

Synthèse de nanobâtonnets de boehmite

Table des matières

1	Evolution en conditions hydrothermales et en milieu acide sulfurique de nanoparticules préexistantes de boehmite	106
1.1	<i>Influence de la nature de la boehmite initiale</i>	106
1.2	<i>Effet du pH_i de la réaction et des contre-ions</i>	112
1.3	<i>Conclusion</i>	117
2	Synthèse par précipitation de sel d'aluminium	119
2.1	<i>Synthèse par précipitation en présence d'un mélange de base</i>	119
2.2	<i>Influence des deux bases utilisées sur la morphologie</i>	122
2.3	<i>Influence du sel d'aluminium sur la morphologie</i>	124
2.4	<i>Effet du pH initial de la réaction</i>	125
2.5	<i>Effet du temps et de la température du traitement hydrothermal</i>	129
2.5.1	<i>Effet de la température de réaction</i>	129
2.5.2	<i>Suivi cinétique de réaction pour différentes températures</i>	131
2.6	<i>Effet de la concentration du milieu réactionnel</i>	136
2.7	<i>Discussion</i>	138
2.8	<i>Extrapolation de la synthèse</i>	139
2.8.1	<i>Synthèse de plaquettes</i>	140
2.8.2	<i>Synthèse de bâtonnets</i>	141
3	Conclusion	143

Suite à l'étude bibliographique du Chapitre 1, deux voies de synthèse simples se dégagent pour obtenir des rods et s'écarter de la morphologie plaquettaire généralement observée lors de la synthèse de nanoparticules de boehmite. La première met en jeu la dissolution de particules de boehmite déjà formées en milieu acide sulfurique⁴³. La seconde voie est la précipitation de précurseurs d'aluminium dans des conditions de pH et de température qui devront être optimisées⁹. Dans ce chapitre, une attention particulière sera portée à la rationalisation des paramètres de synthèse et à la consolidation des protocoles, afin qu'ils soient reproductibles et transposables à plus grande échelle. Cette étape est nécessaire pour aborder efficacement la partie contrôle de l'état d'agrégation, qui est déterminante pour générer les volumes et diamètres poreux escomptés avec des bâtonnets. Pour chacune des synthèses retenues, nous vérifierons le caractère pseudo-morphique et topotactique de la transformation de la boehmite en alumine gamma, en comparant les morphologies obtenues avant et après calcination.

1 Evolution en conditions hydrothermales et en milieu acide sulfurique de nanoparticules préexistantes de boehmite

La formation de bâtonnets de boehmite, à partir de particules de boehmite préexistantes, est souvent associée à la présence d'ions sulfates en solution. Leur adsorption à la surface de la boehmite permettrait d'orienter la croissance vers la formation d'objets 1D fortement anisotropes⁴³, au détriment des plaquettes 2D couramment observées. Dans cette partie, nous essaierons de rationaliser cette synthèse et d'élucider le rôle des ions sulfates.

1.1 Influence de la nature de la boehmite initiale

La première synthèse étudiée dans ce chapitre se base sur la publication de Xia, Y.*et al.*⁴³. Elle consiste en l'addition d'acide sulfurique ($[S]/[Al] = 0,03 \text{ mol.mol}^{-1}$) à une suspension aqueuse de nanoparticules de boehmite (180 g.L^{-1} - agitation 45 min). Après agitation durant 10 min, le pH initial est mesuré (pH_i) et un traitement hydrothermal à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h est effectué. Le refroidissement est réalisé par convection naturelle jusqu'à température ambiante et le pH final est mesuré (pH_f). Le précipité blanc obtenu est séparé du surnageant par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau par remise en suspension / centrifugation et séché à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ sous vide pendant une journée (Figure 58). Nous avons reproduit cette synthèse en utilisant 3 sources de boehmite différentes (différentes aussi de celle de la publication de Xia, Y. *et al.*⁴³ (Shandong Aluminium Corp.)).

- ❖ La Pural® SB (Sasol GMB)⁸⁹: il s'agit d'une boehmite très pure obtenue par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium (les éléments sodium ou chlore ne sont présents qu'à l'état de traces par exemple). Cette boehmite possède une taille de cristallites (obtenue par application de la formule de Scherrer à partir des diagramme RX) de 3,4 nm selon la direction (020) et 4,5 nm selon la direction (120).
- ❖ La Pural® TH100 (Sasol GMB) : cette boehmite est obtenue comme la Pural® SB par hydrolyse d'un alcoolate d'aluminium mais s'en différencie par la taille des cristallites, 10,8 nm selon la raie (020) et 11,8 nm selon la raie (120). Cette boehmite, tout comme la Pural® SB ne contient des impuretés qu'à l'état de traces.
- ❖ La « boehmite précipitée » qui est une boehmite industrielle obtenue par précipitation de sels d'aluminium en solution aqueuse (Axens) : elle a une taille de cristallites comparable à celle

de la Pural® SB (2,8 nm selon la raie (020), 4,3 nm selon la raie (120)) mais présente des impuretés (notamment une teneur en S de l'ordre de 1000 ppm).

Ces trois échantillons de boehmite ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure 59) et microscopie électronique en transmission (Figure 60), avant et après traitement hydrothermal suivi du séchage.

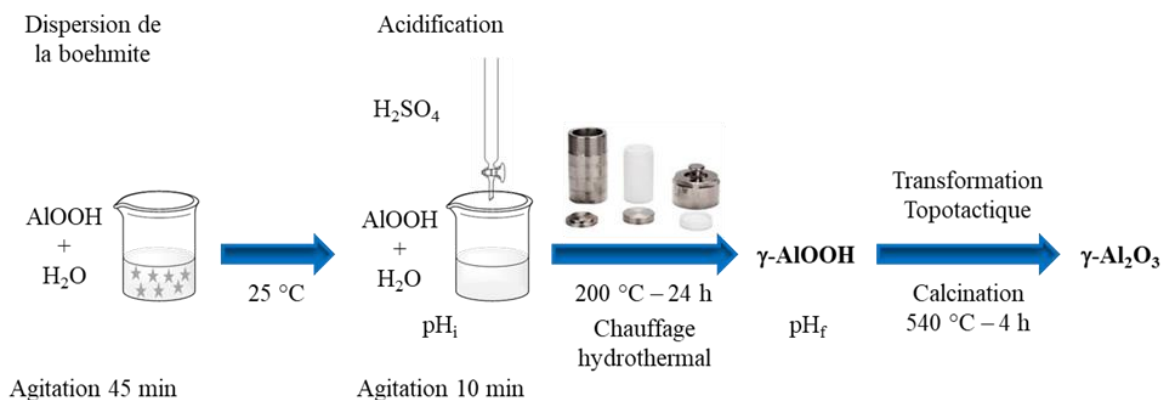


Figure 58: schéma simplifié du protocole expérimental.

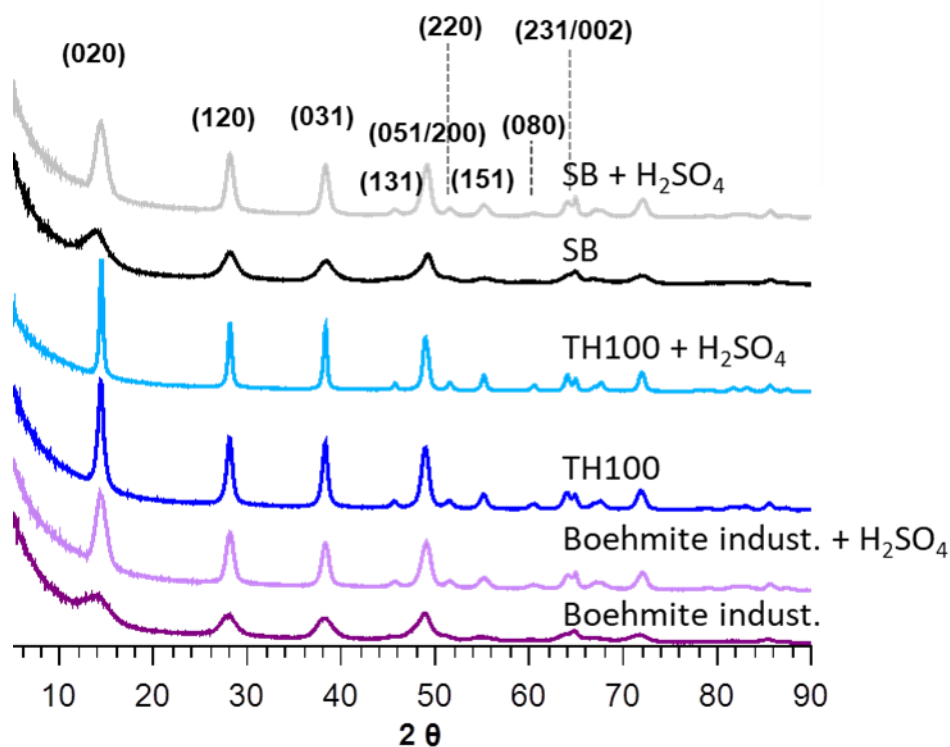


Figure 59 : Diffractionogrammes des particules de boehmite utilisées comme réactif et des produits obtenus après autoclavage en milieu acide sulfurique. SB est utilisé pour nommer la Pural® SB et TH100 pour nommer la Pural® TH100.

L'analyse par diffraction des rayons X (Figure 59) montre que le produit obtenu après autoclavage en milieu acide est de la boehmite. On observe après autoclavage un affinement des pics de diffraction pour toutes les boehmites étudiées. La taille des cristallites augmente donc durant le traitement thermique. La taille des cristallites a été systématiquement déterminée en appliquant la formule de Scherrer aux diagrammes de diffraction. Compte tenu de la morphologie anisotrope observée en microscopie (Figure 60) des raies fines correspondant à la longueur des particules (nombre important de plans empilés selon la direction de croissance) et des raies plus larges correspondant à leur largeur devraient être obtenues en diffraction des rayons X (Figure 59). Ces deux types de raies ne sont pas observées, ainsi soit la direction de croissance des cristallites ne correspond pas à une famille de plan visible en diffraction des rayons X, soit les particules sont polycristallines. Nous avons donc choisi dans ce chapitre de ne pas discuter des tailles données par la formule de Scherrer.

Les résultats des synthèses avec les trois types de boehmite, en termes de pH_i , de pH_f et de morphologie observée en microscopie (Figure 60) sont présentés dans le Tableau 14.

Tableau 14: Evolution du pH avant et après traitement thermique 24 h à 200 °C. La morphologie observée en microscopie après traitement thermique est également renseignée.

	pH _i	pH _f	MET (taille particules)
Pural® SB	2,0	3,0	Particules anisotropes (9 ± 2 nm sur 46 ± 17 nm)
Pural® TH100	1,7	4,0	Particules faiblement anisotropes (16 ± 3 nm par 34 ± 10 nm)
Boehmite précipitée	2,5	2,4	Particules anisotropes (9 ± 2 nm sur 57 ± 22 nm)

Le pH augmente au cours de la réaction lorsque la boehmite utilisée comme réactif est de la Pural® SB ou de la Pural® TH100 mais reste stable pour la boehmite précipitée industrielle.

Les différents précurseurs ont été observés par microscopie (Figure 60). Les particules de Pural® SB et Pural® TH100 sont très agrégées et semblent isotropes. La boehmite industrielle précipitée est plaquettaire et semble moins agrégée que les deux autres types de boehmite (Figure 60).

Après traitement hydrothermal, tous les précurseurs mènent à l'obtention de particules plus grosses et plus anisotropes. Des bâtonnets sont clairement observables pour les synthèses à partir de boehmite précipitée et de Pural® SB (Figure 60). Le rapport d'anisotropie mesuré est respectivement de 6 et 5. Pour la Pural® TH100, le rapport d'anisotropie est de 2. Enfin, les rapports d'aspect des particules synthétisées sont inférieurs à notre objectif qui est un rapport d'au moins 10, quelle que soit la boehmite utilisée.

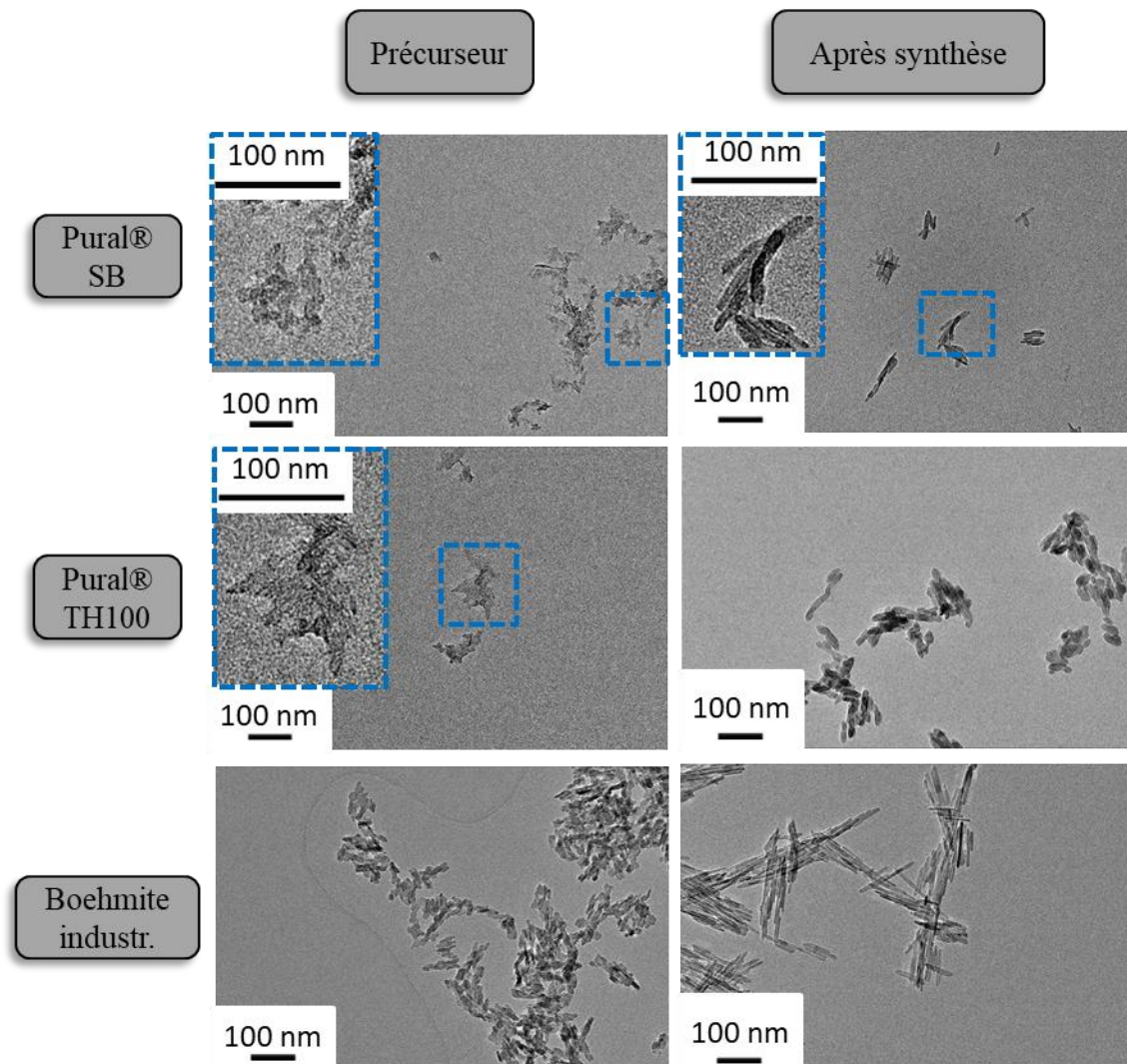


Figure 60: Clichés de MET des particules de boehmite utilisées comme précurseur (à gauche) et obtenues après synthèse hydrothermale (à droite). Le terme « boehmite industr. » correspond à la boehmite industrielle précipitée.

La taille des particules de départ semble être un paramètre critique pour l'obtention de particules anisotropes. En effet, les tailles de cristallites de la boehmite industrielle précipitée et de la Pural® SB mesurées en diffraction des rayons X sont similaires. Or l'anisotropie est bien plus prononcée pour les particules obtenues après traitement hydrothermal de ces boehmites que pour celles synthétisées avec de la Pural® TH100.

La boehmite industrielle précipitée est une boehmite « soufrée », nous avons déterminé la quantité de soufre avant et pendant le traitement hydrothermal. Le rapport [S]/[Al] dans la boehmite industrielle précipitée est de $5,14 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($S = 926 \text{ ppm pds}$). Lors de la réaction avec l'acide sulfurique, ce rapport augmente et atteint $3,5 \cdot 10^{-2}$ (prise en compte de la quantité de H_2SO_4 ajoutée). La quantité de soufre présent après lavage, séchage et calcination

n'a pas été mesurée. La quantité de soufre ajoutée lors de la réaction est donc bien supérieure à celle contenue initialement dans les particules de boehmite. De plus, la Pural® SB qui n'est pas une boehmite soufrée donne lieu à l'obtention d'un rapport d'anisotropie de 6 après réaction, ce qui est proche de la valeur obtenue pour la boehmite industrielle précipitée. Le présence d'impuretés de type sulfates n'explique donc pas la différence de morphologie observée après réaction.

1.2 Effet du pH_i de la réaction et des contre-ions

L'influence de la nature des contre-ions a été évoquée dans la littérature comme étant un paramètre clé pour obtenir des bâtonnets à partir de boehmite⁴³. Nous allons donc étudier l'influence du type de contre-ion sur le rapport d'anisotropie des particules en utilisant des acides différents par la nature de leur anion (HCl, HNO₃ et H₂SO₄). Les expériences sont réalisées à partir de boehmite industrielle précipitée et de Pural® SB uniquement. Nous avons opté pour les particules de boehmite de plus faible taille pour faciliter une éventuelle dissolution et favoriser l'évolution morphologique recherchée.

Afin de fixer la valeur du pH initial, pH_i , le protocole expérimental a été modifié. L'eau et la poudre de boehmite ont été laissées sous agitation pendant 72 h avant ajout de l'acide. La quantité d'acide ajoutée a été ajustée de façon à atteindre 3 valeurs de pH_i différentes : 2,0, 2,5 et 3,0. Un traitement hydrothermal à 200 °C pendant 12 h a ensuite été effectué. L'autoclave a été refroidi par convection jusqu'à température ambiante. Le pH en fin de réaction (pH_f) pour chaque échantillon est d'environ 3,0 (Tableau 15). Le précipité blanc obtenu a été séparé du surnageant par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau distillée par mise en suspension / centrifugation pour éliminer au maximum les contre-ions présents pendant la réaction (Cl⁻, NO₃⁻ ou SO₄²⁻) et séché à 60 °C sous vide pendant une journée.

Trois acides différents ont été utilisés dans le cadre de l'étude de l'influence des contre-ions sur la morphologie de la boehmite : HCl, HNO₃ et H₂SO₄.

Les analyses par diffraction des rayons X des échantillons synthétisés à partir de la boehmite industrielle précipitée (Annexe 2, Annexe 3 et Annexe 4) montrent que le produit de la réaction est de la boehmite. De plus, les pics de diffraction des rayons X sont plus fins après traitement hydrothermal, ce qui indique que la taille des cristallites de boehmite augmente durant la réaction.

Tableau 15: Morphologies observées et tailles de particules mesurées en microscopie pour les échantillons réalisés en utilisant la boehmite précipitée et de l'acide chlorhydrique, nitrique ou sulfurique comme réactifs. Les incertitudes indiquées correspondent à l'écart type sur la mesure.

		MET (taille de particules)
Boehmite précipitée + HCl	pH _i = 2,0	Faiblement anisotropes
	pH _i = 2,5	Faiblement anisotropes
	pH _i = 3,0	Faiblement anisotropes
Boehmite précipitée + HNO ₃	pH _i = 2,0	Faiblement anisotropes
	pH _i = 2,5	Faiblement anisotropes
	pH _i = 3,0	Faiblement anisotropes
Boehmite précipitée + H ₂ SO ₄	pH _i = 2,0	Bâtonnets (10 ± 2 nm sur 85 ± 57 nm)
	pH _i = 2,5	Bâtonnets (10 ± 2 nm sur 62 ± 26 nm)
	pH _i = 3,0	Bâtonnets (11 ± 3 nm sur 65 ± 23 nm)

Les images de microscopie des produits obtenus en utilisant de la boehmite industrielle précipitée et différents contre-ions à différents pH_i sont présentées Figure 61.

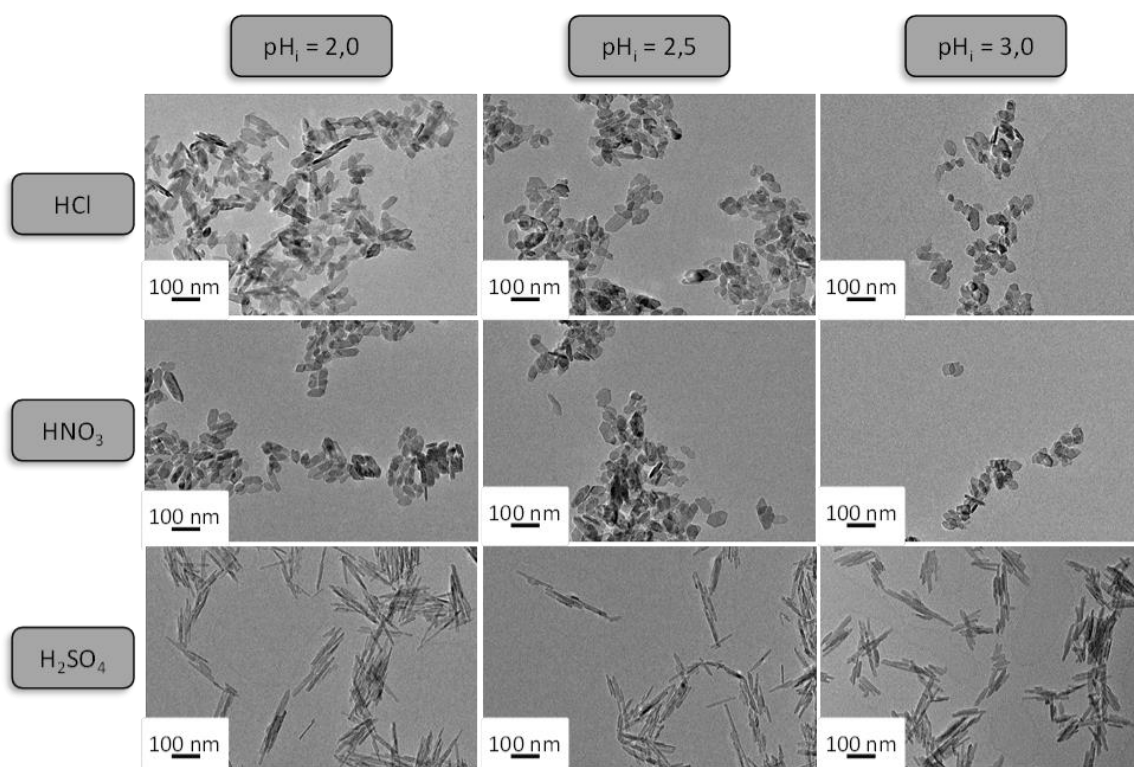


Figure 61 : Clichés de MET des particules de boehmite synthétisées à partir de boehmite industrielle précipitée et de différents acides : H₂SO₄, HNO₃ et HCl. Le pH_i a été fixé à 2, 2,5 et 3,0.

Sur tous les clichés de microscopie, une augmentation de la taille des particules après traitement hydrothermal est observée (Figure 60 et Figure 61). De plus, ces clichés montrent clairement l'influence de la nature du contre-ion et dans une moindre mesure celle de l'acidité du milieu. Seul l'acide sulfurique permet l'obtention de particules très anisotropes (rapport L/D minimum = 5,8). La morphologie des particules observées en microscopie lorsque HCl et HNO₃ sont utilisés est majoritairement plaquettaire avec l'apparition d'une légère anisotropie dans les conditions les plus acides. Ces acides permettent essentiellement d'augmenter la taille des particules (Figure 60 et Figure 61). Les bâtonnets obtenus lors de l'utilisation d'H₂SO₄ ont été mesurés pour les différents pH_i de synthèse (Tableau 15). La largeur des particules est constante (10 nm - histogrammes présentés en Annexe 5). La longueur de particule mesurée par microscopie quant à elle diminue lorsque le pH_i augmente de 2,0 à 3,0, le rapport d'anisotropie L/D diminue de 8,3 à 5,8. Cependant, ce résultat est à prendre avec précautions car l'écart-type sur la mesure de la longueur est très élevé (Chapitre matériels et méthodes). On peut noter ici qu'un temps de réaction divisé par deux par rapport à la série de manipulations précédentes donne des objets anisotropes de dimensions proches (~10 x 60 nm mesuré par microscopie - Tableau 14 et Tableau 15).

La surface spécifique déterminée par la méthode BET a également été mesurée sur les échantillons obtenus avec l'acide sulfurique après calcination à 540 °C pendant 4 h. Elle est comprise entre 210 m².g⁻¹ et 230 m².g⁻¹ quelle que soit la valeur du pH initial. Cette approche permet donc en partie de répondre au cahier des charges mais le rapport d'anisotropie obtenu est inférieur à 10. Le pH_f est toujours d'environ 3,0.

Des expériences similaires ont été réalisées en utilisant la boehmite Pural® SB. Le traitement hydrothermal couplé à l'utilisation d'acide sulfurique permet un allongement et une augmentation de la taille des cristallites (Annexe 6) et des particules (Tableau 16 et Figure 62). La valeur du pH_i n'influe pas ou peu sur la morphologie (largeur de particules similaires si l'écart-type sur la mesure est pris en compte) et sur le rapport d'anisotropie des particules, compris entre 4 et 5 pour chacun des essais réalisés. Ce rapport est proche de celui obtenu lors de l'utilisation de la boehmite industrielle précipitée (L/D entre 6 et 8 selon le pH initial de la solution). Il est à noter que pH_f est toujours d'environ 3,1.

Tableau 16 : Tailles de particules mesurées en microscopie électronique en transmission pour les échantillons réalisés en utilisant la Pural® SB et de l'acide sulfurique à différents pH_i . Les incertitudes indiquées correspondent à l'écart type sur la mesure.

MET (taille de particules)	
$pH_i = 2,0$	Particules anisotropes (8 ± 2 nm sur 43 ± 17 nm)
$pH_i = 2,5$	Particules anisotropes (12 ± 3 nm sur 50 ± 19 nm)
$pH_i = 3,0$	Particules anisotropes (11 ± 3 nm sur 47 ± 20 nm)

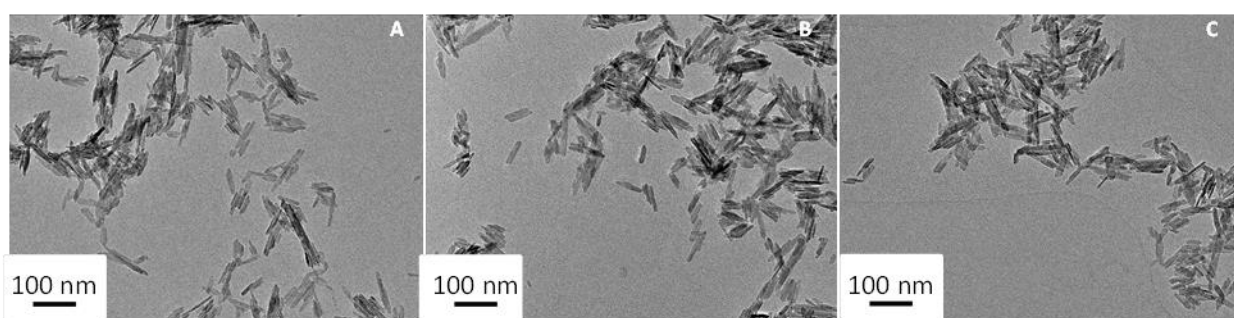


Figure 62: Clichés de MET de particules de boehmite obtenues après traitement hydrothermal de la Pural® SB à $pH_i = 2,0$ (a), $pH_i = 2,5$ (b) et $pH_i = 3,0$ (c).

Une analyse par spectroscopie infra-rouge (IR) a été réalisée sur la boehmite industrielle précipitée initiale et le produit de réaction obtenu à un pH initial de 2,5 en utilisant cette boehmite et de l'acide sulfurique (Figure 63) afin de tenter de mettre en évidence la complexation de la surface par les sulfates.

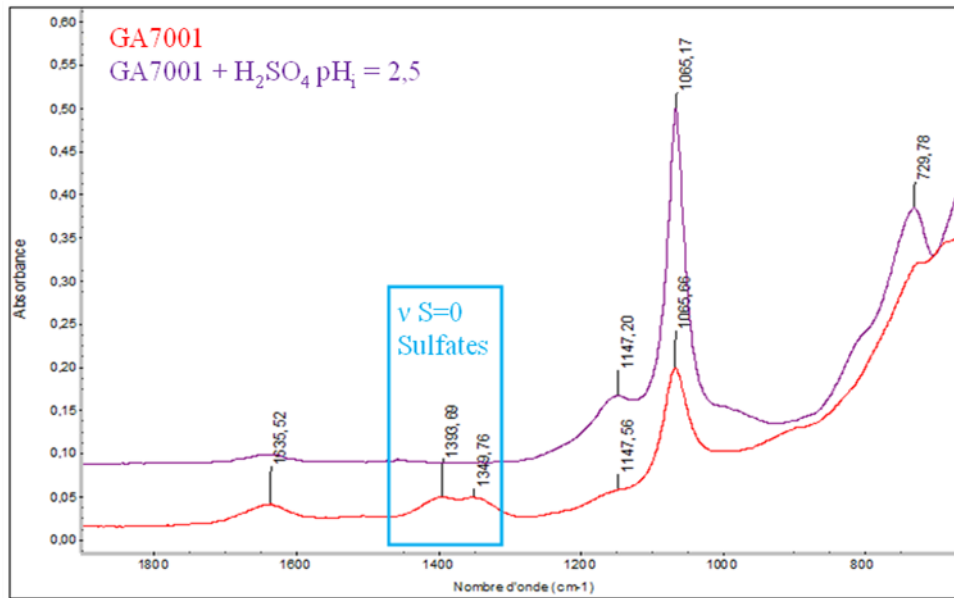


Figure 63: Analyse IR réalisée sur deux lots de boehmite : boehmite industrielle précipitée (en rouge) et particules anisotropes obtenues après synthèse hydrothermale de boehmite industrielle précipitée en milieu H_2SO_4 à $pH_i = 2,5$ (violet).

En effet, Xia *et al.*⁴³ suggèrent dans leur publication que ces ions se lient de manière covalente à certaines faces de manière préférentielle ce qui entraîne une orientation de l'agrégation des particules selon la direction [001] pour former des bâtonnets. Cette étude s'appuie sur des énergies d'adsorption données par Xia *et al.*⁴³ en milieu acide (-9.88eV pour la face (100) et -8,76 eV pour la face (010) pour les anions sulfates comparé à -2,4 eV et -4,86 eV respectivement pour les faces (100) et (010) pour les anions chlorures). Cette explication s'appuie donc sur l'hypothèse d'une agrégation orientée d'objets préformés induite par un blocage « chimique » de certaines faces par des ions sulfates (qui stabilisent les faces concernées). He, T. *et al.*⁴² pensent quant à eux que les ions sulfates bloquent la croissance des faces (010) et (100) par adsorption préférentielle et forcent le système à croître de manière anisotrope selon la direction [001]. Dans cette publication, les auteurs présentent des arguments de vitesses relatives de croissance de faces contrôlées par la présence sélective des sulfates. Ce contrôle cinétique de la morphologie implique plutôt un passage par des ions métalliques en solution qui est facilité dans leur cas par le fait qu'ils partent d'un gel d' $Al(OH)_3$ plutôt que de particules de boehmite cristallisées.

Entre 1350 cm^{-1} et 1450 cm^{-1} deux bandes sont visibles sur le spectre infra-rouge de la boehmite industrielle précipitée. Ces bandes correspondent à des liaisons fortes entre les ions sulfates et la boehmite. Après le traitement hydrothermal et les lavages, on ne détecte plus par

infra-rouge d'ions sulfates fortement liés à la surface tout au moins dans des quantités significatives. Pour autant, ils peuvent avoir ralenti la vitesse de croissance de certaines faces sans avoir formé de liaisons covalentes avec celles-ci. On peut envisager que les ions sulfates jouent aussi un rôle dans la ressolubilisation de l'aluminium initialement sous forme de boehmite. Les diagrammes de spéciation et de solubilité de l'aluminium dans les conditions de la synthèse (200 °C pour un rapport $[S]/[Al] = 0,027$ ($pH_i = 2,5$) et sans sulfates) ont été tracés à l'aide du logiciel Phreeqc (Figure 64). On constate qu'à $pH = 2$ et $2,5$ la présence d'ions sulfates augmente la solubilité de l'aluminium d'au moins un demi ordre de grandeur. L'espèce $[Al(SO_4)]^+$ formée majoritairement à ces pH favorise probablement la dissolution de l'aluminium. A $pH = 3$, l'écart de solubilité s'atténue et l'espèce $[Al(SO_4)]^+$ est moins présente. En microscopie, une diminution importante du rapport d'anisotropie est observée (Figure 61). Les ions sulfates permettent donc d'augmenter la solubilité de la boehmite et un milieu plus acide semble générer des particules plus anisotropes. Actuellement, nous ne pouvons pas conclure sur le rôle des sulfates concernant l'orientation de la croissance des particules.

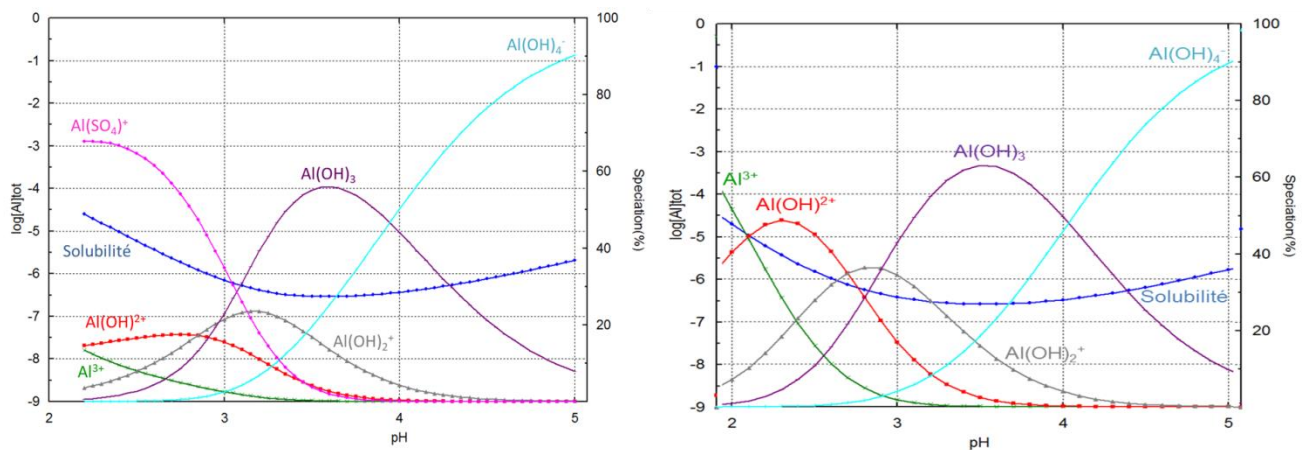


Figure 64: diagrammes de spéciation et de solubilité de l'aluminium à 200 °C pour un rapport $[S]/[Al]$ de 0,027 (à gauche) et en l'absence de sulfate (à droite). La concentration en aluminium est de 1,5M.

1.3 Conclusion

La synthèse de bâtonnets de boehmite à partir de plaquettes du même matériau est possible dans des conditions hydrothermales et en milieu acide sulfurique. Le mécanisme impliqué dans l'obtention de cette morphologie est probablement un mécanisme de dissolution – recristallisation de la boehmite. Néanmoins, toutes les boehmites utilisées comme réactif ne

présentent pas la même réactivité dans des conditions réactionnelles similaires. En effet, l'utilisation de la boehmite industrielle précipitée ou de la Pural® SB permet l'obtention d'objets beaucoup plus anisotropes que l'utilisation de la Pural® TH100. Les tailles initiales des cristallites et la présence de soufre en surface pour la boehmite industrielle ont potentiellement un impact sur la morphologie des objets formés.

L'étude réalisée à partir de différents acides et donc de différents contre-ions, montre que le mécanisme réactionnel menant aux bâtonnets de boehmite dépend fortement de la présence d'ions sulfates. De plus, plus le pH_i de synthèse est acide, plus le rapport d'anisotropie de l'objet final est élevé dans le cadre de l'utilisation de la boehmite industrielle précipitée. Le mécanisme réactionnel menant à la formation de particules fortement anisotropes n'a pas complètement été élucidé. Cependant les données expérimentales de spectroscopie IR et la modélisation de la solubilité des espèces nous poussent vers un mécanisme de dissolution – recristallisation nécessitant la présence des ions sulfates. Il est nécessaire de réaliser des expériences (suivi cinétique par exemple) et des caractérisations (microscopie haute résolution, IR sur les objets non lavés) complémentaires afin de valider la direction de croissance et le ou les mécanisme(s) réactionnel(s) conduisant à la formation des objets anisotropes.

Dans cette partie, nous avons montré que les rapports d'anisotropie obtenus quel que soit la boehmite utilisée comme réactif menait à des rapports d'anisotropie inférieurs à 10. Le cahier des charges n'étant pas respecté (rapport $L/D > 10$), nous nous sommes intéressés dans la suite de la thèse à une autre voie de synthèse, la synthèse par précipitation des sels d'aluminium.

2 Synthèse par précipitation de sel d'aluminium

Des bâtonnets de boehmite peuvent également être synthétisés par une réaction de précipitation à partir de sels d'aluminium en solution aqueuse. Ce type de protocole, lorsqu'il est réalisé à basse température ($T < 100^\circ\text{C}$), a montré un contrôle thermodynamique de la forme et de la taille des particules de boehmite allant de la plaquette à pH 11 à des particules pseudo-isotropes à pH 4,5¹⁹. Dans ces conditions, l'obtention des bâtonnets n'avait pas été possible. Les synthèses en milieu très acide à cette température ne permettent pas de précipiter la boehmite. De nouvelles voies de synthèses hydrothermales à plus haute température (200°C) impliquant une réaction de précipitation à partir de sels d'aluminium en solution aqueuse permettent l'obtention de particules très anisotropes⁹.

2.1 Synthèse par précipitation en présence d'un mélange de base

Le protocole expérimental est inspiré de la publication de Deng, Y. *et al.*⁹ et décrit dans le chapitre matériels et méthodes. De manière générale, du chlorure d'aluminium est dissous à température ambiante, sous agitation magnétique dans de l'eau distillée ($[\text{Al}] = 0,75 \text{ M}$). Ensuite, un mélange de base, NaOH et NH_3 ($\text{NaOH}/\text{NH}_3 = 1 \text{ mol.mol}^{-1}$) est ajouté goutte à goutte à la solution de chlorure d'aluminium, à température ambiante, sous agitation magnétique (rapport $[\text{bases}]/[\text{Al}] = 2,67$). Un gel blanc est obtenu après l'ajout du mélange soude et ammoniac. Ce gel est transféré dans un autoclave et soumis à un traitement thermique à 200°C pendant 12 h. Après traitement hydrothermal, l'autoclave est refroidi par convection jusqu'à température ambiante. Le précipité blanc obtenu, sous forme de gel également, est séparé du surnageant, lavé plusieurs fois à l'eau par centrifugation et séché à 60°C sous vide pendant une journée (Figure 65).



Figure 65: Protocole de synthèse par précipitation à partir de sels d'aluminium avec ajout d'un mélange de base⁹.

La synthèse a été répétée quatre fois, afin de s'assurer de la reproductibilité du protocole expérimental. Des analyses par diffraction des rayons X (Figure 66) et par microscopie (Figure 67) ont été réalisées sur chacun des échantillons.

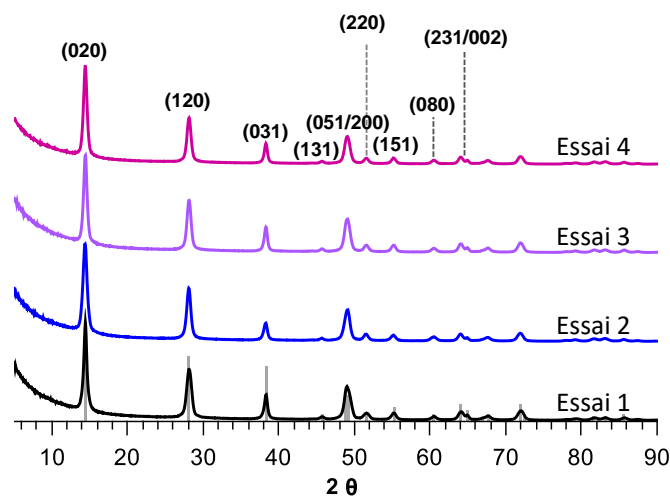


Figure 66: Diffractogrammes RX des échantillons synthétisés selon les travaux de Deng, Y et al.⁹ (indexation selon la fiche JCPDS : 00-021-1307 de la boehmite). Les quatre échantillons sont issus du même protocole.

L'analyse par DRX (Figure 66) montre que le produit synthétisé est de la boehmite pour tous les essais. Les diffractogrammes sont superposables.

L'analyse par microscopie (Figure 67) met en évidence la synthèse de bâtonnets de boehmite de 13 nm de largeur environ et ayant un rapport d'anisotropie supérieur à 10 (sauf essai 1 - Tableau 17). Ce rapport est très variable car la longueur des particules est très polydispense (histogrammes en Annexe 7 et Annexe 8). La largeur des particules mesurées en microscopie est, quant à elle, moins dispersée (entre 14 nm et 11 nm).

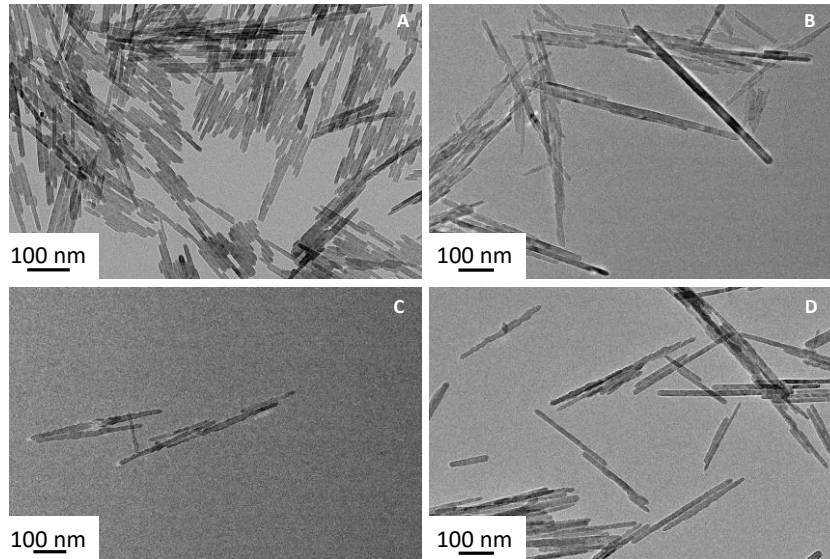


Figure 67: Clichés de MET des essais 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d).

Il est à noter qu’aucune des directions cristallines exprimées sur les diffractogrammes présentés Figure 66 ne donne une dimension caractéristique de la longueur des particules observées en microscopie (environ 100 nm). Ce constat suggère que les particules sont polycristallines ou qu’aucun des pics de diffractions ne correspond à la direction de croissance. Ce point est abordé en détail dans le chapitre traitant du mécanisme de formation des bâtonnets.

Tableau 17: Tailles de particules mesurées par microscopie pour les différents tests de reproduction de la synthèse⁹. Essai 2 : mesures faites seulement sur 30 particules.

Echantillon	Largeur (nm)	Longueur moyenne (nm)	L/D
Essai 1	13 ± 5	94	7,1
Essai 2	13 ± 3	210	16,4
Essai 3	14 ± 4	160	11,8
Essai 4	11 ± 2	130	11,8

La synthèse décrite dans la littérature⁹ permet bien l’obtention d’objets très anisotropes. Il semble que la longueur des particules synthétisées soit très polydisperse et peu reproductible. Cependant, l’écart-type sur la longueur est compris entre 50 et 100 nm pour chaque essai. De plus, la mesure de la longueur est complexe car les bâtonnets ont tendance à se coller. Les particules synthétisées sont donc certainement similaires.

La surface spécifique de la boehmite mesurée pour l’essai 1 en utilisant une analyse par adsorption d’azote est de 110 m².g⁻¹. La surface spécifique théorique de ces objets a été calculée

(Equation 20) en utilisant un parallélépipède rectangle à base carrée idéal et les valeurs moyennes de longueur et de largeur obtenues précédemment (Tableau 17).

Equation 20: Calcul de la surface spécifique théorique de la boehmite.

$$\text{Surface spécifique (m}^2\cdot\text{g}^{-1}) = 1000 * \frac{\text{Surface particule (nm}^2\text{)}}{\text{Volume particule (nm}^3\text{)} * \text{masse volumique (g}\cdot\text{cm}^{-3}\text{)}}$$

Les valeurs de largeur, longueur et masse volumique présent sont respectivement de 13 nm, 155 nm et 3,03 g.cm⁻³. La surface spécifique théorique obtenue est de 104 m².g⁻¹. Cette valeur correspond à celle mesurée en analyse par adsorption d'azote. Elle est faible si elle est comparée à celle énoncée dans le cahier des charges : 200 m².g⁻¹. La surface spécifique est directement liée à la taille des particules. Les bâtonnets synthétisés ayant une longueur très supérieure à leur largeur (longueur ≥ 100 nm), seule une variation de largeur des particules impacte fortement la valeur de la surface spécifique. Il serait donc souhaitable d'obtenir des sections plus petites. C'est pourquoi, nous avons entrepris de faire varier les paramètres physico-chimiques identifiés comme pertinents dans le chapitre bibliographique, tels que le type de contre-ions, le temps et la température de réaction, ainsi que la concentration du milieu réactionnel.

2.2 Influence des deux bases utilisées sur la morphologie

Dans le premier chapitre, nous avons vu que l'addition d'un mélange de base à une solution de sels d'aluminium, suivi d'un traitement hydrothermal de la suspension obtenue, permettait la synthèse de nanobâtonnets de boehmite^{9,24,32,41,44,46,47,90}. Dans la littérature, le choix de la source d'aluminium et de la base semblent être de grande importance dans la formation d'objets anisotropes²⁴, bien qu'elle ne soit pas explicitée. La nature des contre-ions provenant du sel d'aluminium et de la base doit être considérée plus méthodiquement, en particulier dans le cadre d'une production industrielle de catalyseur. En effet, la présence de résidus inorganiques, non désirés, à la surface du support catalytique final doit être évitée. Par ailleurs, il est nécessaire de converger vers un protocole de synthèse consolidé, fiable donnant des produits avec une bonne reproductibilité. C'est pourquoi nous avons tout d'abord voulu réduire le champ de paramètres expérimentaux, en explorant l'intérêt de l'ajout de chacune des bases sur la morphologie. Pour ce faire, le rapport molaire des deux bases utilisées lors de la synthèse (NaOH/NH₃) a été varié. Plusieurs tests ont été réalisés dans des autoclaves chauffés

à 200 °C pendant 12 h. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 18 (rapport [OH]/[Al] calculé en estimant une protonation totale de NH₃).

Tableau 18: Paramètres de synthèse pour différents rapports NaOH/NH₃. Dimension et surface spécifique des particules formées.

Proportions NaOH/NH ₃	Rapport [OH]/[Al]	Rapport [N]/[Al]	pH _i	pH _f (12 h)	Largeur MET (nm)	S _{BET} boehmite (m ² .g ⁻¹)
25/75	2,63	1,96	4,0	2,6	13 ± 2	99
50/50	2,70	1,35	3,8	2,0	12 ± 2	108
75/25	2,63	0,65	4,2	2,6	14 ± 3	102
100/0	2,63	-	3,9	2,5	14 ± 3	104

Les objets obtenus pour chacune des synthèses sont des bâtonnets de boehmite (DRX non montrées) bien définis tels qu'observés en microscopie (Figure 68). La largeur des bâtonnets mesurée sur les clichés de microscopie est comprise entre 12 nm et 14 nm quel que soit le rapport NaOH/NH₃ utilisé. De plus, la surface spécifique déduite de l'analyse par adsorption d'azote sur la boehmite est toujours d'environ 100 m².g⁻¹. Il n'y a donc pas d'influence significative du rapport NaOH/NH₃ utilisé sur la morphologie des particules synthétisées. Par souci de simplification, nous avons décidé de nous concentrer sur la synthèse utilisant une seule base comme précurseur, la soude, base forte non volatile plus simple d'utilisation. Il est à noter que des bâtonnets de boehmite ont également été obtenus en utilisant seulement de l'ammoniaque. Seuls des rapports [OH]/[Al] de 2,94 et 3,12 ont été testés (clichés de MET en Annexe 9).

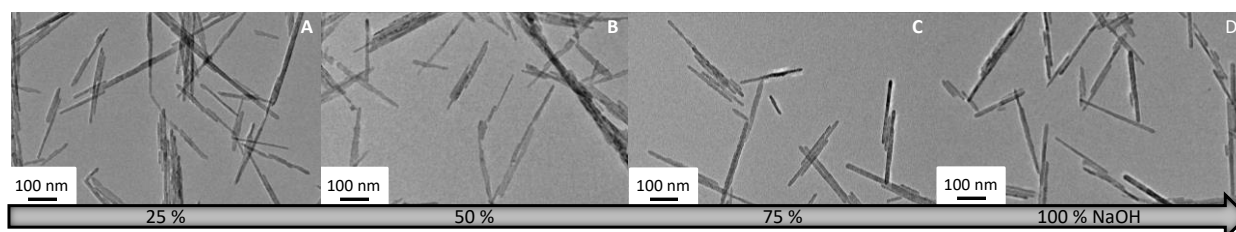


Figure 68: Clichés de MET des échantillons synthétisés en utilisant un mélange de base NaOH/NH₃ en proportion 25/75 (a), 50/50 (b), 75/25 (c) et 100/0 (d). Le traitement thermique est de 12 h à 200 °C.

2.3 Influence du sel d'aluminium sur la morphologie

Afin de compléter l'étude de l'influence des contre-ions sur la morphologie de la boehmite synthétisée, deux types de sels d'aluminium ont été testés : $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. La base utilisée lors de chacune des synthèses est la soude. Le pH_i et le pH_f mesurés après traitement hydrothermal sont respectivement de 4,2 et 2,5 lorsque $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ est utilisé comme réactif et de 4,6 et 2,3 pour $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. Un tel écart de pH_i n'est pas très significatif..

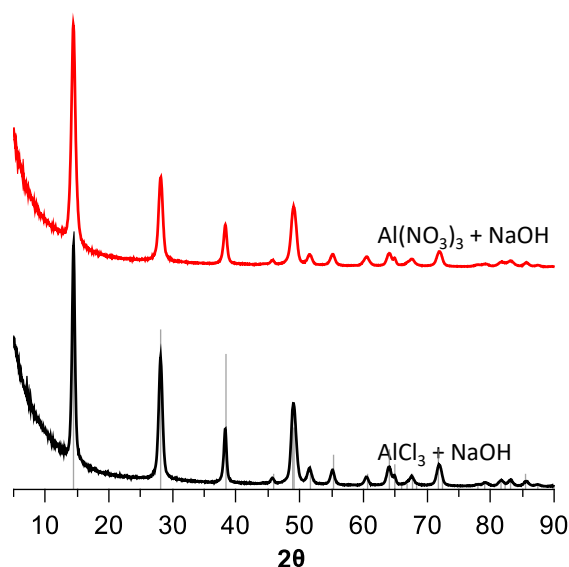


Figure 69: Diffractogrammes RX des échantillons : $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$.

Toutes les raies des deux diffractogrammes RX (Figure 69) sont attribuables à une structure de type boehmite.

Sur les clichés de microscopie, des bâtonnets sont observables. Leur diamètre moyen est de 13 nm et 11 nm respectivement pour les synthèses impliquant une réaction entre la soude et le chlorure d'aluminium (A) et le nitrate d'aluminium (B) (Figure 70). Etant donné que les bâtonnets ont tendance à s'agréger durant la synthèse, le séchage de la poudre et/ou la préparation de la grille de MET, la mesure de la longueur des particules est difficile. La surface spécifique sur échantillons calcinés (540 °C pendant 4 h) a été mesurée par adsorption d'azote et elle est de $147 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et $145 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement pour la synthèse (A) et la synthèse (B). Ces résultats montrent clairement que le type de sel d'aluminium impliqué dans la réaction n'affecte pas la morphologie obtenue après traitement hydrothermal dans le cadre de cette synthèse. Dans la suite du manuscrit la mesure de surface spécifique sera réalisée sur l'alumine

obtenue par calcination de la boehmite afin d'éviter des effets liés au dégazage des échantillons à 110 °C, la boehmite étant instable thermiquement (Chapitre matériels et méthodes).

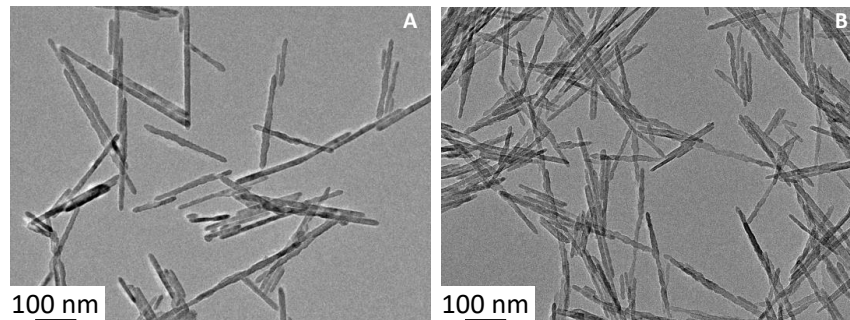


Figure 70: Clichés TEM des bâtonnets synthétisés en utilisant comme réactifs : $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (a) et $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ (b).

Nous avons montré dans cette partie que la morphologie des particules de boehmite, dans le cadre d'une synthèse hydrothermale impliquant l'utilisation d'un sel d'aluminium et d'une base, n'est pas liée à la nature des contre-ions (Figure 70). Nous pouvons donc utiliser par la suite indistinctement $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ou $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ comme source d'aluminium et NH_3 ou NaOH comme base. L'ammoniaque est une base faible volatile et nous avons plus d'informations sur les synthèses impliquant l'utilisation de chlorure d'aluminium. C'est pourquoi, nous avons choisi d'utiliser $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et NaOH comme réactifs.

2.4 Effet du pH initial de la réaction

Après avoir sélectionnés les réactifs à mettre en jeu lors de la synthèse, nous pouvons consolider le protocole de synthèse. Dans la littérature, le pH_i menant à l'obtention de bâtonnets de boehmite est généralement compris entre 4 et 6^{9,41}. De plus, la température et le temps de réaction ont été identifiés comme étant critiques dans l'obtention de cette morphologie particulière⁴⁷. C'est pourquoi nous allons nous intéresser à l'influence de ces trois paramètres opératoires ainsi que la concentration en aluminium sur la morphologie de la boehmite.

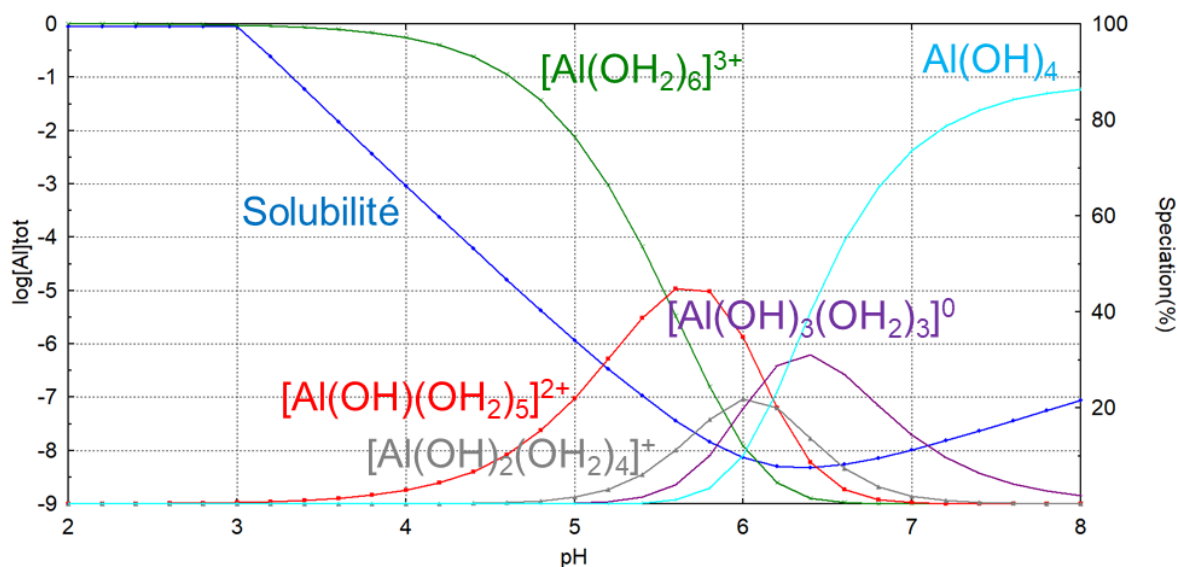


Figure 71: Diagramme de spéciation des espèces monoatomiques solubles de l'aluminium⁹¹ (0,75 mol.L⁻¹, 25°C).

La nature des espèces métalliques présentes dans le milieu réactionnel dépend directement du pH_i (Figure 71), qui est conditionné par le taux d'hydrolyse « h » ou le rapport [OH]/[Al]. Pour former la boehmite, la formation du précurseur de charge nulle à partir du complexe aquo [Al(OH₂)₆]³⁺ est nécessaire (Chapitre 1 partie 4) et se fait selon l'Equation 21 :

Equation 21: Equation de formation du précurseur de charge nulle.



Des réactions de condensation par olation et oxolation ont ensuite lieu et mènent à la formation de la boehmite (γ-AlOOH). Il faut théoriquement trois fois plus d'ions OH que d'ions Al³⁺ pour obtenir le précurseur de charge nulle de façon stœchiométrique. Néanmoins, il n'est pas nécessaire que le complexe de charge nulle soit majoritaire en solution pour qu'il y ait formation du solide (principe de Le Chatelier). C'est pourquoi nous avons choisi de faire varier le taux d'hydrolyse autour de la valeur stœchiométrique. La concentration en aluminium a été fixée à 0,75 M. Le rapport [OH]/[Al] est ajusté entre 2,22 et 3,12 (3,4 ≤ pH_i ≤ 10,0) par ajout de différentes quantités de soude (il était de h = 2,67 dans les conditions de la publication de Y. Deng *et al.*⁹). Enfin, le temps et la température de réaction ont été respectivement fixés à 12 h et 200 °C.

Tableau 19: Conditions de synthèse hydrothermale de la boehmite, valeur du pH initiale et final. Information sur la morphologie et les dimensions des matériaux.

Rapport [OH]/[Al]	pH _i	pH _f	Largeur épaisseur MET (nm)	Rapport L/D	rendement en Al ₂ O ₃ (%)	Morphologie observée en MET
3,12	10,0	12,2	7 ± 2*	1	78	plaquettes
2,94	7,9	3,2	12 ± 3	7	68	grains de riz
2,78	3,7	2,4	12 ± 3	16	76	bâtonnets
2,63	3,8	2,4	14 ± 3	15	74	bâtonnets
2,50	3,4	2,9	12 ± 2	12	68	bâtonnets
2,22	3,4	3,4	-	-	58	bâtonnets agrégés

Le Tableau 19 montre l'évolution du pH durant la réaction. Le pH_f est toujours en dessous de 3,5 sauf pour la synthèse [OH]/[Al] = 3,12, pour laquelle le pH augmente durant la réaction de 10,0 jusqu'à 12,2. De plus, l'acidification de la solution au cours de la réaction est moins importante lorsque h est proche de la stœchiométrie ou stœchiométrique. Enfin, le pH initial de la synthèse [OH]/[Al] = 2,22 est de 3,4 et ne varie pas au cours de la réaction.

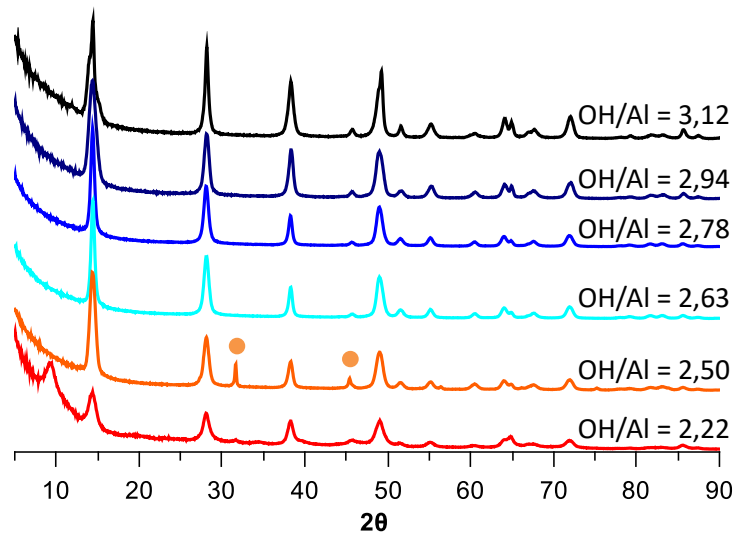


Figure 72: DRX des échantillons synthétisés en utilisant un rapport [OH]/[Al] compris entre 2,22 et 3,12. Présence de NaCl (points orange).

Les différents produits obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X (Figure 72) et microscopie (Figure 73). Tous les diffractogrammes reportés sur la Figure 72 correspondent à une phase de type boehmite. En plus des pics caractéristiques de la boehmite, un pic additionnel à 9,5 ° en 2θ est également présent pour l'échantillon h = 2,22. Ce pic additionnel correspond à la direction d'empilement des feuillets de boehmite, donc à la raie

(020). Il devrait être situé à 14° en 2θ . Cependant, il est reporté dans la littérature⁷⁸ que lorsque les particules de boehmite sont très petites et comportent moins de trois feuillets empilés, le pic (020) est déplacé vers les bas angles, ici à $2\theta = 9,5^\circ$ (Chapitre matériel et méthode). Le terme proto-boehmite sera utilisé dans ce manuscrit lorsque le pic correspondant à la raie (020) se situe à $10^\circ 2\theta$, ce qui correspond à un empilement de moins de quatre feuillets dans la direction [010], soit environ une maille dans cette direction. Les autres pics composants le diffractogramme sont plus larges pour $h = 2,22$ que pour les autres taux d'hydrolyse. Par exemple, pour $h = 2,63$, si on applique l'équation de Debye Scherrer la distance entre les deux faces (020) composant la cristallite est de 18 nm, pour $h = 2,22$ elle est de 7 nm. Les particules synthétisées sont donc bien de plus petite taille.

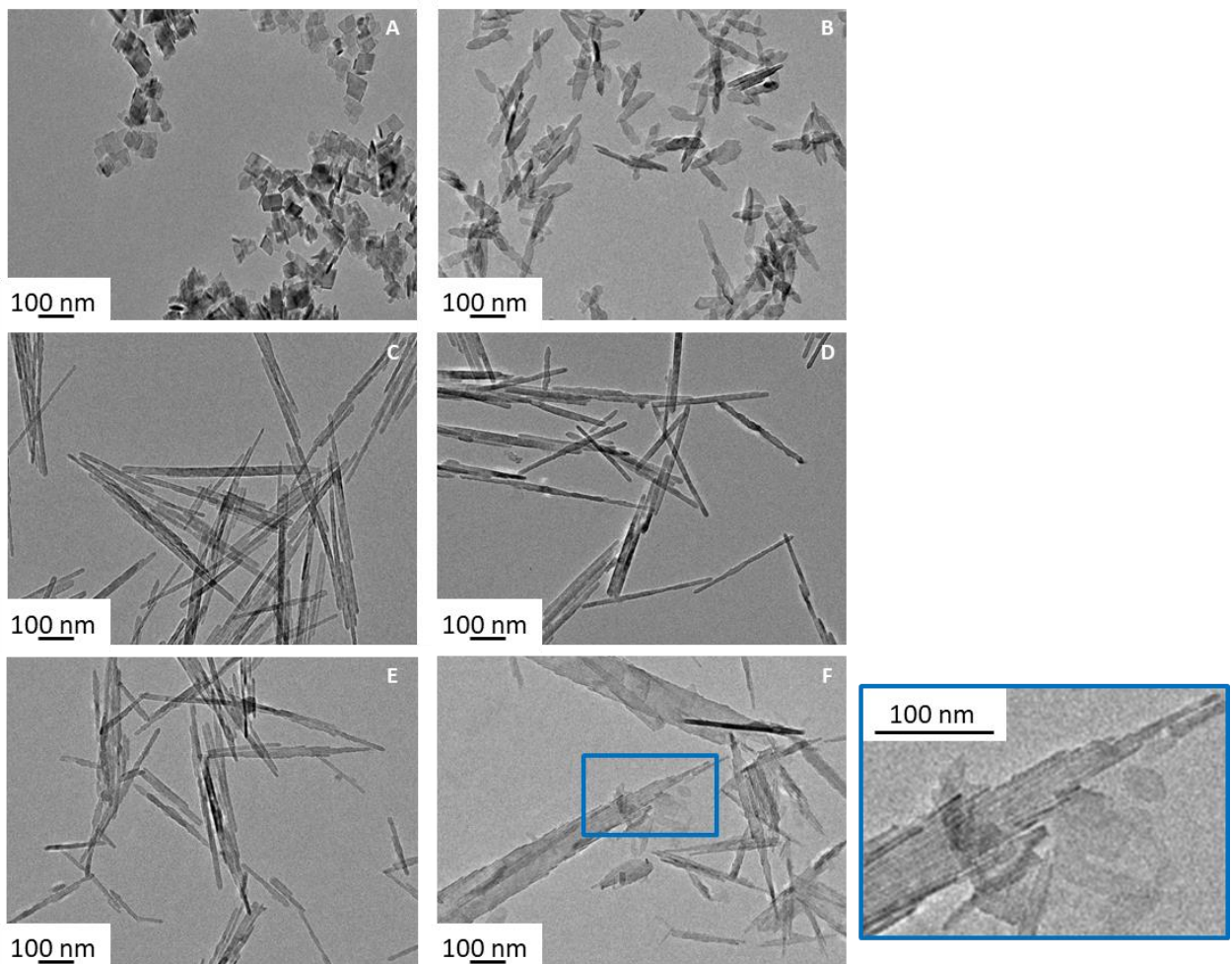


Figure 73: Clichés MET des particules synthétisées pour des rapports $[OH]/[Al]$: 3,12 (a), 2,94 (b), 2,78 (c), 2,63 (d), 2, 50 (e) et 2,22 (f). Agrandissement sur le cliché (f) dans l'encadré bleu.

Les clichés de microscopie des différents taux d'hydrolyse sont présentés Figure 73. Des objets anisotropes sont obtenus sauf lorsque le rapport h est supérieur à 3, ce qui correspond à un très léger excès d'ions hydroxyde par rapport à la formation du précurseur de charge nulle. Des nanoplaquettes sont alors formées. Quand le rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ est inférieur à 3, ce qui correspond à un défaut en ions hydroxyde, des bâtonnets ayant un diamètre compris entre 12 nm et 14 nm sont obtenus. Leur rapport d'aspect est supérieur à 10. Pour finir, une morphologie qui n'avait pas encore été observée en microscopie est obtenue pour un rapport $h = 2,22$. De larges lattes (environ 50 nm) d'une centaine de nanomètres de longueur sont obtenues. En observant ces objets de plus près, nous constatons que ce sont des superstructures originales composées d'un assemblage de fins bâtonnets. L'obtention de ces superstructures peut être due au fait que les bâtonnets ont tendance à s'agréger les uns aux autres, lors de la préparation des grilles de MET ainsi qu'en solution. Bell, T. E. *et al.*⁴⁷ obtiennent des objets similaires dans l'une de leurs publications pour un rapport $h = 0,77$. Le rapport $h = 2,22$ est également le seul n'impliquant pas d'évolution de la valeur du pH au cours de la réaction.

Le rendement de ces synthèses croît de 58% pour $h = 2,22$ à 78% pour $h = 3,12$. Des bâtonnets sont obtenus pour un taux d'hydrolyse compris entre 2,50 et 2,94 ($\text{pH}_f \leq 3,2$), nous avons décidé de fixer cette valeur à 2,63 pour la suite de l'étude.

2.5 Effet du temps et de la température du traitement hydrothermal

2.5.1 Effet de la température de réaction

Dans la littérature il a été montré qu'une diminution de la température de réaction permet une diminution du diamètre des bâtonnets⁴⁷. Afin de comprendre l'effet de ce paramètre dans le cadre du système étudié, des synthèses de 12 h ont été réalisées à quatre températures différentes : 160 °C, 170 °C, 180 °C et 200 °C. Les tests ont été conduits à partir d'une même solution initiale ayant un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 2,63 ($\text{pH}_i = 4,5$).

Les diffractogrammes des poudres synthétisées à des températures supérieures ou égales à 170 °C sont similaires et correspondent à des particules de boehmite bien cristallisées (Figure 74). Le diffractogramme correspondant à une poudre synthétisée à 160 °C est très différent. Des pics larges sont observables ainsi qu'un déplacement aux petits angles du pic correspondant à la raie (020). Des proto-boehmites sont donc obtenues à 160 °C. La présence de traces de NaCl est également notable (pics à environ 32° en 2θ et 45° en 2θ). Ce résultat semble indiquer que

le solide obtenu à 160 °C a pu moins facilement être lavé que les autres. Il est à noter que la suspension obtenue après traitement thermique est un gel difficile à laver.

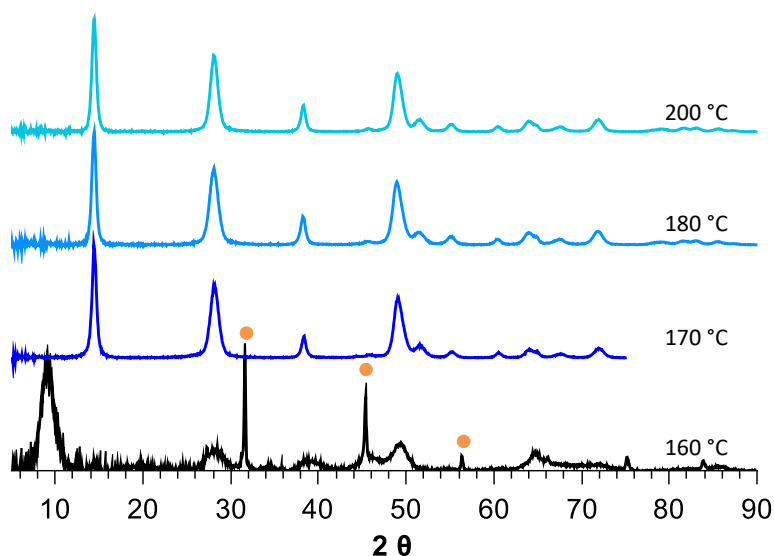


Figure 74: DRX réalisées sur des poudres ayant subi un traitement hydrothermal à 160 °C, 170 °C, 180 °C et 200 °C. Le temps de réaction est fixé à 12 h et le rapport $[OH]/[Al]$ est de 2,63. Présence de NaCl (points orange).

Les clichés de microscopie réalisés sur les poudres obtenues aux différentes températures de réaction sont présentés Figure 75. Des bâtonnets bien définis ayant des dimensions similaires sont observés pour des températures supérieures ou égales à 170 °C (Tableau 20). A 160 °C, des objets plus petits et mal définis sont synthétisés. Quelques nanobâtonnets très fins sont visibles mais ils sont entourés par des particules plus petites, suggérant une étape de formation incomplète. Cela est aussi suggéré par la baisse de pH durant la synthèse qui est moins marquée à plus faible température comme si l'évolution du système était plus lente.

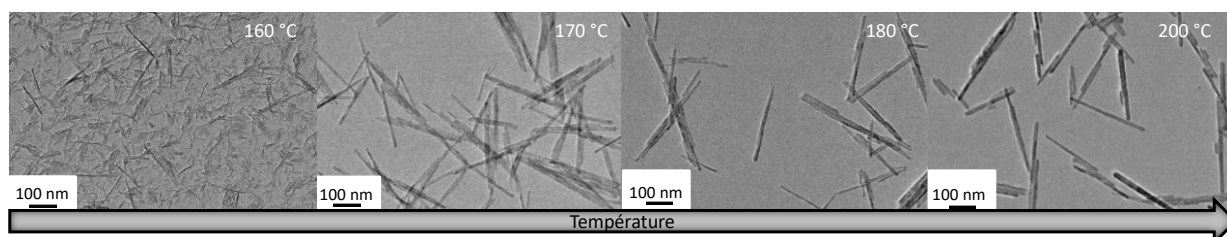


Figure 75: Clichés de MET réalisés sur des poudres ayant subi un traitement hydrothermal à 160 °C, 170 °C, 180 °C et 200 °C. Le temps de réaction est fixé à 12 h et le rapport $[OH]/[Al]$ est de 2,63.

Tableau 20: Dimensions des particules synthétisées à différentes températures. L'écart type sur la mesure de la largeur des particules est précisé.

	pH _i	pH _f	Largeur (MET) (nm)	Longueur moyenne (MET) (nm)
160 °C	4,5	3,4	-	-
170 °C	4,5	2,9	11 ± 4	213
180 °C	4,5	2,8	14 ± 3	174
200 °C	4,5	2,5	13 ± 3	133

La température de réaction est donc un facteur clé pour transformer les plaquettes en bâtonnets mais semble corrélée avec la durée du traitement hydrothermal. Ce résultat laisse à penser que la synthèse de bâtonnets est possible à une température inférieure à 170 °C si le temps de réaction est augmenté.

2.5.2 Suivi cinétique de réaction pour différentes températures

Le but de cette partie est de mettre en évidence la corrélation température - temps de réaction sur la morphologie obtenue après autoclavage.

Des synthèses à 170 °C, 180 °C et 200 °C pendant 2 h, 4 h, 6 h, 8 h et 12 h ont été réalisées pour un rapport [OH]/[Al] fixe de 2,63. Des synthèses à 160 °C pendant 1 jour, 3 jours, 4 jours et 7 jours ont été réalisées avec le même rapport [OH]/[Al]. Pour chaque température étudiée, un même mélange réactionnel a été partitionné dans plusieurs autoclaves introduits à four chaud et retirés aux durées indiquées dans le Tableau 7. Les pH initiaux des mélanges réactionnels réalisés pour les différentes températures de traitements thermiques sont compris entre 4,0 et 4,5 ce qui est assez proche pour considérer un état initial similaire.

On constate clairement sur les diffractogrammes obtenus pour des températures de réaction de 170 °C et 180 °C (Figure 76), que la cristallisation est plus rapide à 180 °C. Tout d'abord, des proto-boehmites sont synthétisées. Au bout de 8 h de réaction à 170 °C et de 6 h de réaction à 180 °C, on observe la présence de deux pics pour la raie (020) à 10° en 2θ et 14° en 2θ. Cela correspond à la présence d'objets ayant deux morphologies différentes, les proto-boehmites et des objets plus gros et plus cristallins. Enfin, après 12 h de réaction à 170 °C et 8 h de réaction à 180 °C, seul un pic est observé pour la raie (020) à 14° 2θ et des particules bien cristallisées sont synthétisées. Les diffractogrammes correspondants aux essais réalisés à 160 °C et 200 °C présentent le même type d'évolution : obtention aux temps courts de proto-boehmites, ensuite coexistence de proto-boehmite et d'objets cristallins plus gros et enfin

obtention d'objets cristallins plus gros seuls (Annexe 10 et Annexe 11). Dans cette gamme de températures, le mécanisme à l'origine de la formation des bâtonnets semble être le même, seule la cinétique des réactions augmente avec la température.

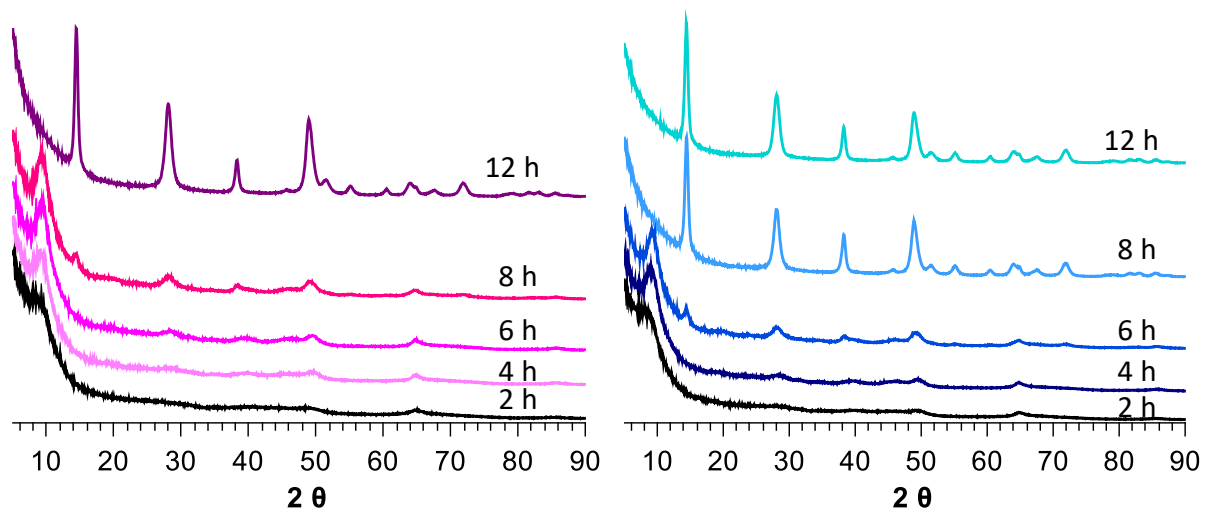


Figure 76: Diffractogrammes des échantillons obtenus après un traitement thermique à 170 °C (à gauche) et 180 °C (à droite) pour différents temps de réaction.

En microscopie (Figure 77), les trois étapes évoquées précédemment sont également identifiables. Tout d'abord, des particules mal définies sont observées. Après 6 h de chauffage à 180 °C et 8 h à 170 °C, un mélange de morphologies est obtenu. Cette observation peut être mise en parallèle avec les résultats de diffraction des rayons X (Figure 76), où les diffractogrammes correspondants présentent deux pics aux bas angles (environ 10° 2θ et 14° 2θ). Enfin, après 12 h de réaction à 170 °C et 8 h de réaction à 180 °C, des objets très anisotropes sont obtenus. Ces objets présentent une largeur d'environ 11 ± 4 nm quelle que soit la température de synthèse. Le rapport d'anisotropie est supérieur à 10. Les clichés de microscopie réalisés pour les essais à 200 °C et 160 °C sont donnés en Annexe (Annexe 12 et Annexe 13).

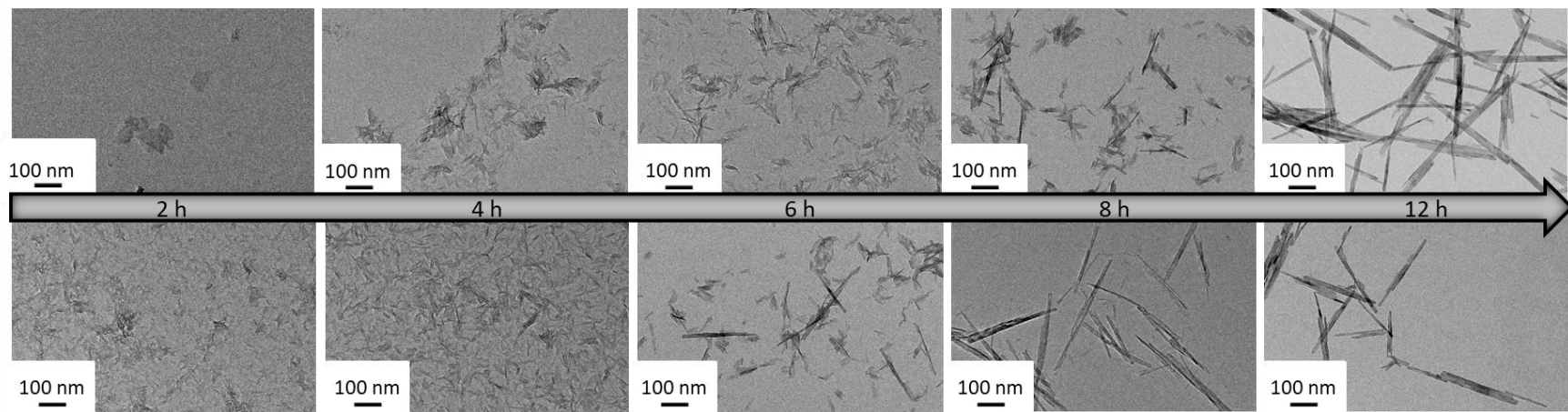


Figure 77: Clichés de MET des échantillons synthétisés à 170 °C (en haut) et 180 °C (en bas) à différents temps de réaction pour un rapport $[OH]/[Al] = 2,63$.

Pour finir, l'évolution de morphologie semble être corrélée au pH_f de réaction (Tableau 21). Lorsqu'il est supérieur à 3,5 des protoboehmites sont obtenues. Pour un pH_f compris entre 3,5 et 3,3, un mélange de protoboehmites et de bâtonnets est observé en microscopie (Figure 77). Lorsqu'il est inférieur à 3,3, des bâtonnets sont synthétisés. Il est aussi possible d'obtenir le mélange de morphologies ou des bâtonnets seuls à $pH_f = 3,3$.

Tableau 21: Comparaison de l'évolution du pH_f des solutions et de la morphologie observée en MET en fonction de la température et du temps du traitement thermique.

	Temps	pH_f 160 °C	pH_f 170 °C	pH_f 180 °C	pH_f 200 °C
Protoboehmites	2 h	-	3,7	3,7	3,7
	4 h	-	3,7	3,6	2,9
	6 h	-	3,6	3,3	2,3
Mélange	8 h	-	3,5	3,3	2,2
	12 h	-	3,2	3,1	2,5
	24 h	3,7	-	-	-
Bâtonnets	72 h	3,6	-	-	-
	4 j	3,3	-	-	-
	7 j	3,3	-	-	-

Le couple temps/température de réaction a un impact important sur la morphologie de la boehmite synthétisée mais pas celui attendu au vu de la littérature. L'équipe de Bell, T. E. et al.⁴⁷ a observé une différence d'un facteur deux entre le diamètre des particules synthétisées à 180 °C et à 200 °C pour des durées de réaction similaires. Dans le cadre de la synthèse étudiée dans cette partie, la diminution de la température de réaction ne permet pas l'obtention de particules moins larges mais entraîne une perte de la morphologie visée pour un temps de réaction équivalent. Le pH_f de réaction est un bon indicateur de l'évolution de la morphologie des particules. S'il diminue jusqu'à une valeur inférieure à 3,3 seuls des bâtonnets de boehmite sont obtenus.

Le couple temps/température de réaction a un impact important sur la morphologie de la boehmite synthétisée mais pas celui attendu au vu de la littérature. L'équipe de Bell, T. E. et al.⁴⁷ a observé une différence d'un facteur deux entre le diamètre des particules synthétisées à 180 °C et à 200 °C pour des durées de réaction similaires. Dans le cadre de la synthèse étudiée dans cette partie, la diminution de la température de réaction ne permet pas l'obtention de particules moins larges mais entraîne une perte de la morphologie visée pour un temps de réaction équivalent. Le pH_f de réaction est un bon indicateur de l'évolution de la morphologie des particules. S'il diminue jusqu'à une valeur inférieure à 3,3 seuls des bâtonnets de boehmite sont obtenus.

2.6 Effet de la concentration du milieu réactionnel

Le dernier paramètre étudié afin de contrôler la morphologie des objets anisotropes est la concentration du milieu réactionnel. L'étude de ce paramètre est importante pour obtenir des quantités de poudre suffisantes pour aborder la mise en forme. De plus, elle peut permettre d'obtenir de nouvelles informations sur la synthèse étudiée et le mécanisme de formation des bâtonnets.

La concentration du milieu réactionnel a été variée de 0,075 mol.L⁻¹ à 1,5 mol.L⁻¹. Le pH du milieu réactionnel descend systématiquement en dessous de 3 au cours du traitement hydrothermal, quelle que soit la concentration utilisée (Tableau 22). Les diffractogrammes des différentes synthèses correspondent à une phase de type boehmite (Annexe 14). Le rendement de la réaction est compris entre 60 % et 80 % pour chacun des systèmes présentés (Tableau 22).

Tableau 22 : Conditions de synthèse hydrothermale de la boehmite ($T = 200\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $t = 12\text{ h}$) et leurs effets sur le pH et la morphologie. Synthèses réalisées avec des concentrations du milieu réactionnel variables.

Concentration (mol.L ⁻¹)	pH _i	pH _f	Largeur MET (nm)	L/D	Rendement γ -Al ₂ O ₃ (%)	S _{BET} γ -Al ₂ O ₃ (m ² .g ⁻¹)
1,5	3,4	2,5	10± 2	14	64	156
0,75	4,5	2,5	13± 3	14	75	133
0,15	4,3	2,2	15 ± 3	6	80	126
0,075	4,3	2,2	17± 4	6	76	123

Sur les clichés de microscopie (Figure 78), des bâtonnets bien définis sont observables dans chaque cas, avec un rapport L/D qui augmente de 6 à 14 avec une concentration croissante en réactifs (Tableau 22). Lorsque la concentration du milieu réactionnel augmente, les objets obtenus sont plus fins et plus longs (Tableau 22).

Dans une approche classique de formation de particules en solution à partir d'une solution sursaturée en précurseurs, lorsque la concentration diminue, la nucléation est moins importante¹⁸. Les nucléi formés seront donc moins nombreux mais avec une plus forte croissance. Si le mécanisme de formation des bâtonnets est un mécanisme de nucléation – croissance, on peut supposer que les bâtonnets obtenus après autoclavage seront moins nombreux (nucléation moins importante), mais de morphologie similaire à celle observée jusqu'à présent. Sur les clichés de microscopie (Figure 78) nous observons une variation importante du rapport d'anisotropie avec la concentration. Le mécanisme de nucléation –

croissance ne permet pas d'expliquer cette évolution. Si l'étape de nucléation – croissance permet l'obtention d'objets primaires isotropes et qu'une étape d'agrégation orientée permet l'assemblage de ces objets sous forme de bâtonnets, le rapport d'aspect peut varier avec la concentration. En effet, une concentration plus faible engendre à nouveau des nucléi moins nombreux. Les nuclei grossissent pour former les particules primaires. La probabilité de rencontre entre les particules étant plus faible lorsque la concentration du milieu réactionnel diminue, l'obtention de particules moins longues et plus larges est possible avec ce mécanisme. En effet, les particules mettent probablement plus de temps à diffuser et à entrer en collision dans la solution faiblement concentrée. L'étape de croissance dure donc plus longtemps. Ainsi, les particules primaires sont plus grosses tant en largeur qu'en longueur lorsqu'elles s'agrègent. Les particules obtenues par agrégation sont donc plus larges.

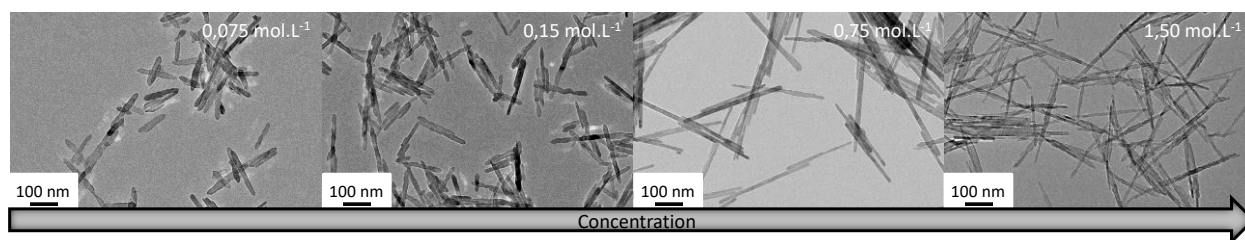


Figure 78: Clichés de MET de particules de boehmite synthétisées à 200 °C pendant 12h pour des concentrations croissantes en précurseurs.

La concentration du milieu réactionnel est le paramètre exploré permettant le contrôle le plus significatif des dimensions des bâtonnets. L'augmentation de cette concentration nous a permis d'obtenir une réduction de la largeur des particules anisotropes. En effet, le diamètre augmente de 17 nm à 10 nm lorsque la concentration en aluminium du milieu réactionnel est augmentée de 0,075 à 1,5 mol.L⁻¹. Cependant les bâtonnets obtenus pour une concentration de 1,5 mol.L⁻¹ présentent une surface spécifique étonnamment faible, 156 m².g⁻¹. Des bâtonnets de largeur analogue, obtenus à plus faible température, présentaient des surfaces pouvant aller jusqu'à 213 m².g⁻¹ précédemment. Cela peut provenir de l'état d'agrégation des particules, si elles sont collées les unes aux autres une partie de la surface n'est peut-être pas accessible.

La longueur des particules tend à augmenter avec la concentration. Pour une concentration de 1,5 M la longueur mesurée est de 144 nm alors que pour une concentration de 0,015 M elle est de 100 nm. Combinée avec la diminution de la largeur, cette augmentation

de longueur se traduit par une augmentation du rapport d'anisotropie avec la concentration. Enfin la quantité de poudre de boehmite synthétisée a été augmentée lorsque la concentration a été augmentée mais de façon non linéaire. En effet, le rendement pour une concentration de 0,75 M est de 75 % et celui pour une concentration de 1,5 M est de 64 %. Les particules synthétisées à une concentration de 1,5 M ont une largeur plus faible, elles ont donc sans doute plus tendance à rester dans le surageant.

2.7 Discussion

L'identification des paramètres opératoires qui permettent l'obtention de bâtonnets est complexe. Les diffractogrammes ne présentent aucun pic particulièrement plus fin que les autres ce qui indiquerait la formation de particules monocristallines anisotropes. Au mieux, la formule de Scherrer appliquée aux différents pics donne des tailles de cristallites inférieures ou égales à 20 nm quelle que soit la direction hkl regardée, loin de la centaine de nanomètres de longueur des particules observées en microscopie. Les différences de tailles de particules entre ces deux techniques suggèrent soit que la direction de croissance des particules ne correspond pas à une famille de plan visible en diffraction des rayons X, soit que les particules sont polycristallines. L'identification de la morphologie des particules n'est possible que par microscopie.

Certains paramètres comme le pH_i et le pH_f de la solution permettent de contrôler et de prédire la morphologie des objets synthétisés. Pour un pH initial élevé, le système évolue vers la formation de plaquettes avec une augmentation de pH ($\text{pH}_f > \text{pH}_i$). A pH 10, les particules du gel sont chargées négativement. Lors de la croissance de ces particules, une partie des groupements hydroxyles de surface est relarguée dans la solution ce qui entraîne une augmentation de la valeur du pH. Inversement, un pH initial plus bas, inférieur au PIE, va encore diminuer en cours de synthèse ($\text{pH}_f < \text{pH}_i$) et conduire à la formation de bâtonnets. Ici les particules contenues dans le gel sont chargées positivement. Leur croissance et leur condensation pour former des particules fortement anisotropes va cette fois libérer des protons. D'autres paramètres comme la concentration du milieu réactionnel permettent d'ajuster le rapport d'anisotropie des bâtonnets.

Cette étude nous a également renseigné sur le mécanisme de formation de ces objets. Dans la partie 2.5.2, nous avons vu que la formation des bâtonnets se déroule en trois étapes :

- 1- Formation de proto-boehmites
- 2- Premiers objets anisotropes et proto-boehmites présents en même temps
- 3- Obtention d'objets anisotropes seuls

Ces trois étapes peuvent correspondre à deux mécanismes réactionnels : la dissolution-recristallisation ou l'agrégation orientée de proto-boehmites. Ces deux mécanismes réactionnels permettent à la fois d'expliquer la diminution de pH au cours de la réaction et l'obtention de particules de différentes morphologies en même temps. L'évolution du rapport d'anisotropie des bâtonnets formés en fonction de la concentration du milieu réactionnel nous invite à privilégier l'hypothèse d'une formation par agrégation orientée de proto-boehmites.

Afin de conclure sur le mécanisme réactionnel donnant lieu à la formation des objets très anisotropes, des analyses plus poussées vont être réalisées sur les échantillons. Cette partie est développée dans le Chapitre suivant.

2.8 Extrapolation de la synthèse

La synthèse développée jusqu'à présent permet d'obtenir 1 à 2 g de poudre de boehmite. Il est nécessaire de disposer d'une quantité plus importante de poudre pour pouvoir réaliser l'étude décrite dans le dernier chapitre dans de bonnes conditions. Pour ce faire, des autoclaves d'une contenance plus élevée ont été utilisés (500 mL au lieu de 30 mL). Les autoclaves utilisés jusqu'à présent contenaient une enceinte en téflon complètement isolée du corps de l'autoclave en acier inoxydable. Les nouveaux autoclaves ne présentent pas cet avantage car ils nécessitent l'utilisation d'un disque de rupture pour des raisons de sécurité. Au cours de cette étude, nous avons été confrontés à des problèmes de corrosion du disque de rupture, pouvant aller jusqu'à l'éclatement de celui-ci. Bien que différents matériaux (Monel avec membrane téflon, Hastelloy) aient été testés, nous n'avons pas abouti à une solution idéale. Des disques de rupture en tantale ou avec un revêtement or pourraient s'avérer nécessaires.

Les protocoles utilisés ont été déduits des résultats précédents pour obtenir des plaquettes et des bâtonnets. La température maximum autorisée pour l'utilisation des nouveaux autoclaves est de 180 °C, c'est pourquoi la température de synthèse a été abaissée (détails de synthèse et matériel utilisés dans le Chapitre matériels et méthodes).

2.8.1 Synthèse de plaquettes

Pour la synthèse de plaquettes, nous avons choisi de nous placer à un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 3,13. La température et le temps de réaction sont respectivement de 170 °C et 12 h. La concentration en aluminium du milieu réactionnel est de 1,5 M. Enfin, des lavages à l'eau ont été réalisés jusqu'à atteindre une conductivité inférieure ou égale à 0,03 S.m⁻¹.

Le pH initial de réaction est de 10,2 et le pH final de 12,3. Le diffractogramme réalisé correspond à une phase de type boehmite (Figure 79) et le rendement de la réaction est de 95 %.

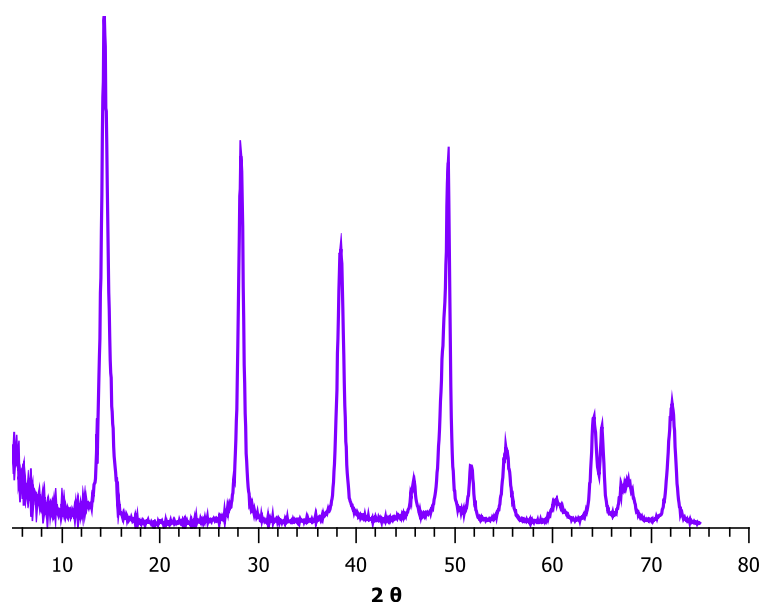


Figure 79: Diffractogramme RX de l'échantillon synthétisé à 170 °C pendant 12 h.

Les clichés de microscopie montrent des losanges de 27 ± 7 nm de côté, 7 ± 1 nm d'épaisseur et ayant un angle obtus de 101° (Figure 80). Cette synthèse est reproductible (Chapitre matériels et méthodes).

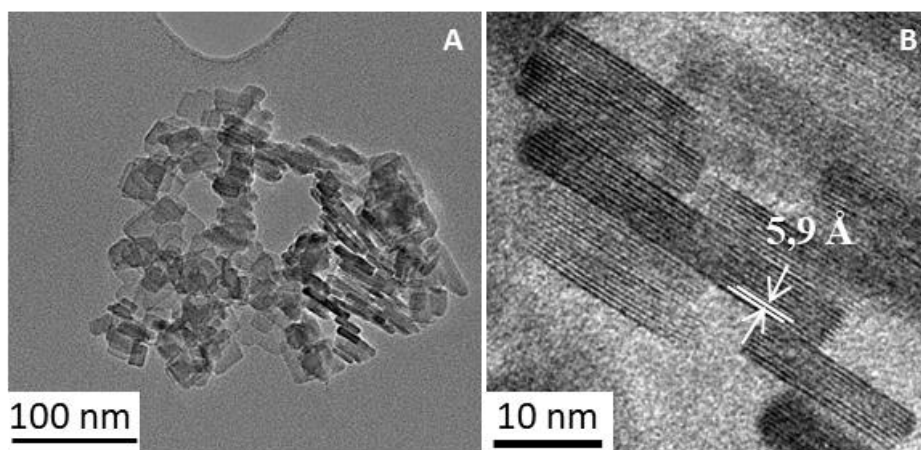


Figure 80: Clichés de microscopie électronique en transmission des plaquettes synthétisées à 170 °C pendant 12h (a) et agrandissement des particules sur la tranche (b).

Des plaquettes ont également été synthétisées dans les mêmes conditions réactionnelles à partir de nitrate d'aluminium. Le résultat de la synthèse est similaire à celui obtenu lors de l'utilisation du chlorure d'aluminium. Le diffractogramme indique l'obtention de la phase boehmite (Annexe 17). Les dimensions mesurées en microscopie sont de 8 ± 1 nm d'épaisseur et 25 ± 7 nm de côté (Annexe 18) et le rendement de la réaction est de 80 %.

Au vu des résultats obtenus, la synthèse de plaquettes est robuste et la morphologie ne dépend à nouveau pas du type de contre-ion utilisé.

2.8.2 Synthèse de bâtonnets

Pour la synthèse de bâtonnets présentant un rapport d'anisotropie supérieur à 10, nous avons choisi de nous placer à un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 2,63. La température et le temps de réaction sont respectivement de 180 °C et 24 h. La concentration en aluminium du milieu réactionnel est de 1,5 M. Enfin, des lavages à l'eau ont été réalisés jusqu'à atteindre une conductivité inférieure ou égale à $0,03 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$.

Le pH initial de réaction est de 4,2 et le pH final de 2,5. Le diffractogramme correspond à une phase de type boehmite (Figure 81). Les bâtonnets mesurés en microscopie ont une longueur de 87 ± 45 nm et une largeur de 7 ± 1 nm. Le rendement de la réaction est de 57 %.

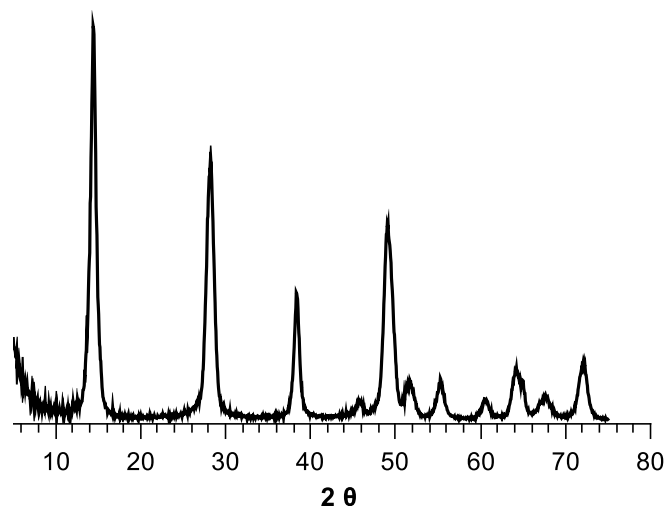


Figure 81: Diffractogramme RX de la synthèse de bâtonnets réalisée à 180 °C pendant 24 h.

Cette synthèse a également été réalisée à partir de nitrate d'aluminium dans les mêmes conditions réactionnelles. Le résultat de la synthèse est similaire à celui obtenu lors de l'utilisation du chlorure d'aluminium. Le diffractogramme correspond à une phase de type boehmite (Annexe 15). Les dimensions mesurées en microscopie sont de 8 ± 1 nm de large et 166 ± 69 nm de long (Annexe 16) et le rendement de la réaction est de 52 %.

Tableau 23: Comparaison entre les synthèses réalisées avec des chlorures d'aluminium et des nitrates d'aluminium. Les deux synthèses sont réalisées à 180 °C pendant 24 h.

Précurseurs	Tailles de cristallites (nm)		Tailles de particules (nm)	
	(020)	(120)	largeur	longueur
$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	13	8	7 ± 1	87 ± 45
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	10	9	8 ± 1	166 ± 69

Les largeurs mesurées en microscopie sont du même ordre de grandeur quel que soit le sel d'aluminium utilisé comme réactif. Il est difficile de conclure sur la longueur des particules car elle est très polydispense. La synthèse de bâtonnets de boehmite est donc elle aussi robuste.

3 Conclusion

Nous avons vu dans ce chapitre qu'il était possible de rationaliser la synthèse de bâtonnets de boehmite à partir de deux voies différentes : (i) l'évolution en conditions hydrothermales de nanoparticules préexistantes de boehmite en milieu acide sulfurique et (ii) la synthèse hydrothermale par précipitation de boehmite à partir d'un sel d'aluminium à pH acide.

La synthèse de bâtonnets de boehmite à partir de plaquettes du même matériau est possible dans des conditions hydrothermales. Pour que le changement de morphologie ait lieu, il est nécessaire d'utiliser de l'acide sulfurique. L'obtention de particules anisotropes s'est révélée très dépendante du type de boehmite utilisée et surtout de leur taille initiale. La boehmite industrielle précipitée permet l'obtention des objets les plus anisotropes. En effet, pour un pH initial de réaction compris entre 2,0 et 3,0, le rapport d'anisotropie varie respectivement de 8,3 à 5,8 pour une largeur de particule fixe de 10 nm. Cette synthèse ne permet donc pas l'obtention de particules ayant des dimensions remplissant le cahier des charges fixé au début de la thèse, un rapport L/D supérieur à 10.

La synthèse hydrothermale de boehmite à partir d'un sel d'aluminium à pH acide a été simplifiée et rationalisée grâce à une étude systématique des différents paramètres expérimentaux. La nature du contre-ion de la base comme du précurseur d'aluminium n'est pas critique pour l'obtention des bâtonnets. Néanmoins, l'ammoniaque étant un réactif volatil, nous avons choisi d'utiliser la soude comme base. Le chlorure d'aluminium a été choisi comme second réactif pour cette synthèse car la majorité des expériences menées jusqu'à présent impliquait l'utilisation de ce sel métallique.

La morphologie des particules synthétisées peut être contrôlée grâce au rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ (qui impose la valeur du pH du milieu réactionnel), à la température et au temps de réaction. Pour obtenir des bâtonnets en moins d'un jour de réaction, le rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ doit être inférieur à 3 et la température de réaction doit être supérieure à 160 °C. Il est toutefois possible d'obtenir des bâtonnets à 160 °C si le temps de réaction est allongé. Enfin, il est possible de contrôler les dimensions des bâtonnets en faisant varier la concentration du milieu réactionnel. Plus le milieu sera concentré, plus les objets synthétisés seront fins et longs. Lors de l'obtention de particules très anisotropes, le pH_f est toujours inférieur à 3,3.

Le contrôle de ces différents paramètres nous a permis de synthétiser des particules anisotropes avec une longueur moyenne comprise entre 100 nm et 200 nm et un diamètre d'environ 10 nm ($L/D > 10$). Les conditions menant à ces dimensions sont une concentration de 1,5 M, une température de réaction de 200 °C et un temps de réaction de 12 h.

Des synthèses de poudre à plus grande échelle sont possibles selon les deux voies étudiées. Nous avons réalisé des essais d'extrapolation pour les synthèses impliquant l'utilisation de sels d'aluminium de type chlorures ou nitrate et de soude. Les particules obtenues présentent à la fois un diamètre inférieur à 10 nm et un rapport d'aspect supérieur à 10 (12 et 20 respectivement pour les synthèses impliquant le chlorure et le nitrate d'aluminium).

Nous avons décidé pour la suite de la thèse de nous concentrer sur la voie de synthèse impliquant les sels d'aluminium. Ce protocole permet d'obtenir, à partir des mêmes réactifs, des plaquettes ou des bâtonnets selon les conditions expérimentales utilisées, ce qui pourrait se révéler intéressant dans le cadre du chapitre traitant du contrôle de l'état d'agrégation des particules par l'utilisation de différents types de traitements post-synthèse.

Les différentes expériences menées dans ce chapitre ont également permis d'émettre de premières hypothèses concernant le mécanisme de formation des bâtonnets. Des caractérisations supplémentaires sont cependant nécessaires avant de conclure sur cet aspect mécanistique. Il semblerait toutefois que le mécanisme décrit dans la littérature lors de l'utilisation de sel d'aluminium et de base, comme réactifs, n'est pas observé dans notre cas (formation de feuillets suivi de leur enroulement sur eux même pour former des nanotubes puis des bâtonnets)³².

Chapitre 4 : Etude du mécanisme de formation des bâtonnets
