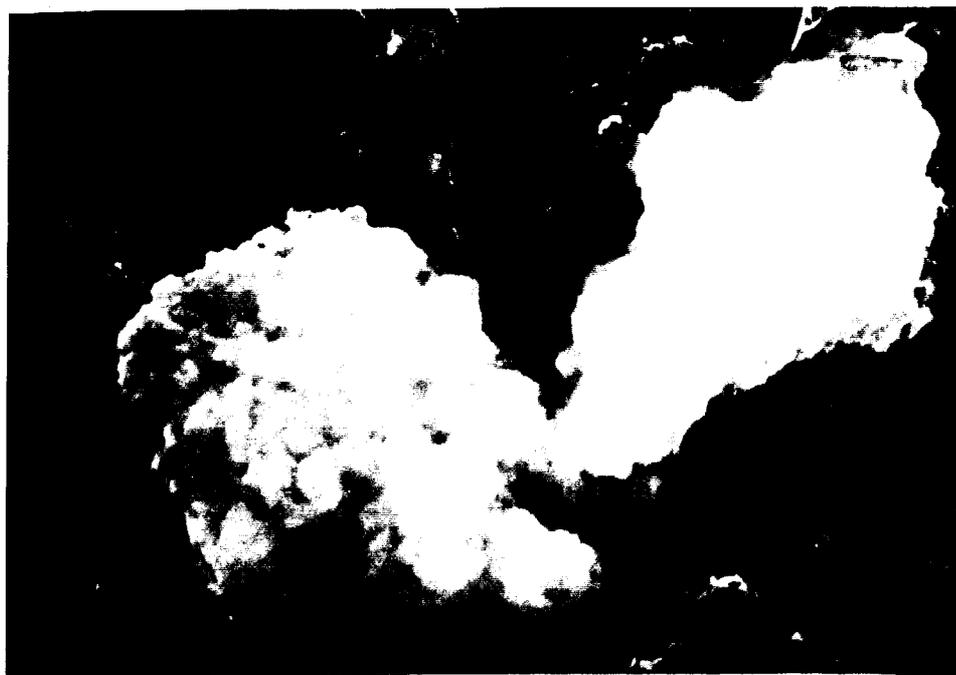
Spectroscopie Raman des gels d'alumine calcinés

L'ensemble des gels calcinés en spectroscopie Raman montrent des caractéristiques homogènes entre eux, à savoir la présence de deux bandes situées à 560 et 1100 cm^{-1} . Ces deux bandes peuvent être attribuées à l'existence de formes amorphes du type oxyhydroxyde d'Al.

Taille des particules des gels d'alumine calcinés

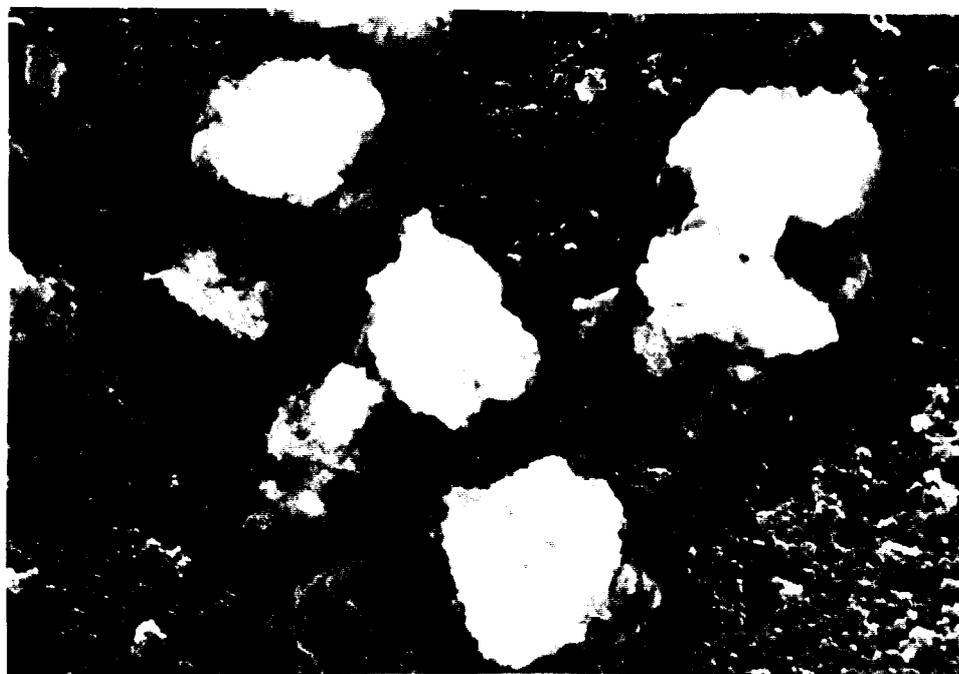
Les valeurs de taille des particules déterminées par une méthode de sédimentation/centrifugation en phase liquide (tableau II.9) sont comprises entre 2 et $10\text{ }\mu\text{m}$. Ces valeurs varient presque inversement par rapport aux valeurs de surface spécifique. C'est particulièrement évident pour les solides lyophilisés issus d'ATB (G3TL7 and G4TL7). Une exception notable est le solide G3TX' qui présente des valeurs de surface spécifique

Figures II.29. Photographies de microscopie électronique des solides synthétisés dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau : G1SL7 (29a), G1SE (29b), G3TAX (29c), G3TX' (29d)



a

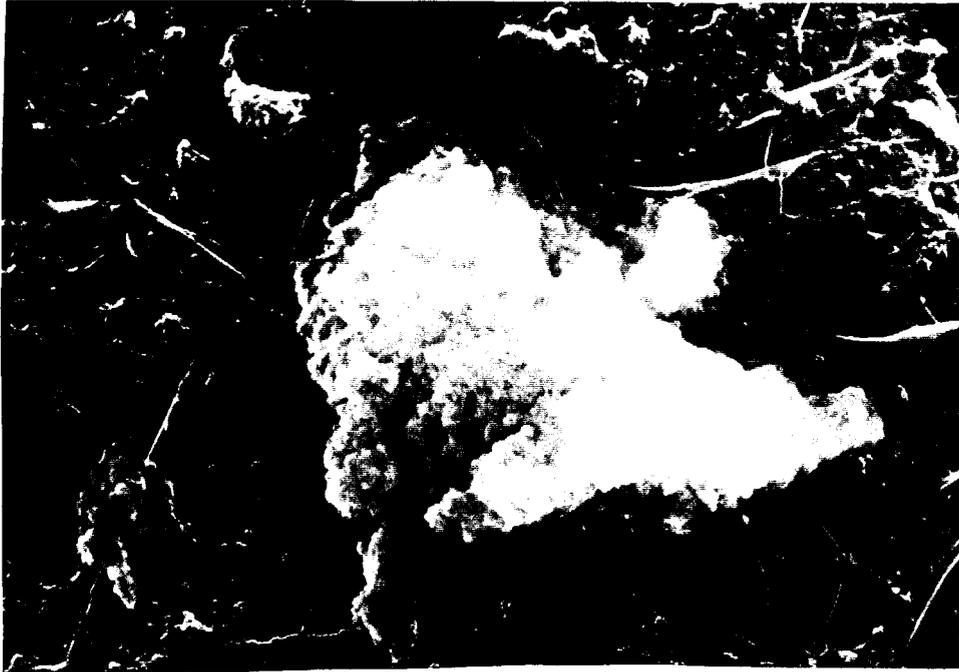
x 7500



b

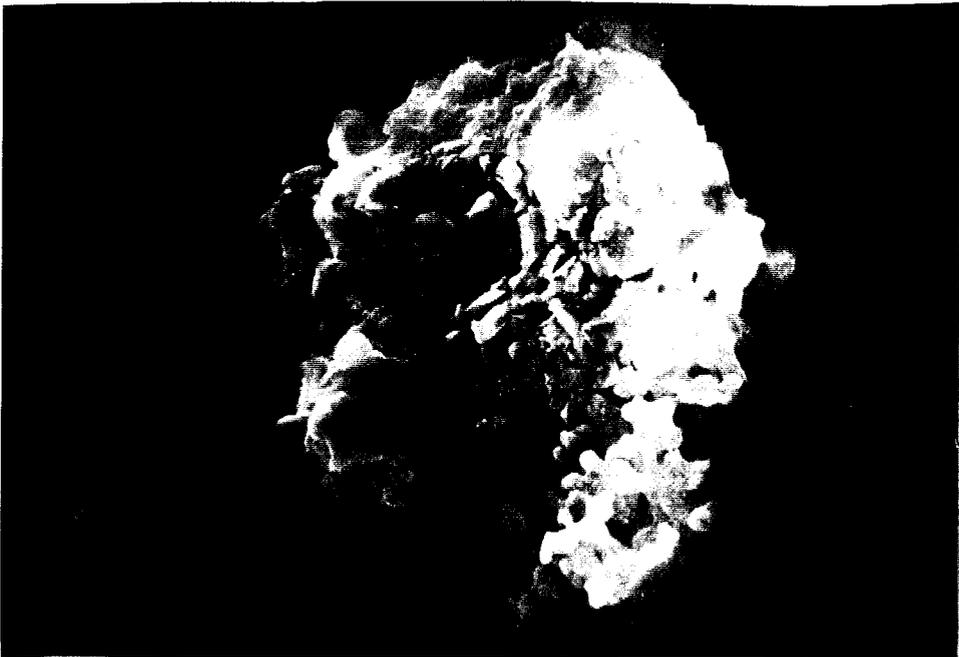
x 2000

Figures II.29. Photographies de microscopie électronique des solides synthétisés dans le système ASB-ATB/tert-butanol/eau : G1SL7 (29a), G1SE (29b), G3TAX (29c), G3TX' (29d)



c

x 5000



d

x 1500

et de taille de particule très faibles (bloquage des réactions d'hydrolyse/condensation). Le tableau II.10 montre également que la taille des particules a tendance à augmenter avec des durées de lyophilisation supérieures à une semaine.

Morphologie des particules

La morphologie des particules est plus ou moins identique pour tous les solides. La figure II.29 montre la présence d'agglomérats de 10-20 μm formés de particules dont la morphologie peut être apparentée à celle de plaquettes. La méthode de séchage n'aurait pas d'influence sur cette morphologie. Le paramètre critique dans ce cas serait sans doute lié à la nature chimique du gel initial. La cristallinité du solide G1SL7 (figure II.29a) est nettement moins développée que celle d'autres solides (figures II.29b, 29c et 29d).

Il importe de noter que la taille des agglomérats mesurée par microscopie électronique ne correspond pas toujours à celle mesurée par sédimentation/centrifugation. La microscopie électronique nous indique que les agglomérats les plus larges sont formés dans le cas du solide G3TX' (figure II.29d). Or la mesure de la taille de particules donne pour ce solide une valeur moyenne très faible (0,5 μm). Cette divergence pourrait être due au comportement particulier de ce solide dans le milieu de dispersion utilisé, à savoir l'eau. En effet, les propriétés de surface du solide G3TX' sont très probablement différentes de celles des autres solides du fait de l'ajout d'un acide lors de la synthèse. Il en résulterait une modification de la solvation des particules lors de la mise en solution.

II.2.4.6. Conclusions

La littérature (6,7,22,24,82) a abondamment décrit l'influence des conditions de préparation de gels d'alumine sur leur nature chimique, leur structure et leur texture. Il apparaît dans cette étude que la méthode de séchage affecte également ces paramètres dans une large mesure.

1) évolution thermostructurale des gels :

Un monohydroxyde "plus ou moins" amorphe est probablement formé initialement en solution. Cette forme peut suivre différentes évolutions structurales en fonction de la nature de la méthode de séchage. Le séchage dans des conditions énergétiques (E,H) transforme plutôt ce précurseur en une boehmite cristalline, tandis que l'utilisation de conditions douces de séchage (L,X) provoque la formation d'une pseudo-boehmite. Ces

formes de type boehmite peuvent évoluer vers une forme de transition de type delta ou théta à haute température. Seule la lyophilisation engendre des poudres amorphes jusqu'à 1000°C, ce qui est assez inhabituel. Le caractère amorphe des solides lyophilisés a été mis en évidence par XRD, mais aussi par IR et LRS.

La détection de bayerite sur les clichés Debye-Scherrer (analyse en température) n'a pu être confirmée par diffractométrie de poudre (accumulation pendant une nuit en isotherme).

2) la nature chimique des gels :

Les teneurs en aluminium et en carbone des gels séchés est très largement dépendante de la nature de la méthode de séchage. Un séchage "énergétique" (H et E) permettra une meilleure élimination des résidus carbonés piégés dans la porosité.

3) évolution texturale des gels :

Chacune des méthodes de séchage utilisée ici apparaît plus ou moins spécifique à un système donné. Si on envisage la formation de solides à la porosité fortement développée, l'évacuation sous vide à température ambiante (X) apparaît comme étant une méthode viable pour sécher les gels préparés au départ d'ASB. Par contre, les gels issus d'ATB se prêtent mieux au séchage en étuve (E) ou à la lyophilisation (L). L'efficacité de la lyophilisation dépend du point de solidification du mélange de solvants présents dans la porosité du gel. Le système ATB/tert-butanol/eau est tout à fait adapté à la lyophilisation à température "modérée" pendant des temps relativement courts.

Les cristallites les plus petits sont obtenus pour le solide lyophilisé. Leur taille croît selon la séquence suivante : G1SL7 < G1SAX < G1SE < G1SX < G1SH.

D'une manière générale, l'ensemble des méthodes de séchage peuvent être séparées en deux groupes différents suivant la durée et la température du traitement (33). Mais toutes les propriétés physico-chimiques des solides étudiés ne se démarquent pas clairement vis-à-vis de cette classification. Les propriétés texturales des solides sont aussi largement dépendantes des conditions de mise en oeuvre lors du séchage (ex: congélation du gel avant la lyophilisation, propriétés particulières du fluide supercritique, etc).

Les propriétés des poudres d'alumine synthétisées dépendent également de : i) la nature du précurseur (ex: variation de l'efficacité du freeze-drying en fonction de la nature du précurseur), ii) l'existence d'une étape de vieillissement (ex: variation de l'évolution thermostructurale des gels notés X et AX).

L'étude de la chimie des systèmes développés a permis de corrélérer un certain nombre des propriétés des gels avec la "réactivité" du précurseur initial. La dissolution de l'alcoxyde d'Al dans son alcool parent aurait un effet significatif sur l'équilibre des réactions d'hydrolyse et de condensation car l'alcool formé du fait de ces réactions est alors le même que le solvant de synthèse. Le choix du solvant influence donc considérablement les propriétés des gels formés. La teneur en eau dans le milieu devrait avoir un effet sur cet équilibre mais les résultats obtenus au départ des deux rapports C_{H_2O}/C_{Al} choisis ne sont pas toujours indicatifs.

Il est probable que certains gels séchés contiennent une quantité non négligeable de résidus carbonés incorporés entre les feuillets de boehmite. L'interaction entre les résidus organiques et la boehmite a été mise en évidence par le déplacement des certaines raies infrarouge et Raman par rapport aux spectres des alcools purs. Le déplacement de la raie (020) des solides G1SE, G1SL7 et G1SAX indique clairement une augmentation de l'espace interlamellaire. Mais ce déplacement est trop faible pour expliquer l'incorporation covalente de résidus carbonés volumineux telle qu'elle a été décrite par Inoue et al.(91). Il est probable que l'augmentation de l'espace interlamellaire soit uniquement dû à l'intercalation d'eau entre les feuillets. Quant aux résidus organiques, ils pourraient être chimiquement liés à la surface des feuillets, ce qui expliquerait le déplacements des bandes IR et Raman.

II.2.5. Le système alcoxyde d'aluminium/agent complexant/eau

II.2.5.1. Généralités

L'ajout de certaines molécules organiques dans le système alcoxyde d'aluminium/ H_2O permet de moduler la réactivité de l'alcoxyde d'aluminium de départ (1,3,4,17,18,121). Des composés comme des glycols, des acides organiques, des éthers, des amines, des β -dicétones ou des β -cétosters peuvent être utilisés pour modifier la chimie du procédé d'hydrolyse-condensation (3,121). La modification chimique de l'alcoxyde de départ intervient via des réactions de substitution ou d'addition dans lesquelles les groupes hydroxyles des additifs jouent le rôle de réactif nucléophile. De telles réactions délivrent de nouveaux précurseurs aux propriétés très variées (1).

Parmi ces additifs, l'acétylacétone (β -dicétone) et l'acétoacétate d'éthyle (β -cétoster) ont vraisemblablement été les plus étudiés (3,18). Ces deux composés permettent d'éviter une précipitation non contrôlée lors de l'hydrolyse d'ASB (1,3). L'utilisation de

ces agents chélatants donne lieu à la formation d'un sol constitué de fines particules. Un alcoxyde d'aluminium modifié par un agent complexant peut alors constituer un précurseur de choix pour la formation de systèmes multi-éléments. Des composés du type alcanolamines stabiliseraient également l'alcoxyde d'aluminium et autoriseraient la formation d'un gel (17).

Maeda et al.(17) ont étudié l'influence de l'ajout d'agents complexants hydrosolubles et à haut point d'ébullition (des diols et des éthers) dans la réaction d'hydrolyse de l'isopropoxyde d'aluminium (AIP). Ces agents complexants modifient la vitesse d'hydrolyse de l'alcoxyde, mais agissent aussi en tant que surfactants, en empêchant l'agglomération des particules de sol (17,121). Certains des agents complexants utilisés par Maeda et al.(17) permettent le contrôle de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores. L'effet d'un agent complexant comme le 2-méthylpentane-2,4-diol sera évalué ici. Ce diol branché est susceptible de complexer efficacement les alcoxydes d'Al.

Une tel composé est cependant nettement moins complexant que les β -dicétones ou les β -cétoesters utilisés habituellement. C'est pourquoi cette étude s'est également penchée sur l'utilisation d'un agent complexant du type de l'acétoacétate d'éthyle. L'influence respective de chacun des additifs sera évaluée.

Les travaux qui sont décrits ci-après ont été réalisés au laboratoire du Dr.Fujio Mizukami du *National Chemical Laboratory for Industry* de Tsukuba au Japon, ainsi qu'au laboratoire des Matériaux et Procédés Catalytiques du Professeur G.M.Pajonk (82,83).

II.2.5.2. Synthèse

Deux types d'agents complexants ont été étudiés ici : le 2-méthylpentane-2,4-diol (MPD) et l'acétoacétate d'éthyle (ETAC). Les solides préparés au départ de ces agents complexants seront respectivement appelés **GMPD** et **ABETAC**.

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse de **GMPD** est inspiré de celui décrit à la référence 17. Dans un bécher de 300 cm³, on chauffe à 120°C pendant 4 heures un mélange constitué de 120 g de 2-méthylpentane-2,4-diol (MPD) et de 108 g d'AIP. L'expérience montre qu'une température inférieure à 100°C est insuffisante pour provoquer l'échange. Pendant cette étape, des vapeurs de 2-propanol sont libérées du système. La température est abaissée à 100°C et 90 cm³ d'eau sont ajoutés à la solution. Une agitation vigoureuse est maintenue pendant 2 heures à cette température et puis on laisse la solution vieillir à 80°C pendant 17 heures. La suspension obtenue est séchée sous vide (évaporateur rotatif) à 150°C avant d'être calcinée sous flux d'air à 800°C.

La préparation de **ABETAC** est basée sur le mode opératoire utilisé pour la synthèse d'aérogels dans le système ASB/solvant(s) organique(s)/eau (paragraphe II.2.3.2) (82,83). ASB est mélangé avec du butanol secondaire et de l'ETAC (rapport massique ASB/2-butanol = 2; rapport massique ETAC/2-butanol = $5,99 \cdot 10^{-3}$) à température ambiante. L'eau ($C_{H_2O}/C_{Al} = 3$) est ajoutée en une fois avec le restant du 2-butanol. La suspension est soumise à agitation vigoureuse pendant une demi-heure à température ambiante. **ABETAC1** et **ABETAC2** sont respectivement les solides obtenus en l'absence de vieillissement et en laissant vieillir la solution 12 heures avant de procéder à l'évacuation supercritique (voir mode opératoire au paragraphe II.2.3.2). Les conditions de synthèse sont détaillées dans le tableau II.13. Les solides **ABETAC1** et **ABETAC2** seront comparés respectivement aux solides **AB2** et **AB1** synthétisés dans le système ASB/2-butanol.

Tableau II.13. Conditions expérimentales de la synthèse de gels d'alumine modifiés par l'ajout d'agents complexants

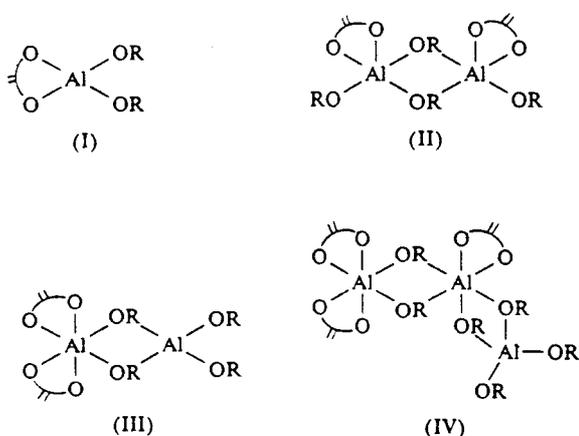
solides	nature de l'alcoxyde	C_{H_2O}/C_{ASB}	alcoxyde/ agent complexant (1)	alcoxyde/ alcool total (1)	temps de vieillissement ($T_{vieil.}$) (h)
GMPD	AIP	10	0,9	-	12(80°C)
ABETAC1	ASB	3	3,3	2	0
ABETAC2	ASB	3	3,3	2	12(25°C)
AB2	ASB	3	-	2	0
AB1	ASB	3	-	2	12(25°C)

(1) rapport massique

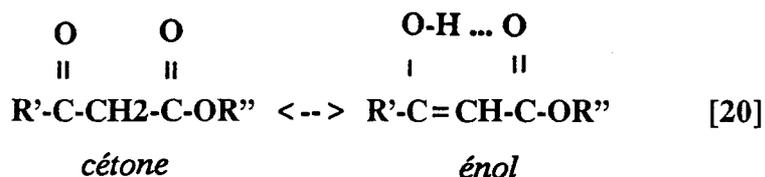
II.2.5.3. Chimie du système alcoxyde d'Al/agent complexant/eau

Solides ABETAC

Babonneau et al.(3) ont étudié la chimie d'ASB modifié par ETAC. La RMN de ^{27}Al est un outil de choix pour déterminer la nature de la structure formée entre un alcoxyde d'Al et un agent complexant. Dans le cas d'ASB modifié par ETAC, on a pu mettre en évidence l'existence d'atomes d'Al en coordination 4, 5 et 6. La figure ci-dessus reprend les différentes structures possibles.

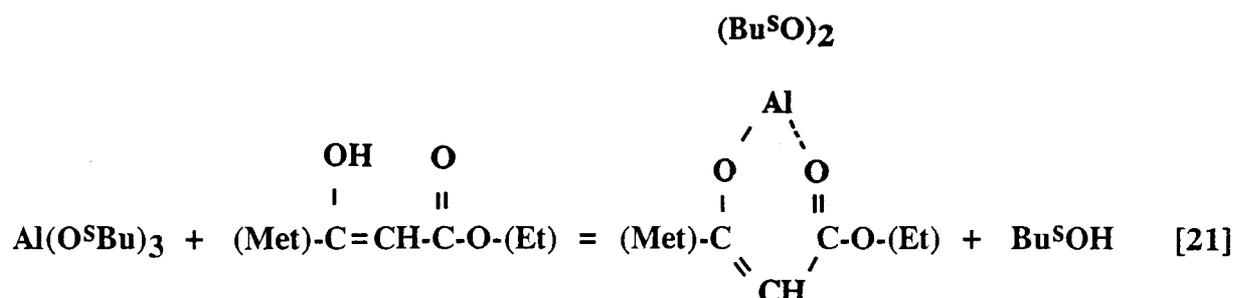


Un mélange de structures II, III et IV se formerait dans le cas des solides ABETAC. L'acétoacétate d'éthyle est un β -cétoester (ligand bidentate) qui est caractérisé par la formation d'un équilibre tautomère énol-cétone:



Dans le cas de l'acétoacétate d'éthyle, la forme cétone est très largement majoritaire (>90%). Cependant, la forme énol, qui contient une entité réactive de type hydroxyle,

réagit très rapidement avec ASB pour former une structure où la forme énoil est stabilisée par chélation de l'ion Al. Supposons la réaction de complexation intervenant au départ d'un noyau aluminium:

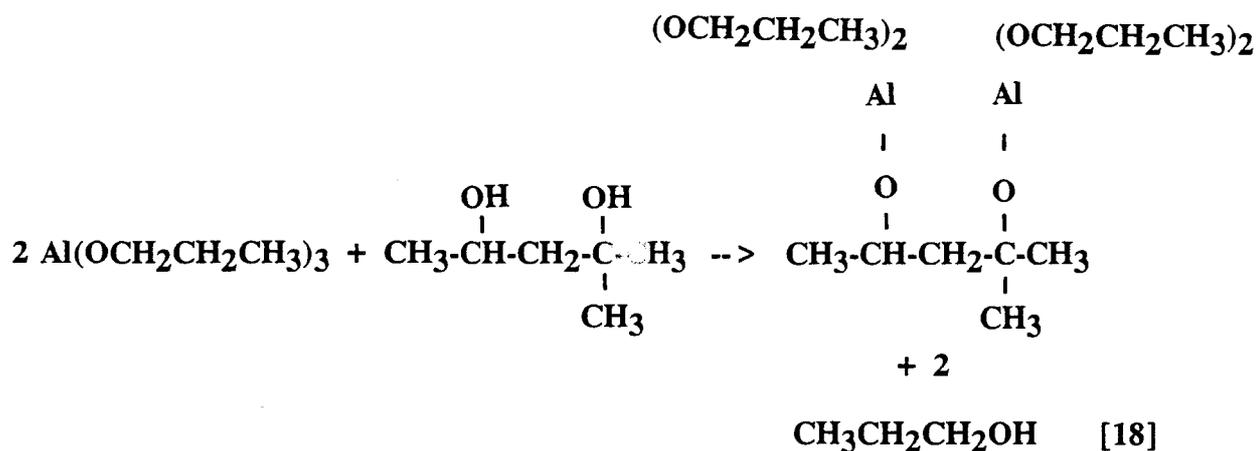


D'après les travaux de Sanchez et In (122), un tel complexe demeure sensible à l'hydrolyse. Mais seuls les groupes butoxy risquent d'être hydrolysés alors que les groupes oxo du ligand ne seront sans doute pas affectés par l'attaque nucléophile de l'eau (à cause d'effets stériques). L'ETAC réduit considérablement la condensation car il constitue un "point de terminaison" au niveau du polymère en croissance. En limitant la croissance, il est possible de former un coeur oxyde (inorganique) entouré d'une couche externe d'agent chélatant (organique), dont la taille est plus ou moins modulable (122). Il s'agit donc d'une voie élégante de formation de nouveaux copolymères hybrides (organique-inorganique) impliquant des éléments métalliques.

Solide GMPD

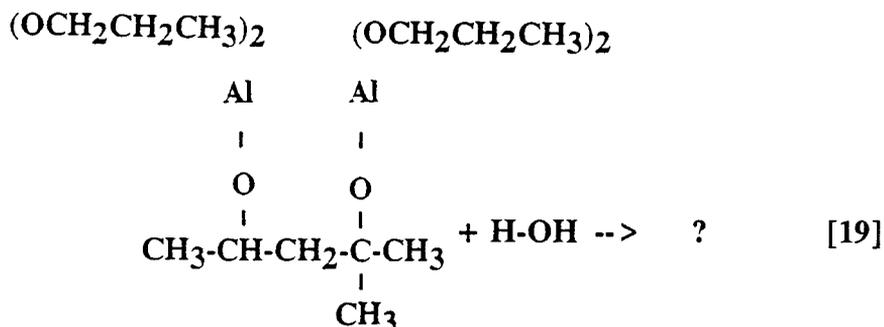
Dans le cas de la formation du solide GMPD, on peut imaginer que le diol (MPD) se comporte de façon analogue à l'acétoacétate d'éthyle. Etant donné que la coordination de l'aluminium est inconnue, le déroulement de la réaction de complexation ne peut être précisé. Une réaction d'échange probable est cependant proposée (au départ du n-propoxyde d'Al pour simplification):

1) la réaction d'échange :



Le degré d'oligomérisation de l'isopropoxyde d'Al (AIP) a été établi comme étant égal à 3 dans certaines conditions (4).

2) la réaction d'hydrolyse :



Le groupe hydroxyle de la molécule d'eau peut s'attaquer à deux groupes alkoxy différents, à savoir le groupe isopropoxy ou le groupe formé par le radical MPD. Il est à priori possible de déterminer quel type de groupement est éliminé en premier lieu par le 'Modèle de la Charge Partielle' (1). Ce sont toujours les ligands les moins électronégatifs qui sont éliminés en premier. Un calcul de la charge partielle affectant les groupements (OⁱPr) et (OMPD) montre que c'est le radical (OⁱPr) qui est le moins électronégatif. De l'isopropanol sera donc libéré dans le milieu suite aux réactions d'échange [18] et d'hydrolyse [19]. Il est souvent inutile de recourir à ce type de calcul car le groupe sortant est la plupart du temps le moins encombrant parmi les ligands présents.

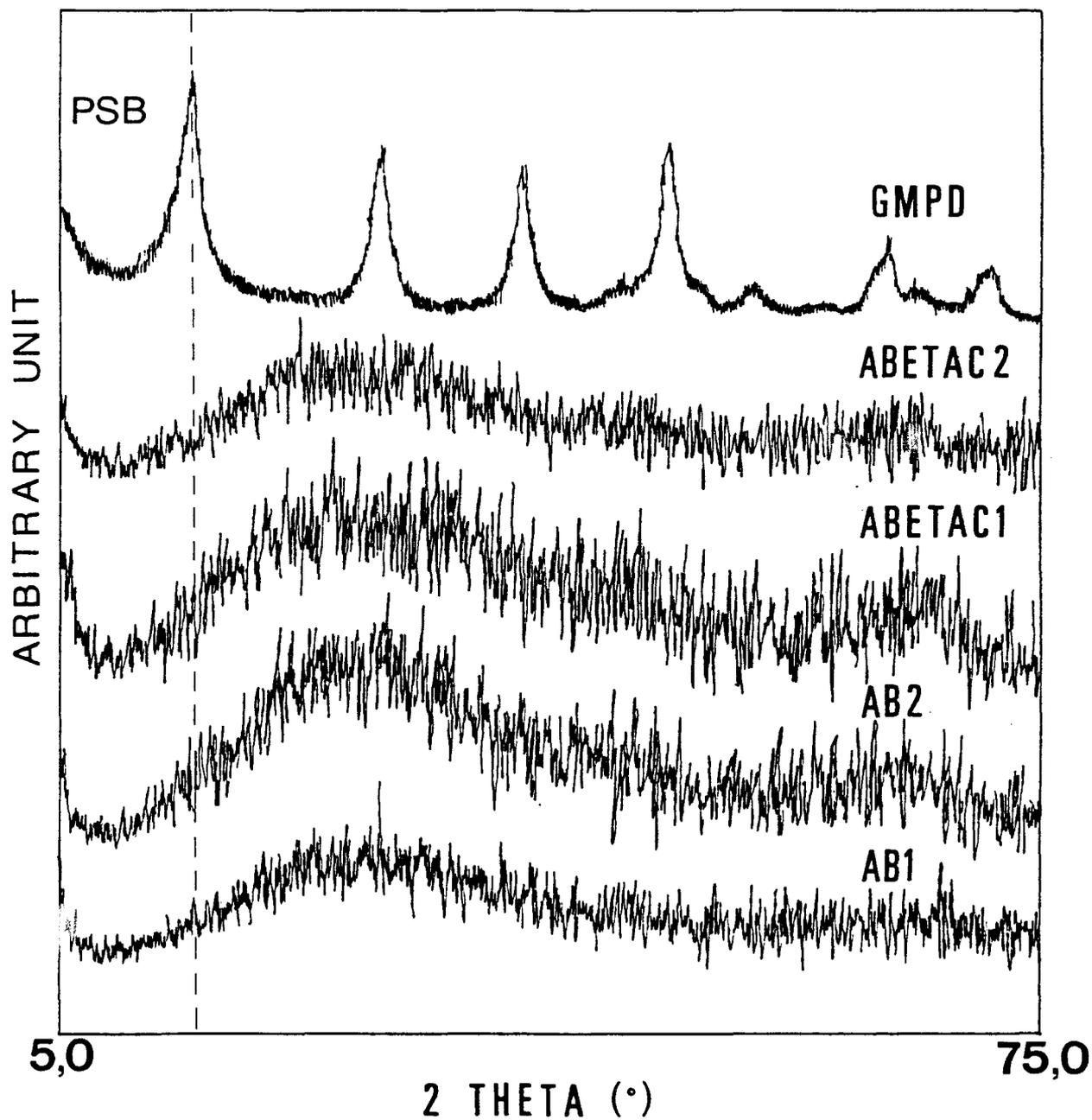
II.2.5.4. Caractérisations physico-chimiques

Solide GMPD

Solide GMPD séché

La diffraction des rayons X du solide GMPD séché sous vide à 150°C (figure II.30a) indique l'existence d'une pseudo-boehmite du type 'a'. La réflexion (020) montre un pic plutôt large ayant une valeur de d égale à 6,23 proche de celle de la boehmite (tableau II.14). La taille des cristallites déterminée par l'équation de Scherrer est du même ordre de grandeur que celle d'autres gels préparés dans cette étude (20-30 Å). La composition chimique du solide GMPD séché est reprise au tableau II.15. Le spectre IR (figure II.30b)

Figure II.30a Spectres XRD des gels séchés modifiés par l'ajout d'un agent complexant (GMPD, ABETAC1, ABETAC2) en comparaison avec les solides de référence AB1 et AB2



indique la présence d'une large teneur en résidus carbonés identifiables grâce aux bandes situées à 1060 cm^{-1} (élongation Al-O-C), 1450 cm^{-1} , et dans une moindre mesure 2940 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} . Inversement, les bandes dues à l'octaèdre AlO_6 (485 , 650 et 770 cm^{-1} pour l'élongation Al-O) sont réduites à la portion congrue. Il n'est pas impossible que la bande relative à la déformation de la liaison Al-OH (1070 cm^{-1}), indicative de la présence de boehmite cristalline, soit présente aux côtés de la bande à 1060 cm^{-1} .

Tableau II.14. Valeurs de 2θ et de d des raies 020 et 120 des gels séchés modifiés par l'ajout d'un agent complexant et détermination de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer

Solide	Raie 020			Raie 120
	d (Å)	2θ (°)	taille (Scherrer) (Å)	taille (Scherrer) (Å)
GMPD	6,23	14,20	17,8	30,7

Figure 30b. Spectre IR du solide GMPD séché

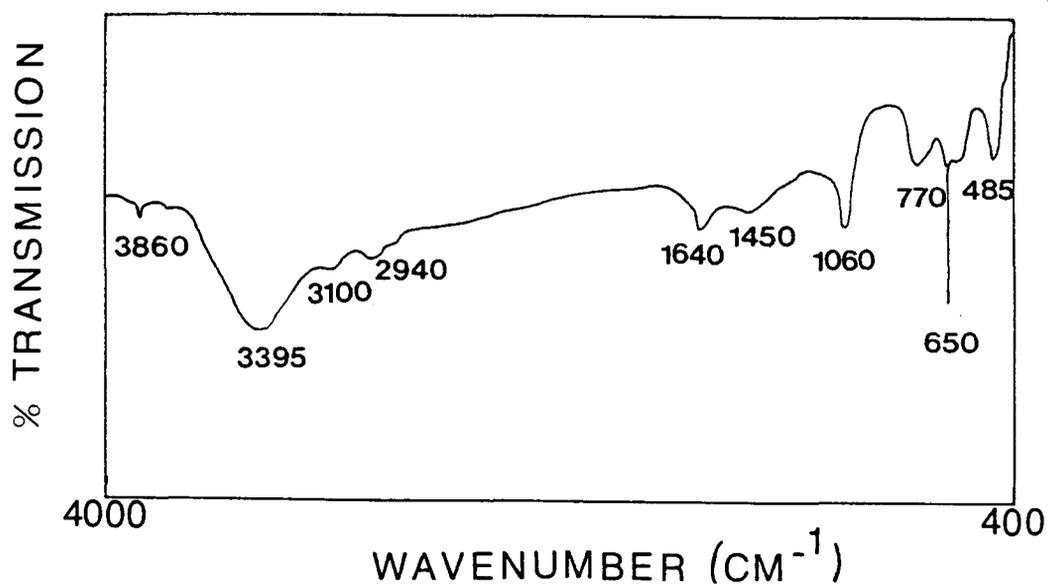


Tableau II.15. Composition chimique des gels séchés modifiés par l'ajout d'un agent complexant.

solide	composition chimique (a) (% en poids)				
	Al	H	C	O	Al(b)
GMPD					
ABETAC1	40,5	1,9	1,9	50,5	43,4
ABETAC2	39,6	3,2	4,5	46,6	46,5
AB1	39,8	2,2	2,8	44,8	44,1
AB2	40,2	2,3	3,2	52,7	45,1

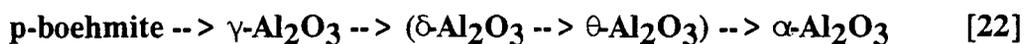
(a) Pour comparaison, $\text{AlO}(\text{OH})$ a une teneur massique (% en poids) en aluminium de 45.0 % et en hydrogène de 1.7 %, alors que $\text{Al}(\text{OH})_3$ a une teneur en aluminium de 34.6 % et en hydrogène de 3.9 %.

(b) teneur calculée en soustrayant la contribution relative aux molécules carbonées retenues dans la porosité, en considérant que tout le carbone se trouve sous la forme de $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{O}$ (voir annexes)

Solide GMPD calciné

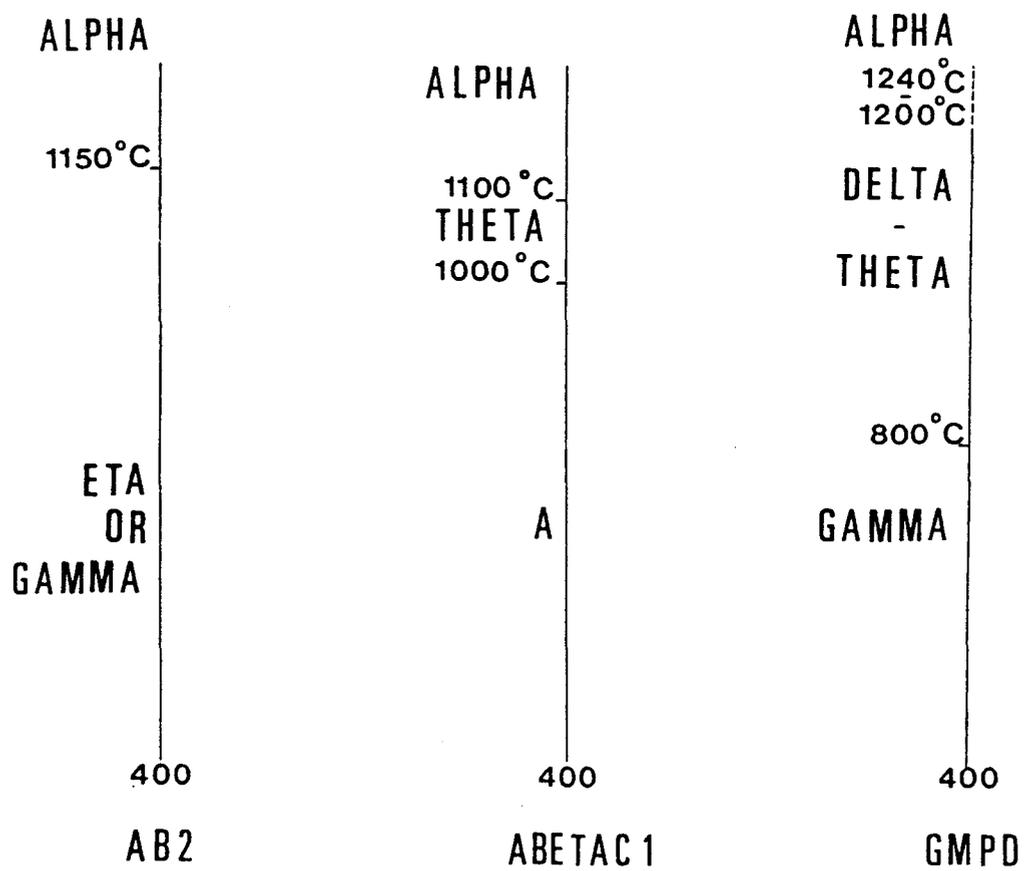
Structure du solide GMPD calciné

L'évolution thermostructurale du solide GMPD est la suivante (figure II.31):



Les formes delta et théta étant difficiles à distinguer entre elles, elles sont regroupées ici. L'ajout du sol MPI dans le milieu de synthèse ne semble pas modifier l'évolution thermostructurale de l'alumine puisque la séquence observée est plutôt typique de ce type

Figure II.31. Evolution thermostructurale des solides GMPD et ABETAC1 en comparaison avec le solide AB2



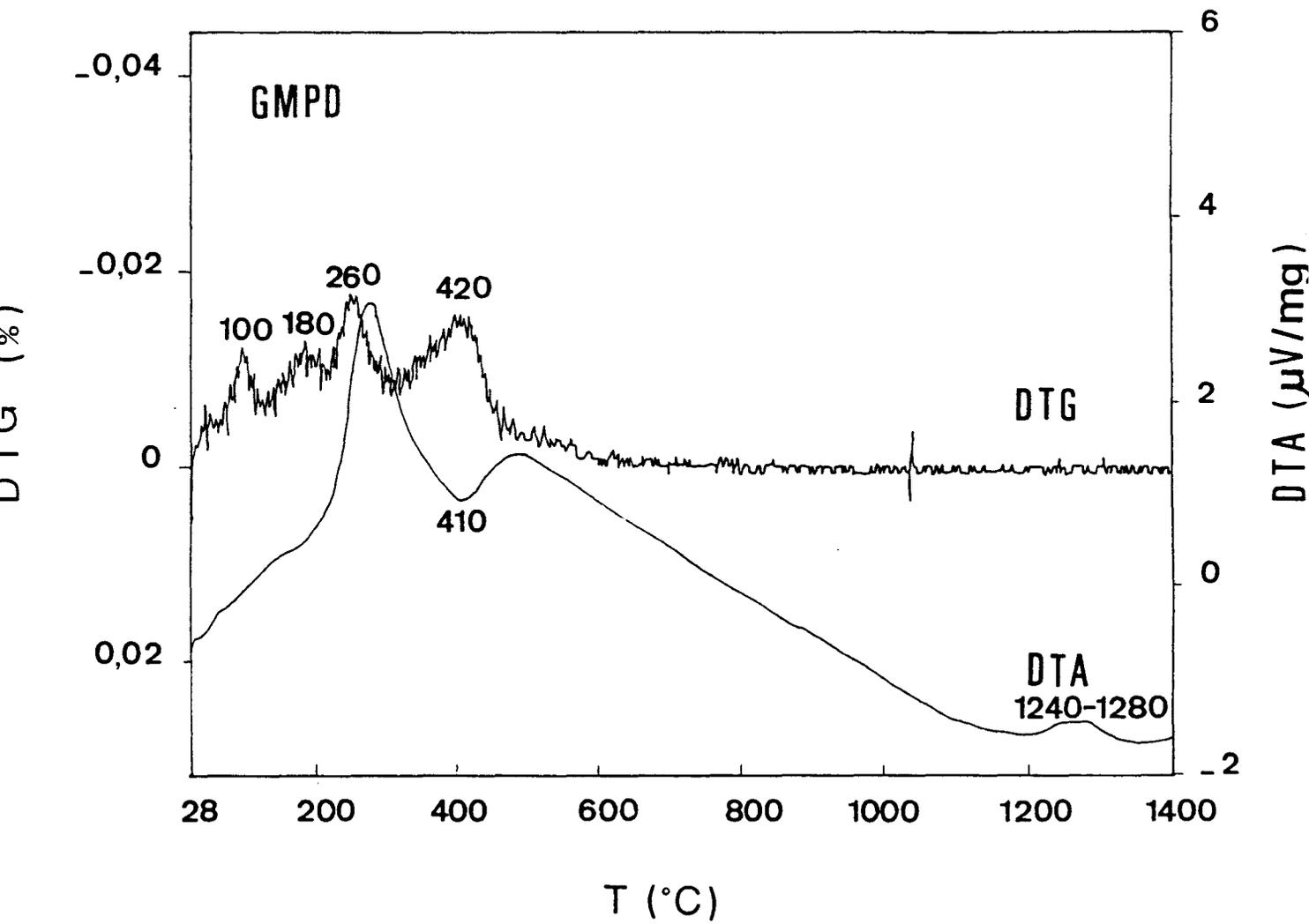
de matériau. A 1200°C, le solide GMPD présente un mélange de phases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et $(\delta-\theta)\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ce point témoigne de la bonne thermostabilité de l'alumine formée.

Maeda et al.(17) ont montré que la nature de l'agent complexant avait une influence déterminante sur les températures de transition de cette évolution thermostructurale et par voie de conséquence sur la texture des alumines. Les agents complexants de force faible (éthers ou monoalcools) donnent une alumine qui maintient une surface spécifique élevée à haute température. Par contre, les solvants à fort pouvoir complexant et de faible poids moléculaire (diols non branchés) ont tendance à donner une alumine à faible surface spécifique à température élevée. De même, la température de transition alpha de ces alumines est plus basse. Tayaa et al.(18) ont rapporté la même tendance pour d'autres agents complexants forts. L'explication avancée par Maeda et al.(17) est que ces agents complexants forts viendraient s'intercaler entre les feuillets de la pseudo-boehmite et fragiliseraient la texture de l'alumine pendant la décomposition thermique. Maeda et al.(17) ont conclu de leurs travaux que les agents à fort pouvoir complexant empêchaient la croissance des particules en formant autour d'elles une couche protectrice sur la surface, probablement suivant un mécanisme proche de celui exposé par Sanchez et In (122) (paragraphe II.2.5.3). Les particules obtenues sont alors plus petites et moins cristallines que celles obtenues en ayant recours à un agent complexant de force moindre.

Composition chimique du solide GMPD calciné

La composition chimique du solide GMPD calciné est reprise dans le tableau II.16. On constate que le solide GMPD contient encore une quantité élevée de carbone due vraisemblablement à la complexation entre MPD et les noyaux aluminium d'AIP. Une analyse de thermogravimétrie couplée à un spectromètre de masse (TG-MS) a permis une meilleure connaissance des étapes impliquées lors du traitement thermique du solide GMPD (sous Ar). L'exploitation des spectres de TG-MS (figure II.33) montre que l'évacuation des résidus en eau et en organiques s'effectue en quatre étapes successives : 1) élimination de l'eau physisorbée (environ 6% en poids) vers 100°C, 2) élimination des organiques physisorbés (environ 5% en poids) vers 180°C, 3) élimination des organiques chimisorbés (environ 7% en poids) vers 260°C, 4) élimination de l'eau chimisorbée plus une partie d'organiques chimisorbés (environ 11% en poids) vers 420°C. L'élimination des organiques chimisorbés, qui se déroule sur une large plage de température, est un phénomène très complexe. Après le quatrième pic, on décèle principalement la libération de dioxyde de carbone. Le profil de DTA (figure II.33) montre la présence de deux pics

Figure II.33. Spectres de TGA-DTA du solide GMPD



endothermiques à environ 100-150°C et 410°C. Ces pics correspondent respectivement à la désorption de l'eau physisorbée et de l'eau chimiquement liée aux feuillets dans la boehmite (17). Le pic exothermique à 280°C correspond à la décomposition des résidus organiques. La température de transition s'étale entre 1240 et 1280°C, compte-tenu que le pic exothermique de transition alpha est ici double. La température de transition alpha observée lors de l'analyse thermogravimétrique (sous Ar) est supérieure à celle déduite de l'analyse thermostrostructurale sous air. Néanmoins, la gamme de température dans laquelle se situe la transition alpha est supérieure à la température moyenne de transition alpha observée pour d'autres gels d'alumine (9).

Tableau II.16. Composition chimique, diamètre moyen des particules et surface spécifique des gels modifiés par l'ajout d'un agent complexant (b)

solide	composition chimique (a) (% en poids)			D (1)	S _{BET}
	Al	H	C	(μm)	($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)
GMPD	35,1	3,9	9,9	2,2	374
ABETAC1	41,8	1,6	0,6	0,1	369
ABETAC2	41,2	1,7	0,6	0,1	407
AB1	41,7	1,5	0,6	0,4	454
AB2	41,9	1,5	0,6	0,3	504

(a) Pour comparaison, $\text{AlO}(\text{OH})$ a une teneur massique (% en poids) en aluminium de 45.0 % et en hydrogène de 1.7 %, alors que $\text{Al}(\text{OH})_3$ a une teneur en aluminium de 34.6 % et en hydrogène de 3.9 %.

(b) après calcination sous air atmosphérique à 400°C

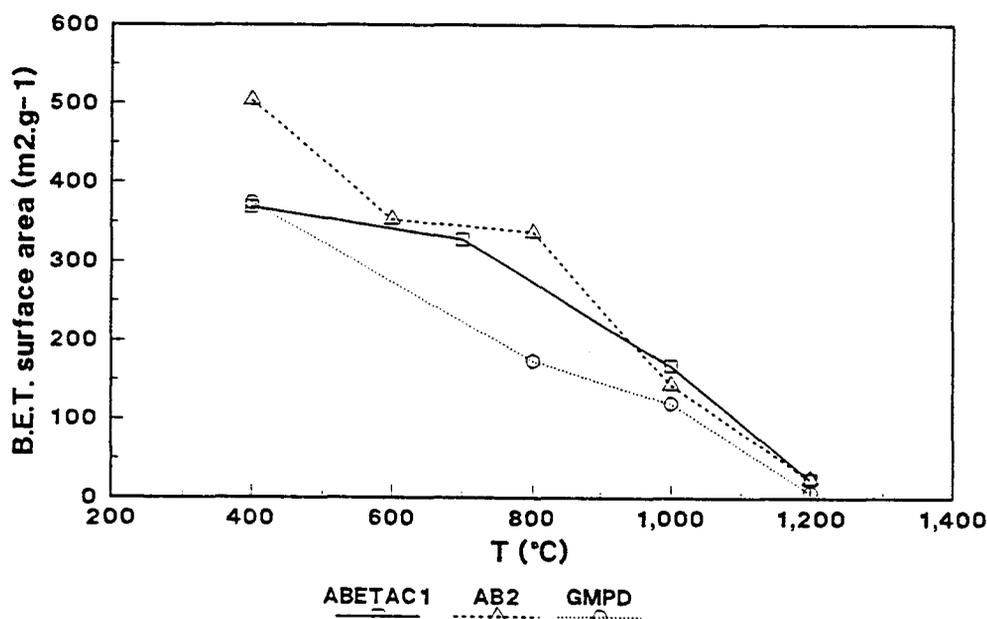
(1) diamètre moyen des particules

Texture du solide GMPD calciné

L'évolution de la surface spécifique du solide GMPD en fonction de la température n'est pas exactement le reflet de sa température de transition alpha élevée (déterminée par thermogravimétrie). La porosité affichée par ce solide après traitement sous air à 1200°C ($10\text{-}20\text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$) (figure II.32) semble indiquer qu'il est déjà sous une forme alpha, ce qui est partiellement confirmé par l'analyse thermostructurale. La divergence de comportement observée entre d'une part le résultat de thermogravimétrie et d'autre part les résultats des analyses thermostructurales et thermotexturales démontre la détérioration des propriétés du solide GMPD lors du traitement sous air atmosphérique. Cette sensibilité à la présence d'oxygène et/ou d'eau dans l'atmosphère gazeuse entourant le solide lors du traitement thermique pourrait être due à la forte teneur en carbone dans le solide GMPD.

En définitive, l'ajout d'un agent complexant comme le MPD permet d'accroître significativement la thermostabilité (et donc la température de transition alpha) de l'alumine pour autant que le traitement thermique soit opéré sous atmosphère inerte.

Figure II.32. Evolution de la surface spécifique des solides modifiés par l'ajout d'un agent complexant (GMPD, ABETAC1, ABETAC2) en comparaison avec le solide de référence AB2



Morphologie du solide GMPD calciné

L'observation du solide **GMPD** par microscopie électronique à balayage (figure II.34a) montre que ce solide est constitué d'agglomérats de quelques dizaines de microns.

Solides ABETAC1 et ABETAC2

Solides ABETAC séchés

Structure des solides ABETAC séchés

Les spectres XRD des solides ABETAC1 et ABETAC2 séchés sont totalement amorphes, contrairement au solide GMPD (figure II.30a). Aucune différence structurale n'est donc visible à l'état séché par rapport aux solides synthétisés sans ETAC (solides AB1 et AB2). Tayaa et al.(18) ont montré que les gels d'alumine formés au départ d'ETAC sont amorphes, mais qu'ils présentent une organisation structurale proche de la gibbsite.

Composition des solides ABETAC séchés

La composition chimique des gels séchés est explicitée au tableau II.15. L'ajout de l'agent complexant ETAC induit un taux de carbone variable en fonction de l'intervention ou non d'une étape de vieillissement. Dans le cas de l'échantillon vieilli (ABETAC2), le taux de carbone est supérieur à celui du solide synthétisé sans ETAC (AB1). Par contre, dans le cas de l'échantillon non vieilli (ABETAC1), le taux de carbone est inférieur à celui du solide synthétisé sans ETAC (AB2).

Solides ABETAC calcinés

Structure des solides ABETAC calcinés

L'évolution thermostructurale du solide ABETAC1 est comparée à celle du solide AB2 à la figure II.31. L'aérogel modifié demeure à l'état amorphe jusqu'à 1000°C, avant d'être transformé en alumine theta. La transition alpha apparaît à une température plutôt basse, à savoir entre 1100°C et 1150°C. Cette gamme de transition alpha est inférieure à

Figures II.34. Photographie de microscopie électronique des solides GMPD (34a) et ABETAC2 (34b)



a

x 200



b

x 2000

celle de l'aérogel de référence (1150°C-1200°C pour AB2). Ceci signifie que l'ajout d'une faible quantité d'agent complexant peut modifier significativement la thermostabilité du solide résultant. Mizushima et Hori (123) ont préparé des aérogels à base d'ETAC en maintenant le sol initial au repos pendant une semaine. Ces auteurs (123) ont observé que la transition alpha intervenait aux environs de 1200°C.

Texture des solides ABETAC calcinés

La surface spécifique des solides modifiés par ETAC est inférieure à celle des solides de référence non modifiés (AB1 et AB2) (tableau II.16, figure II.32). Ceci rejoint les conclusions de Maeda et al.(17) en ce qui concerne l'influence de la force de l'agent complexant sur les valeurs de surface spécifique. Le caractère fortement complexant d'ETAC est tel que cet agent peut être ajouté à de très faibles teneurs dans le milieu. Par ailleurs, il est possible de corrélérer la chute de surface spécifique avec une réactivité moindre du précurseur modifié (ASB chélaté par ETAC, voir paragraphe II.2.5.3).

Contrairement à tous les exemples discutés ci-avant, le vieillissement semble être bénéfique à la texture des aérogels préparés en utilisant de l'acétoacétate d'éthyle comme agent complexant. Il est probable qu'ETAC, en agissant comme site de terminaison au niveau des polymères en croissance, réduise l'occurrence des phénomènes de dissolution-reprécipitation (mûrissement d'Ostwald) qui se déroulent habituellement lors du vieillissement. Or ces phénomènes sont connus pour produire une coalescence des pores et une chute de surface spécifique. Le vieillissement agirait même positivement sur la texture dans ce cas car l'hydrolyse des sites non chélatés de l'alcoxyde pourrait progresser davantage pendant cette période de repos.

Taille des particules des solides ABETAC calcinés

Les tailles de particule des solides chélatés par ETAC (tableau II.16) sont nettement plus petites que celles de leurs équivalents non modifiés. Ceci démontre bien qu'ETAC freine la croissance des polymères en bloquant tous les sites potentiels d'attaque nucléophile. Le caractère amorphe des gels synthétisés à l'aide d'un agent complexant fort comme ETAC peut être relié à la formation de petites particules de faible cristallinité.

Morphologie des solides ABETAC calcinés

La microscopie électronique (SEM) montre que ABETAC (figure II.34b) est constitué d'agglomérats dont la taille est plus faible que celle des solides AB1 et AB2. Le caractère amorphe de ces solides transparaît au niveau de la relative transparence des agglomérats observés. Les aérogels à base d'ETAC se présentent sous la forme de monolithes extrêmement fragiles. L'addition d'ETAC dans le milieu de synthèse modifie donc l'aspect macroscopique des gels.

II.2.5.5. Conclusions

L'ajout d'agents complexants dans le système alcoxyde d'Al/H₂O permet de modifier les propriétés des gels obtenus. Ces agents complexants autorisent le contrôle d'un certain nombre de propriétés des gels d'alumine, et ce en fonction de leur pouvoir de complexation. L'emploi d'un agent complexant de force moyenne comme le **MPD** permet l'obtention d'une alumine à la température de transition alpha plutôt élevée (1240°C). La thermostabilité de cette alumine dépend fortement des conditions (atmosphère gazeuse) dans lesquelles se déroulent le traitement thermique, sans doute en raison de la sensibilité de ce solide à l'oxydation et/ou à l'hydrolyse. Si le solide GMPD est traité sous air, il présente une surface spécifique plutôt moyenne sur une large gamme de température.

Dans le cas de l'ajout d'ETAC, même une faible teneur de cet agent complexant suffit à réduire significativement la porosité et la température de transition alpha. Il apparaît que le maintien du caractère amorphe jusqu'à haute température n'est pas favorable à la thermostabilité. Un parallèle existe avec le solide G1SL7.

II.3. La méthode mixte sol-émulsion-gel

II.3.1. Généralités

A de rares exceptions près (32), les procédés de synthèse d'Al₂O₃ par voie sol-gel ne conviennent pas tout à fait à la formation de poudres sphériques monodisperses. Une méthode plus appropriée pour concilier ce type d'exigence est la précipitation en microémulsion (paragraphe I.1.3). Une microémulsion est une dispersion de gouttelettes liquides (micelles) microscopiques (environ 100 Å) au sein d'un autre liquide (124-127). La taille des gouttelettes contenues dans une émulsion est 100 fois plus grande (environ 10.000 Å) que dans une microémulsion. La stabilisation de ces goutte-

ettes implique l'addition d'agents "tensioactifs" : molécules amphiphiles, surfactants ou détergents (128). On distingue les (micro)émulsions eau dans huile (**E/H**) et les (micro)émulsions huile dans eau (**H/E**). Le type de (micro)émulsion dépend essentiellement du tensioactif utilisé et beaucoup moins, des proportions relatives d'huile et d'eau (125,129). Les systèmes à base de microémulsion sont thermodynamiquement stables (contrairement aux simples émulsions dont les gouttelettes sont plus grosses), optiquement transparents et isotropiques (125,128). Des travaux récents (125) ont montré que les microémulsions ne se présentaient pas toujours sous la forme d'une dispersion de gouttelettes. Des structures en éponge ou en lamelles sont aussi fréquemment observées (130).

Le passage d'un système biphasique démixé à une (micro)émulsion nécessite de pouvoir disposer d'une importante source d'énergie, et ce malgré l'ajout d'un tensioactif puisque celui-ci ne permet d'abaisser la tension interfaciale que d'un facteur 10 (125,127). Le recours à une agitation mécanique vigoureuse (129,131) donne de bons résultats mais la plupart du temps, on emploie les ultrasons à cette fin (107,111,132). Plusieurs auteurs (129,131,133) ont montré que les ultrasons permettaient de réduire davantage la taille des gouttelettes (par rapport à l'agitation mécanique) et que les microémulsions ainsi obtenues étaient beaucoup plus stables.

La stabilité et la structure très divisée des (micro)émulsions rendent ces systèmes très attractifs pour un grand nombre d'applications, outre la synthèse de poudres fines. Les (micro)émulsions peuvent servir à la formation de détergents, de cires liquides, de lubrifiants, de peintures ou de sang artificiel. Et, on s'en sert aussi pour la décontamination, la conception de cellules électrochimiques, la conversion de l'énergie solaire ou la récupération du pétrole au fond des puits (125,134-136).

Un des avantages des (micro)émulsions par rapport aux systèmes continus réside dans la rapidité avec laquelle les échanges se font de part et d'autre de la surface des gouttelettes (127). Ces gouttelettes rentrent perpétuellement en collision et se redissocient aussi vite. Du fait de leur grande surface interfaciale interne (de l'ordre de $100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) (134), les microémulsions peuvent servir à améliorer le rendement de nombreuses réactions de synthèse chimique ou organique de tous types (thermo-, photo- ou électrochimique) (134,137,138-140). Les vitesses de réaction observées sont bien plus élevées que dans des milieux homogènes (139,141-143), ce qui fait des microémulsions de très bons *catalyseurs spécifiques*. Friberg et al.(141) ont observé que la formation d'un gel dans une microémulsion n'exigeait pas d'excès d'eau contrairement à ce qui est souvent nécessaire en solution. Inouye et al.(142) ont mis en évidence que la

vitesse d'oxydation d'ions Fe^{2+} est de 10^2 à 10^3 fois supérieure à la normale (solution homogène) quand ces ions sont solubilisés dans des micelles.

C'est pourquoi nombre de travaux font état de l'utilisation de (micro)émulsions pour former des particules solides en effectuant une réaction chimique de transformation à l'intérieur de la phase dispersée (128). Cette réaction peut être une précipitation, une oxydation, une réduction, une polymérisation, voire un procédé sol-gel. Chacune de ces réactions peut être amorcée par la lumière naturelle puisque le milieu est transparent. Les gouttelettes finement dispersées dans le milieu continu peuvent être assimilées à un ensemble de "microréacteurs".

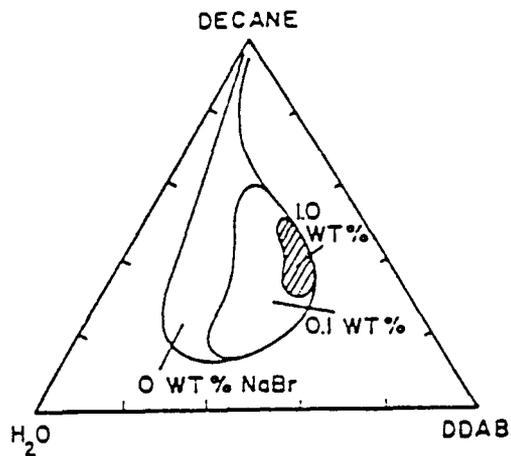
Les réactions en phase aqueuse doivent être opérées dans des micelles "inverses", c'est-à-dire dans des gouttelettes formées par des (micro)émulsions E/H. Le choix du tensio-actif est capital pour dicter la nature de la (micro)émulsion. Ces micelles inverses se forment dès le moment où la partie polaire des molécules amphiphiles est tournée vers l'intérieur (128). En règle générale, c'est toujours la partie la moins encombrante d'un point de vue stérique qui pointe vers l'intérieur. L'encombrement respectif des parties polaire et apolaire d'un tensioactif est exprimé au travers de la valeur de la 'balance hydrophile-lipophile' (HLB). Les valeurs de HLB de composés tensioactifs peuvent être obtenues au départ de la formule empirique suivante (129):

$$\text{HLB} = \sum_i M_i - 0,475 n + 7 \quad [22]$$

où M_i correspond au nombre de groupes hydrophiles pour le $i^{\text{ème}}$ groupe, n le nombre de groupes CH_2 dans le composé et $-0,475$ est la valeur du groupe CH_2 . Les agents tensio-actifs qui favorisent les émulsions E/H ont une valeur d'HLB inférieure à 10 (et préférentiellement autour de 7) (129). Par contre, les valeurs d'HLB supérieures à 10 favorisent les émulsions H/E.

Le domaine d'existence des structures micellaires inverses d'un système surfactant/eau/huile peut être représenté à l'aide d'un diagramme de phase ternaire. Un exemple d'un tel diagramme est reporté à la figure II.35. La formation d'une microémulsion stable n'intervient que dans une région bien déterminée du diagramme (128). La taille et la localisation de cette région dépendent des paramètres suivants : 1) la nature des molécules de surfactant, 2) le type de phase organique, 3) la nature de la phase aqueuse solubilisée, 4) la température (128). Pour chacun des systèmes, il est possible de définir une température d'inversion de phase au-delà de laquelle il y a changement de la nature de l'émulsion.

Figure II.35. Domaine d'existence d'une (micro)émulsion E/H dans un système surfactant/eau/huile (référence 32)

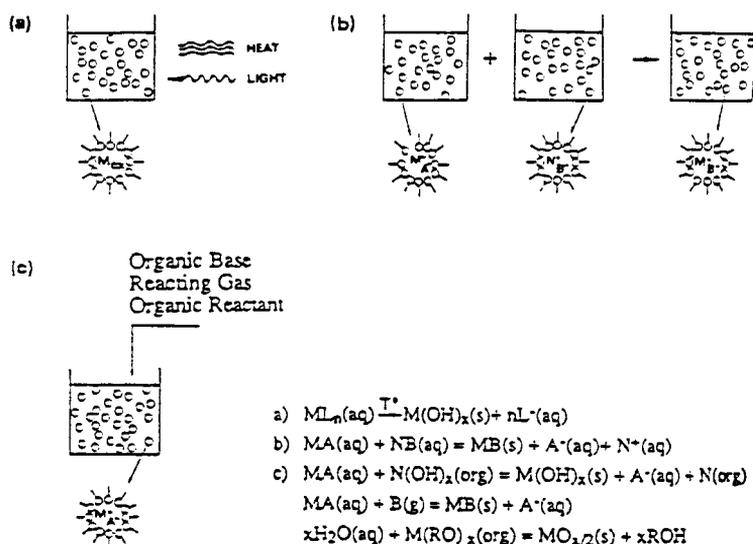


Pour synthétiser des poudres fines au départ d'un sel inorganique, il faut utiliser une (micro)émulsion E/H. La procédure la plus courante consiste à disperser un sol aqueux contenant le cation métallique dans un solvant organique et à le stabiliser par un tensio-actif adéquat. Les sels inorganiques les plus utilisés sont les sulfates (142), les nitrates (129,132,133,144,145), les (oxy)chlorures (107,132,133,145,146) et les (oxy)acétates (107,133). Le sol peut être transformé en particules solides par trois méthodes différentes (figure II.36) (128) :

- 1) apport de chaleur ou de lumière (129,147) : la chaleur peut être apportée par simple étuvage (147) ou par la méthode du kérosène chaud (hot-drying) (129,148) (voir paragraphe I.1.2);
- 2) mélange de deux émulsions contenant les réactifs respectifs (149-151);
- 3) ajout d'un second réactif : base organique (ex: amine), réactif gazeux (ex: NH_3 , CO_2), réactif organique (ex: NaBH_4) (49,107,132,144,145,152,153). Rinn et Schmidt (154) préconisent l'utilisation de bases organiques plus fortes que les amines (ex: hydroxydes d'alkylammonium quaternaires) pour transformer le sel pré-curseur en l'hydroxyde correspondant.

Quand le précurseur de départ est un organométallique (ex: alcoxyde métallique), on peut également recourir à une microémulsion E/H (85,141) dans laquelle l'alcoxyde

Figure II.36. Techniques de formation de particules solides à l'intérieur de micelles inverses
 inverses
 (référence 128)



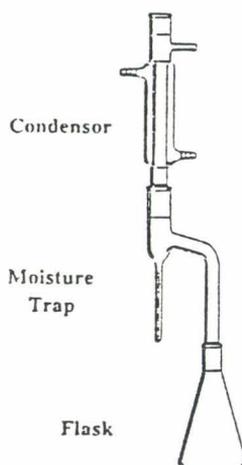
est présent dans la partie huile et l'eau nécessaire à l'hydrolyse est contenue dans les micelles inverses.

L'eau en excès par rapport à la réaction d'hydrolyse du sel inorganique de départ peut être éliminée par la méthode du kérosène chaud (voir paragraphe I.1.2) (155) ou par distillation hétérogène dans un appareil de Dean-Stark. Un schéma de l'appareil de Dean-Stark est repris à la figure II.37. Un tel appareillage permet de chauffer le mélange solvant organique/eau jusqu'à son point d'ébullition et de piéger l'eau évaporée (107). Quand toute l'eau est éliminée, la température croît jusqu'au point d'ébullition du solvant organique.

Un certain nombre de matériaux inorganiques ont été préparés dans des systèmes micellaires inverses, qu'il s'agisse de métaux (150,152,156), de zéolithes (147), de carbonates (153,164), d'oxydes (107,133,145,151,156), d'hydroxydes (49,142,147), de borures (146), de sulfures (157) ou de sélénures métalliques (128,158). Les microémulsions H/E, mais aussi E/H sont utilisées également pour la synthèse de polymères (ex: micro-latex) (125,159).

La préparation de fines poudres sphériques d' Al_2O_3 a été rapportée par trois équipes (49,147,160). Matson et al.(49) ont obtenu des poudres submicroniques

Figure II.37. Schéma d'un appareillage de distillation azéotropique du type Dean-Stark (référence 107)



sphériques légèrement agglomérées en utilisant du nitrate d'Al comme sel précurseur et du propane supercritique comme milieu de suspension des micelles inverses. Quant à Dutta et Robbins (147), ils ont choisi de l'aluminate de sodium comme sel initial pour synthétiser une poudre submicronique agglomérée qui a été identifiée comme étant du type gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$).

Même si ces travaux ont donné lieu à des résultats satisfaisants, il n'en est pas moins vrai qu'ils sont peu détaillés au niveau de la caractérisation des poudres obtenues et de l'influence des paramètres réactionnels. C'est pourquoi une étude exhaustive traitant de l'influence des principaux paramètres de synthèse en émulsion (nature des constituants, rapports de concentration, techniques d'homogénéisation, d'élimination de l'eau résiduelle, de lavage et débit du réactif gazeux) a paru intéressante. L'accent sera mis ici sur l'obtention de particules sphériques submicroniques (111).

II.3.2. Synthèse d'alumine par microémulsion

Tous les produits chimiques utilisés - $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, 2-butanol, xylène, heptane, hexane, décane, dodécane, Tween 80, Span 20, 40, 80 and 85 - sont de qualité extra-pure et proviennent de chez Fluka Chemie, excepté le nitrate d'Al qui provient de chez E.Merck - Darmstadt.

La méthode de préparation (conditions standards), décrite à la figure II.38, est inspirée de la référence 144. Du nitrate d'Al ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) est tout d'abord dissous dans 2 ml d'eau distillée (E) chauffée à 90°C pendant quelques minutes. Entre-temps, un surfactant non-ionique (S) (161) et 200 ml d'un solvant organique (H) sont mis en contact et agités ultrasoniquement (emploi d'un bain à ultrasons dans les conditions expérimentales de base). L'addition goutte à goutte du sol d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ dans la phase organique produit de très fines gouttelettes aqueuses. 8 minutes plus tard, un flux de NH_3 gazeux est mis à buller au travers de la suspension pendant 15 minutes. Les ultrasons sont maintenus pendant toute la durée du procédé. Un schéma décrivant le

Figure II.38. Conditions expérimentales de la synthèse des solides par sol-émulsion-gel

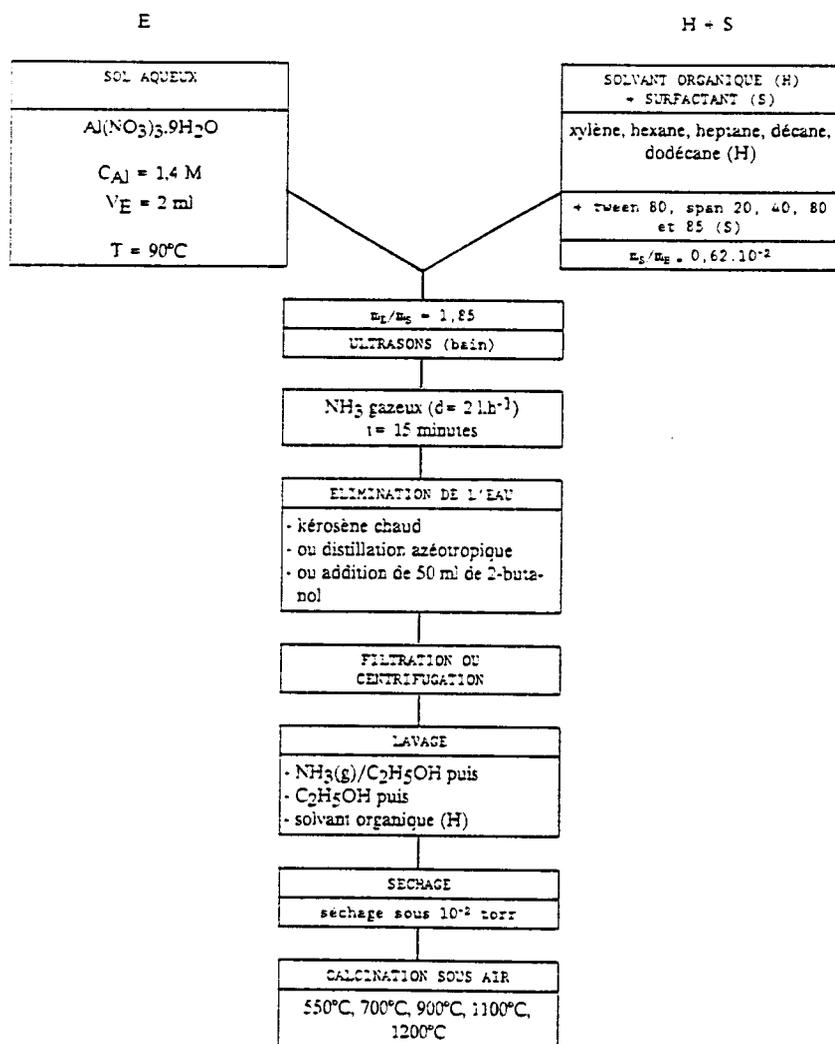


Tableau II.17. Conditions expérimentales des synthèses par voie sol-émulsion-gel

Tensio-actif		SPAN 85 (HLB = 1,8)	SPAN 80 (HLB = 4,3)	SPAN 40 (HLB = 6,7)	SPAN 20 (HLB = 8,6)
C_{AI} (mol.l ⁻¹)	0,6		EMUL5		
	<u>1,4</u>	EMUL 1	EMUL 2	EMUL 3	EMUL 4
	2,2		EMUL 6		
m_S/m_H (x 10 ⁻²)	0,31		EMUL 7		
	<u>0,62</u>	EMUL1	EMUL 2	EMUL 3	EMUL 4
	0,91		EMUL 8		
m_E/m_S	0,92		EMUL 9		
	<u>1,85</u>	EMUL 1	EMUL 2	EMUL 3	EMUL 4
	2,78		EMUL 10		
mélange	sonde		EMUL 11 (100 W) EMUL 12 (200W)		
	<u>bain</u> agitat.	EMUL 1	EMUL 2 EMUL 13	EMUL 3	EMUL 4
- H ₂ O	butanol		EMUL 14		
	<u>HD</u>	EMUL 1	EMUL2(T = 160°C) EMUL16(200°C) EMUL17(240°C)	EMUL 3	EMUL 4
	DS		EMUL 15		
lavage	<u>oui</u>		EMUL 2		
	non		EMUL 18		
d_{NH3}	1 l.h ⁻¹		EMUL 19		
	<u>2 l.h⁻¹</u>		EMUL 2		
	5 l.h ⁻¹		EMUL 20		

Les données soulignées font référence aux conditions de base

d_{NH3} : débit de NH₃

principe du procédé est repris à la figure II.39.

Les rapports massiques m_S/m_H et m_E/m_S , la concentration en soluté dans les micelles inverses (C_{Al}), les techniques d'homogénéisation de la (micro)émulsion, d'élimination de l'eau et de lavage, ainsi que le débit de réactif gazeux (NH_3) sont autant de paramètres qui ont été modifiés afin d'évaluer leur influence sur les propriétés de la poudre finale. L'optimisation des conditions expérimentales a été effectuée au départ des photographies de microscopie optique, en vérifiant que les (micro)émulsions formées avant l'ajout de NH_3 sont bien stables et produisent de fines gouttelettes de sol. L'efficacité de chaque préparation a été évaluée au travers des photographies de microscopie électronique, en se basant sur les critères suivants : morphologie des grains, taille des grains, niveau d'agglomération et régularité de ces paramètres dans l'ensemble de la préparation. Etant donné que peu de différences significatives ont été détectées parmi l'ensemble des solvants organiques utilisés, les résultats présentés se rapporteront tous au même solvant, à savoir le xylène (133). Les différentes conditions expérimentales sont reprises dans le tableau II.17.

La réaction stoechiométrique est représentée par l'équation suivante :

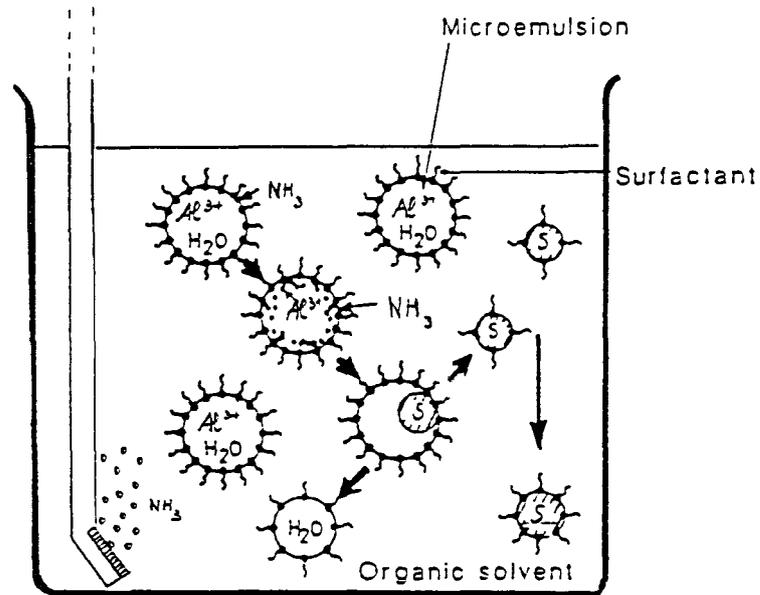


Or, dans nos conditions, le rapport molaire $H_2O/Al(NO_3)_3$ de base est égal à 40 (tableau II.17, figure II.38). Cela signifie qu'une large quantité d'eau se trouvera en excès au terme de la réaction.

Pour éliminer cette eau de la suspension de gouttelettes gélifiées, l'efficacité de plusieurs méthodes a été testée :

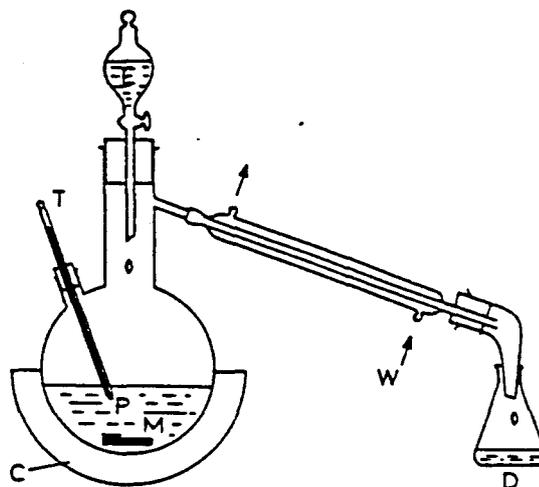
- a) *l'addition de 50 ml de 2-butanol, suivie d'une filtration/centrifugation* : Akinc et Celikkaya (131) font référence à la possibilité de casser l'émulsion en y ajoutant une quantité suffisante d'alcool ou de cétone. Gobe et al.(162) ont utilisé de l'acétone pour coaguler les micelles entre elles et récupérer les particules solides;
- b) *une distillation dans un appareil de Dean-Stark* (107,132,144,154) (paragraphe II.3.1) : Un schéma de l'appareillage est repris à la figure II.37;
- c) *un séchage par la méthode du kérosène chaud* (129,148,155) : Le principe de la méthode a été décrit au paragraphe I.2.3 et un schéma de l'appareillage est repris à la figure II.40. Le liquide organique de séchage utilisé est le kérosène car sa température de fusion s'étale sur une large plage de température (175°C-325°C).

Figure II.39. Principe de la technique de précipitation en microémulsion



S: solid $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ particle

Figure II.40. Schéma de l'appareillage de la technique du hot-drying (référence 202)



Les particules solides sont ensuite récupérées par filtration et/ou centrifugation. L'effet d'un lavage intensif a été évalué sur les propriétés des poudres obtenues. Pour éviter les inconvénients liés au lavage à l'eau (ex: la formation d'agglomérats très résistants (163)), le lavage s'est effectué à l'aide d'une solution alcoolique de NH_3 préparée par bullage de NH_3 dans de l'éthanol. Le lavage est effectué en utilisant une succession de solvants à la polarité décroissante (33) : 1) une solution alcoolique d'ammoniac (30), 2) le solvant organique utilisé pour la synthèse. Viennent enfin un séchage sous 10^{-2} torr à température ambiante et une calcination dans un four à moufle à des températures croissantes.

II.3.3. Caractérisations physico-chimiques

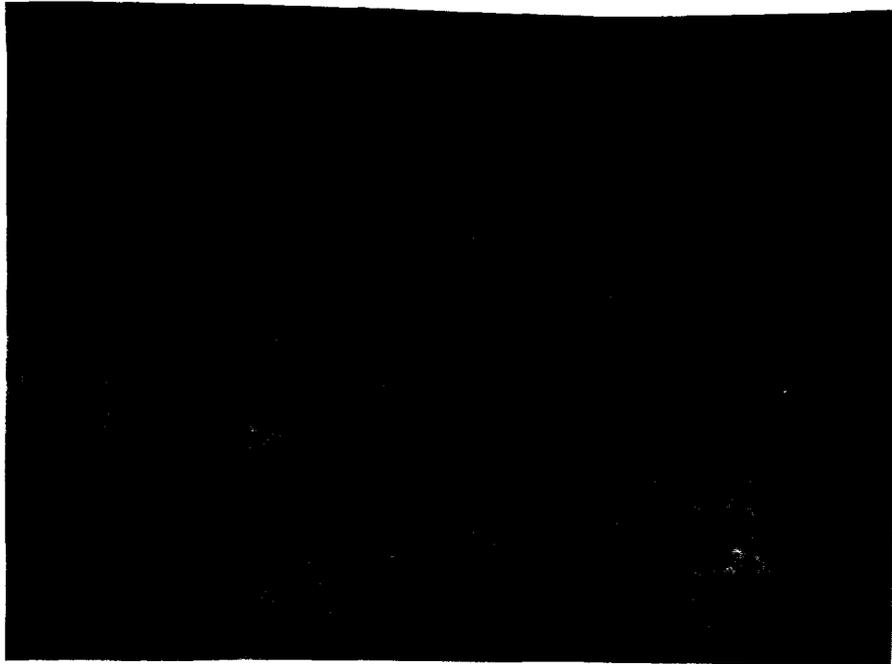
Nature du surfactant et de la phase organique

Le Tween 80 (monooléate sorbitane polyoxéthylène), dont la valeur d'HLB est égale à 15, n'est pas satisfaisant pour notre étude. La microscopie optique montre qu'il n'y a pas formation de petites gouttelettes de phase aqueuse avec ce surfactant, et ce quelle que soit la nature de la phase organique. Il est probable que l'émulsion formée ne soit pas stable et/ou soit du type H/E. Akinc et Richardson (129) ont montré qu'un surfactant comme le Tween 80 ne permettait pas d'obtenir une émulsion E/H au départ d'un solvant organique classique. Mais, selon ces mêmes auteurs, l'emploi d'une huile minérale permet l'obtention d'une émulsion E/H stable. D'autres auteurs (132) ont par contre réussi à former des émulsions E/H stables en combinant du Tween 80 avec un solvant organique. Ceci indiquerait que la règle établie au départ des valeurs d'HLB n'est pas tout à fait absolue (paragraphe II.3.1, équation [22]).

Les poudres obtenues en utilisant du Tween 80 sont, au terme de l'opération de lavage, quasi impossibles à sécher sous vide à température ambiante. La calcination de telles poudres produit d'intenses fumées noires, signe de la présence d'une quantité importante en résidus organiques.

D'un autre côté, de nombreuses combinaisons solvant organique - surfactant de type Span donnent des émulsions E/H stables (129). Les poudres qui en résultent (ex: **EMUL 2**) sont faciles à sécher et à manipuler, et sont constituées de particules sphériques de l'ordre du micron (figure II.41). Les observations effectuées grâce au microscope électronique montrent que les poudres obtenues avec du SPAN 20 (monolaurate sorbitane, HLB = 8.6) et du SPAN 80 (monooléate sorbitane, HLB = 4.3) ont les

Figure II.41. Photographie de microscopie électronique du solide EMUL 2



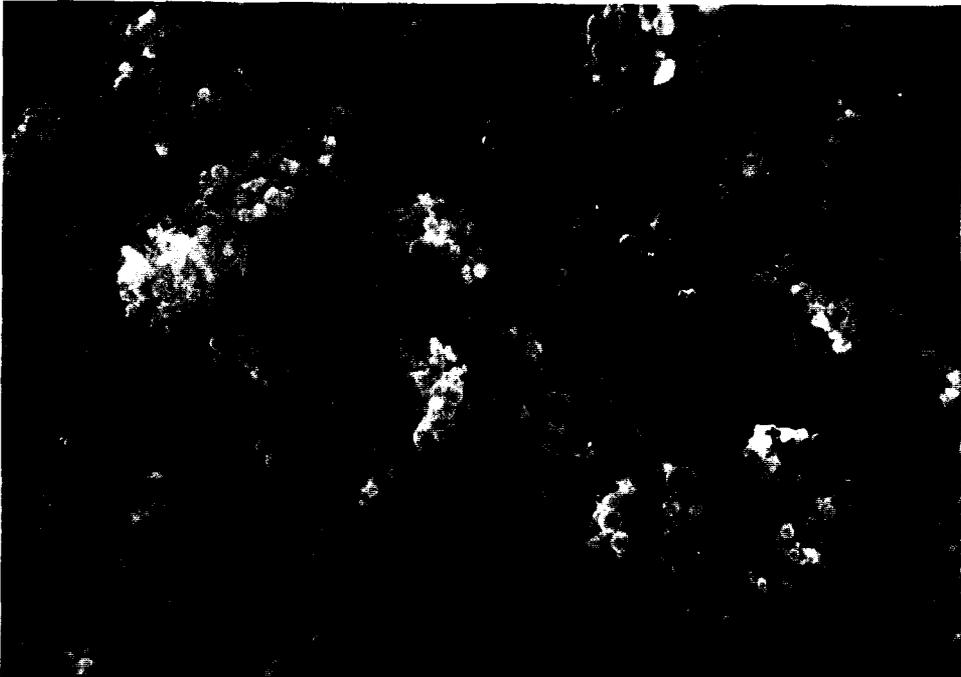
x 5000

meilleures caractéristiques microstructurales. Cette observation est en accord avec les travaux de la littérature (129) décrivant les surfactants ayant des valeurs de HLB inférieures à 10 (et préférentiellement autour de 7) comme étant les mieux adaptés à l'obtention de (micro)émulsions E/H stables.

Les concentrations optimales en surfactant et en eau furent également déterminées par l'observation comparative des poudres au microscope électronique. Il apparaît qu'un rapport massique m_S/m_H compris entre $0,35 \cdot 10^{-2}$ et $0,62 \cdot 10^{-2}$ est idéal pour l'obtention de poudres sphériques. Les tailles de particules les plus faibles sont obtenues en utilisant un rapport massique voisin de $0,62 \cdot 10^{-2}$, mais ces particules sont la plupart du temps agglomérées. Ces valeurs sont en accord avec celles rencontrées dans la littérature (107). Pour la concentration en eau, une valeur de m_E/m_S voisine de 2 est tout à fait adaptée à l'obtention d'une microstructure régulière.

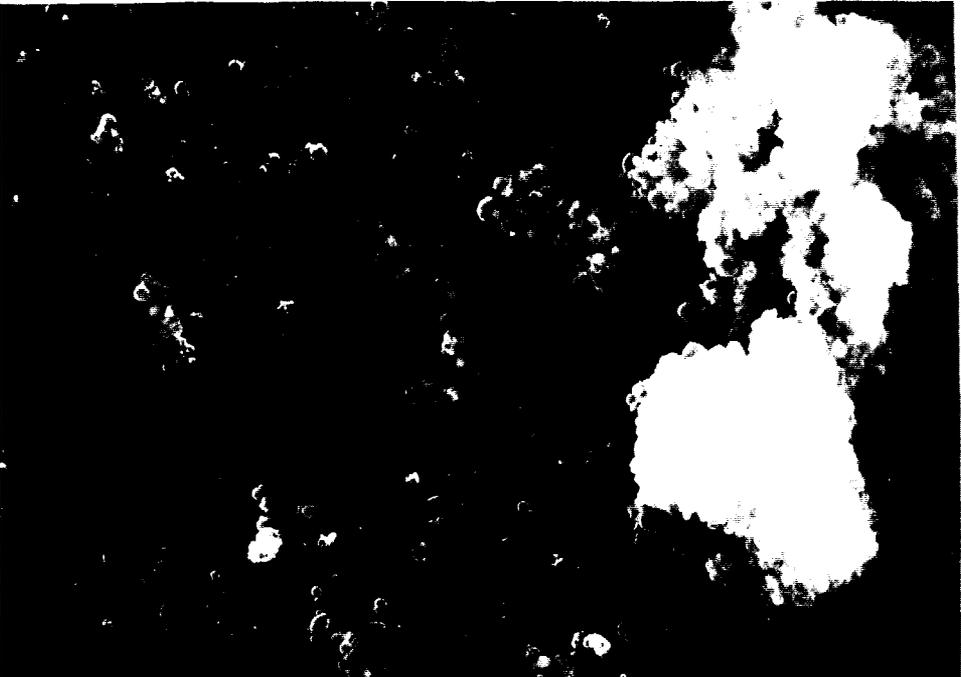
L'effet de la concentration en soluté dans les micelles inverses n'est pas très visible dans la gamme de concentration étudiée ici (entre 0,5M et 2M). Par ailleurs, il est particulièrement délicat d'obtenir des quantités précises de nitrate d'Al car ce composé est très hygroscopique. La littérature (107,129,148,162) montre que, quel que soit le système

Figures II.42. Photographies de microscopie électronique des solides EMUL 1 (42a) et EMUL 7 (42b)



a

x 1000



b

étudié, la synthèse de fines particules peut s'effectuer dans une fourchette assez large de concentration.

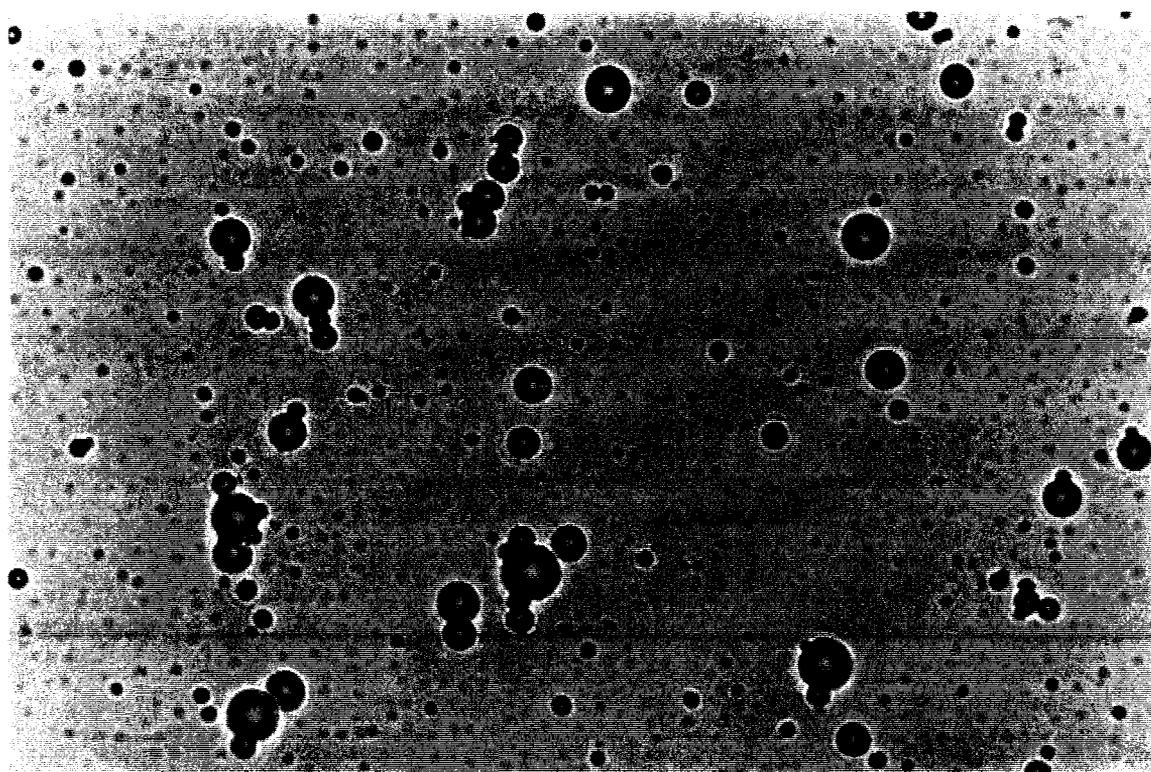
Si la morphologie des poudres est raisonnablement bonne, il faut cependant noter la présence d'agglomérats dans certaines préparations (figures II.42). Ces préparations sont celles pour lesquelles la concentration en surfactant est plutôt faible (EMUL 7) et/ou le choix du surfactant n'est pas tout à fait optimal (EMUL 1). La microscopie optique (figures II.43) permet d'avoir une meilleure compréhension des phénomènes intervenant lors de la formation de ces agglomérats. En fait, il semblerait que l'agglomération des particules entre elles intervienne au cours de la dispersion du sol aqueux dans la phase organique, avant l'addition d'ammoniac gazeux. Il apparaît que de petits agrégats se forment progressivement dans la suspension, et ce malgré l'emploi d'ultrasons. Ces agrégats sont principalement constitués de "grosses gouttelettes" de sol (taille comprise entre 3 et 5 microns) entourées de plus petites gouttelettes.

L'attraction des petites gouttelettes par les plus grandes pourrait être dû au gain énergétique provoqué par l'abaissement des forces de tensions superficielles s'exerçant à la surface des grosses gouttelettes. Un phénomène identique a déjà été observé par certains auteurs (125,129,152), et ce d'une façon d'autant plus prononcée que les émulsions étudiées sont du type E/H. Akinc et Richardson (129) ont relevé qu'une agglomération massive intervenait lorsque le contenu de la phase aqueuse était accru significativement.

Les causes de cette agglomération ne sont pas toujours clairement établies. Dans cette étude, on a cherché à réduire la taille des grosses gouttelettes de sol qui apparaissent dans certaines préparations lors de la dispersion du sol dans le milieu organique. Pour ce faire, on a utilisé une sonde ultrasonique (voir section suivante) à la place du bain à ultrasons. Il semble qu'il soit permis dans certains cas de limiter le nombre de "grosses" gouttelettes. Mais les systèmes formés ne sont stables que pour autant que leur composition chimique soit adéquate. Les systèmes les plus instables sont toujours ceux pour lesquels la concentration en surfactant est insuffisante et/ou le choix du surfactant n'est pas optimal (ex: EMUL 1 et EMUL 7). L'instabilité pourrait donc provenir du recouvrement incomplet et/ou imparfait des micelles inverses par le tensio-actif. Cette explication est tout à fait plausible puisque la surface des gouttelettes augmente très fortement lorsque leur taille diminue. On estime que pour passer d'une émulsion à une microémulsion, la teneur en surfactant doit être accrue de 0,1% à 10% (125).

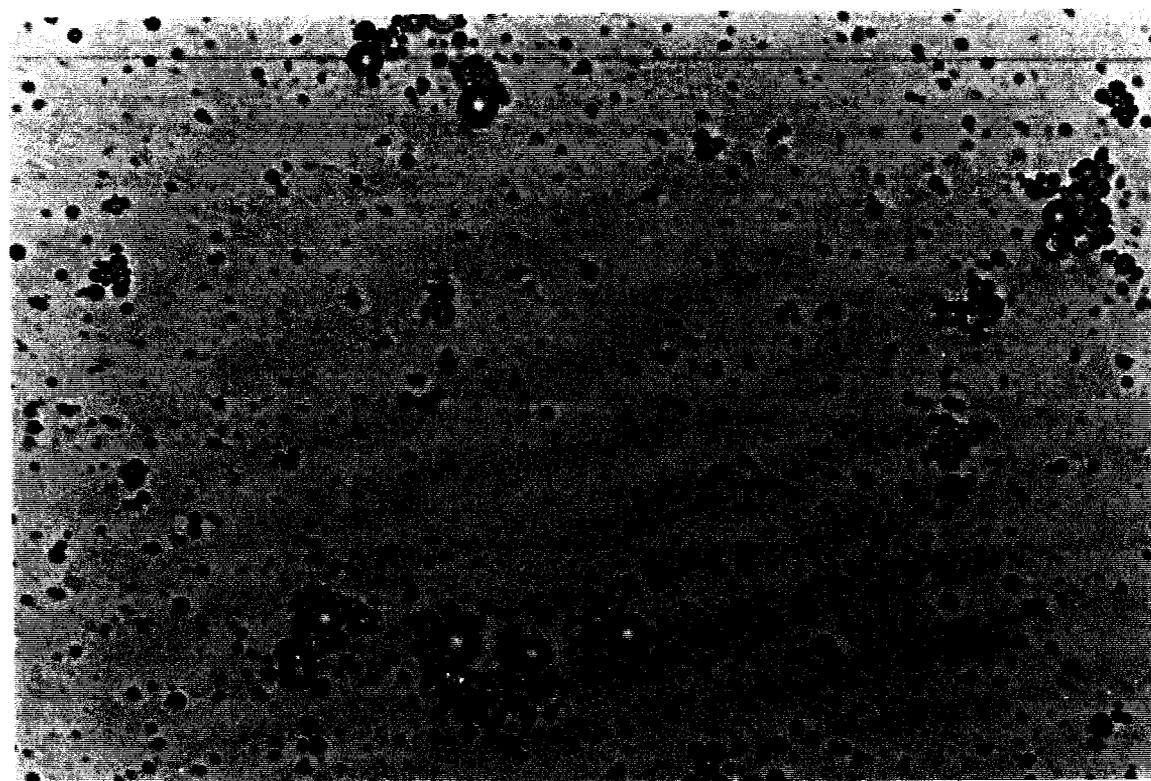
La taille des particules observée par microscopie électronique varie entre 0,1 μm (EMUL 11, figure II.44) et 10 μm (EMUL 13, figure II.45). La littérature (131) montre

Figures II.43. Photographies de microscopie optique des micelles inverses formées 2 minutes après l'ajout du nitrate d'Al (43a) et 5 minutes après (43b) - préparation du solide EMUL 11



a

x1000



b

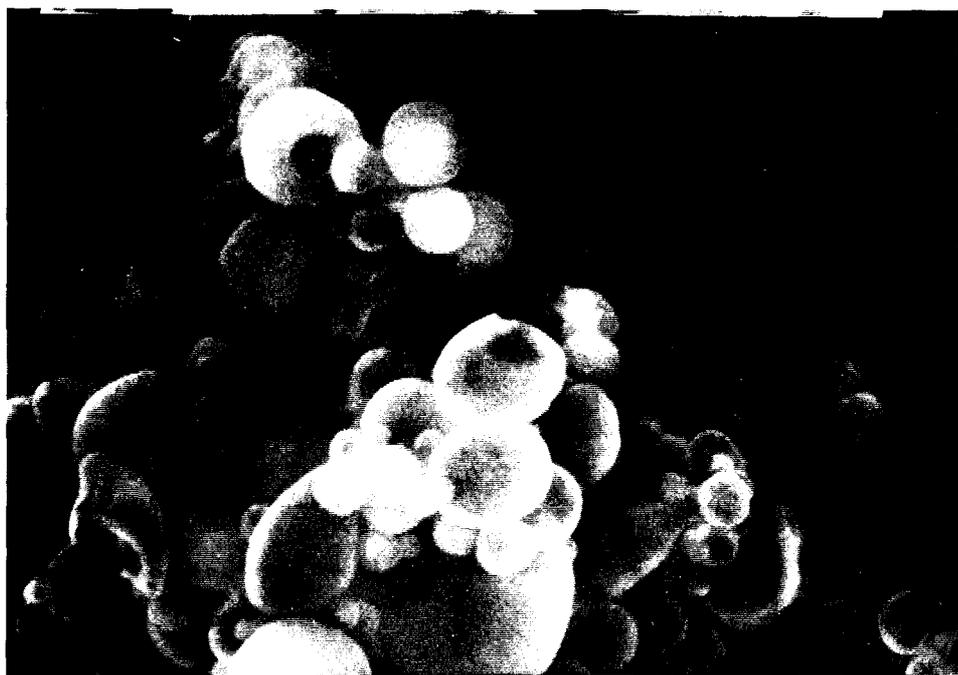


Figure II.44. Photographie de microscopie électronique du solide EMUL 11



X 5000

Figure II.45. Photographie de microscopie électronique du solide EMUL 13



X 2000

que la taille des micelles et leur distribution dépend de la nature des phases en présence, du type et de la quantité de tensioactif et de la technique de mise en oeuvre. De nombreux travaux de la littérature (49,125,164) ont montré que, contrairement à toute attente, la taille des grains formés est souvent plus grande que celle des gouttelettes de la (micro)émulsion de départ. Kandori et al.(164) ont calculé que dans leur étude, le nombre de micelles inverses requises pour former une particule de BaCO₃ était de l'ordre de 10⁸. Ils ont alors supposé que la formation des particules se faisait par fusion des micelles entre elles. Roman et al.(153) ont constaté que seuls 10% des micelles étaient le siège d'une nucléation et donnaient naissance à des grains de poudre stables. D'après ces auteurs (153), la croissance des particules se ferait par apport de matière venant des micelles non nucléées. Ravet et al.(146) ont montré que la formation des premiers nucléi nécessitait l'apport d'un nombre critique d'ions.

Il semble donc que la formation de particules solides se fasse dans des microémulsions grâce à l'existence d'échanges rapides de matière entre micelles (49,146,165). Il est probable qu'un tel phénomène intervienne ici. Les tailles microniques de particules observées dans certaines conditions (figure II.45) suggèrent que les particules formées sont issues de plusieurs micelles (comme le laissent supposer les photographies de microscopie optique). Pour s'en assurer, on peut utiliser la relation suivante (131):

$$D_{\text{OX}} = (C/\rho_{\text{OX}})^{1/3} D_{\text{E}} \quad [24]$$

où D_{OX} et D_{E} sont respectivement les diamètres des particules d'oxyde et des gouttelettes de phase aqueuse, C la concentration en soluté, et ρ_{OX} la densité théorique de l'oxyde formé.

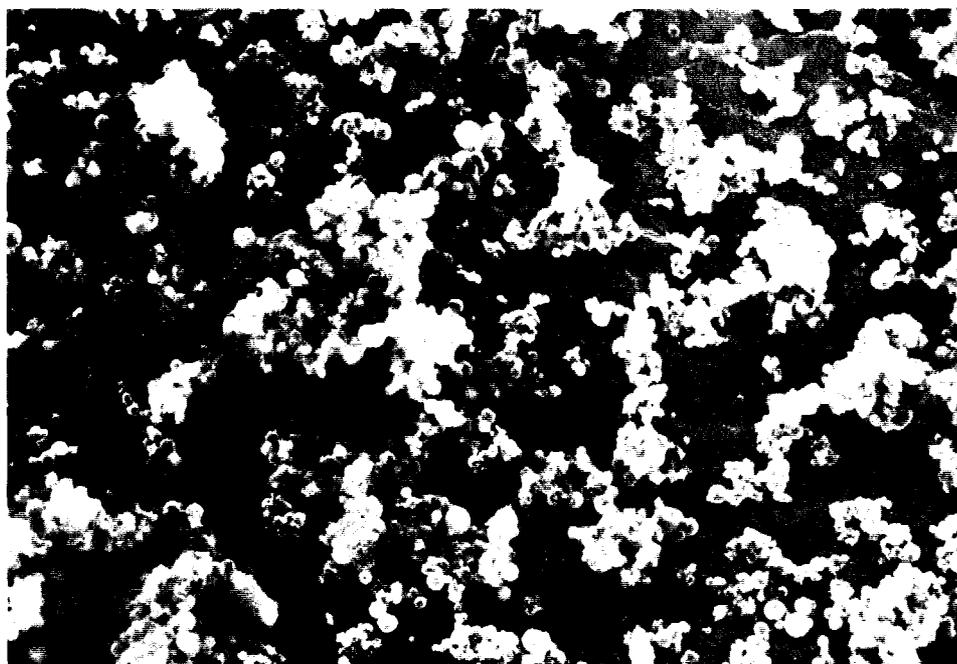
En supposant que la taille moyenne des micelles (avant hydrolyse de Al³⁺) est de l'ordre de 0,3 μm (figures II.43), une concentration en Al³⁺ de 1,4M et une densité théorique de 3,5 g.cm⁻³ (densité de l'alumine gamma), on obtient une valeur de D_{OX} de 0,16 μm. Cette valeur est environ 1, voire 2 ordres de grandeur en dessous de celles observées pour certaines préparations en microscopie électronique (figure II.45). Il y aurait donc bien échange de matière entre micelles pour former une particule dans certaines conditions. Ceci démontre de façon indirecte l'instabilité de certaines émulsions (EMUL 1 et EMUL 7).

En plus de ce phénomène d'échange, d'autres facteurs concourent à modifier la taille mais aussi la morphologie des particules finales. C'est le cas par exemple de la cinétique élevée des transferts de masse (hydrolyse trop rapide) et de chaleur (kérosène

chaud). Ce point fera l'objet d'une discussion détaillée ultérieurement. La présence d'une large quantité d'agent tensioactif en surface des gouttelettes est un autre paramètre important. On constate une diminution très nette de la taille des particules après calcination (133). Ce phénomène pourrait être dû à l'élimination de la majeure partie des constituants de surface des particules solides. De fait, la diminution de taille observée est d'autant plus marquée que le solide initial est non lavé.

Pour les synthèses donnant des tailles de particules extrêmement fines, des essais de préparation ont été réalisés en supprimant les ultrasons lors du bullage de NH_3 . On constate que les particules obtenues sont tout aussi régulières que lors de l'emploi d'ultrasons, quoique légèrement plus grandes et agglomérées (figure II.46). Ceci signifie que les conditions de synthèse sont optimisées puisque les microémulsions formées sont alors extrêmement stables.

Figure II.46. Photographie de microscopie électronique du solide EMUL 2 préparé sans ultrasons lors de l'hydrolyse



X 1500

La formation et le maintien de la (micro)émulsion

Trois techniques différentes furent utilisées pour disperser finement la phase aqueuse dans la phase organique : 1) un bain ultrasonique (bain de 'lavage'), 2) une sonde ultrasonique, 3) une agitation mécanique. Les résultats obtenus donnent un certain nombre d'éclaircissements sur l'efficacité respective de chacune de ces techniques. Il est intéressant de signaler ici quelques références donnant une vue d'ensemble des principales avancées en matière de sonochimie (139,140,166).

Les poudres obtenues dans un bain ultrasonique présentent une morphologie sphérique relativement régulière et une taille de l'ordre du micron. On observe que les particules sont légèrement agglomérées et ce malgré un choix correct de l'agent tensio-actif (figure II.41). Ce phénomène est d'autant plus marqué que le choix du tensio-actif n'est pas optimal. Du fait de sa faible puissance (30 W, 20 kHz), il est peu probable qu'un bain ultrasonique soit capable d'homogénéiser un système à l'encontre de ses forces de stabilité (ou plutôt d'instabilité) internes. De plus, les bains à ultrasons sont la plupart du temps mal réglés (167), ce qui réduit considérablement leur efficacité. Il importe de repérer les zones d'émission maximale par la déformation de la surface et de régler la hauteur d'eau de telle sorte à former une sorte de "geyser" (167).

L'utilisation d'une sonde ultrasonique fonctionnant dans un volume de liquide restreint a permis de résoudre en partie ces inconvénients. En effet, la puissance développée par une sonde (250 W, 20 kHz) est largement supérieure à celle d'un bain ultrasonique. Même pour les systèmes "non optimaux" d'un point de vue chimique, on constate une nette amélioration de la microstructure obtenue, à savoir une limitation de la taille des agglomérats et des particules (submicroniques) (figure II.44). Cependant, un autre problème a émergé suite à l'utilisation d'une trop forte puissance acoustique lors de la réaction (puissance proche de 200 W) (EMUL 12). Les particules semblent avoir fusionnées les unes aux autres à tel point que leur morphologie individuelle est devenue presque indiscernable. Il en résulte la formation de petits agrégats de particules soudées les unes aux autres (figure II.47).

Une explication possible pourrait être donnée sur base des travaux de Suslick (168-172). Suslick et ses collaborateurs (168,169) ont constaté que l'irradiation ultrasonique de liquides contenant des poudres métalliques menait à des changements brutaux de la morphologie de ces poudres. La rugosité initiale des particules disparaît et ces dernières forment des agrégats de grande taille. Ce phénomène serait dû à l'écoulement turbulent et aux ondes de choc générées par la cavitation acoustique (139,140,168). Les

particules de métal seraient projetées les unes contre les autres à une vitesse telle que la fusion serait initiée. Les mesures effectuées sur des poudres métalliques dispersées dans des hydrocarbures montrent que les collisions entre particules se font à une vitesse égale à la moitié de la vitesse du son. Les températures générées localement se situeraient entre 2600 et 3400°C au niveau du point d'impact de particules ayant une taille de l'ordre de 10 µm (168). Notons que la formation de ces points chauds n'est pas acceptée par toute la communauté scientifique (173). De plus, la cristallinité initiale des particules individuelles est largement réduite suite à l'irradiation. Le phénomène observé par ces auteurs est d'autant plus marqué que le point de fusion du métal étudié est bas. Mais même le molybdène, qui a un point de fusion égal à 2617°C, présente un certain degré de fusion interparticulaire après irradiation ultrasonique.

La question se pose de savoir si les particules d'hydroxyde d'Al formées après hydrolyse peuvent présenter un comportement identique une fois soumis à la cavitation acoustique. Sous l'effet de la chaleur, un hydroxyde d'Al passe par un certain nombre de formes de transition avant de se transformer en alumine alpha. Il est peu probable que l'ensemble de ces transformations aient lieu en un temps aussi court que celui représenté par le temps d'une collision. Si c'était le cas, l'alumine alpha pourrait sans doute subir une fusion partielle puisque sa température de fusion est de l'ordre de 2015°C. Une autre hypothèse est cependant plus plausible. L'hydrolyse effectuée dans les micelles inverses donne lieu à la formation d'un produit secondaire à bas point de fusion, à savoir le nitrate d'ammonium ($T_{\text{fusion}} = 169,6^{\circ}\text{C}$). Ce sel qui entoure les grains d'hydroxyde d'Al (voir section relative à la calcination des poudres) est susceptible de fondre sous l'effet des ondes ultrasonores de forte intensité.

En ce qui concerne l'agitation mécanique, les résultats obtenus sont de moins bonne qualité (figure II.45) que lors de l'utilisation d'ultrasons. Les particules préparées de la sorte présentent des morphologies irrégulières et un haut degré d'agglomération. Ceci est très vraisemblablement dû à la faible vitesse atteinte avec l'agitateur utilisé au laboratoire. La littérature (129,131) montre en effet que d'excellents résultats peuvent être atteints par agitation mécanique.

La technique d'élimination de l'eau

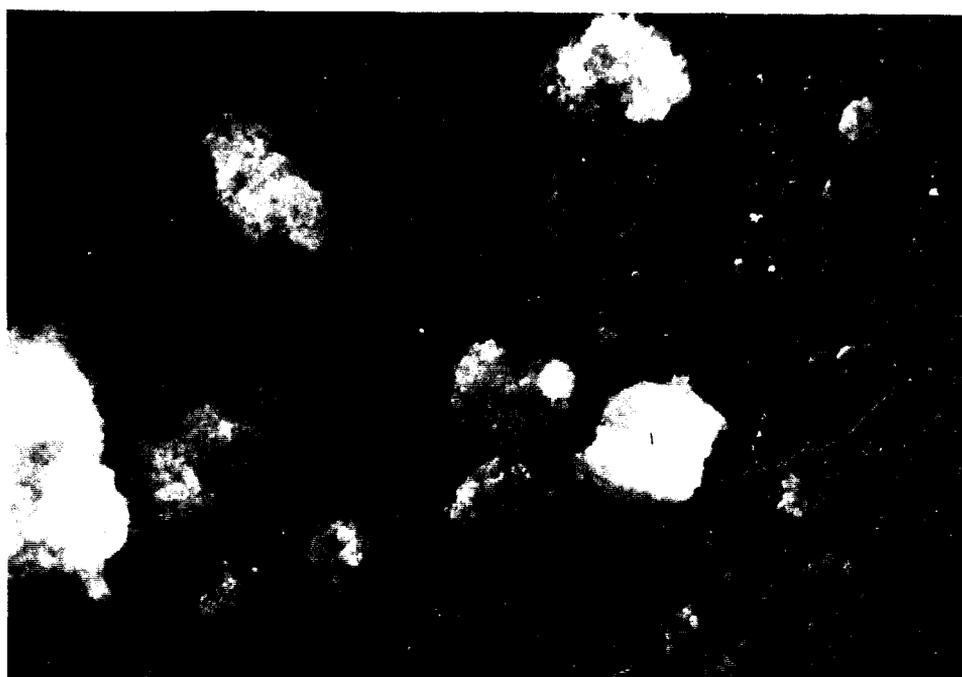
La microscopie électronique indique que la microstructure obtenue par distillation de l'eau à l'aide d'un appareil de Dean-Starck est plutôt irrégulière (figure II.48).

Figure II.47. Photographie de microscopie électronique du solide EMUL 12



X 5000

Figure II.48. Photographie de microscopie électronique du solide EMUL 15



X 1500

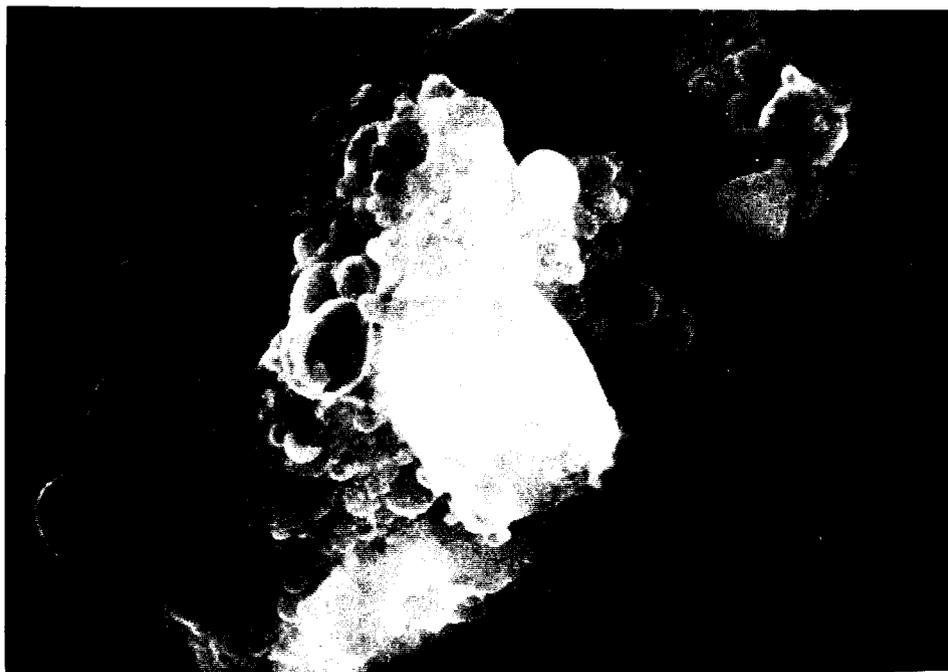
Pourtant, Kanai et al.(107) ont montré que des particules sphériques pouvaient être obtenues par cette voie. L'addition de 2-butanol provoque l'apparition de larges agglomérats où apparaissent des particules de morphologies diverses (figure II.49). Quant à la méthode du kérosène chaud (hot-drying) (155), il s'agit clairement de la méthode la mieux adaptée à la déshydratation du gel (figure II.41). Son efficacité dépend fortement d'un certain nombre de paramètres comme la nature du liquide organique (Tébullition) et de la taille des gouttelettes tombant dans le kérosène chaud (d'où l'intérêt d'utiliser une émulsion à la place d'une solution). Le kérosène chauffé à une température inférieure à 200°C est un milieu qui donne d'excellents résultats au niveau de la microstructure de la poudre finale (tableau II.41).

On constate l'apparition occasionnelle de défauts dans la microstructure comme la formation d'une sorte de pelure à la surface des particules ou l'apparition de particules creuses (figures II.50 a et b). Des défauts de ce type ont déjà été observés pour des poudres préparées sans étape d'élimination de l'eau (133) mais aussi pour des poudres déshydratées par la méthode du kérosène chaud (129) ou par distillation azéotropique dans un appareil de Dean-Stark (154). Par ailleurs, on a aussi relevé la présence de tels défauts dans des poudres préparées par séchage en atomisation (spray-drying) (174). Ces défauts affectent principalement les particules de grande taille ($> 2-3 \mu\text{m}$). C'est la raison pour laquelle ils sont plus nombreux dans la préparation du solide EMUL 1 pour lequel le choix de l'agent tensio-actif n'est pas tout à fait optimal (figures II.50 a et b). Leur origine pourrait être due à la cinétique trop rapide de l'hydrolyse dans les premiers stades de la réaction. La formation d'une écorce solide en périphérie empêcherait par la suite le transfert de matière de se faire normalement. Il en résulterait la formation d'une sorte de "ballon" rempli de soluté non réagi. Ce ballon pourrait éclater lors du séchage du fait de la pression exercée par le liquide interne ou lors d'un traitement thermique brutal (kérosène chaud) (133,174).

Des essais ont été effectués en utilisant des vitesses de débit gazeux en NH_3 moindres (EMUL 19). Il est difficile à priori de dire si ce facteur a permis de réduire la fréquence de ces défauts car ceux-ci continuent d'apparaître dans les préparations déshydratées par la méthode du kérosène chaud. Il est probable donc que ces défauts soient dus pour l'essentiel à la vitesse de déshydratation trop élevée lors de cette méthode.

Une gamme de température optimale doit être recherchée pour le milieu

Figure II.49. Photographie de microscopie électronique du solide EMUL 14



x5000

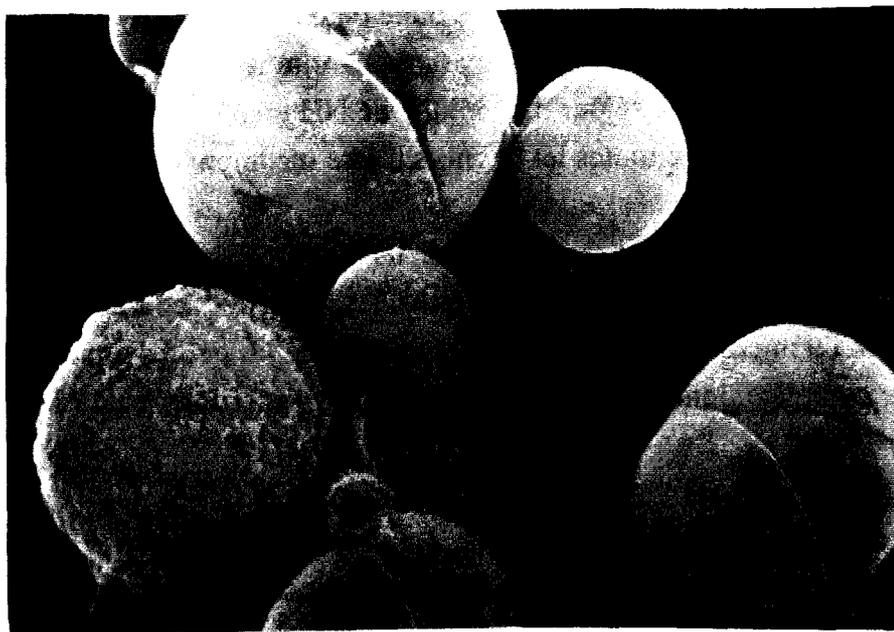
Figures II.50. Photographies de microscopie électronique des défauts apparaissant dans le solide EMUL 1 (50a et 50b)



a

x5000

Figures II.50. Photographies de microscopie électronique des défauts apparaissant dans le solide EMUL 1 (50a et 50b)



x15000

déshydratant. En effet, si on augmente la température du bain de kérosène, on constate la formation d'agglomérats très importants (figures II.51 a et b), qui ne peuvent être réduits par lavage avec des solvants de polarité décroissante.

Ce phénomène pourrait avoir trois origines :

1) l'emploi d'un sel à bas point de fusion comme le nitrate d'Al ($T_{\text{fusion}} = 73,5^{\circ}\text{C}$):

Dans le cas où le nitrate d'Al de départ a réagi de façon incomplète lors de l'hydrolyse (129,148), ce sel est susceptible de : 1) se dissoudre dans sa propre eau de cristallisation, 2) fondre lors de la déshydratation dans le kérosène chaud. Cette deuxième hypothèse est plus probable que la première étant donné l'évaporation rapide de toute trace d'eau lors du traitement lui-même. La fraction non réagie pourrait recouvrir les particules d'hydroxyde d'Al et souder les particules entre elles lors du refroidissement.

La vérification de cette hypothèse implique le calcul du transfert de matière de NH_3 à l'intérieur des micelles pendant le bullage. D'après le calcul reproduit en

annexe, il paraît peu probable que l'hydrolyse soit quantitative avec seulement 5 minutes de bullage de NH_3 car le temps de séjour d'une bulle dans la (micro)émulsion est très court (estimation : 1-3 secondes). De plus, le nombre de moles contenues dans une bulle de gaz ($6,5 \cdot 10^{-15}$ moles) est largement supérieur au nombre de moles d' Al^{3+} contenues dans 1 micelle. Cela signifie qu'une bulle de NH_3 devrait hydrolyser un grand nombre de micelles pour rendre la transformation quantitative. C'est tout à fait exclu compte-tenu du faible temps de séjour d'une bulle de NH_3 dans le milieu de synthèse. La réaction d'hydrolyse a donc toutes les chances d'être incomplète si le bullage de NH_3 ne dure que 5 minutes.

Quant à la durée de 15 minutes adoptée ici, il est difficile de dire à priori si elle est suffisante pour hydrolyser de façon quantitative les ions Al^{3+} contenus dans les micelles inverses. La microscopie électronique montre que les petites gouttelettes de sol ont l'air d'avoir complètement réagi, contrairement aux plus grosses gouttelettes.

2) la présence de larges quantités de nitrate d'ammonium:

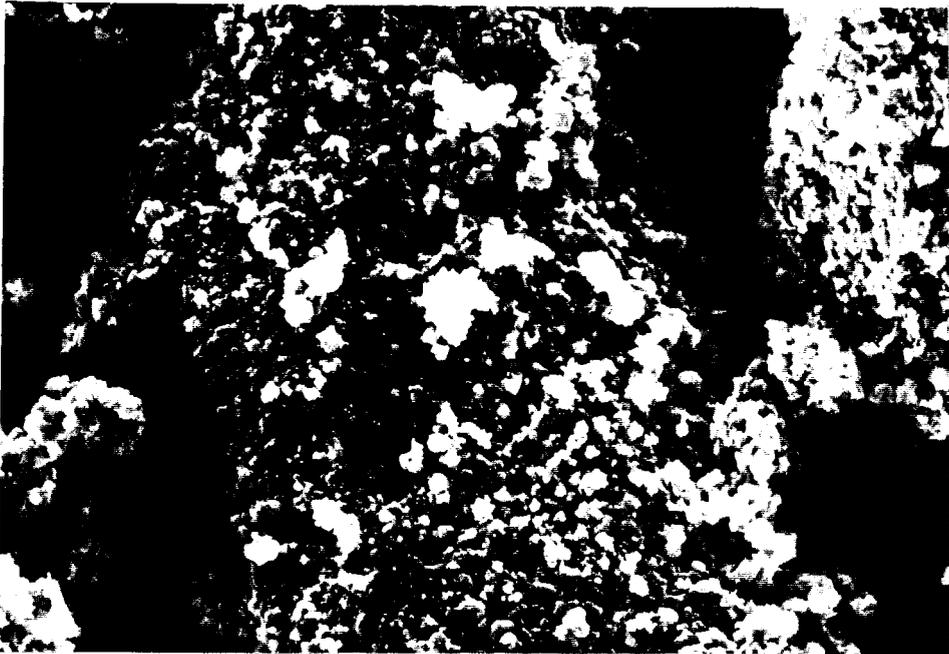
Ce sel, produit de la réaction d'hydrolyse, est supposé enrôber les grains d'hydroxyde d'Al en solution. Or, ce sel a une température de fusion de $169,6^\circ\text{C}$, ce qui pourrait expliquer sa fusion lors de la déshydratation dans le kérosène et la coalescence des particules d'hydroxyde d'Al lors du refroidissement. La microscopie électronique montre d'ailleurs que les particules individuelles de ces agglomérats ont quasiment "fondu" les unes aux autres. L'aspect vitreux des particules pourrait être conféré par le refroidissement rapide du nitrate d'ammonium entourant les particules solides lors de la filtration (à chaud) et du lavage (à froid) du filtrat.

3) le déroulement de la méthode du kérosène chaud sous air atmosphérique:

A haute température, le solvant organique peut être hydrolysé et/ou oxydé par l'atmosphère surmontant le réacteur (148). Cette atmosphère contient en effet une part importante de vapeur d'eau (résultant de l'évaporation de l'eau contenue dans les micelles inverses) et d'oxygène. Dans nos conditions, on constate que les solvants organiques utilisés passent de l'incolore au brun-rouge en cours de chauffage. Richardson et Akinc (148) ont fait l'hypothèse que cette atmosphère réactive pouvait être à l'origine du phénomène d'agglomération. En purgeant en permanence le réacteur avec une atmosphère d'azote, ces auteurs ont observé que la taille des particules obtenues était moindre et que ces dernières étaient plus régulières.

Sang (145) prétend que la présence résiduelle de tensio-actifs à la surface des

Figures II.51. Photographies de microscopie électronique des solides EMUL 16 (51a) et 17 (51b)



b

X 1000



b

X 2000

particules est un facteur d'agrégation supplémentaire. Ceci va à l'encontre de l'opinion générale répandue dans la littérature (154) selon laquelle les surfactants permettent de réduire la formation d'agglomérats. Il est fort probable que leur influence réelle dépende de leur concentration effective dans le milieu avant séchage.

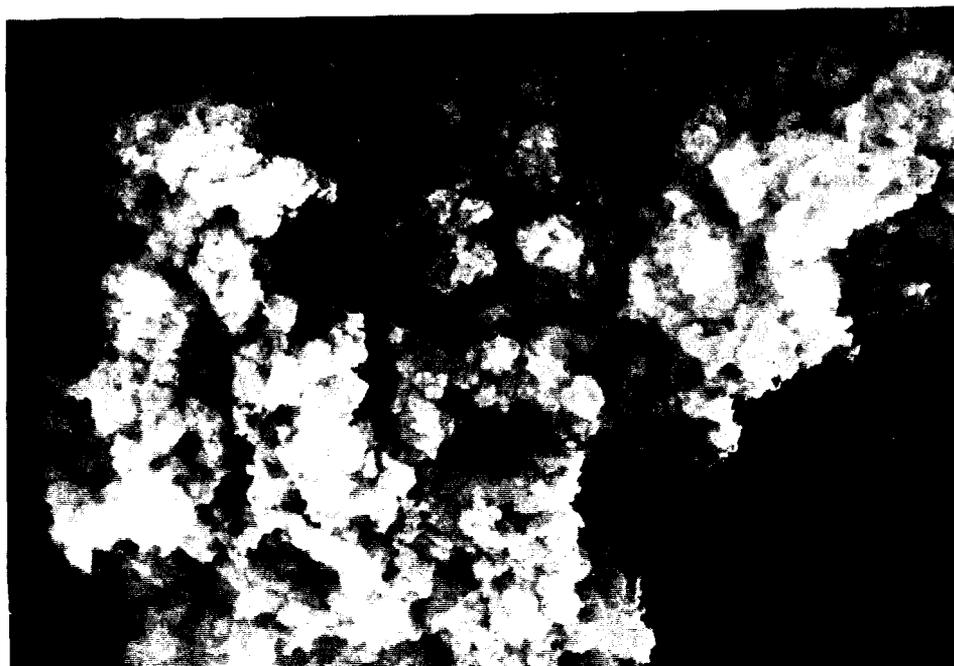
Influence du lavage

Le lavage avec une 'solution' alcoolique de NH_3 , puis avec le solvant organique de synthèse semble conduire à une réduction du nombre et de la taille des agglomérats (figures II.41 et II.52). Les valeurs de surface spécifique (tableau II.18) montrent combien l'étape de lavage a un effet notable sur les propriétés texturales des poudres d'alumine. Cette surface peut croître considérablement à la suite d'un lavage adéquat. Cela signifie que : 1) l'élimination des groupes NO_3^- (provenant du nitrate d'ammonium) est profitable à la S_{BET} , 2) l'utilisation d'un solvant apolaire lors du séchage sous vide permet un meilleur maintien de la porosité (33,175), 3) les agglomérats formés en solution sont facilement détruits au cours de la redispersion de la poudre. Le lavage terminal avec le solvant organique de synthèse permettrait de préserver les propriétés texturales de la poudre finale (33). En effet, la tension superficielle d'un solvant organique est inférieure à celle de solvants polaires comme l'eau (tension superficielle du xylène = 30 dynes.cm⁻¹, tension superficielle de l'eau = 73,01 dynes.cm⁻¹).

Les surfaces spécifiques obtenues pour les poudres microniques (environ 80-100 m².g⁻¹) sont à peu près deux ordres de grandeur supérieures aux surfaces déduites de la taille des particules mesurée par microscopie électronique. Ceci montre bien que, comme le montre la littérature dans un certain nombre de cas (129), les particules obtenues dans ce cas sont poreuses. Par contre, les valeurs de surface spécifique des poudres submicroniques (environ 10-20 m².g⁻¹) sont à peu près en rapport avec la taille des particules.

L'effet bénéfique du lavage se marque aussi sur les courbes de thermogravimétrie des solides lavés et non lavés (EMUL 2 et EMUL 18) (figure II.53). Alors que le solide lavé subit une perte progressive de poids jusqu'à 600°C, le solide non lavé présente une chute brutale de poids (environ 70%) entre 170°C et 230°C. Au-delà, la perte de poids progresse de façon plus régulière jusqu'à 600°C. La perte de poids totale (de la température ambiante à 600°C) s'élève à environ 38% pour le solide lavé et à plus de 80% pour le solide non lavé. Cette dernière valeur témoigne de l'importance de la quantité en résidus inorganiques (nitrate d'ammonium) et organiques (surfactant + solvant

Figure II.52. Photographie de microscopie électronique du solide EMUL 18



x 2000

Tableau II.18. Surfaces spécifiques des solides calcinés à 550°C produits par sol-émulsion-gel

Solides	EMUL 2	EMUL 5	EMUL 6	EMUL 8
S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	88	84	107	56
Solides	EMUL 11	EMUL 12	EMUL 13	EMUL 18
S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	12	7	56	49

organique) présents dans les solides non lavés.

Les résultats d'analyse chimique (tableau II.19) montrent aussi l'impact de l'étape de lavage sur la composition des poudres d'alumine. Si les solides lavés ont des compositions intermédiaires entre celles d'un monohydroxyde d'Al et celle d'un trihydroxyde, les solides non lavés présentent des teneurs en Al beaucoup plus faibles. Cela est dû à la forte teneur en nitrates (N) et en organiques (C,H) dans ces solides.

L'analyse X.P.S. (figure II.54) des solides **EMUL 2** et **EMUL 18** révèle que le solide non lavé contient beaucoup plus d'azote superficiel ($n_N/n_{Al} = 0,44$) que le solide lavé ($n_N/n_{Al} = 0,05$). De plus, l'azote superficiel est toujours présent sous une forme de type nitrate (énergie de liaison du pic $N_{1s} = 407,5$ eV). La comparaison des rapports atomiques N/Al en surface (0,05) et dans la masse (0,09) du solide lavé montre que l'azote n'est pas réparti de façon homogène dans le solide. En particulier, la surface est appauvrie en azote par rapport à la masse. Cet appauvrissement pourrait être une des conséquences du lavage.

Pour les solides lavés, des bandes très intenses relatives aux liaisons intermoléculaires OH (3450 et 1635 cm^{-1}) et aux liaisons Al-O ($620-750$ cm^{-1}) dominent le spectre I.R. (figure II.55). Les bandes dues aux groupes nitrates (820 et 1385 cm^{-1}) sont considérablement plus intenses pour les solides non lavés (figure II.56). Le spectre I.R. de l'échantillon non lavé (figure II.56) s'apparente à celui du nitrate d'ammonium. De nombreuses bandes relatives au solvant organique (1075 et 1515 cm^{-1} pour les aromatiques,..) et/ou au surfactant ($1000-1100$ cm^{-1} pour la liaison C-OH, 1260 cm^{-1} pour la liaison O-H, 1760 cm^{-1} pour les fonctions ester,..) sont présentes pour les deux types de solides. La très faible intensité de la bande relative au lien Al-O et la faible teneur en Al des solides non lavés (tableau II.18) semblent indiquer que les particules sont constituées dans ce cas d'un noyau d'hydroxyde d'Al recouvert par une épaisse couche hybride constituée de nitrate d'ammonium et de résidus organiques. Cette hypothèse est en partie confirmée par l'analyse XPS (figure II.54).

On n'observe pas de bandes d'émission Raman pour les solides lavés. Par contre, l'analyse L.R.S. (Laser Raman Spectroscopy) des solides non lavés révèle l'existence d'une raie à 1052 cm^{-1} (figure II.57). Cette raie peut être attribuée à des groupements NO_3^- et/ou à de la boehmite cristalline (176). De plus, une raie intense à 1070 cm^{-1} apparaît également en superposition sur la bande large observée à 1100 cm^{-1} . Le massif à 1100 cm^{-1} s'observe couramment dans le cas d'espèces d'oxyhydroxyde d'Al amorphe (178) alors que la raie à 1070 cm^{-1} peut être corrélée à un trihydroxyde d'Al du type bayerite. La présence de la bayerite dans les échantillons non lavés pourrait être

Figure II.53. Courbes thermogravimétriques des solides EMUL 2 (lavé) et EMUL 18 (non lavé)

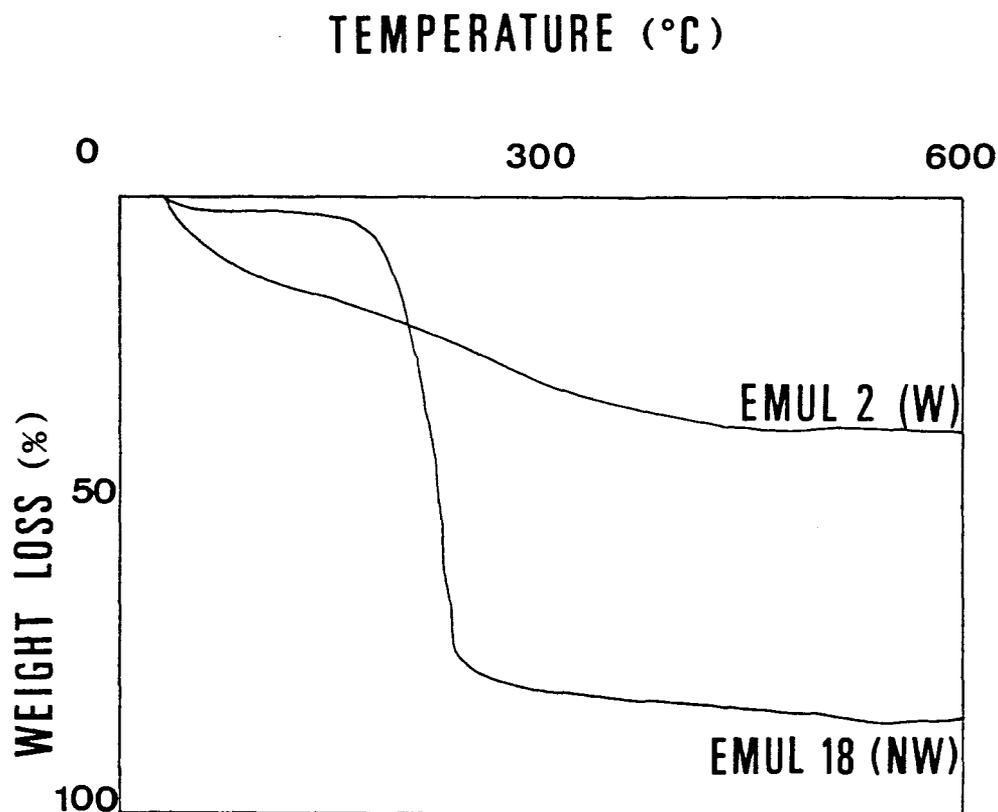


Tableau II.19. Analyse chimique des solides produits par sol-émulsion-gel

Composition chimique (% poids)	EMUL 2	EMUL 2*	EMUL18
Al	41,1	42,3	2,6
C	0,5	0,3	6,1
N	2,0	0,2	31,7
H	0,9	0,5	5,0
O(1)	55,5	56,7	54,6

*: solide calciné à 550°C

(1): teneur calculée par défaut

Figure II.54. Pics N_{1s} des spectres XPS des solides EMUL 2 (lavé) et EMUL 18 (non lavé)

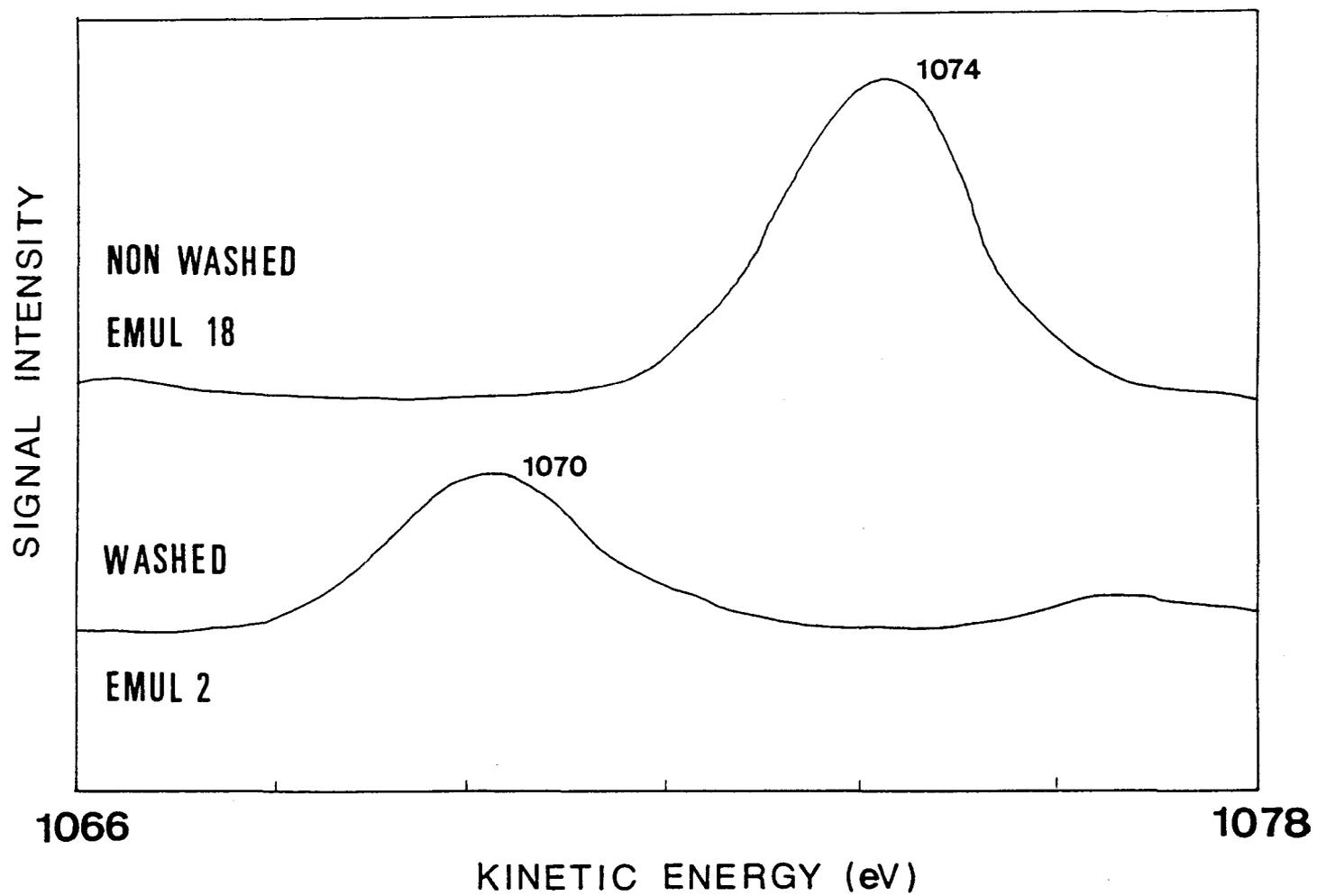


Figure II.55. Spectres IR du solide EMUL 2 (lavé) en fonction de la température

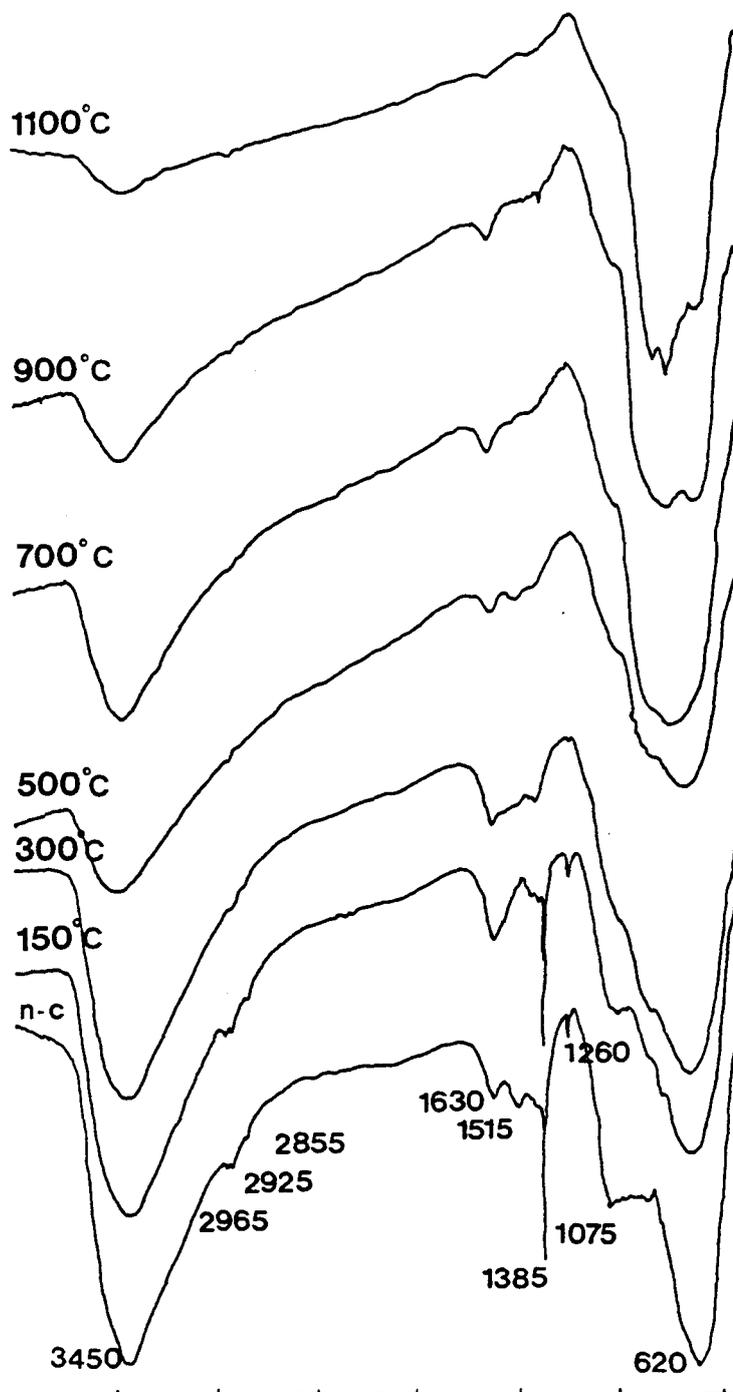
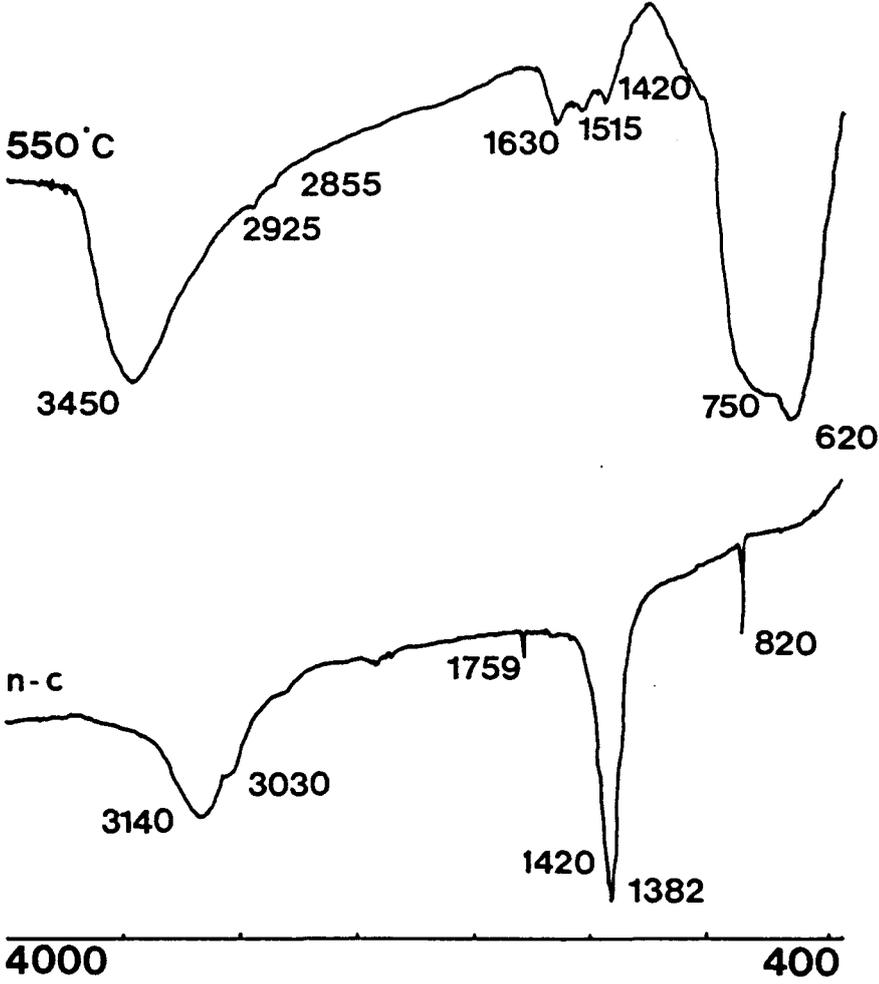


Figure II.56. Spectres IR du solide EMUL 18 (non lavé) en fonction de la température



corrélée avec l'évolution connue d'un gel de boehmite dans des conditions basiques en fonction du vieillissement à température modérée (un peu au-dessus de la température ambiante) (9). Dans notre cas, deux paramètres peuvent expliquer une pareille transformation : 1) le recours aux ultrasons élève la température du milieu réactionnel aux alentours de 35°C-40°C (mesure moyenne), 2) le faisceau laser du spectromètre Raman chauffe quelque peu l'échantillon pendant la mesure. Il est clair que ce dernier paramètre apparaît moins probable que le premier. Il faut également noter que certains grains ne donnent pas lieu à un signal dans nos conditions expérimentales. Cette absence de signal pourrait être due à leur caractère amorphe. Ces différences de comportement entre grains disparaissent une fois que les solides sont calcinés.

L'absence d'espèces identifiables dans les gels lavés montre à nouveau combien la présence de résidus organiques et inorganiques modifie les propriétés des solides synthétisés. La littérature (9,163) a montré que la présence d'anions comme les ions nitrates dans des gels d'alumine retardait leur vieillissement. L'étape de lavage devrait donc accélérer le vieillissement (consolidation et cristallisation du solide), ce qui est en opposition avec les résultats observés ici. En effet, la sensibilité de la spectroscopie Raman vis-à-vis des structures cristallines est meilleure que vis-à-vis d'espèces amorphes.

La calcination

Les groupes NO_3^- sont éliminés très facilement par traitement thermique au-delà de 150°C, ainsi que le montre la spectroscopie I.R. (figures II.55 et II.56). Cette observation est parfaitement corroborée par les résultats de TGA (figure II.53). L'analyse L.R.S. (figure II.57) met en évidence la transformation des précurseurs non lavés en particules d'alumine amorphe. En effet, seules, les bandes larges à 1100 cm^{-1} et 560 cm^{-1} demeurent à 550°C. Les spectres des solides lavés demeurent totalement non-informatifs à cette température. L'absence de raies sur les spectres Raman à 550°C peut être corrélée avec le caractère amorphe des solides lavés tel qu'il est décrit par XRD (163). Les spectres XRD (figures II.58 et II.59) indiquent que la seule structure cristalline présente à basse température ($T < 200^\circ\text{C}$) pour le solide non lavé est le nitrate d'ammonium. Aucune forme de transition n'apparaît jusqu'à 1200°C, température à laquelle une phase alpha est mise en évidence. Les solides lavés sont complètement amorphes à basse température. Une forme de transition faiblement cristallisée du type γ apparaît vers 900°C. A 1100°C, de l'alumine α est finalement mise en évidence. La



Figure II.57. Spectres Raman du solide EMUL 18 (non lavé) en fonction de la température

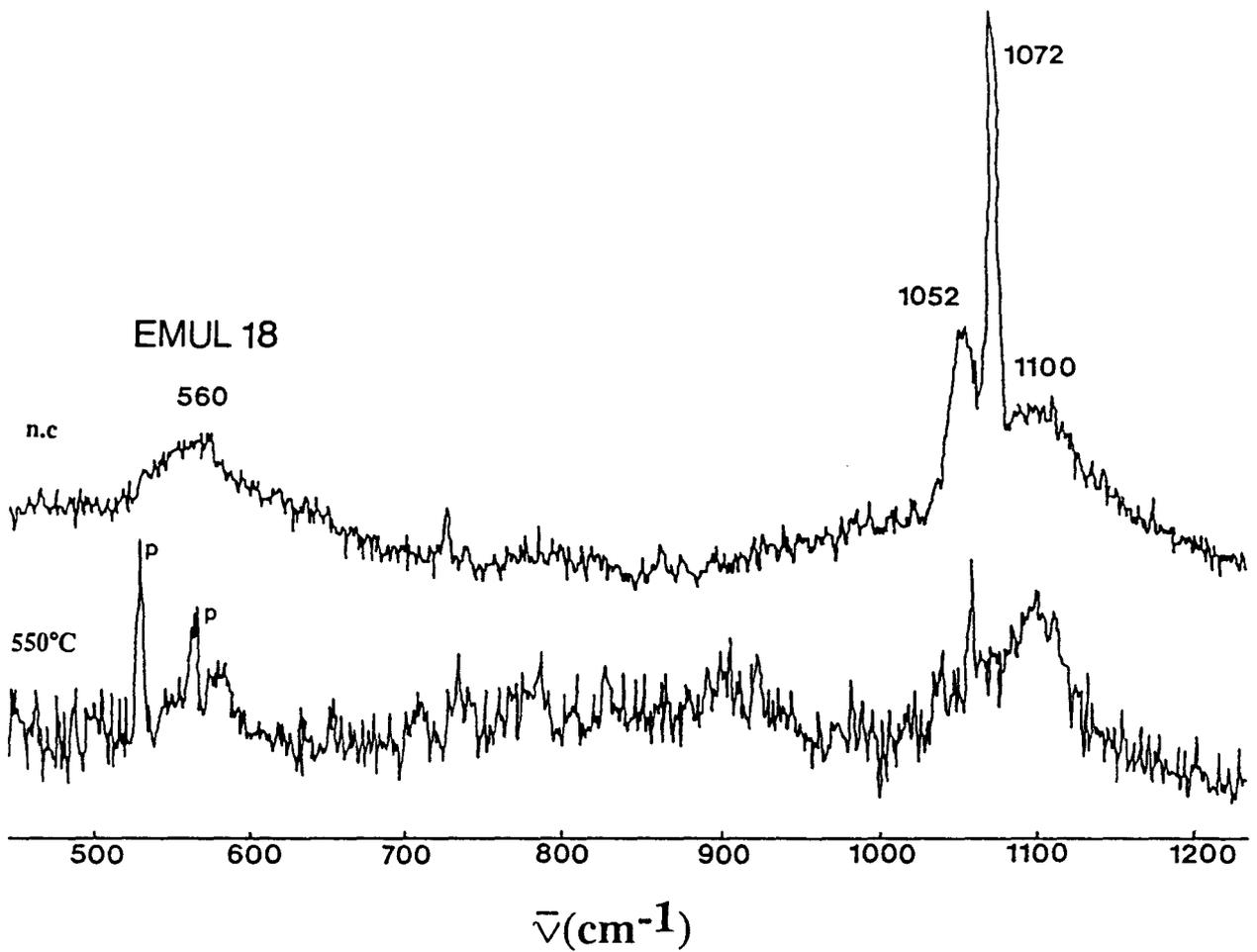


Figure II.58. Spectres XRD du solide EMUL 2 (lavé) en fonction de la température

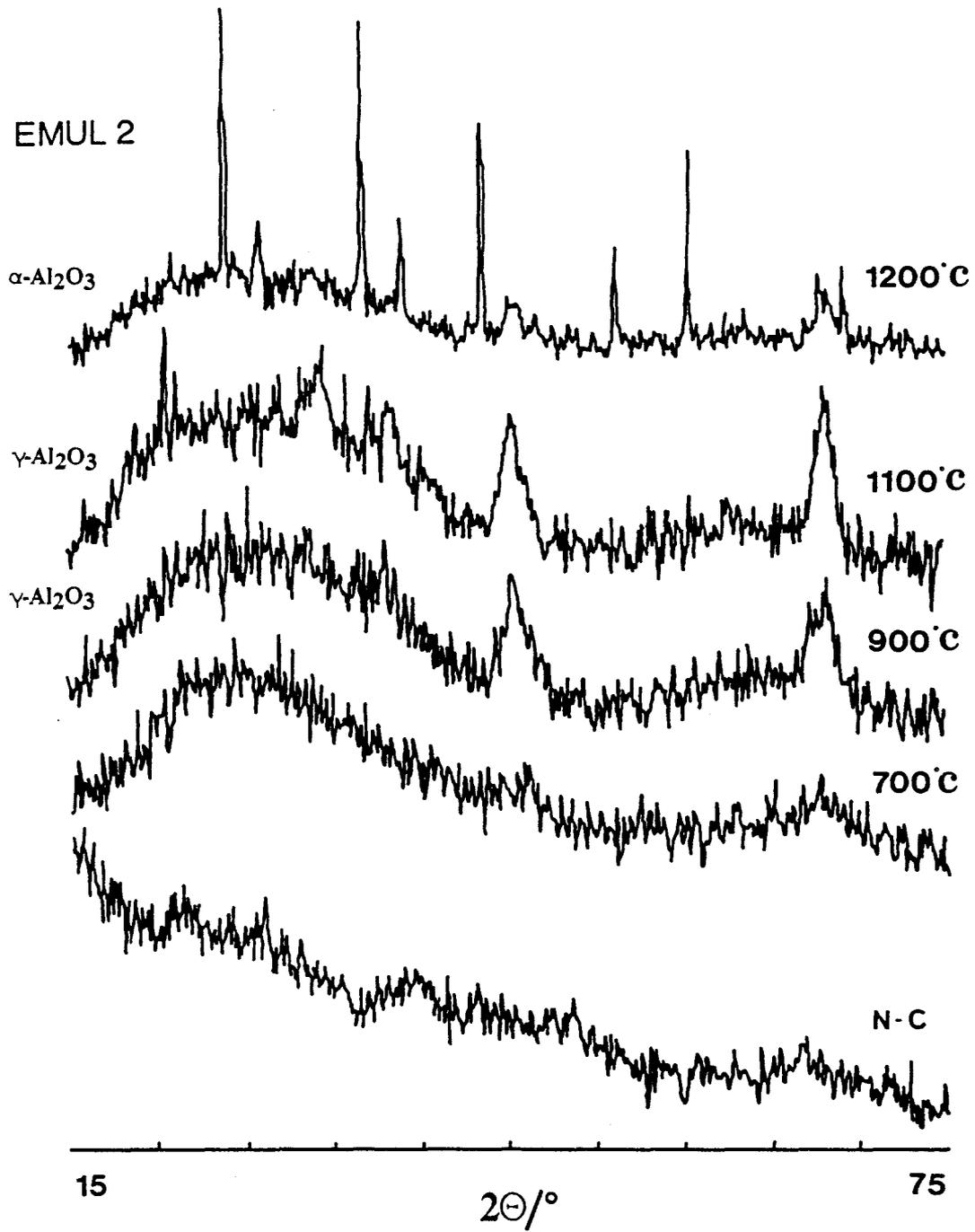
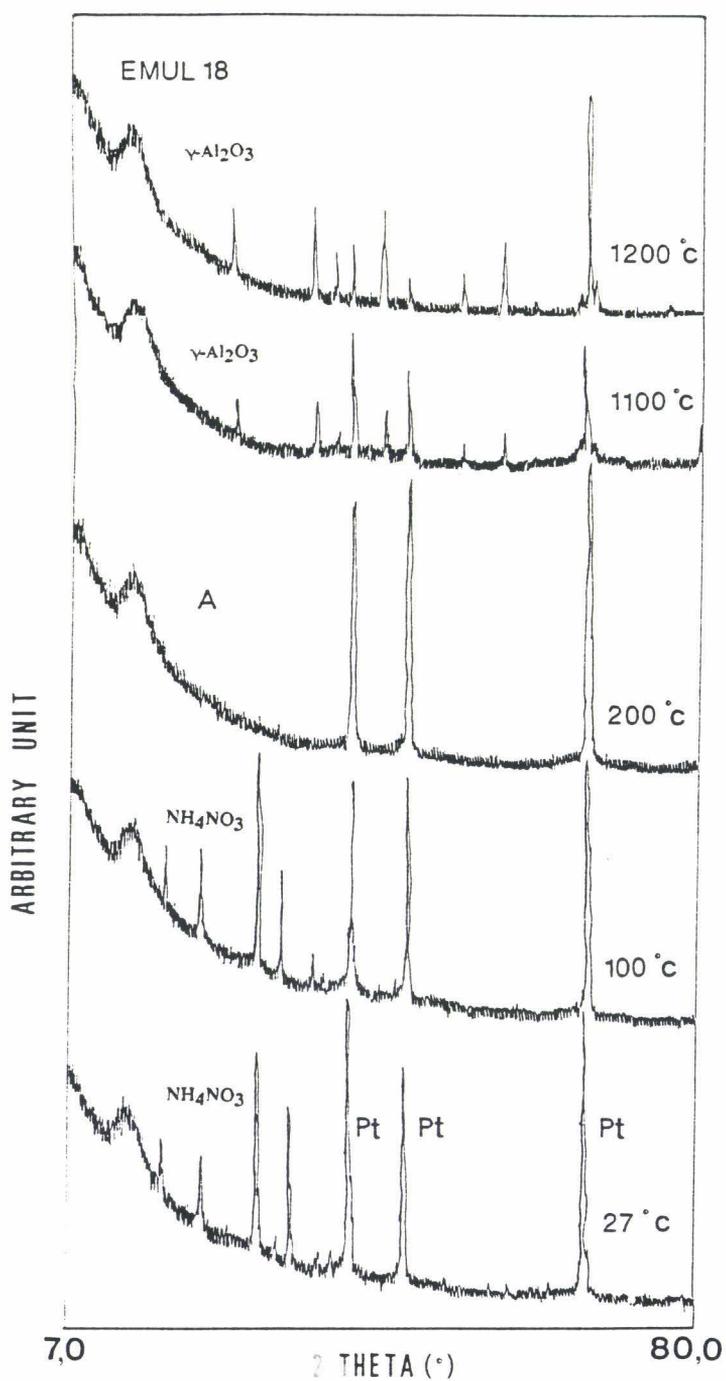


Figure II.59. Spectres XRD du solide EMUL 18 (non lavé) en fonction de la température



température de transition alpha est donc plus basse pour le solide lavé que pour le solide non lavé. Ce point pourrait indiquer un vieillissement plus rapide dans le cas du solide ne contenant pas (ou quasi pas) de groupes NO_3^- résiduels (retardateurs du vieillissement) (9,163). Il semble cependant anormal que cet effet se fasse sentir à haute température (quand tous les nitrates ont disparu, même pour les solides non lavés) plutôt qu'à basse température (cf. résultats LRS).

L'équation de Scherrer (178) indique que les poudres d'alumine synthétisées sont constituées de particules ultrafines de 40 angströms. De 1100°C à 1200°C, la taille des particules augmente de façon significative, et ce en raison des phénomènes de diffusion en phase solide intervenant dans cette gamme de température (la température de Tamman de l'alumine est proche de 1250°C).

II.3.4. Conclusions

Le système décrit est entièrement satisfaisant pour l'obtention de poudres d'alumine sphériques microniques et submicroniques. Un soin particulier doit être apporté aux étapes d'élimination d'eau et de lavage. La méthode du kérosène chaud est la technique la mieux adaptée à l'élimination de l'eau résiduelle. La procédure de lavage est indispensable car elle permet une réduction drastique de la quantité de nitrates et une amélioration significative de la microstructure. La nature du surfactant est primordiale car elle conditionne le caractère de l'émulsion (E/H ou H/E) et sa stabilité. Un choix incorrect du surfactant, ainsi qu'une concentration insuffisante de ce composé, entraînent la formation d'agglomérats lors du processus de dispersion initial. Ce phénomène d'agglomération résulterait en partie du recouvrement incomplet et/ou imparfait des micelles par les molécules de tensio-actif. Le temps de bullage optimal du gaz NH_3 doit faire l'objet d'une détermination précise, sous peine de ne pas permettre l'hydrolyse complète des plus grosses gouttelettes de sol.

Un des problèmes majeurs rencontré lors de ce procédé est dû à la présence d'un sel à bas point de fusion (le nitrate d'ammonium) dans les micelles inverses aux côtés des particules solides d'hydroxyde d'Al. Un traitement thermique vigoureux comme la méthode du kérosène chaud ou une irradiation ultrasonore trop intense pourraient mener, dans certaines conditions, à une fusion des particules d'hydroxyde d'Al entre elles du fait de l'enrôbage des particules par le nitrate d'ammonium. Il importe donc de contrôler très soigneusement la puissance de l'irradiation acoustique et la température du bain de kérosène. La procédure utilisée privilégie l'obtention de faibles quantités de

poudres. Cependant, il est tout à fait concevable de préparer une microémulsion E/H du type de celles présentées ici avec une fraction volumique de la phase dispersée aussi large que 0,99. Le domaine de stabilité de la microémulsion ainsi formée sera alors moins étendu (figure II.35), ce qui imposera un effort supplémentaire de recherche des conditions optimales de stabilité, notamment vis-à-vis de la température. Chen et Ruckenstein (179) ont montré que la fraction volumique maximale de la phase dispersée pouvait varier entre 0,909 et 0,998 en fonction de la nature du solvant organique et du surfactant.

II.4. Poudres d'alumine dopées à l'yttrium

II.4.1. Généralités sur l'emploi d'ajouts dans la synthèse de l'alumine

La littérature fait abondamment référence à l'emploi d'ajouts pour modifier les propriétés de l'alumine (structure, texture, propriétés acides,...). Il est possible d'améliorer la thermostabilité de l'alumine via l'addition d'alcalino-terreux, de terres rares ou d'agents organiques complexants (19,180-188,150,189). L'accent sera mis ici essentiellement sur le dopage de l'alumine par des oxydes métalliques.

Le lanthane est particulièrement efficace pour accroître la résistance thermique de l'alumine (180,182,187,188). La plupart des études (180-185,187,188) se sont intéressées à la modification de la thermostabilité par ajout d'additifs *en surface* de l'alumine. Par contre, l'incorporation structurale d'additifs dans le réseau de l'alumine a été nettement moins étudiée (19,180,185,186). Lin et al. (180) ont montré que cette dernière méthode donnait d'aussi bons résultats que la méthode classique d'imprégnation.

Ozawa et al. (188) ont démontré que l'alumine imprégnée avec du nitrate de lanthane (1 % molaire) présentait encore une forme du type théta après calcination à 1350°C. BaO permet le maintien du caractère amorphe de l'alumine jusqu'à 1200°C quand sa proportion dans l'alumine est de 10% en poids (186). Zr^{4+} , Ca^{2+} et Th^{4+} sont des inhibiteurs de la transition alpha alors que In^{3+} , Ga^{3+} , Al^{3+} et Mg^{2+} ont tendance à accélérer cette transformation (183,184). L'amélioration de la stabilité thermique de l'alumine peut aussi être atteinte par greffage de composés à base de silicium à la surface de l'alumine (181) ou par incorporation structurale de silice dans le réseau Al-O (19).

Un effort de recherche considérable a été engagé dans ce domaine car la transformation alpha détermine la limite d'utilisation de ce matériau dans un grand nombre d'applications, et en particulier en tant que catalyseur ou support de catalyseur (186).

L'effet stabilisant du lanthane serait dû à la variation du nombre de défauts dans le solide (ex: variation de la concentration en groupes OH^- et en vacances oxygène) (182). La microscopie électronique à haute résolution a permis de mettre en évidence que l'addition d'ions métalliques comme le lanthane, le zirconium, le thorium ou le cérium engendrait la cristallisation de la couche amorphe de surface de l'alumine (187). Au contraire, l'effet accélérateur de certains additifs serait dû à la formation d'une phase liquide à des températures inférieures à la température de transition normale (189).

L'oxyde d'yttrium est un composé qui n'a été, semble-t-il, que très peu utilisé pour modifier les propriétés de l'alumine. Seul Edney et al.(120) se sont intéressés à l'étude spectroscopique de gels d' Al_2O_3 contenant respectivement 5, 10, 15 et 20% d' Y_2O_3 . Or, ce composé appartient à la même famille que le lanthane (famille des lanthanides). Il est donc probable que ce composé affecte également la thermostabilité de l'alumine. L'emploi d'un tel composé pourrait par ailleurs bénéficier à la densification d' AlN car Y_2O_3 est utilisé couramment comme aide au frittage d' AlN .

II.4.2. Aspects thermodynamiques du système Al-Y-O

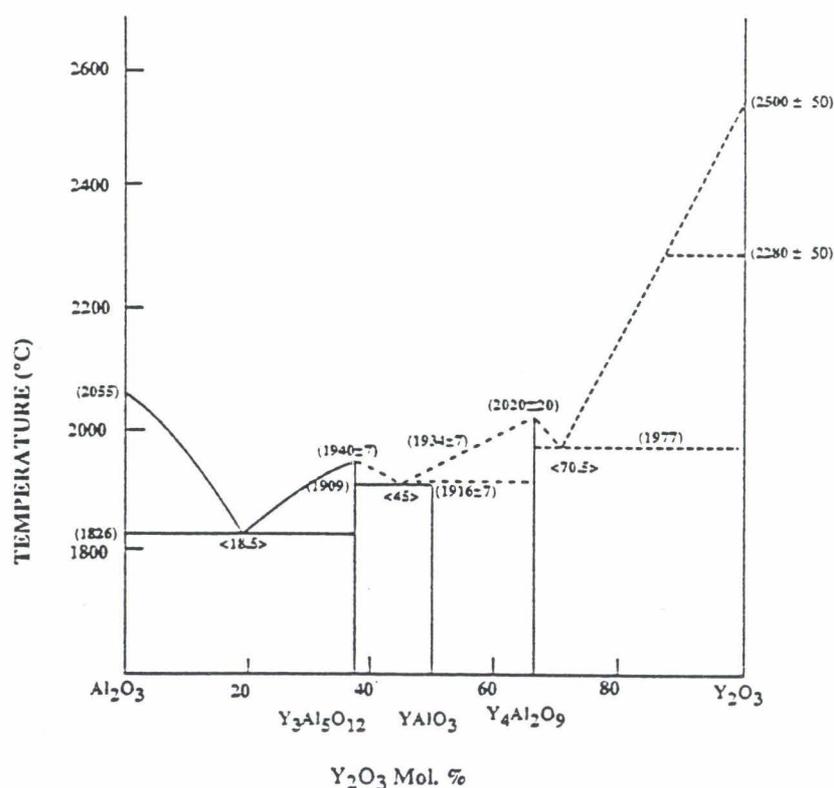
Un certain nombre de travaux de la littérature (190) traitent des aspects thermodynamiques liés au système Al-O modifié par des oxydes de terre rare (190) ou d'autres composés (191). Les données concernant le système Al-Y-O sont souvent contradictoires (192,193). De nombreux diagrammes de phase ont été proposés dans le système Al_2O_3 - Y_2O_3 mais la plupart d'entre eux présentent des différences significatives. Cockayne (190) a proposé un compte rendu du développement chronologique du diagramme de phase Al_2O_3 - Y_2O_3 . Il demeure un certain nombre d'incertitudes quant à la solubilité de Y_2O_3 dans Al_2O_3 et vice versa (192). Le diagramme de phase le plus récent a été proposé par Mah et Petry (192) en 1992. La figure II.60 reprend le diagramme proposé par ces auteurs.

Trois composés mixtes définis ($\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 et $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$) ont été identifiés dans le système Al_2O_3 - Y_2O_3 . La nomenclature utilisée pour décrire ces trois composés est quelque peu confuse. On se réfère fréquemment à leur structure cristalline. $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$, YAlO_3 et $\text{Y}_4\text{Al}_2\text{O}_9$ sont alors appelés respectivement garnet d'aluminium et d'yttrium (**YAG** : yttrium aluminium garnet), perovskite d'aluminium et d'yttrium (**YAP** : yttrium aluminium perovskite) et monoclinique d'aluminium et d'yttrium (**YAM** : yttrium aluminium monoclinic). La notation la plus logique a été proposée par Cockayne (190). Cet auteur (190) propose de se fonder sur les rapports moléculaires entre l'alumine (A) et l'oxyde d'yttrium (Y). Cela donne Y_3A_5 pour le garnet, YA pour le perovskite et Y_2A

pour la phase monoclinique. Cette notation sera utilisée ici.

On constate que c'est la phase mixte $Y_3Al_5O_{12}$ qui est la forme stable à des fractions molaires en Y_2O_3 n'excédant pas 37% (192,194). Un tel composé a d'intéressantes propriétés optiques (ex: doubleur de fréquence) et mécaniques (195). La phase $Y_3Al_5O_{12}$ est celle qui apparaît le plus souvent aux joints de grains de frittés d'AlN contenant des concentrations en Y_2O_3 inférieures à 10% (196).

Figure II.60. Diagramme de phase du système Al_2O_3 - Y_2O_3
(référence 192)



II.4.3. Synthèse d'alumine yttrée

Les échantillons d'alumine yttrée furent préparés par deux méthodes différentes.

La première de ces méthodes est calquée sur la préparation des aérogels d'alumine dans le système ASB/solvant(s) organique(s)/eau (mode opératoire détaillé au paragraphe II.2.3.2). Le sel d'yttrium choisi est l'acétate d'Y ($Y(CH_3COO)_3 \cdot 4H_2O$) et est noté YACE. Ce sel est ajouté dans le milieu de synthèse de telle sorte à obtenir un aérogel

d'alumine contenant environ 1% en poids d'yttrium. La concentration en YACE s'exprime au travers du rapport massique YACE/alcool total. Du méthanol est utilisé en plus du 2-butanol pour permettre une meilleure dissolution du sel d'yttrium.

La préparation du gel implique les étapes suivantes :

- 1) mélange de l'alcoxyde avec un aliquot de 2-butanol;
- 2) mélange de l'eau avec la quantité restante de 2-butanol (si possible, la quantité en alcool devra être plus grande qu'en 1) pour accroître la dilution de l'eau);
- 3) mise en solution du sel d'yttrium (YACE) dans le méthanol;
- 4) mise en contact et agitation rapide des solutions préparées en 1), 2) et 3);
- 5) maintien de l'agitation pendant une demi-heure à température ambiante avant passage dans l'autoclave (voir paragraphe II.2.3.2).

Deux échantillons (**ABMY1** et **ABMY2**) ont été préparés sur base de ce mode opératoire. Pour ces deux échantillons, l'élément yttrium a donc été rajouté dans la masse. Les teneurs respectives en alcoxyde et en chacun des alcools sont exprimées au travers du rapport m/s (voir paragraphe II.2.3.2). Pour rappel, le rapport m/s s'établit comme suit avec :

$m = \text{poids d'ASB} + \text{poids de 2-butanol (g)}$.

$s = \text{poids du deuxième solvant (M pour méthanol) (g)}$

Un troisième échantillon (**AB-BMY**) a été préparé en dispersant l'élément yttrium à la surface. Pour ce faire, on a soumis un aérogel d'alumine (solide **AB2**) à un seconde mise en autoclave en présence d'une solution mixte de 2-butanol/méthanol/acétate d'yttrium (sans ajout d'eau).

Ces trois solides seront comparés aux solides de référence **AB2** et **ABM**. Les conditions de synthèse sont reprises dans le tableau II.20.

Ces synthèses ont été réalisés pour partie au Laboratoire des Matériaux et Procédés Catalytiques du Professeur G.M.Pajonk (82,83).

Une deuxième voie de préparation d'alumines yttriées a été utilisée en se basant sur le mode opératoire du système ASB/tert-butanol/eau (voir paragraphe II.2.4.2). Il s'agit d'une version "améliorée" dudit mode opératoire. La méthode de séchage choisie est la lyophilisation. Les réactifs utilisés sont respectivement l'acétylacétonate d'Y ($\text{Y}(\text{CH}_3\text{COCHCOCH}_3)_3 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$) (**YATO**) et le sec-butoxyde d'Al (**ASB**).

La préparation des gels implique les étapes suivantes :

- 1) mise en solution d'ASB et de YATO dans un aliquot de tert-butanol;

- 2) mélange de l'eau avec la quantité restante de tert-butanol (si possible, la quantité en alcool devra être plus grande qu'en 1) pour accroître la dilution de l'eau);
- 3) mise en contact et agitation rapide des solutions préparées en 1) et 2);
- 4) maintien de l'agitation pendant une demi-heure;
- 5) centrifugation du gel obtenu et élimination du surnageant par du tert-butanol frais (cette opération est répétée trois fois);
- 6) congélation du gel et lyophilisation suivant le mode opératoire détaillé au paragraphe II.2.4.2.

Les étapes 1), 3) et 4) s'effectuent à 80°C. L'ensemble de ces opérations sont menées en boîte à gant, laquelle est soumise à un flux continu d'azote N60. La teneur en YATO a été calculée de telle sorte à former des poudres d'alumine contenant respectivement 1% (ADS1), 5% (ADS5) et 10% (ADS10) en poids. Le rapport molaire C_{H_2O}/C_{Al} est égal à 3. Un échantillon ne contenant pas d'yttrium (ADS0) a été synthétisé comme solide de référence. Les solides de la série ADS pourront être comparés au solide G2SL7, qui est le solide le plus proche de cette série. Les conditions de synthèse sont reprises dans le tableau II.21.

Tableau II.20. Conditions expérimentales de la synthèse d'aérogels yttriés dans le système ASB/solvant(s) organique(s)/eau

solides	C_{H_2O}/C_{ASB}	ASB/ alcool total (1)	m/s	YACE/alcool total (1)
AB2	3	2	-	0
ABM	3	2	0,48	0
ABMY1	3	2	0,48	$1,44 \cdot 10^{-4}$
ABMY2	0	2	0,48	$1,44 \cdot 10^{-4}$
AB-BMY	3	2	-	$(1,79 \cdot 10^{-4})$

m = poids d'ASB + poids de 2-butanol (g).

s = poids du deuxième solvant (M pour méthanol) (g)

(1) rapport massique

Tableau II.21. Conditions expérimentales de la synthèse de gels d'alumine yttriés dans le système ATB/tert-butanol/eau

solides	C_{H_2O}/C_{ASB}	Bu^tOH/H_2O	$YATO/Bu^tOH$
		(1)	(2)
ADS0	3	20	0
ADS1	3	20	$2,57 \cdot 10^{-3}$
ADS5	3	20	$1,28 \cdot 10^{-2}$
ADS10	3	20	$2,57 \cdot 10^{-2}$

(1) rapport volumique

(2) rapport massique

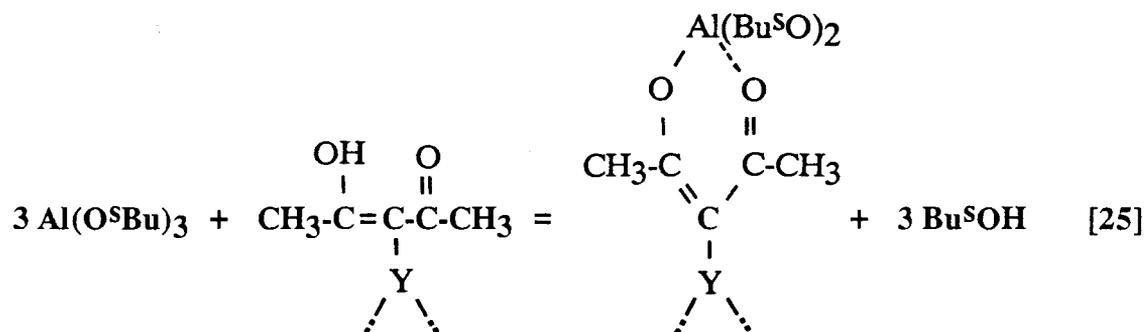
II.4.4. Chimie des alumines dopées à l'yttrium

Solides ABM yttriés

ASB mis en présence avec le mélange 2-butanol/méthanol/YACE peut subir diverses réactions avant hydrolyse. Les réactions d'alcoolyse entre un alcool et un alcoxyde ont été largement commentées au paragraphe II.2.3.3. La chimie de l'acétate d'yttrium en solution dans un alcool (méthanol) est peu connue. Il est probable que ce composé se dissocie partiellement sous la forme Y^{3+}/CH_3COO^- . Dans ce cas, l'acétate pourrait très bien réagir avec l'alcoxyde d'Al via son groupe nucléophile O^- . Quant à l'incorporation de l'yttrium dans le réseau Al-O, elle est plus problématique. Il se peut que l'yttrium ne prenne pas part à la formation du réseau mais soit simplement dispersé en surface du matériau sous la forme d' Y^{3+} .

Solides ADS

Lorsqu'on met en contact ASB avec le mélange TB/YATO, deux phénomènes sont susceptibles de se produire : 1) une réaction d'alcoolyse entre ASB et TB (paragraphe II.2.4.3), 2) une réaction entre ASB et YATO. L'acétylacétonate d'yttrium peut être assimilé à l'agent complexant ETAC du fait de ses deux fonctionnalités cétone, dont l'une est susceptible d'être transformée en énol dans un équilibre énol-cétone (équation [20], chapitre II). La forme énol peut être stabilisée par chélation de l'ion Al:



L'effet du précurseur YATO sur la chimie d'ASB est donc comparable à celui de l'agent complexant ETAC (acétoacétate d'éthyl) (paragraphe II.2.5.3). YATO limite la croissance du polymère et permet la formation d'un ensemble hybride (organique/inorganique) contenant deux types de métaux de transition (Al et Y).

II.4.5. Caractérisations physico-chimiques

Solides ABM yttriés

Solides ABM séchés

Les aérogels yttriés **ABMY1** et **AB-BMY** sont totalement amorphes (figure II.61). Quant au solide **ABMY2**, il présente une structure de type pseudo-boehmite 'c' (paragraphe II.2.3.4) (tableau II.22). Ce solide présente en fait un spectre XRD similaire au solide **ABM**. L'acétate d'yttrium aurait un effet variable sur la structure de l'aérogel d'alumine séché suivant l'ajout (**ABMY1**) ou non (**ABMY2**) d'eau dans le milieu de synthèse.

La composition chimique des gels séchés est reprise au tableau II.23. La teneur en carbone la plus élevée (8,1%) est celle du solide présentant une structure de type pseudo-boehmite 'c' (**ABMY2**). Cette forte teneur pourrait s'expliquer par la présence de

résidus carbonés à l'intérieur des feuillets de boehmite, comme pour le solide ABM. Un double passage dans l'autoclave limite fortement les teneurs en hydrogène et en carbone du produit fini (AB-BMY).

Figures II.61. Spectres XRD des aérogels d'alumine yttrée séchés (61a) et calcinés à 400°C (61b)

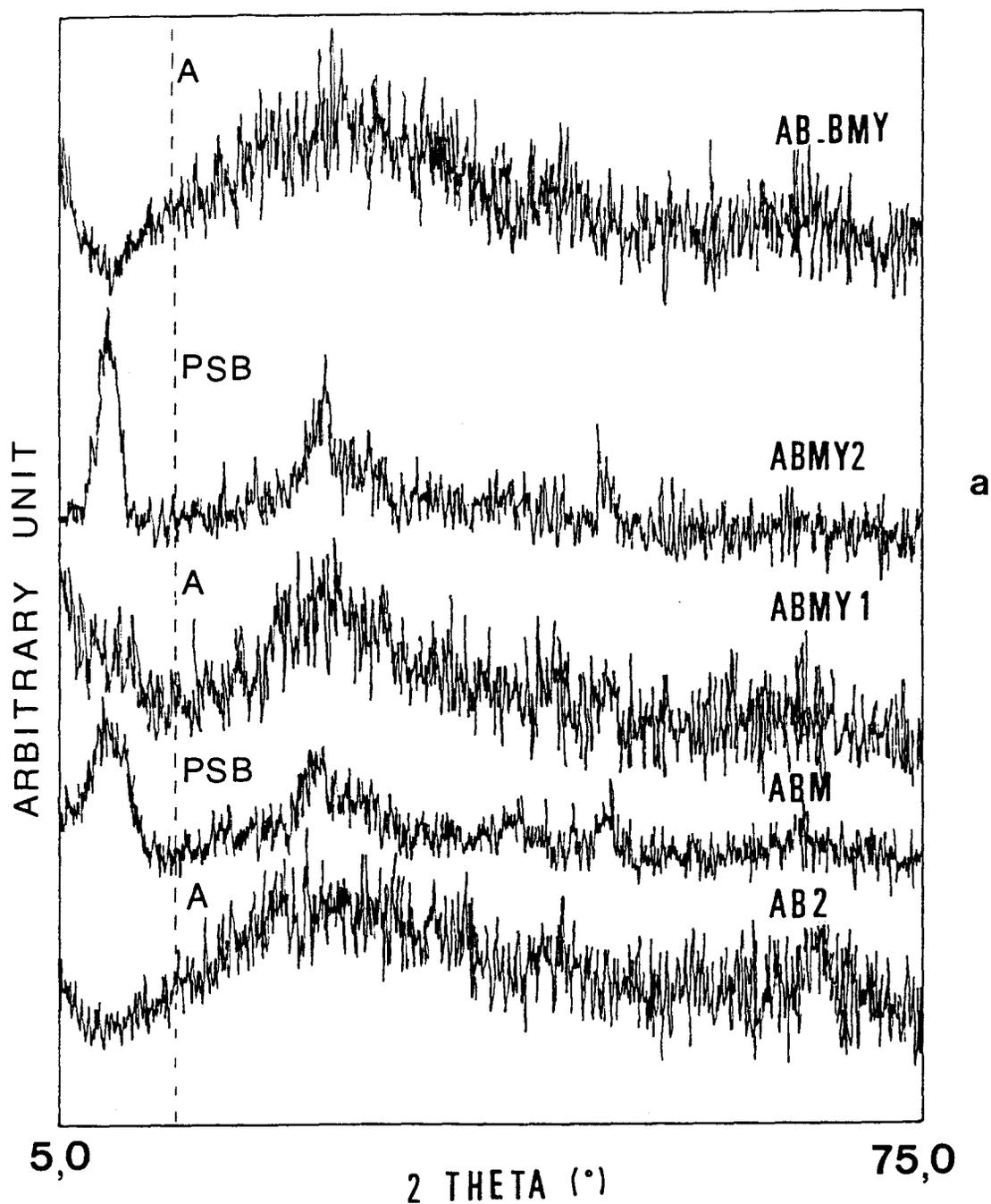


Tableau II.22. Valeurs de 2θ et de d des raies 020 et 120 des gels d'alumine yttrée séchés et détermination de la taille des cristallites par l'équation de Scherrer

Solide	Raie 020			Raie 120
	d (Å)	2θ (°)	taille (Scherrer) (Å)	taille (Scherrer) (Å)
ABMY2	10,20	8,67	28,3	37,5
ABM	9,52	9,29	21,8	26,9
ADS0	6,41	13,80	19,3	30,0

Tableau II.23. Composition chimique des gels séchés d'alumine yttrée

solide	composition chimique (a) (% en poids)					
	Al	H	C	O	Y	Al(b)
ABMY1	-	-	-	-	0,4	-
ABMY2	35,8	2,8	8,1	44,3	1,1	48,3
AB-BMY	35,8	0,6	2,3	43,6	1,0	39,4
ABM	38,2	2,5	5,8	45,7	0	47,2
AB2	40,2	2,3	3,2	52,7	0	45,1
ADS0	38,2	-	4,6	50,1	0	45,3
ADS1	29,9	-	8,1	48,4	1,0	42,4
ADS5	25,8	-	11,2	44,2	4,7	43,1
ADS10	22,1	-	15,4	42,7	8,1	45,9

(a) Pour comparaison, $AlO(OH)$ a une teneur massique (% en poids) en aluminium de 45.0 % et en hydrogène de 1.7 %, alors que $Al(OH)_3$ a une teneur en aluminium de 34.6 % et en hydrogène de 3.9 %.

(b) teneur calculée en soustrayant la contribution relative aux molécules carbonées retenues dans la porosité, en considérant que tout le carbone se trouve sous la forme de $C_4H_{10}O$ (voir annexes)

Solides ABM calcinés

Composition des solides ABM calcinés

Le rendement de l'incorporation de l'yttrium dans le réseau Al-O dépend fortement du rapport H₂O/ASB (tableau II.24). Le meilleur taux d'incorporation d'yttrium est atteint lorsqu'il n'y a pas d'addition d'eau dans le milieu (**ABMY2**). Dans ce dernier cas, on constate la présence d'une teneur en carbone résiduel assez élevée. Ce carbone pourrait être dû à l'incorporation **chimique** de résidus carbonés entre les feuillets de boehmite. Les résultats précédents ont en effet montré que les différences de comportement entre le solide **AB2** d'une part et les solides du type **ABM** pouvaient en partie s'expliquer au travers de ce phénomène. Inversement, lorsqu'on ajoute de l'eau pour l'hydrolyse d'ASB (**ABMY1**), le pouvoir nucléophile du groupe OH venant de l'eau est tel qu'il peut y avoir un déplacement des autres groupes complexés au noyau aluminium. Ce point pourrait expliquer en partie le plus faible taux d'incorporation obtenu dans ce cas.

Structure des solides ABM calcinés

L'analyse structurale indique que le solide **AB-BMY** est légèrement plus cristallin que les autres aérogels d'alumine yttrée (figure II.61b), sans doute en raison de son double passage en autoclave. Les aérogels yttrés présentent une évolution thermostructurale différente de celle des solides non dopés (paragraphe II.2.3.5). Le solide **ABMY2** présente une forme gamma à une température légèrement supérieure à 400°C (figure II.62). A 800°C, une forme de transition delta apparaît tandis que la structure développée à 1000°C est clairement isostructurale à celle d'une forme théta. Cette forme demeure non transformée jusqu'à 1250°C. Entre 1250°C et 1300°C, la transition alpha intervient. La présence de pics de faible intensité pouvant être attribués à des phases mixtes du type Y₃Al₅O₁₂ et/ou YAlO₃ a aussi été notée à haute température. La transition alpha a lieu à une température équivalente pour le solide **AB-BMY**, mais à une température largement inférieure pour le solide **ABMY1** (de l'ordre de 1150-1200°C).

Les transitions structurales observées ici ($\gamma \rightarrow \delta \rightarrow \theta \rightarrow \alpha$) sont du même type que celles qui ont été précédemment décrites. L'emploi d'additifs peut influencer différemment chaque étape de cette séquence (189,197). Un même élément peut accroître la température de transition d'une transformation donnée et diminuer telle autre. Par exemple, Zr⁴⁺ a un léger effet retardateur sur les transitions $\gamma \rightarrow \delta$ et $\delta \rightarrow \theta$ mais ce même ion inhibe

fortement la formation de corindon. Le comportement particulier de ces solides yttriés vis-à-vis de leurs équivalents non modifiés peut être attribué à l'insertion de l'yttrium au sein du réseau Al-O.

Tableau II.24. Composition chimique, diamètre moyen des particules et surface spécifique des gels d'alumine yttriée calcinés à 400°C

solide	composition chimique (a) (% en poids)				D (1)	SBET
	Al	H	C	Y	(μm)	($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
ABMY1	40,2	1,8	0,7	0,3	0,5	390
ABMY2	40,4	2,0	2,3	1,1	0,6	312
AB-BMY	38,5	1,7	0,7	0,9	0,3	392
ABM	35,3	2,5	3,3	0	0,8	448
AB2	41,9	1,5	0,6	0	0,4	504
ADS0	39,9	-	0,7	0	3,5	502
ADS1	45,4	-	1,3	1,5	3,2	551
ADS5	33,1	-	1,7	6,1	3,6	608
ADS10	29,1	-	1,3	10,5	4,3	512

(a) Pour comparaison, $\text{AlO}(\text{OH})$ a une teneur massique (% en poids) en aluminium de 45.0 % et en hydrogène de 1.7 %, alors que $\text{Al}(\text{OH})_3$ a une teneur en aluminium de 34.6 % et en hydrogène de 3.9 %.

(1) diamètre moyen des particules

Figures II.61. Spectres XRD des aérogels d'alumine yttrée séchés (61a) et calcinés à 400°C (61b)

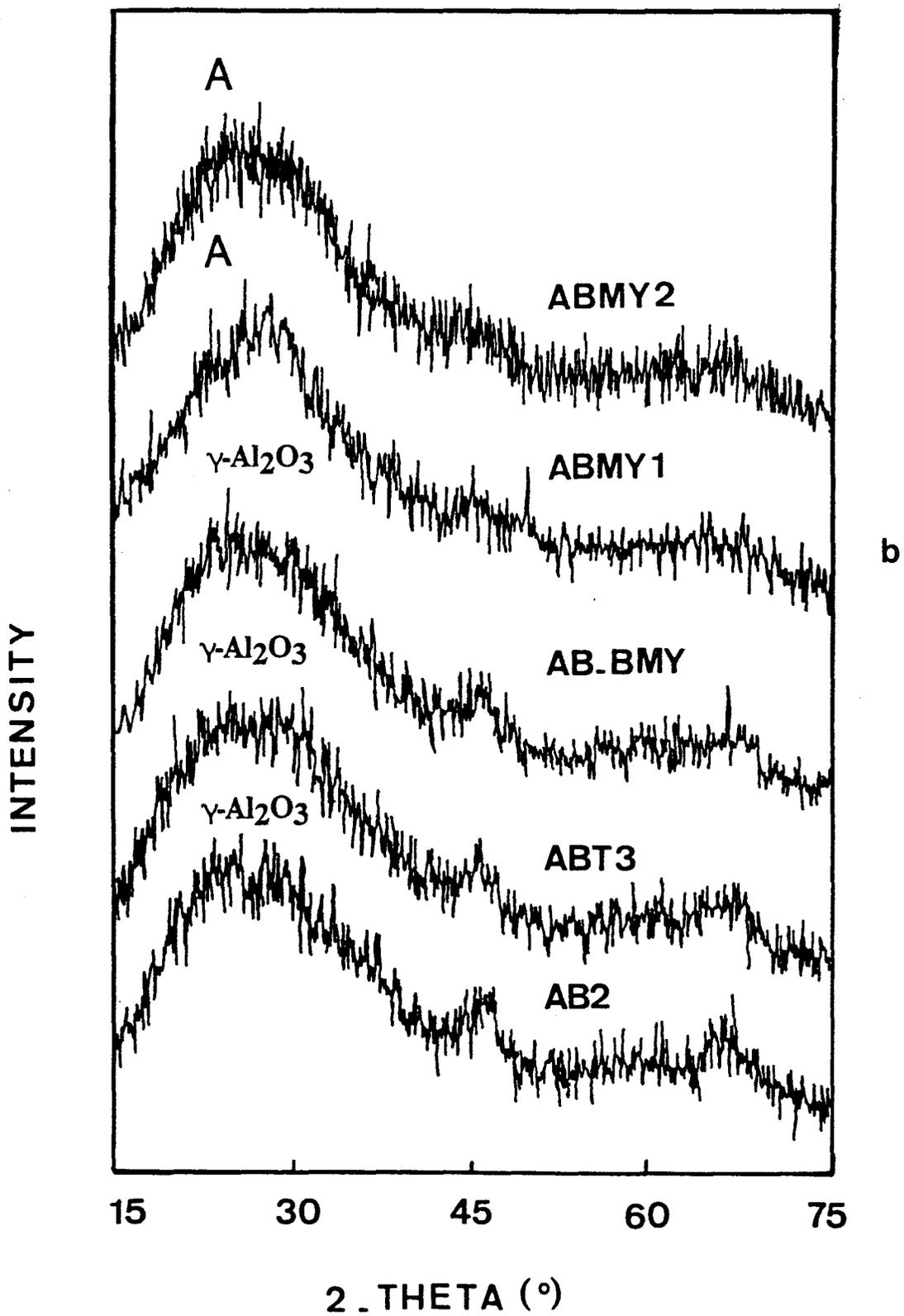
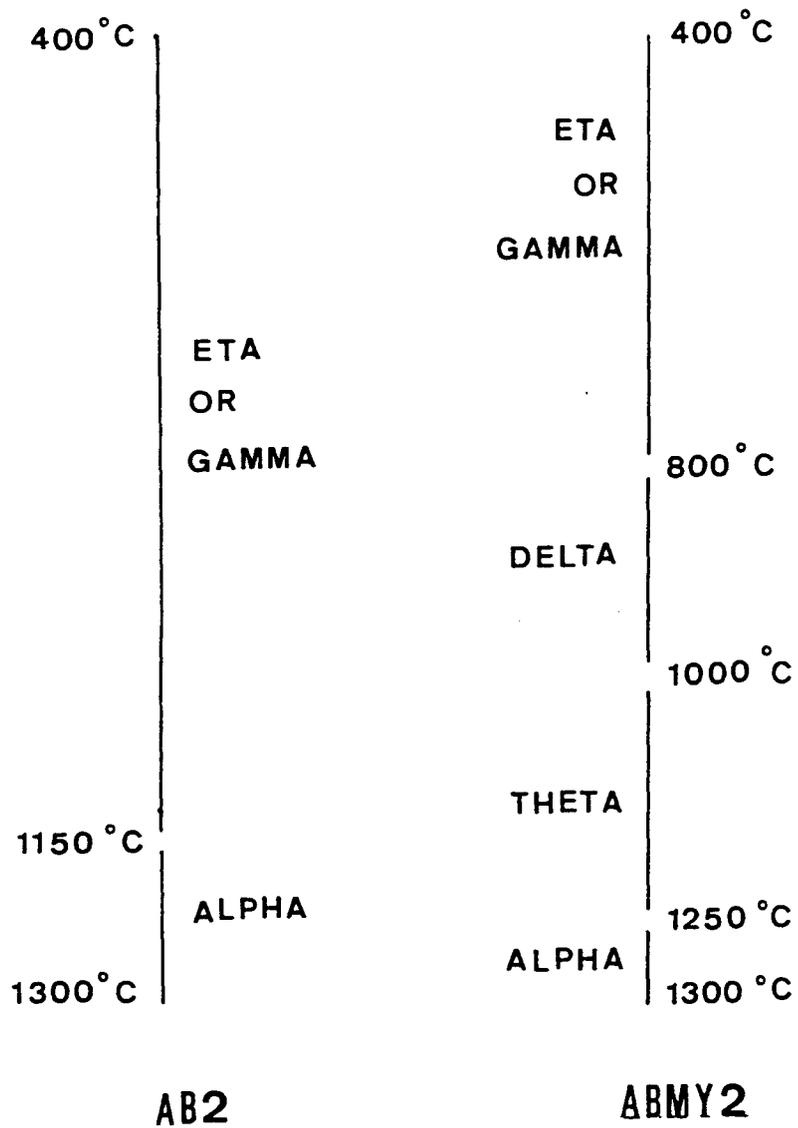


Figure II.62. Evolution thermostructurale du solide ABMY2 en fonction de la température (en comparaison avec le solide AB2)



Texture des solides ABM calcinés

Porosimétrie à l'azote

L'évolution des surfaces spécifiques en fonction de la température de calcination sous air (figure II.63) présente une différence de comportement notable entre les aérogels yttriés (ABMY1, ABMY2 et AB-BMY) et leurs équivalents non dopés (AB2). La surface spécifique d'ABMY2 est inférieure à celle de AB2 jusqu'à 1000°C mais cette tendance s'inverse entre 1000°C et 1300°C. La texture des solides yttriés demeure fortement développée à 1200°C alors que les solides dépourvus d'yttrium ont perdu la majeure partie de leur surface à cette température. Il est probable que le maintien d'une texture fortement développée dans les solides yttriés soit lié à leur évolution thermostructurale particulière. Les valeurs de surface spécifique des solides sont aussi plus élevées après traitement sous azote que sous air atmosphérique : pour ABMY2, les valeurs sont respectivement de 88 m².g⁻¹ (N₂) et de 61 m².g⁻¹ (air atmosphérique) à 1200°C. A 1300°C, les surfaces spécifiques de tous les solides yttriés sont du même ordre de grandeur : 13 m².g⁻¹ pour ABMY2, 11 m².g⁻¹ pour AB-BMY et 9 m².g⁻¹ pour ABMY1.

L'élément yttrium a donc un effet stabilisant sur la structure et sur la texture des aérogels d'alumine. La thermostabilité n'est pas dépendante de la manière d'incorporer l'yttrium au niveau de l'aérogel, à savoir entre un simple ou un double passage à l'autoclave (ABMY1 et ABMY2 comparés à AB-BMY). Par contre, il semble que la thermostabilité dépende fortement du rapport C_{H_2O}/C_{Al} et à fortiori, du taux d'incorporation de l'yttrium.

Porosimétrie au mercure

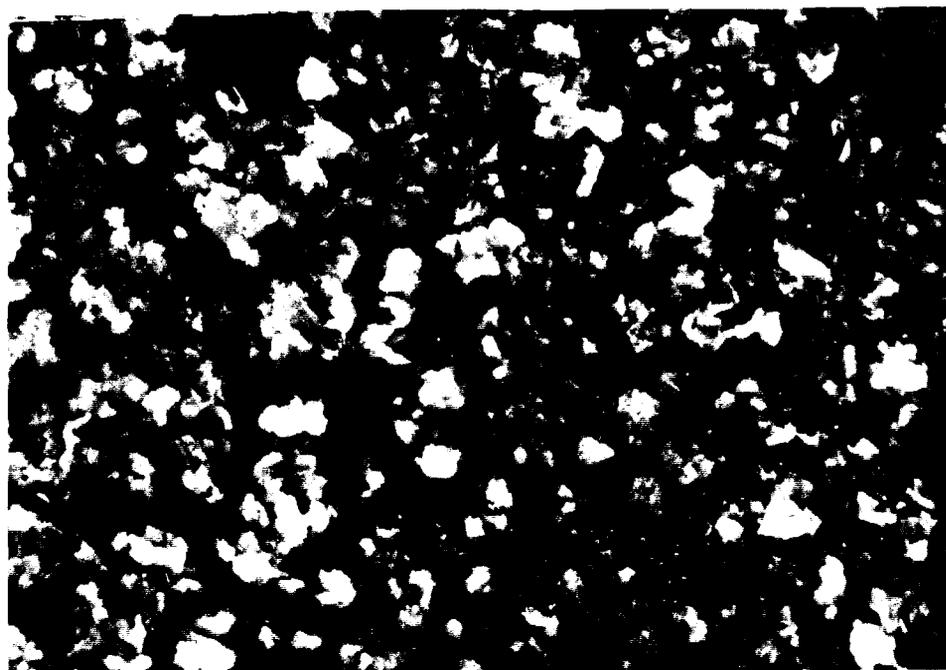
De fortes variations texturales apparaissent au sein de la famille des aérogels yttriés (tableau II.25). Le solide ABMY1 semble être le plus macroporeux des trois solides. Quant aux solides ABMY2 et AB-BMY, ils présentent des volumes poreux très élevés et un diamètre moyen de pores beaucoup plus grand que pour le solide ABMY1.

Morphologie des solides ABM calcinés

La morphologie des aérogels d'alumine yttriée (figure II.64) est fortement semblable à celle des aérogels d'alumine non dopés. Ceci montre que l'yttrium présent à faible teneur

(environ 1%) ne modifie pas les processus de nucléation/croissance.

Figure II.64. Photographie de microscopie électronique du solide ABMY2



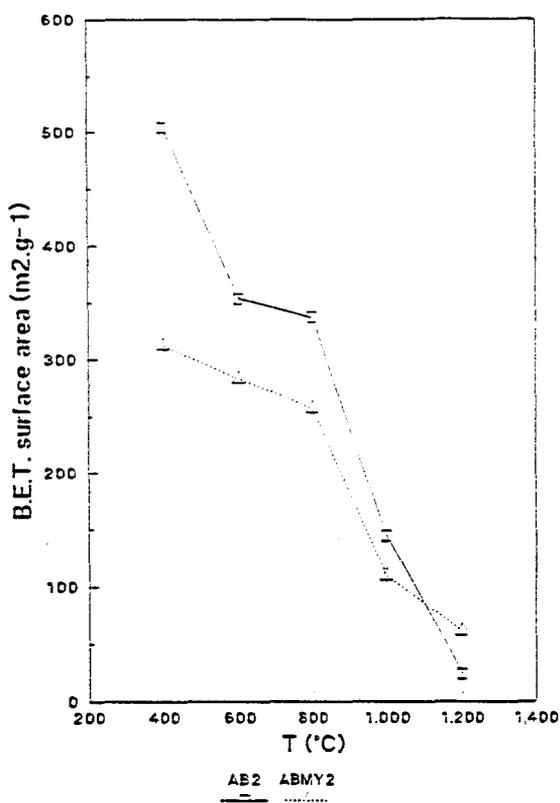
X 100

Tableau II.25. Porosimétrie au mercure des aérogels calcinés préparés dans le système alcoxyde d'Al/solvant(s) organique(s)/acétate d'Y/eau

Solide	S_{Hg} ($m^2 \cdot g^{-1}$)	d_{Hg} (μm)	V_{Hg} ($cm^3 \cdot g^{-1}$) total	$1 < d < 10 \mu m$	$0,1 < d < 1 \mu m$	$0,01 < d < 0,1 \mu m$
ABMY1	149	0,066	2,45	0,09	1,50	0,79
ABMY2	29	0,407	2,92	0,53	2,26	0,01
AB-BMY	29	1,437	5,24	-	-	-

S_{Hg} : surface déterminée par porosimétrie au mercure, V_{Hg} : volume poreux total déterminé par porosimétrie au mercure, d_{Hg} : diamètre poreux moyen déterminé par porosimétrie au mercure

Figure II.63. Variation de la surface spécifique des aérogels d'alumine yttriés (ABMY1, ABMY2 et AB-BMY) en fonction de la température (en comparaison avec le solide AB2)



Solides ADS

Solides ADS séchés

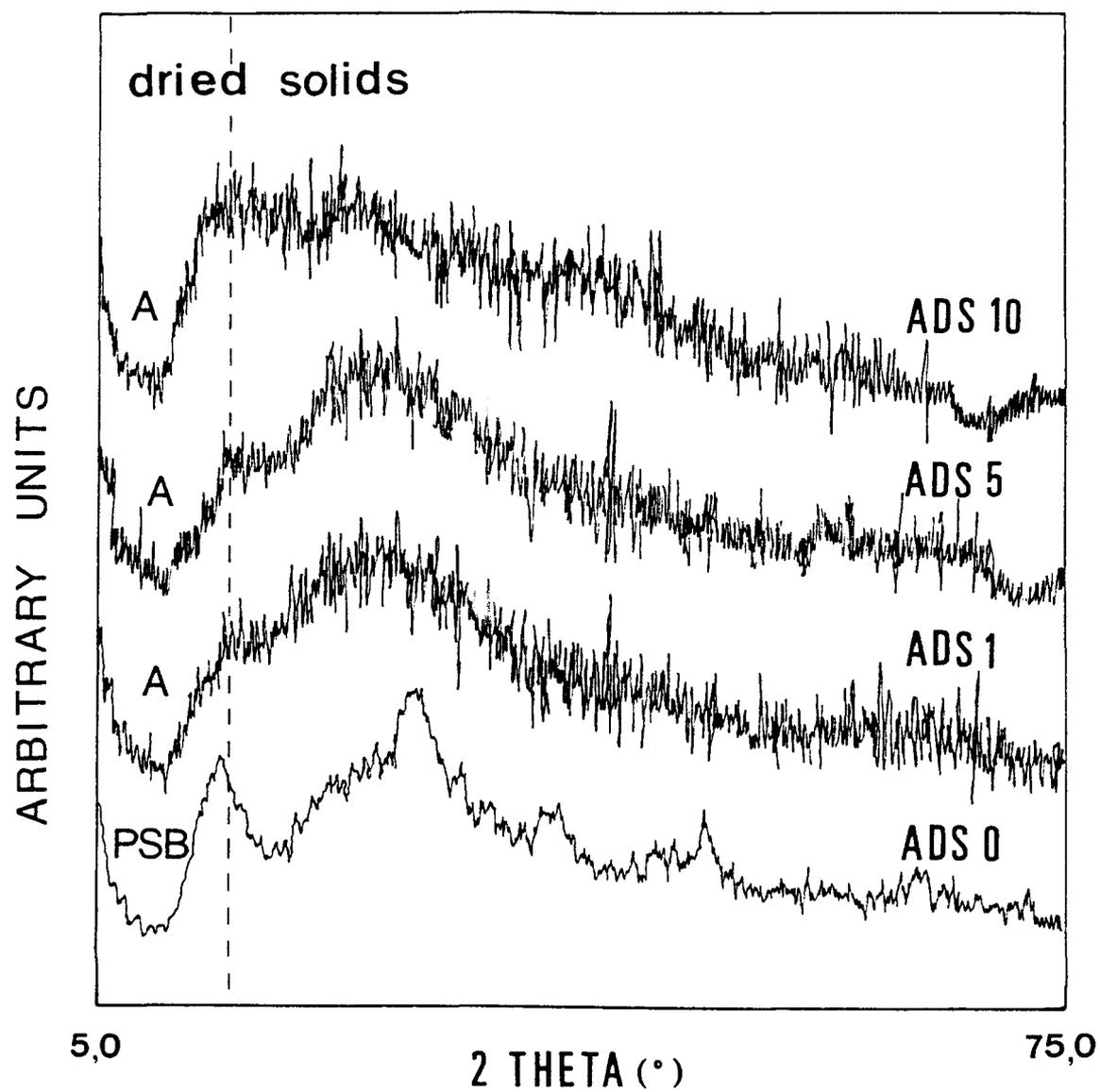
Structure des solides ADS séchés

Les spectres XRD des solides séchés de la série ADS sont présentés à la figure II.65. Le solide ADS0 présente une structure du type pseudo-boehmite 'a' alors que les solides yttriés sont amorphes. La raie (020) du solide ADS0 ne montre pas de déplacement majeur (tableau II.22). Edney et al.(120) ont également mis en évidence le caractère amorphe de gels mixtes d'Al₂O₃-Y₂O₃.

Composition chimique des solides ADS séchés

La composition chimique des gels séchés est exprimée au tableau II.23. Il apparaît que la teneur en carbone va croissante dans les gels dopés avec des quantités de plus en

Figure II.65. Spectres XRD des solides séchés de la série ADS



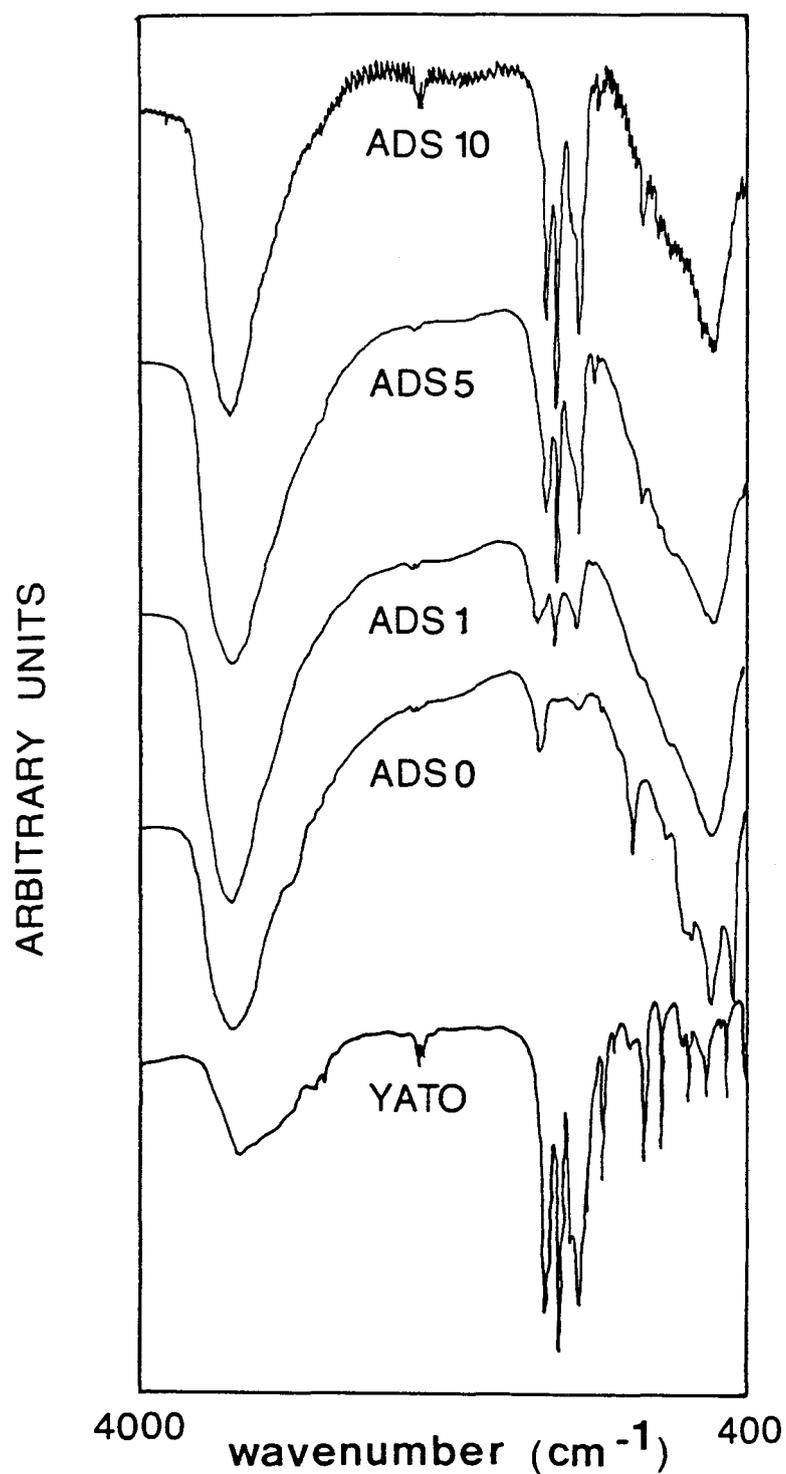
plus grandes d'yttrium. L'origine de cette forte teneur en carbone est sans doute due à la complexation d'ASB par l'acétylacétonate d'Y (équation [25]) et à la formation d'un copolymère hybride dans lequel la partie organique est significative. Les teneurs en Al corrigées sont très proches de la teneur théorique en Al dans un composé de type AlOOH .

Spectroscopie des solides ADS séchés

Le caractère amorphe des alumines yttriées est confirmé par la spectroscopie IR mesurée dans la région du moyen infrarouge (figure II.66). Le solide ADS0 présente des caractéristiques spectrales proches de celles d'une boehmite, identifiable par sa bande fine apparaissant à 1070 cm^{-1} . Les solides yttriés sont dépourvus de cette bande caractéristique, mais présentent une allure globale pouvant s'apparenter à un spectre de boehmite. Seul un certain nombre de raies très intenses apparaissent à 1380 cm^{-1} , 1525 cm^{-1} et 1650 cm^{-1} . Ces deux premières raies peuvent être attribuées à des résidus carbonés (CH_3 alcane), probablement dus à la complexation des groupements acétylacétonate du sel yttrié. La dernière de ces bandes est spécifique de la présence d'eau libre. L'intensité de ces trois bandes va croissante avec la teneur en yttrium. Ce point est parfaitement corrélé avec les fortes teneurs en carbone présent dans ces solides. Malgré les fortes teneurs d'yttrium incorporées (5 et 10 %), les spectres IR restent dominés par les bandes attribuables à la matrice alumine (120).

Macroscopiquement, on constate une différence notable entre les deux méthodes de préparation de gels lyophilisés utilisées dans ce travail, à savoir la lyophilisation de gels "tels quels" (paragraphe II.2.4.2) et la lyophilisation de gels dont la suspension liquide a été remplacée par du tert-butanol frais. La lyophilisation est beaucoup plus lente pour ces derniers gels. Ils ne présentent un aspect de poudre fine parfaitement séchée qu'après seulement 10-14 jours de traitement, alors qu'il faut seulement une semaine de traitement aux gels non traités pour présenter le même aspect. Ceci montre que l'élimination de résidus alcooliques à bas point de solidification (2-butanol) et d'eau raccourcit la durée de lyophilisation en formant une interface liquide-vapeur dans les conditions d'évacuation (10^{-2} mm Hg , -13°C).

Figure II.66. Spectres IR des gels séchés de la série ADS



Solides ADS calcinés

Composition des solides ADS calcinés

L'analyse chimique (tableau II.24) montre que le taux d'incorporation d'yttrium est très proche de la teneur en yttrium réellement engagée dans le milieu lors de la synthèse. Ceci démontre à posteriori la validité des hypothèses faites précédemment au sujet de la chimie du système ASB/TB/YATO avant hydrolyse (cf. existence d'une réaction de complexation entre ASB et YATO). Le fait que la majeure partie du carbone disparaisse lors de la calcination à 400°C sous air démontre que ces groupements carbonés sont très sensibles à l'oxydation.

Structure des solides ADS calcinés

Les spectres XRD des solides calcinés sont présentés à la figure II.67. Leur évolution thermostrostructurale est décrite jusqu'à 1200°C à la figure II.68. Les solides ADS0 et ADS1 présentent une évolution thermostrostructurale conforme à celle de la majeure partie des alumines obtenues dans ce travail : pseudo-boehmite --> gamma --> delta --> theta --> alpha. De la même manière que les aérogels yttriés de la série A, le solide ADS1 présente un retard significatif de la transition alpha. Les solides ADS5 et ADS10 demeurent amorphes jusqu'à 700°C < T < 1000°C et 1000°C < T < 1200°C, respectivement. Au-delà de ces températures, on note l'apparition de : 1) un mélange de phases mixtes Al-Y-O, 2) une forme de transition de type δ et/ou θ -Al₂O₃. Les phases mixtes majoritaires sont YA (YAlO₃) et Y₃A₅ (Y₃AlO₅). Y₂A n'apparaîtrait, semble-t-il, qu'en très faible quantité dans l'échantillon ADS10 à 1200°C. La présence exclusive des phases YA et Y₃A₅ respecte la logique du diagramme de phase Al₂O₃-Y₂O₃ (figure II.60). En effet, les deux phases les moins riches en Y₂O₃ sont respectivement Y₃A₅ et YA. Ce point indique que les cristaux formés à cette température ont majoritairement une composition comprise entre 0 et 50% d'Y₂O₃. La présence de la phase YA (37% < Y₂O₃ < 50%) témoigne néanmoins du caractère non homogène de la dispersion de l'élément yttrium dans l'ensemble de la préparation. Le traitement thermique accentue par ailleurs ce phénomène de ségrégation de phase.

Figure II.67. Spectres XRD des gels calcinés de la série ADS en fonction de la température : 67a) 400°C, 67b) 700°C, 67c) 1000°C, 67d) 1200°C

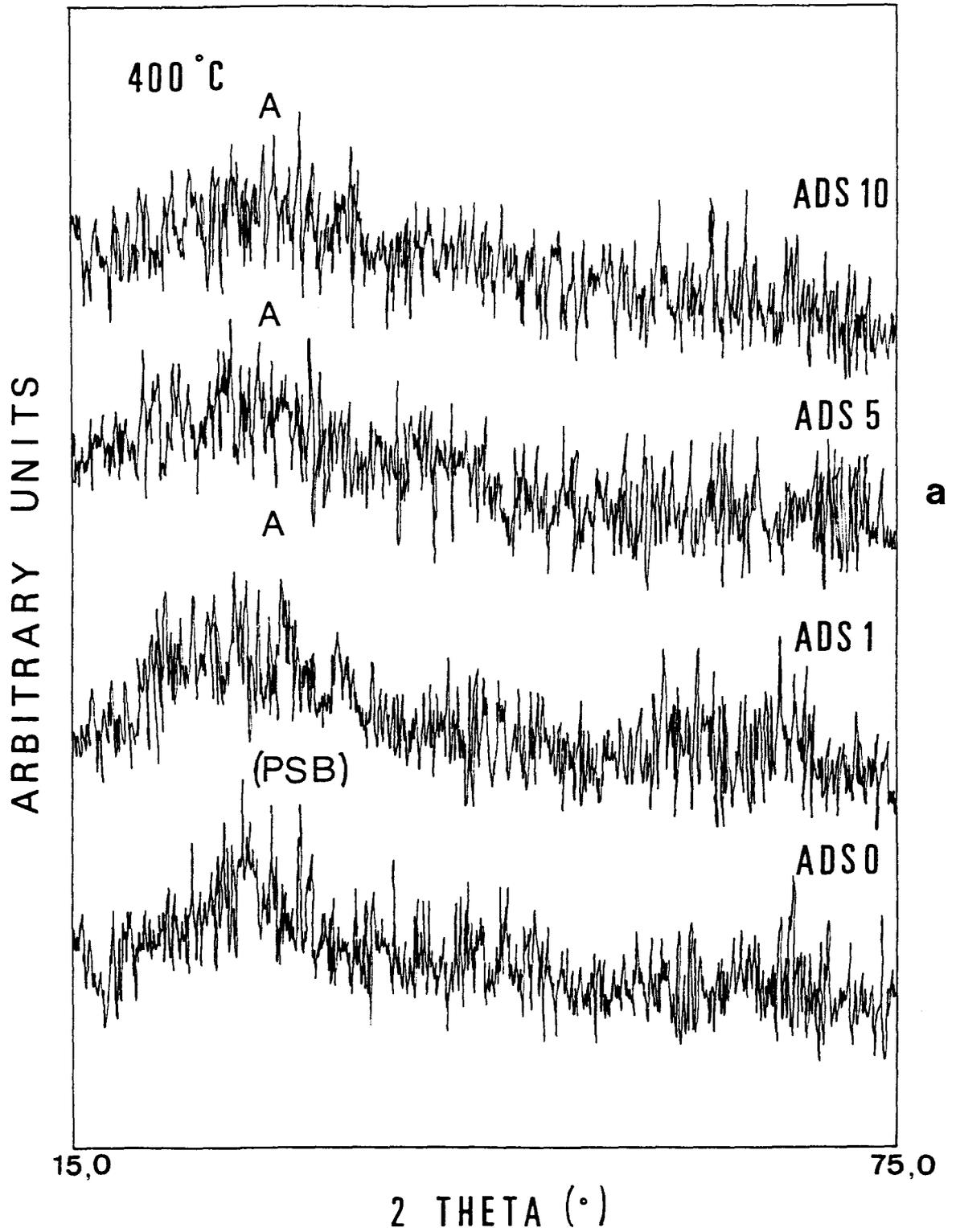


Figure II.67. Spectres XRD des gels calcinés à 700°C de la série ADS

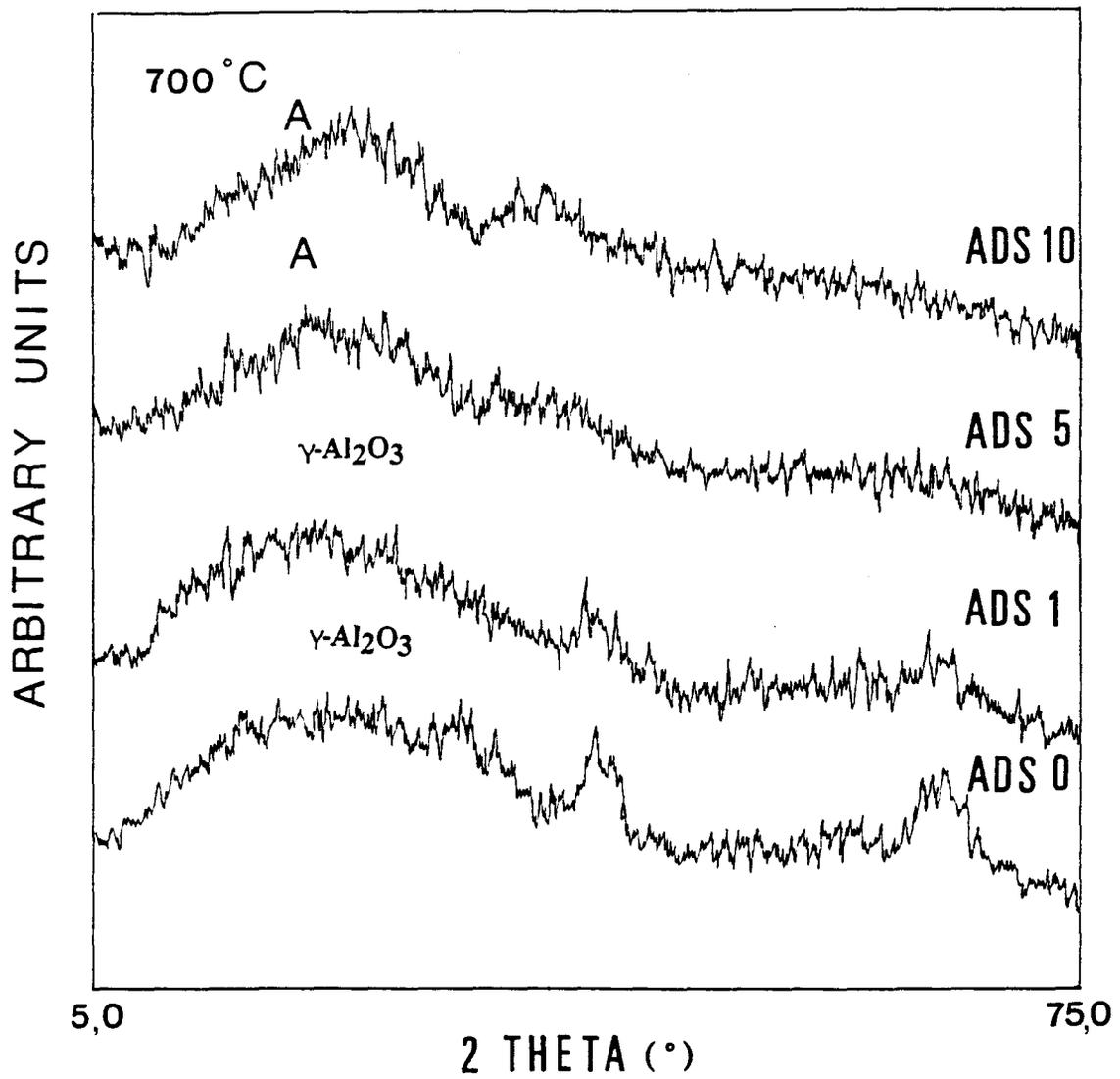


Figure II.67. Spectres XRD des gels calcinés à 1000°C de la série ADS

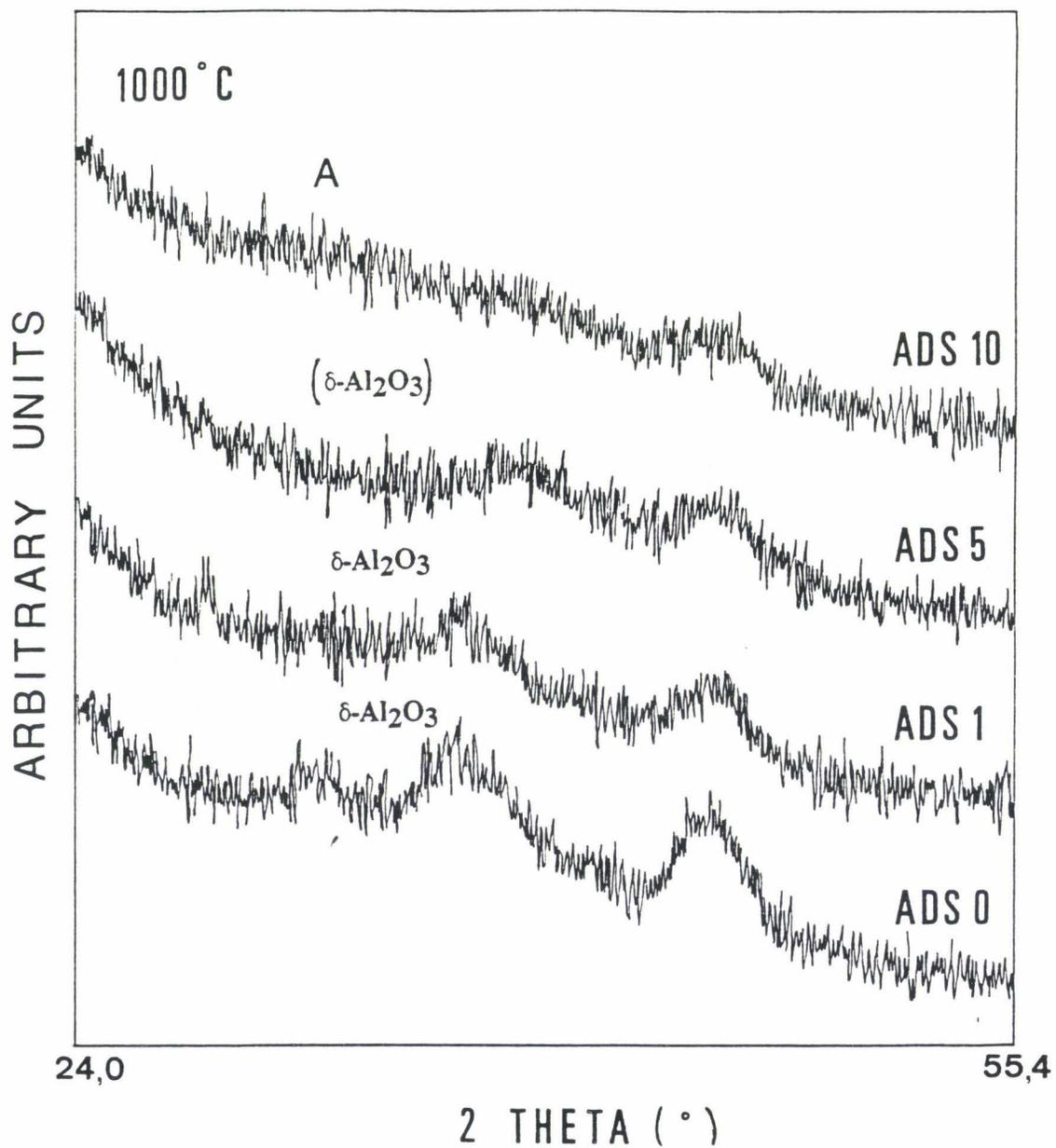


Figure II.67. Spectres XRD des gels calcinés à 1200°C de la série ADS

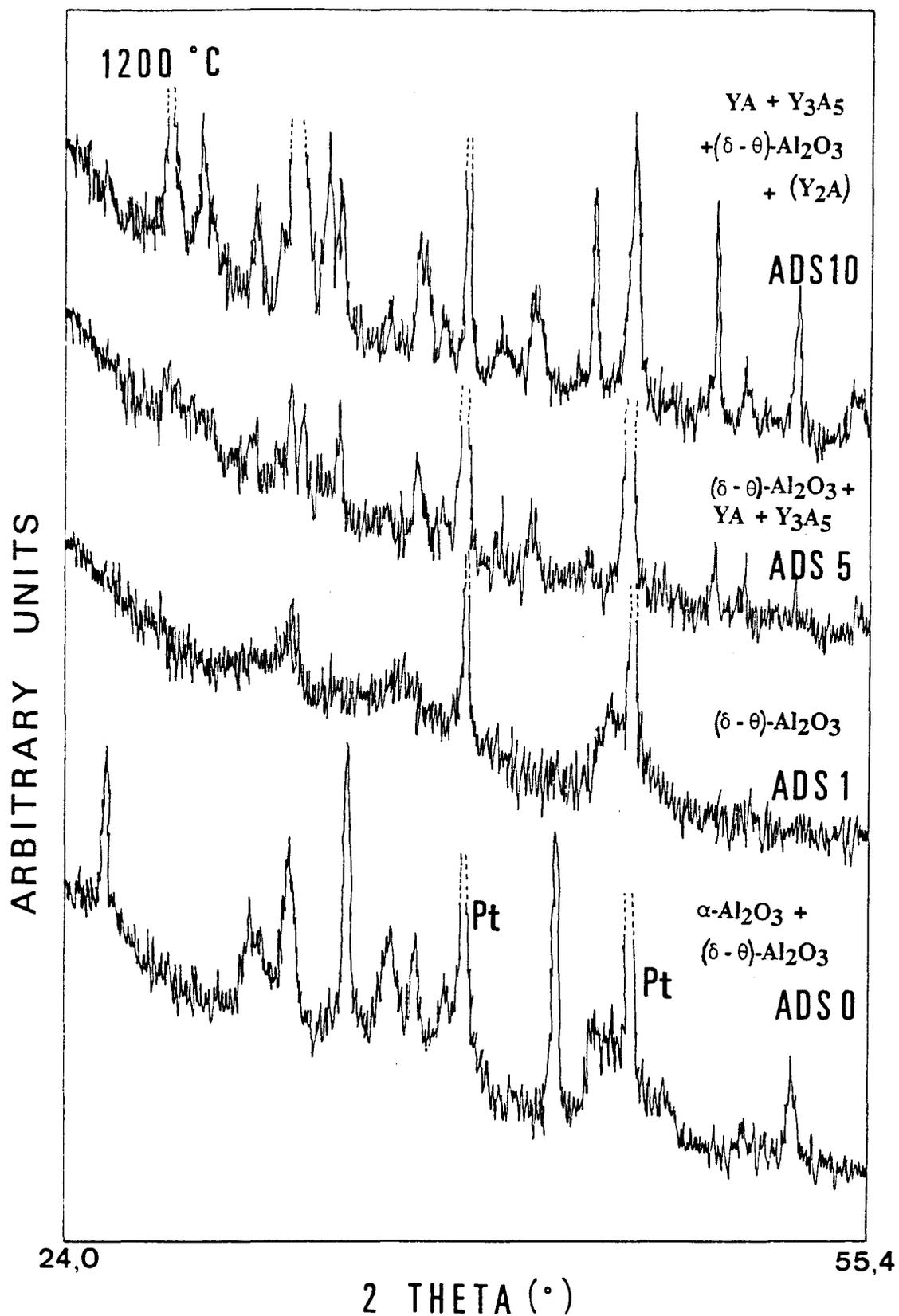
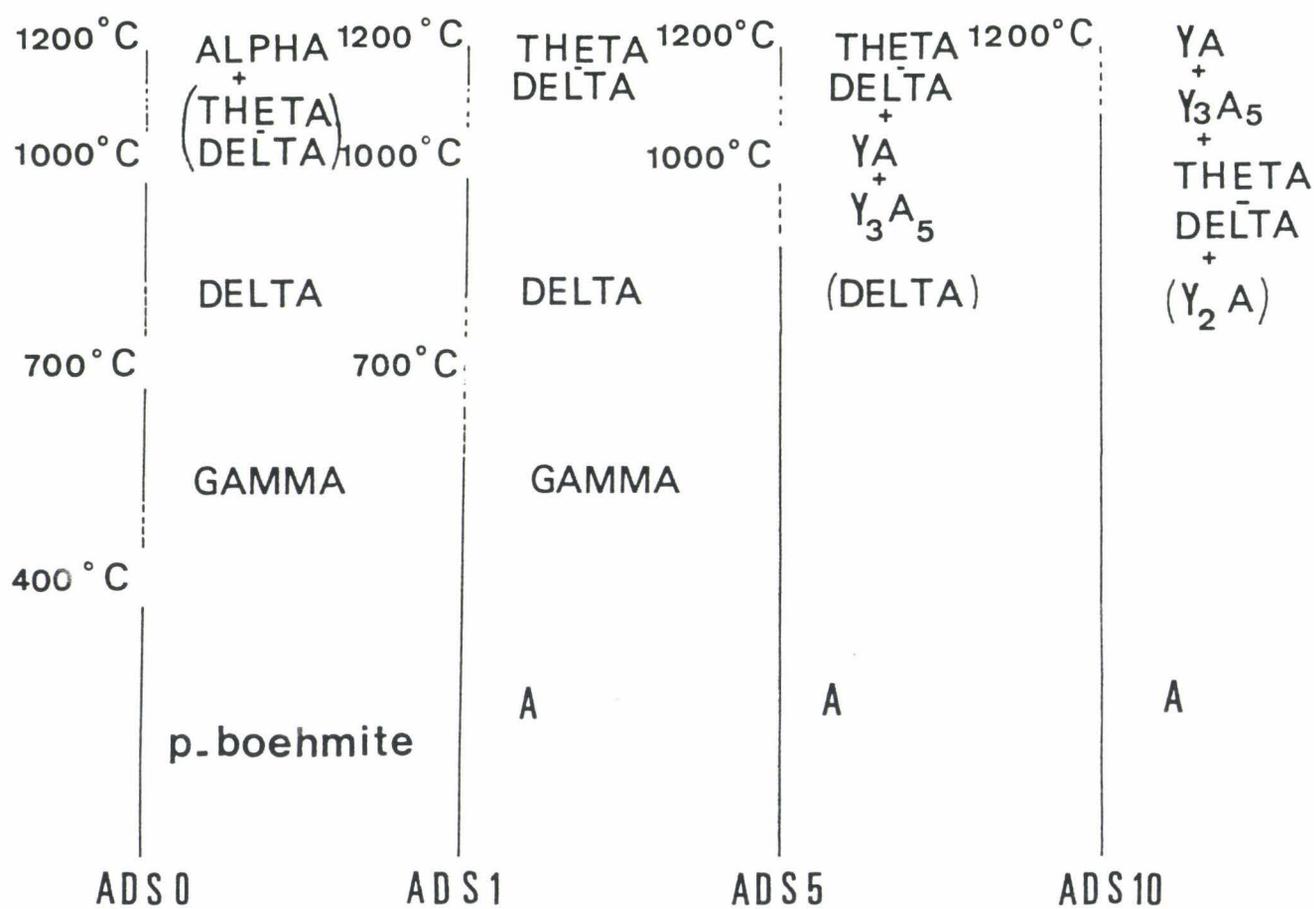


Figure II.68. Evolution thermostrostructurale des gels de la série ADS



Texture des solides ADS calcinés

Les surfaces spécifiques des solides calcinés sont reprises au tableau II.24. Les surfaces affichées par ces solides sont extrêmement élevées. Elles sont en tout cas largement supérieures à celle du solide G2SL7 ($S_{\text{BET}} = 266 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Or le solide ADS0 a été préparé de la même manière que ce solide si ce n'est qu'on a procédé à un échange du liquide contenu dans le gel par du tert-butanol frais avant lyophilisation (paragraphe II.2.4.2). La différence entre ces solides pourrait s'expliquer par l'élimination de l'eau et du sec-butanol résiduels lors de cette étape d'échange. Ce point montre bien que l'efficacité de la lyophilisation est reliée à la température de solidification du liquide contenu dans la porosité du gel avant séchage.

Par ailleurs, l'emploi de tert-butanol frais permettrait de limiter l'apparition de tensions lors de la congélation du gel (avant lyophilisation). Ces tensions sont reliées à l'entropie de fusion du liquide contenu dans les pores et à l'énergie de l'interface cristal/liquide (38). En conséquence, il est plus approprié de choisir un liquide organique comme le tert-butanol pour la congélation qu'un mélange contenant de l'eau.

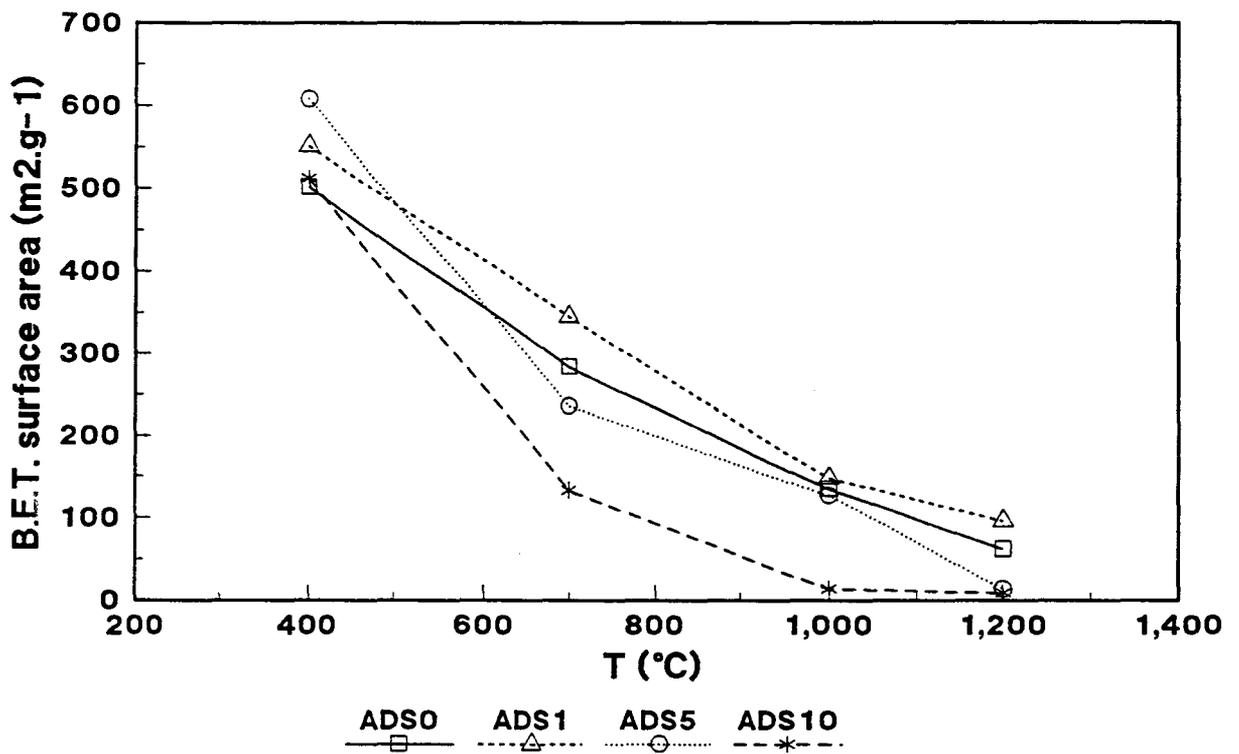
La surface spécifique varie en fonction de la teneur en yttrium dans le réseau Al-O. Le cryogel contenant environ 5% d'Y (ADS5) affiche la surface spécifique la plus élevée ($608 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) à 400°C . Cependant, à plus haute température, c'est le solide ADS1 qui présente la texture la mieux développée (figure II.69). La chute de surface spécifique subie par les solides ADS5 et ADS10 (61% et 74% respectivement) pourrait être due à la ségrégation de phase intervenant dans ces solides (formation de cristaux de plus en plus riches en Y_2O_3). A 1200°C , les solides ADS0 et ADS1 présentent encore des valeurs de surface spécifique élevées (62 et $96 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, respectivement). Ces valeurs sont comparables à celles des aérogels yttriés (ABMY1, ABMY2 et AB-BMY) préparés dans d'autres conditions.

Taille des particules et morphologie des solides ADS calcinés

La taille des particules des solides ADS est uniforme parmi ces solides (3-4 μm). La morphologie des solides ADS (figure II.70) est du même type que celle observée pour l'ensemble des gels d'alumine préparés dans cette étude. On distingue la formation d'agglomérats dont la taille avoisine 10-15 μm . Ces agglomérats semblent être formés d'un empilement de feuillets ou plaquettes irrégulières. La morphologie de ces agglomérats

n'est pas affectée par l'ajout d'yttrium. Il semble que le dopage de l'alumine par cet élément ne perturbe pas les phénomènes de nucléation/croissance jusqu'à des teneurs élevées en Y.

Figure II.69. Variation de la surface spécifique des gels de la série ADS en fonction de la température

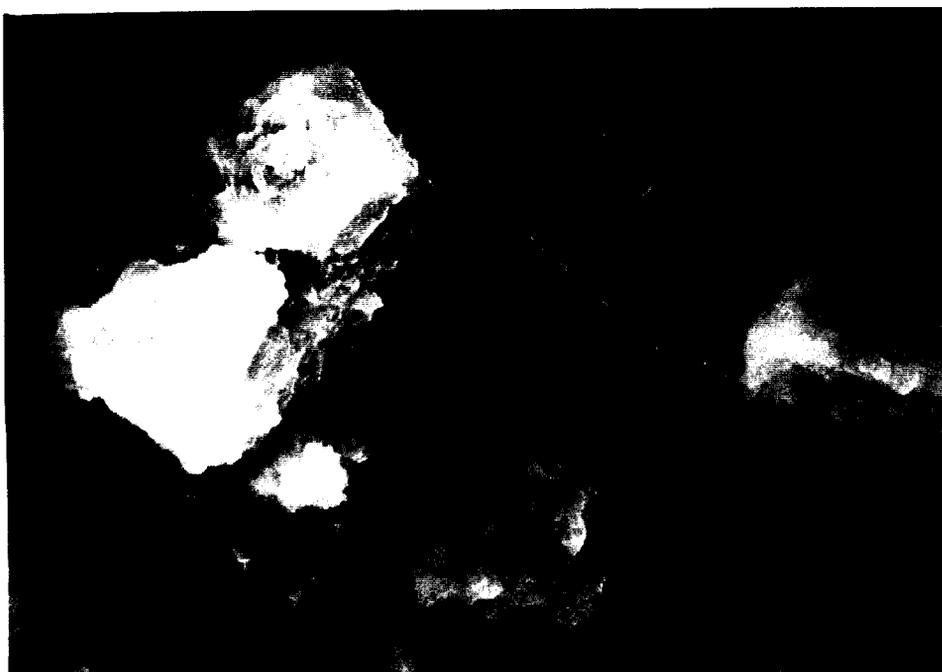


**Figures II.70. Photographie de microscopie électronique des solides de la série ADS :
ADS0 (70a), ADS1 (70b), ADS5 (70c), ADS10 (70d)**



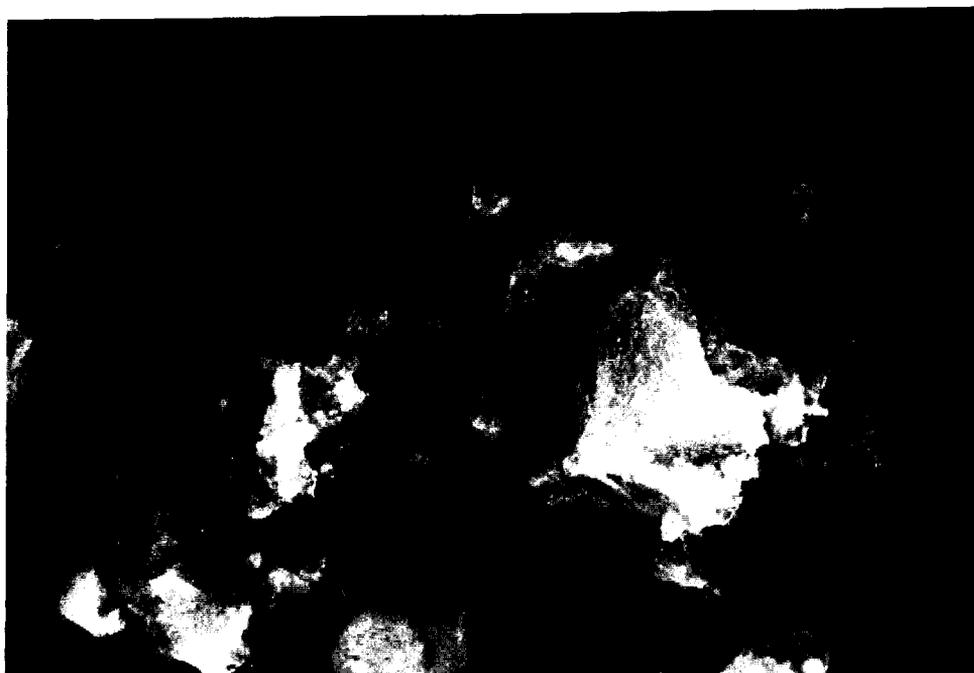
a

x 1500



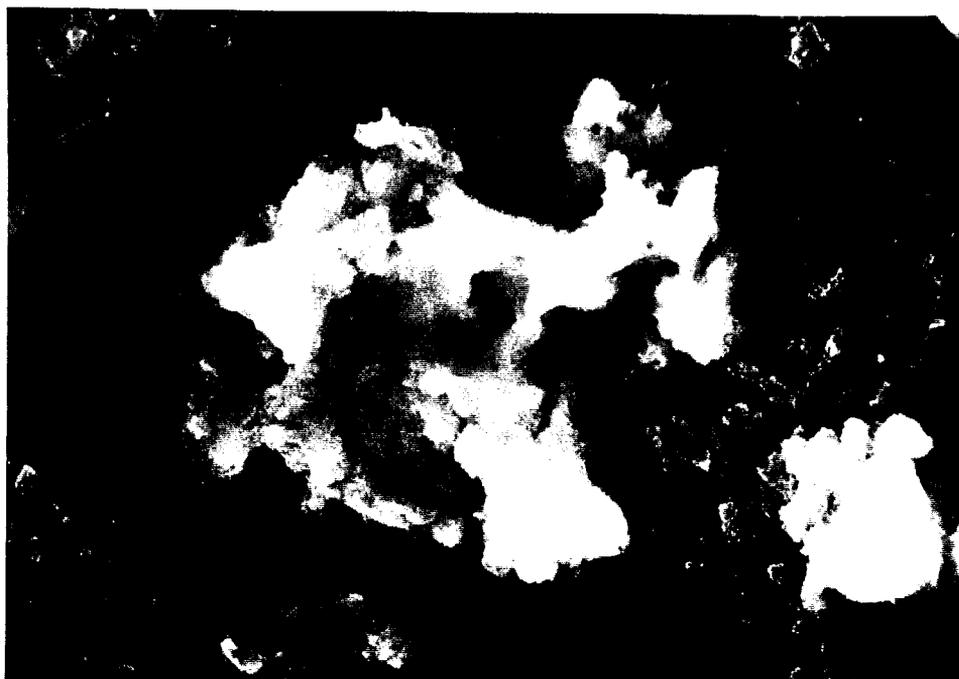
b

Figures II.70. Photographie de microscopie électronique des solides de la série ADS :
ADS0 (70a), ADS1 (70b), ADS5 (70c), ADS10 (70d)



c

x 1500



d

II.4.6. Conclusions

L'addition d'yttrium dans le réseau Al-O a une influence considérable sur les propriétés thermostructurales et thermotexturales de l'alumine. La présence de l'yttrium est avantageuse pour la résistance thermique des alumines. L'élément yttrium ajouté à raison de 1% dans le réseau ou en surface permet à l'alumine de se maintenir sous une forme théta jusqu'à 1250-1300°C alors que l'absence de cet élément donne lieu à la formation d'alumine alpha à une température proche de 1150°C. Le rôle de l'yttrium est clairement de stabiliser la forme de transition théta à haute température. La conséquence directe est le maintien d'une texture bien développée à haute température (88 m².g⁻¹ et 96 m².g⁻¹ à 1200°C pour les solides ABMY2 et ADS1).

Les matériaux à base d'alumine yttrée pourraient s'avérer intéressants en tant que support catalytique pour des réactions de combustion à haute température (75), lesquelles sont très utilisées dans le domaine de la dépollution des gaz d'échappement. Hoang-Van (77) a montré récemment que des aérogels d'alumine dopés avec 15% de CeO₂, de La₂O₃ ou de BaO étaient d'excellents supports de catalyseurs au palladium pour la dépollution environnementale.

II.5. Bilan récapitulatif des synthèses réalisées

Cette partie consacrée à la synthèse de poudres d'alumine représente une contribution tout à fait originale à l'étude plus fondamentale des voies de préparation de type sol-gel et sol-émulsion-gel. L'étude consacrée à la méthode sol-gel a permis de mettre l'accent sur l'importance d'un certain nombre d'étapes fondamentales lors de la préparation : la mise en solution de l'alcoxyde dans le solvant de synthèse avant hydrolyse, le vieillissement et la méthode de séchage. Il apparaît que la nature du ou des solvants utilisés dans la réaction influence considérablement les propriétés des solides produits. Cette influence se marque au travers : 1) des réactions d'alcoolyse pouvant intervenir entre un alcool et l'alcoxyde de départ, 2) de la solvatation du gel par les différents composés, polaire ou apolaire, présents, 3) de la dilution de l'alcoxyde dans le milieu. La chimie de chacun des systèmes peut également être ajustée via l'ajout de molécules complexantes de force variable.

En modifiant la méthode de séchage de gels identiques, on arrive à former des poudres d'alumine aux propriétés totalement dissemblables. La spécificité de chacune des méthodes de séchage dicte les propriétés structurale, texturale et chimique des solides

terminaux. Le vieillissement mène également à une réorganisation structurale et texturale des gels dont l'intensité dépend de la nature du précurseur alcoxyde et de la présence éventuelle d'un agent complexant dans le milieu. Ce point montre le caractère évolutif des gels dans le temps (malgré la forte réactivité de l'alcoxyde d'Al de départ).

Les synthèses réalisées par la voie sol-gel au départ d'alcoxydes d'aluminium ont permis de former des poudres d'alumine extrêmement fines. Les tailles de particules les plus petites ($\sim 0,1 \mu\text{m}$) ont été obtenues par séchage supercritique des gels préparés au départ d'ASB et d'ETAC (solides ABETAC). La faible taille des particules des solides ABETAC s'explique par la formation de points de terminaison dans le polymère en croissance. Le contrôle de la microstructure du matériau nécessite donc de pouvoir moduler les réactions d'hydrolyse et de condensation.

L'ajout d'yttrium dans le réseau ou en surface de l'alumine permet une amélioration notable de la thermostabilité, impossible à atteindre par l'addition d'un agent complexant de force moyenne comme le MPD. L'élément yttrium aurait une efficacité équivalente à celle du lanthane. Son utilisation pourrait être envisagée en tant que catalyseur/support de catalyseur pour réaction de combustion à haute température.

La méthode sol-émulsion-gel constitue une méthode de choix pour l'obtention de poudres fines (submicroniques) homodisperses. Le contrôle d'un certain nombre de paramètres réactionnels revêt une importance capitale. Un paramètre-clé est lié à la nature et à la concentration du surfactant. Une teneur suffisamment élevée garantit la formation d'une microémulsion stable. L'utilisation d'une sonde ultrasonique de haute puissance permet de diminuer davantage la taille des particules formées.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) C.Sanchez, J.Livage, M.Henry, F.Babonneau, "Chemical modification of alkoxide precursors", *J.Non Cryst.Solids*, **100**, pp.65-76, 1988.
- (2) B.E.Yoldas, "Hydrolysis of Al alkoxides and bayerite conversion", *J.Appl.Chem.Bio-technol.*, **23**, pp.803-809, 1973.
- (3) F.Babonneau, L.Coury, J.Livage, "ASB modified with etac : an attractive precursor for the sol-gel synthesis of ceramics", *J.Non Cryst.Solids*, **121**, pp.153-157, 1990.
- (4) M.Guglielmi, G.Carturan, "Precursors for sol-gel preparations", *J.Non Cryst.Solids*, **100**, pp.16-30, 1988.
- (5) H.Zheng, M.W.Colby, J.D.Mackenzie, "The control of precipitation in sol-gel solutions", in *Better Ceram. through Chem. III, Mater.Res.Soc.Symp.proc.*, **121**, pp.537-540, 1988.
- (6) M.A.Vicarini, G.A.Nicolaon, S.J.Teichner, "Textural and structural properties of Al oxide aerogels prepared by the hydrolysis of Al alcoholates in heterogeneous media", *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **5**, pp.431-446, 1970.
- (7) M.A.Vicarini, G.A.Nicolaon, S.J.Teichner, "Textural and structural properties of Al oxide aerogels prepared by the hydrolysis of Al sec-butylate in alcoholic solution", *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **5**, pp.1466, 1969.
- (8) H.Adkins, S.H.Watkins, "Investigation of the properties of alumina ex-Al isopropoxide as a catalyst for dehydrations", *J.Am.Chem.Soc.*, **73**, pp.2184, 1951.
- (9) K.Wefers, C.Misra, "Oxides and hydroxides of aluminum", Alcoa Laboratories, 1987.
- (10) A.C.Pierre, D.R.Uhlmann, "Superamorphous alumina gels", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, **32**, pp.119-124, 1984.
- (11) A.C.Pierre, D.R.Uhlmann, "Gelation of Al hydroxide sols", *J.Am.Ceram.Soc.*, **70**, pp.28-32, 1987.
- (12) P.Colomban, "Structure of oxide gels and glasses by infrared and Raman scattering", *J.Mater.Sci.*, **24**, pp.3002-3010, 1989.
- (13) G.C.Bye, J.G.Robinson, "Crystallization processes in Al hydroxide gels", *Kolloid Z.*, **53**, pp.53-60, 1964.
- (14) C.F.Brinker, G.W.Scherer, in *Sol-Gel Science, The physics and chemistry of sol-gel processing*, Ed. by C.F.Brinker and G.W.Scherer, Academic Press, USA, 1990.
- (15) H.C.Stumpf, A.S.Russel, J.W.Newsome, C.M.Tucker, "Thermal transformations of aluminas and alumina hydrates", *Industrial Engin.Chem.*, **42**, pp.1398-1403, 1950.

- (16) F.W.Dynys, M.Ljungberg, J.W.Halloran, "Microstructural transformations in alumina gels", *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, **32**, pp.321, 1984.
- (17) K.Maeda, F.Mizukami, S.Niwa, M.Toba, M.Watanabe, K.Masuda, "Thermal behaviour of alumina from aluminium alkoxide reacted with complexing agent", *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **88**, pp.97-104, 1992.
- (18) H.Tayaa, A.Mosset, J.Galy, "Effect of chemical additives in the sol-gel processing of aluminas Parts I and II", *Eur.J.Solid State Inorg.Chem.*, **29**, pp.13-38, 1992.
- (19) B.E.Yoldas, "Thermal stabilization of an active alumina and effect of dopants on the surface area", *J.Mater.Sci.*, **11**, pp.465-470, 1976.
- (20) J.Covino, R.A.Nissan, "Synthesis and characterization of Al propionate sol-gel derived alumina", in *Better Ceram. through Chem.*, *Mater.Res.Soc.Symp.*, **73**, pp.565-570, 1986.
- (21) J.Y.Chane-Ching, L.C.Klein, "Hydrolysis in the ASB-H₂O-isopropyl alcohol system : II Aging and microstructure", *J.Am.Ceram.Soc.*, **71**, pp.86-90, 1988.
- (22) T.Lombardi, L.C.Klein, "Processing alumina gels : Effect on surface area and pore volume ", *Adv.Ceram.Mater.*, **3**, pp.167-170, 1988.
- (23) J.N.Armor, E.J.Carlson, "Variables in the synthesis of unusually high pore volume aluminas", *J.Mater.Sci.*, **22**, pp.2549-2556, 1987.
- (24) G.V.Rama Rao, S.Venkadesan, V.Saraswati, "Surface area and pore size studies of alumina gels", *J.Non Cryst.Solids*, **111**, pp.103-112, 1989.
- (25) D.Aldcroft, G.C.Bye, C.A.Hughes, "Crystallization processes in Al hydroxide gels IV. Factors influencing the formation of the cristalline trihydroxides", *J.Appl.Chem.*, **19**, pp.167, 1969.
- (26) A.Ayral, J.Phalippou, "Submicrometer alumina powder", *Adv.Ceram.Mater.*, **3**, pp.575-579, 1988.
- (27) A.J.Fanelli, J.V.Burlew, "Preparation of fine alumina powder in alcohol", *J.Am.Ceram.Soc.*, **69**, pp.C174-C175, 1986.
- (28) A.Leaustic, R.E.Riman, "Uniform hydrolysis of metal alkoxides via homogeneous generation of water", *J.Non Cryst.Solids*, **135**, pp.259-264, 1991.
- (29) A.Ayral, J.Phalippou, J.C.Droguet, "Alumina powders from aluminum alkoxide", in *Better Ceramics through chemistry III*, *Proceedings of the Materials Society Symposium*, *Ed.Mater.Res.Soc.*, Pittsburgh, PA, **121**, pp.239-244, 1988.
- (30) J.E.Blendell, H.K.Bowen, R.L.Coble, "High purity alumina by controlled precipitation from aluminum sulfate solutions", *Am.Ceram.Aoc.Bull.*, **63**, pp.797-802, 1984.
- (31) T.T.Kodas, A.Sood, S.E.Pratsinis, "Submicron alumina powder production by a tur-

- bulent flow aerosol process", *Powder Technol.*, **50**, pp.47-53, 1987.
- (32) T.Ogihara, H.Nakajima, T.Yanagawa, N.Ogata, K.Yoshida, "Preparation of monodisperse, spherical alumina powders from alkoxides", *J.Am.Ceram.Soc.*, **74**, pp.2263-2269, 1991.
- (33) G.M.Pajonk, "Drying methods preserving the textural properties of gels", *Revue de Phys.Appliquée*, **C4(4)**, pp.13-22, 1989.
- (34) F.J.Schnettler, F.R.Monforte, W.W.Rhodes, "A cryochemical method for preparing ceramic materials", in *Science of Ceramics*, The British Ceramic Society, Stoke on Trent, **4**, pp.79-90, 1988.
- (35) A.C.C.Tseung, H.L.Bevan, "Preparation and characterization of high surface area semiconducting oxides", *J.Mater.Sci.*, **5**, pp.604-610, 1970.
- (36) H.Langbein, C.Michalk, K.Knese, P.Eichhorn, "Thermal decomposition of freeze-dried complex acetates of iron, nickel and zinc, and structural characterization of products", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **8**, pp.171-176, 1991.
- (37) E.D.Egeberg, J.Engell, "Freeze-drying of silica gels prepared from silicium ethoxid", *Revue de Physique Appliquée*, **C4**, pp.23-28, 1989.
- (38) G.W.Scherer, "Freezing gels", *J.Non Cryst.Solids*, **155**, pp.1-25, 1993.
- (39) T.A.Wheat, "Techniques for producing reactive and homogeneous ceramic powders", *J.Canadian Ceramic Society*, **46**, pp.11-18, 1977.
- (40) L.Berrin, D.W.Johnson,Jr, D.J.Nitti, "High purity reactive alumina powders : I.chemical and powder density", *Ceramic Bull.*, **51**, pp.840-844, 1972.
- (41) E.L.Broscha, E.Sanchez, P.K.Davies, N.V.Coppa, A.Thomas, R.Salomon, "Preparation of pure and chemically substituted $\text{XBa}_2\text{Cu}_4\text{O}_8$ via freeze-dried nitrates", *Physica C*, **184**, pp.353-361, 1991.
- (42) G.W.Scherer, "Recent progress in drying of gels", *J.Non Cryst.Solids*, **147&148**, pp.363-374, 1992
- (43) D.W.Johnson, F.J.Schnettler, "Characterization of freeze-dried Al_2O_3 and Fe_2O_3 ", *J.Am.Ceram.Soc.*, **59**, pp.440-444, 1970.
- (44) W.Mahler, M.F.Behtold, "Freeze-formed silica fibres", *Nature*, **285**, pp.27-28, 1980
- (45) W.Mahler, U.Chowdhry, "Morphological consequences of freezing gels", pp.207-218.
- (46) "Synthesis of low-density microcellular materials", *MRS Bull.*, pp.24-29, December 1999.
- (47) G.W.Scherer, "Aging and drying of gels", *J.Non Cryst.Solids*, **100**, 77-92 (1988).
- (48) S.M.Johnson, M.I.Gusman, D.L.Hildenbrand, C.B.Eom, "Synthesis of superconducting powders by freeze-drying", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, **121**, pp.413-420, 1988.

- (49) D.W.Matson, J.L.Fulton, R.D.Smith, "Formation of fine particles in supercritical fluid micelle systems", *Mater.Lett.*, **6**, pp.31-33, 1987.
- (50) R.E.Jaeger, T.J.Miller, J.C.Williams, "Effects of ammonium hydroxide on phase separation in the cryochemical processing of salt solutions", *Amer.Ceram.Soc.Bull.*, **53**, pp.850-852, 1974.
- (51) D.B.Hibbert, A.C.C.Tseung, "A critical examination of a cryochemical method for the preparation of high surface area semiconducting powders : Part 2", *J.Mater.Sci.*, **14**, pp.2665-2671, 1979.
- (52) C.Lacour, M.Paulus, "Lyophilisation parameters of ceramic compounds", *Science of Sintering*, **11**, pp.193-202, 1979.
- (53) W.D.Kingery, in *Introduction to Ceramics*, Eds.J.Wiley and Sons, New York, pp.291-305, 1960.
- (54) C.Pommier, K.Chhor, J.F.Bocquet, "The use of supercritical fluids as reaction medium for ceramic powder synthesis", paper presented at the 3rd Int.Conf.Electroceramics, Maubeuge, 1992.
- (55) B.Subramaniam, M.A.McHugh, "Reactions in supercritical fluids - a review", *Ind.Eng.Chem.Process Des.Dev.*, **25**, pp.1-12, 1986.
- (56) E.Ponthieu, T.Kawakami, T.Tsutsumi, *Adv.Powd.Technol.*, submitted.
- (57) F.Carassiti, E.Proverbio, G.Gusmano, in *Ceramic Trans.*, vol 12, Ceramic Powder Science III, 198, p 171.
- (58) S.S.Kistler, "Coherent expanded aerogels", *J.Phys.Chem.*, **36**, pp.52-64, 1932.
- (59) H.D.Gesser, P.C.Goswami, "Aerogels and related porous materials", *Chem.Rev.*, **89**, pp.765-788, 1989.
- (60) B.M.Smirnov, "Aerogels", *Sov.Phys.Usp.*, **30**, pp.420-432, 1987
- (61) J.Fricke (Ed.), "Aerogels", in *Springer Proceedings in Physics*, vol.6,, Springer-Verlag, Heidelberg, FRG, 1986; "Aerogels -highly tenuous solids with fascinating properties", *J.Non Cryst.Solids*, **100**, pp.169-173, 1988; "Les aérogels", *Pour la Science*, **129**, pp.86-93, 1988.
- (62) S.J.Teichner, "Why they are in vogue", *Chemtech*, pp.372-377, 1991; "Aerogels, a source of adsorbents, insulators, catalysts and ceramics", *Revue de Phys.Appliquée*, **C4**, pp.1-6, 1989.
- (63) R.J.Ayen, P.A.Iacobucci, "Metal oxide aerogel preparation by supercritical extraction", *Rev.Chem.Eng.*, **5**, pp.157-195, 1988.
- (64) G.Gowda, T.Harrison, "Aerogel materials", *J.Canadian Ceram.Soc.*, **55**, pp.68-71, 1986.

- (65) R.Vacher, E.Courtens, J.Pelous, "La structure fractale des aérogels", *La Recherche*, **21**, pp.426-435, 1990.
- (66) "Inorganic and organic aerogels", *MRS Bull.*, pp.30-36, December 1990.
- (67) G.C.Ruben, R.W.Pekala, T.M.Tillotson, L.W.Hrubesh, "Imaging aerogels at the molecular level", *J.Mater.Sci.*, **27**, pp.4341-4349, 1992.
- (68) G.A.Nicolaon, S.J.Teichner, *Bull.Soc.Chim.Fr.*, pp.1906, 1968.
- (69) S.J.Teichner, "Aerogels of inorganic oxides", in *Springer Proc.in Physics*, **6**, pp.22, 1986.
- (70) M.Prassas, J.Phalippou, J.Zarzycki, *J.Mater.Sci.*, **19**, pp.1656-1665, 1984.
- (71) V.Wittwer, "Development of aerogel windows", *J.Non Cryst.Solids*, **145**, pp.233-236, 1992.
- (72) J.Fricke, "Aerogels and their applications", *J.Non Cryst.Solids*, **147&148**, pp.356-362, 1992.
- (73) L.W.Hrubesh, "Aerogels : the world's lightest solids", *Chem.&Ind.*, pp.824-827, 1990.
- (74) R.Pool, "New lightest aerogel is nothing to look at", *Science*, pp.807, February 1990.
- (75) G.M.Pajonk, "Aerogel catalysts", *Appl.Catal.*, **72**, pp.217-266, 1991.
- (76) "Silica aerogels could capture cosmic particles", *MRS Bull.*, pp.12-13, March 1990.
- (77) C.Hoang-Van, B.Pommier, R.Harivololona, P.Pichat, "Alumina-based aerogels as carriers for automotive palladium catalysts", *J.Non Cryst.Solids*, **145**, pp.250-254, 1992.
- (78) J.N.Armor, E.J.Carlson, P.M.Zambri, "Aerogels as hydrogenation catalysts", *Appl.Catal.*, **19**, pp.339-348, 1985.
- (79) K.Kearby, S.S.Kistler, S.Swann, Jr., "Aerogel catalysts - Conversion of alcohols to amines", *Ind.Eng.Chem.*, **30**, pp.1082-1086, 1938.
- (80) S. Utamapanya, K.J. Klabunde, J.R. Schlup, "Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Synthesis and properties of ultrahigh surface area magnesium hydroxide and magnesium oxide", *Chemistry of Materials*, 1991, **3**, 175.
- (81) S.J. Teichner, G.A. Nicolaon, M.A. Vicarini, G.E.E. Gardes, *Adv.Colloid Interface Sci.*, 1976, **5**, 245.
- (82) E.Ponthieu, J.Grimblot, E.Elaloui, G.M.Pajonk, "Synthesis and characterization of pure and Y-containing alumina aerogels", *J.Mater.Chem.*, **3(3)**, pp.287-293, 1993.
- (83) E.Ponthieu, E.Payen, J.Grimblot, "Correlation between the solution chemistry and the properties of alumina aerogels", to be presented at the *Int.Symp.on Adv.Sol-Gel Processing Applic.*, Chicago, August, 1993.
- (84) D.Klvana, J.Chaouki, L.Perras, G.Bélanger, "Powder catalyst for a new hydrogenation process for aromatic hydrocarbons", in *Proc.12th Canadian Symp.Catal.*, Banff,

Alberta, May, 1992.

- (85) C.Guizard, A.Larbot, L.Cot, S.Perez, J.Rouvière, "Etude de la transition sol-gel en milieu micellaire inverse II: Principes fondamentaux", *J.Chim.Phys.*, **87**, pp.1901-1922, 1990.
- (86) U.Liddel, E.D.Becker, "Infrared spectroscopic studies of hydrogen bonding in methanol, ethanol and t-butanol", *Spectrochim.Acta*, **10**, pp.70-84, 1957.
- (87) J.C.Pouxviel, J.P.Boilot, J.C.Beloel, J.Y.Lallemand, *J.Non Cryst.Solids*, **89**, pp.345, 1987.
- (88) H.J. Hubert- Pfalzgraf, *New J.Chem.* 1987, **11**, 663.
- (89) B.R.Baker, R.M.Pearson, "Water content of pseudoboehmite : a new model for its structure", *J.Catal.*, **33**, 265-278 (1974).
- (90) G.C.Bye, J.G.Robinson, "The nature of pseudoboehmite and its role in the crystallisation of amorphous Al hydroxide", *J.Appl.Chem.Biotechnol.*, **24**, 633-637 (1974).
- (91) M.Inoue, H.Tanino, Y.Kondo, T.Inui, "Formation of organic derivatives of boehmite by the reaction of gibbsite with glycols and aminoalcohols", *Clays and Clay Miner.*, **39**{2}, 151-157 (1991).
- (92) B.D.Lippens, in Thesis Technesiki Hageschool, Delft, The Netherlands, Uitgenerij Waltman, Delft, 1961.
- (93) M.Inoue, Y.Kondo, T.Inui, "An ethylene glycol derivative of boehmite", *Inorg.Chem.*, **27**{2}, 215-221 (1988).
- (94) M.Inoue, H.Kominami, T.Inui, "Thermal reaction of aluminum alkoxide in glycols", *J.Am.Ceram.Soc.*, **73**, pp.1100-1102, 1990.
- (96) T.Sato, "The thermal transformation of gelatinous Al hydroxide", *Z.A-norg.Allg.Chem.*, 1972, **381**, 167-173.
- (97) G.W.Scherer, "Aging and drying of gels", *J.Non Cryst.Solids*, **100**, 77-92 (1988).
- (98) J.Iura, T.Kawaguchi, "Silica aerogels prepared by the supercritical drying technique", *Revue de Phys.Appliquée*, **C4**, pp.53-58, 1989.
- (99) L.Jannelli, A.Lopez, A.Azzi, "Thermodynamic study of phase transitions in 2-methylpropan-2-ol", *J.Chem.Eng.Data*, **24**, pp.172-175, 1979.
- (100) U.Lidell, E.D.Becker, "IR spectroscopic studies of hydrogen bonding in methanol, ethanol and t-butanol", *Spectrochim.Acta*, **10**, pp.70, 1957.
- (101) J.Kelly, D.B.Hibbert, A.C.C.Tseung, "A critical examination of a cryochemical method for the preparation of high surface area semiconducting powders : part 1", *J.Mater.Sci.*, **13** 1053-1060 (1978).
- (102) L.A.Xue, F.L.Riley, R.J.Brook, "Tert-butyl alcohol - a medium for freeze-drying :

- application to barium titanate", *Br.Ceram.Trans.J.*, **85**, pp.47-48, 1986.
- (103) R.K.Dwivedi, G.Gowda, "Thermal stability of aluminum oxides prepared from gels", *J.Mat.Sci.Lett.*, **4**, 331-334 (1985).
- (104) V.Saraswati, G.V.N.Rao, G.V.R.Rao, "Structural evolution in alumina gel", *J.Mater.Sci.*, **22**, 2529-2534 (1987).
- (105) E.Ponthieu, E.Payen, J.grimblot, G.M.Pajonk, "Assessment of freeze-drying efficiency in the preparation of alumina powders from the Al alkoxide/tertio-butanol/water system. Part I : characterization of dried powders", *J.Am.Ceram.Soc.*, submitted.
- (106) E.Ponthieu, E.Payen, J.grimblot, "Assessment of freeze-drying efficiency in the preparation of alumina powders from the Al alkoxide/tertio-butanol/water system. Part II : characterization of calcined powders", *J.Am.Ceram.Soc.*, submitted.
- (107) T.Kanai, W.E.Rhine, H.K.Bowen, "Preparation of $2 \text{ZrO}_2 \cdot \text{Yb}_2\text{O}_3$ by emulsion techniques", in *Ceramic Transactions*, vol. 1A, *Ceramic Powder Science II*, Ed. G.L.Messing, E.R.Fuller, Jr, and H.Hausner, pp.119-126, 1988.
- (108) A.B.Kiss, G.Keresztury, L.Farkas, "Raman and i.r spectra and structure of boehmite. Evidence for the recently discarded D_{2h}^{17} space group", *Spectrochim.Acta*, **36A**, pp.653-658, 1980.
- (109) M.C.Stegmann, D.Vivien, C.Mazières, "Etude des modes de vibration infrarouge dans les oxyhydroxydes d'Al boehmite et diaspore", *Spectrochim.Acta*, **29A**, pp.1653-1663, 1973.
- (110) T.Assih, A.Ayral, M.Abenoza, J.Phalippou, "Raman study of alumina gels", *J.Mater.Sci.*, **23**, pp.3326-3331, 1988.
- (111) E.Ponthieu, E.Payen, J.Grimblot, "Ultrafine alumina powders via a sol-emulsion-gel method", *J.Non Cryst.Solids*, **147&148**, pp.598-605, 1992.
- (112) M.Astier, K.S.W.Sing, "Porosity of alumina gels prepared by hydrolysis of aluminium s-butylate with limited amounts of water", *J.Chem.Tech.Biotechnol.*, **30**, 691-698 (1980).
- (113) A.S.Brunauer, L.S.Deming, W.S.Deming, E.Teller, *J.Am.Chem.Soc.*, **62**, pp.1723, 1940; J.Lecloux, in *Catalysis Sciences and Technology*, Ed.J.R.Anderson, M.Boudart, Springer Verlag, Berlin, **11**, pp.171, 1981.
- (114) J.Kelly, D.B.Hibbert, A.C.C.Tseung, *J.Mater.Sci.*, **13**, pp.1053, 1978.
- (115) L.A.Beyer, C.E.Kalnas, D.Roy, I.K.Lloyd, *Am.Ceram.Soc.Bull.*, **66**, pp.1647, 1987.
- (116) D.Klvana, J.Chaouki, M.Repellin-Lacroix, G.M.Pajonk, "A new method of preparation of aerogel-like materials using a freeze-drying process", *Revue de Phys.Apl-*

- liquée, *C4*(4), pp.29-32, 1989.
- (117) F.J.Broecker, W.Heckmann, F.Fischer, M.Mielke, J.Schroeder, A.Stange, "Structural analysis of granular silica aerogels", in *Aerogels*, ed.J.Fricke, Springer-Verlag, New York, pp.160-166, 1986.
- (118) V.Saraswati, G.V.N.Rao, G.V. Rama Rao, "Structural evolution in alumina gel", *J.Mater.Sci.*, 1987, **22**, 2529.
- (119) M.C.Stegmann, D.Vivien, C.Mazières, "Etude du spectre infrarouge des aluminés de transition et du corindon", *J.Chimie Physique*, **71**, pp.761-764, 1974.
- (120) C.V.Edney, R.A.Condrate Sr., W.B.Crandall, M.E.Washburn, "A spectral investigation of $Y_2O_3-Al_2O_3$ materials prepared by a sol-gel process", *Mater.Lett.*, **4**, pp.470-474, 1986.
- (121) R.Nass, H.Schmidt, "Synthesis of an alumina coating from chelated Al alkoxides", *J.Non Cryst.Solids*, **121**, pp.329, 1990.
- (122) C.Sanchez, M.In, "Molecular design of alkoxide precursors for the synthesis of hybrid organic-inorganic gels", *J.Non Cryst.Solids*, **147&148**, pp.1-12, 1992.
- (123) Y.Mizushima, M.Hori, "Alumina aerogel for support of a methane combustion catalyst", *Appl.Catal.A*, **88**, pp.137-148, 1992.
- (124) D.Langevin, "Microemulsions", *Accounts Chem.Res.*, **21**, pp.255-260, 1988.
- (125) D.Langevin, J.Meunier, A.-M.Cazabat, "Les microémulsions", *La Recherche*, **16**, pp.720-728, 1985.
- (126) M.Kahlweit, R.Strey, G.Busse, "Microemulsions: a qualitative thermodynamic approach", *J.Phys.Chem.*, **94**, pp.3881-3894, 1990.
- (127) M.Bourrel, R.S.Schechter, in *Microemulsions and related systems*, Surfactant Science Series, vol.30, Marcel Dekker Inc., New York, 1988.
- (128) K.Osseo-Asare, F.J.Arriagada, "Synthesis of nanosize particles in reverse microemulsions", in *Ceramic Transactions*, vol.12, Ceramic Powder Science III, Ed. G.L.Messing, S.Hirano, H.Hausner, pp.3-16, 1990.
- (129) M.Akinc, K.Richardson, "Preparation of ceramic powders from emulsions", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, **73**, pp.99-109, 1986.
- (130) A.-M.Cazabat, D.Chatenay, D.Langevin, J.Meunier, "Percolation and critical points in microemulsions", *Faraday Discuss.Chem.Soc.*, **76**, pp.291-303, 1982.
- (131) M.Akinc, A.Celikkaya, "Preparation of yttria powders by emulsion precipitation", in *Adv.Ceram.*, vol. 21, Ceramic Powder Science, The American Ceramic Society, pp.57-67, 1987.
- (132) M.J.Cima, R.Chiu, W.E.Rhine, " $Ba_2YCu_3O_{6,9}$ powder preparation by sol-gel

- emulsion techniques", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, **73**, pp.241-244, 1988.
- (133) L.Shyu, F.M.Cambria, "Emulsion precipitation and characterization of zirconia", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, vol.180, pp.837-841, 1990.
- (134) R.A.MacKay, "Reactivity and formulation in microemulsions", *L'actualité chimique*, pp.161-167, 1991.
- (135) E.Barni, P.Savarino, G.Viscardi, R.Carpignano, G.Di Modica, "Microemulsions and their potential applications in dyeing processes", *J.Dispersion Sci.Technol.*, **12**, pp.257-271, 1991.
- (136) F.M.Menger, A.R.Eltrington, "Formulating microemulsions that decontaminate a toxic substance", *L'actualité chimique*, pp.177-180, 1991
- (137) R.Schomäcker, "Chemical reactions in microemulsions : application of microemulsions as solvents for organic synthesis", *J.Chem.Res.(M)*, pp.810-833, 1991.
- (138) M.Kahlweit, R.Strey, R.Schomäcker, "Microemulsions as liquid media for chemical reactions", in *Reactions in Compartmentalized liquids*, Eds. W.Knoche and R.Schomäcker, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, pp.1-10, 1989
- (139) T.J.Mason, J.P.Lorimer, in *Sonochemistry. Theory, applications and uses of ultrasound in chemistry*, Ellis Horwood Series in Physical Chemistry, Halsted Press, 1988.
- (140) K.S.Suslick, "Sonochemistry", *Science*, **247**, pp.1439-1445, 1990.
- (141) S.E.Friberg, C.Yang, J.Sjöblom, "Amphiphilic association structures and the microemulsion gel method for ceramics : influence on original phase regions by hydrolysis and condensation of silicon tetraethoxide", *Langmuir*, **8**, pp.372-376, 1992.
- (142) K.Inouye, R.Endo, Y.Otsuka, K.Miyashiro, K.Kaneko, T.Ishikawa, "Oxygenation of ferrous ions in reversed micelle and reversed microemulsion", *J.Phys.Chem.*, **86**, pp.1465-1469, 1982.
- (143) F.M.Menger, A.R.Eltrington, "Organic reactivity in microemulsion systems", *J.Amer.Chem.Soc.*, **113**, pp.9621-9624, 1991.
- (144) S.D.Ramamurthi, Z.Xu, D.A.Payne, "Nanometer-sized ZrO₂ particles prepared by a sol-emulsion-gel method", *J.Am.Ceram.Soc.*, **73(9)**, pp.2760-2763, 1990.
- (145) J.V.Sang, "Production of fine and sinterable zirconia-yttria powders by emulsion-precipitation", in *Fine Ceramic Powders*, Eds.R.Freer and J.L.Woodhead, British Ceramic Proc.n°47, The Institute of Ceramics, pp.45-52, 1991.
- (146) I.Ravet, A.Gourgue, Z.Gabelica, J.B.Nagy, "Hydrogenation activity of colloidal cobalt boride particles prepared from reversed micelles CTAB - 1-hexanol - water", in *Proc.8th Int.Cong.Catal.*, Berlin West, July 2-6, 1984, vol.IV, Verlag Chemie, Weinheim-Basel, 1984, pp.871-878.

- (147) P.K.Dutta, D.Robbins, "Novel routes of zeolite synthesis", Symp.New Catal.Mater.Techn., American Chem.Soc., Miami, September 10-15, pp.461-464, 1989.
- (148) K.Richardson, M.Akinc, "Preparation of spherical yttrium oxide powders using emulsion evaporation", *Ceramics Int.*, **13**, pp.253-261, 1987.
- (149) C.Oldfield, "Exchange concept in w/o microemulsions : consequences for 'slow' chemical reactions", *J.Chem.Soc.Faraday Trans.*, **87**, pp.2607-2612, 1991.
- (150) P.Barnickel, A.Wockaun, W.Sager, H.F.Eicke, "Size tailoring of silver colloids by reduction in w/o microemulsions", *J.Colloid Interf.Sci.*, **148**, pp.80-90, 1992.
- (151) P.Ayyub, M.S.Multani, "Secondary recrystallization during sintering of $YBa_2Cu_3O_{7-d}$ derived from w/o microemulsion", *Mater.Lett.*, **10**, pp.431-436, 1991.
- (152) H.Itoh, M.Miura, R.Okamoto, E.Kikuchi, "Preparation of ultrafine particles of copper by reduction in a w/o emulsion system", *Bull.Chem.Soc.Jpn.*, **64**, pp.333-335, 1991.
- (153) J.-P.Roman, P.Hoornaert, D.Faure, C.Biver, F.Jacquet, J.-M.Martin, "Formation and structure of carbonate particles in reverse microemulsions", *J.Colloid Interf.Sci.*, **144**, pp.324-339, 1991.
- (154) G.Rinn, H.Schmidt, "Preparation of Y-doped zirconia by emulsion technique", in *Proceedings Second Int.Conf.Ceramic Powder Proc.Sci.*, Ed.H.Hausner, G.L.Messing, S.Hirano, pp.221-228, 1989.
- (155) P.Reynen, H.Bastius, "Hot kerosene drying. A technique to prepare reactive homogeneous powders from salt solutions", *Powd.Met.*, **8**, pp.91, 1976.
- (156) A.Claerbout, J.B.Nagy, "Preparation of monodisperse colloidal Pt-ReO₂ particles using microemulsions", in *5th Cong.Prepar.Catal.*, pp.87-98, 1990.
- (157) B.R.Heywood, J.H.Fendler, S.Mann, "Insitu imaging of CdS and ZnS semiconductor particles in surfactant vesicles", *J.Colloid Interf.Sci.*, **138**, pp.295-298, 1990.
- (158) M.L.Steigerwald, A.P.Alivisatos, J.M.Gibson, T.D.Harris, R.Kortan, A.J.Muller, A.M.Thayer, T.M.Duncan, D.C.Douglass, L.E.Brus, "Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules", *J.Am.Chem.Soc.*, **110**, pp.3046-3050, 1988.
- (159) S.Marti, J.Nervo, J.Periard, G.Riess, "Stabilité des émulsions inverses, Emulsions eau dans l'huile préparées à l'aide de copolymères séquencés", *Colloid & Polymer Sci.*, **253**, pp.220-224, 1975.
- (160) S.Bhandarkar, I.Yaacob, A.Bose, "Synthesis of nanoceramic particles by intravesicular precipitation", *Mat.Res.Soc.Symp.Proc.*, vol.180, pp.637-641, 1990.
- (161) T.F.Tadros, "Role of surfactants and polymers in disperse systems", *L'actualité*

chimique, pp.167-177, 1991.

- (162) M.Gobe, K.Kon-No, K.Kandori, A.Kitahara, "Preparation and characterization of monodisperse magnetite sols in w/o microemulsion", *J.Interf.Sci.*, **93**, pp.293-295, 1983.
- (163) S.L.Jones, C.J.Norman, *J.Am.Ceram.Soc.*, 71{4} (1988) C-190
- (164) K.Kandori, K.Kon-No, A.Kitahara, "Preparation of BaCO₃ particles in ionic w/o microemulsions", *J.Dispersion Sci.Technol.*, **9**, pp.61-73, 1988.
- (165) A.J.I.Ward, S.E.Friberg, "Preparing narrow size distribution particles from amphiphilic association structures", *MRS Bull.*, pp.41-46, 1989.
- (166) Y.Fang, D.K.Agrawal, D.M.Roy, R.Roy, P.W.Brown, "Ultrasonically accelerated synthesis of hydroxyapatite", *J.Mater.Res.*, **7**, pp.2294-2298, 1992.
- (167) R.Koussini, G.Bignan, C.Dupuy, J.L.Luche, "Une synthèse du béta-santalène utilisant les méthodes sonochimiques", *L'actualité chimique*, pp.311-312, 1992.
- (168) S.J.Doktycz, K.S.Suslick, "Interparticle collisions driven by ultrasound", *Science*, **247**, pp.1067-1069, 1990.
- (169) K.S.Suslick, D.J.Casadonte, S.B.Choe, A.A.Cichowlas, S.J.Doktycz, C.K.Ghosh, M.W.Grinstaff, "Heterogeneous sonochemistry and sonocatalysis", *Mat.Res.Soc.Extended Abstract (EA-24)*, pp.209-212, 1990.
- (170) K.S.Suslick, D.J.Casadonte, "Heterogeneous sonocatalysis with nickel powder", *J.Am.Chem.Soc.*, **109**, pp.3459-3461, 1987.
- (171) K.S.Suslick, S.J.Doktycz, "The sonochemistry of Zn powder", *J.Am.Chem.Soc.*, **111**, pp.2342-2344, 1989.
- (172) E.B.Flint, K.S.Suslick, "The temperature of cavitation", *Science*, **253**, pp.1397-1399, 1991.
- (173) private conversation with Prof.J.Reisse, Université Libre de Bruxelles.
- (174) S.J.Lukasiewicz, "Spray-drying ceramic powders", *J.Am.Ceram.Soc.*, **72**, pp.617-624, 1989.
- (175) A.Celikkaya, M.Akinc, "Synthesis and characterization of yttria powders by emulsion precipitation",
- (176) G.Mariotto, E.Cazzanelli, G.Carturan, R.Di Maggio, P.Scardi, "Raman and XRD study of boehmite gels and their transformation to alpha or beta alumina", *J.Solid State Chem.*, **86** (1990) 263-274
- (177) E.Etienne, E.Ponthieu, E.Payen, J.Grimblot, "Characterization of alumina-based hydrotreated catalysts prepared by sol-gel methods", *J.Non-Cryst.Solids*, **147&148**, pp.764-768, 1992.

- (178) B.D.Cullity, Elements of X-ray diffraction, Addison-Wesley, Reading, MA, (1978) 101
- (179) H.H.Chen, E.Ruckenstein, "Effect of the nature of the hydrophobic oil phase and surfactant in the formation of concentrated emulsions", *J.Colloid Interf.Sci.*, **145**, pp.260-269, 1991.
- (180) Y.S.Lin, K.J.de Vries, A.J.Burggraaf, "Thermal stability and its improvement of the alumina membrane top-layers prepared by sol-gel methods", *J.Mater.Sci.*, 1991, **26**, 715-720.
- (181) B.Beguín, E.Garbowski, M.Primet, "Stabilization of alumina toward thermal sintering by silicon addition", *J.Catal.*, 1991, **127**, 595.
- (182) M.Dauzat, M.Pijolat, B.Guilhot, M.Soustelle, "Influence d'additifs sur la teneur en défauts de l'alumine gamma", *Ann.Chim.Fr.*, 1990, **15**, 391-399.
- (183) P.Burtin, J.P.Brunelle, M.Pijolat, M.Soustelle, "Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. I: Kinetic data", *Appl.Catal.*, 1987, **34**, 225-238.
- (184) P.Burtin, J.P.Brunelle, M.Pijolat, M.Soustelle, "Influence of surface area and additives on the thermal stability of transition alumina catalyst supports. II: Kinetic model and interpretation", *Appl.Catal.*, 1987, **34**, 239- 254.
- (185) M.Machida, K.Eguchi, H.Arai, Effect of additives on the surface area of oxide supports for catalytic combustion", *J.Catal.*, 1987, **103**, 385-393.
- (186) F.Mizukami, K.Maeda, M.Watanabe, K.Masuda, T.Sano, K.Kuno, "Preparation of thermostable high-surface-area aluminas and properties of the alumina-supported Pt catalysts", in *Catalysis and Automotive Pollution Control II*, A.Crucq Ed., Elsevier, Amsterdam, 1991, p 557-568.
- (187) I.I.M.Tijburg, J.W.Geus, H.W.Zandbergen, "Application of lanthanum to pseudo-boehmite and gamma alumina", *J.Mater.Sci.*, 1991, **26**, 6479-6486.
- (188) M.Ozawa, M.Kimura, A.Isogai, "Thermal stability and characterization of gamma alumina modified with lanthanum or cerium", *J.Mater.Sci.Letters*, 1990, **9**, 709-711.
- (189) L.A.Xue, I.W.Chen, "Influence of additives on the gamma to alpha transformation of alumina", *J.Mater.Sci.Lett.*, **11**, pp.443-445, 1992.
- (190) B.Cockayne, "The use and enigma of the Al_2O_3 - Y_2O_3 phase system", *J.Less-Common Metals*, **114**, pp.199-206, 1985.
- (191) J.C.Schuster, "Phase diagrams relevant for sintering AlN based ceramics", *Revue Chimie Minér.*, **24**, pp.676-685, 1987.
- (192) T.Mah, M.D.Petry, "Eutectic composition in the pseudobinary of $Y_4Al_2O_9$ and

- Y₂O₃", *J.Am.Ceram.Soc.*, **75**, pp.2006-2009, 1992.
- (193) W.Y.Sun, Z.K.Huang, T.Y.Tien, T.S.Yen, "Phase relationships in the system Y-Al-O-N", **11**, pp.67-69, 1991.
- (194) W.E.Lee, S.K.Chiang, D.W.Readey, R.Donn, P.T.B.Shaffer, "Relation between thermal conductivity, sintering mechanism and microstructure of AlN with yttrium aluminate grain boundary phases", *J.Mater.Sci.:Mater.in Electronics*, **3**, pp.93-101, 1992.
- (195) J.W.G.A.Vrolijk, J.W.M.M.Willems, R.Metselaar, "Coprecipitation of yttrium and aluminium hydroxide for preparation of YAG", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **6**, pp.47-51, 1990.
- (196) M.F.Denanot, J.Rabier, "Characterization of the microstructure of sintered AlN by TEM", *Mater.Sci.Engin.*, **A109**, pp.157-160, 1989.
- (197) M.Dauzat, M.Pijolat, M.Soustelle, "Influence de l'addition de cations sur les transformations successives de l'alumine", *J.chim. phys.*, 1987, **85**, 865-869.
- (198) F.Cluzel, G.Larnac, J.Phalippou, "Structure and thermal evolution of mullite aerogels", *J.Mater.Sci.*, 1991, **26**, 5979.

Chapitre III : SYNTHÈSE DE POUDRES FINES DE NITRURE D'ALUMINIUM

III.1. Introduction

Les deux méthodes de synthèse d'AlN (1) qui sont actuellement les plus utilisées au niveau industriel sont la nitruration directe de l'aluminium et la carbonituration de l'alumine. La synthèse d'AlN par plasma connaît également un intérêt croissant. Une partie de ce travail sera consacrée à la carbonituration de l'alumine. Cette voie de synthèse est notamment employée par le groupe chimique français ATOCHEM. Les poudres produites par carbonituration d'alumine sont de bonne qualité (1). Les caractéristiques typiques de ces poudres ont été décrites dans la littérature (1,12).

Les paramètres influençant la cinétique de la transformation de l'oxyde en nitrure sont relativement bien connus (2). La nature de la phase oxyde de départ est un de ceux-là. Ce paramètre n'a jusqu'ici pas fait l'objet d'une investigation détaillée. Pourtant, il est très aisé de jouer sur ce paramètre pour autant qu'on dispose d'un lot d'alumines aux propriétés diverses. Le présent travail (3,4) se propose de tester dans la réaction de carbonituration un certain nombre d'oxydes et d'hydroxydes d'Al, dont les alumines synthétisées ci-avant (chapitre II). On tentera autant que possible de classer ces alumines par ordre de réactivité vis-à-vis de ladite réaction.

La production au niveau industriel de poudres d'AlN par des méthodes de synthèse "éprouvées" n'empêche pas la poursuite de nombreux travaux de recherche sur ce thème à travers le monde. L'intérêt se porte principalement sur deux axes de recherche : l'optimisation des voies industrielles de synthèse d'AlN et la mise au point de nouvelles voies de synthèse (paragraphe I.3.3). Il apparaît clairement en effet que les différents procédés de synthèse (industriels ou non) actuellement à l'étude souffrent de quelques handicaps : température de réaction élevée (1500°C pour la carbonituration de l'alumine), reproductibilité des poudres d'AlN problématique, mise en oeuvre relativement complexe (les voies C.V.R et plasma), quantité d'énergie requise élevée (la voie plasma) et réactifs initiaux parfois délicats à manipuler (organométalliques). Des améliorations significatives sont encore nécessaires afin de rendre ces réactions plus attrayantes pour des applications industrielles.

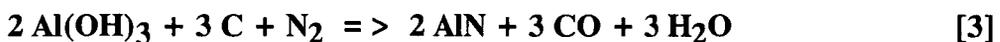
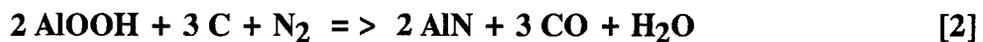
Dans ce contexte, il existe une place pour la mise au point d'une nouvelle voie de synthèse d'AlN. Cette réaction devrait être facile à mettre en oeuvre et économique. La

deuxième partie de ce travail explore une voie de synthèse originale, à savoir la réaction de métathèse en phase solide (3,5), qui présente ce profil. Cette réaction n'a jamais été appliquée à la préparation du nitrure d'Al. Les résultats présentés ici montrent le potentiel de cette réaction.

III.2. Réaction en phase solide-gaz : la carbonituration de l'alumine

III.2.1. Généralités

Malgré un certain nombre de limitations, la carbonituration de l'alumine demeure une des méthodes de synthèse d'AlN les plus populaires. Elle peut être exprimée schématiquement de la façon suivante :



, suivant la nature du précurseur oxyde [1] ou hydroxyde [2,3]. Les poudres formées par cette voie de synthèse sont de qualité suffisamment bonne pour permettre une densification dans des conditions "modérées" (6).

La vitesse de cette réaction dépend d'un grand nombre de paramètres. L'influence de chacun de ces paramètres sera discutée dans la suite de cette section. **Des parallèles seront établis avec d'autres réactions de carbonituration (principalement les réactions au départ de TiO₂ et de SiO₂) qui sont conceptuellement très proches de la réaction étudiée ici.**

Les résultats de la littérature seront examinés en fonction de la *nature des phases cristallines* obtenues, mais aussi du *taux d'incorporation d'azote* dans le produit fini. Pour rappel, un taux de 34,17% correspond à la teneur stoechiométrique en azote dans le nitrure d'Al. On exprimera volontiers ce dernier paramètre via le *degré de nitruration* ($^{\circ}\text{N}$), qui est le rapport entre la teneur en azote dans les produits de nitruration et la teneur stoechiométrique en azote dans le nitrure d'Al.

Précurseur oxyde

De nombreux types de précurseurs oxydes peuvent être utilisés dans cette réaction : α - Al_2O_3 , alumines de transition, hydroxyde d'Al (7), gels d'alumine (7,8), alcoxyde d'Al (9), etc. D'après les travaux de Tsuge et al.(10), la forme de transition γ serait plus réactive que les autres formes cristallographiques (trihydroxyde d'Al, alumine η , θ ou α). A 1550°C, $\text{Al}(\text{OH})_3$ et γ - Al_2O_3 sont presque complètement convertis en AlN. Ces auteurs (10) constatent une différence de réactivité importante entre les formes θ et η , qui sont pourtant des espèces cristallographiquement proches. Hoch et Nair (7) ont comparé la nitruration de deux espèces différentes d'alumines. Après avoir soumis ces précurseurs à nitruration directe sous NH_3 , ces auteurs ont constaté que le taux en nitrure obtenu était significativement réduit (7) si des phases intermédiaires étaient produites lors du traitement thermique. Une conséquence directe de ce phénomène est la cristallisation d'une plus grande quantité d'alumine amorphe en alumine alpha plutôt que la formation d'une concentration supérieure en AlN lors de l'accroissement de la température de nitruration (7). Pour cette raison, $\text{Al}(\text{OH})_3$ est plus réactif que l'alumine amorphe. L'alumine amorphe, qui peut être considérée normalement comme une des formes les plus réactives, n'est que partiellement convertie en AlN. Ces mêmes auteurs (7) ont montré que le taux de nitruration pouvait être considérablement accru par lavage du précurseur $\text{Al}(\text{OH})_3$ à l'acétone puis au benzène afin d'éliminer presque complètement toute trace d'eau.

D'une façon générale, la littérature (11) montre que les précurseurs oxydes ou hydroxydes synthétisés au départ de gels sont souvent très réactifs dans les réactions de nitruration carbothermique. Le travail d'Hoch et Nair (7) a révélé notamment la forte réactivité de gels de SiO_2 à la place de poudres 'classiques'. White et al.(12) ont montré que la réactivité de précurseurs TiO_2 augmentait fortement avec leur surface spécifique dans la réaction de carbonitruration. Cependant, plusieurs auteurs (13,14) n'ont pas observé de variation significative du taux de conversion global en utilisant des précurseurs oxydes (SiO_2 -réf.13; TiO_2 -réf.14) de propriétés texturales différentes.

Des précurseurs 'exotiques' ont été employés par certains auteurs. Sugahara et al.(15) ont notamment montré qu'il était possible d'utiliser un complexe à base d'hydrotalcite (hydroxyde double en feuillet de magnésium-aluminium) et de polyacrylonitrile (source carbonée) pour la production d'AlN.

La taille des particules d'oxydes ou d'hydroxydes

Peu d'auteurs ont tenté de corrélérer la taille des particules du précurseur oxyde avec les taux de nitruration observés. Hirai et al.(16) ont constaté que la vitesse de réaction augmentait suite à une diminution de taille de particules en-deçà de $1,9\mu\text{m}$. Cette hypothèse est confirmée par les résultats de Tsuge et al.(10) pour des poudres d' $\text{Al}(\text{OH})_3$. Par contre, pour des particules ayant une taille inférieure à $0,7\mu\text{m}$, les vitesses de réaction observées diminueraient suite à une baisse de la taille des particules. Il existerait donc un optimum au niveau de la taille des particules.

Nature du réactif carboné

La nature du carbone utilisé pour la réaction peut varier fortement : 1) *carbone graphite* (17), 2) *carbone amorphe* (ou noir de carbone) (17,18), 3) *composé hydrocarboné liquide* (19), 4) *carbone polymérique* (15,20-23) ou 5) *composé carboné gazeux* (24). Les propriétés de surface et de texture des précurseurs carbonés solides sont capitales dans la réaction de carbonitruration. Etant donné l'existence d'un grand choix de dérivés carbonés possibles (25), la réactivité de ce précurseur pourra être modulée sur une large échelle.

Les travaux de nombreux auteurs (16,17) ont montré que l'alumine réagissait beaucoup moins vite en présence de graphite que de noir de fumée. L'effet de la taille des particules de graphite serait d'ailleurs négligeable (26). White et al.(12) ont observé que parmi un ensemble de poudres de carbone, ce sont celles qui contiennent les plus fortes teneurs en cendres qui sont les plus réactives dans la réaction de carbonitruration de l'oxyde de titane. La réactivité augmente également avec la surface spécifique de ces poudres (12,13).

Oya et al.(19) ont utilisé de la phénantroline ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$) liquide comme source de carbone dans la réaction de carbonitruration de MoO_3 . Le complexe préparé à base de phénantroline et de MoO_3 se révèle particulièrement réactif puisqu'un gain en température de 100 à 150°C est atteint par rapport aux conditions normales de réaction. Quant à Hashimoto et al.(23), ces auteurs ont utilisé du glucose comme source carbonée additionnée au milieu de synthèse.

L'utilisation d'un réactif gazeux à la place d'un solide pourrait accroître significativement le degré d'intimité avec l'alumine. Le gaz méthane peut être considéré comme un agent réducteur de substitution au carbone solide (24). Une étude thermodynamique complète de la réaction de carbonitruration à l'aide d'un mélange NH_3/CH_4 montre que cette réaction est susceptible de former de l' AlN pur au-delà de 1500K .

Influence du rapport C/Al₂O₃

La teneur théorique de carbone (rapport massique C/Al₂O₃.xH₂O) à engager dans les réactions [1], [2] et [3] équivaut respectivement à **0,35, 0,30 et 0,23**. De nombreux auteurs (2,10,18) indiquent la nécessité d'utiliser un excès de carbone pour rendre la réaction complète. Li et al.(18) ont montré que le rapport C/Al₂O₃ optimal était d'environ 0.5. Le rôle du carbone serait essentiel pour "capturer" l'oxygène du réseau de l'alumine (voir hypothèses sur le mécanisme de la réaction). Bachelard et Joubert (2) ont aussi supposé que la coalescence des particules et la croissance des agrégats pouvaient être limitées par le carbone en excès. Hirai et Katayama (16) considèrent que l'enrôbage des particules d'Al₂O₃ par de fines particules de noir de carbone empêche les particules d'oxyde de rentrer en contact et de fritter. Il peut donc être intéressant de maintenir un excès de carbone, même jusqu'aux derniers stades de la réaction, afin de favoriser l'obtention de particules désagglomérées. Il faut cependant éviter de recourir à un excès trop important de carbone sous peine de réduire d'autant le rendement de la réaction globale.

Homogénéité du mélange C/Al₂O₃

L'homogénéité du mélange carbone/alumine est tout à fait cruciale dans le procédé de carbonituration (2). Lorsque ces deux réactifs sont simplement mélangés physiquement, la cinétique de réaction est faible du fait de la longueur des chemins de diffusion. Il est alors souvent nécessaire d'utiliser un large excès de carbone et/ou de recourir à des températures de réaction élevées pour promouvoir la réduction. Il peut en résulter la formation d'agglomérats, lesquels rendent nécessaires un broyage ultérieur. Si la réaction est pratiquée à grande échelle (masse d'alumine de l'ordre de 250 g), il est nécessaire d'utiliser un large excès de carbone, surtout lorsque l'homogénéité est assurée par un simple mélange mécanique (27).

Un effort de recherche considérable a donc été engagé afin d'améliorer l'intimité du mélange carbone/alumine. Plusieurs manières d'associer ces réactifs ont été testées dans la littérature :

1) un mélange mécanique solide/solide

Le mélange solide peut être effectué par attrition ou broyage planétaire (27,28). Le mélange obtenu peut être ou non comprimé pour améliorer davantage le contact entre les deux phases (2).

2) une dispersion du mélange alumine/carbone en milieu liquide

Le propanol (27), l'éthanol (26) ou tout autre solvant hydrocarboné (16) semblent être des milieux tout à fait satisfaisants pour la dispersion du mélange initial. Hirai et Katayama (16) présentent un certain nombre de méthodes alternatives protégées par des dépôts de brevet. La dispersion dans l'eau est plus économique et plus écologique (26,27,29). Cependant, elle peut être dommageable à la qualité du mélange réactionnel, surtout si ce dernier a étéensemencé avec AlN (27). L'efficacité de cette méthode peut encore être accrue en utilisant un agent défloculant adapté et en contrôlant la teneur de matière sèche (29);

3) l'addition de poudre de carbone dans le milieu de synthèse du précurseur oxyde
Cette méthode consiste à précipiter de façon homogène AlOOH à la surface de grains de noir de carbone dispersés dans le milieu de synthèse liquide (9).

4) la dispersion d'Al₂O₃ ou de son précurseur dans une matrice polymérique solide
Les méthodes de mise en oeuvre de carbone polymérique (20-22,30,31) diffèrent suivant le cas. Le premier procédé à avoir été mis au point est appelé 'procédé de l'écorce de riz' (rice hull process) (30). L'écorce de riz, qui est normalement rejetée pendant le traitement des grains pour la production de riz blanc, peut contenir jusqu'à 20% en poids de silice (lignine). Quand une telle écorce est carbonisée, on obtient un mélange intime entre de la silice et du carbone (provenant de la pyrolyse de la matrice de cellulose). Cet ensemble peut servir à la synthèse de carbure et de nitrure de silicium à des températures tout à fait modérées (environ 1200°C) (30).

Le polymère carboné peut être mis en oeuvre de plusieurs autres façons. Ce polymère peut être transformé en phase liquide par fusion (cas d'un polymère thermoplastique) ou peut être dissous dans un solvant (21). Le liquide ainsi obtenu sert ensuite à la dispersion ou à la dissolution de l'oxyde d'Al ou de son précurseur. L'extraction du solvant entraîne la formation d'une matrice polymérique solide dans laquelle l'oxyde est dispersé de façon homogène.

La source carbonée peut être constituée d'un alcool comme l'alcool furfurylique (20,22), lequel est polymérisé dans le milieu de synthèse. Il importe dans ce cas que le monomère soit soluble et polymérisable dans le milieu de synthèse (20). Il faut aussi que le colloïde soit suffisamment stable dans les conditions de polymérisation pour permettre le piégeage des particules dans la matrice organique. En plus de constituer la source de carbone pour la réduction, la matrice organique permet aussi de minimiser l'agglomération des particules pendant la réaction.

5) la formation d'entités chimiques Al-O-C

Stanley et al.(31) se sont inspirés du modèle de l'écorce de riz pour mettre au point

un mode de formation de poudres non-oxydes (carbures, nitrures et borures) utilisant la chimie en solution au départ d'alcoxydes métalliques. Cette voie de synthèse fait appel aux réactions d'alcoolyse qui ont été largement détaillées aux paragraphes II.2.3.3, II.2.4.3 et II.2.5.3. L'alcoxyde de départ est mis en contact avec un alcool polyhydrique. La réaction d'alcoolyse est déplacée en jouant sur les paramètres de synthèse (ex: distillation de l'alcool produit) afin de la rendre quasi complète. Il en résulte un polymère hybride (organique-inorganique) dont le réseau moléculaire est constitué de ponts M-O-C. De tels polymères sont des précurseurs de choix pour la nitruration carbothermique sous azote (31). Les propriétés des poudres d'AlN obtenues de cette façon sont remarquables : taille submicronique (moyenne = 0,2 μm), absence d'agglomérats, teneur en O_2 faible (0,2-0,5%) et surfaces spécifiques élevées ($12 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$). Mais ces auteurs ne précisent pas les conditions de réaction, comme la température. Ce travail a fait l'objet de plusieurs dépôts de brevet (31). Hashimoto et al.(23) ont utilisé une solution aqueuse de glucose comme source carbonée pour former un complexe avec AlCl_3 ou du lactate d'Al. La solution est séchée à 180°C avant d'être précalcinée à 800°C pour éliminer les impuretés d' H_2O et de Cl. Dès 1300°C , ces auteurs obtiennent par nitruration sous azote des produits où seule la phase AlN est détectée par XRD. Cependant, le degré de nitruration ($^\circ\text{N}$) atteint à cette température reste inférieur à 100% (de l'ordre de 78%). Il semble que le carbone issu du lactate soit une source de carbone plus efficace pour la réduction que celle provenant du glucose.

7) l'intercalation d'un polymère de carbone entre les feuillets d'une argile ou de tout autre composé lamellaire

On peut polymériser un monomère dans l'espace interlamellaire ménagé par la structure en feuillet d'une argile et utiliser ce précurseur mixte dans la réaction de carbonitruration (15).

Elimination des résidus carbonés

L'élimination des résidus carbonés au terme de la carbonitruration est une étape capitale car elle conditionne les propriétés électriques d'AlN (lequel est conducteur lorsqu'il contient des teneurs trop élevées de carbone). Habituellement, on recourt à un traitement thermique sous air ou sous oxygène entre 650°C et 850°C (2,18,20,27,29), ce qui permet dans le même temps de passiver la surface des poudres formées. Mais, un tel traitement mène la plupart du temps à une dissolution du carbone dans le réseau d'AlN

sous la forme d'un oxycarbure (ex: Al_4O_4C , Al_2OC ,..) (28) et une oxydation en surface d' AlN (2). Les propriétés finales du matériau peuvent en être affectées. De plus, la formation d' AlN étant facilement réversible, il faut éviter de mettre en oeuvre des conditions de combustion des résidus carbonés trop drastiques.

A la place de l'oxygène ou de l'air, on peut utiliser NH_3 pour se débarrasser des résidus carbonés (32,33). La réaction entre le carbone et l'ammoniac a été étudiée en détail par Sherwood et al. en 1960 (34). Cette réaction, qui peut s'exprimer de la façon suivante :



se déroule de manière significative à des températures supérieures à $700^\circ C$. L'efficacité de cette réaction dans le cas de l'élimination de résidus carbonés issus de la carbonituration d'oxydes métalliques n'a, semble-t-il, pas encore été étudiée.

L'équation [4] met aussi en relief l'existence possible d'un intermédiaire très réactif dans la réaction de carbonituration impliquant l'usage de NH_3 comme gaz nitrurant. A des températures largement inférieures à la température finale de nitruration ($T > 700^\circ C$), HCN peut être formé par réaction entre NH_3 et C . A haute température, il faut tenir compte de la dissociation de NH_3 . Mais, HCN peut aussi être formé par réaction entre C , N_2 et H_2 à des températures aussi élevées que $1400^\circ C$ (32). HCN devrait donc être un intermédiaire potentiel de la réaction à la fois à basse température et à haute température quand NH_3 est utilisé comme gaz réactionnel.

Dans le cas de la carbonituration classique (C/N_2), HCN ne peut être formé du fait de l'absence d' H_2 dans le flux gazeux à haute température. Pourtant, Shanker et al.(27) mentionnent la formation de cyanures gazeux lors de leur procédé de carbonituration sous azote pur. Ces auteurs se débarrassent des cyanures gazeux produits en faisant buller les effluents gazeux dans une solution d'hypochlorite de sodium.

La formation de cyanure lors de la réaction de carbonituration a fait l'objet de peu d'attention. Certains auteurs (27) mentionnent néanmoins l'importance de ce produit gazeux. Un des partenaires du contrat BRITE-EURAM a cherché à exploiter la forte réactivité des molécules contenant des fonctions nitriles.

La pureté des réactifs utilisés

La pureté des réactifs est un paramètre capital puisqu'elle conditionne directement les propriétés thermiques, électriques et mécaniques du produit fini (1,35).

Certains auteurs (16) rajoutent parfois volontairement des sels en faible concentration dans le mélange initial pour accroître sa réactivité. Des composés comme CaCl_2 , CaCO_3 , CaC_2 , CaB_4O_7 , CaF_2 ou La (à raison de 1% en poids environ) ont prouvé qu'ils permettaient d'accroître la vitesse de réaction, du moins pendant la période initiale de la réaction. Cependant, on constate qu'un phénomène de décélération intervient dans les stades plus avancés de la réaction. Ces sels pourraient jouer le rôle de fixateurs du dioxyde de carbone (sous la forme de carbonates) formé par réaction entre CO et H_2O (WGS: Water Gas Shift). Mais, l'ajout d'additifs diminue la pureté du produit final et provoque souvent un accroissement du frittage des particules, du fait du bas point de fusion de ces composés (16,36).

Température de carbonituration

La carbonituration est généralement opérée entre 1500°C et 1600°C (2,10,15,18,20,28). Cependant, des phénomènes de frittage et d'agrégation peuvent survenir dans cette gamme de température. En effet, la température à laquelle la diffusion en phase solide devient prépondérante (définie comme la température de Tamman $T_T = 2/3 T_{\text{fusion}} (\text{K})$), est égale à 1648K pour AlN et 1525K pour $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$. Ces températures sont inférieures aux températures moyennes de réaction. Si on désire produire une poudre fine désagglomérée, la température de réaction doit nécessairement être réduite.

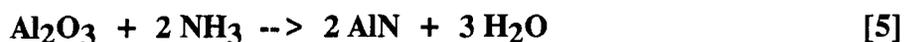
L'utilisation de catalyseurs (des oxydes comme MgO , Al_2O_3 et Y_2O_3 ou des nitrures comme AlN) pour accélérer le processus de nitruration-réduction de l'alumine a été étudiée par plusieurs auteurs (18,27,28). Selon Li et al(18), cette voie est inefficace pour réduire la température de réaction. Par contre, la taille des particules de la poudre d'AlN formée est plus faible lorsqu'on dope le mélange $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-C}$ initial avec AlN (18). D'autres auteurs (27,28) ont montré toutefois que le procédé de nitruration pouvait être accéléré par l'addition d'une faible quantité d'oxyde (ex : oxyde de fer) (28) ou une large quantité de nitrure d'aluminium (27).

Mitomo et Yoshioka (20) ont réussi à rendre la nitruration quasi complète ($\%N = 91\%$) à 1500°C en dispersant une poudre de carbone dans le milieu d'hydrolyse de l'isopropoxyde d'Al. Lee et Einarsrud (22) ont obtenu des spectres d'AlN pur à 1510°C en ajoutant dans le milieu de synthèse d'un gel d'alumine de l'alcool furfurylique, lequel polymérise et se décompose en carbone à haute température. Cependant, ces auteurs (22)

n'ont pas précisé le degré de nitruration correspondant à ce produit. Nadkarni (21) a réussi à abaisser de façon significative la température de carbonitruration en dispersant la phase oxyde de départ dans une matrice polymérique solide, mais cet auteur ne mentionne pas la température de nitruration minimale atteinte. La température de nitruration la plus basse a été rapportée par Hashimoto et al.(23) qui ont réussi à atteindre des degrés de nitruration de l'ordre de 90% à 1400°C, en utilisant un complexe du type glucose/AlCl₃ ou glucose/lactate d'Al comme précurseur. Des températures de cet ordre sont néanmoins encore trop élevées pour réduire significativement les phénomènes de diffusion en phase solide.

Un récapitulatif des principaux travaux de la littérature utilisant N₂ comme agent nitrurant est détaillé au tableau III.1.

Du fait de la stabilité du lien N-N dans la molécule d'azote (38), certains auteurs (39) ont choisi d'utiliser NH₃ comme gaz réactionnel à la place de N₂. La réaction de nitruration directe de l'alumine est schématisée de la sorte :



NH₃ est un agent de nitruration beaucoup plus favorable d'un point de vue thermodynamique que N₂ (39). Selon Katsura (39), la réaction de nitruration à l'aide de NH₃ peut s'effectuer à des températures plus basses et en des temps plus courts. Cependant, la dissociation de NH₃ (*dissociation thermique*) démarre à des températures qui sont bien inférieures (T > 550°C) aux températures de nitruration usuelles. De plus, la présence de précurseurs fortement divisés (carbone + alumine) peut significativement activer cette dissociation (*dissociation catalytique*) (32). D'après Shin (14), l'abaissement de la température par rapport à la décomposition thermique est de 100 K sur un solide divisé de TiO₂.

Le remède dans ce cas est d'utiliser un flux dynamique de NH₃ qui soit suffisamment rapide pour que la dissociation de NH₃ en H₂ et N₂ puisse être considérablement réduite (32,39). Plus la température de nitruration est élevée, plus le débit du flux d'ammoniac doit être accru afin de minimiser la dissociation de NH₃ (38). Dans le cas d'un flux rapide, NH₃ peut être considéré comme étant dans un état instable par rapport à l'équilibre de dissociation. De plus, un débit élevé permet d'éviter le frittage lié à l'eau engendrée au cours de la réduction-nitruration de l'oxyde (équation [5]). Katsura (39) a mis en évidence le fait que NH₃ possédait à la fois une forte activité nitrurante et une forte activité hydrurante. L'hydrogène aurait un rôle crucial à jouer dans le mécanisme de nitruration (40).

Tableau III.1. Récapitulatif de la synthèse d'AlN par carbonituration (C/N₂) de l'alumine - données de la littérature

Précurseur	C/Al ₂ O ₃ * (a)	T (°C)	t (h)	Débit de N ₂ (l.h-1)	Phase produite	N (%pds)	O (%pds)	Post- traitement	Réf.
Al ₂ O ₃ +C	0,5	1700	5	-	AlN	31,9	1,5	oui 600-650°C	16
Al ₂ O ₃ +C	-	1600	5	-	AlN	33,5	1,0	oui	86
Hydrotalcite- PAN	-	1600	2	-	AlN	-	-	non	11
Al ₂ O ₃ +C ¹	-	1575	6	-	AlN	32,3	2,7	oui 625°C, 6h	15
Al ₂ O ₃ +C ²	0,42	1560	10	18	AlN	-	1,7	oui 700°C	13
Al(OH) ₃ +C ⁶	4	1550	5	-	AlN	-	1,26	oui 700°C-3)	10
AlOOH+C ²	-	1510	6	18	AlN	-	-	non	17
AlOOH+C ³	0,67	1500	8	12	AlN	31,1	3,1	non	14
Al ₂ O ₃ +C ⁴ + AlN ⁵	3,42	1500	5	114	AlN	-	-	oui 650-850°C, 1- 10h	71
Al(OH) ₃ +C ⁶	4	1500	5	-	AlN	-	1,94	oui (700°C-3h)	10
γ-Al ₂ O ₃ +C ⁶	4	1500	5	-	AlN	-	1,53	oui 700°C-3h	10
Al ₂ O ₃ +C ⁶	-	1450	3	15-18	AlN + traces Al ₄ O ₄ C γ-Al ₂ O ₃	29,5	-	non	29
complexe Al-C ⁸	1,34	1400	3	60	AlN	30,8 ⁷	-	oui 700°C-1,5h	85

*: Al₂O₃.xH₂O

(a) rapport massique

1 dispersion d'Al₂O₃ dans une matrice organique

2 mélange préparé en suspension aqueuse

3 mélange de la poudre de carbone dans le milieu de synthèse (gel)

4 mélange par attrition; préparation à grande échelle (250 g)

5 ensemencement avec 10% d'AlN

6 nature du mélange non précisée

7 valeur recalculée

8 complexe préparé à base de glucose (C) et d'AlCl₃ ou de lactate d'Al (Al)

Tableau III.2. Récapitulatif de la synthèse d'AlN par nitruration (NH₃) directe de l'alumine - données de la littérature

Précurseur	T (°C)	t (h)	débit de NH ₃ (l.h-1)	Phase produite	N (%pds)	O (%pds)	Réf.
Al ₂ O ₃ amorphe	1350	18	-	AlN + traces α-Al ₂ O ₃	-	-	8
Al ₂ O ₃ ¹	1300	48	15	AlN	33,8	-	18
Al(OH) ₃	1200	24	-	AlN (60%) +α-Al ₂ O ₃ (40%)	-	-	8

¹ alumine commerciale

NH₃ est couramment utilisé lors de la nitruration de TiO₂ (41), de SiO₂ (8) ou de métaux (39). Belot et al.(42) ont montré que la quantité d'azote incorporée dans le matériau final dépendait de la fonctionnalité de l'oxyde de départ. Kinura et al.(43) ont réussi à abaisser la température de nitruration de poudres d'Al de 200°C en ajoutant une faible quantité de NH₃ (5%) au flux de N₂. Il semble qu'il existe une corrélation entre le taux d'incorporation d'azote dans l'oxyde de départ et la pression partielle d'ammoniac (8).

Les travaux de Collongues et al.(44) montrent que l'alumine réagit très lentement avec l'ammoniac à 1000°C pour donner naissance à AlN. A 900°C, une couche d'oxyniture d'aluminium γ se forme déjà à la surface des grains d'alumine γ (45). Hoch et Nair (7) ont obtenu des poudres d'AlN incomplètement transformées à une $T \leq 1350^\circ\text{C}$ en utilisant de l'ammoniac pur comme agent nitrurant. Au contraire, Rocherulle et al.(46) ont synthétisé des poudres d'AlN très pures et réactives à 1300°C de cette manière. Ces poudres présentent une excellente frittabilité en présence d'ajouts classiques comme YF₃ et Y₂O₃ (47). Notons qu'un mélange H₂-N₂ n'est pas aussi efficace à cette température (38,46).

Les synthèses utilisant NH₃ comme agent nitrurant sont reprises au tableau III.2.

Le réacteur

Les travaux de Lee et Einarsrud (22) indiquent que la nature du matériau constituant le réacteur de nitruration a une importance capitale sur la performance de la réaction. Un four et un creuset en graphite semblent convenir particulièrement bien à la carbonituration de l'alumine (22). La plupart des auteurs (7,22) utilisent pourtant de l'alumine pour la conception de leur réacteur.

Débit de la phase gazeuse nitrurante

La nature de la phase gazeuse nitrurante (N₂ ou NH₃) a un impact très spectaculaire sur les degrés de conversion obtenus (voir la section relative à la température de nitruration).

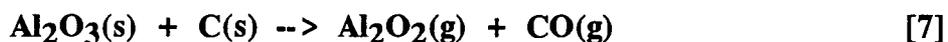
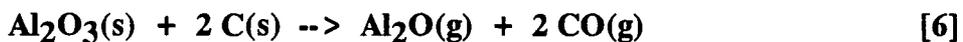
Quant au débit de gaz nitrurant (N₂ ou NH₃), on estime généralement que celui-ci doit être suffisamment élevé pour déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation des produits en balayant le monoxyde de carbone ou l'eau formée (2,26). Si la carbonituration s'opère sous NH₃, on a également tout intérêt à accroître le débit de telle sorte à éviter une dissociation trop importante de NH₃ (32). De nombreux auteurs n'ont pas relevé de variations significatives du taux de conversion lors de la modification des débits de N₂ ou

de NH₃. Il est probable qu'il existe un débit minimal pour lequel la diffusion de N₂ devienne limitante (36). Certains auteurs (26,28) ont relevé qu'au-delà d'une valeur de débit gazeux total, plus aucune modification du degré de nitruration n'était observée.

Mécanisme/Cinétique de la réaction de carbonitruration classique (C/N₂)

Le mécanisme de la réaction de carbonitruration (C/N₂) n'est pas très bien élucidé (2,16,17,26,36). Certains travaux (2,10,23,28) indiquent qu'à basse température (1200°C-1500°C), les produits obtenus par nitruration sont constitués de particules dont la morphologie, la dimension et la texture sont du même type que celles de la charge oxyde. Ce point semble indiquer l'existence d'un *mécanisme en phase solide*. Les travaux de Sakai (48) montrant qu'AlN ne se forme pas en présence d'un mélange de CO et de N₂ (contrairement au mélange C/N₂) au-delà de 2023 K semblent confirmer cette hypothèse. Kosolapova et al.(28) supposent l'existence d'un mécanisme en deux étapes (pour la région comprise entre 1200 et 1400°C) : la réduction de l'alumine puis la nitruration de l'aluminium métal. La première étape de ce processus (étape se déroulant en phase solide) serait l'étape lente (2,28). Une séquence réactionnelle du même type a été postulée dans le cas de la carbonitruration de l'oxyde de titane (12).

A une température supérieure à 1400°C, Kosolapova et al.(28) supposent l'apparition de sous-oxydes d'Al dans la phase gazeuse. Les réactions qui gouvernent la formation de ces espèces (26,36) sont les suivantes :



Pourtant, plusieurs auteurs n'ont pas réussi à mettre en évidence l'évaporation d'espèces aluminium pendant la nitruration d'alumine à 1430°C (9), 1500°C (9,17) et au-delà de 1500°C (17), en se basant sur des mesures de perte de poids et de composition chimique à différents stades de la nitruration.

Selon Hirai et al.(26), il est couramment admis que la réduction thermique d'oxydes métalliques avec le carbone procède via une réaction en phase gaz-solide (réaction de Boudouard) (49). La réaction [6] serait la plus aisée d'un point de vue thermodynamique.

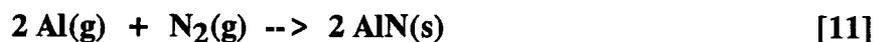
L'espèce Al_2O serait donc l'espèce la plus probable (26). L'apparition de sous-oxydes d'Al dans la phase gazeuse semble être à la fois confirmée par la thermodynamique (28) et par l'expérience (26,28). On constate en effet pour des températures supérieures à 1400°C (28) la présence d'AlN sous la forme de fibres et/ou de whiskers (26,28,50), et l'apparition d'une limitation régulière des grains de nitrure d'Al au bord des particules polycristallines (28). Ces fibres ou ces whiskers seraient dûs à la nitruration réductive d' Al_2O à la surface des grains et la cristallisation d'AlN dans une direction donnée de l'espace. Hashimoto et al.(23) ont par contre observé qu'à partir de 1400°C , les particules de la charge oxyde commençaient à se briser et de très fines particules d'AlN apparaissaient alors. Hirai et al.(26) ont montré que la quantité d'AlN observée à différentes étapes de la réaction était quelque peu inférieure à la quantité théorique calculée. Ils ont attribué cette différence à l'évaporation d'une partie d' Al_2O_3 sous la formes de sous-oxydes d'Al (Al_2O). Ish-Shalom (50) a observé que la formation d'espèces gazeuses aluminium était d'autant plus importante que la température de réaction était élevée. Quant à la formation de sous-oxydes gazeux lors de la carbonituration de la silice, il s'agirait d'un point bien établi (51).

Plusieurs voies de formation d'AlN au départ de sous-oxydes d'Al ont été proposées. Shanker et al.(27) postulent l'existence d'un mécanisme en deux étapes, faisant tout d'abord intervenir l'équation [7] puis une nitruration de l'espèce Al_2O_2 pouvant s'effectuer de deux façons différentes :



Selon les données thermodynamiques, la réaction [7] pourrait se produire à 1500°C . D'après Shanker et al.(27), un ensemencement avec des grains d'AlN favoriserait les réactions [9] et [10]. Cette hypothèse est cependant en contradiction avec la stabilité comparative des espèces Al_2O et Al_2O_2 étudiée par Hirai et al.(26).

D'autres auteurs (18,35) postulent la formation d'AlN par nitruration ou carbonituration des espèces gazeuses Al et Al_2O (18,35), selon les équations suivantes :



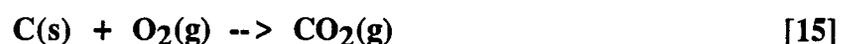
Hirai et al.(26) négligent l'équation [11] dans ce processus pour ne considérer que l'équation [10]. Selon ces auteurs (26), l'équation [1] pourrait être décomposée en deux réactions en chaîne, pour tenir compte de la possible intervention du CO (en tant que réactif) dans la réaction :



Ces auteurs postulent que l'étape limitante est la diffusion gazeuse au travers des pores de la couche d'AlN formée en surface des particules d'Al₂O₃. D'après les résultats d'analyses effectuées avec une microsonde (16), des gradients de concentration radiaux en azote existeraient dans les particules d'Al₂O₃ en cours de nitruration. L'étude cinétique effectuée par Hirai et al.(26) a permis de déterminer une valeur d'énergie d'activation de 530 kJ.mol⁻¹. D'après Lefort et Billy (36), la valeur élevée de cette énergie d'activation ne peut être due à une simple limitation par diffusion gazeuse.

L'étude cinétique effectuée par Lefort et al.(17,36) a montré que le mécanisme de la réaction faisait vraisemblablement intervenir la formation d'une phase gazeuse réactive à la surface des grains de carbone. Ceci est confirmé par la formation de faibles quantités d'AlN à la surface des grains d'Al₂O₃ lorsque les réactifs (C + Al₂O₃) sont séparés dans des creusets différents (36). Dans ce cas, les auteurs constatent des pertes de masse ne pouvant être expliquées par la formulation de l'équation de base (équation [1]). Par contre, lorsque les poudres de C et d'Al₂O₃ sont mélangées, les pertes de masse observées coïncident avec celles prévisibles de l'équation [1]. Le fait que la vitesse de réaction soit plus importante en utilisant de fines particules de carbone est un second argument développé par ces auteurs (36). Les courbes cinétiques sont régulièrement décélérées, sans incubation initiale. La décélération serait due à la diminution de la surface du carbone. La cinétique n'est pas modifiée par la formation d'un intermédiaire réactionnel de type AlON au-dessus de 1600°C. L'énergie d'activation a été évaluée à 384 ± 13 kJ.mol⁻¹ (indépendante de la nature du carbone et de l'alumine) dans la zone de température allant de 1450°C à 1700°C (36).

Cette valeur étant très proche de celle de la formation de CO₂ (393 kJ.mol⁻¹), Lefort et Billy (36) considèrent qu'il s'agit là de l'étape limitante du procédé de carbonituration:

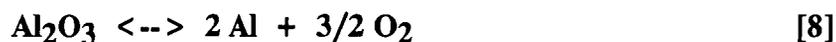


La formation de CO₂ est immédiatement suivie à haute température de l'équilibre de Boudouard :



L'oxygène ne peut être fourni que par Al₂O₃ dont la dissociation dépend de P_{O₂} et de T. Un diagramme de volatilité de l'alumine montre que c'est l'espèce Al qui est l'espèce la plus probable dans les conditions de réaction étudiées (36).

En conséquence, Lefort et Billy (36) proposent un autre mécanisme pour la réaction de carbonituration :



L'étape lente serait représentée par l'équation [15]. Ce procédé peut donc être décrit comme une dissociation de l'alumine contrôlée par la très faible pression partielle d'O₂ au contact avec le carbone, suivie par une nitruration rapide de la vapeur métallique ainsi formée. Le procédé global de carbonituration peut inclure d'autres étapes de diffusion en phase gazeuse qui peuvent être limitantes sous certaines circonstances.

La discussion portant sur le mécanisme de la réaction montre qu'il existe encore de nombreux avis divergents sur la question. La complexité des phénomènes mis en jeu est clairement exprimée au travers des observations parfois contradictoires relevées par les différents auteurs cités. De plus, les hypothèses formulées ne sont pas toujours très réalistes. Même si le mécanisme proposé par Lefort et Billy (36) apparaît extrêmement cohérent dans sa formulation, on peut se poser la question du maintien à l'état métallique de l'aluminium gazeux formé lors de la réaction [8].

Mécanisme/Cinétique de la réaction de nitruration directe (NH₃) de l'alumine

Le mécanisme de la nitruration directe de l'alumine par NH₃ n'a pas fait l'objet

d'une étude détaillée. Hoch et Nair (7), qui ont étudié la nitruration d'alumine amorphe, ont émis l'hypothèse que la vitesse de la réaction dépendait de la cinétique de la réaction plus la cinétique de la cristallisation de l'alumine amorphe. Par contre, la nitruration d'autres oxydes (TiO_2 , SiO_2) s'articulerait en deux étapes : 1) réduction de l'oxyde par H_2 résultant de la dissociation de NH_3 , 2) nitruration de sous-oxydes d'Al par NH_3 (40,52).

Le système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$

McCauley et Corbin (53) ont proposé un diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{AlN}$, valable sous 1 atmosphère dynamique d'azote (figure III.1). Différentes phases connues sous le nom "d'alons" peuvent être obtenues par réaction entre Al_2O_3 et AlN à haute température (54), mais aussi par réaction entre Al_2O_3 et NH_3 à plus basse température (17,55).

A haute température (2000°C), plusieurs auteurs (26,44,50) ont observé la formation d'oxynitrures d'Al, qu'ils soient de type γ et/ou δ , ces deux formes ayant la même structure que les alumines de transition correspondantes (38,44,54). Lefort et al.(17) ont également montré que la formation d'oxynitrures AlON de type γ intervenait au-delà de 1600°C. Par contre, Merle et al.(55) ont détecté la formation d'une monocouche d'oxynitride d'Al de type γ par nitruration de l'alumine avec NH_3 dès 1100°C.

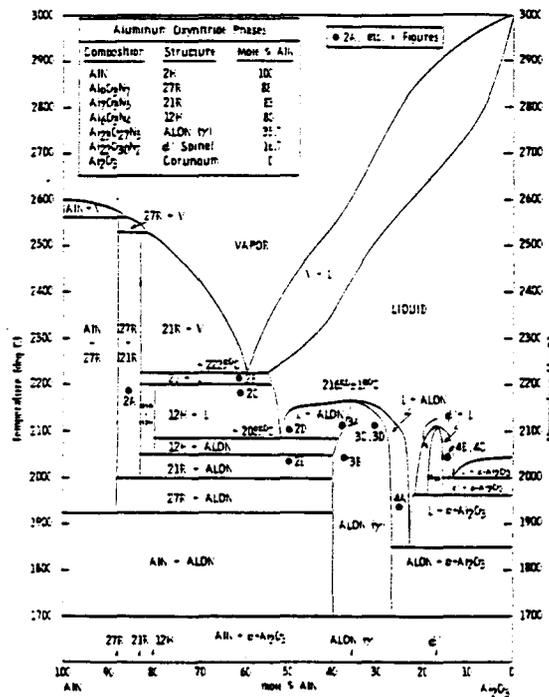


Figure III.1. Diagramme de phase du système $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ sous 1 atmosphère dynamique de N_2 (référence 53)

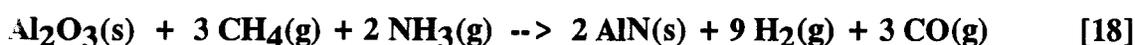
D'autres paramètres réactionnels ont aussi été étudiés dans la littérature pour des systèmes équivalents :

- 1) l'influence du broyage de la poudre d'alumine (56),
- 2) l'influence de la vitesse de montée en température (57),
- 3) l'influence de l'ajout de CO dans le flux gazeux réactionnel (51),
- 4) l'influence du facteur d'échelle (quantité préparée > 250 g) (27)

En résumé, il semblerait que la vitesse de réaction dépende de trois paramètres essentiels : i) la nature des matériaux de départ (7,10,15), ii) le degré d'homogénéité du mélange entre réactifs (2,9), iii) la composition de la phase gazeuse entourant les réactifs solides (7,46).

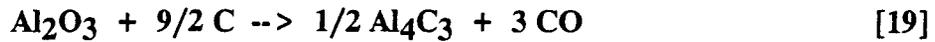
III.2.2. Aspects thermodynamiques

Tan et al.(24) ont comparé les aspects thermodynamiques liés aux quatre réactions suivantes :



Les variations des énergies libres de ces systèmes ont été représentées graphiquement en fonction de la température (figure III.2). Ces considérations mettent en évidence le caractère défavorable de la réaction de carbonituration "classique" (équation [1]). Le remplacement de l'azote par de l'ammoniac devrait être profitable à la réaction. L'utilisation du gaz méthane en tant qu'agent réducteur semble très favorable d'un point de vue thermodynamique (équation [18]). Hoch et Nair (7) ont étudié les aspects thermodynamiques liés à la réaction de nitruration directe de l'alumine par NH_3 (équation [5]).

Des données thermodynamiques concernant la réaction de carbonituration à l'aide du mélange N₂/C (équation [1]) ont également été fournies par d'autres auteurs (21,26). Hirai et al.(26) tiennent aussi compte de la réaction de carburation de l'alumine :



Etant donné que la pression partielle de CO (P_{CO}) à l'équilibre de la réaction [19] est plus faible que celle de la réaction [1], il est probable que Al₄C₃ ne se forme qu'en quantité infime. Cette réaction pourrait pourtant jouer un rôle dans le processus global car il est souvent possible de convertir un carbure en son nitrure correspondant de façon plus ou moins aisée.

Pour chacune des réactions précédentes, le flux gazeux doit être suffisamment élevé pour évacuer le monoxyde de carbone ou l'eau de la zone réactionnelle et déplacer l'équilibre de la réaction vers la formation d'AlN. En fait, la réaction n'est jamais suffisamment rapide pour ramener en permanence la teneur en CO à sa valeur d'équilibre.

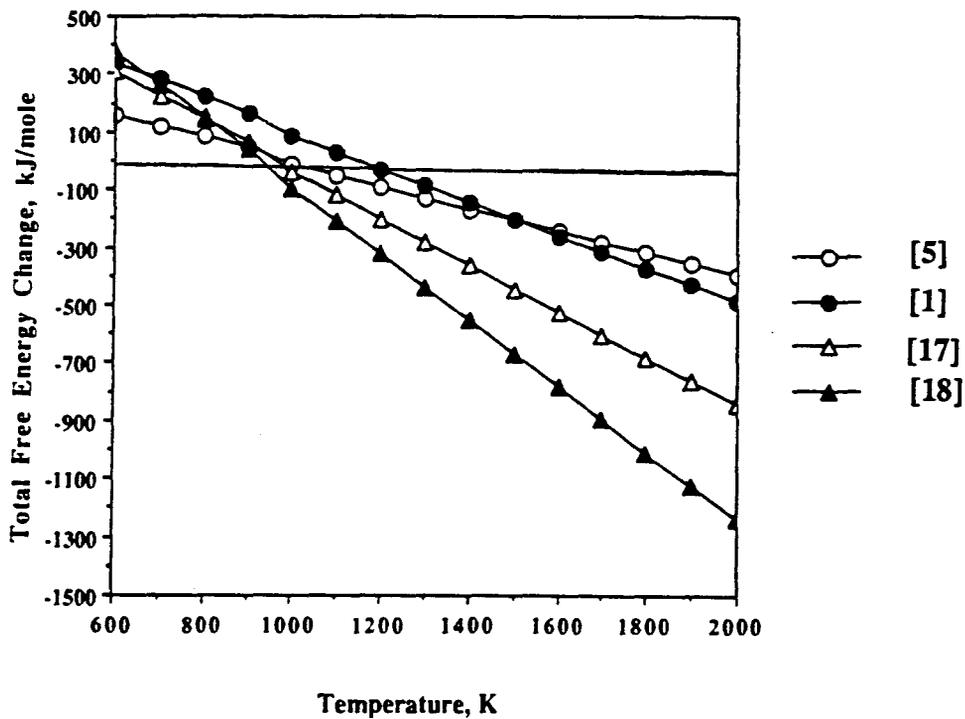


Figure III.2. Variations de l'énergie libre des réactions [5], [1], [17] et [18] en fonction de la température (référence 24)

III.2.3. Généralités sur l'emploi d'ajouts dans la densification de poudres céramiques

Pour améliorer l'activité de frittage d'une poudre comme le nitrure d'aluminium, deux stratégies sont possibles : 1) améliorer la qualité (taille, morphologie, état de surface,...) de la poudre de départ (paragraphe I.1.1); 2) utiliser des aides au frittage (paragraphe I.3.2) (58,59). Cette deuxième voie ne constitue nullement une solution "de facilité" car la plupart des aides au frittage permettent également d'augmenter la conductivité thermique du matériau.

AlN est un cas typique de composé difficile à fritter. Son caractère covalent limite la mobilité atomique, ce qui rend quasi impossible la densification de ce composé à des températures "raisonnables". A haute température ($T > 1600^{\circ}\text{C}$), la décomposition d'AlN est un problème majeur qui empêche la formation d'un matériau dense. Or, il semble qu'il ne soit pas possible d'obtenir des corps densifiés à 100% par des techniques conventionnelles (sans pressage mécanique), et ce même si les grains d'AlN sont extrêmement fins (60). C'est pourquoi la plupart des études traitant de la densification d'AlN emploient des aides au frittage.

D'une manière générale, le choix de l'aide au frittage est dicté par trois critères différents (61):

- 1) la compatibilité chimique entre l'ajout et le matériau à fritter dans les conditions de frittage (diagrammes de phase);
- 2) la stabilité de l'ajout dans les conditions de frittage (pas de sublimation ou d'évaporation);
- 3) la non-altération des propriétés thermiques, électriques, mécaniques, etc, du substrat AlN par l'ajout.

Pour AlN, les additifs les plus courants (59,60,62,63) sont les oxydes et les fluorures d'alcalino-terreux et de terres rares, comme Y_2O_3 , CaO, YF_3 ou CaF_2 . Mais d'autres aides au frittage ont été utilisés, comme des carbures (CaC_2), des carbonates (CaCO_3) ou des nitrures (Ca_3N_2) (59). Reetz et Haase (64) ont étudié l'influence d'ajouts oxydes sur la densification d'AlN d'un point de vue thermodynamique.

Un aide au frittage doit être choisi de telle sorte à supprimer la décomposition d'AlN à haute température en formant une phase liquide intergranulaire pendant le frittage (60). C'est précisément grâce à la formation de ce film liquide que la densification d'AlN est promue (58). Ce film liquide est constitué de l'additif utilisé et d' Al_2O_3 , qui est normalement présent à la surface des grains d'AlN. L'efficacité d'un additif quelconque

dépendra donc de sa capacité à former un eutectique avec Al_2O_3 entre 1450°C et 2000°C (58). On a constaté que la vitesse de densification pouvait être corrélée avec la température de l'eutectique formé (60). Un composé comme MgO qui ne forme pas d'aluminate fusible dans cette zone de température est un mauvais aide au frittage (60,61). La présence d'une phase liquide est supposée augmenter la diffusivité aux joints de grains. Ceci suggère que la diffusion en surface est l'étape limitante lors du frittage (60). D'autres ajouts permettent aussi de jouer sur les vitesses de diffusion à l'état solide.

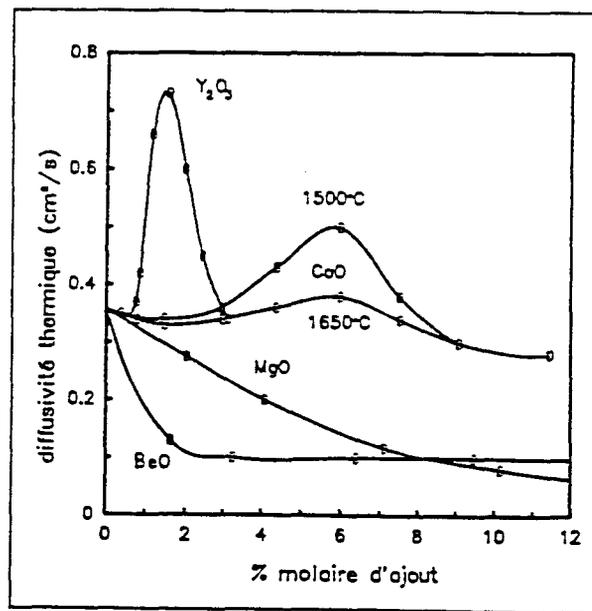


Figure III.3. Influence de la teneur en ajouts de densification sur la diffusivité thermique

L'efficacité d'un ajout ne se juge pas uniquement à sa capacité à permettre la formation de substrats denses à température (et pression) modérées. Ces aides au frittage doivent aussi contribuer à la formation de substrats de conductivité thermique élevée (58) (paragraphe I.3.2) car cette caractéristique demeure la priorité absolue des céramistes en vue d'applications futures. CaO (61-63,65) et Y_2O_3 (61,63,65,66) sont des aides au frittage très efficaces (60,62,63). D'après plusieurs auteurs (63,65), Y_2O_3 serait supérieur à CaO

en tant qu'aide au frittage. Cet oxyde permettrait d'atteindre une conductivité thermique élevée ($> 100 \text{ W.m}^{-1}\text{K}^{-1}$) pour des concentrations en ajout relativement faibles (67). L'efficacité de cet ajout est décrite à la figure III.3.

III.2.4. But du travail

La réaction de carbonituration de l'alumine pourrait davantage être optimisée si on disposait d'une meilleure connaissance des mécanismes réactionnels impliqués. Le présent travail s'est attaché à compléter ces connaissances au travers de l'étude de la réactivité d'un lot d'alumines variées (commerciales et préparées au laboratoire). Les propriétés des poudres d'AlN obtenues ont été discutées en fonction de la nature du précurseur oxyde de départ.

La carbonituration de l'alumine a été étudiée ici à une température relativement basse, à savoir 1210°C . Le choix d'une telle température se base sur deux critères objectifs :

- 1) les différences de réactivité entre précurseurs oxydes devraient être d'autant plus marquées que la température de réaction est faible, autrement dit que la conversion de l'alumine en nitrure n'est pas totale;
- 2) les alumines utilisées sont relativement thermostables (chapitre II). On peut donc s'attendre à ce que toutes ne soient pas transformées en alumine alpha à 1210°C . Ceci permettrait d'évaluer l'influence de la structure cristalline sur la réactivité de chacun des précurseurs.

Les travaux de nombreux auteurs (7,39,46) ont montré l'intérêt potentiel de l'utilisation de NH_3 gazeux dans la réaction de nitruration directe de l'alumine. Cette étude a cherché à montrer l'efficacité de NH_3 en tant qu'agent nitrurant dans la réaction de carbonituration. D'après l'étude thermodynamique de Tan et al.(24), il semble que l'utilisation de NH_3 dans une telle réaction (équation [17]) soit plus bénéfique que dans le cas de la nitruration directe de l'alumine. Ce point s'explique sans doute par le rôle essentiel du carbone dans une telle réaction, à savoir convertir l'eau formée (dommageable aux propriétés microstructurales de la poudre d'AlN) en oxyde de carbone.

III.2.5. Synthèse

Précurseur oxyde

Quatre alumines commerciales et un grand nombre d'alumine d'origines diverses furent testées dans la réaction de carbonitruration.

Les alumines commerciales sont les suivantes : 1) une alumine de type alpha (type 671703 - 251 11000 1060 de chez Degussa) (**COM 1**), 2) une alumine de type gamma provenant de chez Degussa (type VGA 251 11000 1035) (**COM2**); 3) une alumine de type delta provenant de chez Degussa (**COM3**); 4) une bayerite de provenance inconnue (**COM4**).

Du tert-butoxyde d'Al (**ATB**) fut aussi utilisé en tant que précurseur à la réaction de carbonitruration. Une alumine microporeuse amorphe (**AMA**) synthétisée au laboratoire du Professeur G.M.Pajonk (68) fut gracieusement prêtée par ce laboratoire.

Enfin, un certain nombre d'alumines synthétisées dans la première partie de ce travail (chapitre II) ont été sélectionnées pour une évaluation dans la réaction de carbonitruration. Les notations utilisées précédemment seront reprises ici.

Carbone

Deux types différents de carbone ont été utilisés : 1) une poudre de carbone graphite provenant de chez Johnson Matthey (Ultra Carbon - F) (**JM**) dont la surface spécifique est de $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, 2) une poudre de noir de carbone provenant de chez Printex, traitée ultérieurement au laboratoire (HNO_3 , 90°C , 5h) (**PA**) dont la surface spécifique est de $808 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Réactifs gazeux

Les gaz NH_3 et N_2 sont de qualité extra-pure (azote N60 et ammoniac N36). Le mélange gazeux traverse un filtre à oxygène (Gas Clean, Chrompack) avant d'être admis dans le réacteur. En ce qui concerne les débits gazeux, deux types de conditions ont été utilisées : 1) un flux unique d'azote (flux gazeux total variant entre $23 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ et $27 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$), 2) un flux d'azote additionné d'ammoniac (flux gazeux total variant entre $25 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$ et $43 \text{ l} \cdot \text{h}^{-1}$). La concentration en NH_3 dans le mélange a été modifiée dans une large étendue afin d'évaluer l'influence de ce paramètre sur le rendement de nitruration. Les débits respectifs de chacun des gaz ont été ajustés à l'aide de débitmètres de marque Rosemount, type Sho-Rate 1355 E.

Carbonituration

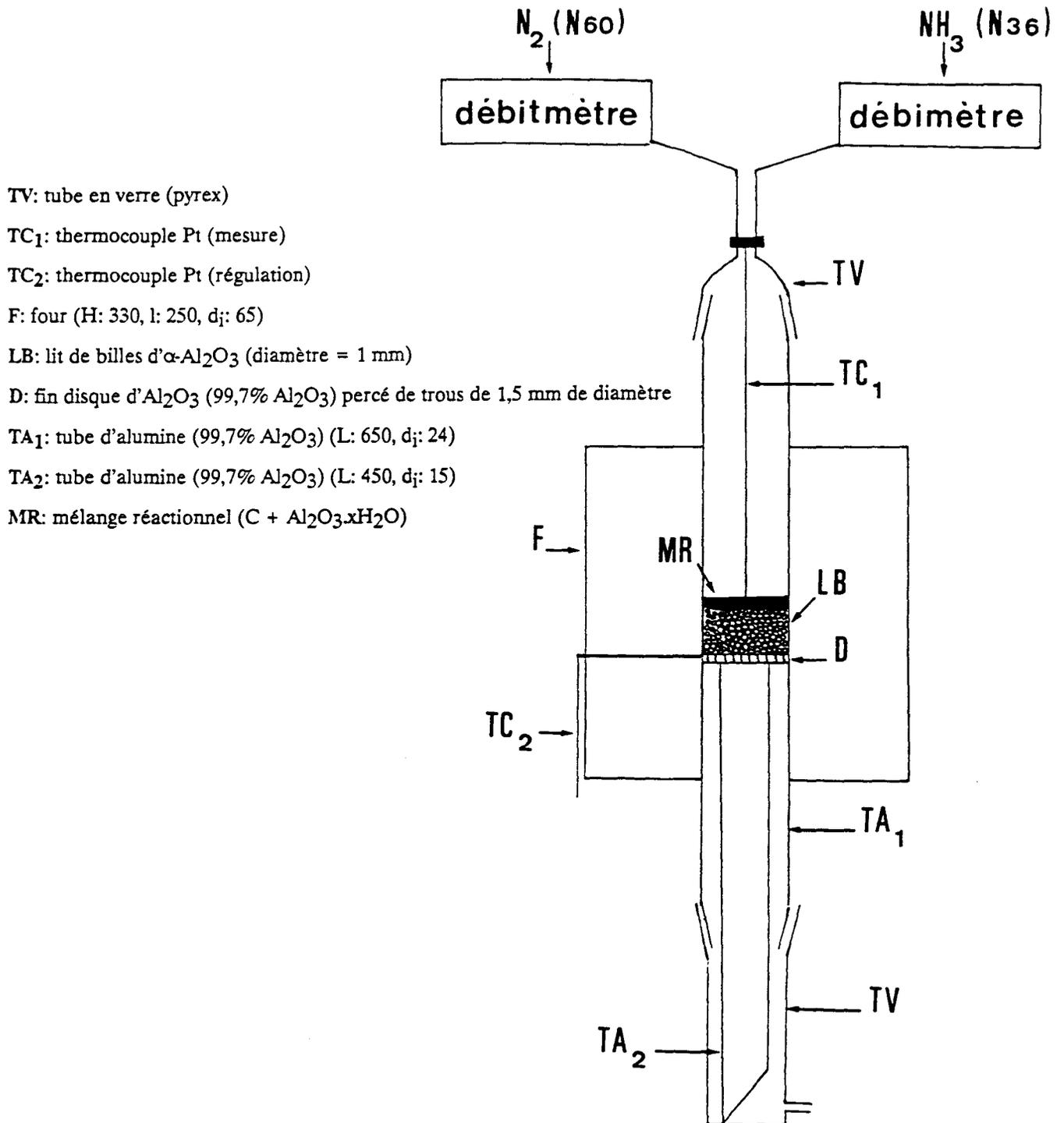
Un schéma de l'appareillage de nitruration est repris à la figure III.4. Un tube vertical (diamètre interne : 24 mm, longueur : 650 mm) d'alumine de haute pureté (99.7% Al_2O_3) est alimenté par la partie supérieure avec le mélange gazeux. A l'intérieur de ce tube, un autre tube d'alumine (diamètre interne : 15 mm, longueur : 450 mm) sert de support à un disque d'alumine percé de fins trous (diamètre des trous < 1mm). Ce disque est positionné exactement au centre du tube. Un lit (hauteur : 9 mm) constitué de sphères d'alumine alpha de 1 mm de diamètre est placé au-dessus du disque pour supporter le mélange de réactifs solides (alumine et carbone). Les deux extrémités du tube d'alumine ont été rôdées de telle sorte à pouvoir être raccordées à deux parties en verre (pyrex), l'étanchéité du rôdage étant assurée par une graisse haute température (type Apiezon H). L'admission et l'évacuation des gaz s'effectuent via des raccords ménagés sur les deux tubes en verre.

Le réacteur est chauffé dans un four vertical (Superthal de Kanthal), équipé d'un programmateur de température (Microcor III PR de Coreci) couplé à un gradateur de puissance (Wattcor 501). Deux profils de montée en température furent testés. La première programmation est relativement lente (**L**) : montée jusqu'à 850°C à 1.9°C.min⁻¹, plateau à 850°C pendant 180 min, montée jusqu'à 1150°C à 2°C.min⁻¹, plateau à 1150°C pendant 60 min, montée jusqu'à T_{MAX} à 1°C.min⁻¹, plateau à T_{MAX} pendant un temps t . La seconde programmation est plus rapide (**R**) : montée jusqu'à 850°C à 5.3°C.min⁻¹, plateau à 850°C pendant 20 min, montée jusqu'à 1150°C à 6°C.min⁻¹, plateau à 1150°C pendant 30 min, montée jusqu'à T_{MAX} à 2°C.min⁻¹, plateau à T_{MAX} pendant un temps t .

Le palier à 850°C a été établi de telle sorte à : 1) désorber l'ensemble des molécules organiques qui obstrueraient encore la porosité des précurseurs Al-O, 2) provoquer la carbonisation du carbone se trouvant sous la forme de matrice organique dans le réseau du précurseur Al-O (31).

Le montage réactionnel dont il est fait état représente une solution technologique tout à fait satisfaisante pour la mise en oeuvre de réactions gaz-solide à haute température. Il permet en effet de traiter des quantités significatives de matière première dans une gamme de température très étendue (jusqu'à 1500-1600°C). En faisant l'hypothèse que la densité moyenne du mélange réactionnel ($\text{C} + \text{Al}_2\text{O}_3$) est de l'ordre de 2g.cm⁻³, il pourrait être possible de nitrurer 45 g de ce mélange sur une hauteur de lit d'environ 5 cm (ce qui est raisonnable pour un réacteur de 65 cm de haut).

Figure III.4. Schéma de l'appareillage de carbonituration



III.2.6. Caractérisations physico-chimiques

Avant d'étudier en détail l'influence de la nature du précurseur oxyde sur le degré de nitruration, un certain nombre de paramètres expérimentaux vont être examinés pour leur capacité à modifier la réactivité dans la réaction de carbonitruration.

Nature du gaz nitrurant

L'utilisation d'azote seul pour nitrurer l'alumine n'est pas satisfaisante à basse température (tableau III.3). En ajoutant de l'ammoniac dans le flux gazeux réactionnel à raison de 15 % (rapport molaire), on arrive à accroître significativement le degré de nitruration (0,14 -> 0,39). Ce résultat confirme les prévisions théoriques faites par Tan et al.(24) dans sa simulation thermodynamique, à savoir que le remplacement de l'azote par de l'ammoniac permet de faciliter la réaction de carbonitruration. Tous les essais de nitruration ultérieurs seront effectués à l'aide d'un mélange N₂/NH₃.

Tableau III.3. Influence de la nature du gaz nitrurant dans la réaction de carbonitruration

Nature du gaz nitrurant	Débit total (l.h-1)	Al ₂ O ₃ *	T (°C)	t (h)	C/Al ₂ O ₃ * (1)	Phase produite	°N	O (%pds)
N ₂	27	COM 2	1240	4	2,5	α-Al ₂ O ₃ (AlN)	0,14	45,2
N ₂ /NH ₃	23/3,4					AlN	0,39	30,1

*: Al₂O₃.xH₂O

La phase cristalline entre parenthèses est minoritaire

(1) rapport massique

COM 2: alumine gamma commerciale

Température de nitruration

L'augmentation de la température de nitruration de 1200°C à 1230°C (tableau III.4) a une influence variable sur le degré de nitruration en fonction de la structure cristalline présentée par l'alumine de départ. Si cette alumine est du type alpha (COM 1), on note un accroissement peu significatif du degré de nitruration (0,06 -> 0,08). Par contre, la nitruration d'une alumine à la structure delta (COM 3) réagit sensiblement à une élévation de température dans la zone de température étudiée (0,51 -> 0,61). Ceci signifie implicitement que l'alumine delta étudiée est relativement thermostable aux alentours de 1200-1240°C.

Les valeurs de degré de nitruration observées pour l'alumine delta sont relativement élevées vis-à-vis de la gamme de température utilisée. Pour comparaison, Hashimoto et al.(23) ont obtenu un degré de nitruration égal à 0,14 à 1200°C et à 0,50 à 1230°C (23). Or, ces auteurs (23) ont rapporté la plus basse température de nitruration connue à ce jour (tableau III.1). Rappelons que Hashimoto et al.(23) ont réussi à abaisser la température de nitruration en utilisant un complexe de type Al-O-C comme précurseur dans la réaction de carbonitruration. Il est probable que le degré de nitruration élevé obtenu ici au départ d'une alumine commerciale soit dû à l'ajout d'ammoniac dans le flux gazeux principal de N₂. Nous verrons ultérieurement qu'il est possible d'accroître encore davantage le degré de nitruration en jouant sur la réactivité de l'alumine de départ.

En conséquence, la réaction de carbonitruration devrait être possible à basse température (1200°C-1300°C) pour autant que les paramètres réactionnels soient soigneusement choisis. Kosolapova et al.(28) ont d'ailleurs montré que la formation de nitrure d'aluminium intervenait dès 1200°C mais avec une vitesse très faible. Le nitrure d'aluminium se trouve alors présent dans la préparation sous la forme de grains très fins (< 0,01 micron). Ces auteurs (28) ont cependant dû recourir à des températures de 1450°C avant d'obtenir des degrés de nitruration (°N) de l'ordre de 0,85 (avec des traces d'Al₄O₄C).

Débit de gaz nitrurant

Azote

L'augmentation du débit d'azote de 23 l.h⁻¹ à 25 l.h⁻¹ (tableau III.5) permet d'accroître le degré de nitruration (0,46 -> 0,51) d'une alumine commerciale (COM 3). Au-delà de ces valeurs de débit, on note une diminution notable du rendement de la réaction, ainsi

Tableau III.4. Influence de la température dans la réaction de carbonituration

T (°C)	Al ₂ O ₃ [*]	C/Al ₂ O ₃ [*] (1)	t (h)	Débit de N ₂ /NH ₃ (l.h-1)	Phase produite	°N	O (%pds)
1200	COM 3	2,5	5	27/7,2	AlN (δ-Al ₂ O ₃)	0,51	33,5
1240						0,61	27,1
1200	COM 1	2,5	5	27/7,2	α-Al ₂ O ₃ (AlN)	0,06	40,9
1240						0,08	41,1

*: Al₂O₃.xH₂O

La phase cristalline entre parenthèses est minoritaire

(1): rapport massique

Tableau III.5. Influence du débit de gaz nitrurant (N₂) dans la réaction de carbonituration

Débit de N ₂ /NH ₃ (l.h-1)	Al ₂ O ₃ [*]	C/Al ₂ O ₃ [*] (1)	t (h)	T (°C)	Phase produite	°N	O (%pds)	couleur
25/7,2	COM 3	2,5	5	1200	AlN(δ-Al ₂ O ₃) 3	0,46	28,4	G-B
27/7,2						0,51	33,5	B

*: Al₂O₃.xH₂O

La phase cristalline entre parenthèses est minoritaire

G-B: gris-blanc, B: blanc

(1): rapport massique

qu'une baisse de la température au niveau du réacteur due à l'apport de réactifs "froids". Kosolapova et al.(28) avaient noté qu'une augmentation du débit de N_2 au-delà de 18 l.h^{-1} n'avait aucun effet sur le degré de nitruration. Ces données ne peuvent pas être comparées entre elles étant donné le peu de sens physique attaché à une valeur de débit (contrairement à la notion de temps de contact par exemple).

Ammoniac

Le débit de NH_3 (et donc la teneur relative de NH_3 dans le mélange N_2/NH_3) a une influence remarquable sur le degré de nitruration (tableau III.6). En accroissant le débit de NH_3 de 2 l.h^{-1} à 18 l.h^{-1} (pour un flux en N_2 égal à 25 l.h^{-1}), le degré de nitruration d'une alumine commerciale (COM 3) passe de 0,15 à 0,45. Le gain en réactivité pourrait être dû à l'accroissement du débit total, mais aussi à la moindre dissociation de NH_3 dans des conditions de débit rapide (39). Une quantité plus importante en NH_3 non dissocié pourrait dès lors être accessible pour la nitruration. Cependant, il semblerait que l'effet de ce paramètre devienne nul dès le moment où le débit en NH_3 est supérieur à $7,2 \text{ l.h}^{-1}$ (et donc pour un flux total supérieur à $32,2 \text{ l.h}^{-1}$). En d'autres termes, une fois que la concentration molaire en NH_3 dépasse 29 % dans le mélange N_2/NH_3 , le degré de nitruration de l'alumine COM 3 n'est plus affecté à la hausse. Ce point est capital car il pourrait signifier qu'il n'est pas nécessaire d'utiliser de l'ammoniac pur pour atteindre une réactivité maximale dans la réaction de carbonitruration, ce qui est tout à fait intéressant d'un point de vue économique (coût) et technologique (corrosion).

Notons enfin que l'accroissement du débit de gaz nitrurant mène à une consommation accrue de carbone, révélée par la couleur des produits de nitruration.

Carbone

L'absence de carbone dans le mélange réactionnel de départ ne permet pas d'initier la réaction de nitruration à 1300°C (tableau III.7). L'utilisation d'une forme de carbone amorphe à haute surface spécifique (PA, $808 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) à la place d'un carbone graphite non poreux (JM, $6 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) permet d'accroître significativement la performance de la réaction (tableau III.8). Alors que la nitruration d'une alumine commerciale (COM 2) à 1200°C à l'aide de carbone graphite est inopérante pour former AlN , cette phase apparaît en faible quantité ($^{\circ}N = 0,17$) dès lors que du noir de carbone est utilisé en tant qu'agent réducteur.

Tableau III.6. Influence du débit de gaz nitrurant (NH₃) dans la réaction de carbonituration

Débit de N ₂ /NH ₃ (l.h-1)	Al ₂ O ₃ *	C/Al ₂ O ₃ * (1)	t (h)	T (°C)	Phase produite	°N	O (%pds)	Couleur
25/2	COM 3	2	5	1200	δ-Al ₂ O ₃ (AlN)	0,11	19,2	G-N
25/3,4					AlN(δ-Al ₂ O ₃)	0,15	37,2	G
25/7,2						0,46	35,0	B
25/18						0,45	30,7	B

*: Al₂O₃.xH₂O

La phase cristalline entre parenthèses est minoritaire

G-N: gris-noir, G: gris, B: blanc

(1): rapport massique

Tableau III.7. Influence de l'agent réducteur (C) dans la réaction de carbonituration

C/Al ₂ O ₃ * (1,2)	Al ₂ O ₃ *	Débit de N ₂ /NH ₃ (l.h-1)	t (h)	T (°C)	Phase produite	°N
0	ABMY2	23/2	4	1300	α-Al ₂ O ₃	0
0,5					AlN(C)	0,44

*: Al₂O₃.xH₂O

Les phases cristallines entre parenthèse sont minoritaires

(1): rapport massique

(2): Le carbone utilisé ici est du carbone graphite

Tableau III.8. Influence de la nature du carbone dans la réaction de carbonituration

Nature du carbone	T (°C)	Al ₂ O ₃ *	C/Al ₂ O ₃ * (1)	t (h)	débit de N ₂ /NH ₃ (l.h-1)	Phase produite	°N	O (%pds)
JM	1200	COM 2	0,5	4	23/2	α-Al ₂ O ₃	0	-
PA						AlN	0,17	44,1

*: Al₂O₃.xH₂O

(1): rapport massique

Tableau III.9. Influence du temps dans la réaction de carbonituration

t (h)	Al ₂ O ₃ *	C/Al ₂ O ₃ * (1)	Débit de N ₂ /NH ₃ (l.h-1)	T (°C)	Phase produite	°N	O (%pds)	C (%pds)
2	COM 3	2,0	27/7,2	1210	AlN(δ-Al ₂ O ₃)	0,37	31,1	18,7
5		2,5(2)				0,61	27,1	-
12		2,0				0,79	15,5	0,2
16,5		2,0				0,73	18,1	<0,2
58		2,0				0,88	10,4	0,2

*: Al₂O₃.xH₂O

Les phases cristallines entre parenthèses sont minoritaires

(1): rapport massique

(2) cette nitruration s'est effectuée avec un rapport C/Al₂O₃ égal à 2,5 contrairement aux autres nitrurations de cette série

Temps de nitruration

Le temps de nitruration se révèle être un paramètre-clé pour augmenter le rendement de la réaction (tableau III.9). En augmentant le temps de nitruration de 2 heures à 58 heures, on arrive à accroître très fortement le degré de nitruration d'une alumine commerciale (COM 3). Le degré de nitruration passe en effet de 0,37 à 0,88. Ceci démontre que la réaction est limitée d'un point de vue cinétique.

Broyage initial du mélange C/Al₂O₃

Il semblerait qu'un broyage initial du mélange C/Al₂O₃ ne soit pas profitable au rendement de la réaction (tableau III.10). Le degré de nitruration atteint après broyage (0,68) est en effet légèrement inférieur à celui obtenu (0,73) sans broyage initial. Mais l'élément le plus significatif est lié à la valeur du taux résiduel en oxygène. Cette valeur est en effet plus élevée pour l'échantillon broyé. Cela pourrait signifier que la réaction procède de façon moins complète lorsque le mélange C/Al₂O₃ est préalablement broyé. Cette différence de comportement pourrait être due à une modification de la réactivité de l'alumine commerciale de départ sous l'effet des forces mécaniques s'exerçant lors du broyage.

Broyage intermédiaire du produit obtenu et nitruration du produit broyé

Une nitruration en deux étapes avec broyage intermédiaire ne permet d'accroître que très légèrement le degré de nitruration (0,73 -> 0,77) (tableau III.11). Ce procédé ne constitue donc pas une solution de choix pour améliorer la performance globale de la nitruration, d'autant qu'un tel procédé serait très lourd à mettre en oeuvre au plan industriel.

Vitesse de montée en température

Les résultats présentés au tableau III.12 montrent qu'une montée en température rapide permet une nitruration plus importante du précurseur oxyde de départ. Lorsque la montée en température est rapide, on tire parti au maximum de la réactivité initiale du précurseur qui "n'a pas le temps" de se réarranger (ex: cristallisation). Il faut cependant tenir compte du fait que les désorbats multiples de l'oxyde ou l'hydroxyde de départ peuvent ne pas être

Tableau III.10. Influence d'un broyage initial du mélange C/Al₂O₃ dans la réaction de carbonituration

Broyage du mélange C/Al ₂ O ₃ *	T (°C)	Al ₂ O ₃ *	C/Al ₂ O ₃ * (1)	t (h)	Débit de N ₂ /NH ₃ (l.h-1)	Phase produite	°N	O (%pds)	C (%pds)
non	1210	COM 3	2	16,	27/7,2	AlN	0,73	18,1	<0,2
oui				5		AlN	0,68	21,5	0,43

*: Al₂O₃.xH₂O
(1): rapport massique

Tableau III.11. Influence d'une nitruration en deux étapes avec broyage intermédiaire dans la réaction de carbonituration

Etape	T (°C)	Al ₂ O ₃ *	C/Al ₂ O ₃ * (1)	t (h)	débit de N ₂ /NH ₃ (l.h-1)	Phase produite	°N	O (%pds)	C (%pds)
nitru.1	1210	COM 3	2	16,5	27/7,2	AlN	0,73	18,1	<0,2
broyage				5		AlN	0,77	14,8	<0,2
nitru.2				5		AlN	0,77	14,8	<0,2

*: Al₂O₃.xH₂O
(1): rapport massique

évacués assez rapidement lors de la montée en température. Ces désorbats sont alors susceptibles de modifier la réactivité de l'alumine à haute température. Ceci est d'autant plus vrai pour des précurseurs largement contaminés par de l'eau et/ou des résidus carbonés, comme c'est le cas pour certains solides préparés au chapitre II.

Tableau III.12. Influence de la vitesse de montée en température dans la réaction de carbonituration

Montée en T	C/Al ₂ O ₃ * (1)	Al ₂ O ₃ *	Débit de N ₂ /NH ₃ (l.h-1)	t (h)	T (°C)	Phase produite	°N	O (%pds)	C (%pds)
L	2	ABMY 1	25/2	4	1200	AlN(α-Al ₂	0,06	41,5	0,4
R						O ₃)	0,49	30,2	1,0
						AlN			

*: Al₂O₃.xH₂O

(1): rapport massique

Précurseur oxyde

Afin d'examiner l'influence de la nature du précurseur oxyde sur la performance de la réaction, un certain nombre d'oxydes et d'hydroxydes d'Al, yttriés ou non, furent testés dans la réaction de carbonituration. Les propriétés de ces solides sont détaillées au tableau III.13. Tous ces solides précurseurs furent nitrurés dans des conditions standards :

$T = 1210^{\circ}\text{C}$, $t = 5 \text{ h}$, débit $\text{N}_2/\text{NH}_3 = 27/7,2 \text{ l.h}^{-1}$, $C/\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O} = 2$ (rapport massique), $m_{\text{Al-O}} + m_{\text{C}} = 0,2\text{g}$, hauteur du lit de billes d' $\text{Al}_2\text{O}_3 = 9 \text{ mm}$, montée en $T = L$ (lente)

Les propriétés structurales, texturales et chimiques des solides nitrurés sont reprises aux tableaux III.14, III.15 et III.16, respectivement.

Structure des produits de nitruration

La diffraction des rayons X a permis d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans les produits de nitruration (tableau III.14). Trois types de phases ont été principalement mis en évidence : une phase AlN hexagonale, une phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ hexagonale et un mélange de formes de transition δ et $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$. Les deux formes de transition delta et theta sont parfois extrêmement difficiles à distinguer entre elles. C'est la raison pour laquelle elles sont souvent regroupées ici. La teneur relative de chacune de ces formes cristallines a été évaluée au travers du rapport $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}/I_{\text{AlN}}$ exprimé à la fois pour l'alumine alpha, et pour les alumines delta et theta. Les raies qui ont été choisies pour le calcul de ce rapport d'intensité sont : la raie (100) du nitrure d'Al, la raie (100) de l'alumine alpha et les raies (400) et (112) de l'alumine delta et theta respectivement. Ces deux dernières raies, qui sont situées à des valeurs d'angle (2θ) très proches (aux environs de 45°), sont le plus souvent composites.

Etant donné la faible température de nitruration pratiquée ici et la nature thermostable des alumines utilisées, il n'est pas possible d'évaluer la quantité d'alumine non réagie uniquement au départ des rapports $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}/I_{\text{AlN}}$ (27). En effet, certains produits de nitruration présentent une phase AlN pure et pourtant leur composition s'éloigne encore sensiblement de celle du composé AlN (voir section relative à la composition chimique). Il n'empêche que le rapport $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}/I_{\text{AlN}}$ représente malgré tout une mesure fiable de

Tableau III.13. Propriétés des alumines utilisées dans la réaction de carbonituration

Précurseur	SBET (m ² .g ⁻¹)	VHg (cm ³ .g ⁻¹)	XRD	Taille des particules (um)	Al (%pds)	H (%pds)	C (%pds)	Y (%pds)
COM 1	3	-	α	4,8	-	-	-	0
COM 3	92	-	δ	1,3	-	-	-	0
COM 4	31	-	bay.	4,1	-	-	-	0
AMA	(294)	-	A	5,2	-	-	-	0
AB2*	504	-	spin.	0,4	41,9	1,5	0,6	0
ABH*	286	-	spin.	1,4	43,2	0,9	0,3	0
AP1*	544	-	spin.	0,3	40,4	1,9	0,7	0
ABM*	448	-	spin.	0,8	35,3	2,5	3,3	0
ABETAC1*	369	-	spin.	0,1	41,8	1,6	0,6	0
ABETAC2*	407	5,8	spin.	0,1	41,2	1,7	0,6	0
ABMY1*	390	2,5	A	0,5	40,2	1,8	0,7	0,3
ABMY2*	312	2,9	p-boe.	0,6	40,4	2,0	2,3	1,1
AB-BMY*	392	5,2	A	0,3	38,5	1,7	0,7	0,9
GMPD	262	-	p-boe.	2,2	35,1	3,9	9,9	0
GMPDC8	174	-		2,4	-	-	-	0
G1SX	(435)	(0,9)	p-boe.	2,1	28,4	4,1	4,7	0
G1SE	(351)	(2,3)	p-boe.	5,0	36,3	2,7	1,3	0
G1SL	(343)	1,7	p-boe.	3,2	31,2	3,3	3,6	0
G1SX*	435	0,9	bay.	2,9	43,9	2,2	0,8	0
G1SAX*	300	2,3	spin.	6,4	40,6	1,8	0,8	0
G1SE*	351	2,3	spin.	10,7	45,4	1,5	0,4	0
G1SL*	343	3,1	A	3,3	43,0	2,2	1,0	0
G1SH*	250	5,2	spin.	2,1	42,5	1,7	0,5	0
G4TL	(400)	-	A	1,8	27,3	4,3	8,5	0
EMUL	88	-	A	0,4	41,1	-	0,5	0
ADS0	(502)	-	p-boe.	3,4	38,2	-	4,6	0
ADS1	(551)	-	A	3,2	29,9	-	8,1	1,0
ADS5	(608)	-	A	3,7	25,8	-	11,2	4,7
ADS10	(512)	-	A	4,0	22,1	-	15,4	8,1
ADS0*	502	-	spin.	3,5(1)	-	-	-	0
ADS1*	551	-	A	3,2	45,5	-	1,3	1,5
ADS5*	608	-	A	3,6	33,1	-	1,7	6,1
ADS10*	512	-	A	4,3	29,1	-	1,3	10,5

TOUTES LES VALEURS DONNEES SE REFERENT AUX SOLIDES CALCINES A 400°C (IDEM POUR LES VALEURS ENTRE PARENTHESES)

COM 1 = alumine alpha, COM 2 = alumine gamma, COM 3 = alumine delta, COM 4 = bayerite, AMA = alumine microporeuse amorphe.

p-boe. = pseudo-boehmite, bay. = bayerite, A = amorphe, spin. = spinelle de type eta ou gamma

* : solides calcinés à 400°C

(1) taille de particule mesurée dans l'éthanol = 4,4 micron

Tableau III.14. Propriétés structurales des solides nitrurés obtenus dans des conditions de réaction standards

Précurseur	XRD (nombre de coups pour la raie 100 d'AIN)	$I_{Al_2O_3}$ $/I_{AIN}$	$I_{Al_2O_3}$ $/I_{AIN}$
		α	δ
COM 1	$\alpha + AIN^f$	11,2	0
COM 3	$AIN + \delta$	0	0,04
COM 4	$AIN + \alpha + \theta - \delta$	0,25	0,75
AMA	$AIN + \alpha$	0,41	0
AB2*	$AIN + \theta - \delta^f$	0	0,04
ABH*	A	0	0
AP1*	$AIN + \alpha + \theta - \delta^f$	0,03	0,02
ABM*	$AIN + \theta - \delta^f$	0	0,12
ABETAC1*	$AIN + \alpha$	0,01	0
ABETAC2*	$AIN + \alpha$	0,03	0
ABMY1*	$AIN + \alpha + \theta - \delta^f$	0,03	0,04
ABMY2*	AIN	0	0
AB-BMY*	AIN	0	0
GMPD	$AIN + \delta + \alpha$	0,16	0,45
GMPDC8(1)	$AIN + \delta + \alpha^f$	0,02	0,38
G1SX	$AIN + \delta$	0	0,06
G1SE	$AIN + \delta$	0	0,06
G1SL	$AIN + \delta$	0	0,04
G1SX*	$AIN + \theta - \delta^f$	0	0,17
G1SAX*	$AIN + \alpha + \theta - \delta^f$	0,06	0,03
G1SE*	$AIN + \theta - \delta^f$	0	0,14
G1SL*	$AIN + \alpha + \delta$	0,07	0,05
G1SH*	$AIN + \theta - \delta^f$	0	0,05
G4TL	$AIN + \alpha + \delta$	0,12	0,22
EMUL	$AIN + \alpha$	0,05	0
ADS0	$AIN + \delta$	0	0,09
ADS1	$AIN + \delta^f$	0	0,03
ADS5	$AIN + Y_2A + Y_3A_5 + \alpha$	0,04	0
ADS10	$AIN + Y_2A + Y_3A_5$	0	0
ADS0*	$AIN + \delta + \alpha$	0,07	0,14
ADS1*	$AIN + \alpha + \delta$	0,10	0,09
ADS5*	$AIN + \alpha + Y_xA_y$	0,37	0
ADS10*	$AIN + Y_xA_y$	0	0

$Y_3A_5 = Y_3Al_5O_{12}$; $YA = YAlO_3$; $Y_2A = Y_4Al_2O_9$; $Y_xA_y =$ mélange des trois formes précédentes

* : solides calcinés à 400°C; (1) solide calciné à 800°C

la réactivité des poudres précurseurs. Pour les solides calcinés de la série ADS, on observe en effet une variation logique de ce rapport suivant la tendance indiquée par la nature des phases cristallines en présence et par les résultats de composition chimique.

Les produits de nitruration présentent une structure cristalline variable en fonction de la nature du précurseur. Trois types de profil structural ont été observés : 1) une phase AlN pure (ABMY2 et AB-BMY), 2) une absence de cristallinité (ABH), 3) une phase AlN mélangée à de l'alumine alpha, delta ou theta, voire à des espèces cristallines du type Y_xA_y pour les précurseurs yttriés (majorité des solides). Aucune phase de type AlON n'a pu être mise en évidence dans les produits nitrurés. Hormis pour le solide COM 1 (alumine alpha), la phase oxyde est toujours en quantité moindre par rapport à la phase nitrure. La teneur en oxyde est parfois extrêmement faible (solides AB2, ABM, G1SX, G1SE, G1SH, ADS1). Pour certains solides, les rapports d'intensité entre raies de diffraction X d'une même espèce cristalline (alumine alpha, delta ou theta) ne sont pas respectés par rapport à celui de la fiche ASTM.

La comparaison de la nature des phases mixtes (Y_xA_y) présentes dans le précurseur (à 1200°C) et dans le produit nitruré est également illustrative. Dans le cas de la nitruration des solides ADS séchés, on constate que : 1) la phase YA a disparu au profit de la phase Y_2A , 2) la phase Y_3A_5 s'est maintenue. L'absence de la phase YA dans le produit nitruré pourrait être due à un phénomène de ségrégation de phases affectant principalement les cristaux dont la composition en Y_2O_3 est comprise entre 37 et 50% (type YA). Selon cette hypothèse, les cristaux du type YA s'enrichiraient davantage en Y_2O_3 que ceux du type Y_3A_5 lors du traitement thermique.

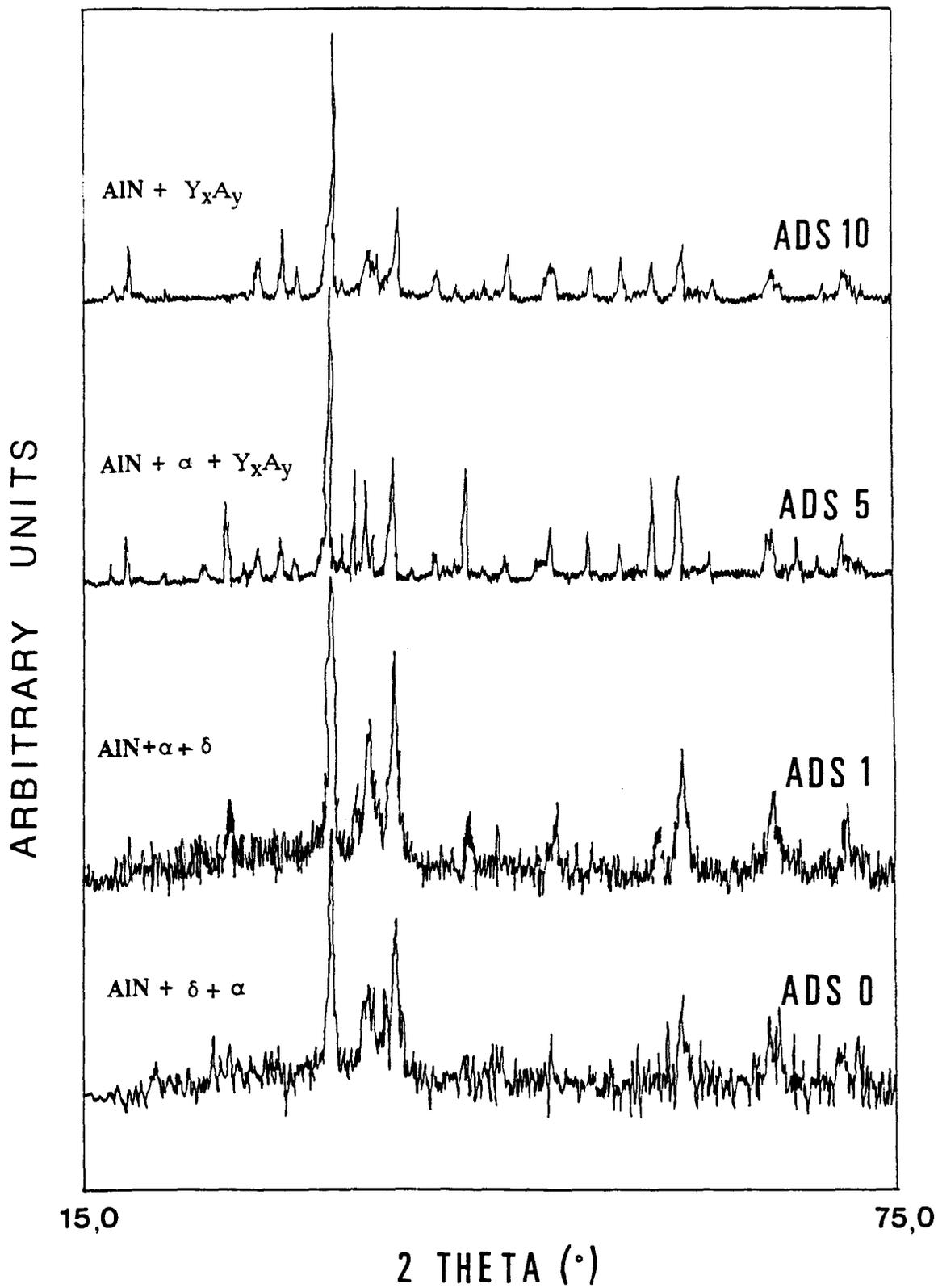
La figure III.6 présente les spectres XRD des produits de nitruration issus des solides calcinés de la série ADS. Trois types de phases mixtes Y_xA_y apparaissent dans les produits nitrurés, au lieu de deux dans les produits de nitruration issus des solides séchés. Ce point montre que le phénomène de ségrégation de phases est plus marqué pour les solides calcinés que pour les solides séchés. La présence d'une phase Y_2O_3 pure n'a pu être détectée dans aucun des produits nitrurés. De la même manière, le produit de la nitruration du solide ADS10 ne contient pas de phase Al_2O_3 pure (contrairement aux autres solides de la série).

Texture des produits de nitruration

La mesure de la taille des particules et de la surface spécifique a uniquement été entreprise sur certains produits de nitruration, et en particulier ceux ne contenant plus

Figure III.6. Spectres XRD des produits de nitruration issus des solides calcinés de la série

ADS



qu'une infime teneur en carbone résiduel (solides blancs et gris). La mesure de la taille des cristallites a été effectuée au départ de la raie (101) d'AlN par la méthodologie proposée par Scherrer.

La taille des particules des solides nitrurés a été mesurée en utilisant de l'eau comme dispersant dans la technique de sédimentation/centrifugation. Il semble que la nature du milieu dispersant n'ait aucun effet sur la mesure de la taille des particules. En effet, des résultats relativement proches ont été obtenus en utilisant de l'eau et de l'éthanol. Pourtant, l'eau est un milieu qui est normalement très dommageable pour le nitrure d'aluminium (1).

La taille moyenne des particules est comprise environ entre 1 et 10 microns (tableau III.15). Ce sont les aérogels de la série A (AB2 -> AB-BMY) qui présentent les tailles de particule les plus faibles, de l'ordre du micron. La nitruration induit le plus souvent un accroissement de la taille des particules par rapport à la charge oxyde (tableau III.13). Cet accroissement peut avoir deux origines différentes : 1) la diffusion en phase solide ou frittage dû à l'accroissement de température, 2) la coalescence des grains de carbone (graphite) résiduels à la surface des particules d'alumine nitrurée, ainsi que le montre la figure III.5. Etant donné que l'accroissement moyen atteint pour l'ensemble des poudres est de l'ordre de 1 à 2 microns, il est probable qu'un début de frittage intervienne. Ceci montre que même dans des conditions réactionnelles modérées, les phénomènes de diffusion en phase solide peuvent concourir à une légère augmentation de la taille des particules.

La taille des cristallites est de l'ordre de quelques centaines d'angströms pour l'ensemble des produits de nitruration (à l'exception de COM 1). De fortes variations sont parfois observées au sein d'une même série. C'est le cas par exemple des solides de la série A (ex: ABETAC) et des solides GMPD. Le solide ADS0 calciné est constitué de cristallites plus grosses que les autres solides de la série, ce qui pourrait indiquer une limitation des phénomènes de croissance cristalline due à la présence de l'yttrium dans le réseau Al-O.

Ce dernier point est en contradiction apparente avec les valeurs de surface spécifique des produits de nitruration issus des solides ADS séchés. Les solides yttriés subissent en effet à la suite de la nitruration une baisse de porosité d'autant plus importante que la teneur en yttrium du précurseur oxyde est importante. Pourtant, la taille des cristallites des produits de nitruration de cette série est très homogène. Quant aux surfaces spécifiques des solides calcinés de la série G1S, elles sont par contre très semblables entre elles (de l'ordre de 80-100 m².g⁻¹).

Tableau III.15. Propriétés texturales des solides nitrurés obtenus dans des conditions de réaction standards

Précurseur	taille des particules (1) (μm)	taille des cristallites (Å)	SBET (1) ($\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$)
COM 1	-	6856	-
COM 3	-	141	-
COM 4	-	212	-
AMA	-	147	-
AB2*	1,4	127	-
ABH*	-	-	-
AP1*	1,6	434	-
ABM*	1,2	70	-
ABETAC1*	1,7	560	-
ABETAC2*	1,6	95	-
ABMY1*	1,7	132	-
ABMY2*	1,2	90	-
AB-BMY*	1,5	116	-
GMPD	3,4 (eau) 4,0 (éthanol)	140	-
GMPDC8(2)	3,3	95	-
G1SX	4,8	168	-
G1SE	5,2	115	-
G1SL	3,6	119	-
G1SX*	4,6	223	95
G1SAX*	6,5	344	85
G1SE*	11,1	148	100
G1SL*	3,7	130	71
G1SH*	2,5	268	85
G4TL	-	122	-
EMUL	-	145	-
ADS0	3,3	122	92
ADS1	3,2	117	82
ADS5	3,3	145	30
ADS10	3,5	148	15
ADS0*	4,3	466	-
ADS1*	3,9	162	-
ADS5*	5,5	219	-
ADS10*	5,3	199	-

* : solides calcinés à 400°C

(1) : non mesuré pour les poudres contenant encore une teneur significative en carbone; (2) solide calciné à 800°C

Figure III.5. Photographie de microscopie électronique de COM1 carbonitruré dans des conditions standards



x5000

Composition chimique des produits de nitruration

Le pourcentage de carbone consommé ($\%C_c$) au cours de la carbonitruration a été évalué de la façon suivante :

$$\%C_c = (m^i_C - m^f_C) / m^i_C \times 100$$

avec m^i_C étant la masse initiale de carbone engagée, m^f_C la masse finale de carbone restant.

La plupart des solides obtenus sont de couleur blanche ou grise (tableau III.16). On note pour certains échantillons la présence de points noirs pouvant être attribués à des agglomérats de particules de carbone non réagies. Le pourcentage de carbone consommé est très élevé pour la plupart des solides nitrurés. Mais, la valeur de ce pourcentage n'est pas du tout corrélable avec la couleur des solides obtenus (ex: COM 1, couleur gris-noir et $\%C_c$ égal à 98,5%). Il est probable que ce décalage soit dû à la difficulté de peser de façon quantitative la poudre obtenue après nitruration car : 1) une fraction de cette poudre

Tableau III.16. Composition des solides nitrurés obtenus dans des conditions de réaction standards

Précurseur	°N(a)	O (%pds)	C (%pds)	N/Al (c)	O/Al (c)	C/Al (c)	%C _c (b)	couleur
COM 1	0,06	41,40	3,96	0,09	1,50	0,20	98,5	G-N
COM 3	0,62	18,89	13,61	0,87	0,68	0,65	94,1	G-N
COM 4	0,05	9,49	67,5	0,17	0,81	7,68	54,5	G-N
AMA	0,32	8,63	49,91	0,71	0,50	3,83	83,3	G-N
AB2*	0,80	17,36	0,1	0,95	0,53	0,004	99,9	B
ABH*	0,07	38,31	22,7	0,13	1,73	1,37	90,2	G-N
API*	0,70	20,85	0,82	0,84	0,65	0,03	99,9	B-G
ABM*	0,75	19,83	0,10	0,94	0,64	0,004	99,9	B
ABETAC1*	0,76	14,51	0,71	0,91	0,44	0,03	99,8	B-G
ABETAC2*	0,64	16,32	0,1	0,78	0,50	0,004	99,9	B(p)
ABMY1*	0,15	23,43	-	0,18	0,76	-	-	B
ABMY2*	0,76	15,80	0,72	0,93	0,50	0,03	99,9	B
AB-BMY*	0,83	14,75	0,10	1,02	0,46	0,004	99,9	B(p)
GMPD	0,26	40,25	1,10	0,35	1,37	0,05	99,7	B(p)
GMPDC8(d)	0,19	37,49	0,67	0,25	1,23	0,03	99,8	B(p)
G1SX	0,60	23,06	0,70	0,70	0,70	0,03	99,9	B
G1SE	0,68	20,93	0,55	0,82	0,65	0,02	99,7	G
G1SL	0,76	16,54	0,50	0,88	0,49	0,02	99,9	B-G
G1SX*	0,49	29,08	0,40	0,62	0,95	0,02	99,9	G
G1SAX*	0,80	15,50	0,35	0,95	0,47	0,01	99,9	B
G1SE*	0,60	23,26	0,59	0,74	0,73	0,02	99,9	G
G1SL*	0,73	16,08	1,23	0,83	0,46	0,05	99,7	B-G
G1SH*	0,59	25,22	0,45	0,74	0,82	0,02	99,9	B
G4TL	0,26	11,04	56,46	0,74	0,81	5,52	73,0	G-N
EMUL	0,45	20,0	15,3	0,56	0,61	0,52	67,4	N
ADS0	0,56	26,14	0,93	0,69	0,81	0,04	99,7	B
ADS1	0,69	18,13	0,57	0,83	0,55	0,02	99,9	B
ADS5	0,63	16,97	0,37	0,80	0,55	0,02	99,9	B-G
ADS10	0,55	18,60	0,38	0,81	0,70	0,02	99,9	G
ADS0*	0,58	28,75	0,32	0,72	0,91	0,01	99,9	B(p)
ADS1*	0,60	20,73	0,48	0,69	0,61	0,02	99,8	B-G
ADS5*	0,42	26,57	0,22	0,53	0,86	0,01	99,9	B-G
ADS10*	0,34	28,70	0,25	0,38	0,83	0,009	99,9	B-G

couleurs: B = blanc; G = gris; N = noir; (p) = points noirs

(a) °N = degré de nitruration = rapport entre la teneur en azote dans le produit nitruré et la teneur stoechiométrique en azote dans le nitrure d'Al;

(b) %C consommé = $(m^i_C - m^f_C)/m^i_C$; (c) rapports molaires; (d) calciné à 800°C

est entraînée au travers du lit de bille et s'accumule au fond du tube en pyrex (TV, voir figure III.4), 2) une fraction de la poudre est perdue lors du démontage du système réactionnel. Il importe dès lors de ne pas accorder trop de crédit aux valeurs de %C_c.

Les produits de nitruration issus des gels d'alumine préparés au laboratoire sont caractérisés par une consommation quasi complète du carbone. Ce point est paradoxal car le carbone est ajouté largement en excès dans ces préparations. De plus, les degrés de nitruration atteints sont toujours inférieurs à 100%. Il est donc probable qu'une part non négligeable du carbone engagé soit consommé de façon passive lors de la réaction. L'étude de la variation du débit de gaz nitrurant a montré préalablement que les produits de nitruration contiennent de moins en moins de carbone lorsque le débit total est accru. On peut dès lors supposer que le carbone engagé est vaporisé lors de la réaction. La vaporisation du carbone interviendrait sous la forme d'HCN. Cet intermédiaire serait vraisemblablement issu de la réaction entre d'une part le carbone et d'autre part les produits de dissociation de l'ammoniac (azote et hydrogène) (32). Une réaction éventuelle entre le carbone et l'ammoniac n'est cependant pas improbable du fait de la valeur élevée du débit en ammoniac qui favorise son maintien à l'état non dissocié.

La consommation de carbone dépend de la nature du précurseur oxyde puisque les alumines commerciales (COM), l'alumine microporeuse amorphe (AMA), l'alumine préparée par microémulsion (EMUL2) et le gel G4TL donnent lieu à une moindre consommation de carbone. Il semble que la consommation de carbone soit liée à la surface spécifique des précurseurs oxydes. Ce point pourrait indiquer que la consommation de carbone est d'autant plus importante que la surface de contact entre l'alumine et le carbone est élevée. Il est possible aussi que la réactivité de la surface de l'alumine rentre en jeu (ex: nombre de défauts). La faible consommation de carbone associée à la nitruration de l'alumine microporeuse amorphe (AMA) pourrait être due à la nature microporeuse de ce précurseur et à la faible surface externe développée par ce solide.

La composition des solides ABMY2 et AB-BMY montre que la seule mesure fiable pour évaluer le rendement de la réaction est la mesure du taux d'incorporation d'azote dans le produit terminal (exprimée via le degré de nitruration -°N- et/ou le rapport molaire N/Al). Ces solides, qui présentent une phase AlN pure en XRD, contiennent en effet encore une quantité importante d'oxygène. Cet oxygène peut être dû à la contamination lors de la manipulation à l'air de ces solides (facteur non négligeable étant donné la surface spécifique élevée de ces solides), mais aussi très vraisemblablement à l'existence de parties non réagies au coeur du matériau, ces parties étant amorphes aux rayons X. COM 1

(alumine alpha) et COM 4 (bayerite) sont les précurseurs oxydes les moins réactifs. La faible réactivité de ces solides est à imputer essentiellement à leur caractère peu poreux. La phase alpha serait de loin la structure la moins réactive si on en juge par la nature des phases présentes après nitruration (tableau III.14). COM 4 contient encore après nitruration une large quantité en carbone non réagi, contrairement au solide COM 1. Il semble que le carbone consommé le soit avec une meilleure efficacité pour le solide COM 4 que pour le solide COM 1. En effet, le rapport atomique N/Al est plus élevé pour ce solide que pour COM 1.

L'alumine commerciale de type delta (COM 3) présente un degré de nitruration tout à fait satisfaisant (0,62) mais la teneur résiduelle en carbone est encore importante dans cet échantillon (13,61 %). Ce dernier point pourrait s'expliquer par la surface spécifique modérée de cet échantillon. La structure cristalline de type delta de cette alumine semble tout à fait stable à la température de nitruration puisqu'aucune phase alpha n'est détectée ici.

Parmi les gels d'alumine testés, seul le solide G4TL a un comportement proche de celui des aluminés commerciales, à savoir un degré de nitruration plutôt faible et un taux résiduel en carbone élevé. Ce solide se distingue des autres gels par son taux très élevé en résidus carbonés (8,5 % en poids) à l'état séché (chapitre II, tableau II.9). Il est possible que la désorption de molécules carbonées partiellement oxygénées puisse affecter significativement la réactivité du précurseur. De même, les solides GMPD et GMPDC8 (GMPD calciné à 800°C) sont des précurseurs très peu réactifs dans la réaction de carbonitruration. Pourtant, ces solides sont caractérisés par un degré élevé de liaisons Al-O-C en leur sein du fait de la complexation de l'alcoxyde de départ (AIP) avec le MPD (chapitre II). D'après Stanley et al.(31), de telles liaisons donnent lors de la carbonisation sous atmosphère inerte à 800°C un mélange très intime entre l'oxyde métallique et le carbone, et par voie de conséquence, permettent un abaissement notable de la température de réaction. Un tel gain en réactivité n'est pas observé ici pour les solides GMPD et GMPDC8. Cela peut être dû à une carbonisation insuffisante de la matrice organique lors du palier à 850°C pendant 3 heures (paragraphe III.2.3). Dans nos conditions, il semble donc que ni le carbone inclu dans la porosité des gels d'alumine de départ (G4TL), ni le carbone présent sous la forme de liaisons Al-O-C dans le réseau (solides GMPD) ne soient favorables à l'accroissement du rendement de la réaction de carbonitruration.

Les aérogels de la série A présentent des degrés de nitruration qui sont parmi les plus élevés de l'ensemble des solides testés. Très peu de travaux se sont intéressés pourtant à l'étude de la nitruration d'aérogels oxydes. Fink et al.(69) ont étudié la nitruration directe

d'aérogels de silice par NH_3 . Mais l'intérêt de ces solides n'a jamais été mise en évidence comme dans cette étude.

Des différences de comportement assez significatives apparaissent cependant entre les solides de la série A. Le solide ABH, qui se distingue par l'absence de raies pouvant être attribuées à AlN sur le spectre XRD du produit nitruré (tableau III.14), présente un degré de nitruration très faible (0,07) comparativement aux autres solides. Cette valeur de degré de nitruration pourrait s'expliquer par la "faible" surface spécifique et la taille de particule plutôt élevée de ce solide.

Le solide AB2 présente la plus forte réactivité parmi l'ensemble des solides de type A. Pourtant, la température de transition alpha (sous air) de ce solide est relativement basse (de l'ordre de 1150°C - 1200°C). L'analyse structurale du produit de nitruration issu d'A2B indique que la transition alpha n'a pas eu lieu dans les conditions de nitruration. Ceci montre que le traitement thermique sous un mélange N_2/NH_3 permet le maintien d'une alumine de transition à des valeurs de température plus élevées que sous air. Il est possible que le démarrage de la nitruration en surface du matériau avant la température de transition alpha freine, voire inhibe la cristallisation de la phase alpha.

Les aérogels modifiés par l'ajout d'ETAC (acétoacétate d'éthyle) présentent un degré de nitruration variable en fonction de l'intervention éventuelle d'une étape de vieillissement lors de la synthèse. Le solide vieilli a en effet une réactivité moindre par rapport au solide non vieilli.

Pour les aérogels yttriés, on constate une différence de réactivité très nette entre le solide contenant une teneur en yttrium proche de 0,3% (ABMY1) et ceux contenant environ 1% d'yttrium (ABMY2 et AB-BMY). Pourtant, le solide contenant 0,3% d'yttrium (ABMY1) est un des plus poreux parmi ces trois solides. Si on compare le comportement du solide ABM avec celui du solide ABMY1, il apparaît même que l'ajout d'yttrium à raison de 0,3% fait chuter la réactivité du précurseur oxyde. Il semble également que le solide où l'yttrium a été déposé en surface (AB-BMY) soit plus réactif que le solide où l'yttrium a été dispersé dans la masse (ABMY2). La réactivité de ces précurseurs sera comparée plus loin à celle des solides de la série ADS en fonction de la teneur en yttrium.

Il est difficile d'expliquer le comportement des solides de la série G1S. Il semble que ce soit plutôt les solides *macroporeux* qui présentent la plus forte réactivité. Les solides G1SE et G1SH, qui sont les moins réactifs parmi les solides de cette série, sont en effet plutôt *mésoporeux* (G1SE) ou considérés peut-être à tort comme étant *macroporeux* (cause de fragilité mécanique qui fausse la mesure de la porosimétrie au mercure). La diffusion des réactifs gazeux pourrait être grandement facilitée dans des pores de grande

taille par rapport aux pores de plus petite taille. La seule alumine à présenter une texture microporeuse, à savoir le solide AMA, n'est que très modérément nitrurée ($^{\circ}\text{N} = 0,32$) et sa teneur en carbone résiduel est élevée. Quant à la faible réactivité du solide G1SX, elle pourrait être due à la présence d'une forte teneur en résidus carbonés dans ce solide. La réactivité des gels calcinés met à nouveau en évidence le rôle crucial que peut jouer l'étape de vieillissement lors d'une préparation par voie sol-gel. Il apparaît en effet que les deux gels présentant la plus forte différence de réactivité sont respectivement G1SX et G1SAX.

En ce qui concerne les solides séchés de la série ADS, la plus forte réactivité est obtenue avec le solide ADS1 contenant approximativement 1,5% d'yttrium. L'efficacité de la nitruration semble donc dépendre très fortement de la teneur en yttrium dans le solide précurseur. La figure III.7 reprend la variation du degré de nitruration en fonction de cette teneur (pour les aérogels de type A et les solides ADS). Il apparaît clairement qu'une teneur proche de 1% est optimale pour l'obtention d'une réactivité élevée.

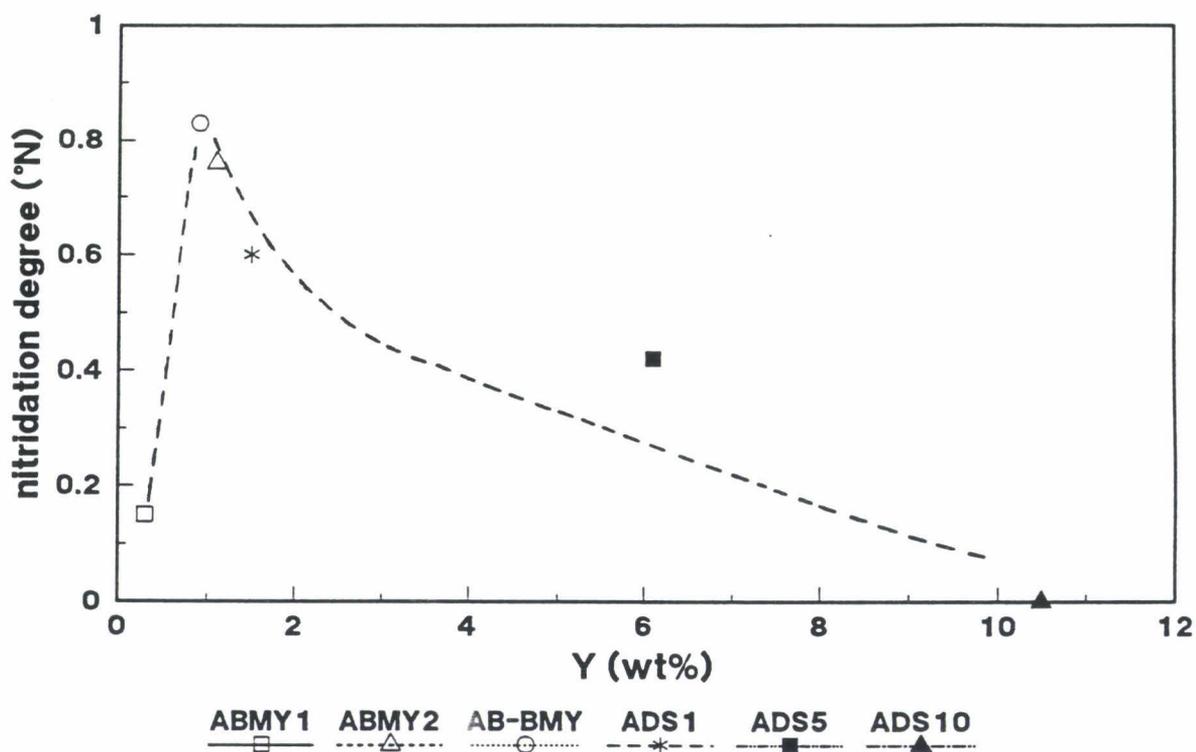
Les valeurs de degré de nitruration reportées ici peuvent aussi être mises en parallèle avec la nature des phases cristallines présentes à 1200°C dans ces solides (chapitre II). La forte réactivité du solide ADS1 est vraisemblablement due à son excellente thermostabilité. La présence tantôt d'une phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, tantôt des phases mixtes Al-Y-O à 1200°C dans le précurseur oxyde est un facteur défavorable pour la réactivité dudit précurseur. Il semble que les phases mixtes de type Y_xA_y ne subissent pas de nitruration significative dans la gamme de température étudiée. Les solides calcinés de la série ADS présentent la même tendance que leurs équivalents séchés, à savoir une réactivité maximale pour le solide ADS1.

Les solides calcinés de la série G1S sont de réactivité moindre par rapport à leurs équivalents séchés. Cela se marque d'une part au niveau des valeurs de degré de nitruration ($^{\circ}\text{N}_{\text{gels séchés}} > ^{\circ}\text{N}_{\text{gels calcinés}}$) et d'autre part au niveau de la nature des phases en présence. On met en évidence une phase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ pour les solides calcinés qui n'apparaît pas pour les solides séchés et/ou un accroissement du rapport $I_{\text{Al}_2\text{O}_3}/I_{\text{AlN}}$ relatif aux formes de transition delta et theta. De même, la calcination induit une baisse de réactivité très significative pour les solides yttriés de la série ADS (ADS1, ADS5 et ADS10). Cette baisse de réactivité pourrait être due à un phénomène de ségrégation des phases cristallines, initié à 400°C lors du traitement thermique de calcination et renforcé à 1210°C lors de la nitruration.

La nitruration d'un lot d'alumines aux teneurs en yttrium variables représente en soi un travail original. L'équipe du Professeur P.Grange à Louvain-la-Neuve s'est intéressé à la nitruration de poudres d'alumine yttriée préparées par microémulsion. Lee et Einarsrud

(17) ont étudié l'effet de l'addition de 5% d'yttrium dans l'alumine sur les conditions de nitruration. L'additif yttrium a un effet manifeste sur la nature des phases présentes après nitruration. Les phases $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ et de type AlON n'ont pu être détectées sur le solide yttrié à 1508°C pendant 8 heures. En revanche, ce solide présente une phase de type YN et des traces de Y_2O_3 . Si la nitruration intervient à des températures supérieures, la présence d' Y_2O_3 n'est plus mise en évidence. Aucune variation de la taille des particules entre les échantillons d'AlN yttriés et non yttriés n'a été reportée.

Figure III.7. Variation du degré de nitruration en fonction de la teneur en yttrium dans les solides des séries ABM et ADS



Tentatives de corrélation

Cette section tentera de tirer un certain nombre de corrélations entre d'une part les différents paramètres caractérisant les alumines de départ et d'autre part les principales données relatives aux produits de nitruration ($^{\circ}\text{N}$, N/Al , O/Al , C/Al , taille de particules et cristallites, surface spécifique). Il apparaît extrêmement difficile de mettre en évidence des liens entre ces données. La variation du degré de nitruration en fonction de la surface spécifique des précurseurs oxydes (figure III.8) illustre ce propos. On constate une dispersion assez importante des points expérimentaux qui témoigne du fait que les solides les plus poreux ne sont pas forcément les plus nitrurés. Une telle observation est valable également dans le cas de la variation du degré de nitruration en fonction de la taille des particules du précurseur oxyde. Ce point avait déjà été discuté par Shin (81) dans le cadre de la nitruration d'oxydes de titane.

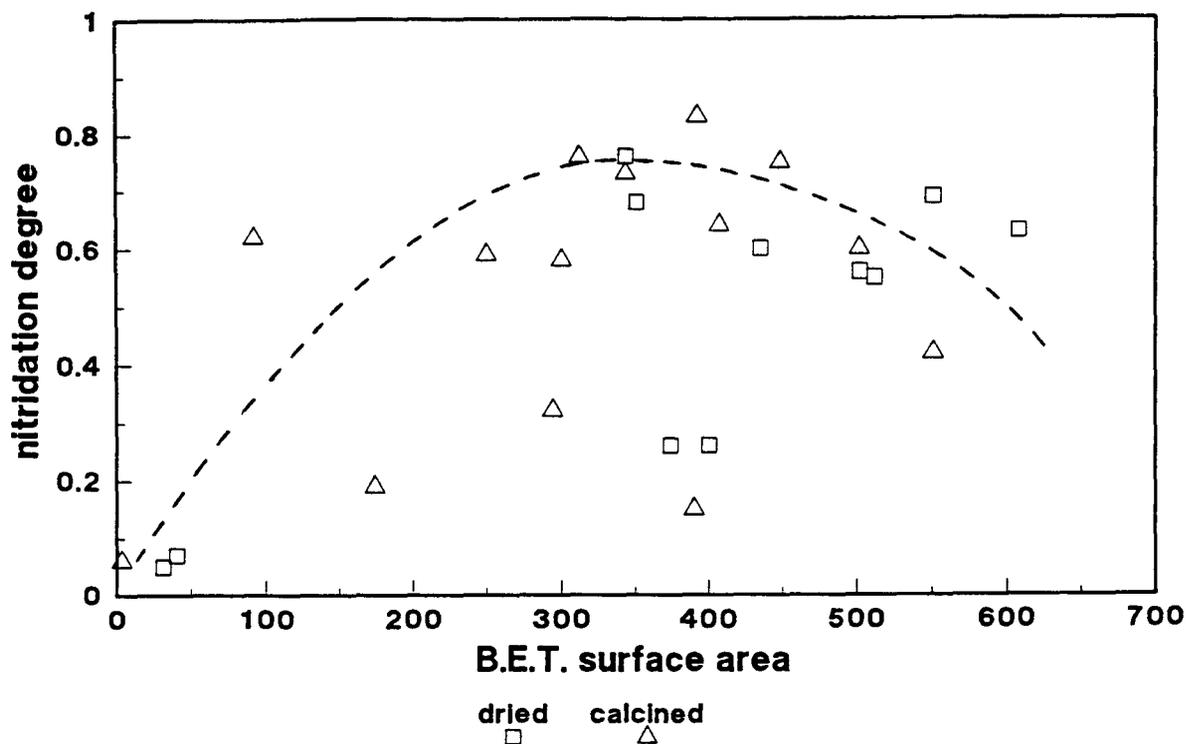
Mais il semble aussi que l'absence de corrélation puisse être due à d'autres facteurs

:

- 1) l'évolution différentielle des solides précurseurs lors du traitement thermique précédant la nitruration proprement dite. Cette évolution n'est pas prise en compte dans les paramètres physico-chimiques caractérisant les solides calcinés à 400°C. La surface spécifique et la taille des particules des solides calcinés à 400°C ne sont donc pas réellement indicatives de la nature du solide au moment de la nitruration;
- 2) l'interdépendance des paramètres structuraux, texturaux et chimiques au sein de solides issus de familles de synthèse différentes.

La validité de ces hypothèses est confirmée par l'existence d'une relation étroite entre d'une part la structure des solides ADS à 1200°C et d'autre part la réactivité de ces solides dans la réaction de carbonitruration. L'existence d'une forme de transition de type delta-theta dans le solide ADS1 calciné à 1200°C permet en effet d'expliquer le bon comportement de ce solide au travers de son excellente thermostabilité. Il en est de même pour les solides ABM yttriés. La faible thermostabilité des solides ABETAC permet d'expliquer leur réactivité moindre. Les solides de la série G1S présentent des comportements incohérents entre eux vis-à-vis de leurs propriétés à haute température. Les solides affichant une structure de type delta à 1000°C (G1SX, G1SH) ne sont pas plus réactifs que ceux présentant une structure theta à la même température (G1SAX, G1SE) (figure II.23, chapitre II). Ceci démontre la validité du point 2), à savoir le fait que la réactivité des solides d'une même série varie parfois de façon aléatoire par rapport à un seul paramètre.

Figure III.8. Variation du degré de nitruration en fonction de la surface spécifique des pré-curseurs oxydes



solides d'une même série varie parfois de façon aléatoire par rapport à un seul paramètre.

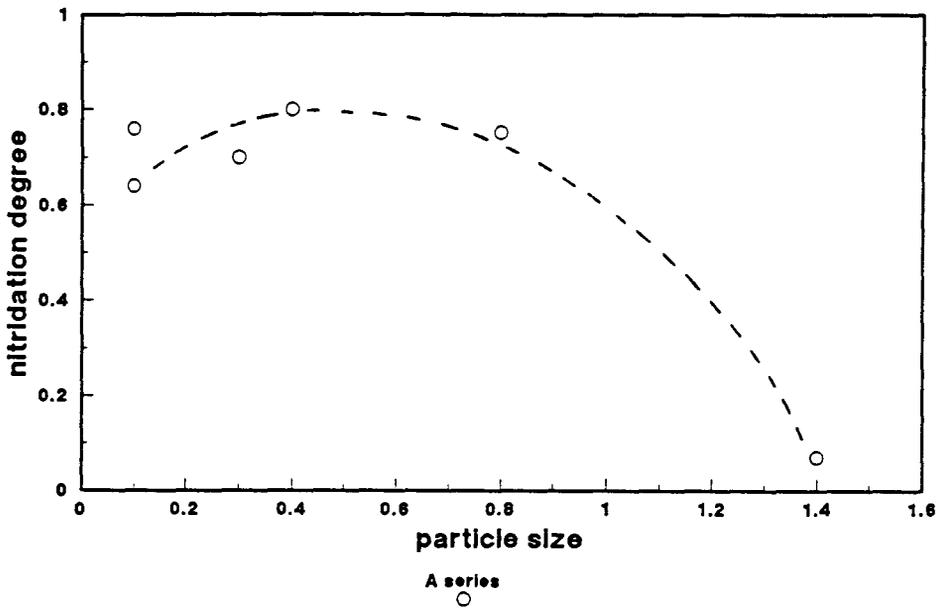
On peut cependant mettre en évidence l'existence de certaines corrélations. C'est le cas par exemple des solides de type A et G1S pour lesquels la réactivité dépend de la taille des particules de la charge initiale suivant une courbe du type 'volcan' (figures III.9a et b). Il semble en effet qu'il existe un optimum au niveau de la taille des particules initiales. La valeur de cet optimum est fortement différente pour chacune des deux familles, ce qui démontre à nouveau l'interférence possible d'autres paramètres sur le paramètre étudié (ex: la texture des particules).

Il semble qu'une tendance du même type puisse malgré tout être mise en évidence pour la variation entre le degré de nitruration et la surface spécifique de l'ensemble des solides testés (figure III.8, courbe en pointillé).

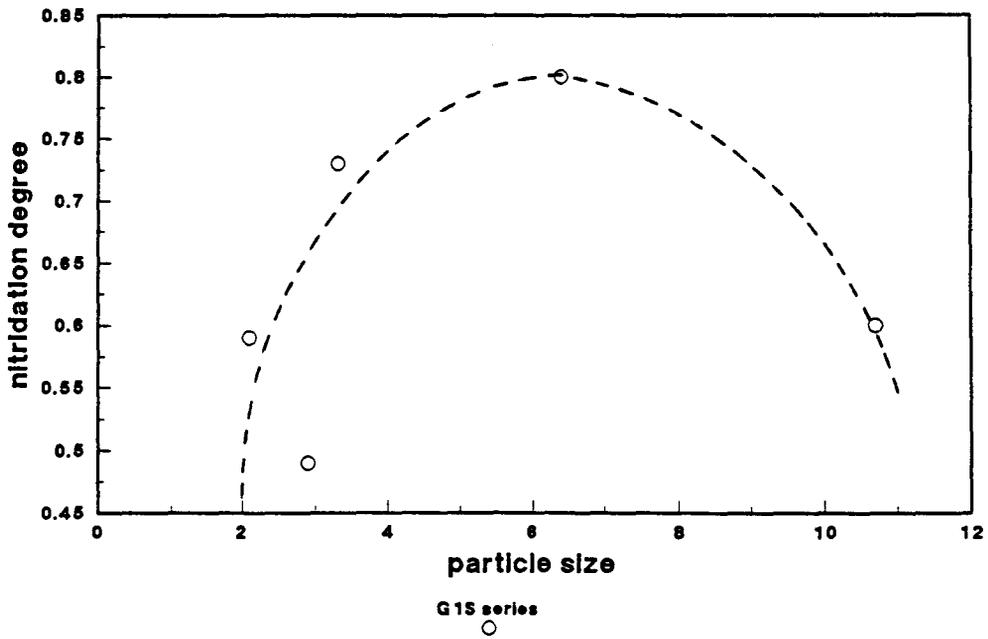
La figure III.10 montre l'existence d'une relation linéaire entre d'une part le rapport atomique N/Al et d'autre part le rapport atomique (O+C)/Al. Seuls deux solides très peu réactifs (COM 1 et AMA) s'écartent fortement de cette tendance.

La relation entre le rapport atomique N/Al et la taille des cristallites déterminée par l'équation de Scherrer montre l'existence d'un nuage de points localisé dans la zone

Figure III.9. Variation du degré de nitruration en fonction de la taille des particules des solides de la série A (a) et de la série G1S (b)



a



b

des faibles tailles de cristallites (figure III.11). Normalement, une augmentation de la taille des cristallites devrait mener à une diminution continue de la teneur en oxygène dans les solides terminaux (12). Une modélisation de la teneur en oxygène contenue dans les poudres d'AlN formées a été réalisée.

Deux hypothèses ont été retenues :



- 1) les particules d'AlN formées sont de forme sphérique, de rayon r et de masse volumique ρ_{AlN} ($= 3,26 \text{ g.cm}^{-3}$);
- 2) les particules d'AlN sont recouvertes d'une couche d' Al_2O_3 de masse volumique $\rho_{\text{Al}_2\text{O}_3}$ ($= 3,9 \text{ g.cm}^{-3}$) et d'épaisseur e .

Le but de la modélisation est de suivre l'évolution du rapport O/Al en fonction de la taille des cristallites ($2r$), pour différentes valeurs de e (abaques).

AlN

$$\text{volume} = V_{\text{AlN}} = \frac{4}{3} \pi r^3$$

$$\text{masse} = m_{\text{AlN}} = \rho_{\text{AlN}} \cdot V_{\text{AlN}}$$

$$\text{masse molaire d'AlN} = M_{\text{AlN}} = 41 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\text{par particule} \rightarrow n_{\text{Al/AlN}} = (\rho_{\text{AlN}} \cdot \frac{4}{3} \pi r^3) / M_{\text{AlN}}$$

Al₂O₃

$$\text{volume} = V_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \frac{4}{3} \pi [(r + e)^3 - r^3]$$

$$\text{masse} = m_{\text{Al}_2\text{O}_3} = \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot V_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

$$\text{masse molaire} = M_{\text{Al}_2\text{O}_3} = 102 \text{ g.mol}^{-1}$$

par particule

$$\rightarrow n_{\text{Al/Al}_2\text{O}_3} = [2 \rho_{\text{Al}_2\text{O}_3} \cdot \frac{4}{3} \pi [(r + e)^3 - r^3]] / M_{\text{Al}_2\text{O}_3}$$

Figure III.10. Variation du rapport atomique N/Al en fonction du rapport atomique O+C/Al

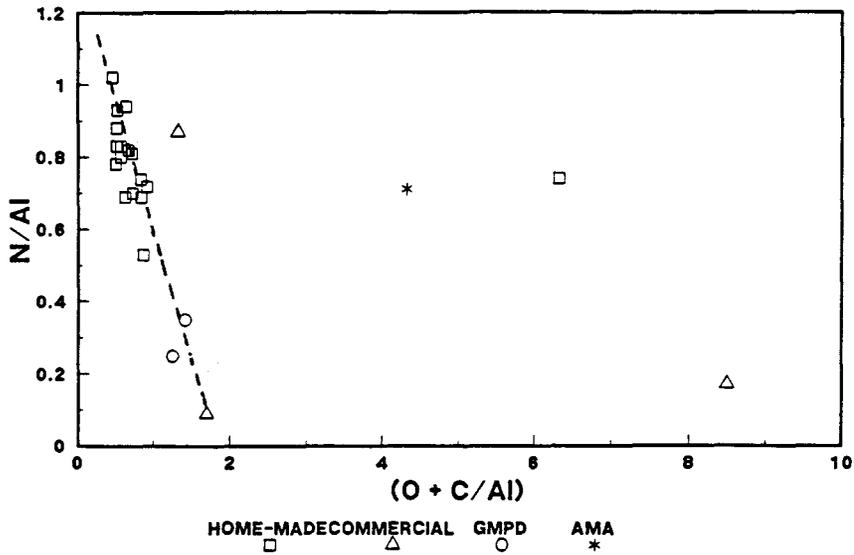
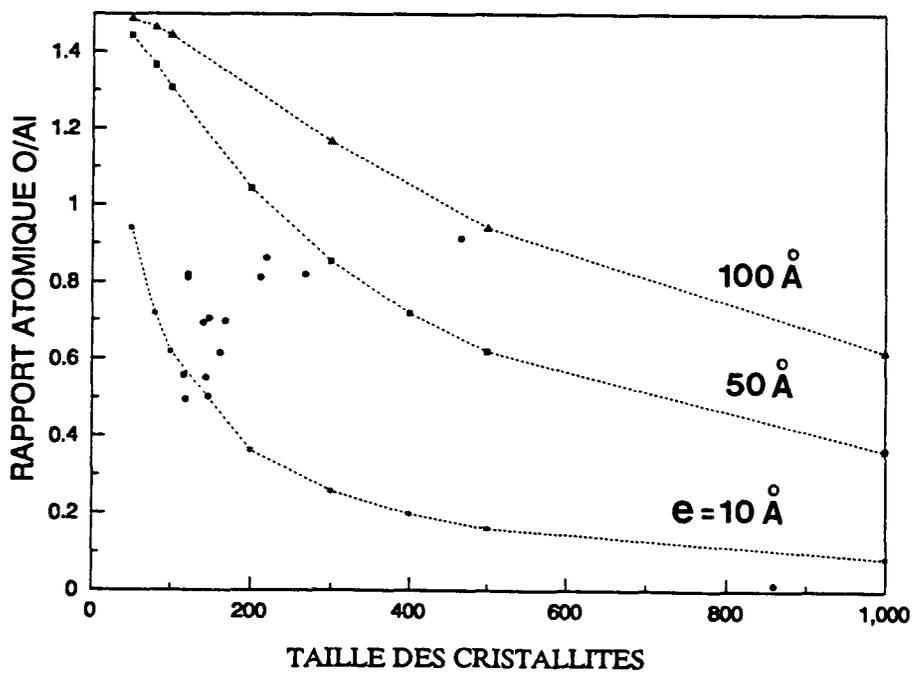


Figure III.11. Variation du rapport atomique O/Al en fonction de la taille des cristallites (Scherrer)



$$\rightarrow n_{O/Al_2O_3} = [3 \rho_{Al_2O_3} \cdot 4/3 \pi [(r + e)^3 - r^3] / M_{Al_2O_3}]$$

O/Al

$$\frac{O}{Al} = \frac{3 \rho_{Al_2O_3} / M_{Al_2O_3} [(r + e)^3 - r^3]}{2 \rho_{Al_2O_3} / M_{Al_2O_3} [(r + e)^3 - r^3] + \rho_{AlN} / M_{AlN} r^3}$$

La figure III.11. reprend les courbes décrivant la relation entre le rapport molaire O/Al et la taille des cristallites (2r) pour différentes valeurs de e. Les valeurs de r ont été modifiées sur une échelle allant de 0 à 1000 Å et celles de e entre 10 Å et 100 Å. Les valeurs de e choisies ici sont raisonnables compte-tenu des données de la littérature (35). Selon Slack et McNelly (35), une épaisseur moyenne de la couche d'oxyde/hydroxyde de 100 Å est tout à fait plausible. Les points relatifs aux poudres synthétisées dans cette étude (tailles de particules de l'ordre de 100-300 Å) se situent à des valeurs d'épaisseur de la couche oxyde (e) comprises entre 10 et 50 Å. Ceci illustre bien l'existence d'une forte teneur résiduelle en oxygène dans ces solides. Il est clair que l'oxygène présent dans les particules des produits de nitruration se situera préférentiellement non pas en surface mais dans le coeur du matériau (partie non réagie). Le positionnement d'une poudre d'AlN commerciale sur la figure III.11 montre également combien les particules synthétisées ici sont fines par rapport aux poudres d'AlN classiques.

III.2.7. Echelle de réactivité

Du fait de l'interdépendance des paramètres structuraux, texturaux et chimiques au sein de chaque précurseur, il est difficile de déterminer avec exactitude le profil idéal de l'alumine de départ. La porosité semble être un paramètre essentiel si on en juge par la faible réactivité des solides peu poreux. Mais, une porosité fortement développée n'est pas le garant d'une réactivité élevée. De plus, une porosité importante mène à une consommation de carbone accrue. Il semble qu'au sein de chaque famille, il existe un optimum différent au niveau de la taille des particules. Enfin, les solides qui affichent la plus forte réactivité sont le plus souvent thermostables. C'est le cas notamment des solides yttrés.

III.2.8. Conclusions

L'emploi de gels d'alumine en tant que précurseur oxyde dans la réaction de carbonituration a permis d'atteindre un degré de nitruration proche de 80 % à une température fort basse, à savoir 1210°C. Cette forte activité nitrurante n'est cependant pas imputable à la seule nature du précurseur. Il est probable que l'ajout d'ammoniac dans le flux gazeux contribue également de façon significative à l'accroissement du degré de nitruration, via la formation d'un intermédiaire HCN. Enfin, le fait d'opérer la réaction à basse température est un facteur favorable supplémentaire du fait de la nature thermostable des alumines utilisées. Il est en effet préférable de nitrurer une alumine de transition plutôt qu'une alumine alpha, même si cette nitruration a lieu à plus basse température. Pour cette raison, il n'est pas sûr que la meilleure façon d'obtenir une phase AlN pure soit d'accroître la température de réaction. En revanche, l'accroissement du temps de nitruration est une voie plus efficace, du fait de la limitation cinétique de la réaction. La consommation passive de carbone pourrait cependant freiner considérablement le progrès de la réaction dans le temps. Pour contourner cette difficulté, il y a lieu soit d'accroître davantage le rapport massique C/Al₂O₃.xH₂O (ce qui réduirait d'autant le rendement de la réaction), soit de trouver un juste équilibre entre le débit de gaz nitrurant et la teneur en carbone.

L'amélioration des conditions de carbonituration est louable en soi mais elle doit être replacée dans le contexte de l'utilisation potentielle du nitrure d'aluminium en électronique de puissance. Les produits de nitruration obtenus ici présentent des teneurs résiduelles en oxygène très élevées. Il est probable que la nitruration puisse intervenir de façon complète dans des conditions très proches de celles pratiquées. Les solides qui seraient issus de telles conditions de synthèse seraient probablement dotés d'une porosité non négligeable. Ces solides seraient donc susceptibles d'être contaminés largement par de l'oxygène en surface, ce qui pourrait grèver lourdement leurs propriétés thermiques. En conséquence, les conditions de synthèse et le choix des précurseurs oxydes devront être orientés de telle sorte à favoriser la formation de poudres d'AlN de plus faible porosité.

III.3. Réactions en phase solide : la réaction de métathèse

III.3.1. Généralités

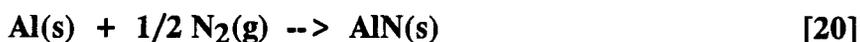
Les réactions en phase solide au départ des éléments (ex: Ti(s) + C(s) --> TiC (s)) sont souvent très longues à accomplir à haute température (70). Les raisons essentielles

sont liées au nombre limité de contacts intimes entre les particules de chacun des réactifs et aux faibles vitesses de diffusion à l'état solide. Un mode de synthèse connu sous le nom de synthèse auto-propagatrice à haute température ("self-propagating high-temperature synthesis" ou SHS) a été mis au point pour contourner cette difficulté (70-74). Dans ce procédé, les éléments constitutifs sont mélangés, comprimés et mis au contact avec une source de chaleur afin d'initier une réaction exothermique auto-soutenue (74). La chaleur "interne" développée lors de ces réactions de combustion aide considérablement les processus de diffusion.

La température maximale atteinte pour une réaction donnée peut être calculée sur la base de la thermodynamique d'un procédé adiabatique. D'une manière générale, toute réaction présentant une température adiabatique > 1800 K (70) peut être opérée dans des conditions de combustion de type SHS. En-dessous de cette température, les réactifs doivent être préchauffés afin de pouvoir initier la réaction de combustion. La plupart de ces réactions de combustion impliquent soit un mélange de deux ou plusieurs réactifs solides ou un mélange d'une poudre solide avec un gaz comme l'hydrogène ou l'azote. Les réactifs solides sont préalablement pressés à froid sous la forme d'une pastille.

La méthode SHS souffre cependant de désavantages comme la difficulté de disposer des éléments de départ sous la forme de poudres fines, le coût supérieur des poudres métalliques par rapport aux oxydes (75), la conversion incomplète des produits et la nécessité d'un post-traitement (70).

La synthèse de poudres de nitrure d'aluminium peut s'opérer au départ d'Al solide et d'une atmosphère gazeuse d'azote :



D'une manière générale, la synthèse de poudres de nitrure présente un certain nombre de désavantages supplémentaires : 1) la quantité d'azote présente dans la porosité du métal sous 1 atm n'est pas suffisante pour atteindre une conversion totale; 2) la pression de dissociation à la température adiabatique de certains nitrures est très élevée. Il est donc nécessaire d'opérer la réaction [23] sous pression élevée pour augmenter le taux de conversion (75). AlN peut être produit notamment en initiant une réaction d'auto-combustion dans des pastilles constituées d'un mélange d'Al et d'AlN, sous pression d'azote (0,5-10 MPa) (16). La poudre d'AlN rajoutée dans le mélange initial permet de contrôler la température de combustion et de prévenir l'adhésion des particules d'Al fondu.

Une autre approche consiste à utiliser des précurseurs (sels) à la place des éléments

constitutifs. Cette approche permet à la réaction de se dérouler en phase liquide, gaz ou solide. La voie la plus courante est basée sur la décomposition d'un précurseur unique. C'est le cas notamment de la pyrolyse du précurseur gazeux $[(\text{CH}_3)_2\text{Al}(\text{NH}_2)]_3$ pour produire AlN (76) (paragraphe I.3.3). Les réactions de "déplacement simple" sont aussi très couramment utilisées. ZrN peut par exemple être synthétisé au départ de l'hydrure métallique et de l'azote gazeux (77).

Afin de ne pas devoir recourir à l'utilisation d'azote gazeux, il est notamment possible d'utiliser une source solide d'azote comme un azide de sodium (NaN_3) (78). Une méthode de synthèse d'AlN a été proposée par Holt et al.(78) au départ du mélange Al/ NaN_3 sous pression atmosphérique. La réaction est la suivante :



Les poudres obtenues par cette méthode sont de haute pureté mais présentent une surface spécifique souvent très faible ($< 1\text{m}^2.\text{g}^{-1}$).

Les réactions de métathèse (échange) constituent un autre groupe de réactions utilisant des précurseurs à la place d'éléments. La littérature (70) montre la possibilité d'exécuter ce type de réaction en phase liquide (ex: synthèse de sulfures de métaux de transition, réf.79) ou en phase gazeuse (ex: synthèse d'AlN au départ d' AlCl_3 et de NH_3 , réf.80). Relativement peu d'exemples de réactions de métathèse en phase solide ont été reportés par la littérature (70,81-86). Wiley et Kaner (70) ont publié récemment une revue très détaillée sur ce sujet.

Une réaction de métathèse en phase solide est typiquement une réaction entre un halogénure métallique et un sel contenant un métal alcalin. Des réactions de métathèse entre halogénures de métaux de transition et chalcogénures (O, S, Se, and Te), pnictures (N, P, As, and Sb), carbures ou silicures de métaux alcalins ont été utilisées pour produire de nombreux matériaux : des ferrites mixtes (MeFe_2O_4) au départ de MeCl_2 et de $\text{Li}_2\text{Fe}_2\text{O}_4$ (86); MoS_2 au départ de MoCl_5 et de Na_2S (81,84,85); GaX (où $\text{X}=\text{P}$ ou As) au départ de GaI_3 et de Na_3X (83),etc. Ces matériaux peuvent avoir une multitude d'applications potentielles : précurseurs pour céramiques, catalyseurs, matériaux pour l'électronique (semi-conducteurs, isolants, supraconducteurs,..), matériaux magnétiques,..(70). MoS_2 trouve notamment de nombreuses applications en tant que lubrifiant, catalyseur ou cathode de batterie (81,84,85).

Le seul nitrure qui ait été préparé par cette voie est le nitrure de zirconium ($T_{\text{fusion}} = 3300\text{K}$). La réaction d'échange utilisée est schématisée de la façon suivante :



Des rendements aussi élevés que 90% peuvent être atteints en partant de quantités millimolaires de réactifs.

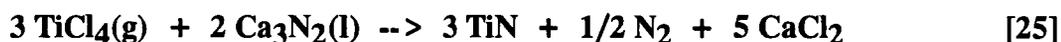
Laurent et al.(87) ont proposé d'utiliser des réactions en phase solide du même type que celles détaillées ici pour la formation de nitrures. Mais, ces réactions qui font intervenir des oxydes sont nettement moins favorables que celles impliquant des halogénures. La synthèse du nitrure de chrome peut s'effectuer de la façon suivante :



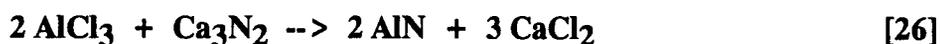
Au niveau industriel, la préparation de nitrures peut aussi s'effectuer en bains de sels fondus (88). Ce procédé utilise la chimie du calcium pour réduire les chlorures métalliques et l'avantage des sels fondus pour dissiper rapidement la chaleur très importante des réactions. La synthèse du nitrure de Ti par ce procédé s'effectue en deux étapes. Du CaCl_2 est tout d'abord fondu sous vide au voisinage de 1000°C avant d'être nitruré à l'azote :



Ensuite, du TiCl_4 est injecté dans le mélange fondu $\text{CaCl}_2\text{-Ca}_3\text{N}_2$:



L'équation [25] est une réaction de métathèse-type, mais elle se déroule en phase gaz-liquide contrairement aux réactions qui seront détaillées dans la suite de cette étude. Plusieurs types de nitrures peuvent être produits de la sorte dont AlN. Une des réactions permettant potentiellement de former ce solide est la suivante :



Mais le produit obtenu, à grande surface spécifique, se détériore très rapidement. Le groupe CEREX possède une usine en France (Annemasse) qui produit plusieurs tonnes par an de TiN et de TiC (88). La production d'AlN n'a pas lieu pour les raisons évoquées ci-dessus.

Une caractéristique essentielle des réactions de métathèse est qu'elles permettent la préparation de solutions solides de bonne qualité (70). De tels matériaux sont importants pour le réglage fin des propriétés intermédiaires entre deux composés isostructuraux. Une des applications les plus intéressantes concerne la bande d'énergie d'une série de semiconducteurs (AY et BY dans $A_{1-x}B_xY$), cette dernière pouvant être modulée continuellement en faisant varier x entre 0 et 1. Des solutions solides cationiques ((Mo,W)S₂) et anioniques ((Mo(S,Se)₂) ont été préparées avec succès par cette méthode. La bonne qualité de ces solutions résulte de la dispersion homogène des ions mixés (A et B dans $A_{1-x}B_xY$) dans l'étendue du réseau.

Les réactions de métathèse en phase solide présentent un certain nombre d'avantages qui rendent ces réactions attractives :

- elles sont extrêmement rapides (typiquement moins d'une seconde);
- elles peuvent être initiées à une température proche de la température ambiante (par simple mélange ou broyage, par mise en contact avec un filament ou par chauffage à basse température dans une enceinte évacuée);
- il est possible de contrôler la taille des cristallites et la cristallinité du produit final par préfrittage des précurseurs ou addition d'inertes (ex: l'ajout de NaCl dans la synthèse de MoS₂ réduit la température de réaction, ce qui a pour conséquence la formation de produits moins cristallins ayant des tailles de particules moindres réf.81),
- des produits cristallins peuvent être formés en quelques secondes,
- la consommation d'énergie (fonction du système et des précurseurs) est potentiellement faible,
- le rendement potentiel est élevé (souvent 80-90% voire plus),
- la manipulation des précurseurs est aisée comparativement à celle de leurs équivalents gazeux qui sont parfois toxiques;
- les produits obtenus peuvent être relativement purs du fait de la volatilisation des contaminants.

Notons que ces réactions sont parfois auto-propagatrices, voire explosives si la chaleur générée est importante. Elles sont donc conceptuellement très proches des réactions de type SHS.

Dans ce travail préliminaire, le procédé de métathèse a été utilisé pour produire AlN au départ d'halogénures d'Al (AlCl₃ ou AlI₃) et de nitrures (Li₃N) ou d'azides (NaN₃) de métaux alcalins (3,5).

III.3.2. Aspects thermodynamiques

L'exploitation de la thermodynamique permet d'optimiser les réactions de métathèse (70). Le choix de l'halogénure de départ, et plus particulièrement l'état d'oxydation du métal de transition dans cet halogénure, est tout à fait critique (81). Etant donné que la formation des halogénures d'alcalin (NaCl, LiI,..) est extrêmement favorable d'un point de vue thermodynamique, il est possible de concevoir des réactions plus ou moins aisées en jouant sur le nombre de moles formées de ces sels. Au plus l'état d'oxydation du métal de transition dans l'halogénure de départ est élevé (ex: WCl_6 , $MoCl_5$,..), au plus le nombre de moles d'halogénure d'alcalin formées sera important (81).

Pour preuve: les enthalpies de réaction entre $MoCl_5$, $MoCl_4$ ou $MoCl_3$ d'une part et Na_2S d'autre part sont respectivement égales à -213, -171, et -132 kcal.mol⁻¹ (81). Ces valeurs indiquent bien que plus de chaleur (enthalpie) est produite lorsque le nombre de moles d'halogénure d'alcalin est élevé. Cette chaleur permet la cristallisation du (des) produit(s) de la réaction. De plus, en maximisant la chaleur générée lors de ces procédés, les réactions peuvent devenir auto-propagatrices. L'exothermicité de ces réactions est souvent telle que la chaleur libérée suffit à entraîner la fusion du sel d'halogénure d'alcalin. Les sels fondus forment alors une solution dans laquelle les réactifs peuvent diffuser plus facilement.

AlN fut préparé suivant cinq réactions différentes notées META 1, 2, 3, 4 et 5 :



Ces cinq réactions ([27] à [31]) sont tout à fait favorables d'un point de vue thermodynamique quoiqu'elles ne sont pas aussi énergétiques que celles formant MoS_2 ou ZrN (81). Ceci est dû au nombre relativement faible de moles d'halogénure d'alcalin (NaCl ou LiCl) formées dans ces réactions (3 moles dans les réactions [27] à [31]).

Un exemple de calcul de la température atteinte lors de la réaction [30] est reproduit ici. Deux hypothèses préalables sont faites : 1) la réaction [30] est complète à 300K, 2) la chaleur produite sert uniquement à augmenter la température des produits de réaction (conditions pseudo-adiabatiques). Cette deuxième hypothèse est tout à fait raisonnable

compte-tenu du court temps de réaction (1-2 secondes).

Les différentes étapes du calcul sont les suivantes :

1) chaleur libérée par la réaction (complète) à 300K :

$$\Delta H_1 = \Delta H_f^0 (\text{AlN}) + 3 \Delta H_f^0 (\text{LiCl}) - \Delta H_f^0 (\text{AlCl}_3) - \Delta H_f^0 (\text{Li}_3\text{N}) = -672,7 \text{ KJ}$$

2) chaleur requise pour augmenter T (AlN + 3 LiCl) de 300K à 883K :

$$\Delta H_2 = [C_p (\text{AlN}) + 3 C_p (\text{LiCl})] (883-300) = 117 \text{ kJ}$$

$$\text{avec } C_p = (C_p (300) + C_p (883))/2$$

3) chaleur requise pour la fusion de LiCl à son point de fusion :

$$\Delta H_3 = 3 \times \Delta H^0_{\text{fusion}} = 59,7 \text{ kJ}$$

4) chaleur requise pour augmenter T (AlN + 3 LiCl) de 883K à 1653K :

$$\Delta H_4 = [C_p (\text{AlN}) + 3 C_p (\text{LiCl})] (1653 - 883) = 172 \text{ kJ}$$

5) chaleur requise pour évaporer LiCl à son point d'ébullition :

$$\Delta H_5 = 3 \times \Delta H^0_{\text{ébullition}} = 489 \text{ kJ}$$

$$\Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 < \Delta H_1 < \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4 + \Delta H_5$$

La chaleur produite par la réaction est suffisante pour augmenter la température jusqu'à 1653K mais est insuffisante pour provoquer la fusion complète de LiCl. On peut s'attendre à ce que la température maximale atteinte par cette réaction soit proche de 1653K. De même, les températures maximales des autres réactions sont susceptibles d'atteindre une valeur proche du point d'ébullition du sel d'halogénure alcalin produit. La chaleur libérée par chacune des réactions et la température adiabatique sont reprises dans le tableau III.17.

Tableau III.17. Caractéristiques thermodynamiques des réactions META 1 à META 5

	META 1	META 2	META 3	META 4	META 5
ΔH_1 (kJ)	-149,6	-233,5	-228,2	-151,1	-158,7
T_{ad} (K)	1444	1577	1686	1653	1653

III.3.3. Synthèse

Les précurseurs utilisés sont :

- 1) $AlCl_3$: deux types d' $AlCl_3$ furent utilisés, l'un de qualité moyenne provenant de chez Aldrich (99%) qui fut sublimé à deux reprises, et l'autre de qualité supérieure (AESAR/Johnson Mathey 99,99%, $H_2O < 250$ ppm) qui fut utilisé tel quel;
- 2) AlI_3 : AlI_3 fut préparé au départ des éléments constitutifs (Al provenant de Mallinckroft et I_2 de Cerac, 99.9%) à 300-400°C;
- 3) Li_3N : Li_3N provient de Cerac (99.5%) et a été utilisé tel quel;
- 4) NaN_3 : NaN_3 provient d'Alfa (99%) et a été utilisé tel quel.

Li_3N est probablement contaminé par $LiOH$, comme le montre un faible épaulement correspondant à Li_2O sur son spectre X.R.D. Un traitement à haute température sous N_2 n'a pas permis d'éliminer cette caractéristique. Pour $AlCl_3$ et NaN_3 , les spectres X.R.D montrent uniquement les phases attendues.

L'analyse chimique effectuée sur ces précurseurs a permis d'établir les compositions suivantes:

AlI_3 : 83,6% I, 6,0% Al;

$AlCl_3$ (99%) : 75,8% Cl, 19,4% Al;

$AlCl_3$ (99,99%) : 42,0% Cl, 19,0% Al, 3,0% H, <0,3% C (**peu fiable**);

Li_3N : 31,4% Li, 33,9% N, 19,1% O;

NaN_3 : 31,1% Na, 67,3% N, 0,9% O.

La pureté de ces réactifs est inférieure à celle prédite par les différents vendeurs. Les données relatives au réactif $AlCl_3$ à 99,99% de pureté sont sujettes à caution. Il est probable que ce réactif ait subi une hydrolyse à l'air avant son analyse.

Les réactions d'échange ont été effectuées dans une boîte à gants parcourue par un flux d'hélium. Les solides précurseurs sont tout d'abord broyés séparément avec un mortier et un pilon. Après avoir mélangé les précurseurs, la réaction est initiée avec un fil chauffé au rouge dans une boîte en fer blanc. Chacune des réactions ne dure que quelques secondes. Les solides notés **nw** (non-washed) sont les produits d'ignition directs. Ces échantillons n'ont pas été exposés à l'air ou à l'eau avant leur analyse chimique globale et leur analyse de surface (X.P.S). D'un autre côté, les échantillons notés **w** (washed) ont été lavés à l'air avec du méthanol et de l'acétone pour éliminer les sels d'halogénure d'alcalin et/ou les résidus de précurseurs n'ayant pas réagi. Certains solides notés **a** (annealing) ont subi un recuit à 800°C pendant 20 heures avant d'avoir été caractérisés. La reproductibilité de la préparation a été évaluée au départ du solide **META 2**.

La plupart des synthèses ont été effectuées au départ d'une quantité plutôt faible d'halogénure d'Al (2mmoles d'AlX₃). Mais d'autres essais ont tenté de déterminer l'influence de l'emploi de plus grandes quantités de précurseur. L'ensemble des préparations ont été scindées en trois groupes suivant la quantité initiale d'halogénure d'Al engagée : 1) **p** : solides préparés suivant une "petite" échelle (2 mmoles); 2) **m** : solides préparés suivant une échelle "moyenne" (16 mmoles); 3) **g** : solides préparés suivant une "grande" échelle (180 mmoles). La température atteinte lors des préparations à grande échelle est supérieure à 1000°C. Dans le cas des solides préparés à moyenne et grande échelles, des échantillons furent prélevés à 3 endroits différents de la préparation : 1) **1** : au centre de la préparation, 2) **2** : aux extrémités de la préparation, 3) **12** : dans les parties intermédiaires de la préparation.

Ce travail a été réalisé en partie au laboratoire du Professeur R.B.Kaner de l'Université de Californie à Los Angeles (3,5).

III.3.4. Caractérisations physico-chimiques

Les caractéristiques structurales des solides préparés par métathèse montrent qu'une telle voie de synthèse peut être utilisée pour former de l'AlN. Les solides lavés présentent une structure hexagonale du type AlN. Cette structure n'est pas toujours stable à haute température (figure III.12). Lors d'un traitement thermique sous N₂, des oxydes simples (α -Al₂O₃) ou mixtes (LiAl₅O₈, LiAlO₂...) sont formés aux alentours de 600-1200°C. La température à laquelle ces phases oxydes apparaissent préférentiellement dépend de leur nature : 600°C pour LiAlO₂, 700-800°C pour LiAl₅O₈, 1100°C pour α -Al₂O₃... AlN peut

Figure III.12. Evolution thermostrocturale des solides META

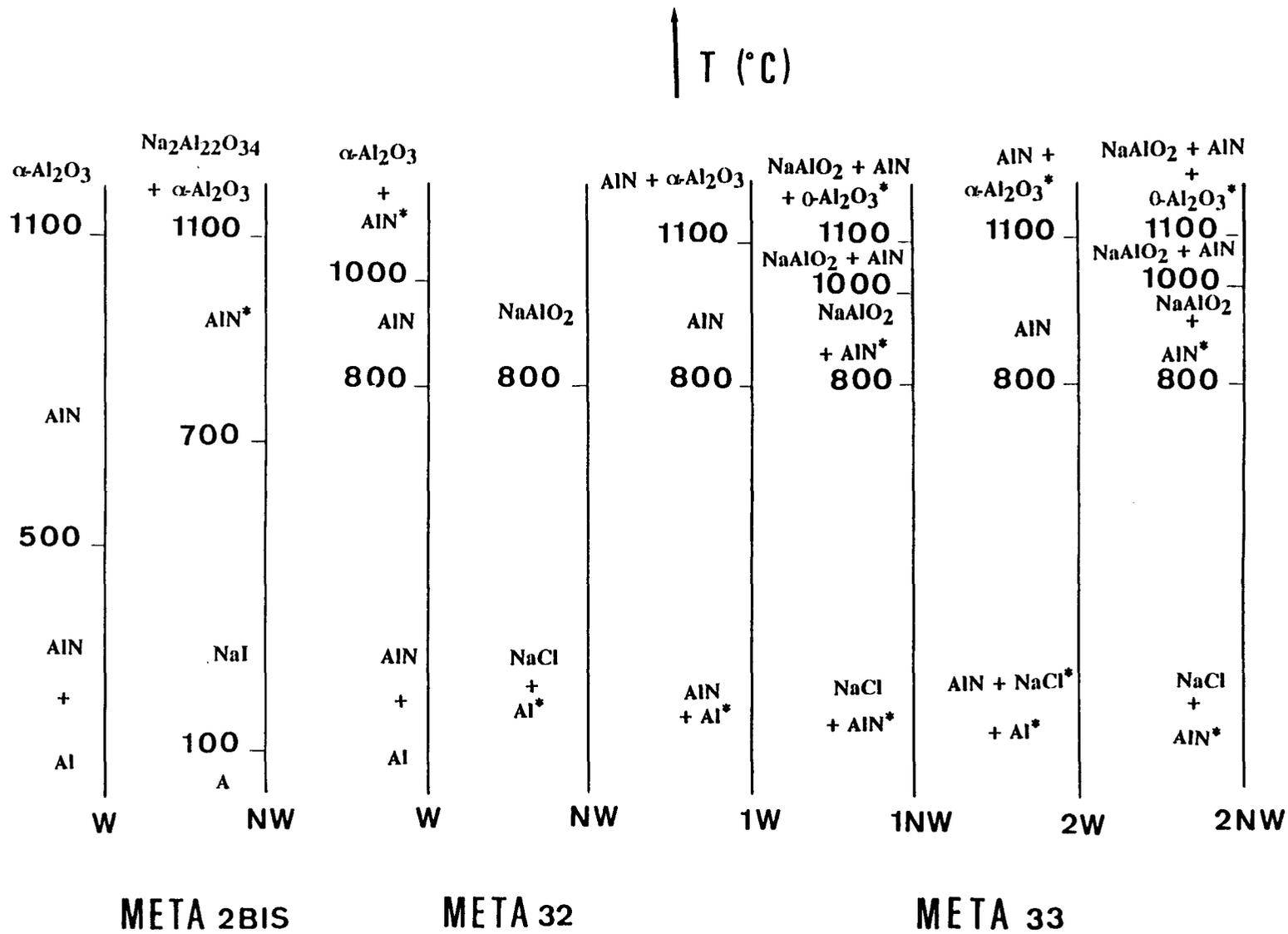


Figure III.12. Evolution thermostrostructurale des solides META

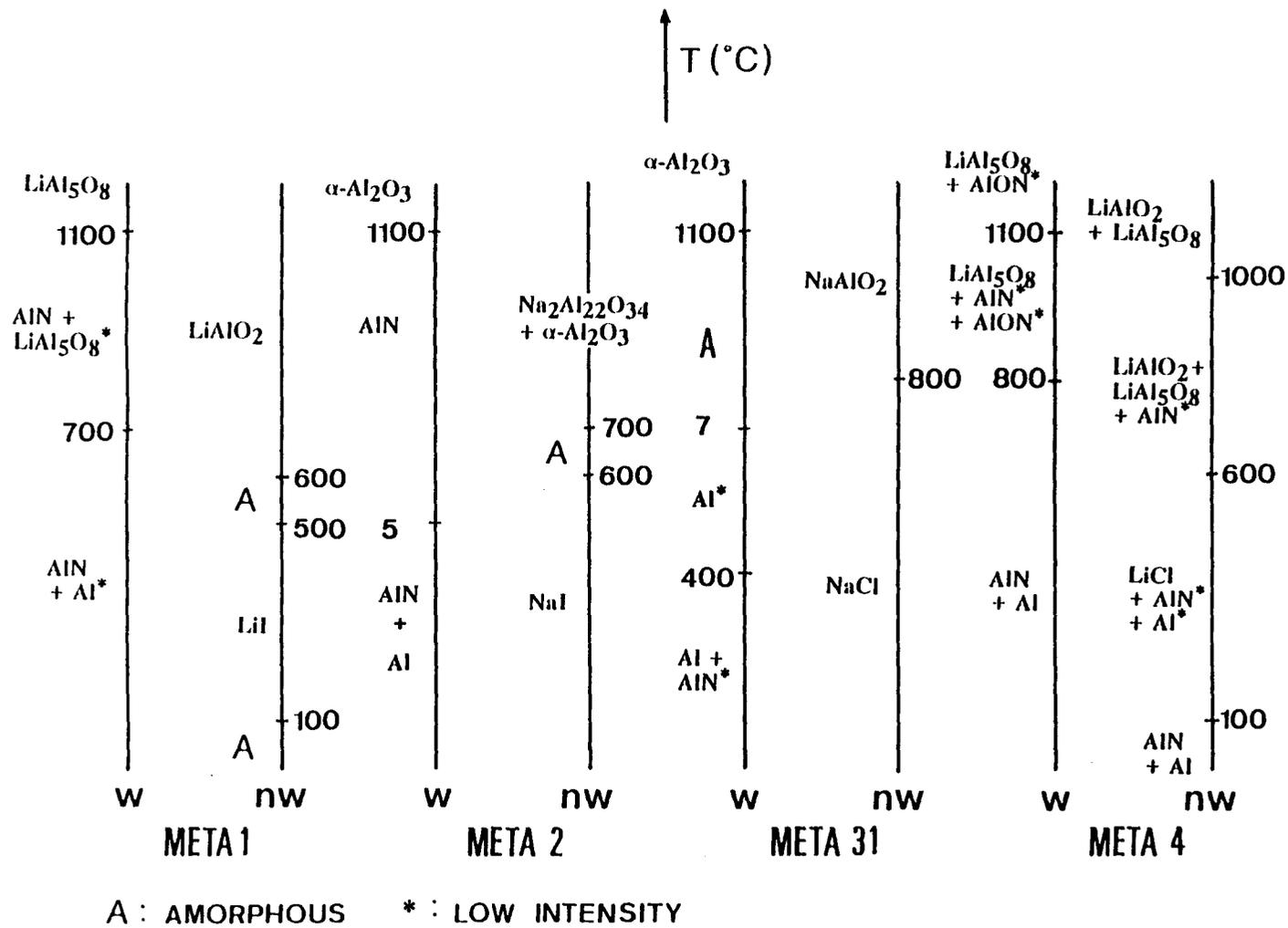
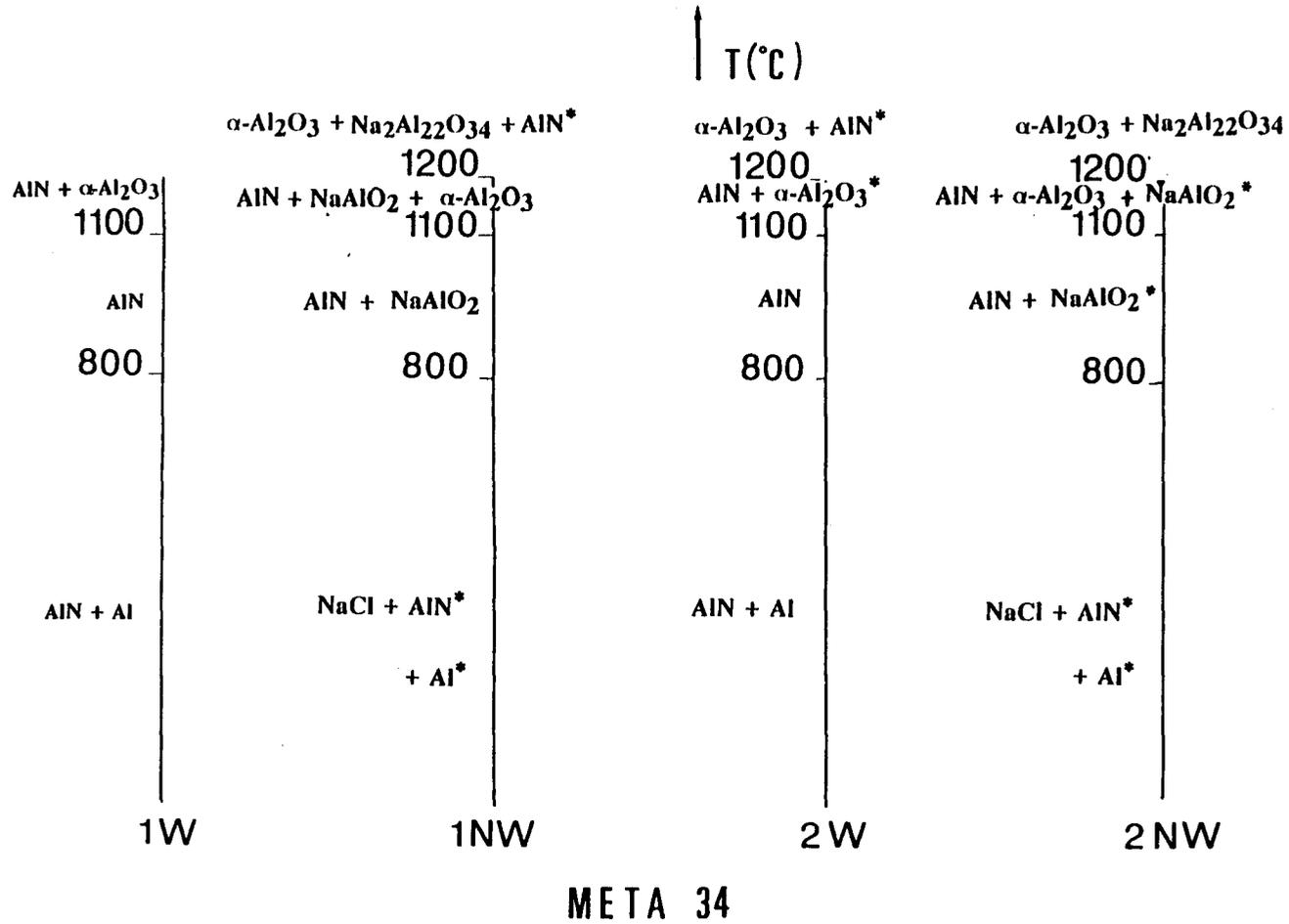


Figure III.12. Evolution thermostrostructurale des solides META



persister ou non aux côtés de ces oxydes. Dans le cas du solide **META 31** lavé, la phase AlN disparaît à très basse température (400°C). Pour les solides **META 35** lavés, la phase AlN se maintient pendant toute la durée du traitement thermique (au-delà de 1200°C) et seule une phase α -Al₂O₃ minoritaire apparaît à cette température.

Les solides non lavés présentent le plus souvent à basse température la structure cristalline du produit secondaire de la réaction, à savoir celle d'un sel d'halogénure d'alcalin (LiI, NaI, NaCl et LiCl). La phase cristalline associée à ce sel disparaît à des températures modérées (ex: $T_f\text{LiI} = 449^\circ\text{C}$). Parfois de faibles quantités de nitrure d'aluminium apparaissent aux côtés du sel d'halogénure. A des températures plus élevées, on constate à nouveau la formation de phases oxydes simples ou mixtes. La structure AlN parfois présente à basse température peut se maintenir, voire se renforcer, à plus haute température.

Il faut noter la présence occasionnelle de raies imputables à de l'aluminium métal sur le spectre XRD de certains échantillons lavés et non lavés. Cette présence pourrait être due à la réduction des halogénures d'Al par du Li ou du Na produits par décomposition de Li₃N ou NaN₃. Les teneurs en Al détectées par XRD ne semblent pas affectées par la nature de la source azotée utilisée dans la réaction. Les raies de diffraction X associées à l'aluminium métal disparaissent généralement à une température proche de 600°C-700°C ($T_f\text{Al} = 660,37^\circ\text{C}$).

Le traitement de recuit à 800°C pendant 20 heures accélère la transformation de la phase AlN en phase oxyde dans le cas du solide **META 5**. De plus, la forme oxyde apparaissant en premier lieu lors du traitement thermique est une phase alpha pour l'échantillon recuit, à la place d'une forme delta pour l'échantillon non recuit.

La composition globale et la composition de surface des solides sont reprises dans le tableau III.18. Les analyses chimiques des poudres montrent que des impuretés d'oxygène et d'halogénure alcalin contaminent les produits finaux. La procédure de lavage permet de réduire significativement le niveau des impuretés d'halogénures alcalins, même au niveau de la surface. Ceci n'empêche que les solides lavés demeurent le plus souvent contaminés par de larges quantités d'oxygène. L'efficacité du lavage dépend de la nature des sels d'halogénure alcalin : les sels à base de sodium sont éliminés plus efficacement que les sels à base de lithium.

Le lavage influence aussi différemment les propriétés de la poudre finale suivant la nature de la source d'azote (nitrure de Li ou azide de Na). Le lavage des solides obtenus au départ de Li₃N réduit leur contenu en azote alors que les solides issus de NaN₃ se trouvent enrichis en azote au terme de l'étape de lavage. Cela signifie qu'une part non

Tableau III.18. Composition chimique globale et en surface des solides préparés par métathèse en phase solide

Solide	Echelle	Pureté AlX ₃ (%)	Lavage	Composition massique	Composition de surface
META 1	p	89,6	w	AlN _{0,33} O _{1,87} Li _{0,18} I _{0,01} C _{0,08}	AlN _{0,2} O _{1,82} Li _{0,37} I _{0,02}
	p	89,6	nw	AlN _{0,74} O _{6,69} Li _{2,87} I _{2,19} C _{0,04}	AlO _{3,4} I ₂
META 2 bis	p	89,6	w	AlN _{0,80} O _{1,53} I _{0,02} C _{0,09}	AlN _{0,44} O _{1,34} I _{0,05}
	p	89,6	nw	AlN _{0,09} O _{7,99} Na _{8,13} I _{2,13} C _{0,15}	AlN _{0,56} O _{1,9} Na _{5,04} I _{4,44}
META2	p	89,6	w	AlN _{0,74} O _{1,88} I _{0,002} Na _{0,006} C _{0,24}	AlN _{0,36} O _{1,3}
	p	89,6	nw	AlN _{0,11} O _{14,53} I _{3,33} Na _{3,17} C _{0,13}	AlN _{0,23} O _{3,1} I _{3,1} Na _{3,29}
META 31	p	99*	w	AlN _{0,19} O _{2,54} Cl _{0,004} C _{0,50}	AlN _{0,04} O _{2,58}
	p	99*	nw	AlN _{0,16} O _{4,83} Na _{3,38} Cl _{3,2} C _{0,09}	AlN _{0,13} O _{1,51} Na _{2,1} Cl _{2,96}
META 32	p	99,99*	w	AlN _{0,33} O _{1,37} Na _{0,03} Cl _{0,02} C _{0,06}	AlN _{0,46} O _{1,2} Cl _{0,05}
	p	99,99*	nw	AlN _{0,02} O _{0,47} Cl _{2,93} Na _{3,35} C _{0,52}	-
META 33	m	99*	1w	AlN _{0,32} O _{0,53} Na _{0,11} Cl _{0,004} C _{0,13}	AlN _{0,61} O _{0,73} Cl _{0,02}
	m	99*	2w	AlN _{0,56} O _{0,28} Cl _{0,1} Na _{0,03} C _{0,01}	AlN _{0,68} O _{0,6} Cl _{0,04}
	m	99*	1nw	AlN _{0,03} O _{0,84} Cl _{2,8} Na _{3,55} C _{0,56}	-
	m	99*	2nw	AlN _{0,08} O _{0,89} Cl _{2,61} Na _{3,66} C _{0,78}	-
META 34	m	99,99*	1w	AlN _{0,82} O _{0,27} Cl _{0,01} Na _{0,008} C _{0,01}	AlN _{0,68} O _{0,63} Cl _{0,02} Na _{0,03}
	m	99,99*	1nw	AlN _{0,03} O _{0,73} Cl _{2,81} Na _{3,48} C _{0,73}	-
	m	99,99*	2w	AlN _{0,27} O _{0,63} Cl _{0,006} Na _{0,009} C _{0,05}	-
	m	99,99*	2nw	AlN _{0,02} O _{0,03} Cl _{3,11} Na _{3,58} C _{0,68}	-
META 35	g	99,99*	1w	AlN _{1,03} O _{0,14} Cl _{0,005} C _{0,03}	AlN _{0,73} O _{0,49} Cl _{0,03}
	g	99,99*	12w	AlN _{0,95} O _{0,20} Na _{0,008} Cl _{0,008} C _{0,03}	AlN _{0,77} O _{0,42} Cl _{0,05}

	g	99,99*	2w	$\text{AlN}_{0,93}\text{O}_{0,20}\text{Na}_{0,002}\text{Cl}_{0,009}\text{C}_{0,02}$	$\text{AlN}_{0,69}\text{O}_{0,59}\text{Cl}_{0,05}$
	g	99,99*	1nw	$\text{AlN}_{0,90}\text{O}_{1,31}\text{Cl}_{3,1}\text{Na}_{0,44}\text{C}_{0,04}$	$\text{AlN}_{0,58}\text{O}_{0,78}\text{Cl}_{1,8}\text{Na}_{1,59}$
	g	99,99*	12nw	$\text{AlN}_{0,81}\text{O}_{1,27}\text{Na}_{0,44}\text{Cl}_{3,02}\text{C}_{0,04}$	$\text{AlN}_{0,51}\text{O}_{0,86}\text{Cl}_{1,58}\text{Na}_{1,2}$
META 4	p	99*	w	$\text{AlN}_{0,04}\text{O}_{3,72}\text{Li}_{0,25}\text{Cl}_{0,06}\text{C}_{0,12}$	$\text{AlN}_{0,25}\text{O}_{1,82}\text{Li}_{0,28}\text{Cl}_{0,07}$
	p	99*	nw	$\text{AlN}_{0,14}\text{O}_{11,25}\text{Li}_{2,85}\text{Cl}_{1,8}\text{C}_{0,07}$	$\text{AlN}_{0,1}\text{O}_{1,87}\text{Li}_{1,33}\text{Cl}_{2,84}$
META 5	p	99*	w	$\text{AlN}_{0,37}\text{O}_{2,59}\text{Cl}_{0,08}\text{Li}_{0,08}\text{Na}_{0,001}\text{C}_{0,09}$	$\text{AlN}_{0,26}\text{O}_{1,04}\text{Cl}_{0,015}$
	p	99*	a/w	$\text{AlN}_{0,37}\text{O}_{2,78}\text{Cl}_{0,08}\text{Li}_{0,12}\text{Na}_{0,006}\text{C}_{0,06}$	$\text{AlN}_{0,55}\text{O}_{1,32}\text{Cl}_{0,02}\text{Na}_{0,01}$

w: lavage, nw: pas de lavage, a/w: solide recuit à 800°C pendant 20h, avant lavage;

1: parties centrales du produit, 2: extrémités du produit, 12: parties intermédiaires;

p: petite échelle (2 mmol), m: moyenne échelle (16 mmol), g: grande échelle (180 mmol);

* : valeurs données par le fournisseur

negligeable d'azote est éliminée au cours de la procédure de lavage quand Li_3N est utilisé comme précurseur.

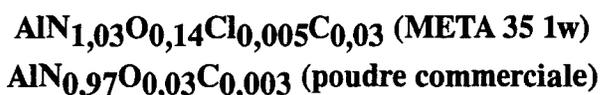
La composition des poudres produites par métathèse est très variable en fonction de la nature de la réaction utilisée. Les meilleurs résultats sont clairement obtenus avec **META 2** et **META 3**, c'est-à-dire en utilisant NaN_3 à la place de Li_3N comme source d'azote. La nature de l'halogénure de départ ne semble donc pas être le facteur le plus déterminant. La composition des poudres **META 3** subit de fortes variations en fonction de la pureté de l'halogénure de départ. L'utilisation d' AlCl_3 à 99,99% de pureté donne les meilleurs résultats. Cela est particulièrement marquant pour les solides **META 31** ($\text{N}/\text{Al} = 0,19$, AlCl_3 à 99% de pureté) et **META 32** ($\text{N}/\text{Al} = 0,33$, AlCl_3 à 99,99% de pureté).

La composition des produits finis est aussi fortement améliorée en accroissant l'échelle de la réaction. Au départ d' AlCl_3 à 99,99% de pureté, on constate l'évolution suivante du rapport atomique N/Al en fonction de l'échelle de la réaction :

$$0,33 \text{ (p)} < 0,82 \text{ (m)} < 1,03 \text{ (g)} \quad [32]$$

De plus, la composition du produit fini évolue de façon radiale dans les synthèses à moyenne (m) et grande (g) échelle. Les poudres récoltées au centre sont toujours plus riches en azote que celles récoltées à la périphérie.

L'accroissement du facteur d'échelle a permis la synthèse d'une poudre (**META 35** lavée et prélevée au centre du produit) dont la composition est très proche de celle de poudres d' AlN commerciales typiques (1):



Seule la teneur en oxygène demeure légèrement trop importante pour une application en électronique de puissance.

L'amélioration de la qualité du produit fini suite à une augmentation du facteur d'échelle permet de mieux définir l'origine de la contamination en oxygène. Cette dernière résulte en partie de la présence d'impuretés oxygène dans les réactifs de départ. Mais la prise en compte de ce facteur ne suffit pas à expliquer les variations du rapport O/Al affichées par différentes poudres synthétisées au départ de réactifs identiques. Il semble que la contamination puisse également provenir de traces d'oxygène présentes dans la boîte à gants lors de la synthèse, et ce malgré les précautions prises pour éviter la présence

de ce contaminant. D'après Slack et McNelly (35), il n'est pas possible de réduire le contenu en H_2O d'une boîte à gant à un point tel que l'oxydation d' AlN n'ait plus lieu.

En conséquence, il est probable que le contenu en H_2O de la boîte à gants lors de la synthèse contamine la préparation de la poudre d' AlN . Etant donné la brièveté de la réaction, il est probable qu'une bonne partie du contenu en H_2O de la boîte à gant (à $t=0$, démarrage de la réaction) soit consommée lors de la réaction. Cette hypothèse est plausible compte-tenu des températures élevées atteintes lors de la synthèse et de la forte réactivité des molécules d' H_2O dans ces conditions. La brièveté de la réaction empêcherait le renouvellement en contaminant dans la boîte à gant pendant la réaction. La quantité d'oxygène (masse) qui contaminerait le produit fini serait donc fixe. C'est la raison pour laquelle l'accroissement du facteur d'échelle donne lieu à des poudres moins contaminées puisque l'oxygène présent se répartit sur une plus large quantité de matière.

Cette hypothèse est confirmée par le fait que les échantillons prélevés à la périphérie du produit sont plus contaminés en oxygène que ceux prélevés au centre. Or la poudre située à la périphérie est la plus exposée à la présence de quantités résiduelles d' H_2O dans la boîte à gants. Cette poudre protège en quelque sorte la poudre située au centre d'une trop forte contamination en "absorbant" l'oxygène venant du milieu ambiant lors de la réaction. Ceci n'exclut pas que la contamination par l'oxygène se poursuive lors des manipulations ultérieures à la synthèse, que ce soit à l'intérieur de la boîte à gant ou en dehors (lavage). Ce type de contamination est d'autant plus important que la surface spécifique de la poudre formée est élevée (2).

La comparaison des solides **META 2** et **META 2bis** montre que la reproductibilité de la préparation à petite échelle est relativement bonne au niveau structural (figure III.12), mais est plutôt faible au niveau de la composition chimique (tableau III.18). Il est probable que l'accroissement du facteur d'échelle puisse améliorer la reproductibilité des lots de production, compte-tenu des remarques formulées précédemment.

Les poudres **META 1**, **META 4** et **META 5** ne sont pas satisfaisantes du point de vue de leur composition chimique. La meilleure efficacité de NaN_3 (par rapport à Li_3N) est vraisemblablement due à la plus grande pureté de ce réactif. De plus, NaN_3 se décompose en Na et N_2 avant de fondre, ce qui n'est pas le cas de Li_3N ($T_f = 840-850^\circ C$). L'instabilité de NaN_3 pourrait être un facteur favorable au déroulement de la réaction. Cependant, les réactions (oxydo-réduction) impliquant Li_3N devraient être plus "spontanées" que celles impliquant NaN_3 . En effet, la différence d'état d'oxydation entre le métal de transition (+3) et l'azote dans le précurseur nitrure (-3) est plus élevée qu'entre AlX_3 (+3) et NaN_3 (-1/3) (81). D'après les résultats obtenus avec les solides **META 1** et **META 4**, le

Figure III.19. Energie de liaison et largeur à mi-hauteur des principales espèces présentes en surface (XPS)

Solide	Echelle	Pureté AlX ₃	Lavage	N _{1s}		Al _{2p}		O _{1s}		remarques
				EL (eV)	LMH (eV)	EL (eV)	LMH (eV)	EL (eV)	LMH (eV)	
META 1	p	89,6	w nw	396,7 -	2,4 -	74,1 75,2	2,4 2,0	532,1 532,6	3,0 2,9	C _{ox} (289,6) faible C _{ox}
META 2	p	89,6	w nw	396,8 396,9	2,4 3,0	73,9 74,1	2,6 2,5	531,8 531,0	3,0 3,0	C _{ox} (289,3) -
META 2bis	p	89,6	w nw	396,9 396,5	2,3 -	73,1 73,9	2,7 -	531,7 531,8	3,2 2,5	ΔC _{1s} ΔC _{1s}
META 31	p	99	w nw	395,5* 396,9	2,6 2,5	73,2 75,0	2,4 2,8	531,0 532,4	3,0 3,2	- C _{ox} (289,7)
META 32	p	99,99	w nw	396,9 -	2,5 -	74,2 -	2,8 -	532,1 -	3,2 -	C _{ox} -
META 33	m	99	1w 2w 1nw 2nw	397,1 397,1 - -	2,1 2,2 - -	74,3 74,0 - -	2,2 2,3 - -	531,6 531,8 - -	3,3 3,2 - -	faible C _{ox} faible C _{ox} - -
META 34	m	99,99	1w 1nw 2w 2nw	396,1 - - -	2,3 - - -	73,0 - - -	2,4 - - -	530,8 - - -	3,3 - - -	C _{ox} - - -
META 35	g	99,99	1w 12w 2w 1nw 12nw	397,2 397,1 397,2 396,9 397,0	2,0 2,0 2,2 2,5 2,4	74,0 74,0 74,1 73,9 74,1	2,1 2,2 2,4 2,6 2,9	532,1 532,0 531,9 531,9 532,0	3,0 3,0 3,3 3,5 3,2	faible C _{ox} faible C _{ox} C _{ox} C _{ox}
META 4	p	99	w nw	397,1 397,0	2,0 2,5	74,2 75,1	2,4 2,3	532,1 532,6	3,0 2,9	C _{ox} (289) C _{ox} (289,2)
META 5	p	99	w a/w	396,8 396,9	2,2 2,2	74,1 73,9	2,5 2,3	531,7 531,9	3,3 3,0	faible C _{ox} faible C _{ox}

Energie de liaison de référence du C_{1s} = 285 eV

EL: énergie de liaison, LMH: largeur à mi-hauteur

ΔC_{1s} : la position du pic C_{1s} évolue dans le temps

*: pic N_{1s} à deux composantes (395,5 eV et 398,8 eV)

sel d'halogénure le mieux adapté à la réaction serait AlI_3 (comparativement à $AlCl_3$ à 99% de pureté). Le recours à un mélange de sels azotés (**META 5**) permettrait, semble-t-il, d'améliorer sensiblement le rendement de la réaction.

L'analyse X.P.S. montre que le lavage des poudres mène le plus souvent à un appauvrissement en oxygène de la surface des solides. Seul le solide **META 31** voit sa surface enrichie en oxygène à la suite du lavage. La plupart des solides lavés produits par métathèse ont une composition de surface qui est très semblable à la composition moyenne de poudres d' AlN commerciales (typiquement : $AlN_{0,4}O_{1,2}$, voir ref. 1), ce qui se marque au travers de la comparaison des spectres généraux d'une alumine commerciale et du solide **META 35 1w** (figure III.13). Certains solides de type **META 3** (**META 33**, **META 34**, **META 35**) sont même caractérisés par des teneurs en azote superficiel supérieures à celles rencontrées dans des poudres commerciales. Les poudres les moins contaminées en surface par l'oxygène sont celles qui sont justement produites à plus grande échelle. Ce point confirme l'hypothèse établie précédemment.

Le rapport N/Al de surface des solides synthétisés semble de plus relativement stable dans les premières couches de surface. Un décapage à l'argon effectué sur le solide **META 5** recuit montre en effet que le rapport N/Al n'est quasi pas modifié en fonction du temps de décapage :

$$0,52 (t=0) \sim 0,48 (t= 2 \text{ min}) \sim 0,49 (t= 5 \text{ min}) \sim 0,47 (t= 15 \text{ min}) \quad [26]$$

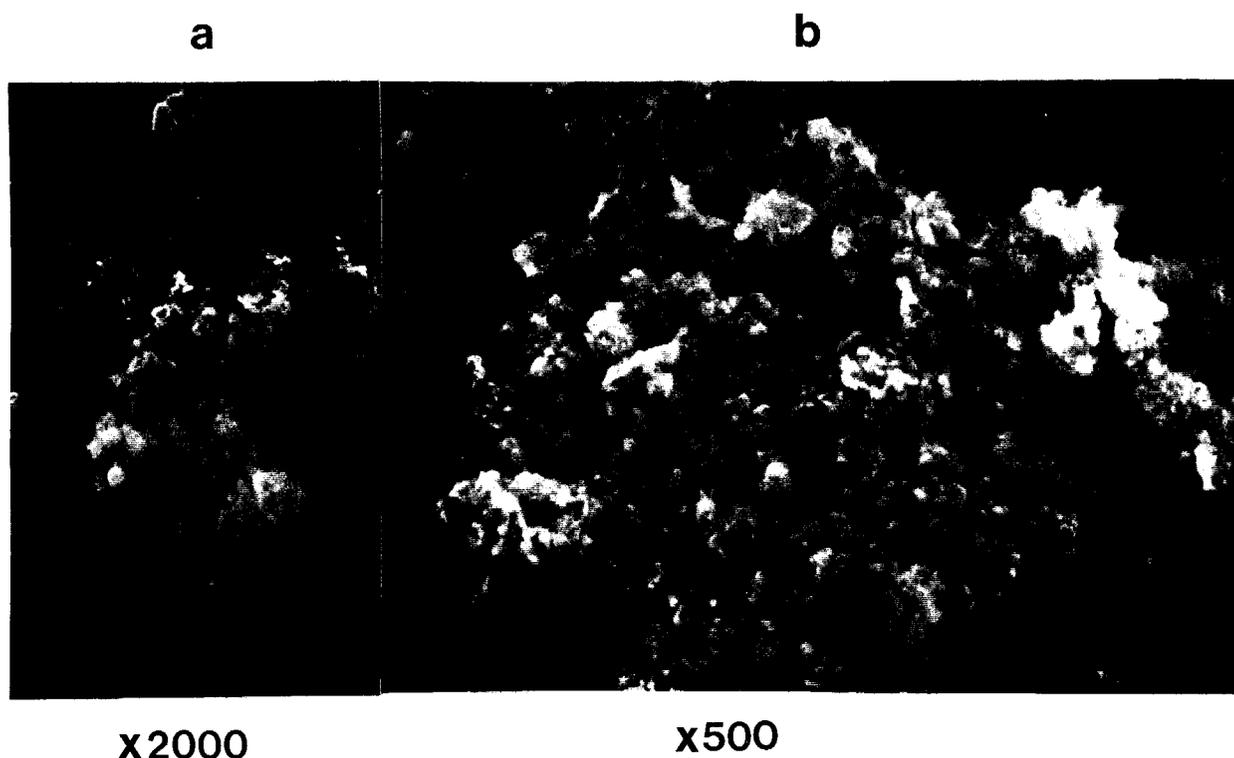
Tous les solides produits par métathèse montrent un pic N_{1s} dont la valeur d'énergie de liaison ($396,8 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$) peut être assimilée à celle d'un nitrure (1) (tableau III.19). Seuls les solides **META 31 w** et **META 34 1w** présentent une énergie de liaison (EL) du pic N_{1s} plus faible. La largeur à mi-hauteur (LMH) du pic N_{1s} ($2,2 \text{ eV} \pm 0,3 \text{ eV}$) est relativement homogène parmi l'ensemble des échantillons. On note en règle générale une diminution de la largeur à mi-hauteur de ce pic suite au lavage, ce qui correspond à plus grande "pureté" de cette espèce. Les valeurs d'énergie de liaison et de largeur à mi-hauteur des espèces Al_{2p} et O_{1s} sont plus difficilement corrélables entre elles. Pour certains solides, on relève la présence d'un pic composite de C_{1s} constitué d'une composante majoritaire à $285,0 \text{ eV}$ (référence) et d'un épaulement à $289,2 \pm 0,5 \text{ eV}$. Cet épaulement est dû à la présence en surface d'une proportion variable de carbone partiellement lié à de l'oxygène.

L'ensemble des solides préparés présentent des pics N_{1s} , Al_{2p} et O_{1s} relativement symétriques, ce qui indique que l'environnement chimique est plutôt homogène dans ces solides. Les solides **META 35 1w** et **12w** se distinguent du lot par leurs faibles largeurs à

mi-hauteur. Il s'agit sans conteste des composés les mieux définis d'un point de vue chimique.

La morphologie des solides obtenus par métathèse (figure III.14) consiste en des agglomérats de 10-50 μm constitués de cristallites apparemment sphériques. L'optimisation des conditions expérimentales devrait mener à un meilleur contrôle de ce paramètre. La surface spécifique du solide **META 2** est fortement influencée par la procédure de lavage : 29,5 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour **META 2** lavé et 1,6 $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ pour **META 2** non lavé. Ce phénomène pourrait être dû à l'élimination de NaI par lavage puisque NaI est supposé fondre pendant la réaction d'échange et provoquer une agrégation des particules entre elles. Ce point a déjà été observé dans le cas de la synthèse de ZrN (70). La forte surface spécifique présentée par les solides lavés permet d'expliquer en partie la contamination par l'oxygène.

Figure III.14. Photographie de microscopie électronique des solides **META 2** lavé et **META 1** non lavé (b) (a)



III.3.5. Attrait économique de la réaction de métathèse

La réaction de métathèse telle qu'elle est pratiquée ici présente un certain nombre d'attraits. Cette réaction est en effet facile à mettre en oeuvre, extrêmement rapide et pas ou peu consommatrice en énergie. Le seul problème vient du coût des réactifs comparativement à celui de précurseurs plus répandus comme des oxydes ou des métaux.

Le coût de la métathèse sera comparé à celui de la carbonituration de l'alumine, en supposant pour chacune des deux méthodes un rendement de 100% (le rendement est proche de 70% pour la métathèse). Le coût global fait intervenir deux facteurs principaux : 1) le coût des réactifs (évalué au départ des prix pratiqués par les firmes Strem -réactifs solides- et Air Liquide -réactif gazeux), 2) le coût énergétique (essentiellement le chauffage des réactifs).

Si on envisage la formation d'une mole d'AlN (40,99 g), le coût des réactifs est de l'ordre de 325 francs français pour la réaction de métathèse au départ d'AlCl₃ et de NaN₃, et de 117 francs français pour la réaction de carbonituration pour un rapport massique C/Al₂O₃.xH₂O égal à 0,5 (sans tenir compte du coût des réactifs engagés lors du post-traitement sous air ou sous ammoniac).

Quant au coût énergétique associé au chauffage des réactifs dans la réaction de carbonituration de l'alumine, il est plus difficile à évaluer. Il est probable qu'il ne soit pas suffisamment élevé pour compenser la différence de coût entre les réactifs. En conséquence, la réaction de métathèse risque d'être moins intéressante d'un point de vue économique que la réaction de carbonituration.

III.3.6. Conclusions

Des poudres d'AlN peuvent être préparées par métathèse entre des halogénures d'aluminium (AlCl₃ and AlI₃), et des nitrures (Li₃N) ou des azides (NaN₃) de métaux alcalins. Suivant les conditions, une structure cristalline hexagonale de type AlN est produite en présence d'une quantité plus ou moins grande de produits secondaires (halogénures alcalins). Les caractéristiques des solides produits par cette voie de synthèse sont très proches de celles d'échantillons industriels, que ce soit au niveau de la composition chimique globale ou au niveau de la composition de surface.

Les essais réalisés indiquent que les meilleures conditions pour produire une poudre d'AlN de haute pureté impliquent l'utilisation de AlI₃ (voire de AlCl₃ à haute pureté) et de NaN₃ en tant que réactifs de départ. La présence d'oxygène dans ces solides est supposée

provenir de trois origines différentes : 1) les impuretés présentes dans les précurseurs originaux, 2) la contamination dans la boîte à gant lors de la synthèse, 3) la contamination atmosphérique résultant de la manipulation à l'air de la poudre après la synthèse. Il est possible de réduire considérablement la teneur en oxygène des produits formés en augmentant le facteur d'échelle de la réaction, et donc en limitant la contamination dans la boîte à gants pendant la réaction (relativement à la masse engagée). Lorsque la teneur en oxygène dans la poudre produite est trop élevée, on observe une disparition de la phase AlN à haute température (600-1100°C) aux dépens de diverses phases oxydes (α -Al₂O₃, LiAlO₂,...).

BIBLIOGRAPHIE

- (1) E.Ponthieu, P.Grange, B.Delmon, L.Lonnoy, L.Leclercq, R.Bechara, J.Grimblot, "Proposal of a composition model for commercial AlN powders", *J.European Cer. Soc.*, 8 (1991) 233-241.
- (2) R.Bachelard, P.Joubert, "AlN by carbothermal nitridation", *Mater.Sci.Engn.*, A109 (1989) 247-251.
- (3) E.Ponthieu, J.Grimblot, L.Leclercq, "A novel synthesis method of AlN : comparison with classical preparation procedures", submitted.
- (4) E.Ponthieu, A.Da Costa, L.Leclercq, J.Grimblot, "Synthesis of AlN from alumina gels", to be presented at the Int.Cong.Ceramics from Sol-Gel, Paris, July, 1993.
- (5) E.Ponthieu, L.Rao, L.Gengembre, J.Grimblot, R.B.Kaner, "Solid-state synthesis of AlN through a metathetical route", *Solid-State ionics*, in press.
- (6) F.Skeele, M.Paquette, M.Bouwhuis, "Evaluation of properties/performance relationships for AlN", in *Ceramic Powder Science III*, *Ceramic Trans.*, vol.12, pp.885-893.,1991.
- (7) M.Hoch, K.Manikantan Nair, "Preparation and characterization of ultrafine powders of refractory nitrides : I. AlN and Si₃N₄", *Ceramic Bulletin*, 58[2] (1979) 187-190.
- (8) R.Wusirika, "Reaction of NH₃ with fumed SiO₂", *J.Amer.Cer.Soc.*, 73[10] (1990) 2926-2929.
- (9) M.Mitomo, Y.Yoshioka, "Preparation of Si₃N₄ and AlN powders from alkoxide-derived oxides by carbothermal reduction and nitridation", *Adv.Ceramic Mater.*, 2[3A] (1987) 253-256.
- (10) A.Tsuge, H.Inoue, M.Kasori, K.Shinozaki, "Raw material effect on AlN powder synthesis from Al₂O₃ carbothermal reduction", *J.Mater.Sci.*, 25 (1990) 2359-2361.
- (11) A.Szweda, A.Hendry, K.H.Jack, "The preparation of silicon nitride from silica by sol-gel processing", in *Proc.Brit.Ceram.Soc.*, 7, pp.107-118, 1981.
- (12) G.V.White, K.J.D.Mackenzie, J.H.Johnston, "Carbothermal synthesis of TiN. Part I and Part II", *J.Mater.Sci.*, 27, pp.4287-4299, 1992.
- (13) S.J.P.Durham, K.Shanker, R.A.L.Drew, "Carbothermal synthesis of silicon nitride : effect of reaction conditions", *J.Am.Ceram.Soc.*, 74, pp.31-37, 1991.
- (14) C.Shin, thèse de doctotat, September 1989.
- (15) Y.Sugahara N.Yokoyama, K.Kurada & C.Kato, "AlN formation from a hydrotalcite-polyacrylonitrile intercalation compound by carbothermal reduction", *Ceramic Int.*, 14 (1988) 163-167.

- (16) S.Hirai, H.Katayama, "Various synthesis process of AlN powder - Mainly in reference to formation mechanism", *Bull.Jpn.Inst.Metals*, **29**, pp.534-541, 1990.
- (17) P.Lefort, F.Marty, G.Ado, M.Billy, "Sur la formation du nitrure d'Al à partir d'alumine en présence de carbone", *Rev.Chimie Minér.*, **22**, pp.534-545, 1985.
- (18) W.L.Li, L.P.Huang, X.Z.Huang, G.Kuang, S.H.Tan, S.R.Pwu, T.S.Yen, "Preparation of some high purity ultrafine non-oxide powders", in *Ceramic Powders*, P.Vincenzini Ed., Elsevier, Amsterdam, The Netherlands, (1983) 403-412.
- (19) A.Oya, M.Kasahara, H.Ohashi, S.Otani, "Carbothermal reduction of the molybdenum oxide/phenanthroline complex", *J.Am.Ceram.Soc.*, **76**, pp.1439-1441, 1991.
- (20) L.D.Silverman, "Carbothermal synthesis of AlN", *Adv.Ceramic Mater.*, 3[4] (1988) 418-419.
- (21) U.Nadkarni, "Non-oxide ceramic powders", in *Fine Ceramic Powders*, British Ceramic Proc., Ed.R.Freer, J.L.Woodhead, pp.81-86, 1991.
- (22) B.I.Lee, M.A.Einarsrud, "Low-temperature synthesis of AlN via liquid-liquid mix carbothermal reduction", *J.Mater.Sci.Let.*, 9 (1990) 1389-1391.
- (23) N.Hashimoto, Y.Sawada, T.Bando, H.Yoden, S.Deki, "Preparation of AlN powder from aluminum polynuclear complexes", *J.Am.Ceram.Soc.*, **74**, pp.1282-1286, 1991.
- (24) B.J.Tan, Y.Xiao, S.L.Suib, F.S.Galasso, "Thermodynamic analysis of the thermal nitridation of aluminum oxide by ammonia and methane", *Chem.Mater.*, **4**, pp.648-657.
- (25) K.M.Daer, Y.A.Levendis, "Preparation of monodisperse carbonaceous particles with micro-, meso-, and macroporous structures", *J.Appl.Polymer Sci.*, **45**, pp.2061-2073, 1992.
- (26) S.Hirai, T.Miwa, T.Iwata, M.Ozawa, H.Katayama, "Formation of AlN by carbothermic reduction of alumina in a flowing nitrogen atmosphere", *J.Jpn.Inst.Metals*, **53**, pp.1035-1040, 1989.
- (27) K.Shanker, S.Grenier, R.A.L.Drew, "Synthesis of nitride ceramics by carbothermal reduction", in *Ceramic Powder Science III*, *Ceramic Trans.*, vol.12, pp.321-328, 1990.
- (28) T.Ya Kosolapova, D.S.Yakovleva, G.S.Cleunik, T.S.Bartnitskaya, N.P.Telnikova, I.I.Timofeeva, "Particularités de la formation d'AlN au cours de la nitruration-réduction d'une poudre ultrafine d'alumine",
- (29) M.P. Corral, R.Moreno, J.Requena, J.S.Moya, R.Martinez, "Colloidal dispersion of alumina-carbon homogeneous mixtures for carbothermal synthesis of AlN", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **8**, pp.229-232, 1991.
- (30) J.G.Lee, I.B.Cutler, "Formation of silicon carbide from rice hulls", *Ceram.Bull.*, **54**,

pp.195-198, 1975.

- (31) D.R.Stanley, J.D.Birchall, J.N.K.Hyland, L.Thomas, K.Hodgetts, "Carbothermal synthesis of binary (MX) and ternary (M^1, M^2X) carbides, nitrides and borides from polymeric precursors", *J.Mater.Chem.*, **2**, pp.149-156, 1992.
- (32) F.K. van Dijen, J.Pluijmakers, "The removal of carbon or carbon residues from ceramic powders or greenware with ammonia", *J.European Cer.Soc.*, **5** (1989) 385-390.
- (33) R.Sauvageot, P.Wherer, X.Duval, "Nature et caractéristiques des réactions de l'ammoniac avec le carbone porté à très hautes températures", *Journal de chimie physique*, **81**, pp.65-72, 1984.
- (34) T.K.Sherwood, E.R.Gilliland, S.W.Ing, "Hydrogen Cyanide", *Ind.Eng.Chem.*, **52** (1960) 601-604.
- (35) G.A.Slack, T.F.Mc.Nelly, "Growth of high purity AlN crystals", *J.Crystal Growth*, **34** (1976) 263-79.
- (36) P.Lefort, M.Billy, "Mechanism of AlN formation through the carbothermal reduction of Al_2O_3 in a flowing N_2 atmosphere", *J.Am.Ceram.Soc.*, in press.
- (37) N.Kuramoto, H.Taniguchi, "Transparent AlN ceramics", *J.Mater.Sci.Lett.*, **3**, pp.471-474, 1984.
- (38) R.Marchand, Y.Laurent, J.Guyader, P.L'Haridon, P.Verdier, "Nitrides and oxynitrides : preparation, crystal chemistry and properties", *J.Eur.Ceram.Soc.*, **8**, pp.197-213, 1991.
- (39) M.Katsura, "Thermodynamics of nitride and hydride formation by the reaction of metals with flowing NH_3 ", *J.Alloys Comp.*, **182**, pp.91-102, 1992.
- (40) F.H.P.M.Habraken, A.E.T.Kuiper, "Oxidation of silicon (oxy)nitride and nitridation of silicon dioxide : manifestations of the same chemical reaction system?", *Thin Solid Films*, **193&194**, pp.665-674, 1990.
- (41) K.Kamiya, T.Nishijima, "Nitridation of the sol-gel-derived TiO_2 film by heating in NH_3 gas", *J.Am.Ceram.Soc.*, **73(9)** (1990) 2750-2752.
- (42) V.Belot, R.Corriu, D.Leclercq, P.H.Mutin, A.Vioux, "Preparation of oxynitride silicon glasses. Nitridation of functional silica xerogels", *J.Non Cryst.Solids*, **147&148**, pp.309-312, 1992.
- (43) I.Kimura, K.Ichiya, M.Ishii, N.Hotta, T.Kitamura, "Synthesis of fine AlN powder by a floating nitridation technique using an N_2/NH_3 gas mixture", *J.Mater.Sci.Let.*, **8** (1989) 303-304.
- (44) R.Collongues, J.-C.Gilles, A.-M.Lejus, "Action de l'ammoniac sur différents oxydes super-réfractaires", *Bull.Soc.Chim.Fr.*, **11-12**, pp.2113-2117, 1962.

- (45) D.Goeuriot, J.Sappei, F.Thevenot, J.Guyader, P.Lharidon, Y.Laurent, "Nitruration de boehmite par l'ammoniac - Frittage et propriétés des composites alumine-AlON", poster présenté aux journées sur les nitrures (JENI) 8, 1990.
- (46) J.Rocherulle, J.Guyader, P.Verdier, Y.Laurent, "Synthèse et réactivité du nitrure d'Al obtenu par action d'ammoniac sur l'alumine", *Rev.Int.Hautes Temp.Réfract.Fr.*, 22 (1985) 83-85.
- (47) J.Jarrige, J.Mexmain, J.P.Michelet, J.Guyader, Y.Laurent, H.Le Bodo, "Frittage et propriétés du nitrure d'aluminium préparé par réaction $\text{NH}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ ", *Rev.Chim.Minér.*, 24, pp., 1987.
- (48) Sakai et al., *Yogyo Kyokai-shi*, 82, pp.181, 1974.
- (49) H.K.Kohl et al., in *Arch.Eisenhüttenwes.*, 38, pp.493, 1967.
- (50) M.Ish-Shalom, "Formation of Al oxynitride by carbothermal reduction of Al oxide in nitrogen", *J.Mater.Sci.Lett.*, 1, pp.147-149, 1982.
- (51) M.Ekelund, B.Forslund, "Carbothermal preparation of silicon nitride : influence of starting material and synthesis parameters", *J.Am.Ceram.Soc.*, 75, pp.532-539, 1992.
- (52) K.Kohno, "Nitridation of the sol-gel derived TiO_2 coating films and the infrared ray reflection", *J.Mater.Sci.*, 27, pp.658-660, 1992.
- (53) J.W.McCauley, N.D.Corbin, "High temperature reactions and microstructures in the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-AlN}$ system", in *Progress in Nitrogen Ceram.*, Martinus Nijhoff Publishers, The Netherlands, pp.111-118, 1983.
- (54) A.M.Lejus, "Préparation par réaction à l'état solide et principales propriétés des oxynitrides d'Al", *Bull.Soc.Chim.Fr.*, pp.2123, 1962.
- (55) T.Merle, M.I.Baron, D.Goeuriot, P.Quintard, V.Lorenzelli, "Characterization of nitrated high surface gamma-alumina powders", *J.Molec.Struct.*, 267, pp.341-346, 1992.
- (56) F.W.Dorn, W.Krause, F.Schröder, "Particle size control during production of ceramic nitride powders", *Adv.Mater.*, 4, pp.221-224, 1992.
- (57) J.L.Keddie, J.Li, J.W.Mayer, E.P.Giannelis, "Effect of nitridation rate on the composition and conductivity of titanium nitride films prepared from sol-gel titania", *J.Am.Ceram.Soc.*, 74, pp.2937-2940, 1991.
- (58) A.V.Virkar, "Thermodynamic and kinetic effects of oxygen removal on the thermal conductivity of AlN", *J.Am.Ceram.Soc.*, 72, pp.2031-2042, 1989.
- (59) L.M.Sheppard, "AlN : a versatile but challenging material", *Ceram.Bull.*, 69, pp.1801-1812, 1990.
- (60) M.Billy, J.Mexmain, "Processing and properties of AlN, a new candidate for high

- temperature applications", *Sprechsaal*, **118**, pp.245-249, 1985.
- (61) J.C.Schuster, "Phase diagrams relevant for sintering AlN based ceramics", *Revue Chimie Minér.*, **24**, pp.676-685, 1987.
- (62) S.Yefsah, M.Billy, J.Jarrige, J.Mexmain, "Réalisation de pièces céramiques en AlN par frittage classique", *Rev.Int.Hautes Tempér.Réfract.*, Fr., **18**, pp.167-172, 1981.
- (63) N.S.Raghavan, "Pressureless sintering of AlN : effect of concentration of additives and sintering conditions on properties", *Mater.Sci.Engin.*, **A148**, pp.307-317, 1991.
- (64) T.Reetz, I.Haase, "Oxides as sintering additives for AlN",
- (65) S.Surnev, D.Lepkova, A.Yoleva, "Influence of sintering additives on the phase composition and the thermal conductivity of AlN ceramics", *Mater.Sci.Engin.*, **B10**, pp.35-40, 1991.
- (66) M.F.Denanot, J.Rabier, "Characterization of the microstructure of sintered AlN by TEM", *Mater.Sci.Engin.*, **A109**, pp.157-160, 1989.
- (67) A.Hafidi, J.M.Missiaen, J.P.Lecompte, "Relation entre microstructure et propriétés thermiques de céramiques à base de nitrure d'Al", 3rd Int.Conf.Electroceramics, Maubeuge, 1992.
- (68) G.Tournier, M.Lacroix-Repellin, G.M.Pajonk, S.J.Teichner, "Microporous amorphous alumina of a zeolitic type for catalytic reactions with methanol", in *Preparation of Catalysts IV*, Ed.B.Delmon, P.Gränge, P.A.Jacobs, G.Poncelet, Elsevier Science, Amsterdam, pp.333-342, 1987.
- (69) P.Fink, B.Müller, G.Rudakoff, "Ammoniation and nitridation of highly disperse silica", *J.Non Cryst.Solids*, **145**, pp.99-104, 1992.
- (70) J.B.Wiley, R.B.Kaner, "Rapid solid-state precursor synthesis of materials", *Science*, **255**, pp.1093-1097, 1992.
- (71) Z.A.Munir, "Reaction synthesis processes : Mechanisms and characteristics", *Metall.Trans.*, **23A**, pp.7-13, 1992.
- (72) N.P.Novikov, I.P.Borovinskaya, A.G.Merzhanov, in *Combustion Processes in Chemical Technology and Metallurgy*, Ed.A.G.Merzhanov, Akademy Nauk SSSR, Chernogolovka, pp.174-188, 1975.
- (73) A.G.Merzhanov, "SHS technology", *Adv.Mater.*, **4**, pp.294-295, 1992.
- (74) A.G.Merzhanov, "Materials from controlled exothermic reactions", *Adv.Mater.*, **2**, pp.570-571, 1990.
- (75) J.B.Holt, "The use of exothermic reactions in the synthesis and densification of ceramic materials", *MRS Bull.*, pp.60-64, 1987.
- (76) L.V.Interrante, L.E.Carpenter II, C.Whitmarsh, W.Lee, "Studies of organometallic

- precursors to AlN", *Mater.Res.Soc.Symp.Proc.*, **73**, pp.359-366, 1986.
- (77) C.N.R.Rao, J.Gopalakrishnan, in *New Directions in Solid State Chemistry*, Cambridge University Press., Cambridge 1986.
- (78) J.B.Holt, D.D.Kingman, G.M.Bianchini, in *Proc.Int.Symp.Ceram.Compon. for Engine*, Elsevier, London, pp.721, 1986.
- (79) R.R.Chianelli, M.B.Dines, *Inorg.Chem.*, **17**, pp.2758, 1978.
- (80) L.Lonnoy, thèse de doctorat, février 1993.
- (81) P.R.Bonneau, R.F.Jarvis Jr, R.B.Kaner, "Rapid solid-state synthesis of materials from molybdenum disulphide to refractories", *Nature*, **349**, pp.510-512, 1991.
- (82) P.R.Bonneau, R.K.Shibao, R.B.Kaner, "Low-temperature precursor synthesis of nickel disulfide", *Inorg.Chem.*, **29**, pp.2511-2514, 1990.
- (83) R.E.Treece, G.S.Macala, R.B.Kaner, "Rapid synthesis of GaP and GaAs from solid-state precursors", *Chem.Mater.*, **4**, pp.9-11, 1992.
- (84) P.R.Bonneau, R.F.Jarvis Jr, R.B.Kaner, "Solid-state metathesis as a quick route to transition-metal mixed dichalcogenides", *Inorg.Chem.*, **31**, pp.2127-2132, 1992.
- (85) J.B.Wiley, P.R.Bonneau, R.E.Treece, R.F.Jarvis, E.G.Gillan, L.Rao, R.B.Kaner, "Solid-state metathesis routes to layered transition-metal dichalcogenides and refractory materials", in *Supramolecular Architecture - Synthesis control in thin films and solids*, Ed.T.Bein, Am.Chem.Soc., Washington, DC, pp.369-383, 1992.
- (86) S.Hilpert, A.Wille, *Z.Phys.Chem.*, **18B**, pp.291, 1932.
- (87) Y.Laurent, J.Guyader, P.L'Haridon, R.Marchand, P.Verdier, "Obtention de phases nitrures de métaux de transition à partir des oxydes par réaction solide-gaz ou solide-solide", communication présentée aux journées sur les nitrures (JENI) 8, 1990.
- (88) G.Bienvenu, C.Polak, "Synthèse de poudres céramiques et métalliques sub-microniques en bain de sels fondus, un exemple : le nitrure de titane", communication présentée aux journées sur les nitrures (JENI) 8, 1990.

CONCLUSIONS GENERALES

Le nitrure d'aluminium est un matériau en plein devenir industriel. La "veille technologique active" actuelle montre combien il est difficile de maîtriser tous les paramètres liés à l'utilisation massive de substrats AlN en électronique de puissance. Quand le marché se développera enfin, seuls les candidats les mieux placés pourront y prendre part. Il ne fait aucun doute que les industriels japonais devancent aujourd'hui la plupart de leurs concurrents, notamment grâce à la mise en place de systèmes intégrés dans lesquels sont réunis tous les intervenants du processus : fabricant de poudre, fritteur et applicateur.

Dans ce contexte, la Communauté Européenne a décidé dès 1990 de renforcer les compétences communautaires en matière de préparation et de mise en oeuvre de poudres d'AlN. Cette action a visé tantôt à rassembler différents partenaires en vue de l'élaboration de céramiques AlN (projet BRITE-EURAM BREU-0055-C), tantôt à améliorer les connaissances fondamentales liées à l'élaboration de poudres fines (bourse sectorielle 900326).

Ce deuxième volet de l'action communautaire s'inscrit dans un contexte tout à fait général au niveau de l'élaboration de matériaux céramiques de haute performance. L'avènement des néocéramiques ne sera effectif que lorsqu'on aura acquis une meilleure maîtrise des processus d'élaboration des poudres de départ. La performance de la céramique repose en effet sur la **qualité** de la poudre. Et les paramètres définissant cette qualité sont nombreux et complexes : taille, distribution en taille, forme, pureté, niveau d'agglomération et état de surface. L'idéal est de pouvoir disposer de poudres *submicro-niques homodisperses de haute pureté*. C'est un objectif commun à la majeure partie des matériaux céramiques actuels.

Le présent travail s'est attaché à satisfaire au plus près ces exigences en matière de qualité de la poudre précurseur. Deux voies de recherche ont été explorées. La première a consisté en une optimisation de la carbonituration de l'alumine au travers de : 1) l'étude de la réactivité comparée d'un lot de précurseurs oxydes ou hydroxydes choisis pour leurs propriétés dissemblables, 2) l'étude de l'efficacité de NH₃ comme agent nitrurant. Pour synthétiser des poudres d'AlN de qualité par carbonituration de l'alumine, il faut disposer de poudres d'Al₂O₃ de qualité équivalente, voire de qualité encore meilleure (compte-tenu de la détérioration intervenant lors de la réaction). Des précurseurs oxydes répondant à ce critère ont été préparés par les méthodes sol-gel et sol-émulsion-gel. Quant au second

axe de recherche, il s'est tourné résolument du côté de l'innovation puisqu'il a permis la mise au point d'une nouvelle méthode de synthèse d'AlN, à savoir la métathèse en phase solide.

La voie **sol-gel** pratiquée à partir de combinaisons différentes d'alcoxydes d'Al, de solvants organiques, d'agents complexants et de sels d'yttrium a permis la formation de poudres constituées de particules extrêmement fines (quelques dizaines d'angströms). La taille, mais aussi la structure et la texture des poudres obtenues sont conditionnées par le déroulement des principales étapes du procédé sol-gel : la mise en solution de l'alcoxyde (nature du ou des solvants et dilution de l'alcoxyde), le vieillissement et le séchage. La forte agglomération des particules semble être un phénomène rédhibitoire quel que soit le système chimique utilisé.

La **méthode sol-émulsion-gel** s'est révélé tout à fait efficace pour l'obtention de poudres *submicroniques homodisperses non agglomérées*. La taille des poudres formées et leur niveau d'agglomération peuvent être ajustés presque à volonté en changeant les paramètres physiques de la microémulsion (taille des micelles), lesquels dépendent principalement de la concentration en surfactant et de la puissance de l'irradiation ultrasonore. La pureté des poudres formées dépend très fortement de l'étape de lavage pratiquée au terme de la préparation.

La diversité de structure, de texture et de composition chimique résultant des synthèses par voie sol-gel et par microémulsion a été exploitée pour étudier l'influence de la nature du précurseur oxyde dans la réaction de carbonituration (conditions standards).

L'identification des paramètres critiques conditionnant la réactivité du précurseur a été rendue problématique du fait de l'interdépendance de ces paramètres au sein de poudres issues de familles de synthèse différentes. Il faut également compter sur le fait que les précurseurs oxydes sont susceptibles d'évoluer de façon différente entre eux lors du traitement thermique à haute température, ce qui rend les résultats de caractérisations exécutées à 400°C inadéquats pour la mise en évidence de corrélations.

La dispersion d'yttrium en surface ou dans la masse du réseau Al-O apparaît comme étant tout à fait profitable à la réactivité du précurseur, pour autant que la teneur en yttrium soit proche de 1% en poids. Cette amélioration de la réactivité est liée au maintien d'une texture développée à une température proche de la température de réaction. Il semble par ailleurs qu'un phénomène de stabilisation structurale (inhibition de la cristallisation alpha) intervienne pour certains solides dans les conditions de nitruration.

Les poudres synthétisées par voie sol-gel sont nettement plus réactives que la plupart

des alumines commerciales. Dans les conditions standards de carbonituration ($T=1210^{\circ}\text{C}$), il est possible d'atteindre des degrés de nitruration très élevés, de l'ordre de 80%. De tels degrés de nitruration n'ont jamais été rapportés par la littérature à une température aussi basse. L'origine d'une telle réactivité est double : 1) l'utilisation d'un mélange NH_3/N_2 comme agent nitrurant associé au réducteur carbone, 2) la forte réactivité intrinsèque des solides précurseurs.

Les gels d'alumine se démarquent également des poudres commerciales par une consommation quasi totale du carbone engagé dans la réaction. Or le carbone est ajouté en excès et la conversion de l'oxyde en nitrure n'est pas totale. Il est donc probable que le mécanisme de la réaction fasse intervenir une phase gazeuse issue du carbone. La vaporisation du carbone serait dépendante de la nature du précurseur oxyde via l'étendue de sa surface. Il est vraisemblable que la phase gazeuse en question soit HCN, du fait de la réaction possible entre le carbone d'une part et l'ammoniac ou les produits de la dissociation de l'ammoniac d'autre part.

L'optimisation future des conditions de nitruration pourrait s'inspirer du principe largement développé dans cette étude, à savoir l'utilisation d'une température de nitruration telle que l'alumine traitée n'est pas encore transformée en alumine alpha. Les alumines yttriées constituent des précurseurs de choix pour ce type d'exigence du fait de la double fonction jouée par l'yttrium (stabilisateur de l'alumine + aide à la densification d'AlN). De tels solides sont thermostables jusqu'à 1300°C - 1350°C , ce qui laisse une marge de manoeuvre encore importante au niveau de l'accroissement de la température. De plus, dans une telle gamme de température, ces solides présentent des valeurs de surface spécifique (de l'ordre de $20\text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) qui sont compatibles avec une utilisation potentielle des poudres d'AlN formées.

L'amélioration de la conversion de l'oxyde en nitrure pourrait aussi être atteinte en agissant sur les paramètres suivants : 1) l'augmentation du temps de réaction (cf. certaines étapes de la réaction sont cinétiquement limitantes), 2) l'augmentation de la teneur en carbone. L'ajout d'un excès supplémentaire de carbone est plutôt une solution de facilité car cette voie mènerait inévitablement à une détérioration notable du rendement massique de la réaction. Il est en fait nécessaire de trouver un équilibre entre d'une part la teneur en carbone et d'autre part le débit de gaz nitrurant, une augmentation de débit menant irrémédiablement à une consommation "passive" accrue de carbone.

La synthèse de nitrure d'aluminium est un processus complexe et coûteux qu'il est tentant de vouloir simplifier et de rendre plus économique. La mise au point d'une nouvelle voie de synthèse d'AlN par métathèse en phase solide a montré qu'il était possible d'at-

teindre au moins partiellement ces objectifs. La réaction de métathèse (échange) entre un halogénure d'Al (AlCl_3 ou AlI_3) d'une part et un azide de sodium (NaN_3) ou un nitrure de lithium (Li_3N) d'autre part permet la synthèse d'une phase AlN bien cristallisée en quelques secondes seulement. Les poudres formées sont contaminées par le produit secondaire de réaction (halogénure alcalin) et par de l'oxygène. Le sel d'halogénure alcalin peut facilement être éliminé par lavage à l'acétone et au méthanol.

Une nette amélioration de la qualité de la poudre d'AlN a été constatée suite à l'utilisation de réactifs plus purs et à l'accroissement du facteur d'échelle. Il est probable que les traces d' H_2O présentes dans la boîte à gants lors de la préparation contaminent en partie le produit fini. L'intensité de cette contamination serait fonction de la quantité d' H_2O présent dans la boîte à gant au début de la réaction (quantité fixe) et de la quantité de réactif engagée (quantité variable suivant le facteur d'échelle). C'est la raison pour laquelle la mise en oeuvre d'une plus grande quantité de matière lors de la préparation donne lieu à des poudres moins riches en oxygène.

Les poudres synthétisées par métathèse présentent des caractéristiques très proches de la plupart des poudres d'AlN commerciales. Seule la teneur résiduelle en oxygène ($\text{O}/\text{Al} = 0,14$) demeure trop élevée par rapport aux poudres commerciales ($\text{O}/\text{Al} = 0,03$). L'orientation future à donner à la poursuite de ce travail devrait chercher à réduire davantage cette teneur résiduelle. L'accroissement du facteur d'échelle de la réaction constitue sans nul doute un solide espoir de voir cette teneur ramenée à des valeurs plus raisonnables. La maîtrise de la morphologie et de la taille des particules formées devrait représenter un deuxième objectif de recherche.

ANNEXES

I. Techniques expérimentales

I.1. Analyse chimique

Un certain nombre d'éléments (Al, N, O, H, C, Cl, I, Na, Li, Y, Ca) ont fait l'objet d'une analyse chimique quantitative. Ces éléments ont été étudiés au sein de composés dont la formule brute est du type $Al_2O_3 \cdot x H_2O$ ou $AlNO_x$. Ces analyses ont été effectuées au Service Central d'Analyse du C.N.R.S. à Vernaison.

Le dosage de l'**oxygène** et de l'**azote** est effectué comme suit :

- transformation quantitative de l'oxygène en monoxyde de carbone et de l'azote en azote moléculaire en soumettant l'échantillon à un traitement à haute température ($> 3000^\circ C$) dans un creuset en graphite;
- quantification de la concentration en monoxyde de carbone par infrarouge et de l'azote moléculaire par mesure de conductibilité thermique.

La précision de la mesure est de l'ordre de deux pourcents.

Le dosage des **métaux** (Al, Na, Li, Y, Ca) s'est effectué comme suit :

- mise en solution de l'échantillon à doser (50 mg) dans un mélange $HClO_4/HNO_3$;
- dosage par *spectrométrie d'émission plasma ICP*. La source de rayonnement utilisée est un plasma argon induit par haute fréquence (dans la gamme de 27 à 60 MHz). Le rôle de cette source est de transformer l'échantillon à analyser en vapeurs atomiques, et éventuellement ioniques, et d'exciter les éléments qui le constituent. Les radiations émises lors du passage des électrons excités d'un niveau d'énergie supérieur à un niveau inférieur sont spécifiques de l'élément excité. Des analyses qualitatives et quantitatives sont alors possibles. Les différents éléments excitables présents dans l'échantillon émettent tous ensemble. Ceci permet une analyse multiélémentaire, séquentielle ou simultanée, selon le spectromètre utilisé, et instantanée.

La précision de la mesure est de l'ordre de un à quelques pourcents.

Les teneurs en Al des alumines synthétisées par voie sol-gel ont été corrigées pour tenir compte de la présence d'une quantité importante de résidus organiques dans ces solides.

La teneur en Al du solide AB1 a été corrigée de la façon suivante :

$$M_{C_4H_{10}O} = 74,12 \text{ g.mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \text{Masse représentée par le carbone} &= \\ 4 \times 12,011 \text{ g.mol}^{-1} &= 48,04 \text{ g.mol}^{-1} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Nombre de moles d'alcool piégées dans la porosité du solide AB1} &= \\ 2,8 \text{ g} / 48,04 \text{ g.mol}^{-1} &= 5,83 \cdot 10^{-2} \text{ mole} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Masse d'hydrogène associée aux molécules d'alcool piégées} &= \\ 5,83 \cdot 10^{-2} \text{ mole} \times 10 \times 1,0079 \text{ g.mol}^{-1} &= 0,59 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Masse d'oxygène associée aux molécules d'alcool piégées} &= \\ 5,83 \cdot 10^{-2} \text{ mole} \times 15,9994 \text{ g.mol}^{-1} &= 0,93 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Masse totale d'alcool piégée dans la porosité du solide AB1} &= \\ m_C + m_H + m_O &= 2,80 + 0,59 + 0,93 = 4,32 \text{ g} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{Masse corrigée d'Al pour le solide AB1} &= \\ 39,8 \text{ g} + 4,32 \text{ g} &= 44,12 \text{ g} \end{aligned}$$

Le dosage du **carbone** dans des échantillons réfractaires s'est effectué comme suit :

- transformation quantitative du carbone en dioxyde de carbone à haute température dans un creuset de céramique. Les gaz produits traversent des pièges à poussières et à vapeurs d'eau;
- quantification de la teneur en carbone par passage du CO dans une cellule infrarouge.

La précision de la mesure est de l'ordre de deux pourcents.

Le dosage de l'**hydrogène** est effectué comme suit :

- transformation quantitative de l'hydrogène en eau par combustion totale de l'échantillon prélevé à haute température;
- passage de la vapeur d'eau dans une cellule infrarouge.

La précision de la mesure est de l'ordre de 0,3 pourcents.

Le dosage du **chlore** et de l'**iode** est effectué comme suit :

- minéralisation de l'échantillon par passage dans une flamme oxyhydrique à haute température (2000°C);
- transformation du chlore en chlorure par barbotage des gaz de combustion dans le milieu réducteur suivant : 10 ml d'acide phtalique (2mM) + 10 gouttes d'H₂O₂ concentré (110 volumes);
- injection des condensats dans une colonne de chromatographie anionique à détection conductimétrique.

La précision de la mesure est de l'ordre de dix pourcents.

I.2. Spectroscopie de photoélectrons induits par les rayons X

Cette technique spectroscopique permet d'analyser la surface d'échantillons solides. L'analyse a été effectuée sur un appareil AEI ES 200B Kratos. Les poudres ont été pressées sur une plaque en indium. L'introduction des échantillons s'effectue via un boîte à gants balayée à l'azote. L'irradiation X de l'échantillon est effectuée dans des conditions d'ultra haut vide (10^{-8} - 10^{-9} torr) avec une source de type Al K α ($h\nu = 1486,6$ eV). La puissance de la source est maintenue à 300 W (25 mA, 12 kV). La référence C_{1s}, dont l'énergie de liaison a été fixée à 285,0 eV, a permis la détermination des énergies de liaison des niveaux suivants : O_{1s}, N_{1s}, Al_{2p}, I_{3d5/2}, I_{4d}, Li_{1s}, Cl_{2p}, Na_{1s} et Y.

I.3. Diffraction des rayons X

I.3.1. Diffractométrie de poudre

Les spectres de diffraction X ont été obtenus à l'aide d'un appareil Siemens D5000, équipé d'une anti-cathode de cuivre et d'un monochromateur secondaire dont la tension

est ajustée à 50 kV (35 mA de courant). Les analyses à température ambiante sont effectuées sur une plaque de verre dont la partie polie sert à supporter l'échantillon. Les analyses à haute température sous atmosphère contrôlée (azote N60, la plupart du temps) sont effectuées en déposant l'échantillon (dispersé dans du méthanol) sur plaque de platine. La température est accrue à une vitesse de $0,05^{\circ}\text{C}\cdot\text{s}^{-1}$ jusqu'à T_{max} . Des relevés de spectres peuvent être opérés à des températures intermédiaires. Le traitement thermique s'effectue sous un courant d'azote de $4\text{l}\cdot\text{h}^{-1}$.

L'équation de Scherrer a été utilisée pour calculer la taille des cristallites.

I.3.2. Clichés Debye-Scherrer

Les clichés de diffraction X à haute température sont obtenus à l'aide d'une chambre Guinier-Lenné (Enraf Nonius). La rampe de montée en température est de , pour une étude en température allant de 20°C à 1000°C (durée totale: 12 heures). Les échantillons sont dispersés dans un petit peu d'éthanol absolu avant d'être placés sur le porte-échantillon. L'analyse s'effectue sous air ambiant.

I.4. Microscope électronique à balayage

L'observation de la morphologie des poudres a été effectuée à l'aide d'un microscope électronique de marque JEOL T3304.

I.5. Microscopie optique

La sélection des meilleures préparations devant être analysées par SEM ainsi que l'observation de la morphologie des (micro)émulsions ont été effectués à l'aide d'un microscope optique de marque Olympus, type BHS.

I.6. Porosimétrie N_2

La mesure des isothermes d'adsorption et de désorption d'azote a été effectuée à l'aide d'un appareil Carlo Erba, type Sorptomatic 1800. L'exploitation des données résultant de ces isothermes s'est faite selon la classification BDDT (1).

Les mesures de surface spécifique ont été effectuées par adsorption d'azote sur un appareil à un point ('single-point') de marque Ankersmit, type Quantasorb Jr.

I.7. Porosimétrie Hg

L'étude de la macroporosité s'est faite à l'aide d'un appareil Carlo Erba, type Porosimeter 2000.

I.8. Sédimentation/Centrifugation

La taille et la distribution en taille des particules est obtenue par mesure du changement de concentration en particules dans une solution soumise à une centrifugation. L'appareil utilisé est de marque HORIBA, type CAPA-700. La mesure s'effectue sur base de la transmission de lumière au travers de la solution centrifugée. Des vitesses de rotation aussi élevées que 5000 rpm permettent l'analyse de particules ultrafines.

I.9. Spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges ont été obtenus grâce à un appareil de marque Nicolet, de type FTIR 510. Les poudres à analyser sont mélangées à des teneurs variables (99:1 ou 99,9:0,1 en poids, suivant l'intensité des raies à analyser) de KBr (qualité spectroscopique). Le mélange obtenu est broyé finement avant d'être pressé sous 3T.cm^{-2} pendant 30 secondes.

I.10. Spectroscopie Raman

Les spectres Raman ont été enregistrés à l'aide d'une microsonde Mole à détection multicanale (Jobin-Yvon) ou d'une microsonde multicanale (XY, Dilor), équipées toutes deux d'un microscope optique permettant une analyse de particule à particule. En spectrométrie multicanale, les temps d'acquisition de 5 à 20 secondes combinés avec 10 à 20 accumulations, permettent une étude résolue dans le temps. La raie à 488 nm d'un laser Lexel d'Ar⁺ a été utilisée pour l'excitation avec une puissance au niveau de l'échantillon inférieure à 5 mW. La résolution spectrale est de l'ordre de 2 cm^{-1} .

I.12. Thermogravimétrie et Analyse thermique différentielle

La thermogravimétrie et l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD) furent effectuées à l'aide d'un appareil MAC Science type 2100. La vitesse de chauffe est de

10°C.min⁻¹ sous un flux d'argon ou d'air sec de 100 ml.min⁻¹. La température de transition alpha est obtenue au départ du pic exothermique apparaissant dans la zone comprise entre 1100°C et 1350°C.

II. Modèle de la charge partielle

La réactivité chimique des précurseurs utilisés dans les procédés de synthèse par voie sol-gel a été étudiée via le 'Modèle de la Charge Partielle' (2,3). Ce modèle est basé sur le principe de l'égalisation de l'électronégativité de Sanderson (4). Le modèle de la charge partielle permet de déterminer la distribution de la charge (δ_i) sur chaque atome (X_i) au sein d'une molécule donnée. Quand des atomes se combinent pour former une molécule, un transfert électronique a lieu entre atomes. Ce transfert dépend principalement de la différence d'électronégativité entre atomes.

Suivant ce modèle, l'électronégativité χ_i d'un atome varie linéairement avec sa charge partielle δ_i et le transfert d'électrons entre atomes de la molécule s'interrompt quand toutes les électronégativités ont la même valeur appelée électronégativité moyenne χ .

Pour une molécule ($p_1X_1.p_2X_2...P_iX_i$), χ peut être calculé de la façon suivante :

$$\chi = [\sum_i p_i (\chi_i^0)^{-2}] / [\sum_i p_i / (\chi_i^0)^{-2}]$$

avec χ_i^0 , l'électronégativité de l'atome neutre X_i et k , une constante qui dépend de l'échelle d'électronégativité ($k = 1,36$ dans les unités de Pauling).

La charge partielle (δ_i) de chaque atome est donc donnée par la formule suivante :

$$\delta_i = (\chi - \chi_i^0) / k (\chi_i^0)^{-2}$$

Un tel modèle permet de prédire de façon satisfaisante les changements d'enthalpie intervenant lors d'une réaction chimique, mais il est insuffisant pour tenir compte des variations d'entropie, des effets stériques ou des phénomènes de stabilisation par résonance.

Le modèle de la charge partielle a été appliqué à la mesure de la charge partielle du noyau Al dans les molécules d'ASB, d'ATB et d'AIP.

1) ASB :

$$\chi = 2,27$$

$$\delta_{Al} = [2,27-1,5]/[1,36 \times (1,5)^{-2}] = 0,46$$

2) ATB :

$$\delta_{Al} = [2,27-1,5]/[1,36 \times (1,5)^{-2}] = 0,46$$

3) AIP :

$$\chi = 2,28$$

$$\delta_{Al} = [2,28-1,5]/[1,36 \times (1,5)^{-2}] = 0,47$$

Ces données confirment bien qu'il est impossible de distinguer entre elles des molécules de formules chimiques brutes identiques et de conformations stériques différentes par ce modèle. A priori, il n'est donc pas possible de déterminer lequel des trois alcoxydes d'Al utilisé ici est le plus réactif vis-à-vis de la réaction d'hydrolyse.

III. La lyophilisation

III.1. Mélanges cryogéniques

Des bains liquides thermostatés peuvent être produits en utilisant un mélange solide-liquide à son point de fusion (5). De la glace sèche ou de l'air liquide peuvent servir à la production du solide. Il est préférable d'utiliser un dewar comme récipient pour maintenir une bonne constance de la température pendant plusieurs heures. De tels bains sont particulièrement utiles dans une gamme de température allant de -78°C (glace sèche) à -190°C (air liquide). Le tableau qui suit présente les points de fusion et d'ébullition de certains liquides organiques appropriés à ce type d'utilisation.

Composé	T _{fusion} (°C)	T _{ébul.} (°C)	Composé	T _{fusion} (°C)	T _{ébul.} (°C)
isopentane	-159,9	27,9	acétate d'éthyl	-84,0	77,0
méthyl cyclopentane	-142,4	71,8	(glace + acétone)	-78,0	-
chlorure d'allyl			p-cymène	-67,9	177,1
n-pentane	-134,5	45,0	chloroforme	-63,5	61,7
alcool allylique	-129,7	36,1	n-méthyl aniline	-57,0	196,0
éthanol	-129,0	97,0	chlorobenzène	-45,6	132,0
disulfure de C	-117,3	78,5	anisole	-37,5	155,0
isobutanol	-110,8	46,3	bromobenzène	-30,8	156,0
acétone	-108,0	108,1	tétrachlorure de C	-23,0	76,5
toluène	-95,4	56,2	benzonitrile	-13,0	205,0
	-95,0	110,6			

III.2. Données relatives à la température de fusion/solidification des mélanges sec-butanol/eau et tert-butanol/eau

sec-butanol/eau		tert-butanol/eau	
X _{SB}	T _{solidification} (°C)	X _{TB}	T _{solidification} (°C)
0,14	-17	100	+25
0,16	-17	97	+13
0,21	-17	94	+5
0,24	-17	91	+2
0,63	-1	89	+4
0,64	-6	85	+3
0,66	-11	79	+1
		71	0
		64	0
		58	+0,1
		53	+0,4
		43	+1,8
		32	+6,4
		24	+11
		18	+8
		6	-1,5
0,61	-7		
0,62	-8		
0,63	-9		
0,67	-14		

données issues de la référence 6

IV. Calcul du transfert de matière de NH_3 à l'intérieur des micelles d' Al^{3+}

Ce calcul permet de déterminer si le temps de bullage utilisé est suffisant pour hydrolyser de façon quantitative les cations Al^{3+} contenus dans les micelles

diamètre d'une micelle inverse = $d_m = 0,3 \mu\text{m}$

Volume d'une micelle inverse =

$$\frac{4}{3} \pi (d_m/2)^3 = 4,5 \cdot 10^{-3} \mu\text{m}^3 = 4,5 \cdot 10^{-18} \text{ l}$$

Nombre de moles d' Al^{3+} dans une micelle inverse =

$$1,4 \text{ mole.l}^{-1} \times 4,5 \cdot 10^{-18} \text{ l} = 6,3 \cdot 10^{-18} \text{ mole}$$

Nombre d'atomes Al^{3+} dans une micelle inverse =

$$6,3 \cdot 10^{-18} \text{ mole} \times 6,02 \cdot 10^{23} \text{ atomes.mole}^{-1} = 3,8 \cdot 10^6 \text{ atomes/micelle}$$

Nombre total de micelles =

$$(1,4 \text{ mole.l}^{-1} \times 2 \cdot 10^{-3} \text{ l}) / 6,3 \cdot 10^{-18} \text{ mole} = 4,4 \cdot 10^{14} \text{ micelles}$$

diamètre d'une bulle de gaz = $10 \mu\text{m}$

Volume d'une bulle de gaz = $V_g =$

$$\frac{4}{3} \pi (d_g/2)^3 = 166,7 \mu\text{m}^3 = 1,67 \cdot 10^{-13} \text{ l}$$

Température au sein de la (micro)émulsion =

313 K (valeur moyenne mesurée au laboratoire)

Nombre de mole de NH_3 dans une bulle de gaz =

$$PV_g/RT = (1 \text{ atm} \times 1,67 \cdot 10^{-13} \text{ l}) / (0,082 \text{ atm.l.K}^{-1} \times 313 \text{ K}) = 6,5 \cdot 10^{-15} \text{ mole}$$

Nombre de mole de NH_3 traversant la (micro)émulsion pendant 5 minutes de bullage

=

$$(2 \text{ l.h}^{-1} \times 1/12 \text{ h} \times 1 \text{ atm}) / (0,082 \text{ atm.l.K}^{-1} \times 313 \text{ K}) = 6,5 \cdot 10^{-3} \text{ mole}$$

Nombre de bulles de gaz traversant la (micro)émulsion =

$$6,5 \cdot 10^{-3} \text{ moles} / 6,5 \cdot 10^{-15} \text{ mole} = 1 \cdot 10^{12} \text{ bulles de gaz}$$

Nombre de micelles hydrolysées par bulle de gaz (en supposant que la réaction se fasse de façon quantitative entre les micelles et les bulles de gaz),

$$\begin{aligned} & \text{sachant que } \text{Al}^{3+} + 3 \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{Al(OH)}_3 \\ & = 6,5 \cdot 10^{-15} \text{ mole NH}_3 \cdot \text{bulle}^{-1} / (3 \times 6,3 \cdot 10^{-18} \text{ mole Al}^{3+} \cdot \text{micelle}^{-1}) \\ & = 344 \text{ micelles hydrolysées/bulle de gaz} \end{aligned}$$

Nombre de micelles hydrolysées =

$$\begin{aligned} & 1 \cdot 10^{12} \text{ bulles} \times 344 \text{ micelles hydrolysées/bulle de gaz} = \\ & 3,4 \cdot 10^{14} \text{ micelles hydrolysées} \end{aligned}$$

Or il y a $4,4 \cdot 10^{14}$ micelles dans la (micro)émulsion, il y a donc à peu près autant de moles de NH_3 engagées pendant le bullage de 5 minutes que de moles d' Al^{3+} à hydrolyser.

L'hydrolyse n'est donc pas quantitative avec seulement 5 minutes de traitement.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.S.Brunauer, L.S.Deming, W.S.Deming, E.Teller, J.Am.Chem.Soc., **62**, pp.1723, 1940.
- (2) J.Livage, M.Henry, in Ultrastructure processing of ceramics, glasses and composites, San Diego, 1987.
- (3) C.Sanchez, J.Livage, M.Henry, F.Babonneau, "Chemical modification of alkoxide precursors", J.Non Cryst.Solids, **100**, pp.65-76, 1988.
- (4) R.T.Sanderson, Science, **114**, pp.670, 1951.
- (5) Handbook of Chemistry and Physics, 64th Edition, Ed.R.C.Weast, 1983-1984.
- (6) The Physico-chemical constants in binary systems in concentrated solutions, vol.4, Ed.by J.Timmermans, Interscience Publishers, Inc., New York, 1960, pp.233-235.

