

Structure cristalline de la boehmite

Les différents polymorphes d'alumine (alumine alpha, éta, chi, gamma,...) sont obtenus après traitement thermique des trois (oxy)-hydroxydes d'aluminium, la gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), la bayerite ($\text{Al}(\text{OH})_3$) et la boehmite ($\gamma\text{-AlOOH}$) (Figure 4). Seule la boehmite permet l'obtention de l'alumine gamma¹⁰.

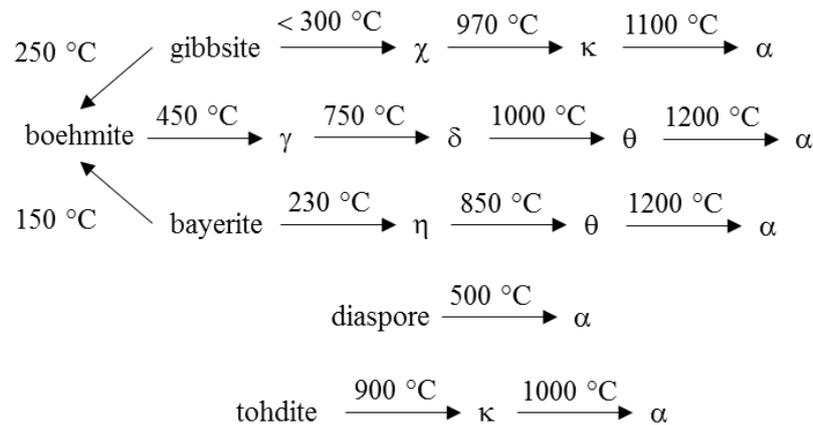


Figure 4: Schéma représentant les voies d'obtention des différents polymorphes de l'alumine (alpha, éta, gamma,...)¹¹.

Une première résolution structurale de la boehmite par diffraction des rayons X a été réalisée dans les années 1970^{12,13}. La maille de la boehmite est orthorhombique, et les différentes descriptions qui en sont faites ne diffèrent généralement que par l'ordre des axes principaux choisis pour la description de la maille. La maille élémentaire que nous avons choisie d'utiliser a été définie par Christoph, G. G. *et al.*¹³ (Figure 5). Son groupe d'espace est $Amam$ avec comme paramètres de maille $a = 3,6936\text{ Å}$, $b = 12,2140\text{ Å}$ et $c = 2,8679\text{ Å}$. Dans la littérature, les groupes d'espaces $Amam$ et $Cmcm$ peuvent être utilisés ce qui complexifie la comparaison entre différentes publications.

La boehmite est un composé lamellaire dont les feuillets sont constitués d'une couche d'octaèdres d'aluminium. Deux feuillets successifs sont liés entre eux par des liaisons hydrogène¹².

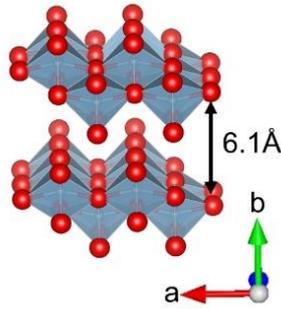


Figure 5: Structure de la boehmite selon Christoph, G. G. et al.¹³. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

La transformation de la boehmite en alumine (structure spinelle) est topotactique et pseudo-morphique, la taille et la morphologie des particules sont donc globalement conservées (Figure 6)¹⁰. Néanmoins, le réseau se contracte dans la direction orthogonale au plan (010) de la boehmite de 30 % lors de la calcination. En effet, les groupements hydroxyles se condensent dans l'espace inter-lamellaire, ce qui donne lieu à une contraction selon l'axe b de la boehmite. La translation du réseau d'atomes d'oxygène d'une structure orthorhombique vers une structure cubique face centrée entraîne la migration d'une partie des atomes d'aluminium octaédriques (environ 25%) vers des sites tétraédriques¹⁴.

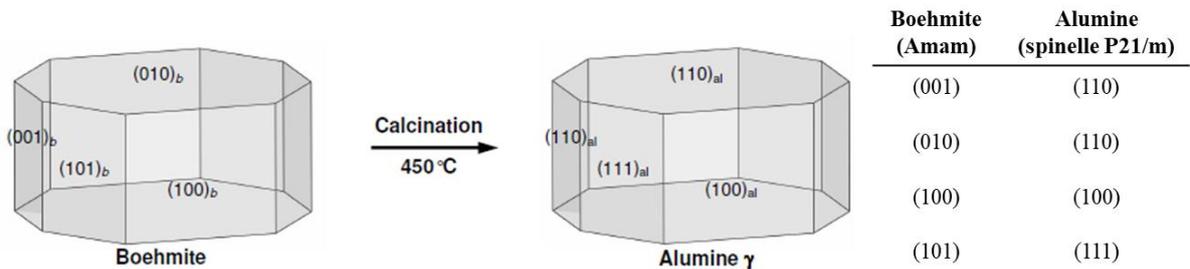


Figure 6: Figure illustrant la transformation topotactique de la boehmite dans le groupe d'espace Amam en alumine. Tableau montrant les équivalences de plan entre les deux structures^{11,15}.

La morphologie de la boehmite conditionnant la morphologie de l'alumine, nous allons nous intéresser dans la suite de ce chapitre au contrôle de la morphologie de la boehmite.

2 Morphologie des particules de boehmite

La morphologie des particules de boehmite obtenues à partir de précurseurs moléculaires en solution aqueuse peut être contrôlée dans une certaine mesure, en jouant sur différents paramètres tels que la température ou le pH^{16,17}. Des études réalisées à basse température, 95°C, ont montré que la croissance des faces cristallines pouvait être décrite à partir de considérations thermodynamiques gouvernées par les énergies de surface elles-mêmes dépendantes des charges électrostatiques de surface. Le diagramme des énergies de surface pour les faces (010), (100), (001) et (101) de la boehmite en fonction du pH (force ionique 0,5 mol.L⁻¹, 350 K) a été établi par Froidefond, C. *et al.*¹⁷ et des simulations de morphologies ont été réalisées par Chiche, D., *et al.*¹¹ puis comparées aux objets obtenus expérimentalement (Figure 7). Bien que ces calculs aient été initiés à température ambiante, l'accord entre les objets simulés et expérimentaux est relativement satisfaisant.

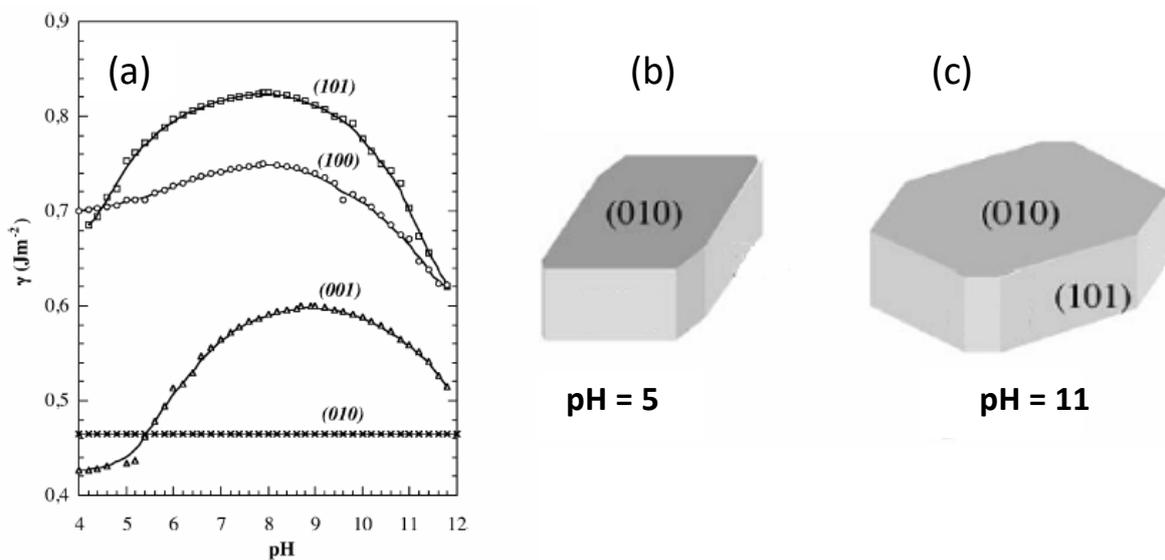


Figure 7: Diagramme d'évolution des énergies de surface de la boehmite en fonction du pH^{11,16,17} (a): Simulations de la morphologie de nanoparticules de boehmite à différents pH_f réalisées d'après ce diagramme (b) et (c).

Pour obtenir ce diagramme des énergies de surface, les auteurs se sont d'abord placés à un pH pour lequel la surface des particules de boehmite est globalement neutre, pH ~ 9, afin de calculer les énergies de surface des différentes faces par modélisation (DFT : Density Functionnal Theory). Ce calcul permet de positionner en énergie les courbes les unes par rapport aux autres. Par la suite, la variation d'énergie ($\Delta\gamma$) de chaque surface est calculée entre

pH 4 et pH 12 à partir de la loi de Gibbs (Equation 1). Ce modèle permet de corrélérer $\Delta\gamma$ à la charge de surface des groupements de surface dont les constantes d'équilibre acidobasiques peuvent être estimées *via* le modèle MUSIC¹¹. Cependant, l'hypothèse que tous les sites d'une même surface peuvent être chargés en même temps est impossible d'un point de vue électrostatique. C'est pourquoi une correction a été apportée en introduisant un facteur de répulsions électrostatiques entre les groupements chargés¹⁶ qui permet de déterminer une évolution d'énergie des surfaces plus réaliste.

Equation 1: Loi de Gibbs avec « Γ » la densité d'adsorption des espèces i (mol.m⁻²).

$$\Delta\gamma = -\sum \Gamma_i d\mu_i$$

Le théorème de Gibbs-Wulff permet ensuite de simuler l'évolution de la morphologie du matériau en fonction du pH (Equation 1) car, pour une même quantité de volume de solide formée et dans le cadre de nanoparticules, seule l'enthalpie de surface et la solubilité influent sur l'enthalpie libre de réaction (Equation 2). Or l'enthalpie de surface dépend de la quantité de surface « A » et de l'énergie de chaque face « γ ». La morphologie de la boehmite a donc été simulée pour un pH compris entre 4 et 12 et pour des $\Delta G^\circ_{\text{volume}}$ et $\Delta G^\circ_{\text{mélange}}$ constants, en faisant varier la proportion de chacune des faces jusqu'à l'obtention d'une valeur absolue de l'énergie libre de surface proche de celle de l'énergie libre du solide.

Equation 2: Equation de l'enthalpie libre de réaction (ΔG°) où « μ » représente un potentiel chimique, « A » l'énergie nécessaire à la création de la surface et γ la tension ou l'énergie interfaciale¹⁸.

$$\Delta G^\circ = \Delta G^\circ_{\text{volume}} + \Delta G^\circ_{\text{surface}} + \Delta G^\circ_{\text{mélange}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{volume}} = n(\mu_{\text{solide}} - \mu_{\text{liquide}})$$

$$\Delta G^\circ_{\text{surface}} = A\gamma$$

La face la plus exprimée (on parle généralement de « face basale ») est la face (010) entre pH 5,5 et pH 12 car elle présente la plus faible énergie de surface (**Erreur ! Référence non valide pour un signet.**). De plus, son énergie de surface est indépendante du pH car ses groupements de surface ne se protonnent pas. Les objets obtenus sont anisotropes dans cette gamme de pH, toutefois le rapport d'anisotropie reste faible (environ 2). D'après l'expérience, dans ces conditions de synthèse (milieu aqueux, 350 K) et de pH, la morphologie obtenue est limitée par la thermodynamique à des objets plaquettaires et l'obtention d'objets présentant un rapport d'anisotropie supérieur à 10 n'est pas envisageable¹⁹.

Tableau 1: Energies interfaciales « γ » ou « E_{surf} » entre la boehmite et l'eau calculées à 100 °C et 200 °C. Le calcul corrigé implique une sursaturation en eau de la surface^{19,20,21}.

h, k, l	(010)	(101)	(100)	(001)
Esurf 100 °C (mJ.m ⁻²)	465	825	750	650
Esurf 100 °C corrigées (mJ.m ⁻²)	336	315	628	367
Esurf 200 °C (mJ.m ⁻²)	278	465	779	1104

Les énergies de surface de chaque face (010), (101), (100) et (001) utilisées pour obtenir le diagramme d'évolution des énergies de surface de la boehmite en fonction du pH ont été corrigées en 2009¹⁹. Lors de ces travaux, les auteurs se sont rendus compte que le taux d'hydratation de la surface (101) avait été sous-estimé. Cela a une influence sur l'énergie de surface de la face (101) et son positionnement par rapport aux autres faces mais pas sur les conclusions générales de l'étude précédente.

Des travaux récents²¹ se sont basés sur l'étude réalisée par Jolivet *et al.*¹⁶ et ont étendu le modèle à une température plus élevée, de 200 °C (Figure 8). D'après le diagramme d'évolution des énergies de surface de la boehmite en fonction du pH réalisé à cette température, dans ces conditions de synthèse (milieu aqueux, 200 °C) et de pH (entre 4 et 12), la morphologie obtenue est de nouveau limitée par la thermodynamique à des objets plaquettaires. L'obtention d'objets stables thermodynamiquement et présentant un rapport d'anisotropie supérieur à 10 n'est donc pas envisageable même à 200 °C. Il est important de noter que les auteurs ont utilisé la constante diélectrique de l'eau à température ambiante (78,5) au lieu de celle à 200 °C (45 - 50)²² dans leurs calculs. Cela peut induire un biais car l'énergie de surface dépend de la constante diélectrique.

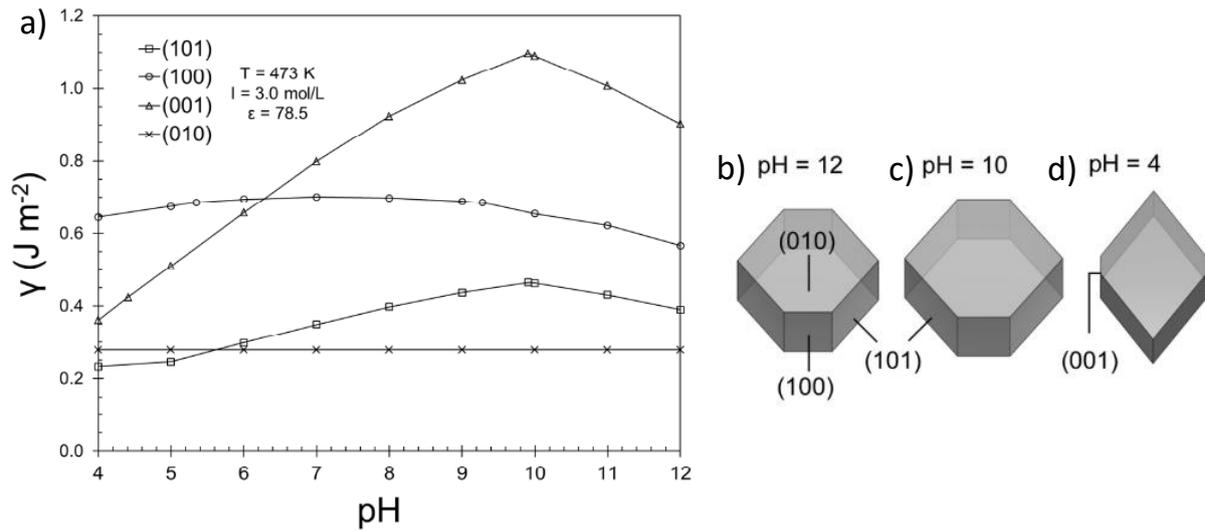


Figure 8: Diagramme d'évolution des énergies de surface de la boehmite en fonction du pH à 200 °C¹ a). Les valeurs de la force ionique et de la constante diélectrique de l'eau sont indiquées sur la figure. Simulations de la morphologie de nanoparticules de boehmite à différents pH réalisées d'après ce diagramme : b), c) et d).

Des travaux montrent pourtant qu'il est possible de synthétiser des objets présentant un rapport d'anisotropie autour de 10 en milieu aqueux ou organique. Différentes conditions de synthèse mènent à ce type d'objets, nous avons donc cherché à les identifier^{8,9,23-25}. Les différentes stratégies conduisant à l'obtention de cette forte anisotropie de forme sont présentées ci-dessous.

3 Différentes voies de synthèse d'objets anisotropes reportées dans la littérature

La première synthèse d'une boehmite très anisotrope ($L/D \geq 10$) reportée date de 1961²⁶. Durant les 15 dernières années, environ 30 publications sont parues correspondant aux mots clés « (nano)bâtonnets » ou « (nano)fibres » de boehmite ou d'alumine. Les deux termes sont employés dans la littérature pour décrire des objets similaires, sans distinction claire.

L'approche de synthèse la plus explorée est la voie sol-gel. D'autres voies d'accès alternatives sont documentées dans la littérature mais ne seront pas détaillées ici : voie électrochimique^{27,28,28}, évaporation thermique²⁹, processus de micro-emulsion³⁰. Une réaction de type sol-gel peut être réalisée en milieu organique^{7,31}, ou en milieu aqueux en présence ou non de surfactants^{8,32-34}.

3.1 Voie organique

Quelques publications concernent l'obtention de nanobâtonnets par voie organique. Dès 1998, Khalil, K. M. S.³¹ décrit la synthèse de xérogels contenant des boehmites dites « fibreuses ». Ce type de morphologie est généralement obtenue lors de l'utilisation d'isopropoxyde d'aluminium en milieu biphasique (heptane et eau) et généralement en milieu basique^{31,35}. Ici, le précurseur est dans la phase organique et de l'eau est ajoutée dans des quantités permettant d'hydrolyser le précurseur (quantité d'eau faible). Les clichés de MET montrent clairement l'obtention de feuillets fins de boehmite plus ou moins repliés sur eux-mêmes et entourés d'objets plaquettaires. Il est donc difficile de définir leur morphologie (Figure 9).

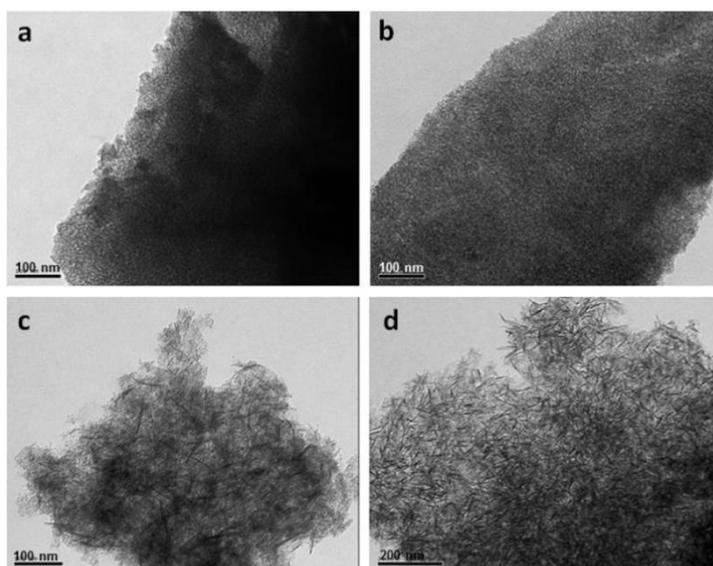


Figure 9: Clichés de MET de boehmite synthétisée en ajoutant au milieu réactionnel: (a) 0,5 mL, (b) 1 mL, (c) 3 mL et (d) 5 mL d'acide nitrique à 67 %³⁵.

Une autre voie de synthèse en milieu biphasique a été développée par Ma, M. G. *et al.*⁷. Les auteurs mélangent un sel d'aluminium ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) à du dodécylbenzène sulfonate de sodium et de la soude en milieu biphasique (diméthyle benzène et eau). La phase organique est ensuite récupérée, placée dans un autoclave et chauffée à 200 °C pendant 24 h. Après plusieurs lavages et un séchage à 60 °C sous vide, la poudre est caractérisée par MET. Des bâtonnets de boehmite bien définis (Figure 10) avec un rapport d'anisotropie de 10 et un diamètre de particules supérieur à 10 nm sont obtenus. Après calcination à 500 °C pendant 3 h, la morphologie est conservée.

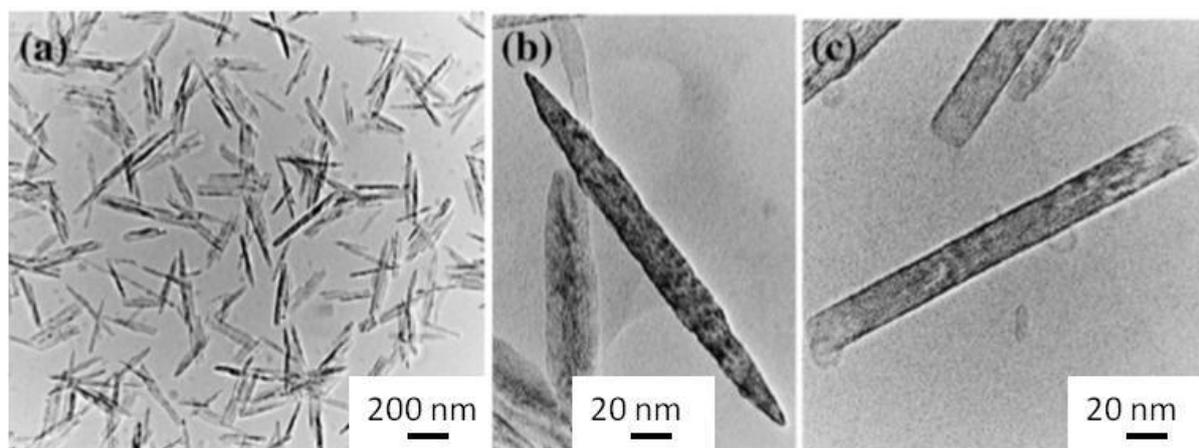


Figure 10: Clichés de MET de boehmite à différents grossissements (a,b,c), diamètre des nanobâtonnets compris entre 15 et 25 nm et longueur comprise entre 170 et 320 nm⁷.

Des analyses de DRX, de HRMET et de SAED ont été réalisées par les auteurs sur l'alumine (Chapitre matériels et méthodes). Les objets synthésés sont monocristallins ou polycristallins orientés (Figure 11 (b)). L'attribution proposée par les auteurs des spots de diffraction peut surprendre car la distance entre le centre et les spots attribués aux directions [511] et [400] sont presque égales, alors que d'après la fiche JCPDS 00-010-0425 ces distances diffèrent d'environ 25 %. Les analyses de HRMET et de DRX (Figure 11) confirment que les particules sont monocristallines ou polycristallines orientées. Il est à noter que cette analyse DRX est la seule publiée pour le moment, montrant une différence notable d'intensité et de largeur à mi-hauteur entre les pics (400) et (440). Cette différence d'intensité provient de l'anisotropie du matériau (Figure 11).

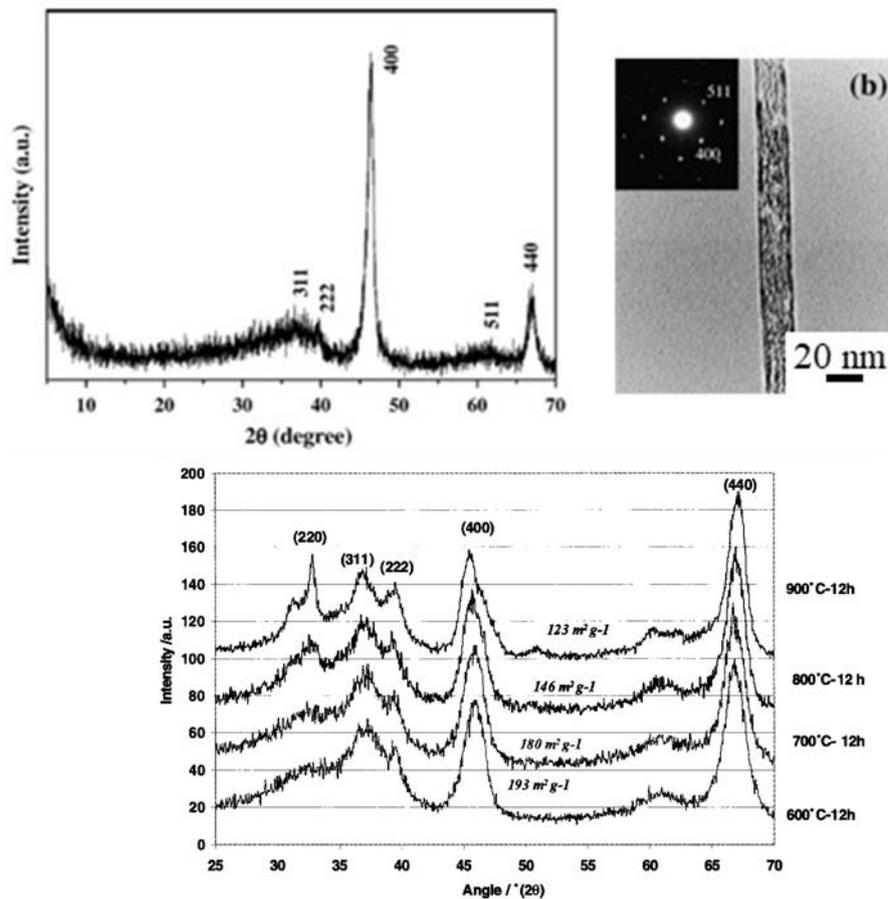


Figure 11: Diffractogramme (en haut à gauche) et clichés de MET et de SAED (en haut à droite) de l'alumine obtenue après calcination⁷. Diffractogramme d'alumines plaquettaires calcinées à différentes température (en bas)¹⁰.

Cette première sous-partie nous a permis de mieux définir la morphologie qui nous intéresse dans le cadre de cette thèse, des bâtonnets clairement identifiables et cristallins. De

plus, la publication de Ma, M. G. et al.⁷ nous renseigne sur les outils de caractérisation usuels (diffraction des rayons X, microscopie électronique en transmission et diffraction électronique à sélection d'aire) pour la détermination des morphologies et nous apporte des informations sur la direction de croissance possible des bâtonnets d'alumine, la direction [400].

3.2 Voie aqueuse avec surfactant

La plupart des alumines actuellement utilisées industriellement étant synthétisées par voie aqueuse, à partir de réactifs peu coûteux tels que des sels d'aluminium, de l'eau, des acides et bases minérales, il est plus judicieux d'essayer de rester dans des conditions de synthèse similaires.

Plusieurs équipes ont réussi à obtenir des alumines avec un rapport d'anisotropie élevé en utilisant des polymères^{8,34,36} ou des surfactants^{23,33,37,38} qui permettent de bloquer la croissance de certaines faces, favorisant ainsi de nouvelles morphologies. Les polymères utilisés dans les publications décrites ci-dessous (oxyde de polyéthylène (PEO) et polyacrylate de sodium (NaPa) - Figure 12) sont décomposés durant la calcination^{8,39}.

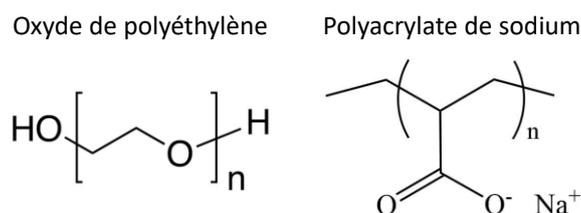


Figure 12: Formules chimiques de l'oxyde de polyéthylène (PEO) et du polyacrylate de sodium (NaPa).

Les protocoles de synthèse lors de l'utilisation de ces deux surfactants diffèrent. Le premier protocole consiste à précipiter un oxyde d'aluminium en milieu acide³⁴ (NaAlO₂ et acide acétique). Le solide amorphe formé est ensuite redispersé, après une étape de lavage visant à éliminer les contre-ions, dans un milieu contenant un surfactant, le PEO. Le mélange est chauffé à 100 °C pendant 2 jours dans un autoclave.

Le second protocole de synthèse implique la dissolution en solution aqueuse de chlorure d'aluminium et de NaPa⁸. Le pH du mélange est ensuite ajusté à pH = 11 grâce à l'ajout de soude. La solution obtenue est placée dans un autoclave et chauffée à 160 °C pendant 7 jours.

Le pH final est compris entre 8,0 et 8,5 ce qui est original pour l'obtention de bâtonnets de boehmite en milieu aqueux. En effet, nous verrons par la suite que les bâtonnets de boehmite sont généralement obtenus à des pH de fin de synthèse (pH_f) acides.

Tableau 2: Résultats de l'analyse de physisorption d'azote sur les différentes alumines synthétisées. $\langle D \rangle$ est le diamètre hydrodynamique des pores ³⁴.

Rapport PEO/Al	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	$\langle D \rangle$ (nm)	Vp ($cm^3.g^{-1}$)
0	322	5,9	0,471
0,24	360,0	15,7	1,409
0,47	376,2	17,1	1,616
0,95	347,4	22,4	1,946
1,95	373,1	12,7	1,185

Ces deux synthèses ont en commun l'ajout d'un surfactant au milieu réactionnel avant le traitement hydrothermal afin d'orienter la croissance de la boehmite par effet stérique et/ou de confinement. Les auteurs des deux publications ont montré que l'ajout de surfactant est nécessaire à l'obtention de particules anisotropes (Figure 13). Dans le cadre de l'utilisation du PEO, lorsque le rapport PEO/Al augmente les propriétés texturales des objets synthétisés augmentent (volume poreux et diamètre de pores - Tableau 2)³⁴. Cette tendance n'est vraie que pour les rapports PEO/Al inférieurs à 1.

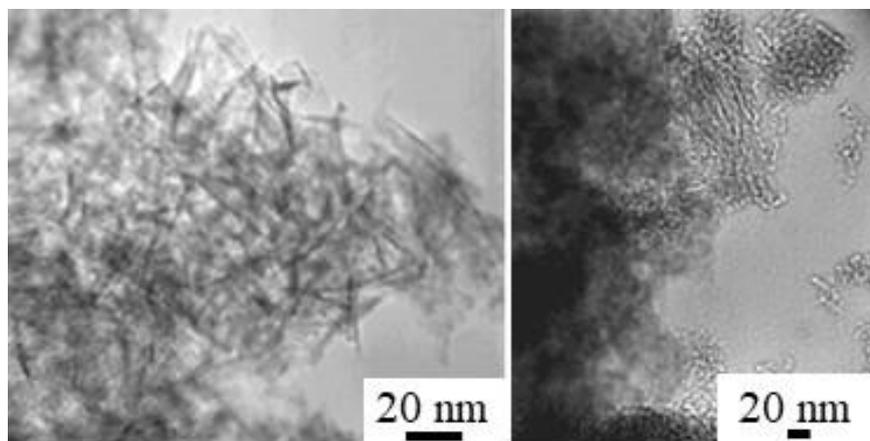


Figure 13: Images de MET de l'alumine γ préparée avec un rapport molaire PEO/Al = 0,47 (à gauche) et un rapport PEO/Al = 0 (à droite)³⁴.

L'influence du temps d'autoclavage sur la morphologie des particules, pour un rapport NaPa/Al fixe (0,57), a été étudié⁸. Aux temps courts (1 jour – 160 °C) des particules ayant une morphologie mal définie sont obtenues. Ensuite (2 jours – 160 °C) un mélange de fibres et de sphères ou de plaquettes est observé par microscopie. Enfin après 4 à 7 jours de réaction à 160 °C, des fibres seules sont synthétisées (Figure 14). Cette étude a également été réalisée sans ajout de polymère. Des plaquettes sont obtenues quel que soit le temps d'autoclavage. Les auteurs se sont cependant limités à des durées d'autoclavage inférieures à 48 h. Or, les particules sous formes de fibres ne sont réellement visibles en microscopie qu'à partir d'un temps de réaction supérieur ou égal à 48 h lors de l'utilisation du polymère. Une analyse par diffusion dynamique de la lumière (DLS) a été réalisée sur des échantillons synthétisés à 160 °C après 17 h, 24 h et 48 h. Deux populations distinctes correspondant à des « objets primaires » et des fibres sont obtenues. De plus, un agrandissement sur les clichés de microscopie montre que les fibres sont composées de plusieurs petites « particules primaires ». Il apparaît donc que les fibres sont polycristallines. Aucune analyse élémentaire n'a été réalisée pour vérifier la présence ou non de sodium après calcination

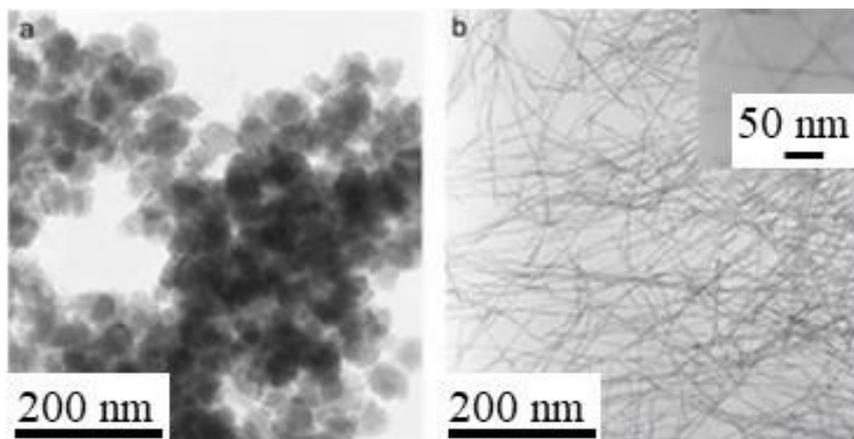


Figure 14: Clichés de MET des échantillons synthétisés à 160 °C pendant 17 h (a) et 7 j (b) contenant du polyacrylate de sodium⁸.

Enfin, un mécanisme de formation de ces objets fortement anisotropes est proposé par Zhu, H. Y. *et al.*³⁴ (Figure 15). Selon eux, les cristallites de boehmite se formant au cours de la réaction sont très proches car confinées entre des micelles de PEO qui forment un « moule ». De plus, le PEO interagirait avec les nanoparticules de boehmite *via* des liaisons hydrogène, ce qui permettrait la diminution de l'énergie de surface de certaines faces et donc l'obtention

d'objets très anisotropes. Cependant les auteurs³⁴ ne donnent aucune preuve confirmant ce mécanisme. Ce mécanisme peut également être évoqué pour expliquer la formation de particules anisotropes lors de l'utilisation du NaPa. Ce polymère peut orienter la croissance par des effets stériques ou de confinement et peut servir de « moule » tout comme le PEO.

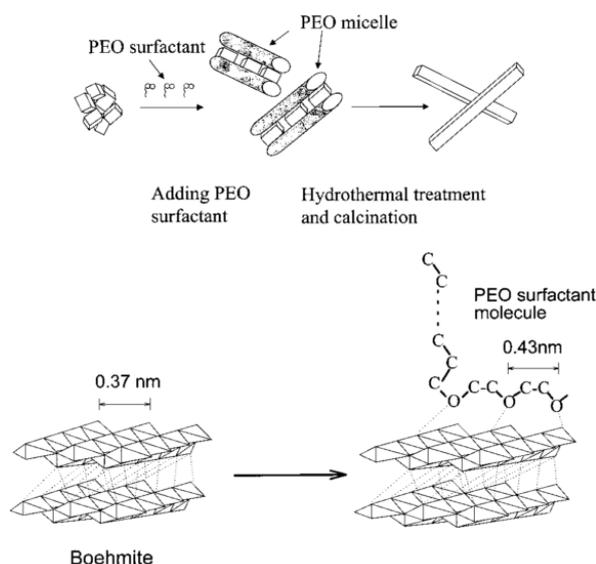


Figure 15: Proposition de mécanisme d'obtention des nanobâtonnets d'après H. Y. Zhu et al.³⁴.

Dans ces deux études, la quantité de polymère et le temps de réaction sont des paramètres critiques dans l'obtention de particules très anisotropes. Les particules anisotropes obtenues sont polycristallines lors de l'utilisation de NaPa.

Certaines équipes ont utilisé des additifs qui ne sont pas des polymères^{23,33,37,38}. Ce sont des bases de type amine ou contenant un ion ammonium, ou encore des acides carboxyliques qui permettent d'orienter la croissance des cristallites. Nous allons nous intéresser plus particulièrement à une étude utilisant un additif contenant des fonctions amine. La réaction étudiée dans la publication implique une précipitation à partir de nitrates d'aluminium dans de l'eau contenant de l'éthylènediamine. Un solide amorphe blanc présentant un pH de 5 est obtenu et transféré dans un autoclave chauffé à 200 °C pendant 12 h. Le pH final de réaction est toujours de 5. Lors de cette réaction, l'éthylène diamine ($\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$) peut jouer le rôle de ligand ou le rôle de base. Ici, il semble plutôt jouer le rôle de base ($\text{pH} < \text{pKa}$ avec $\text{pKa} = 7,6$ et $10,7$).

Les objets obtenus ont été analysés par MET. Ils sont très anisotropes : longueur comprise entre 10 nm et 100 nm et largeur d'environ 10 nm (Figure 16 (a-b)). Les spots et les franges de diffraction obtenus en HRMET (Figure 16) permettent d'affirmer que les nanobâtonnets synthétisés sont monocristallins ou polycristallins orientés. Les franges de diffraction observables sur la Figure 16 (b) correspondent aux plans (131). La même réaction a été réalisée à pH 10 en augmentant la quantité d'éthylènediamine (de 0,96 à 1,6 amine/Al) et après traitement thermique, des plaquettes sont obtenues (Figure 16 (c-d)). Les franges de diffraction observables sur la Figure 16 (d) correspondent à des plans (020).

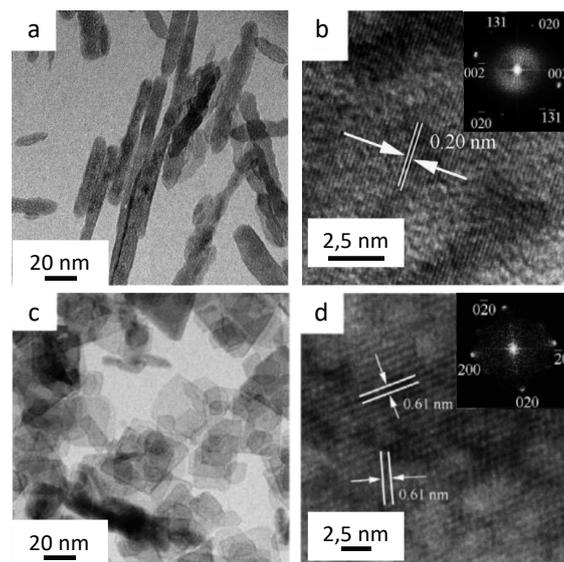


Figure 16: Clichés de MET et de HRMET des échantillons synthétisés à 200 °C pendant 12 h en fonction du pH initial avant autoclavage de la suspension: (a-b) pH_i 5 et (c-d) pH_i 10²³.

Enfin, l'effet d'une autre base azotée, l'hexaméthylènetétramine (HMTA), a été étudié. La forte anisotropie à pH 5 est conservée mais pas la morphologie, qui est ici de type filaments (Figure 17). Les auteurs n'ont pas démontré que la présence d'azote était nécessaire à la formation d'objets fortement anisotropes. Enfin, aucune analyse élémentaire n'a été réalisée pour vérifier la présence d'azote après calcination.

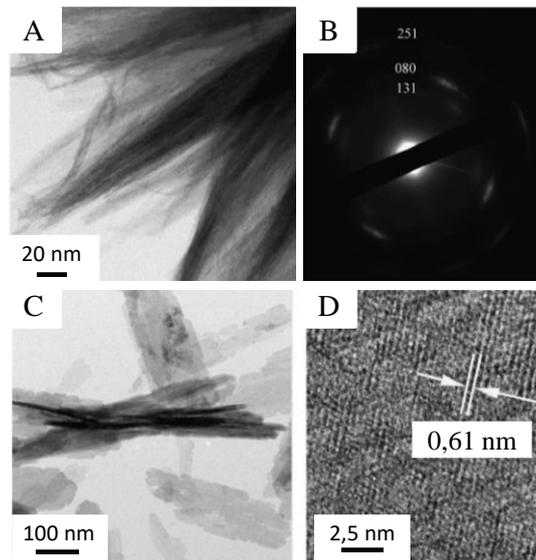


Figure 17: Clichés de HRMET des échantillons préparés à 200 °C et utilisant l'HMTA comme base: (A-B) pHi 5 et (C-D) pHi 10²³.

Il a été démontré dans cette partie que l'augmentation de l'anisotropie de forme conduit à une augmentation du volume poreux³⁴. Néanmoins, le mécanisme mis en jeu pour contrôler la croissance des bâtonnets n'est pas toujours explicité. En particulier, le rôle du complexant ou de l'additif organique utilisé n'est pas très clair. Il est difficile de dissocier la complexation des espèces en solution de celle des surfaces voire même un effet de base de bronstedt de certaines amines.

3.3 Voie aqueuse sans surfactant

La dernière voie solvothermale d'obtention de bâtonnets est la voie aqueuse sans utilisation de surfactant. Celle-ci est la plus intéressante industriellement car la plus simple à mettre en œuvre à grande échelle. De plus, elle permet d'éviter, dans certains cas, l'empoisonnement de la surface du support catalytique, du fait l'utilisation d'additifs qui peuvent générer des impuretés après calcination. Nous allons évoquer dans cette partie différentes manières d'obtenir des bâtonnets de boehmite.

3.3.1 Utilisation de sel d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de boehmite solide préformée comme source d'aluminium

3.3.1.1 Synthèse de bâtonnets de boehmite à partir de sel d'aluminium en une étape.

Une autre synthèse, similaire à celles présentées dans les sous parties ci-dessus, a été étudiée dans la littérature^{9,27,34}. Du chlorure d'aluminium est précipité dans de l'eau par un mélange de base ($\text{NH}_3 + \text{NaOH}$) pour former un solide amorphe. Ce solide est ensuite placé dans un autoclave et subit un traitement hydrothermal à 200 °C pendant 12 h. Cette synthèse implique un autoclavage de solide amorphe sans étape de lavage.

La variation de morphologie des objets finaux en fonction du pH initial, pour des pH compris entre pH = 4 et pH = 10, a été étudiée (Figure 18). Pour les pH initiaux les plus acides ($\text{pH}_i < 4$), aucun précipité n'est obtenu. Des bâtonnets sont observables pour un $4 \leq \text{pH}_i \leq 6$. Le diamètre des bâtonnets synthétisés dans ces conditions est compris entre 10 nm et 30 nm et leur longueur entre 100 nm et 200 nm. Pour un pH_i de 6, les auteurs observent que les bords des objets observés par microscopie sont moins « lisses » (Figure 18 (d)). Une analyse HRMET sur l'échantillon synthétisé à un pH_i de 5 montre des franges de diffraction avec une distance interréticulaire de 0,32 nm, ce qui correspond à la distance entre les plans (120). Une analyse SAED permet de confirmer le caractère monocristallin, ou polycristallin orienté, des bâtonnets synthétisés à $\text{pH}_i = 5$. Il est difficile de dire si cette analyse corrobore l'orientation des bâtonnets donnée par HRMET car l'attribution des spots de diffraction est contestable. En effet, la distance entre le spot identifié comme étant la direction [020] et le centre devrait être deux fois plus grande que celle entre le spot identifié comme étant la direction [120] et le centre ($d(020) = 6,1 \text{ \AA}$ et $d(120) = 3,16 \text{ \AA}$). Or sur le cliché de SAED les deux spots semblent être à équidistance du centre. De plus, les paramètres de maille de la boehmite, $a = 5,293 \text{ \AA}$, $b = 5,264 \text{ \AA}$ et $c = 5,318 \text{ \AA}$, utilisés dans la publication de Deng, Y. *et al.*⁹ ne sont pas communs (JCPDS 21-1307).

Après calcination à 500 °C pendant 2 h l'alumine obtenue garde une morphologie très anisotrope avec un diamètre égal (10 nm à 30 nm) et une longueur supérieure (1 μm à 2 μm) à ceux du matériau avant calcination. Aucune étude mécanistique expérimentale ne vient accompagner la synthèse des bâtonnets.

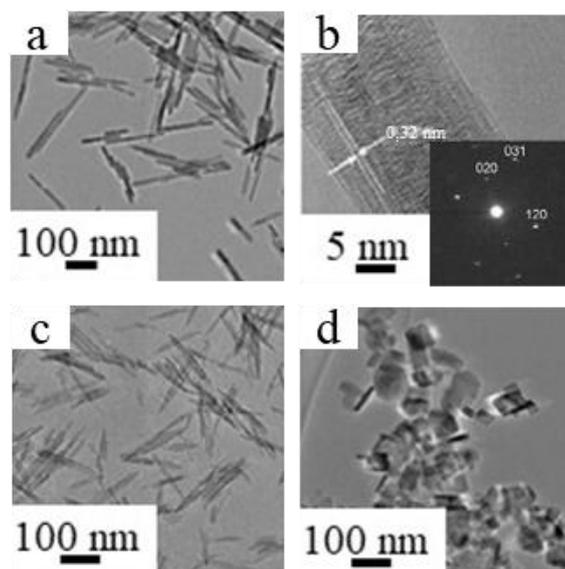


Figure 18: Clichés de MET de boehmite synthétisée à un pH de : 5 (a), 6 (c), 7 (d), (b) cliché de HRMET de l'échantillon (c) avec SAED (insérée)⁹.

H. Hou *et al.*³² ont étudié le mélange de chlorure d'aluminium solide avec l'amidure de sodium solide. L'amidure de sodium réagit avec l'eau pour former de l'ammoniaque et de la soude. Il est donc possible de rapprocher cette synthèse de la précédente, une différence restant la quantité de base utilisée (rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 6,0$ contre 2,7 pour la synthèse précédente) qui est ici en excès. Le milieu réactionnel est chauffé à 200°C.

Des nanotubes de boehmite sont observables par MET au bout de 12 h de réaction (Figure 19). Au bout de 20 h de réaction, des nanobâtonnets sont obtenus (Figure 20).

La synthèse après 12 h mène à des objets polycristallins, selon l'analyse SAED, avec un diamètre compris entre 2 nm et 5 nm et une longueur de 100 nm (Figure 19). L'analyse de HRMET permet de voir une différence de contraste entre la partie centrale de l'objet et le bord. Les auteurs en concluent que les objets synthétisés sont des nanotubes. Le mécanisme proposé par les auteurs est le suivant : (i) agrégation des cristallites plaquettaires, (ii) enroulement des feuillets obtenus sur eux-mêmes. Ce mécanisme a déjà été décrit dans le cadre de la synthèse d'hydroxydes de cuivre⁴⁰ et prouvé par microscopie électronique en transmission.

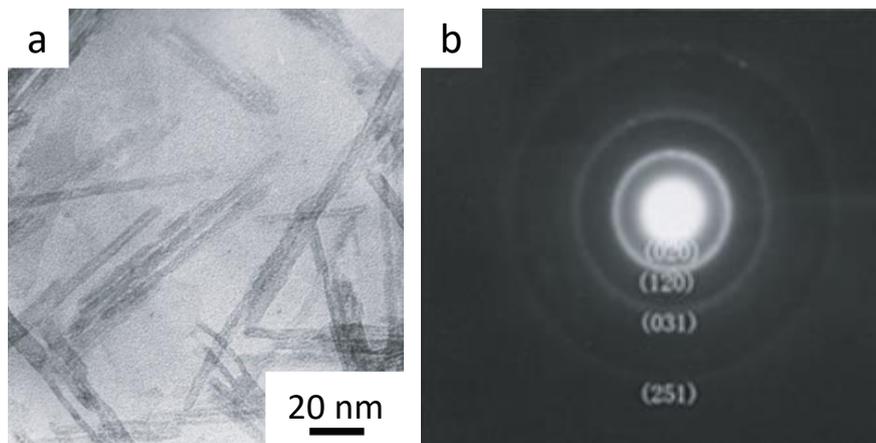


Figure 19: Clichés de MET des nanotubes de boehmite formés à 200 °C pendant 12 h. Le premier cliché (a) donne une vue générale de la morphologie. Une analyse par SAED a également été réalisée (b)³².

La même synthèse a été réalisée pour des temps de réaction de 2 h et 4 h. Des plaquettes sont obtenues ce qui est compatible avec le mécanisme proposé. Cependant, il n'y a aucune preuve de l'agrégation des particules ou de leur enroulement dans le cas de la boehmite.

Au bout de 20 h de réaction, des nanobâtonnets sont obtenus. Leurs diamètres sont compris entre 15 nm et 20 nm et leurs longueurs sont au maximum de 180 nm. L'analyse de HRMET ainsi que l'analyse de SAED réalisées sur boehmite montrent que les objets sont monocristallins ou polycristallins orientés (axe de zone [310]) et la distance inter-réticulaire mesurée (0,19 nm) correspond à la distance entre deux plans (131). Le passage de nanotubes polycristallins à des nanobâtonnets monocristallins n'a pour le moment pas encore été expliqué. Il est à noter qu'il est complexe de réaliser de la HRMET et de la SAED sur la boehmite. Ce matériau étant un oxyhydroxyde d'aluminium, il évolue rapidement sous le faisceau. C'est pourquoi l'interprétation de ces analyses est souvent erronée (Chapitre matériels et méthodes).

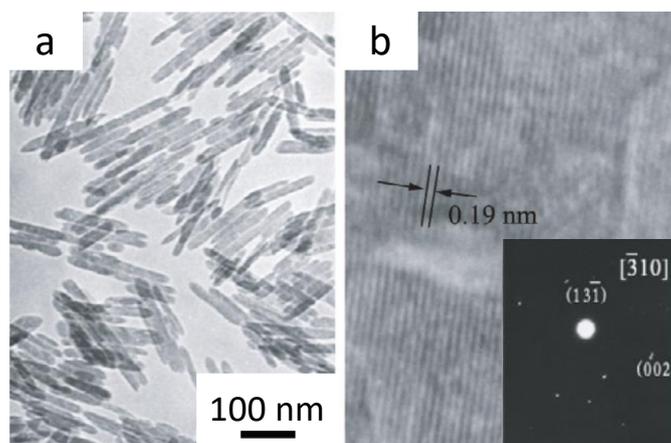


Figure 20: Clichés de MET des nanobâtonnets de boehmite synthétisés à 200 °C pendant 20 h. Le cliché de gauche (a) est une vue générale de la morphologie des objets. Le cliché de droite (b) est un agrandissement avec un insert correspondant à une analyse SAED³². Le groupe d'espace Amam est utilisé pour l'indexation.

Dans cette sous partie, plusieurs bases ont été utilisées pour synthétiser des bâtonnets. Le type de contre-ion utilisé lors de la synthèse ne semble donc pas être un paramètre clé pour l'obtention de particules fortement anisotropes. La boehmite anisotrope a été caractérisée par HRMET et SAED et les faces latérales obtenues sont discutables au vu de leurs énergies de surface : face(310) et (131) pour Hou, H. et al.³² et (120) pour Deng, Y. et al.⁹. L'influence du pH_i de réaction sur la morphologie a également été étudié. Des bâtonnets sont obtenus pour un pH_i compris entre 4 et 6. En dessous de cette valeur, aucun précipité n'est obtenu. Au-delà de $pH_i = 6$, des plaquettes sont synthétisées⁹. Enfin, un mécanisme de formation des bâtonnets de boehmite a été proposé par Hou, H. et al.³² : (i) agrégation des cristallites plaquettaires, (ii) enroulement des feuillettes obtenus sur eux-mêmes. Aucune preuve expérimentale directe ne vient étayer ce mécanisme pour le moment.

3.3.1.2 Redissolution en milieu acide par voie hydrothermale d'un solide préformé.

Une méthode de synthèse de nanobâtonnets de boehmite a été développée par He, T. et al.^{41,42}. Elle consiste, comme précédemment, à précipiter un solide amorphe à partir du chlorure d'aluminium en milieu basique (NH_3). La différence majeure ici avec la partie précédente est que le solide amorphe est lavé puis redispersé dans un milieu contenant de l'acide sulfurique. Le mélange est placé dans un autoclave à 240 °C pendant 16 h.

La quantité d'acide sulfurique ajoutée a été variée afin de voir l'effet induit sur la morphologie (Figure 21)⁴². Des objets très anisotropes ont été synthétisés pour des pH initiaux

(pH_i) compris entre 1,27 et 2,27. Lorsque le pH_i est compris entre 1,49 et 1,27, des objets ayant un rapport d'anisotropie supérieur à 10 ont été obtenus (largeur = 6 nm – 13 nm et longueur = 150 nm – 2000 nm) ; pour des concentrations en acide sulfurique supérieures à $0,054 \text{ mol.L}^{-1}$, une nouvelle phase est synthétisée, la phase $(H_3O)Al_3(SO_4)_2(OH)_6$ (fiche JCPDS : 16-0409). Le point critique de cette synthèse est l'acidité du milieu réactionnel qui semble nécessaire à l'obtention de particules très anisotropes. Si l'acide n'est pas ajouté au milieu réactionnel, de gros objets ayant une morphologie peu anisotrope sont observables.

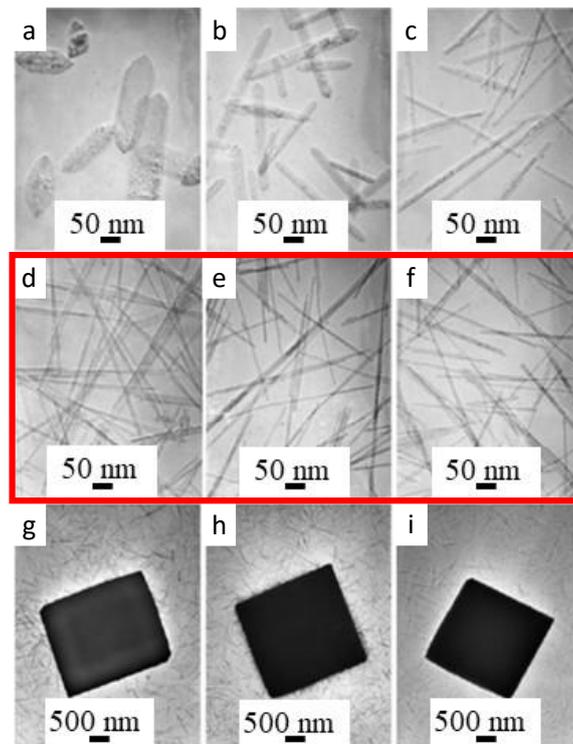


Figure 21: Clichés de MET pour une synthèse à 240°C pendant 16 h. Le pH de la solution initiale a été varié en ajoutant différentes quantités de H_2SO_4 : (a) pas d'ajout d'acide – pH_i inconnu, (b) $pH_i = 2,27$, $pH_i = 1,96$ (c), $pH_i = 1,68$ (d), $pH_i = 1,49$ (e), $pH_i = 1,37$ (f), $pH_i = 1,27$ (g), $pH_i = 1,19$ (h) et $pH_i = 1,07$ (i) ⁴².

Afin de mettre en évidence l'adsorption des ions sulfates à la surface du matériau, la quantité de sulfates en solution au début et à la fin de la réaction a été déterminée par spectrophotométrie du chromate de baryum, pour chacune des concentrations évoquées précédemment (Figure 22). En effet, le baryum se solubilise pour précipiter avec les ions sulfates. Des chromates sont donc libérés en solution et peuvent être dosés en spectrométrie. Les données montrent une diminution des ions sulfates en solution durant la réaction, ce qui confirme l'adsorption de ces ions à la surface des particules de boehmite ou la formation de la

phase $(\text{H}_3\text{O})\text{Al}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. A pH acide, la boehmite est soluble dans l'eau (Chapitre matériels et méthodes), des ions Al^{3+} sont relargués en solution et sont complexés par les ions sulfates. Autour d'une concentration de $0,05 \text{ mol.L}^{-1}$ la cristallisation de la phase contenant des sulfates est observée.

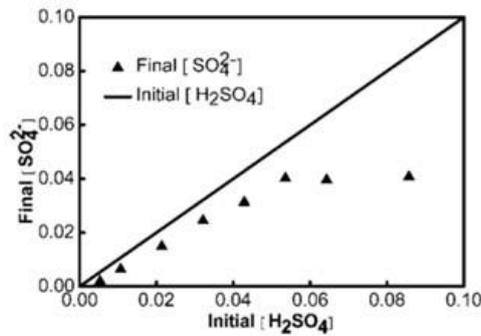


Figure 22: Concentration finale d'ions sulfates dans la solution en fonction de la concentration initiale ⁴².

Enfin, des analyses de HRMET et de SAED permettent d'observer des spots ainsi que des franges de diffraction (Figure 23). Le caractère monocristallin, ou polycristallin orienté, des objets synthétisés est donc prouvé. La distance inter-réticulaire mesurée est de $0,37 \text{ nm}$, ce qui correspond à la distance entre deux plans (200). L'axe de zone permettant l'obtention de spots de diffraction est la direction $[120]$, la seconde face latérale est donc la face (120). Ce résultat est étonnant car d'après le diagramme d'évolution des énergies de surface de la boehmite en fonction du pH à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ ²¹, les faces les plus stables sont la face (101) puis la face (010) et enfin la face (001). Ces faces devraient donc, en théorie, être les plus exposées, sauf si les sulfates modifient significativement les stabilités relative des faces. Les auteurs ont identifié la direction de croissance comme étant la direction $[002]$ (groupe d'espace *Amam*). Il est important de noter ici que l'indexation a été réalisée dans un système *Amam*.

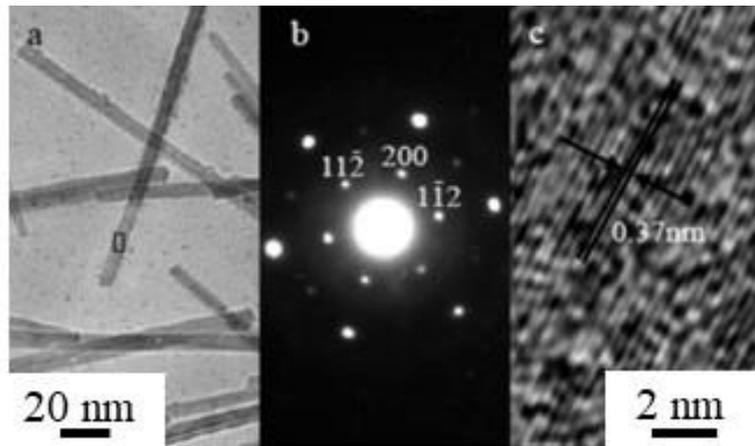


Figure 23: Clichés de MET (a), SAED (b) et HRMET (c) de bâtonnets de boehmite, $[H_2SO_4] = 0.021 M^{42}$.
Groupe d'espace utilisé pour l'indexation : $Cmcm$.

Cette équipe a ensuite publié un second article traitant l'influence du type de contre-ion utilisé lors de la synthèse sur la morphologie pour un pH initial de 4²⁴. Différents réactifs ont été testés : HNO_3 , HCl , H_2SO_4 , Na_2SO_4 , $NaNO_3$ et $NaCl$ (Figure 24). A 200 °C, pour des temps de réaction compris entre 2 h et 4 h en milieu acide, seule l'utilisation d' H_2SO_4 permet de conserver une morphologie très anisotrope. Une étude cinétique de la formation des bâtonnets montre cependant que des objets très anisotropes sont formés aux temps courts (Figure 24) dans tous les cas étudiés en milieu acide. Lorsque le temps de réaction augmente, les particules grossissent et tendent à former des particules moins anisotropes, mal définies, pouvant s'apparenter à des lattes terminées par des pointes de flèches. Ce résultat tendrait à dire que lorsque qu'un acide autre que l'acide sulfurique est utilisé, l'équilibre thermodynamique n'est pas atteint aux temps courts et les particules fortement anisotropes ne sont pas stables. Le temps de réaction ainsi que le type de contre-ion utilisé sont donc des paramètres clés pour obtenir des bâtonnets.

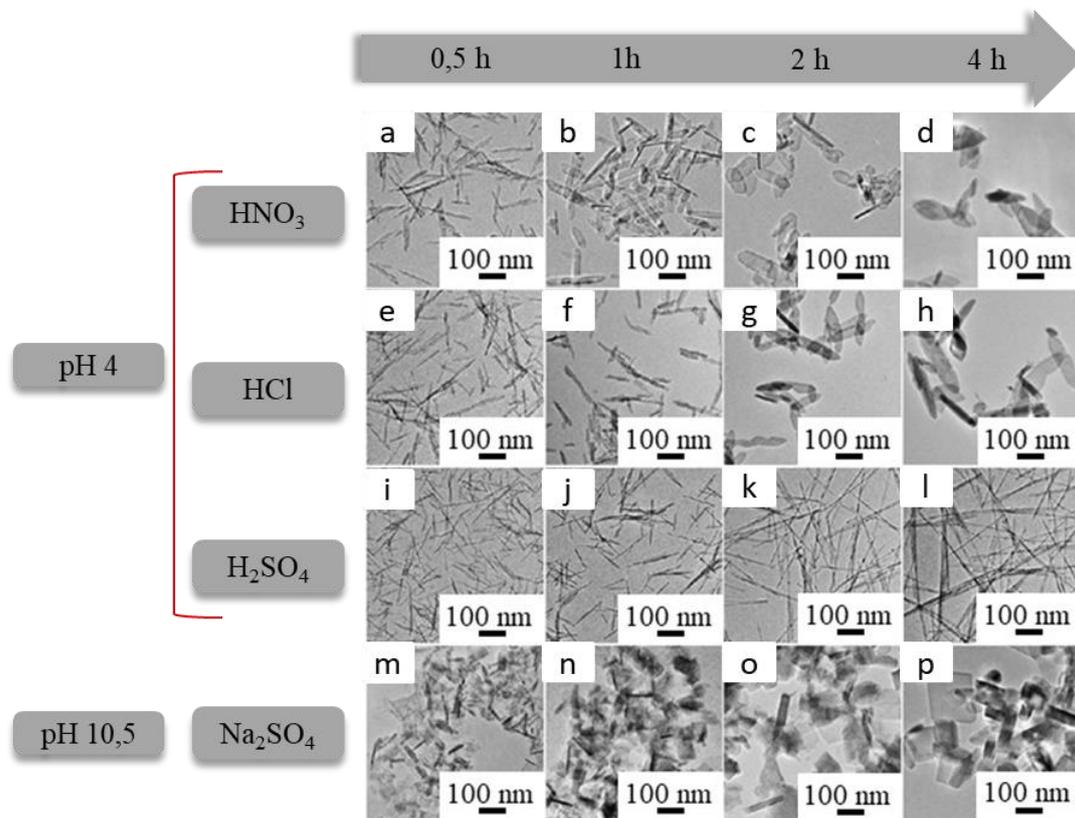


Figure 24: Clichés de MET des objets formés à pH 4 en présence de HNO_3 , HCl et H_2SO_4 ; et à pH 10,5 en présence de Na_2SO_4 ²⁴.

Une synthèse similaire, utilisant une boehmite industrielle comme solide de départ à la place du solide amorphe formé en mélangeant le chlorure d'aluminium et une base, a été développée par Xia, Y. *et al.*⁴³. Le mécanisme de formation des bâtonnets de boehmite a été étudié grâce à la comparaison des données issues de la DFT et de l'expérimentation.

Des franges de diffraction ont été obtenues en HRMET pour tous les bâtonnets synthétisés. Ils sont monocristallins ou polycristallins orientés. Deux plans ont été identifiés grâce à cette technique, le plan (010) et le plan (1k0) selon le groupe d'espace A_{mm} . Le plan (010) correspond à l'une des faces latérales des objets fortement anisotropes. La direction de croissance des objets est la direction [001]. Enfin, des défauts sont observables sur ces clichés (décalages des franges de diffraction). C'est pourquoi l'hypothèse d'un mécanisme de croissance par agrégation orientée est avancée par les auteurs.

Cette équipe propose un mécanisme de formation de ces nano-objets. L'énergie de surface affecte directement la morphologie des nanoparticules (loi de Gibbs Wulff : un cristal tend à adopter la morphologie exposant les faces ayant l'énergie de surface la plus faible). Cette énergie dépend à la fois de la concentration en groupement hydroxyle de la surface et de

l'énergie d'adsorption de la surface. Grâce à des études DFT, l'énergies d'adsorption des ions SO_4^{2-} dans des milieux neutres et acides a été calculée. Seules les énergies d'adsorption en milieu acide seront reportées car il y a peu de différences avec le milieu neutre dans les deux cas présentés. L'énergie d'adsorption permet de savoir sur quelle face les ions vont préférentiellement s'adsorber. Plus elle est négative, plus la liaison chimique entre l'ion et la surface est forte. Pour les ions sulfates, les valeurs d'énergie d'adsorption sont négatives pour les faces (010) et (100). Les ions sulfates ont une grande affinité pour la face (100) (-9,88 eV contre -8,76 eV pour la face (010)). Par contre ils n'en ont aucune pour la face (001). Les ions sulfates peuvent donc orienter l'agrégation des particules par adsorption sélective sur certaines faces. La même étude a été réalisée pour les ions chlorure. L'agrégation orientée lors de l'utilisation de ces ions se fait selon la même direction, [001]^{25,43}.

Enfin, Peng, L. *et al.*⁴⁴ ont synthétisé de la boehmite en utilisant un aluminat de sodium et du sulfate d'aluminium. Le pH avant autoclavage est de 8,5 et le traitement thermique de 180 °C pendant 24 h. Des nanobâtonnets de boehmite ayant une largeur d'environ 6 nm et une longueur d'environ 50 nm, sont observables par MET (Figure 25). Une calcination de 2 h à plusieurs températures a ensuite été réalisée (entre 400 °C et 1200 °C). La morphologie est conservée quelle que soit la température de calcination. Après une calcination de 2 h à 500 °C, la surface spécifique est de 208 m².g⁻¹ et le volume poreux de 0,53 cm³.g⁻¹.

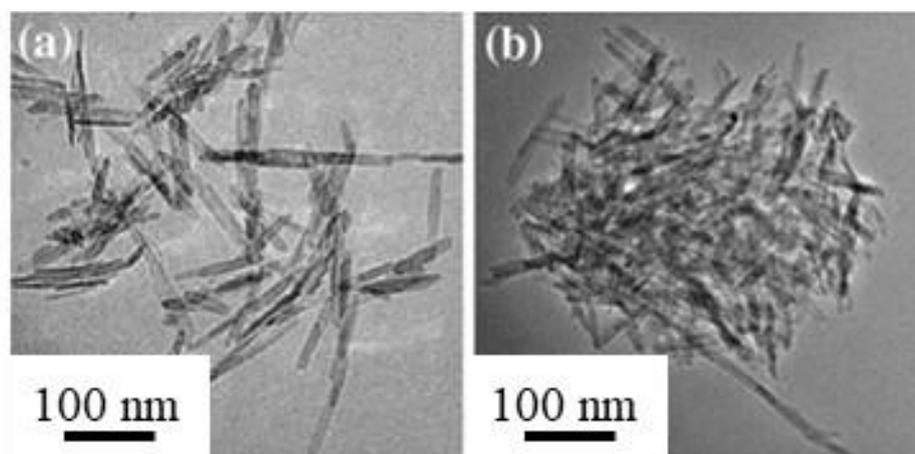


Figure 25: Clichés de MET de nanobâtonnets de boehmite (a) et de l'échantillon obtenu après un traitement thermique à 400 °C (b)⁴⁴.

Ces travaux montrent que des particules de boehmite présentant une forte anisotropie de forme peuvent être obtenues en solution aqueuse sans complexant ni surfactant et à partir

d'une large gamme de précurseurs (sel d'aluminium et base, boehmite industrielle et acide, ...). Le mélange de précurseurs doit conduire à un solide amorphe ou cristallin avant autoclavage et à un milieu acide après autoclavage. Les températures des traitements hydrothermaux nécessaires à la cristallisation sont élevées : ces bâtonnets sont observés pour des synthèses réalisées entre 180 °C et 240 °C. Les mécanismes de croissance restent encore peu compris et la pertinence des paramètres de synthèse à démontrer, notamment le rôle de contre-ions présents dans le milieu. Les faces latérales des bâtonnets peuvent être les faces (1k0)^{9,43}, (010)^{24,43} et (100)^{24,41} et la direction de croissance la direction [001]^{24,41}. Les autres faces évoquées sont peu probables car présentant une énergie de surface élevée ((310) et (131)³²). Enfin, deux mécanismes de formation des bâtonnets de boehmite, détaillés plus haut, ont été proposés par Hou, H. et al.³²((i) agrégation des cristallites plaquettaires, (ii) enroulement des feuillettes obtenus sur eux-mêmes) et Xia, Y. et al.²⁵ (agrégation orientée certainement par adsorption sélective des sulfates sur les faces latérales). Aucune preuve expérimentale directe ne vient étayer le mécanisme de Hou, H et al.³² pour le moment.

3.3.2 Utilisation de sel d' $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ dissous comme source d'aluminium

Le nitrate d'aluminium est lui aussi utilisé comme réactif pour obtenir des nanoparticules de boehmite très anisotropes. Il est particulièrement intéressant car les nitrates sont des anions peu coordinants. La première équipe ayant obtenu des rapports d'anisotropie élevés (rapport L/D = 5-15) a réalisé une synthèse s'inspirant des travaux de Deng, Y. et coll.⁹ utilisant AlCl_3 comme source d'aluminium⁴⁵. Les conditions de réaction sont similaires à celles exposées dans la partie 3.3.1.1. Le nitrate d'aluminium réagit avec de la soude dans l'eau pour former un solide amorphe qui est placé dans un autoclave afin de subir un traitement thermique. Différentes températures (de 180 °C à 220 °C) et temps de réaction (12 h et 24 h) ont été testés. La surface spécifique de la boehmite, quels que soient le temps ou la température étudiés, n'excède pas 84 m².g⁻¹ et le volume poreux 0,52 cm³.g⁻¹. L'évolution de la morphologie en fonction du pH_i est également étudiée dans cet article⁴⁵.

Tout d'abord, l'étude de l'évolution de la morphologie en fonction du pH_i (pour des pH compris entre 4 et 6) montre que ce paramètre n'est pas critique pour l'obtention de nanobâtonnets, mais le diamètre des particules ainsi que leur caractère cristallin varient fortement en fonction de celui-ci⁴⁵. En effet, la longueur des particules est comprise entre 200 nm et 300 nm quel que soit le pH_i mais la largeur passe de 10-30 nm à 50 nm lorsque le

pH_i passe de 4-5 à 6. Concernant le caractère cristallin des bâtonnets, à $\text{pH}_i = 4$, des objets très anisotropes nommés « aiguilles » dans la publication sont observables en MET (Figure 26). Une analyse SAED prouve, selon les auteurs, que le matériau est polycristallin (Figure 26 (d)). De plus, les bords des particules ne sont pas « droits » mais en « zigzag ». Les auteurs suggèrent que cette morphologie est due à une adsorption de particules plaquettaires sur des particules très anisotropes. Selon eux, lorsque le pH_i augmente, les phénomènes de dissolution-reprécipitation augmentent. Les nanoplaquettes adsorbées à la surface de la boehmite 1D sont dissoutes et reprécipitent selon l'axe cristallographique des nanomatériaux 1D. C'est pourquoi des nanobâtonnets réguliers sont obtenus à $\text{pH}_i = 5$ et $\text{pH}_i = 6$. Cette explication est étonnante car, selon le diagramme de solubilité de l'aluminium à température ambiante, autour de pH 6 les phénomènes de dissolution sont défavorisés (Chapitre matériels et méthodes). Néanmoins, la réaction ayant lieu au-delà de 100 °C, le diagramme de solubilité est peut-être modifié. A $\text{pH}_i = 5$ des franges de diffraction sont observables en microscopie (Figure 26 (b)) et la distance inter-réticulaire mesurée est la même que dans la publication de Deng, Y. *et coll.*⁹ (0,32 nm, face (120)). Les particules sont monocristallines ou polycristallines orientées (analyse SAED Figure 26 (b))¹.

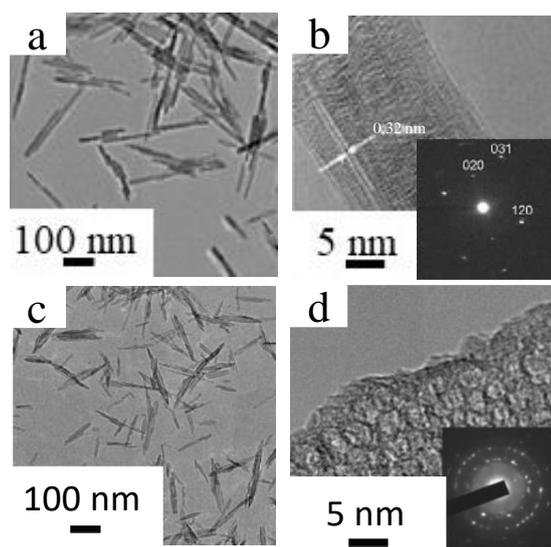


Figure 26: Clichés de MET de boehmite préparées à 200 °C pendant 24 h à pH = 5 (a) et pH = 4 (c). Des clichés de HRMET des échantillons à pH = 5 (b) et pH = 4 (d) ainsi que la SAED ont été réalisés⁴⁵.

¹ Point de vigilance : cette publication nous montre que, sur le sujet étudié, il faut être critique avec la littérature ! Les clichés (a) et (b) de la Figure 26 sont des copies des clichés de la Figure 18 et des franges de diffractions sont visibles sur le cliché (d) de la Figure 26, la SAED insérée ne correspond donc pas au cliché de HRMET.

L'étude de l'évolution de la morphologie en fonction de la température montre qu'il est possible d'obtenir des nanobâtonnets de boehmite dès 180 °C, si la synthèse dure 24 h pour un pH_i de 5 (Figure 27). Les objets obtenus possèdent la même morphologie que ceux obtenus à $\text{pH}_i = 4$. Enfin, des bâtonnets en « zig zag » sont observables lorsque les auteurs chauffent le milieu réactionnel à 200 °C pendant 12 h ($\text{pH}_i = 5$).

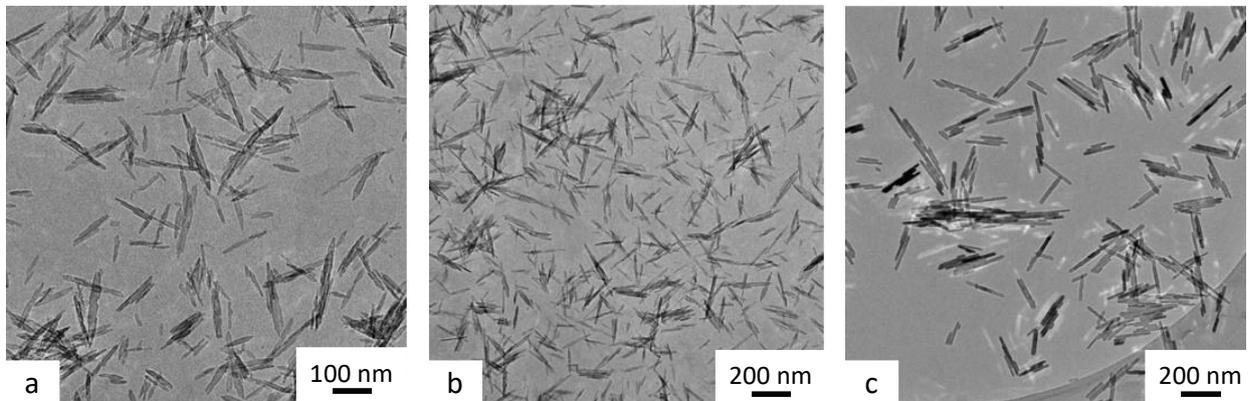


Figure 27: Clichés de MET de boehmite préparée pendant 24 h à 180 °C (a), 200 °C (b) et 220 °C (c) à $\text{pH}_i = 5$ ⁴⁵.

Deux études ont été menées par une seconde équipe sur cette synthèse, la première en 2015⁴⁶ et la seconde en 2017⁴⁷. Dans la première étude, les auteurs ont fait varier le rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ entre source d'ion hydroxyde et source d'ion aluminium (III). Les résultats sont présentés dans le Tableau 3. Un mélange de bâtonnets et de plaquettes ($[\text{OH}]/[\text{Al}] = 2,93$) est obtenu pour un pH_i de 4,6. Des bâtonnets seuls sont synthétisés ($[\text{OH}]/[\text{Al}] = 0,77$) pour un pH_i de 3,5. Ils présentent un diamètre de 27 nm, une longueur de 260 nm et une surface spécifique après calcination à 500 °C pendant 3 h de $146 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. Des nanobâtonnets ayant une surface spécifique maximale de $84 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ont été obtenus pour un pH_i de 4, 5 ou 6 dans l'étude de Yang, Q.⁴⁵. Néanmoins, cette étude est une copie de celle Deng, Y. *et coll.*⁹ avec des figures qui sont reprises de cette publication mais pour un mode opératoire différent, elle n'est donc pas fiable.

Tableau 3: Condition de réaction hydrothermale pendant la synthèse de boehmite de 20 h à 200 °C et leurs effets sur la morphologie de la boehmite et de l'alumine. Rapport d'aspect = longueur / diamètre (a) et calcination à 500 °C pendant 3 h (b) ⁴⁶.

[OH]/[Al] (mol/mol)	[NaOH] (M)	pH _i	Nano-morphologie	Rapport d'aspect ^a	
				Boehmite	Alumine ^b
0,77	1,0	3,5	Bâtonnets	10	8
2,93	3,8	4,6	Bâtonnets + plaquettes	5	10
4,59	5,9	12,8	Plaquettes	-	-

L'effet de la température de réaction et du temps de réaction sur la morphologie des particules a ensuite été regardé pour un rapport [OH]/[Al] de 0,77. Les résultats de ces études sont présentés dans le Tableau 4. Lorsque la température est inférieure à 165 °C, aucun précipité n'est obtenu, pour un temps de réaction allant jusqu'à 40 h.

Tableau 4: Propriétés texturales d'une alumine γ synthétisée à 170 °C, 180 °C et 200 °C pendant 20 h. Calcination de la boehmite à 500 °C pendant 3 h ⁴⁷.

Température (°C)	Morphologie	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)
170	Feuillets + nanoparticules	122
180	Bâtonnets	144
200	Bâtonnets	146

Dès que la température de réaction est de 170 °C un précipité blanc correspondant à un mélange de morphologie est obtenu. Entre 180 °C et 200 °C des nanobâtonnets mal définis composés de plusieurs cristallites sont synthétisés⁴⁶. De manière plus générale, lorsque la température de réaction augmente, le rendement de la réaction augmente également.

Une étude cinétique, entre 10 h et 80 h de réaction, a ensuite été réalisée aux températures de réaction menant à la formation d'objets anisotropes : 180 °C et 200 °C. Des nanobâtonnets sont obtenus dans tous les cas sauf à 180 °C après 10 h de réaction (Figure 28). Des plaquettes sont synthétisées, ce qui correspond à la première étape du mécanisme de formation des bâtonnets décrit par les auteurs. Ce processus est donc plus lent à basse température. Deux populations de longueurs différentes sont mesurées pour les synthèses ayant lieu à 180 °C, car les étapes d'enroulement des feuillets et de murissement ont lieu de manière simultanée. A 200 °C une seule population de longueur est mesurée.

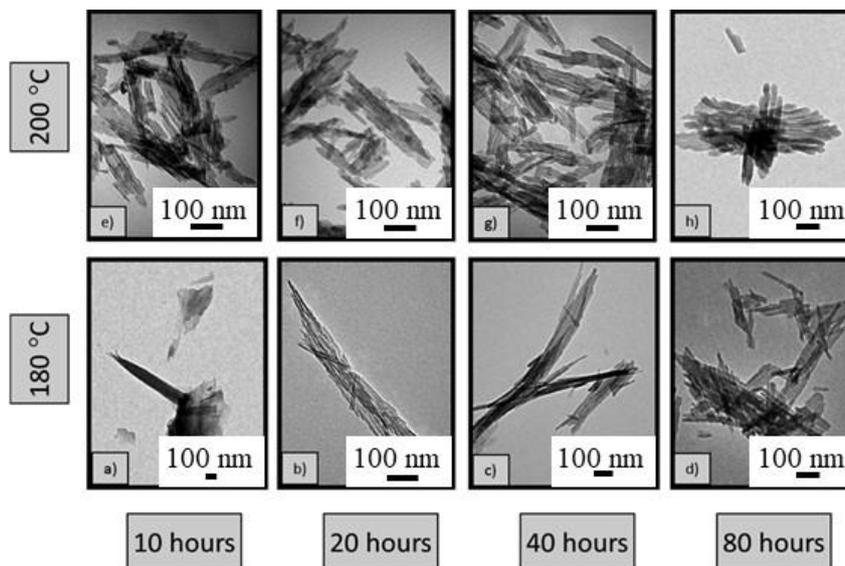


Figure 28: Clichés de MET d'alumine γ synthétisée à 180 °C pendant 10 h (a), 20 h (b), 40 h (c), 80 h (d) et à 200 °C pendant 10 h (e), 20 h (f), 40 h (g) et 80 h (h) et calcinée à 500 °C pendant 3 h⁴⁷.

Les clichés de HRMET réalisés sur des bâtonnets ne permettent pas de conclure quant au mécanisme réactionnel impliqué dans la formation de ces objets particuliers (Figure 29). De plus, la présence d'ions nitrates permettrait, selon les auteurs, de bloquer certaines faces et de faciliter l'agrégation orientée des particules. Cette hypothèse n'est pas corroborée par les clichés de microscopie (Figure 29) car les particules semblent être polycristallines (particules non « lisses »). L'agrégation orientée n'est donc pas parfaite, de plus les ions nitrates font partie des anions les moins coordinants, le blocage des faces par ces anions est donc surprenant. Aucune autre analyse ne vient étayer l'hypothèse mécanistique des auteurs. Le caractère cristallin ou non des particules n'est pas discuté.

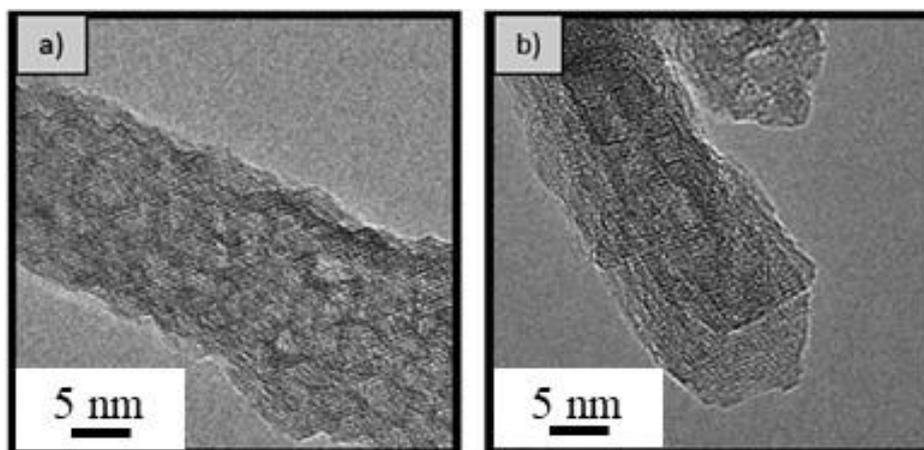


Figure 29: Clichés de HRMET de nanobâtonnets synthétisés à 200 °C pendant 20 h avant (a) et après (b) calcination à 500 °C pendant 3 h⁴⁷.

L'équipe de Lee, J. *et al.*⁴ s'est intéressée aux faces exposées des bâtonnets synthétisés à pH acide en utilisant $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ comme sel d'aluminium. Les auteurs ont précipité un solide par réaction du sel d'aluminium avec de l'hydrazine $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ dans de l'eau, le pH_i passe de 8,3 à 10,0 selon la quantité de base utilisée. Puis un ajout d'acide acétique a été réalisé pour acidifier entre pH 4,3 et 7,6. Le solide amorphe formé est placé dans un autoclave et est chauffé à 200 °C pendant 12 h. L'ajout d'acide a été réalisé de façon à obtenir des pH finaux (pH_f) compris entre 4,3 et 7,6. Une calcination à 600 °C pendant 3 h a été réalisée afin d'obtenir l'alumine gamma. Pour obtenir des plaquettes, les auteurs ont utilisé de l'hydrazine uniquement et le pH_f a été fixé à 10,0. Le reste du protocole mis en jeu est strictement identique. Les tailles des objets obtenus à pH_f de 4,3, 7,6 et 10,0 ont été mesurées à partir des clichés de MET. Les plaquettes, obtenues à pH_f = 10, font entre 30 nm et 70 nm de large, l'épaisseur n'est pas indiquée dans le papier (rapport d'aspect d'environ 1,5). Des objets de morphologie hexagonale ont été obtenus à pH_f = 7,6 (rapport d'aspect entre 1,5 et 2,0). Enfin, des bâtonnets avec un long côté d'environ 30 nm à 70 nm et un côté plus court de 8 nm à 20 nm, sont obtenus à pH_f = 4,6 (rapport d'aspect d'environ 3,5). Le but de cette publication n'était pas la synthèse de bâtonnets, c'est pourquoi le point important ici n'est pas tant la morphologie des objets synthétisés que les caractérisations réalisées par les auteurs sur ces objets. En effet, une analyse SAED a pour la première fois été réalisée sur la boehmite et l'alumine (Figure 30). Cette analyse est complexe à mettre en œuvre sur la boehmite car, comme nous l'avons déjà évoqué, ce matériau évolue sous le faisceau d'électrons ce qui conduit à une interprétation souvent erronée des données expérimentales. Ici les auteurs ont fait le choix d'étudier des objets de taille assez importante : l'évolution du matériau sous le faisceau est donc *a priori* plus lente et permet la réalisation de l'analyse dans de bonnes conditions. Ainsi, cette analyse a permis d'identifier les faces exposées d'objets de différentes morphologies avant calcination dans le groupe d'espace *Cmcm* et après calcination. Les plaquettes n'ont que deux types de faces exposées, des faces {010} et des faces {101} de la boehmite. Plus les objets sont synthétisés à pH acide, plus la face (202) disparaît au profit de la face (002) de la boehmite. Cette analyse a également permis de confirmer la relation de topotacticité entre l'alumine et la boehmite. Il est à noter que l'alumine est décrite classiquement via une structure spinelle cubique, c'est pourquoi la face (001) est équivalente aux faces (100), (010) et (110).

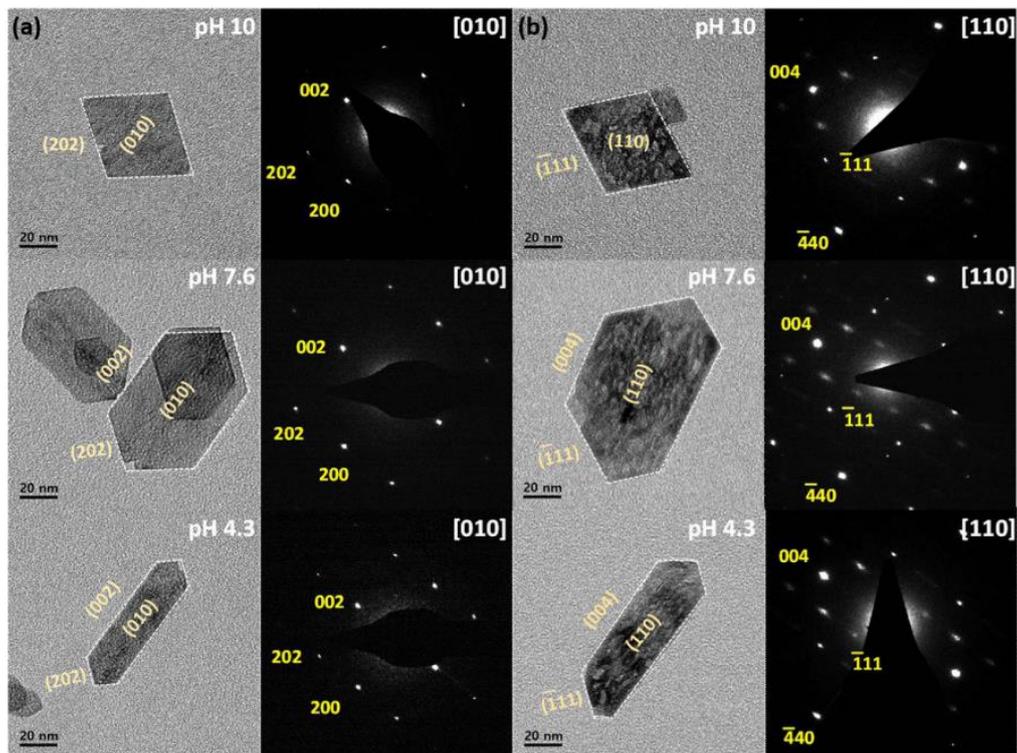


Figure 30: Clichés de MET et de SAED pris avec un axe de zone [010] de la boehmite (a) et [110] de l'alumine gamma (b) pour des pH de 10, 7,6 et 4,3. Groupe d'espace : Cmc₂m.

Cette sous-partie confirme que la formation de bâtonnets requiert des pH_i de réaction acides et des températures de réaction supérieures ou égales à 180 °C. A 180 °C, le processus de formation des bâtonnets est plus lent qu'à 200 °C, ce qui a permis de confirmer la formation de plaquettes avant l'obtention de bâtonnets (180 °C – 10 h)^{46,47}. Les étapes d'enroulement et de murissement menant à la formation de bâtonnets selon H. Hou et al.³² ne sont cependant toujours pas prouvées même si ce mécanisme est à nouveau proposé par Q. Yang pour expliquer la formation des objets fortement anisotropes. Cet auteur a également obtenu des objets « lisses » à pH 6 et en « zigzag » à pH plus acide. L'explication avancée est l'adsorption de plaquettes sur les bâtonnets préformés à pH 4-5. Lorsque le pH augmente, ces plaquettes vont se dissoudre et recristalliser sur les objets anisotropes. A nouveau aucune caractérisation ou calcul théorique ne vient étayer cette hypothèse. Les objets anisotropes obtenus à pH acide ont été caractérisés plus finement par l'équipe de L. Lee, et al.⁴. Les clichés de SAED réalisés ont permis d'identifier les faces exposées de trois objets de morphologies différentes (plaquettes, hexagones et objets anisotropes) et de confirmer la relation topotactique entre boehmite et alumine. Les bâtonnets présentent des faces latérales (010), (200) et (202) et une direction de croissance [001]. Plus le pH_i est acide, plus la face (202) disparaît au profit de la (200).

Cette étude bibliographique nous a permis d'identifier les facteurs critiques menant à l'obtention de nanobâtonnets de boehmite. Par exemple, la source d'aluminium utilisée n'est a priori pas un paramètre contraignant pour obtenir la morphologie finale visée (certains évoquent cependant l'importance des ions nitrates ou sulfates), tout comme la base utilisée pour précipiter l'aluminium. Le pH semble avoir son importance car les morphologies diffèrent selon sa valeur initiale mais toutes les études ne vont pas dans le même sens quant à la gamme de pH permettant d'obtenir des bâtonnets. Le pH initial de la plupart des études réalisées est toutefois compris entre pH 4 et pH 6^{9,41}. Le temps de réaction et la température de réaction sont clairement des paramètres critiques pour l'obtention de nanobâtonnets de boehmite ou d'alumine. Enfin, la voie sol-gel d'accès aux objets très anisotropes nécessite une étape d'autoclavage et le passage par un solide amorphe ou cristallin avant cet autoclavage. Des auteurs ont montré, dans le cadre de la synthèse hydrothermale impliquant l'utilisation de sels d'aluminium à pH acide, que des plaquettes étaient formées au temps courts⁴⁷. De plus, le mécanisme réactionnel menant à la formation de bâtonnets est ralenti lorsque la température de réaction diminue⁴⁷. Cela suggère donc une évolution vers un état plus stable d'un système métastable aux temps courts. La température de réaction est toujours supérieure à 160 °C^{9,41,43}, or la boehmite plaquettaire est généralement synthétisée à des températures plus basses (inférieures à 100 °C)¹¹. Des énergies de surface de faces cristallines différentes ou l'agrégation de plaquettes de boehmite pourraient expliquer l'accès à cette morphologie. La littérature ne permet cependant pas, pour le moment, de réellement comprendre comment est obtenue cette morphologie particulière à pH acide.

Plusieurs publications ont identifiées les faces (100)^{4,42} et (010)^{4,25,25} comme des faces latérales et la direction [001]^{4,25,42} comme la direction de croissance des bâtonnets dans le groupe d'espace *Amam*. La face (120)^{42,45} est également évoquée comme étant une possible face latérale mais cela est très étrange au vu de son énergie de surface qui est plus élevée que celle des faces (010), (100) et (001) et la qualité des indexations peut être questionnée.

Pour valider les constats tirés de la littérature, nous avons décidé de nous intéresser plus particulièrement à deux systèmes inspirés de deux publications déjà citées : la précipitation par ajout de base sur une solution de sel d'aluminium mais en quantité telle que le pH soit acide⁹ et la dissolution-recristallisation de la boehmite soit en milieu sulfate²⁵. Le premier système est intéressant car il est simple et aucun additif n'est ajouté. Il nous permettra donc de mieux comprendre le mécanisme de formation des nanobâtonnets en milieu acide. Le second système pourrait conduire à des objets différents en termes de faces exposées, la source d'aluminium étant un oxy-hydroxyde d'aluminium déjà formé. Une meilleure compréhension de ces deux

systemes est indispensable pour les ameliorer. Il est important de noter que les surfaces specifiques et le volume poreux des alumines synthetisees dans la litterature sont mesures sur des objets non mis en forme et que leur valeur est souvent trop faible par rapport aux objets texturaux que nous nous sommes fixes. Un des enjeux est donc de determiner s'il est possible d'avoir des morphologies nanobatonnets avec des parametres texturaux plus eleves.

Dans beaucoup de publications, la qualite des caracterisations realisees sur les objets synthetises est insuffisante pour bien apprecier l'influence des parametres etudies. Le caractere cristallin de la boehmite ou de l'alumine, ainsi que la nature et la quantite des impuretes presentes apres calcination ne sont que rarement mesurees, or ces deux informations sont importantes dans le cadre de l'utilisation de ces particules comme support catalytique. La quantite de sodium et de sulfate apres calcination est critique pour plusieurs reactions catalytiques comme l'hydrotraitement ou le reforming^{10,48,49}.