

Etude du mécanisme de formation des bâtonnets

Table des matières

1	Caractérisation approfondie des nanobâtonnets	148
1.1	<i>Caractérisation morphologique</i>	148
1.1.1	Surface et dimension des bâtonnets	149
1.1.2	Identification des faces exposées	150
1.1.2.1	Pour les bâtonnets	150
1.1.2.2	Pour les plaquettes	157
1.2	<i>Caractérisation par diffraction des rayons X</i>	158
1.3	<i>Caractérisation de surface</i>	160
1.4	<i>Conclusion</i>	167
2	Proposition d'un mécanisme réactionnel	169
2.1	<i>Approche expérimentale</i>	169
2.2	<i>Approche thermodynamique par modélisation moléculaire de la morphologie des particules</i>	173
2.3	<i>Modélisation des particules de boehmite à 170 °C et à différents pH</i>	173
2.4	<i>Etude de l'interaction entre des molécules d'eau et les différentes surfaces exposées de la boehmite</i>	177
3	Conclusion	180

Le ou les mécanismes réactionnels donnant lieu à la formation de bâtonnets de boehmite ne sont que peu étudiés dans la littérature. En effet, malgré quelques hypothèses mécanistiques menant à la formation de particules de boehmite très anisotropes^{8,23,32,47}, le déroulement précis des étapes de formation et les forces motrices de ces évolutions n'ont pas encore été confirmés dans les conditions de notre étude.

Le mécanisme le plus cité dans la littérature pour les synthèses réalisées dans l'eau sans additif est le suivant : lorsque le pH est assez acide, les protons en solution déstabilisent les liaisons H reliant les feuillets de boehmite entre eux. Une fois séparés, les feuillets s'enroulent sur eux-mêmes afin de minimiser leurs énergies de surface. Enfin, une étape de murissement permet aux tubes formés de se remplir³². Ce mécanisme n'a pas été validé par des observations expérimentales et/ou de la modélisation.

Un second mécanisme a été démontré pour des synthèses réalisées toujours dans l'eau sans additif, mais cette fois à pH basique, l'agrégation orientée de plaquettes selon leur face (010)⁷⁴.

Enfin, le mécanisme de croissance de nano-objets le plus souvent décrit lors de la synthèse de particules cristallines est le mécanisme de nucléation croissance (Annexe 1)⁹²⁻⁹⁴.

Outre les aspects mécanismes de synthèse, la réactivité de l'alumine finale dépend de la nature des faces exposées et des impuretés présentes sur ces faces. Il est donc nécessaire de les identifier notamment dans le cadre d'une utilisation de ces particules comme support catalytique. La quantité de sodium et de chlorure après calcination peut en effet être critique car les procédés catalytiques comme l'hydrotraitement ou le reforming^{10,48,49}, par exemple, sont sensibles à ces impuretés.

L'unité cristalline des particules fortement anisotropes synthétisées a elle aussi son importance. En effet, des bâtonnets polycristallins présentant des liaisons plutôt faibles entre cristaux pourraient se redissocier en plaquettes, lors des étapes de peptisation envisagées dans le cadre de l'étude de l'optimisation des propriétés texturales réalisée dans le Chapitre 5.

Pour toutes ces raisons, il est donc nécessaire de caractériser finement les particules anisotropes.

1 Caractérisation approfondie des nanobâtonnets

Les expériences réalisées jusqu'à présent ne permettent pas de valider l'un des mécanismes réactionnels évoqué précédemment. Le premier mécanisme réactionnel envisagé dans le cadre de cette étude est la nucléation – croissance simple avec une direction de croissance fortement préférentielle. Le second mécanisme envisagé est une agrégation orientée de particules plaquettaires, formées préalablement par un mécanisme de nucléation - croissance. Ces deux mécanismes sont compatibles avec l'observation, vue au chapitre précédent et à plusieurs reprises, de 3 « étapes » menant à la formation de ces objets très anisotropes: (i) formation de petites particules amorphes ou très faiblement cristallisées (protoboehmites), (ii) obtention d'une bi-population de morphologies distinctes (protoboehmites et bâtonnets) et (iii) une seule population de particules très anisotropes (chapitre 3). La caractérisation poussée des matériaux finaux devrait nous aider à discriminer une des hypothèses proposées.

1.1 Caractérisation morphologique

Pour la caractérisation fine de la morphologie des nanobâtonnets, des techniques spécifiques de microscopie comme la cryo-microscopie ont dû être utilisées de par la faible stabilité sous faisceau de l'oxyhydroxyde d'aluminium (Chapitre matériels et méthodes).

Les bâtonnets analysés dans la partie 1.1 ont été synthétisés par une réaction de précipitation à partir d'une solution de chlorure d'aluminium à laquelle est ajoutée de la soude pour atteindre un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 2,63 (sauf pour les coupes ultra microtomes : $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 2,94). La température et le temps de réaction sont respectivement de 200 °C et supérieur à 12 h. Les plaquettes analysées présentent un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 3,13. La température et le temps de réaction sont de 170 °C et 12 h. La concentration est toujours de 0,75 M en aluminium.

Pour les parties 1.2 et 1.3 tous les produits ont été synthétisés dans des réacteurs de 500 mL (chapitre matériels et méthodes partie extrapolation). Pour les bâtonnets, un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 2,63, une température réaction de 180 °C et un temps de réaction de 24 h ont été utilisés. Pour les bâtonnets « courts » le rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ est de 2,63, la réaction a été faite à 170 °C pendant 12 h. Enfin, pour les plaquettes, un rapport $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ de 3,13, une température et un temps de réaction de respectivement 170 °C et 12 h ont été utilisés. Pour chaque échantillon, des lavages à l'eau déminéralisée ont été réalisés jusqu'à obtention d'une

conductivité de $0,03 \text{ S.m}^{-1}$ (5 à 6 lavages). A titre de comparaison, des échantillons lavés seulement 3 fois (en comptant la séparation du surnageant et de l'échantillon) ont été également caractérisés dans la partie 1.3. La concentration en aluminium est toujours de 1,5 M.

1.1.1 Surface et dimension des bâtonnets

Deux types de bâtonnets sont visibles en microscopie (Figure 82), des bâtonnets « lisses » et des bâtonnets « rugueux ». La largeur de ces deux types de bâtonnets est de $6 \pm 1 \text{ nm}$ pour les bâtonnets « rugueux » et $7 \pm 1 \text{ nm}$ pour les bâtonnets « lisses ». Sur la face rugueuse la distance mesurée en microscopie entre deux « creux » est comprise entre 10 nm et 15 nm.

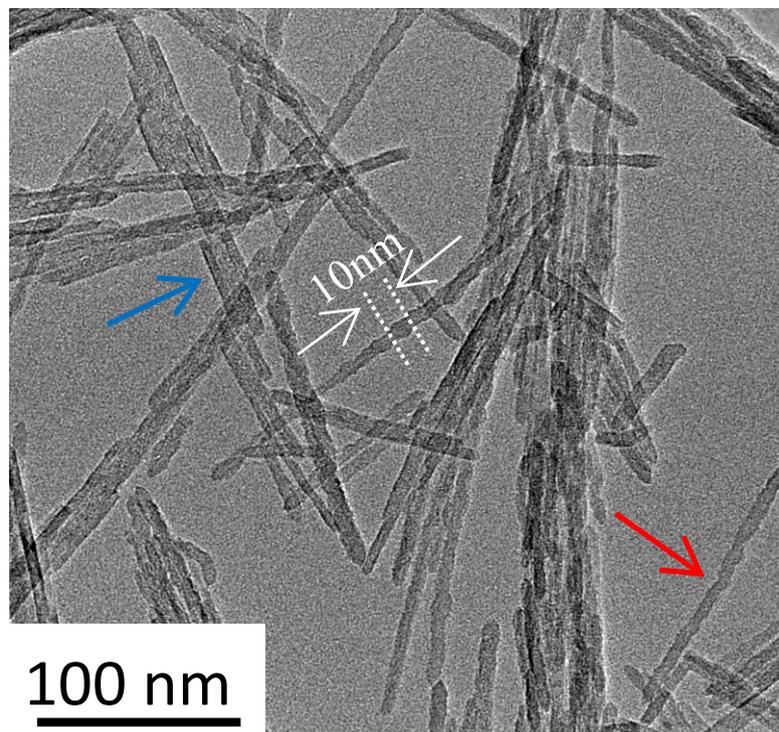


Figure 82: Cliché de MET (JEOL) de bâtonnets de boehmite « rugueux » (flèche rouge) et « lisses » (flèche bleue), synthétisés à $180 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h. L'une des dimensions mesurées entre deux « creux » d'un bâtonnet rugueux est indiquée en blanc.

1.1.2 Identification des faces exposées

1.1.2.1 Pour les bâtonnets

La distance interréticulaire mesurée sur les clichés de microscopie (Chapitre matériels et méthodes) est de 5,9 Å (Figure 83) sur les faces « lisses » des bâtonnets.

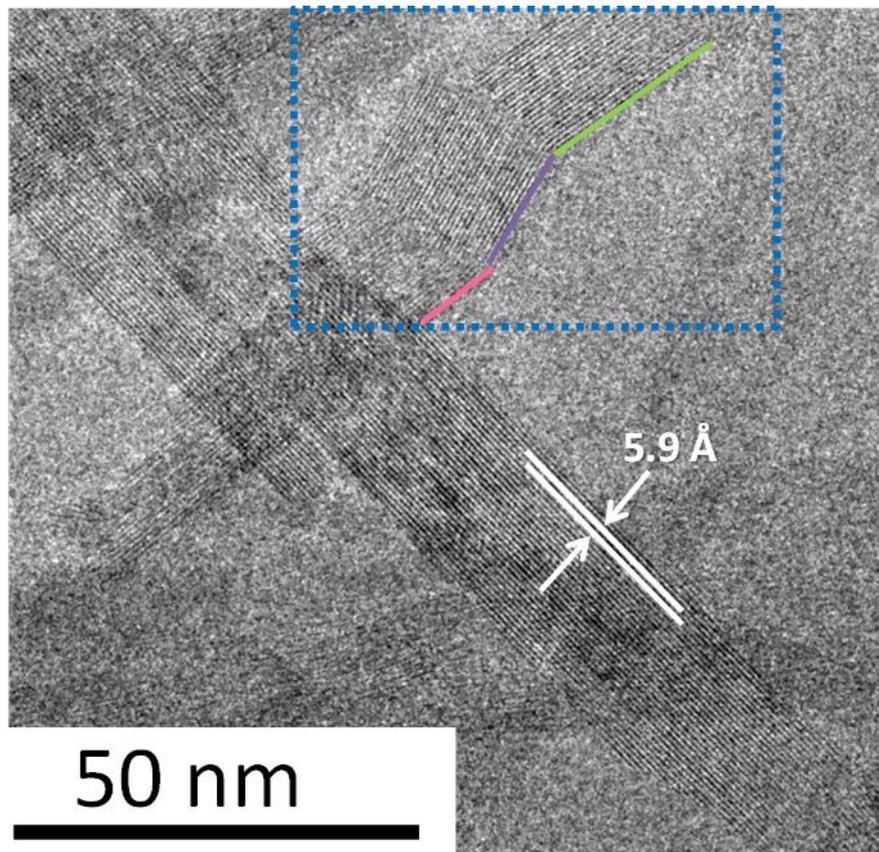


Figure 83: Cliché de MET (JEOL) réalisé sur des bâtonnets de boehmite synthétisés à 200 °C pendant 12 h à partir de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et de NaOH . Mesure des distances interréticulaires (montré en blanc). Présence de discontinuité (traits de couleurs différentes) dans l'encadré bleu.

La distance tabulée entre deux feuillets qui se rapproche le plus de celle mesurée est de 6,107 Å (ie la moitié du paramètre de maille dans la direction b pour des plans (020) successifs (Figure 84 et Tableau 24). De plus, le contraste des franges est élevé et homogène jusqu'au bord de l'objet, ce qui laisse à penser que ces plans (020) correspondent aux faces latérales. La face (010) a une énergie de surface constante quel que soit le pH et n'est pas ou peu chargée. Cette face présente en effet une majorité de sites $\mu_4\text{-O}$ et $\mu_2\text{-OH}$ (dont le pKa est en dehors de

la gamme 0-14) en surface, or ces sites ne se chargent pas dans la gamme de pH étudiée¹¹. La formation de cette face en proportion élevée est donc très probable compte tenu de sa faible énergie. Comme les franges (020) sont perpendiculaires à l'axe de croissance des bâtonnets et que nous sommes dans un système orthorhombique, l'axe de croissance ne peut pas être l'axe y. La direction de croissance est donc une direction [h0l] et plus probablement [101], [100] ou [001].

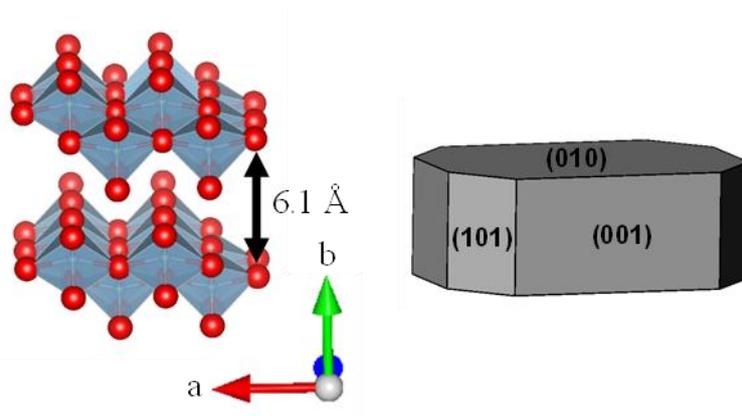


Figure 84: Structure de la boehmite (à gauche) et modélisation d'une plaquette de boehmite (à droite) avec une indexation des faces cristallites.

Tableau 24: Valeurs de distance interréticulaire entre les différents plans selon la fiche JCPDS : 00-021-1307.

No.	h	K	l	d (Å)
1	0	2	0	6,10700
2	1	2	0	3,16050
3	0	4	0	3,05350
4	0	1	1	2,79197
5	1	4	0	2,35342
6	0	3	1	2,34460

Sur certaines particules, des discontinuités dans l'orientation des plans (020) sont également observées (Figure 83). Ces discontinuités signifient que les particules synthétisées sont polycristallines (Figure 85). L'ordre de grandeur de taille des domaines continus est de 43 nm.

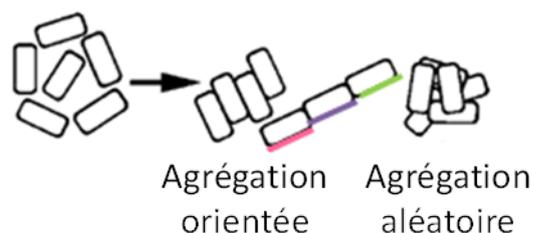


Figure 85: Schéma illustrant la croissance par agrégation orientée ou aléatoire.

Les réseaux de franges n'ont été observés que sur des bâtonnets « lisses ». Les bâtonnets « rugueux » peuvent donc être soit un autre type de particules amorphes, soit des bâtonnets « lisses » vus sous un angle différent. Pour conclure sur ce point, nous avons fait pivoter plusieurs objets selon leur axe de croissance en les alignant sur l'axe de tilt du porte-échantillon (MET Tecnai spirit G2 – Chapitre matériel et méthode). Nous avons fait tourner l'échantillon autour de cet axe de $\pm 60^\circ$. Après chaque rotation d'un angle donné, un cliché est pris. Ces clichés sont ensuite mis en regard pour observer les différentes « faces » de l'objet. Grâce à cette analyse, nous pouvons affirmer que les faces « lisses » et « rugueuses » sont en fait deux faces d'un même objet vu selon deux angles différents (Figure 86).

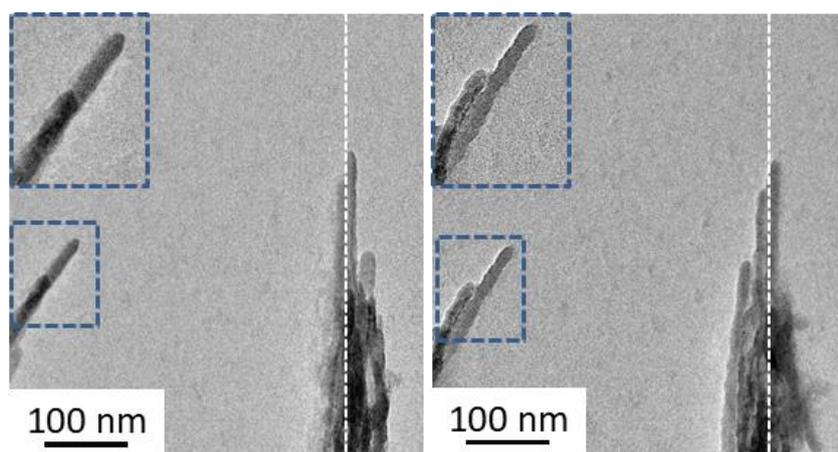


Figure 86: Clichés de MET pris en mode "tilt". L'angle entre le cliché de droite et le cliché de gauche est de 100° . L'axe z est représenté par le trait blanc en pointillés. Le rectangle bleu identifie une même particule (avec ou sans agrandissement) vu sous deux angles différents.

Pour accéder à la section des objets, une coupe microtome a été réalisée (Chapitre matériels et méthodes). Les coupes ont été observées en microscopie (Figure 87). Comme l'orientation des nanoparticules est aléatoire dans la résine, on observe des sections de

l'échantillon de différentes dimensions dans tous les sens d'observation. L'analyse se fait en mode « low dose » car la résine est sensible au faisceau d'électrons.

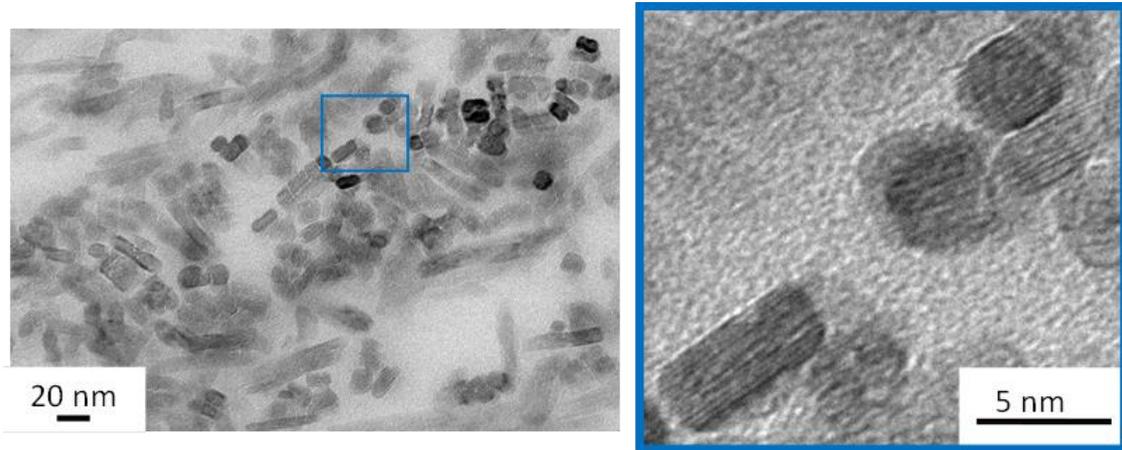


Figure 87: Cliché de MET (Tecnai spirit G2 mode « low dose ») d'une coupe microtome. Agrandissement d'une partie du cliché (à droite).

La section des bâtonnets synthétisés se rapproche d'une section carrée (Figure 87) dans certains cas et rectangulaire dans les autres cas. La tomographie présentée plus haut (Figure 86) est plutôt en accord avec une section carrée des objets, car les dimensions des bâtonnets sont à peu près toujours les mêmes quel que soit l'angle de tilt. De plus, les mesures de largeur réalisées séparément sur bâtonnets « lisses » et bâtonnets « rugueux » pour un même échantillon (réaction à 180 °C pendant 12 h avec $[Al] = 1,5 M$) donnent des sections de 6 ± 1 nm pour les bâtonnets « lisses » et 7 ± 1 nm pour les bâtonnets « rugueux ». Ces données sont en accord avec une section carrée des bâtonnets.

Afin de conclure sur la direction de croissance des bâtonnets et de déterminer le caractère mono- ou polycristallin de l'échantillon et potentiellement la nature des faces exposées, une analyse par diffraction électronique à sélection d'aire (SAED) a été réalisée sur l'alumine gamma et la boehmite (Chapitre matériels et méthodes). Les analyses de SAED sur les deux matériaux ont été faites en utilisant le microscope Technai. Pour réaliser cette analyse sur de la boehmite, il a été nécessaire d'utiliser la cryomicroscopie (Chapitre matériels et méthodes) pour éviter la déshydratation de la boehmite sous le faisceau. La technique de diffraction donnant une image dans l'espace réciproque, chaque spot de diffraction observé (une direction dans l'espace réciproque) est associé à un plan (hkl) de l'espace réel. Un ensemble de nanoparticules sans orientation particulière donnera un cliché SAED sous forme

d'anneaux concentriques (chacun attribué à une famille $\{hkl\}$ donnée) alors qu'un ensemble de nanoparticules agrégées de manière orientée donnera le même cliché SAED qu'un monocristal, soit un seul système de points caractéristiques d'une orientation du cristal. Les résultats obtenus sur nos échantillons sont présentés Figure 88.

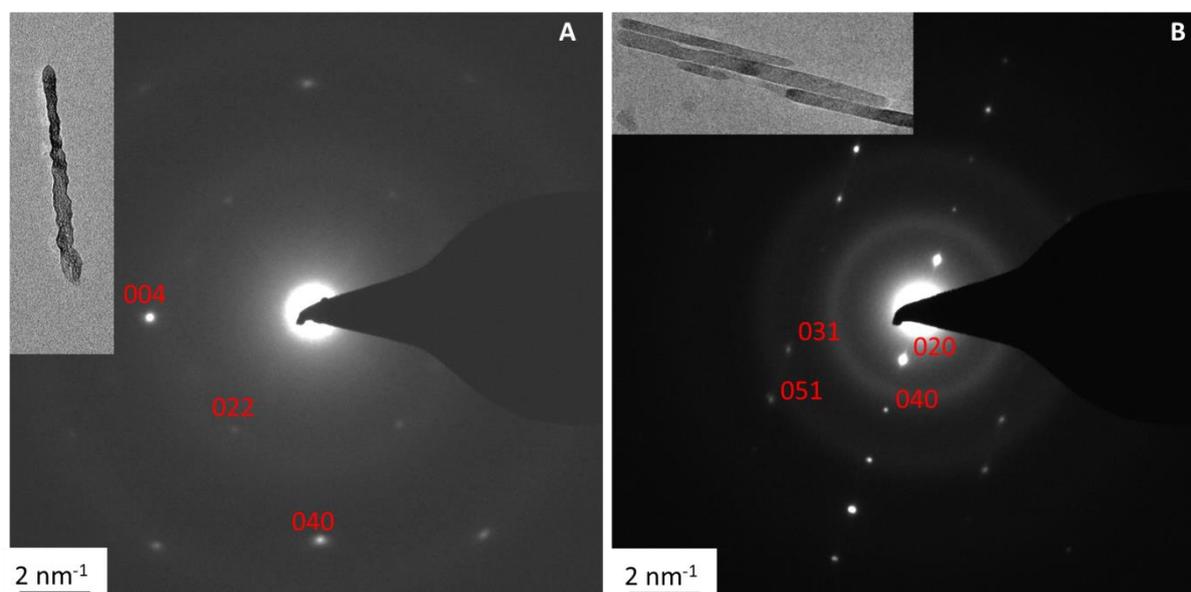


Figure 88 : Clichés de SAED de l'alumine gamma ((a), axe de zone $[100]$) et de la boehmite ((b), axe de zone $[100]$).

Des spots de diffraction sont observés. Leur nombre limité et leur bon alignement indiquent que les objets synthétisés sont monocristallins ou polycristallins orientés sur la zone analysée. Les distances au centre du cliché et les positions relatives des points permettent de les indexer. Pour la SAED de l'échantillon de boehmite (Figure 88 (b)), on déduit de l'indexation que l'axe de zone (direction cristallographique normale au plan du cliché de MET) est la direction $[100]$. Cette direction est donc l'une des directions perpendiculaires à l'axe de croissance du bâtonnet. Sachant que les clichés de microscopie du même bâtonnet avaient montrés *via* l'obtention de franges de diffraction que la direction $[010]$ est une autre direction perpendiculaire à l'axe de croissance des bâtonnets, nous pouvons en conclure que la direction de croissance des particules de boehmite est la direction $[001]$.

Pour la SAED de l'échantillon d'alumine (Figure 88 (a)), l'indexation a été faite à partir de la maille élémentaire de Paglia, G. *et al.*⁷⁶. Cette maille décrit bien les propriétés de diffraction expérimentales de l'alumine γ , mais ce système n'est pas celui qui est classiquement

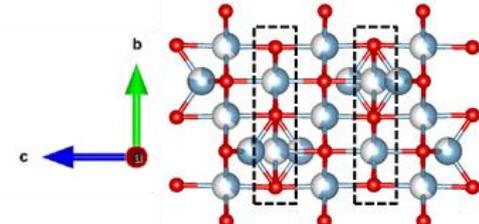
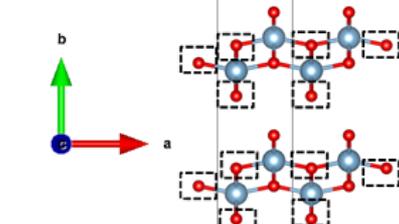
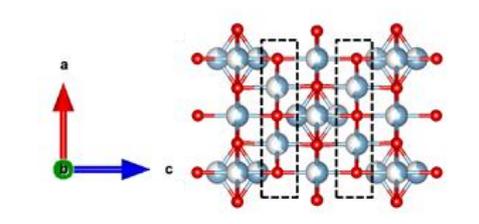
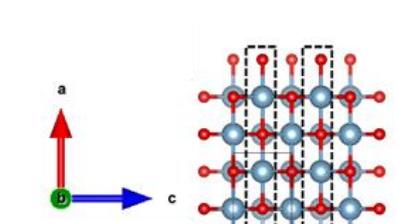
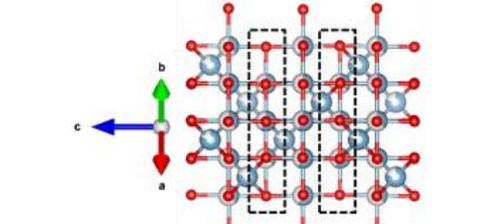
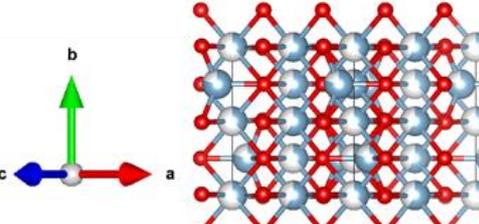
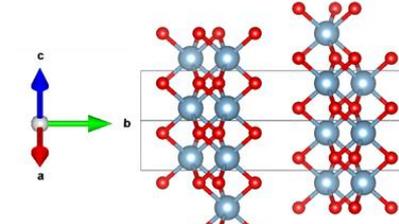
utilisé dans la littérature (système spinelle). L'axe de zone est la direction [100], cette direction correspond donc à l'une des faces latérales des bâtonnets. La direction de croissance est la direction [040] et la seconde face latérale observée est parallèle à la direction [004].

Afin de comparer les résultats obtenus sur boehmite (*Amam*) et sur alumine gamma (*I4₁/amd*), une correspondance entre les deux réseaux cristallins a été réalisée (Tableau 25). Par souci de clarification des résultats par rapport à la littérature, la correspondance entre le réseau de G. Paglia *et al.*⁷⁶ (*I4₁/amd*) et le système spinelle (*Fd3m*) a été faite en utilisant l'orientation du sous-réseau d'oxygène (Tableau 25).

La face latérale (100) de l'alumine selon G. Paglia *et al.*⁷⁶ peut correspondre à la fois à la face (010) et à la face (001) de la boehmite, dans le groupe d'espace *Amam* (Tableau 25). La face (010) de la boehmite a été formellement identifiée précédemment comme étant la face latérale « rugueuse » des bâtonnets. Ce résultat nous permet d'affirmer que la face latérale (100) de l'alumine (face « rugueuse » observée sur le cliché de MET de gauche Figure 88) correspond ici à la face (010) de la boehmite. La direction de croissance de l'alumine est la direction [040]. Cette direction peut elle aussi correspondre soit à la direction [010], soit à la direction [001] de la boehmite (Tableau 25). La face (010) est l'une des faces latérales des objets et la direction [001] a été identifiée comme la direction de croissance sur le cliché de SAED de la boehmite. La direction de croissance de l'alumine est donc la même que celle de la boehmite. Enfin, la face latérale « lisse » (004) de l'alumine correspond à la face (100) de la boehmite. Cette face latérale est composée de deux types de faces. Au vue de leurs énergies de surface, des faces {101} complètent certainement la face latérale « lisse ».

Les résultats de l'analyse SAED sur boehmite démontrent que la direction de croissance est la direction [001], ce qui confirme l'hypothèse émise par D. Chiche⁹⁵. Cette hypothèse résulte de la comparaison entre des diffractogrammes simulés et expérimentaux de particules anisotropes polycristallines synthétisées à $\text{pH}_i = 6,5$, en utilisant du nitrate d'aluminium et de la soude. Ces résultats concordent également avec l'étude de J. Lee *et al.*⁴ publiée récemment, menée sur des plaquettes et des bâtonnets légèrement anisotropes composés uniquement de faces « lisses » et de plus grosse taille que nos objets. Enfin, plusieurs bâtonnets ont été utilisés pour faire cette analyse (Annexe 19). Les résultats obtenus sont toujours les mêmes.

Tableau 25: Correspondance entre deux groupes d'espace permettant de décrire la structure de l'alumine γ ($I4_1/amd$ et $Fd\bar{3}m$) et la maille cristalline de la boehmite ($Amam$). Les atomes d'oxygènes (en rouge) encadrés à l'aide de pointillés noirs ne sont pas sur le même plan que les autres.

FACES de l'alumine de morphologie bâtonnets <i>$I4_1/amd$ (surface équivalente en $Fd\bar{3}m$)</i>	Face correspondante de la boehmite
 <p>Face (100) Face (110) Réseau d'oxygène rectangulaire</p>	 <p>Face (001)</p>
 <p>Face (040) Face (110) Réseau d'oxygène rectangulaire</p>	 <p>Face (010) Réseau d'oxygène rectangulaire</p>
 <p>Face (110) Face (100) Réseau d'oxygène rectangulaire</p>	
 <p>Face (101) Face (111) Réseau hexagonale</p>	 <p>Face (101) Réseau hexagonale</p>

Les analyses par microscopie et cryomicroscopie ont permis de mieux caractériser les bâtonnets synthétisés à partir du chlorure d'aluminium et de la soude. La section des bâtonnets de boehmite est globalement une section carrée. Les deux morphologies observées en microscopie, c'est-à-dire les particules « lisses » et « rugueuses », se sont révélées être le même objet observé sous un angle différent. Enfin, les deux faces latérales des bâtonnets de boehmite ont été identifiées : la face « rugueuse » est la face (010) et la face « lisse » est composée d'une alternance de faces {100} et d'une autre face, certainement la {101} au vue de son énergie de surface (Figure 89). La direction de croissance de ces objets est la direction [001] (Figure 89). Les résultats obtenus lors de cette étude concordent avec ceux de la littérature sur des objets similaires, quoi que moins anisotropes (plus larges et plus courts)⁴. Il est à noter que des spots de diffraction ont été obtenus lors de l'observation de ces objets. Or par analyse DRX, aucune direction cristalline ne mène à l'obtention de dimensions plus grandes que 20 nm lors de l'application de la formule de Scherrer au diffractogramme. De plus, des discontinuités dans l'orientation des plans sont montrées en microscopie. Les objets synthétisés sont donc très probablement polycristallins orientés avec parfois des défauts d'empilement.

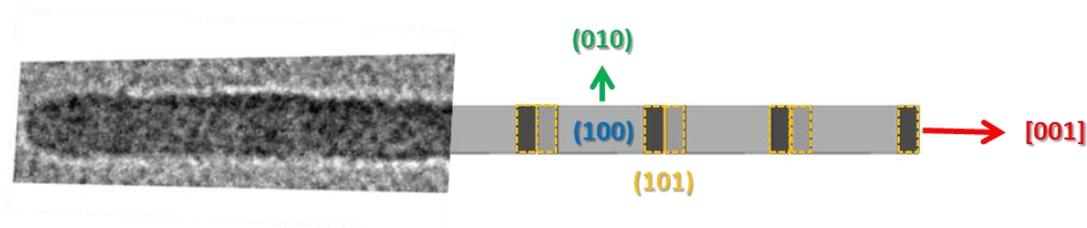


Figure 89: Schéma représentant la morphologie et l'indexation des différentes faces pour les bâtonnets de boehmite.

1.1.2.2 Pour les plaquettes

Les plaquettes ont également été caractérisées en microscopie (Figure 90). Pour une réaction de 12 h à 170 °C, les objets mesurés sur les clichés de MET sont des losanges d'environ 27 nm de côté et 7 nm d'épaisseur. Des franges de diffraction ont été obtenues sur la tranche des particules (épaisseur). La distance interréticulaire mesurée (5,9 Å) correspond à nouveau à la distance entre deux plans (020).

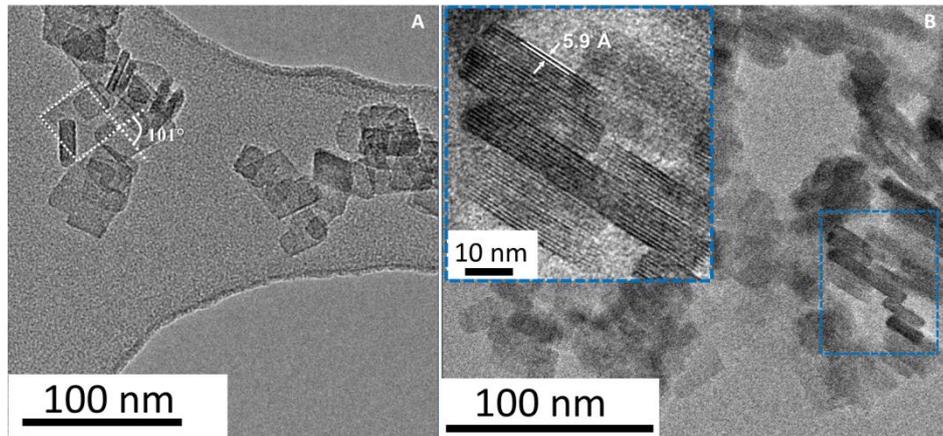


Figure 90: Cliché de MET des plaquettes synthétisées à 170 °C pendant 12 h (a) et cliché de MET avec agrandissement sur les franges de diffraction obtenues sur l'épaisseur des plaquettes (b).

Ce résultat concorde avec la littérature car la face basale des plaquettes est toujours la face (010)⁷⁴. Enfin, l'angle obtus des losanges a été mesuré sur 116 plaquettes et il est d'environ $101^\circ \pm 4^\circ$. Il est reporté dans la littérature que les faces (101) et (10-1) forment un angle de 104° ⁹⁶. Les plaquettes sont donc bordées de faces basales {010} et de faces latérales {101} (Figure 91).

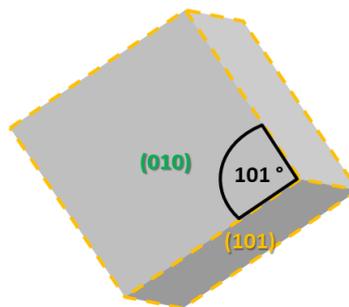


Figure 91: Schéma représentant la morphologie plaquettaire et l'indexation des différentes faces pour la boehmite.

1.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

L'analyse par diffraction des rayons X nous a permis de confirmer que la phase synthétisée était bien de la boehmite. Les échantillons analysés étant pour la plupart anisotropes, une orientation préférentielle peut être générée lors de l'étape de préparation de l'échantillon sur un porte échantillon traditionnel (application d'une pression sur la poudre), qui peut induire des différences d'intensité relative pour les différentes raies du diffractogramme. Pour nous

affranchir de ce phénomène, un capillaire (l'échantillon est placé dans un capillaire) a été utilisé afin de réaliser l'analyse sur des bâtonnets synthétisés avec un rapport $[OH]/[Al] = 2,63$ à 180 °C pendant 12 h (Chapitre matériels et méthodes). Les résultats sont présentés dans la Figure 92.

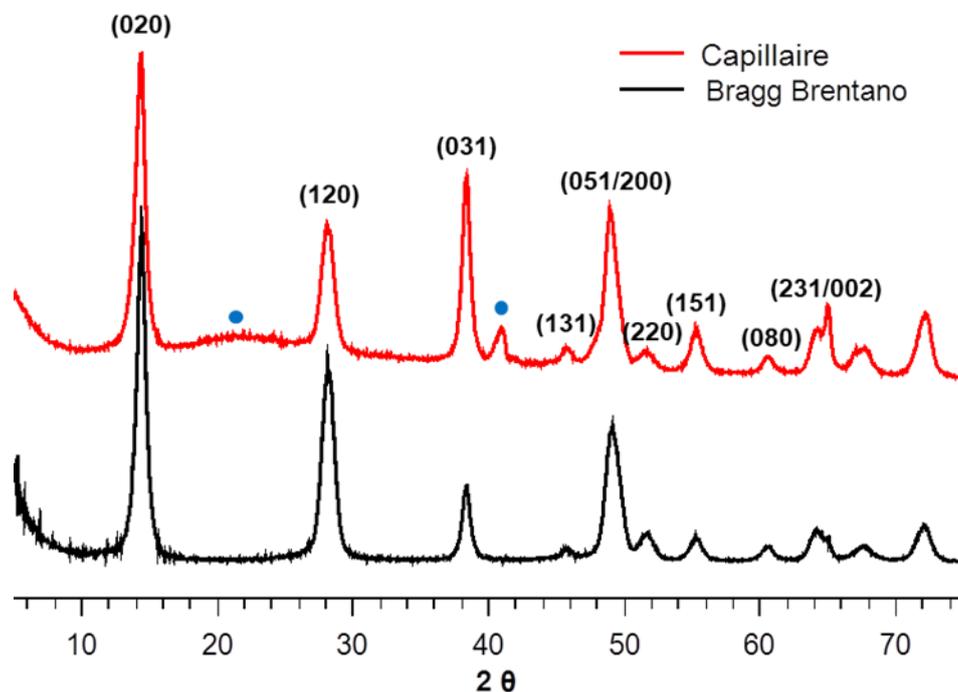


Figure 92: Analyse par DRX Bragg Brentano et capillaire de bâtonnets synthétisés à 180 °C pendant 12 h ($[OH]/[Al] = 2,63$). Les points bleus correspondent à des bandes dues au capillaire.

La formule de Scherrer a été appliquée pour les raies (020), (120), (231) et (002) du diffractogramme obtenu en capillaire. Les résultats sont présentés dans le Tableau 26.

Tableau 26: Valeurs obtenues par application de l'équation de Debye-Scherrer pour une configuration capillaire.

Echantillon	(020)	(120)	(231)	(002)
Bâtonnets	11 nm	8 nm	11 nm	23 nm

L'utilisation de la configuration capillaire mène à l'obtention d'intensités relatives différentes de la configuration Bragg-Brentano, ce qui confirme son effet sur l'orientation des particules. Elle permet également d'accéder à la dimension suivant la direction $[002]$ des objets car les pics aux grands angles sont plus intenses qu'en configuration Bragg-Brentano. Les bâtonnets font environ $11 \pm 1\text{ nm}$ de large et $23 \pm 2\text{ nm}$ de long en diffraction des rayons X et

6 ± 1 nm de large et 87 ± 45 nm de long en microscopie. Cette différence peut provenir du fait que la DRX est une analyse en « volume » ce qui donne du poids aux grosses particules, et réalisée sur une très grande quantité d'objets. La microscopie qui est une analyse « en nombre », donne moins de poids à ces mêmes particules et elle est réalisée sur une quantité beaucoup plus faible d'objets. Par ailleurs, dans la longueur des bâtonnets orientés selon la direction de croissance (face (002)), la taille des cristallites mesurée par diffraction des rayons X est inférieure à la grande dimension des nanoparticules anisotropes, environ 100 nm. Les discontinuités d'orientation de plan observées précédemment par microscopie expliquent cette différence de taille mais ne sont pas suffisantes pour donner une SAED de poly-cristal (Figure 83). Si on considère que l'agrégation de particules monocristallines convexes va former un col ou « creux » sur la face rugueuse des bâtonnets au niveau de leur mise en contact, la distance mesurée en microscopie entre deux « creux » devrait être celle des cristallites dans la direction [001] soit 23 nm. Or nous observons une périodicité de l'ordre de 10 nm à 15 nm en microscopie (sur une dizaine de bâtonnets mesurés) ce qui pourrait signifier que dans un bâtonnet, des groupes d'en moyenne deux particules sont agrégés de manière parfaitement orientée (Figure 82). Enfin, la largeur de particule mesurée par microscopie est deux fois plus faible que celle mesurée par diffraction des rayons X. Si on raisonne de la même manière que pour la longueur des particules, il est possible que la DRX voit une particule large alors que celle-ci est en fait composée de deux particules agrégées de façon orientée sur la face basale par des liaisons faibles.

1.3 Caractérisation de surface

La direction de croissance des bâtonnets ([001] pour la boehmite) induit l'expression préférentielle de certaines faces dont on peut vérifier la présence de manière directe (signature IR des hydroxyles de ces surfaces) ou indirecte (déshydratation de l'éthanol suivie par ATG ou charge de surface par zêtamétrie).

Tout d'abord, les bâtonnets longs et courts ainsi que les plaquettes ont été étudiés par zêtamétrie (Chapitre matériel et méthode). Les bâtonnets courts et les bâtonnets longs présentent la même largeur, respectivement 5 ± 1 nm et 6 ± 1 nm et une longueur différente (Figure 93). De plus, les bâtonnets courts sont mélangés à des protoboehmites (Annexe 20). Chaque face du solide est théoriquement obtenue par la coupure d'un certain nombre de liaisons chimiques « Al-O » du matériau massif créant ainsi des frustrations de coordinance. Au contact

de l'eau, la coordinance des ions métalliques frustrés est complétée pour donner des ligands de surface aquo ou hydroxo. Ainsi, chaque face va présenter une densité de sites de surface et des types de sites de surface (μ -OH, μ_2 -OH, μ_3 -OH et μ_4 -O) qui lui sont propres¹¹. De plus, les propriétés acidobasiques de ces sites de surface dépendent de leur environnement proche et sont donc caractéristiques d'une face donnée. Comme l'état de protonation des sites de surface définit la charge de celle-ci, le pH pour lequel les charges positives et négatives de surface se compensent définit un point isoélectrique (PIE) caractéristique de la surface considérée. Si, entre plusieurs échantillons, différentes faces sont exposées ou si les mêmes faces sont présentes mais dans des proportions très différentes, une différence de PIE global de la particule est observée. Cela peut être mesuré par le potentiel zêta qui s'annule au PIE de la particule.

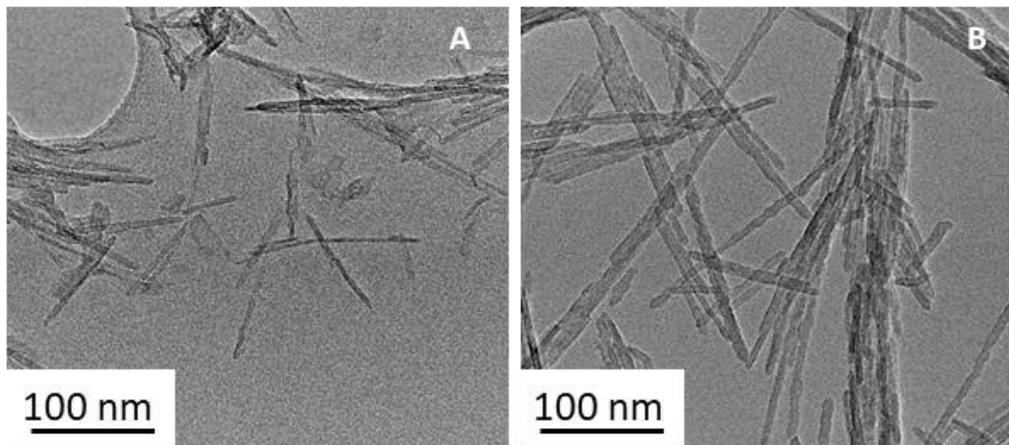


Figure 93: Clichés de MET des bâtonnets courts mélangés à des proto-boehmites (a) et des bâtonnets longs (b).

Des suspensions de boehmite de concentration massique et de force ionique fixes ont été préparées (1 g.L^{-1} de boehmite et $0,1 \text{ M}$ de NaNO_3). Les solutions sont placées sous agitation 3 semaines. Le pH est ensuite ajusté à une valeur cible par addition d'une solution de soude ou d'acide chlorhydrique. Les solutions obtenues sont de nouveau placées sous agitation pendant trois jours. Le pH est mesuré et ajusté si nécessaire une fois par jour durant cette étape. Au bout de 3 jours, le pH ne varie plus et la mesure de potentiel zêta est réalisée. Cette mesure est faite pour chaque unité pH entre $\text{pH} = 3$ et $\text{pH} = 12$ et toutes les demi-unités pH entre $\text{pH} = 8$ et $\text{pH} = 10$. Les résultats de l'analyse sont présentés Figure 94.

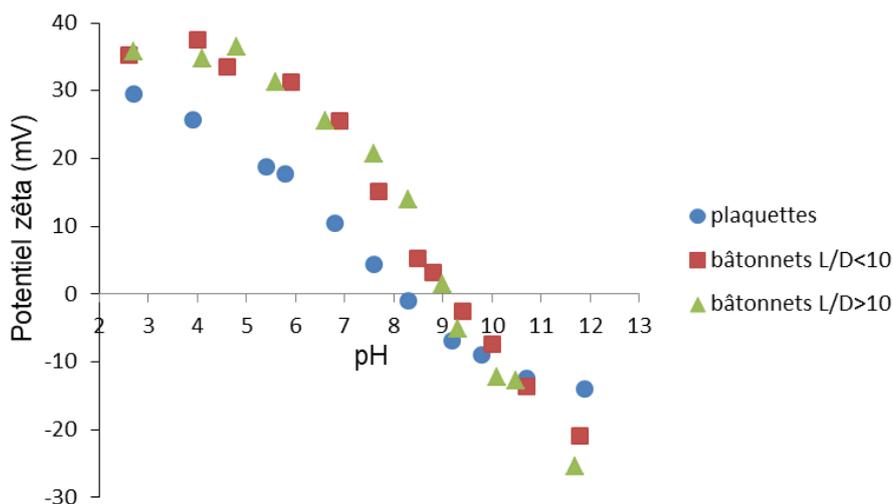


Figure 94: Analyse par zétamétrie sur trois types d'objets : plaquettes, bâtonnets longs ($L/D > 10$) et bâtonnets courts ($L/D < 10$). Les bâtonnets courts sont synthétisés à $170\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 12 h et les bâtonnets longs à $180\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 12 h.

Les PIE obtenus pour les plaquettes et les bâtonnets sont respectivement de 8,2 et 9,2. Le PIE est le même quel que soit la longueur des bâtonnets. Ce résultat montre que les faces exposées de ces deux objets sont bien les mêmes et dans les mêmes proportions. Le décalage d'une unité pH entre le PIE des plaquettes et des bâtonnets indique que les faces exposées de ces deux objets et/ou leurs proportions sont différentes¹⁹. Il a été vérifié que la mesure était reproductible et répétable (Chapitre matériels et méthodes).

Les objets étudiés par zétamétrie et des objets ayant subi moins de lavages (respectivement 6 lavages et 3 lavages environ en comptant le lavage permettant de séparer le produit du surnageant) ont ensuite été calcinés. Une analyse par désorption d'éthanol suivie par ATG a été réalisée sur ces alumines gamma. Cette analyse est décrite dans le chapitre matériels et méthodes et permet d'accéder au nombre de sites « $\text{Al}^{\text{IV}}\text{-OH}$ » situés principalement sur la face (100) de l'alumine. Seuls ces sites permettent la réaction de déshydratation de l'éthanol.

Tout d'abord, les échantillons ayant été lavés le moins de fois présentent des pics d'intensité similaire, positionnés entre $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ quelle que soit la morphologie des particules (Figure 95). La face (100) est peu, voire pas détectée par l'analyse car l'intensité des pics est faible. De plus, il est nécessaire de chauffer à une température supérieure à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ pour que la réaction de déshydratation ait lieu⁴. La température de désorption dépend de la force et/ou de la nature des sites acides sondés. Ainsi il semblerait que les sites acides détectés par l'analyse soient essentiellement dus à des défauts (coins, marches,..). Ce résultat est

contradictoire avec l'identification des faces latérales réalisée par microscopie pour les bâtonnets.

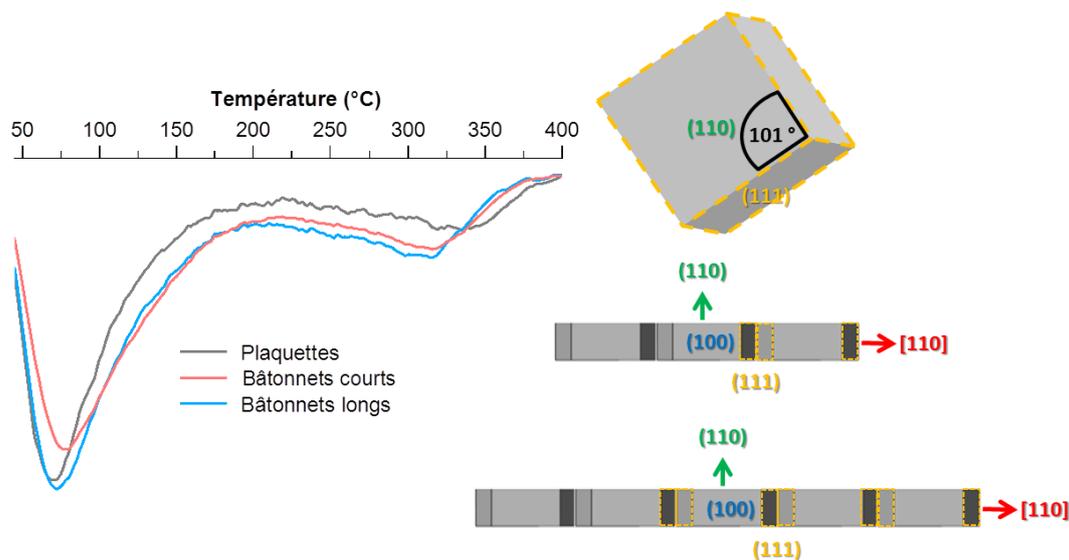


Figure 95: Courbes dérivées (ordre 1) de la perte en masse lors de la thermodesorption à iso-masse et normalisées par la surface spécifique pour trois aluminés de morphologies différentes : plaquettes, bâtonnets courts et bâtonnets longs lavés 3 fois. Les teneurs en sodium sont précisées dans le Tableau 27.

La quantité de sodium dans chacun des échantillons analysés est importante, or cet ion s'adsorbe préférentiellement sur la face (100) et bloque donc une partie des sites acides sondés par l'analyse⁹⁷. Afin de confirmer l'effet du sodium sur ces sites acides et surtout de vérifier la présence ou non de la face (100) sur nos objets, nous avons doublé le nombre de lavages réalisés.

Pour les bâtonnets, ce nombre plus important de lavages a permis de diminuer fortement le taux de sodium mesuré (division par 6 - Tableau 27). Une forte augmentation de la quantité d'éthanol déshydraté ainsi qu'une diminution de la température de désorption de 320 °C à 260 °C environ, est observée pour ces morphologies lorsque la teneur en alcalin diminue (Figure 96 et Tableau 27). La quantité d'éthanol déshydraté double lorsque le taux de sodium dans l'alumine diminue d'un facteur supérieur ou égal à 6 (Tableau 27 et Annexe 21). Ainsi, la face (100) est bien présente sur les bâtonnets et le sodium est une impureté qui inhibe la réactivité des sites de surface impliqués dans la réaction⁹⁷.

Tableau 27: Résultats de l'analyse par ATG de désorption de l'éthanol sur les trois morphologies synthétisées. Une calcination à 540 °C pendant 4 h a été réalisée avant analyse. Le taux de sodium pour chacun des échantillons analysés est indiqué.

Morphologie	Nombre de lavages	Taux de sodium (mg.g ⁻¹)	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	Température de désorption (°C)	Ethanol déshydraté (/nm ²)
Bâtonnets longs	3	3,0 ± 0,2	167	320	0,36
	6	0,5 ± 0,03	187	260	0,81
Bâtonnets courts	3	2,7 ± 0,1	242	320	0,43
	6	0,3 ± 0,02	247	255	0,85
Plaquettes	3	3,0 ± 0,2	148	340	-
	6	3,0 ± 0,2	148	315	0,64

Doubler le nombre de lavages n'a pas permis de diminuer le taux de sodium pour l'alumine de morphologie plaquettaire, il reste stable à 3,0 mg.g⁻¹. Ce phénomène peut être lié au pH final de synthèse de ces objets, basique et supérieur au PIE (pH_f = 12 et PIE = 8,2). Les particules plaquettaires sont chargées négativement à la fin de la synthèse, cela une chimisorption forte des ions Na⁺ en surface. Les ions Cl⁻ quant à eux devraient être présents dans des quantités plus faibles pour cette même raison. Les courbes obtenues après 3 lavages sont similaires, quelle que soit la morphologie, nous sommes donc partis du principe que la quantité d'éthanol déshydraté obtenue pour les plaquettes est la même que pour les objets anisotropes (Figure 95). Après six lavages la quantité d'éthanol déshydraté augmente légèrement de 0,40 à 0,64 molécules.nm⁻² (Tableau 27 et Annexe 21).

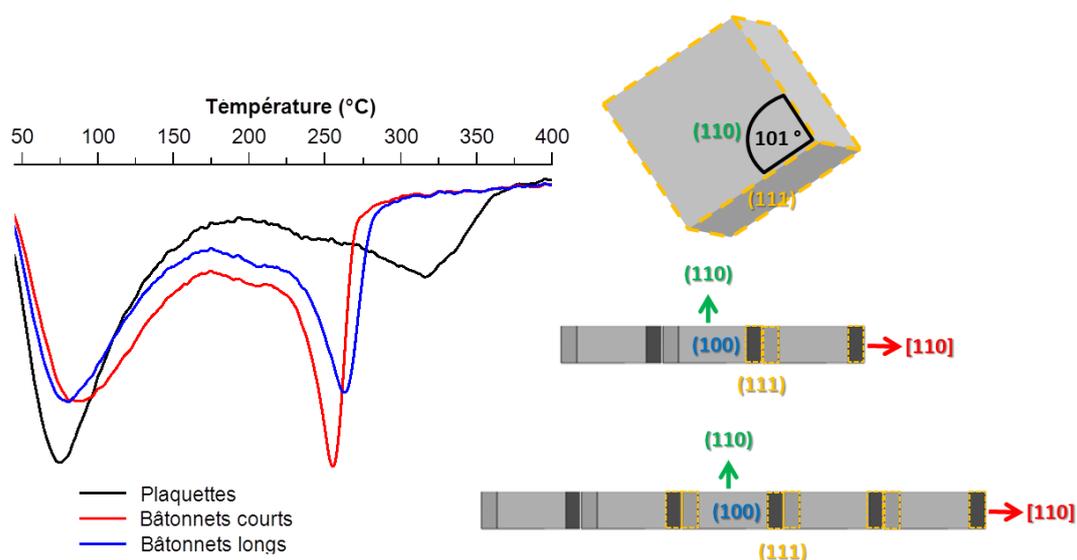


Figure 96: Courbes dérivées (ordre 1) de la perte en masse lors de la thermodésorption à iso-masse et normalisées par la surface spécifique pour trois alumines de morphologies différentes : plaquettes, bâtonnets courts et bâtonnets longs lavés 6 fois. Les teneurs en sodium sont précisées dans le Tableau 27 (environ 3 000 ppm).

Les résultats de l'analyse après 6 lavages sur les bâtonnets longs et courts sont cohérents avec l'indexation réalisée en microscopie. La face (100) de l'alumine est présente et s'exprime fortement pour la morphologie de type bâtonnets car c'est l'une des faces latérales de ces objets. Aucune différence notable n'est observable entre bâtonnets longs et bâtonnets courts, ce qui indique que cette face est exposée dans les mêmes proportions pour ces deux objets. Ce résultat est en accord avec le résultat de l'analyse par zétamétrie. Enfin, au vu de la quantité de sodium mesurée pour les plaquettes, nous ne pouvons pas conclure sur la quantité de faces {100} pour cette morphologie.

Pour corréler l'indexation des faces exposées sur les différents types de morphologies obtenues après calcination avec la nature des groupes hydroxyles présents sur l'alumine, une analyse IR dans la gamme $3400-3900\text{ cm}^{-1}$ a été réalisée sur les bâtonnets longs et courts les plus pauvres en sodium et sur les plaquettes (Figure 97). On peut clairement voir sur le spectre des plaquettes l'absence de la raie à 3772 cm^{-1} correspondant aux groupements « $\text{OH}-\mu_1-\text{Al}_{\text{VI}}$ » de la face (101) et généralement observée pour l'alumine gamma. Ce résultat est caractéristique d'une alumine contenant beaucoup de sodium⁹⁸. La présence de cette impureté nous empêche à nouveau d'obtenir des informations supplémentaires sur les faces exposées de ces objets et leurs proportions.

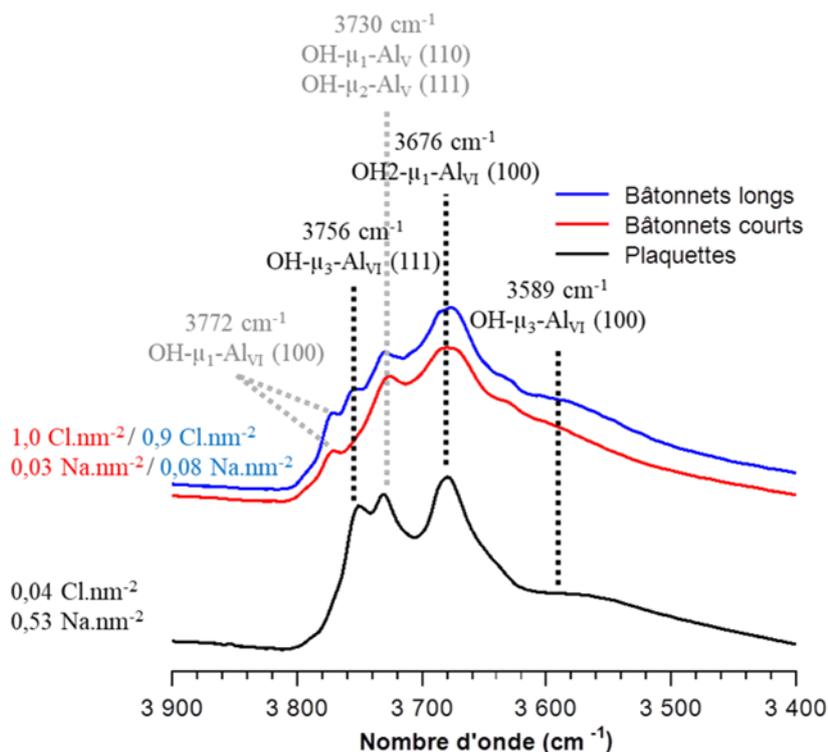


Figure 97: Analyse IR des hydroxydes de surface, réalisée sur les trois morphologies synthétisées. L'analyse a été faite sur l'alumine après calcination à 540 °C pendant 4 h. L'attribution est faite d'après les publications de Digne, M. et al.^{83,84,98}

Les bâtonnets courts et longs conduisent à l'obtention de spectres légèrement différents. Les raies à 3772 cm⁻¹, 3730 cm⁻¹ et 3676 cm⁻¹ correspondant respectivement à des groupements hydroxydes sur les faces (100), (110) et (111) sont présentes sur les deux spectres. Un léger épaulement correspondant aux groupements « OH-μ₃-Al_{VI} » de la face (100) (3589 cm⁻¹) est également discernable. Enfin, la raie correspondant aux groupements « OH-μ₃-Al_{VI} » de la face (111) (3756 cm⁻¹) n'est pas obtenue sur le spectre des bâtonnets courts. Les faces {111} ou les groupements « OH-μ₃-Al_{VI} » sont donc proportionnellement moins présents sur les bâtonnets courts que sur les bâtonnets longs. La différence de morphologie entre bâtonnets longs et courts est cependant faible, ce qui est en accord avec des potentiels zêta de même valeur pour ces deux objets.

Pour rappel les faces (100), (110) de l'alumine (système spinelle) peuvent correspondre à la face (001) ou à la face (010) de la boehmite (groupe d'espace Amam). La présence de ces faces n'est pas étonnante si on considère l'indexation des faces réalisée en SAED (Figure 96). La face (111) de l'alumine correspond quant à elle à la face (101) de la boehmite. Cette face est pour la première fois formellement identifiée comme étant l'une des faces exposées des bâtonnets.

1.4 Conclusion

Dans cette partie, différentes analyses ont été couplées afin de mieux caractériser les objets synthétisés. L'identification des différentes faces exposées pour les deux types de morphologies obtenues a été faite en utilisant la microscopie électronique en transmission (distance inter-réticulaire et SAED), la désorption d'éthanol suivie par ATG et l'IR des hydroxyles.

Tout d'abord, l'indexation des faces exposées des plaquettes a été réalisée par SAED. Ces objets possèdent une face basale (010) et des faces latérales {101}. L'absence de face (100) sur ces objets n'a pas pu être confirmée par analyse par désorption d'éthanol suivie par ATG car la présence de sodium fausse les résultats de l'analyse.

Les bâtonnets quant à eux possèdent une face latérale « lisse » composée de faces (100) et (101) et une face latérale « rugueuse » qui correspond à la face (010). Ces faces ont été identifiées par SAED sur des échantillons de boehmite et d'alumine, par désorption d'éthanol suivie par ATG sur alumine ainsi que par infrarouge des hydroxyles sur alumine également. Si ces objets fortement anisotropes étaient obtenus par un mécanisme de nucléation – croissance, les deux faces latérales devraient être « lisses ». L'agrégation de plaquettes facettées peut expliquer l'obtention de ces deux types de face (Figure 98). L'analyse par zétamétrie montre quant à elle que les deux types de bâtonnets (longs et courts) ont une charge globale de surface similaire. Les faces exposées des bâtonnets courts et longs ainsi que leurs proportions sont donc similaires.

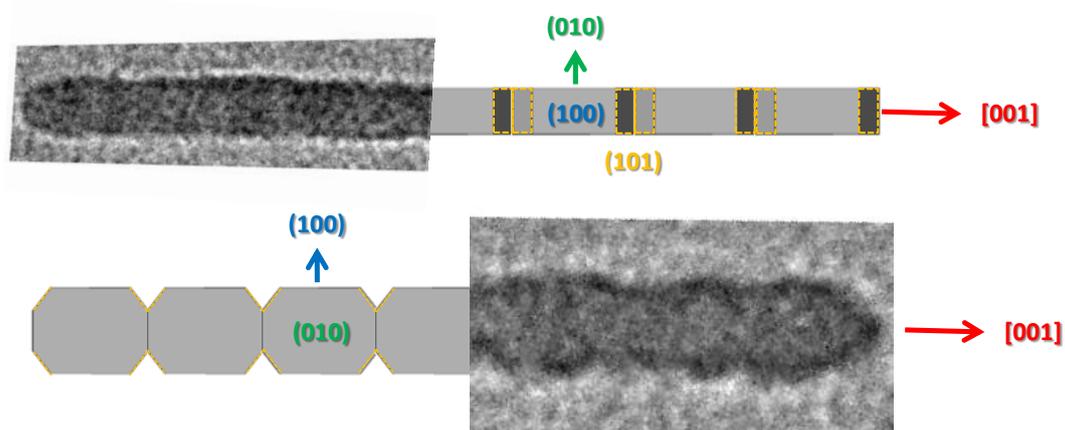


Figure 98: Représentation schématique de bâtonnets de boehmite formés par agrégation orientée de plaquettes.

L'analyse par zétamétrie a également permis de comparer la charge globale de surface des bâtonnets et des plaquettes. Le PIE mesuré varie d'une unité pH lorsque la morphologie passe de plaquettaire à fortement anisotrope (respectivement 8,2 et 9,2). Cette observation implique une charge de surface globale différente pour les plaquettes et les bâtonnets qu'ils soient longs ou courts. La nature des faces exposées ainsi que leurs proportions sont donc différentes pour les particules isotropes et anisotropes.

Enfin, la quantité de sodium présente dans les boehmites de morphologie anisotrope a pu être réduite en augmentant le nombre de lavages. Cette réduction n'est pas observée pour la synthèse de plaquettes réalisée dans des conditions analogues. Les plaquettes sont obtenues à pH basique et sont chargées négativement ($\text{pH}_f < \text{PIE}$). Les ions Na^+ servent donc de contre-ions à la surface de ces objets, c'est pourquoi il est très compliqué de les éliminer en effectuant simplement des lavages à l'eau. Des impuretés de type chlorure sont quant à elles toujours présentes sur les bâtonnets après 6 lavages à l'eau. Le raisonnement expliquant la présence d'une quantité faible de chlorure lors de la synthèse de plaquettes ($0,04 \text{ Cl.nm}^{-1}$) et l'obtention d'une quantité non négligeable de ces mêmes ions (environ 1 Cl.nm^{-2}) lors de la synthèse de bâtonnets, est similaire à celui développé pour les impuretés de type sodium. Les ions Cl^- servent de contre-ions à la surface des bâtonnets qui sont chargés positivement à la fin de la synthèse (PIE d'environ 8 et $\text{pH}_f < 3$).

2 Proposition d'un mécanisme réactionnel

Grâce à toutes ces données, un mécanisme de formation des bâtonnets peut être proposé.

2.1 Approche expérimentale

Deux mécanismes sont possibles pour obtenir des bâtonnets de boehmite à pH acide, un mécanisme par nucléation-croissance avec une direction de croissance préférentielle et un mécanisme par agrégation orientée de particules plaquettaires. D'après le diagramme des énergies de surface à 200 °C, la morphologie des particules thermodynamiquement stables est plaquettaire quel que soit le pH de synthèse²¹. De plus, les objets synthétisés durant cette thèse sont polycristallins (DRX : $d_{h,k,l} \leq 20$ nm). Les deux types de bâtonnets observés en microscopie, « lisses » et « rugueux » sont un même objet vu sous un angle différent et des franges de diffraction discontinues sont observées sur les faces « lisses ». L'hypothèse mécanistique la plus probable est donc que les bâtonnets résultent d'un phénomène d'agrégation de plaquettes (cf Chapitre 1 - Figure 36).

Grâce à l'étude cinétique réalisée sur la synthèse de bâtonnets et à des analyses par microscopie, nous savons que la formation des bâtonnets se déroule en trois étapes (Chapitre 3 - 2.5.2) :

- 1- Formation de proto-boehmites
- 2- Présence simultanée d'objets anisotropes et de protoboehmites
- 3- Obtention d'objets anisotropes seuls

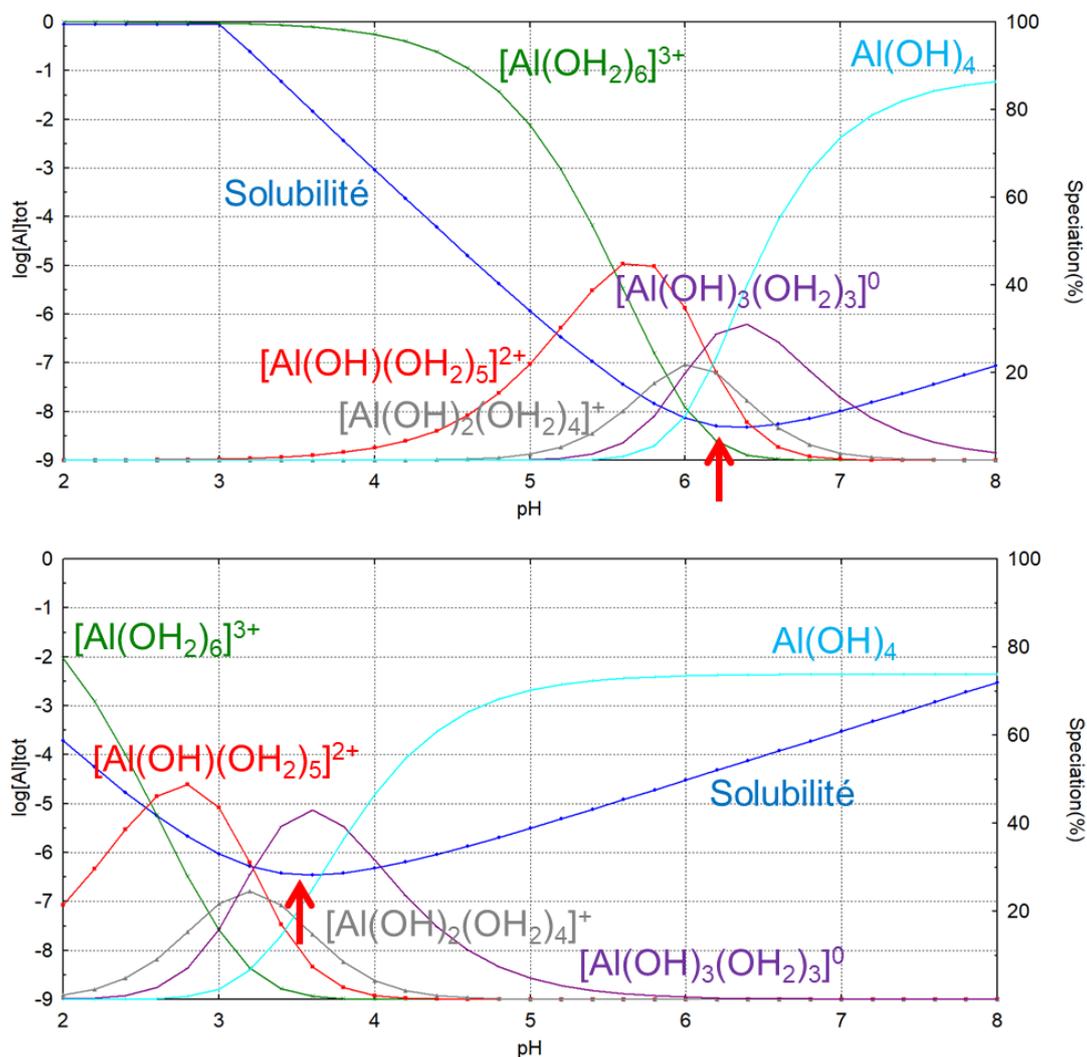


Figure 99: Diagramme de spéciation et de solubilité de l'aluminium à 25 °C (en haut) et à 200 °C (en bas) réalisé en collaboration avec G. Lefebvre (Institut de Recherche Chimie Paris Tech). La solubilité la plus faible est indiquée par la flèche rouge. Les concentrations en aluminium et sodium sont respectivement de 0,75 M et 2 M.

Lorsque la soude est ajoutée sur le chlorure d'aluminium, un gel blanc amorphe d'un pH d'environ 4,5-4 est obtenu à température ambiante. Lors du traitement thermique à 200 °C pendant 2 h, des protoboehmites sont formées (pic à $10^\circ 2\theta$ en DRX et clichés de MET) et le pH diminue ($pH_f = 3,7$). Cette diminution est certainement due à la thermolyse, qui permet de transformer les complexes chargés positivement restant en solution ($[Al(OH)(OH_2)_5]^{2+}$ et $[Al(OH)_2(OH_2)_4]^+$) en complexes non chargés (caractère plus basique des molécules d'eau avec l'augmentation de la température) (Figure 99). Cette première étape engendre une diminution du pH du milieu réactionnel du fait de la libération de protons.

Ensuite, lorsque le temps de réaction est prolongé à 12 h par exemple, les protoboehmites grossissent par condensation tout d'abord pour former des plaquettes plus épaisses (le nombre de feuillettes les composant augmente) puis pour former des bâtonnets

(Figure 100). La condensation des sites de surface des deux plaquettes qui se font face libère des molécules d'eau bien sûr mais également les protons présents à la surface de ces feuillets d'après les conditions de synthèse, le pH du milieu réactionnel diminue à nouveau pour atteindre une valeur inférieure à 3.

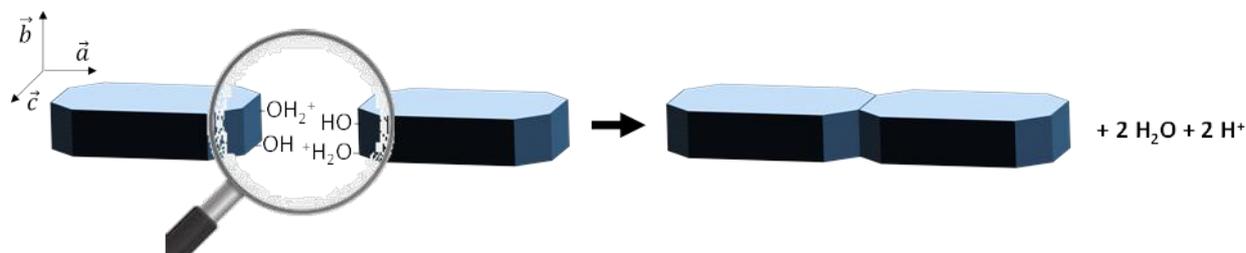


Figure 100 : Hypothèse de mécanisme de formation des bâtonnets (étape de croissance des particules).

Enfin, le précipité obtenu à 200 °C présente une solubilité faible. Une fois le précipité formé, la dissolution étant cinétiquement plus lente que la précipitation, le solide ne se dissout pas pendant le refroidissement à température ambiante.

Ce mécanisme réactionnel permet à la fois d'expliquer la diminution de pH au cours de la réaction, l'obtention de particules de différentes morphologies en même temps et la formation de bâtonnets polycristallins. Au vu des résultats de diffraction des rayons X et des discontinuités d'orientations observées en microscopie, l'agrégation ne se fait pas de manière parfaitement orientée.

Les liaisons entre les blocs constituant les bâtonnets sont très certainement des liaisons covalentes. Il est cependant important dans le cadre de la compréhension du mécanisme réactionnel et pour l'étude sur le contrôle de l'agencement des particules, de vérifier la cohésion des bâtonnets.

Pour ce faire, nous avons préparé deux solutions de boehmite d'une concentration de 1 g.L⁻¹. La quantité d'ions H₃O⁺ introduits a été ajustée en fonction de la quantité d'aluminium. Les rapports molaires H⁺/Al utilisés sont de 0,4 et 0,8 (respectivement [HNO₃] = 6,67*10⁻³ et 1,33*10⁻² M). Une analyse par DLS (diffusion dynamique de la lumière) a été réalisée sur les deux échantillons décrits ci-dessus et une solution «référence» ne contenant pas d'acide. Les résultats sont présentés ci-dessous (Tableau 28).

Tableau 28: Diamètre hydrodynamique des échantillons peptisés et de la référence, obtenus par analyse DLS.

	Sans acide	H/AI = 0,4	H/AI = 0,8
Sans temps d'attente	169 nm± 17 nm	143 nm± 14 nm	146 nm± 15 nm
Après 1 semaine	134 nm± 13 nm	108 nm± 11 nm	-
Après 1 mois	118 nm± 12 nm	110 nm± 11 nm	117 nm± 12 nm

L'analyse DLS permet d'accéder au diamètre hydrodynamique équivalent des particules, dans une gamme de taille comprise entre 3 nm et 10 µm. Ce diamètre hydrodynamique équivalent correspond au diamètre hydrodynamique d'objets sphériques (diamètre de la particule entourée de sa sphère de solvation) diffusants dans la solution. Dans le cas de bâtonnets, le modèle utilisé pour calculer une taille de particules n'est pas correct mais peut être utilisé en première approximation pour déterminer la longueur du bâtonnet. En effet, c'est la longueur des bâtonnets qui affecte principalement le coefficient de diffusion en solution, ainsi la DLS sera peu sensible aux variations de diamètre des bâtonnets. Cette analyse donne donc des tailles dont l'ordre de grandeur est proche de la longueur des bâtonnets mesurée en microscopie et qui peuvent être utilisées pour suivre la stabilité des bâtonnets en solution.

La taille diminue légèrement lorsque de l'acide est ajouté à la solution. Il n'y a pas de différence notable lorsque la quantité d'acide ajouté est multipliée par deux. Enfin, même après un mois de maturation, l'ordre de grandeur de taille obtenu pour toutes les solutions est similaire et correspond à la longueur des particules mesurées par microscopie dans le Chapitre 3. Ces résultats semblent montrer que la morphologie des particules fortement anisotropes n'est pas significativement impactée par l'ajout d'acide, du moins en termes de longueur. La faible diminution de la taille des particules mesurée par DLS (au cours du temps ou par ajout d'acide) peut être attribuée au fait que les particules tendent à se désagréger très légèrement. Des observations en microscopie électronique en transmission ont été réalisées pour confirmer ce point.

Les échantillons obtenus après une semaine de maturation ont été analysés par cryomicroscopie (Figure 101) et des bâtonnets sont observables sur les clichés. La cohésion des objets est donc suffisante pour supporter les traitements acides ultérieurs sans perte de l'anisotropie de forme. Ces résultats suggèrent que les forces de liaison mises en jeu au cours de l'agrégation ont un caractère covalent suffisant pour ne pas être rompues par des répulsions électrostatiques. Ils sont donc en accord avec le mécanisme réactionnel proposé.

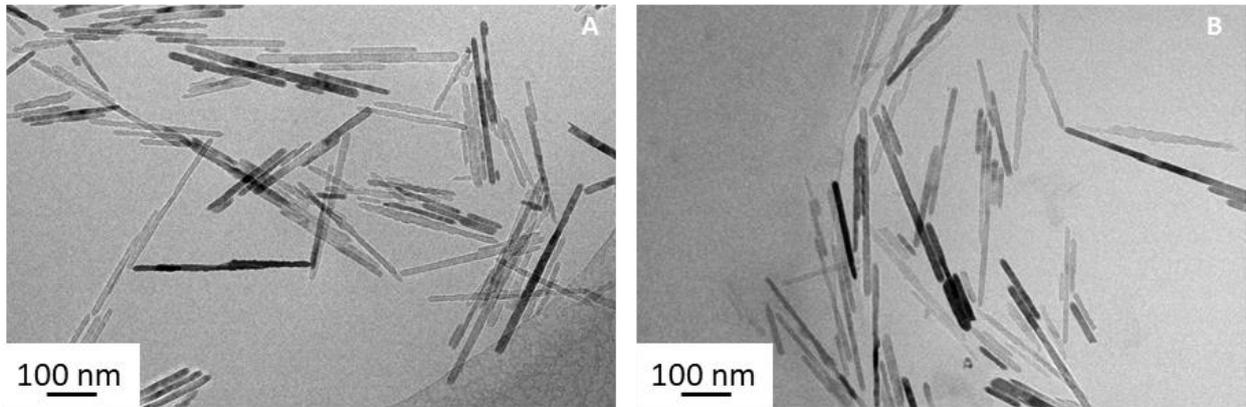


Figure 101: Clichés de CryoMET réalisés sur de la boehmite dispersée dans de l'eau sans ajout d'acide (a) et avec ajout d'acide (b) après maturation en solution durant une semaine. Le rapport H^+/Al , lors de l'ajout d'acide, est de 0,8.

2.2 Approche thermodynamique par modélisation moléculaire de la morphologie des particules

La morphologie à l'équilibre thermodynamique a été modélisée par Manuel Corral Valero (IFPEN) selon un modèle de construction de Wulff combiné à la variation des énergies de surface en fonction du pH à 170 °C. L'objectif est de modéliser la morphologie des particules synthétisées à pH acide et basique et d'avoir accès aux faces exposées de celles-ci à l'équilibre thermodynamique pour un mécanisme classique de nucléation-croissance. Le détail des calculs réalisés ne sera pas présenté dans cette partie. Nous nous limiterons à la description de la méthodologie employée lors de la modélisation, à l'exposition des résultats obtenus et à leur comparaison avec les morphologies obtenues expérimentalement.

2.3 Modélisation des particules de boehmite à 170 °C et à différents pH

La méthode utilisée est similaire à celle exposée dans la publication de J. P. Jolivet, J. P. *et al.*¹⁶ (détaillée dans le Chapitre 1 – partie 2). Les énergies de surface des différentes faces calculées par Chiche, D. *et al.*¹⁹ ont été reprises et adaptées au système étudié (pression de vapeur autogène et $T = 170$ °C). Ces énergies, γ_0 , ont été obtenues au point de charge nulle de chaque surface de boehmite à l'aide du logiciel VASP (Vienna Ab Initio Simulation Package). Ensuite, la variation d'énergie ($\Delta\gamma$) en fonction du pH de chaque surface est calculée entre pH 3 et pH 12 à partir de la loi de Gibbs (Equation 22). Cette variation d'énergie dépend de plusieurs paramètres dont la température, la constante diélectrique, la force ionique et la charge

de surface des particules. Pour se rapprocher au maximum des conditions expérimentales, il a donc été nécessaire d'intégrer dans $\Delta\gamma$ la charge de surface effective des groupements de surface en utilisant le modèle MUSIC¹¹.

Equation 22: Loi de Gibbs avec « Γ » la densité d'adsorption des espèces i (mol.m^{-2}), « μ » représente un potentiel chimique et « γ » la tension ou l'énergie interfaciale¹⁸.

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

La température de réaction a été fixée à 170 °C, la pression dans l'autoclave à 7,9 bars et la constante diélectrique à 42,9 (valeur reportée pour la température et la pression fixées)⁹⁹. Les résultats sont présentés sur la Figure 102.

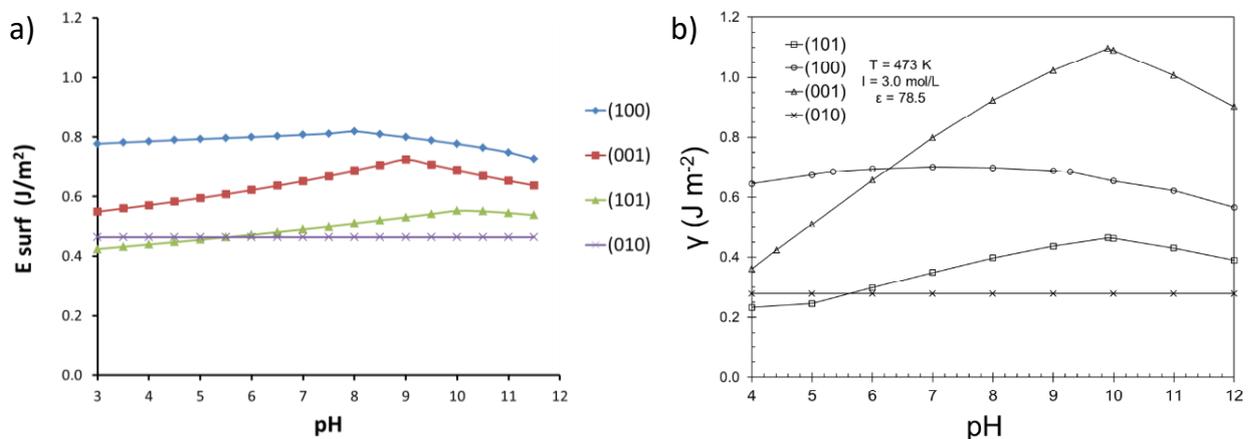


Figure 102: Diagrammes d'évolution des énergies de surface (γ) de la boehmite en fonction du pH à 170 °C avec $\epsilon = 40$ et $I = 6 \text{ M}$ (a) et à 200 °C²¹ avec $\epsilon = 78,5$ et $I = 3 \text{ M}$ (b).

Nous observons que les énergies de surface varient dans une certaine mesure avec le pH mais que cette variation est modérée (Figure 102 (a)). Elle est au maximum de l'ordre de 0,1 mJ.m^{-2} sur la gamme de pH étudiée. Plus important, à pH acide, à l'exception de la surface (100), les autres faces ont des énergies de surface proches, ce qui va plutôt dans le sens de l'obtention de particules isotropes. En conclusion, le calcul des énergies de surface dans des conditions proches de l'autoclavage expérimental indique que la formation des bâtonnets ne peut pas s'expliquer par un mécanisme classique de nucléation-croissance à l'équilibre thermodynamique. Cet élément n'est pas en faveur d'un mécanisme de dissolution-

reprécipitation non plus, qui est censé aboutir à des morphologies correspondant à un équilibre thermodynamique aussi.

Si on se réfère à la littérature, le diagramme obtenu diffère de celui reporté par M. P. Prange *et al.*²¹ pour une réaction réalisée à 200 °C (Figure 102 (b)). En effet, le croisement des énergies de surfaces pour les faces (100) et (001) reporté par Prange, M. P. *et al.*²¹ pour un pH d'environ 6, n'est pas observable sur le diagramme réalisé à l'IFPEN. A pH acide quel que soit le modèle utilisé, la face (101) est la plus instable et les autres faces ont des énergies de surface proches. Il a été vérifié que la température de réaction n'induit pas de variation importante de l'énergie de surface dans le cadre de l'étude d'une réaction hydrothermale réalisée à 170 °C ou 180 °C (Annexe 22).

Les différences observées entre les deux diagrammes présentés Figure 102 sont certainement dues à l'énergie de surface calculée pour la face (001) qui varie presque du simple au double au PCN (Tableau 29). Cette face est complexe à étudier car lorsque le cristal est coupé selon cette orientation, des atomes d'aluminium de surface insaturés sont obtenus. Afin de modéliser une face ayant une énergie de surface réaliste d'un point de vue thermodynamique, il peut être nécessaire d'hydrater ces atomes aluminium pour retrouver une coordinance supérieure de l'aluminium en imposant des groupements hydroxo ou aquo. Cette optimisation de l'état de saturation de la surface en présence d'eau est longue et coûteuse en temps de calcul et peut impliquer de faire des choix dans la construction d'une surface réaliste de boehmite hydratée.

Tableau 29: Energies de surface entre la boehmite et l'eau calculées à 170 °C sous 7,9 bars et à 200 °C sous pression atmosphérique. Le calcul corrigé implique une sursaturation en eau des surfaces (001) et (101).

h, k, l	(010)	(101)	(100)	(001)
$E_{\text{surf } 170\text{ °C}} (\text{mJ.m}^{-2})$	464	551	817	724
$E_{\text{surf } 200\text{ °C}} (\text{mJ.m}^{-2})^{21}$	278	465	779	1104

Le théorème de Wulff a ensuite été utilisé afin de construire la morphologie des particules en fonction du pH à partir des deux diagrammes d'énergie de surface (Figure 102). Les particules simulées sont de morphologies similaires (Figure 103), la seule différence est l'absence de la face (001) dans notre modèle à pH acide, présente à 6 % dans la publication²¹. A pH basique la face (001) est présente à 7 % dans notre modèle alors qu'elle n'est pas présente avec le modèle de M. P. Prange²¹.

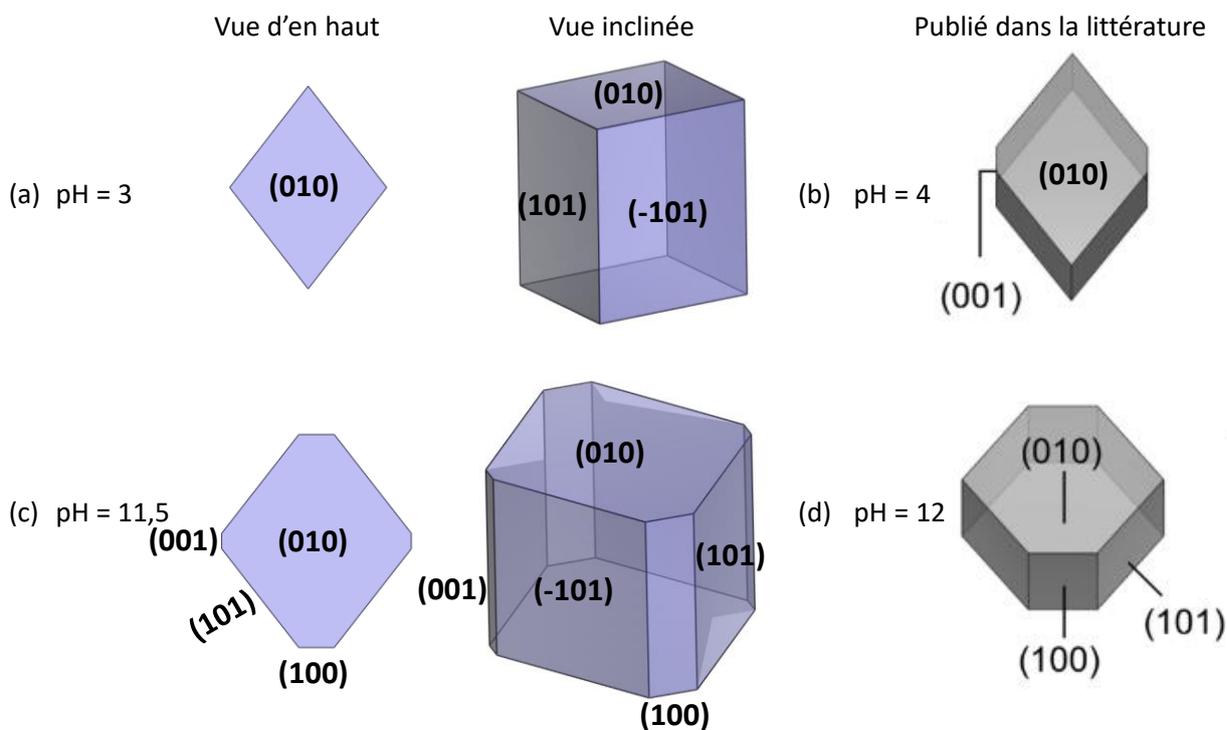


Figure 103: Simulation des morphologies obtenues pour le diagramme réalisé par M. Corral Valero à pH acide (a) et basique (c) à 170 °C. Morphologies obtenues par M. P. Prange et al.²¹ à pH acide (b) et basique (d) à 200 °C.

Les morphologies obtenues par simulation à l'IFPE et dans la littérature²¹ ne correspondent pas à celles que nous observons en microscopie à pH acide. En effet, à pH acide, la microscopie montre l'obtention de particules fortement anisotropes (Figure 101) alors que les particules simulées sont isotropes. Un modèle purement thermodynamique de nucléation-croissance ne peut ni expliquer la formation de bâtonnets, ni celle des briques élémentaires plaquettaires permettant l'agrégation orientée. En effet, il est statistiquement peu probable d'obtenir uniquement des bâtonnets ayant une direction de croissance [001] en agrégeant les particules plaquettaires simulées sur leurs faces latérales {101}. Ainsi, ce résultat tend à confirmer que les particules synthétisées durant cette thèse à pH acide, sont des objets cinétiques et/ou des particules formées par un mécanisme autre que la nucléation – croissance.

Les particules synthétisées à pH basique, de morphologie plaquettaire, sont similaires à celles obtenues par modélisation. Cependant, nous n'avons identifié que les faces (010) et (101) par SAED. La morphologie simulée à pH = 11,5 par M. Corral Valero contient quant à elle 7 % de face (001) et 3 % de face (100). Le mécanisme réactionnel impliqué dans la formation de ces objets en conditions basiques, malgré cette différence négligeable, est donc bien un

mécanisme de nucléation – croissance et les plaquettes synthétisées sont thermodynamiquement stables.

2.4 Etude de l'interaction entre des molécules d'eau et les différentes surfaces exposées de la boehmite

L'analyse SAED a permis d'identifier la direction de croissance des particules, la direction [001]. La raison pour laquelle l'agrégation se fait selon cette face de manière préférentielle n'a cependant pas encore été discutée.

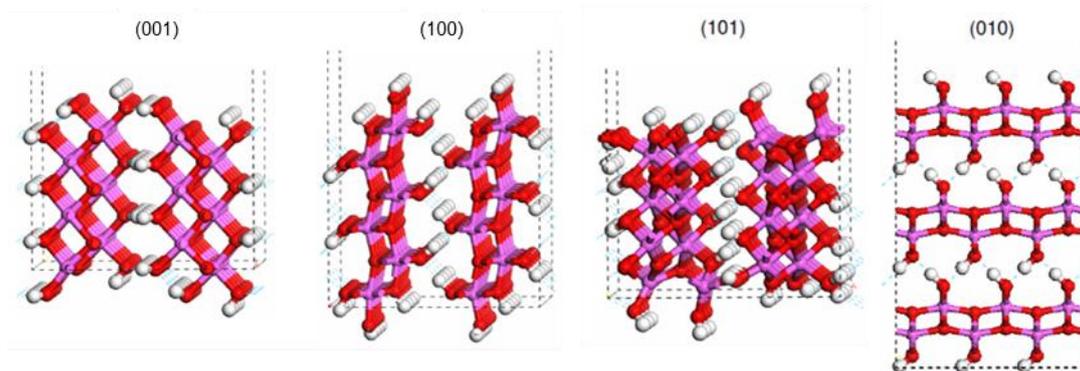


Figure 104: Géométries optimisées des surfaces hydratées de la boehmite (atomes d'aluminium en violet, d'oxygène en rouge et d'hydrogène en blanc)¹¹. Les atomes de surface correspondant à la face identifiée se trouvent en haut de la figure.

La face la plus stable aux températures étudiées (170 °C et 200 °C) est la face (101), elle doit donc être présente sur les particules synthétisées et ne peut être la direction de croissance des particules. La face (010) (Figure 104) est elle aussi stable énergétiquement et elle ne possède que des groupements de surface $\mu_2\text{-OH}$ et $\mu_4\text{-O}$. Les groupements $\mu_2\text{-OH}$ ont un pKa ($\mu_2\text{-OH}/\mu_2\text{-O}^-$) de 15,23¹¹. Ils ne sont pas chargés car ils sont sous leur forme hydroxo dans la gamme de pH étudiée. Au vu de l'énergie de la face (010) à pH acide et de la diminution de pH mesurée lors de l'agrégation, la direction [010] ne peut pas être la direction de croissance des objets synthétisés. Les faces (100) et (001) sont celles possédant les énergies de surface les plus élevées au PCN (817 mJ.m^{-2} et 724 mJ.m^{-2} respectivement) et elles possèdent des groupements hydroxyles chargés positivement à pH acide¹¹. La face (001) possède des groupements $\mu_1\text{-OH}$ (groupe amphotère : $\text{pK}_{n,1} = 9,91$ et $\text{pK}_{n,2} = 21,79$) et $\mu_3\text{-OH}$ ($\mu_3\text{-OH}/\mu_3\text{-O}^-$: $\text{pK}_{n,2} = 4,41$) et la face (100) possède des groupements $\mu_1\text{-OH}$ (groupe amphotère : $\text{pK}_{n,1} =$

9,28 et $pK_{n,2} = 21,16$), $\mu_2\text{-OH}$ ($\mu_2\text{-OH}/\mu_2\text{-O}^- : pK_{n,2} = 15,86$) et $\mu_3\text{-OH}$ ($\mu_3\text{-OH}/\mu_3\text{-O}^- : pK_{n,2} = 5,35$). Ces deux faces ont donc des groupements et des charges de surface similaires (positives et donc répulsives en milieu acide) qui ne permettent pas de justifier un phénomène d'agrégation orientée sélectivement par l'une ou l'autre des faces.

Equation 23: Calcul de l'énergie interfaciale solide-liquide

$$\sigma_{hkl}^{int}(\epsilon_r) = \frac{E_{hkl}^{solv,\epsilon_r} - E_{hkl}^{vac}}{2A_{hkl}}$$

Nous avons donc cherché à voir si l'une de ces faces avait un comportement spécifique, notamment au regard du solvant utilisé (eau) dans des conditions d'autoclavage. La face (100) a été identifiée dans la littérature comme étant une face ayant une bonne affinité avec les molécules polaires (xylitol)¹⁹. Son affinité avec l'eau devrait également être plus élevée que celle de la face (001). Pour vérifier ce point, M. Corral Valero a tracé l'évolution de l'énergie d'interface solide-liquide en fonction de la constante diélectrique du solvant pour les différentes faces exposées des bâtonnets. L'énergie interfaciale a été calculée en utilisant l'Equation 23. Le terme « E^{solv,ϵ_r} » représente le solide entouré d'un solvant. Les molécules d'eau (solvant) n'ont pas été modélisées explicitement car cela est trop complexe. Afin de simplifier le calcul de ce terme, le champ électrique moyen généré par le solvant a été modélisé par une méthode de type « Polarized Continuum Model »¹⁰⁰. Enfin, le rapport 2 au dénominateur de l'équation est dû à la méthode utilisée pour modéliser le système étudié (lors d'une simulation en DFT en système périodique, la même face est toujours générée deux fois). L'énergie d'interface solide-liquide dépend de la constante diélectrique, ici elle a été variée de 1 (énergie interfaciale dans le vide, $\epsilon_r = 1$) à 80 (proche de l' ϵ_r de l'eau à température ambiante). La constante diélectrique de l'eau varie avec la température, elle est de 40 à 170 °C et de 78,5 à température ambiante.

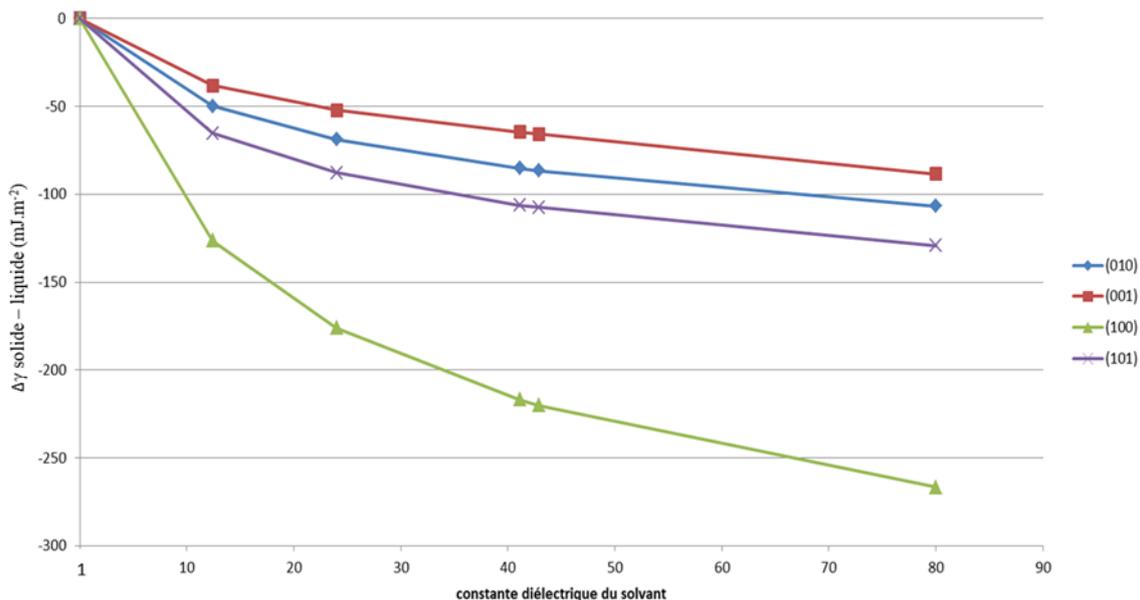


Figure 105: Evolution de l'énergie d'interface solide-liquide (mJ.m^{-2}) en fonction de la constante diélectrique du solvant.

L'augmentation de la polarité du solvant entraîne une augmentation de la stabilisation des différentes faces avec le solvant. De plus, la face (100) présente une très bonne affinité avec l'eau de solvation. Cela provient du positionnement des groupements hydroxylés sur cette face. Ils sont placés de manière à former un « nid » qui favorise de nombreuses interactions avec les molécules polaires à l'interface solide-liquide^{19,101}. La face (100) est donc fortement stabilisée par l'eau, y compris dans les conditions d'autoclavage. La face ayant le moins d'affinité avec l'eau de solvation est la face (001) sur laquelle le solvant « s'accroche » moins. Il est donc plus facile de désorber des molécules de solvant environnantes pour permettre la réaction d'olation selon cette face, et ceci d'autant plus dans des conditions d'autoclavage (diminution de la constante diélectrique et énergie thermique supérieure). Ainsi, rapprocher deux faces (001) pour qu'elles coalescent est la manière la plus énergétiquement favorable de réaliser l'agrégation orientée des particules. Cet argument énergétique bien qu'il ne constitue pas une démonstration définitive à l'échelle atomique de l'agrégation orientée entre faces (001), montre que l'agrégation entre ces faces semble plus favorable qu'entre d'autres types de faces¹⁰². Ceci est en accord avec la diminution du pH lors de la formation des bâtonnets qui correspond à l'élimination de charges positives lors de l'agrégation.

3 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons caractérisé finement les deux morphologies synthétisées par voie hydrothermale en précipitant un sel d'aluminium.

Tout d'abord, nous avons pu mettre en évidence que les objets fortement anisotropes sont polycristallins et constitués de cristallites agrégées de manière orientée. Il ressort des différentes analyses une direction de croissance préférentielle [001] et l'expression importante de faces {010} qui constituent les faces latérales « lisses » des bâtonnets. Les faces latérales complétant les bâtonnets seraient des faces {100} en accord avec les coupes transversales des bâtonnets qui donnent une section carrée, mais l'observation des faces « rugueuses » est l'indication d'un mélange de faces {100} et {101} (identifié par infra-rouge dans la région des hydroxyles). Ces dernières sont présentes conjointement avec des faces {001} aux extrémités des bâtonnets. De plus, la morphologie très anisotrope obtenue en milieu acide ne correspond pas à celle simulée par une approche théorique basée sur des critères de stabilité thermodynamique des faces exposées dans un mécanisme classique de nucléation-croissance. Le rapport d'aspect des objets simulés est d'environ 2.

Ainsi, le contrôle morphologique des nanobâtonnets est cinétique et ces objets sont formés par agrégation orientée de petites plaquettes de boehmite. Cette agrégation peut comporter des défauts d'empilement, c'est pourquoi les analyses par diffraction des rayons X et par microscopie ne concordent pas concernant la longueur et la largeur des particules synthétisées.

L'impact significatif de la concentration des précurseurs sur l'anisotropie de l'objet final se justifie très bien avec un tel mécanisme et les études aux temps longs montrent que le système évolue ensuite lentement vers un équilibre thermodynamique caractérisé par des objets plus isotropes.

Plus la concentration en chlorure d'aluminium et en soude est élevée, plus les bâtonnets synthétisés sont fins et longs. Le mécanisme par agrégation orientée se déroule en trois temps. Tout d'abord les nuclei cristallisés sont formés à partir d'un hydroxyde amorphe et grossissent par un mécanisme de nucléation-croissance pour former les protoboehmites. Ensuite les protoboehmites s'agrègent pour former des objets fortement anisotropes. Lorsque la concentration est élevée les nucléi formés durant la première étape du mécanisme sont nombreux et de petits germes peuvent être stables¹⁸. Ces petits nuclei croissent pour former les

protobœhmities. Les protobœhmities interagissent et s'agrègent de manière orientée avec leurs voisins afin de former les bâtonnets. Plus la concentration diminue, moins les nuclei formés sont nombreux et plus ils sont gros. Les protobœhmities obtenues après l'étape de croissance sont donc elles aussi plus grosses. De plus, le nombre de particules en solution étant plus faible, elles doivent diffuser plus longtemps au sein de la solution pour interagir avec d'autres particules. Cela peut expliquer la raison pour laquelle, lorsque la concentration en réactifs diminue, des objets plus courts et plus épais sont synthétisés.

En prolongeant la durée de traitement thermique, on observe une augmentation de la taille de la largeur au détriment de la longueur (Figure 106). Il semble qu'il y ait une reconstruction qui tend à diminuer l'anisotropie en accord avec les morphologies calculées à l'état d'équilibre thermodynamique. Les particules synthétisées sont donc bien des objets cinétiques.

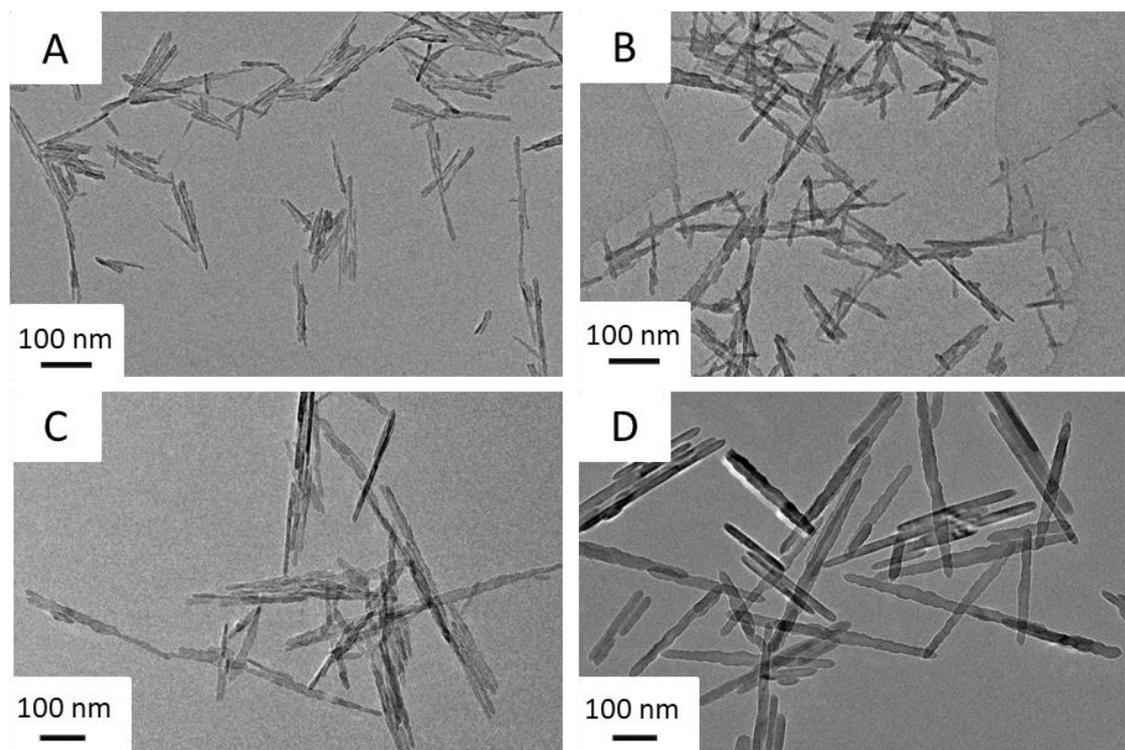


Figure 106: Synthèse de bâtonnets longs avec $[OH]/[Al] = 2,63$ à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant 24 h et 72 h pour $C = 0,075\text{ M}$ (respectivement (a) et (b)) et $C = 1,5\text{ M}$ (respectivement (c) et (d)).

Pour la suite de l'étude, qui concernera la mise en forme des matériaux, nous avons caractérisé plus finement les plaquettes de boehmite qui serviront de référence « isotropes ». Elles sont composées d'une face basale $\{010\}$ et de faces latérales $\{101\}$ et sont

monocristallines. Le mécanisme de formation de ces objets ne peut pas être un mécanisme d'agrégation orientée. Ainsi les particules sont probablement formées par un mécanisme de nucléation – croissance et leur morphologie est gouvernée par les énergies de surface. Ce constat est cohérent avec le fait que les morphologies calculées par M. P. Prange *et al.*²¹ et par M. Corral Valero correspondent en grande partie à celle que nous observons en microscopie.

Enfin nous avons déterminé les quantités de sodium et de chlore dans nos différents échantillons, respectivement de 0,53 Na.nm⁻² et 0,04 Cl.nm⁻² pour les plaquettes, 0,03 Na.nm⁻² et 1 Cl.nm⁻² pour les bâtonnets courts et 0,08 Na.nm⁻² et 0,9 Cl.nm⁻² pour les bâtonnets longs. Ces valeurs sont élevées et problématiques pour certaines applications et caractérisations. Des lavages ont permis, au moins pour les morphologies anisotropes, de diviser cette valeur par 6.