

# Table des Matières

---

<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>Chapitre 1 : Etat de l'art</b>	<b>7</b>
1    Structure cristalline de la boehmite	9
2    Morphologie des particules de boehmite	11
3    Différentes voies de synthèse d'objets anisotropes reportées dans la littérature	15
4    Contrôle de l'agencement des nanoparticules	42
5    Validation des stratégies de synthèses à partir des données de la bibliographie	56
<b>Chapitre 2 : Matériels et méthodes</b>	<b>59</b>
1    Préparation des alumines	63
2    Ajustement de la texture des alumines	68
3    Mélange des poudres par Brabender	70
4    Méthodes de caractérisation des matériaux	73
<b>Chapitre 3 : Synthèse de nanobâtonnets de boehmite</b>	<b>103</b>
1    Evolution en conditions hydrothermales et en milieu acide sulfurique de nanoparticules préexistantes de boehmite	106
2    Synthèse par précipitation de sel d'aluminium	119
3    Conclusion	143
<b>Chapitre 4 : Etude du mécanisme de formation des bâtonnets</b>	<b>145</b>
1    Caractérisation approfondie des nanobâtonnets	148
2    Proposition d'un mécanisme réactionnel	169
3    Conclusion	180

<b>Chapitre 5 : Optimisation des propriétés texturales d'alumines de différentes morphologies par le contrôle de l'agencement des particules</b>	<b>183</b>
1    Description des boehmites initiales	186
2    Corrélation entre la géométrie des particules et les propriétés texturales obtenues	190
3    Effet du traitement post synthèse sur les propriétés texturales de l'alumine.	197
4    Effets de la peptisation et de la neutralisation sur l'agencement des particules d'alumine.	204
5    Effet du malaxage sur les propriétés texturales.	218
6    Conclusion	227
<b>Conclusion générale</b>	<b>229</b>
<b>Références</b>	<b>239</b>
<b>Table des illustrations</b>	<b>269</b>
<b>Table des tableaux</b>	<b>277</b>

# Introduction

---

L’alumine est un matériau courant comme support de catalyseur hétérogène, notamment pour des procédés de transformation des charges hydrocarbonées pour produire des carburants et des bases pétrochimiques. En effet, sa résistance mécanique, sa stabilité chimique, ses bonnes propriétés texturales qui peuvent être ajustées, ainsi que son faible coût, font de l’alumine un matériau de choix, apte à supporter de nombreuses phases actives d’intérêt industriel (métaux et sulfure de métaux de transition principalement). Contrairement aux matériaux zéolitiques caractérisés par une porosité interne effective, ce matériau n’est pas intrinsèquement poreux à l’échelle des particules. En effet, les cristallites primaires de taille nanométrique et généralement de morphologie plaquettaire sont denses. La porosité de l’alumine provient de l’agencement des cristallites en agrégats et de l’agencement des agrégats en agglomérats, elle est donc inter-particulaire<sup>1</sup> et multi-échelle<sup>2</sup>. Afin d’être utilisée dans des réacteurs catalytiques de types « lit fixe » ou « lit mobile » à grande échelle, l’alumine doit être mise sous forme de billes ou d’extrudés de taille millimétrique, afin d’éviter les pertes de charge liées à la pression. De nombreux schémas de préparation de supports à base d’alumine existent, mais dans tous les cas, ils présentent trois grandes étapes (Figure 1):

- La synthèse d’une poudre d’alumine ou d’un précurseur hydraté d’alumine. La précipitation en solution aqueuse et les procédés sol-gel sont deux exemples courants d’obtention de poudres aluminiques. Lors de cette étape, la taille et la forme des particules primaires sont dans une large mesure figées.
- Un procédé de mise en forme permettant de transformer la poudre micrométrique en grains millimétriques de taille calibrée. Par exemple, pour obtenir des extrudés, un procédé de mise en forme de type malaxage-extrusion doit être mis en œuvre. Durant ce procédé, l’agencement des cristallites peut être modifié par un travail mécanique et un travail chimique (principalement en jouant sur les charges des surfaces des particules d’alumine). La porosité inter-particulaire va donc être fixée.
- Des traitements thermiques finaux. Ils vont permettre d’obtenir la phase aluminique désirée et également d’ajuster si besoin la texture (par des phénomènes de frittage par exemple).

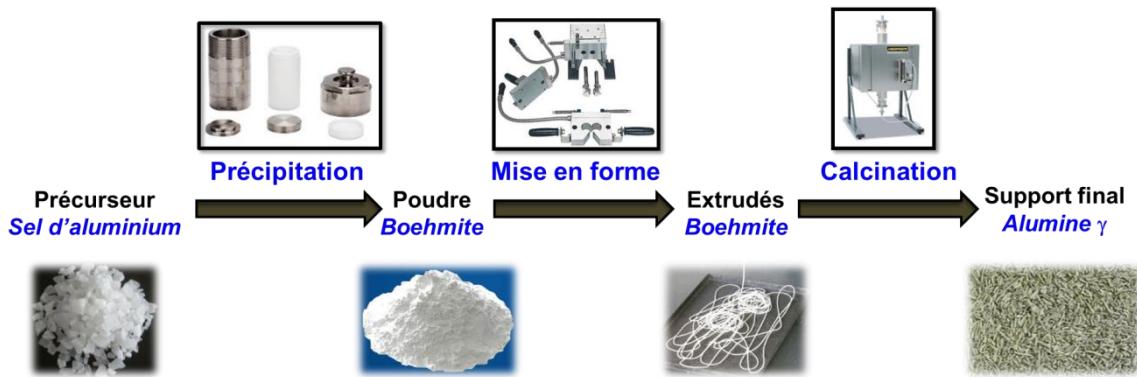


Figure 1: Schéma illustrant les différentes étapes nécessaires à l'obtention d'un support catalytique, ici l'alumine gamma.

En suivant ce type d'approche, les extrudés d'alumine gamma « haute surface » commercialement disponibles vont typiquement présenter les textures suivantes : une surface spécifique d'environ  $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , un volume poreux compris entre  $0,75 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour un diamètre de pore voisin de 10 nm. Néanmoins, la production de supports catalytiques possédant des propriétés texturales et diffusionnelles originales après mise en forme est depuis toujours un challenge. Beaucoup d'études de supports mis en forme portent principalement sur des nanoparticules de boehmite ( $\text{AlOOH}$ , précurseur habituel de l'alumine gamma) isotropes ou légèrement anisotropes (plaquettes). Or, augmenter le volume poreux d'un matériau et ses propriétés de transport permettrait d'améliorer la diffusion des réactifs, aussi bien pendant l'étape de préparation du catalyseur (imprégnation des précurseurs moléculaires de phase active à base de métaux) que durant la réaction catalytique (accès aux sites actifs). Un meilleur contrôle du volume et du réseau poreux devrait améliorer à la fois l'activité et la stabilité du catalyseur. De plus, des études théoriques<sup>3</sup> et expérimentales<sup>4</sup> ont montré que les propriétés catalytiques de l'alumine sont fortement liées aux faces exposées et donc à la morphologie de celle-ci.

L'obtention d'une nouvelle morphologie de particules fortement anisotropes de boehmite pourrait remplir un double objectif : (i) exposition de nouvelles faces, ou des mêmes faces mais dans des proportions différentes, ce qui induirait une réactivité différente et (ii) obtention de propriétés texturales atypiques, notamment de forts volumes poreux. Ce phénomène est déjà illustré dans la littérature dans le cas générique des bâtonnets : Philipse, A. P.<sup>5</sup> a rationnalisé la fraction volumique de vide d'un empilement de bâtonnets sphérocylindriques en fonction du rapport d'anisotropie,  $L/D$  (où «  $L$  » est la longueur du cylindre et «  $D$  » son diamètre) (Figure 2). Si l'empilement de particules est aléatoire, lorsque l'anisotropie des particules augmente, la fraction de vide au sein de l'empilement augmente

également. Cette étude a été réalisée à partir d'un grand nombre de particules synthétisées en laboratoire, de nature chimique différente et présentant des rapports d'anisotropie variables.

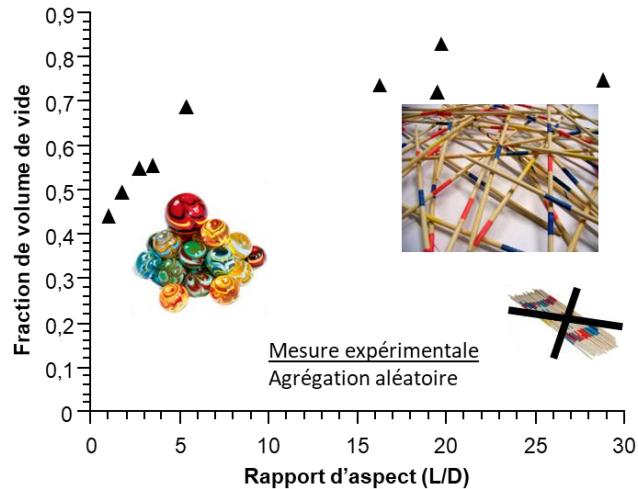


Figure 2: Fraction de volume de vide en fonction du rapport d'aspect L/D dans des agrégats de particules sphérocylindriques (d'après <sup>5</sup>).

Bien entendu, la porosité générée par de tels objets est très dépendante de la nature de l'empilement, comme par exemple du nombre de points de contact entre bâtonnets. Dans une étude similaire, J. Blouwolff *et al.*<sup>6</sup> montrent que dans de tels empilements, le nombre de points de contact entre particules varie avec la morphologie (Figure 3). Lorsque les particules sont isotropes ( $L/D \sim 1$ ) le nombre de points de contact  $\langle z \rangle$  est d'environ 6 de même que pour des bâtonnets courts ( $3 < L/D < 10$ ). Cette valeur est en accord avec le modèle de A. P. Philipse<sup>5</sup>. En revanche, pour des bâtonnets très anisotropes ( $L/D > 10$ ), le nombre de point de contact est très dépendant de l'état d'agrégation. Il varie de 7 à 10 lorsque l'on passe d'un arrangement désordonné de particules à un arrangement plus ordonné.

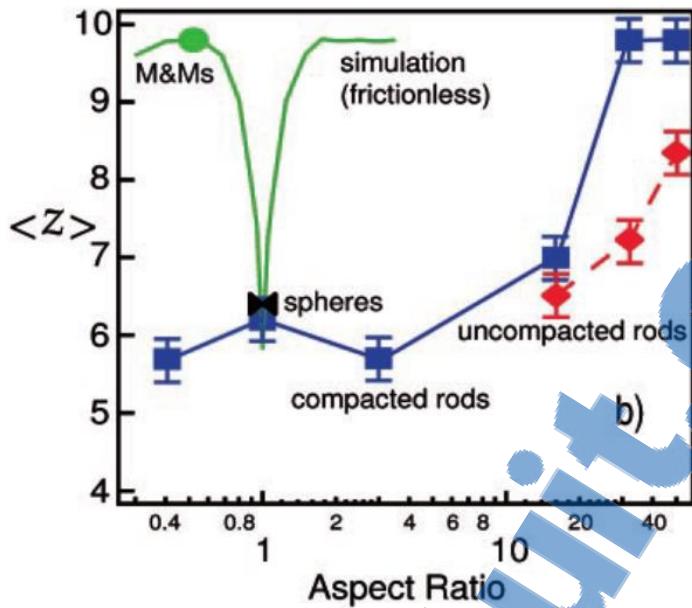


Figure 3: Nombre de points de contact  $\langle z \rangle$  entre particules de différentes morphologies en fonction du rapport d'aspect (échelle logarithmique)<sup>6</sup>.

Si ces résultats sont transposés à la thématique de la thèse, des cristallites de boehmite de taille nanométrique présentant un rapport d'anisotropie élevé devraient permettre l'obtention d'un support avec un fort volume poreux et des propriétés diffusionnelles originales. De plus, pour obtenir des surfaces spécifiques élevées, il est nécessaire d'avoir des sections de bâtonnets les plus faibles possibles. Par rapport au schéma de préparation des alumines présenté sommairement ci-dessus, cet objectif se joue essentiellement lors de l'étape de synthèse du précurseur « poudre » d'alumine.

Par ailleurs, avec des objets très anisotropes, l'agrégation peut conduire à un arrangement aléatoire des particules<sup>5,6</sup>, ce qui provoquerait un effondrement des propriétés texturales. Il est donc important de maîtriser l'arrangement des bâtonnets pour conserver un caractère désordonné, minimiser le nombre de point de contact et atteindre ainsi le fort volume poreux escompté. Par rapport au schéma de préparation des alumines, cet objectif repose sur la maîtrise fine de l'agencement des bâtonnets lors des étapes de mise en forme.

Ainsi, dans cette thèse nous nous sommes intéressés à la synthèse et à la mise en forme de boehmites anisotropes, dans l'objectif d'obtenir, après calcination, des supports alumine présentant des propriétés texturales et/ou diffusionnelles originales. Pour remplir cet objectif, il est tout d'abord nécessaire de synthétiser de manière contrôlée et la plus simple possible ces objets particuliers. Il est possible d'obtenir des boehmites anisotropes de plusieurs façons<sup>7-9</sup>.

Néanmoins, les mécanismes réactionnels mis en jeu pour former ces objets n'ont pas encore été identifiés de manière claire, tout comme les faces exposées et leurs proportions. Or, la réactivité de l'alumine obtenue après calcination de la boehmite dépendra directement du type de faces exposées<sup>3</sup>. Ensuite, le contrôle de l'agencement des particules de boehmite sera un facteur clé pour obtenir des propriétés texturales et diffusionnelles originales. Cependant, l'optimisation de l'agencement des particules reste complexe à maîtriser car les paramètres critiques gouvernant cet agencement restent mal connus.

Dans ce manuscrit de thèse, un état de l'art sur les différentes voies de synthèse des bâtonnets d'alumine, les différents mécanismes réactionnels pouvant mener à cette morphologie et la façon de contrôler l'état d'agencement de ce matériau est réalisé dans le Chapitre 1. Les méthodes expérimentales et de caractérisation des matériaux sont présentées dans le Chapitre 2. Ensuite, deux voies de synthèse ont été sélectionnées, réalisées et optimisées afin d'obtenir des objets présentant les caractéristiques visés ( $S_{BET} \geq 200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $L/D > 10$ ). Pour mieux comprendre l'effet des différents paramètres réactionnels, la cristallinité et les faces exposées des bâtonnets d'alumine ont été étudiées plus précisément et le mécanisme de formation a été élucidé dans un chapitre dédié. Enfin, le dernier chapitre du manuscrit est consacré à l'étude de l'agencement des particules et à son contrôle afin d'obtenir différents types de réseaux poreux. La bonne connaissance des objets utilisés (dimensions, faces exposées et donc charge de surface exprimée) permet de mieux expliquer l'effet de différents paramètres (peptisation, neutralisation,...) sur l'empilement des particules.

L'approche méthodologique de la thèse a clairement été d'avoir la meilleure description possible des objets au centre de notre étude, les nanobâtonnets de boehmite. Cela a permis de la relier, en amont, aux conditions de synthèse en solution aqueuse pour obtenir des nanobâtonnets et, en aval, au contrôle de l'agrégation afin de rationaliser l'effet de différents paramètres opératoires sur l'empilement des particules et sur les porosités des alumines obtenues après calcination.

# Chapitre 1 : Etat de l'art

---

# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Structure cristalline de la boehmite</b>	<b>9</b>
<b>2</b>	<b>Morphologie des particules de boehmite</b>	<b>11</b>
<b>3</b>	<b>Différentes voies de synthèse d'objets anisotropes reportées dans la littérature</b>	<b>15</b>
3.1	<i>Voie organique</i>	15
3.2	<i>Voie aqueuse avec surfactant</i>	18
3.3	<i>Voie aqueuse sans surfactant</i>	23
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	24
3.3.1.1	Synthèse de bâtonnets de boehmite à partir de sel d'aluminium en une étape.	24
3.3.1.2	Redissolution en milieu acide par voie hydrothermale d'un solide préformé.	27
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	33
<b>4</b>	<b>Contrôle de l'agencement des nanoparticules</b>	<b>42</b>
4.1	<i>Définition de la porosité de l'alumine</i>	42
4.1.1	Agrégats et agglomérats	43
4.1.2	Interactions interparticulaires	43
4.1.2.1	Forces électrostatiques	43
4.1.2.2	Forces de Van Der Waals	44
4.1.2.3	Somme des interactions électrostatiques et de Van Der Waals	44
4.2	<i>Identification des leviers permettant de faire varier l'agencement des particules d'alumine</i>	46
4.2.1	Traitements post synthèse	46
4.2.2	Travail sur poudre	47
4.2.2.1	Teneur en eau	48
4.2.2.2	Ajout de charges de surface	49
4.2.2.3	Effet du malaxage	52
4.2.3	Effet du type de solvant	53
4.2.4	Conclusion	54
<b>5</b>	<b>Validation des stratégies de synthèses à partir des données de la bibliographie</b>	<b>56</b>

## 1 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 gamma<sup>10</sup>.

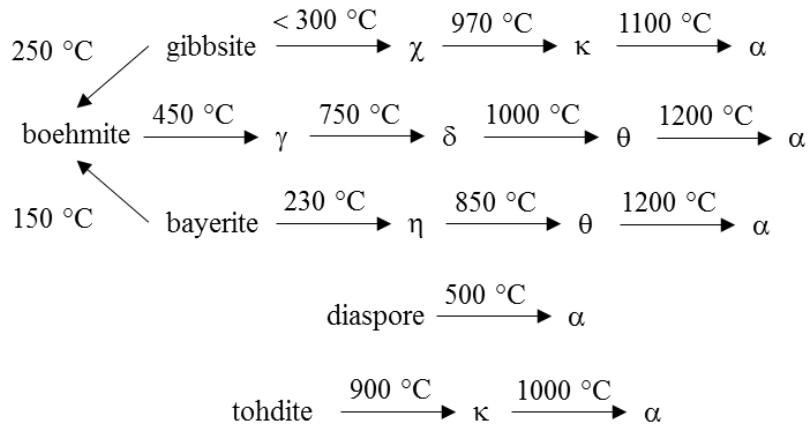


Figure 4: Schéma représentant les voies d'obtention des différents polymorphes de l'alumine (alpha, éta, gamma,...)<sup>11</sup>.

Une première résolution structurale de la boehmite par diffraction des rayons X a été réalisée dans les années 1970<sup>12,13</sup>. 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.*<sup>13</sup> (Figure 5). Son groupe d'espace est *Amam* avec comme paramètres de maille  $a = 3,6936 \text{ \AA}$ ,  $b = 12,2140 \text{ \AA}$  et  $c = 2,8679 \text{ \AA}$ . 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 hydrogène<sup>12</sup>.

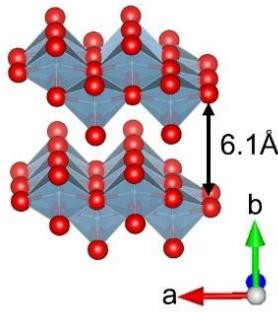


Figure 5: Structure de la boehmite selon Christoph, G. G. et al.<sup>13</sup>. Les atomes d'hydrogène ne sont pas représentés.

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)<sup>10</sup>. 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 tétraédriques<sup>14</sup>.

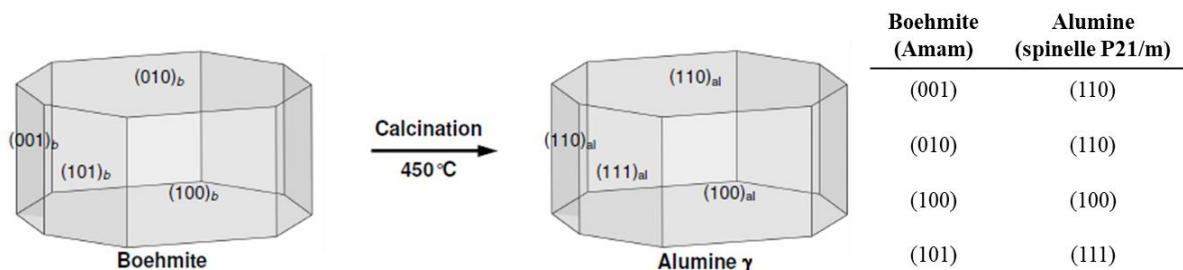


Figure 6: Figure illustrant la transformation topotactique de la boehmite dans le groupe d'espace Amam en alumine. Tableau montrant les équivalences de plan entre les deux structures<sup>11,15</sup>.

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<sup>16,17</sup>. 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<sup>-1</sup>, 350 K) a été établi par Froidefond, C. *et al.*<sup>17</sup> et des simulations de morphologies ont été réalisées par Chiche, D., *et al.*<sup>11</sup> 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.

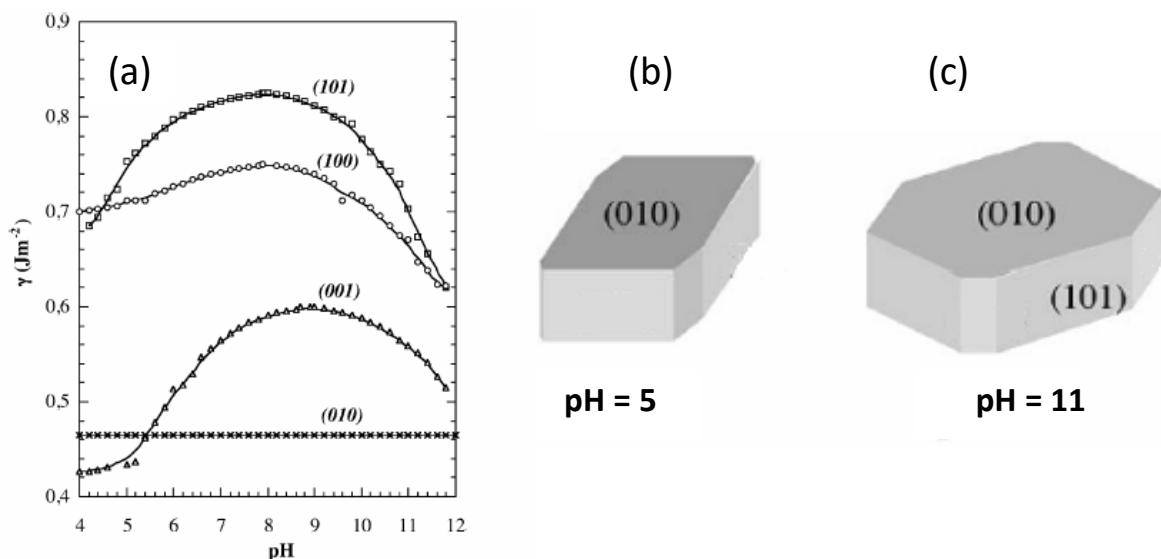


Figure 7: Diagramme d'évolution des énergies de surface de la boehmite en fonction du pH<sup>11,16,17</sup> (a). Simulations de la morphologie de nanoparticules de boehmite à différents pH<sub>f</sub> réalisées d'après ce diagramme (b) et (c).

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 MUSIC<sup>11</sup>. 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 chargés<sup>16</sup> qui permet de déterminer une évolution d'énergie des surfaces plus réaliste.

*Equation 1: Loi de Gibbs avec «  $\Gamma$  » la densité d'adsorption des espèces  $i$  (mol.m<sup>-2</sup>).*

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

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 «  $\gamma$  ». 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 ( $\Delta G^\circ$ ) où «  $\mu$  » représente un potentiel chimique, «  $A$  » l'énergie nécessaire à la création de la surface et  $\gamma$  la tension ou l'énergie interfaciale<sup>18</sup>.*

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

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

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

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 envisageable<sup>19</sup>.

Tableau 1: Energies interfaciales «  $\gamma$  » 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<sup>19,20,21</sup>.

h, k, l	(010)	(101)	(100)	(001)
Esurf 100 °C (mJ.m <sup>-2</sup> )	465	825	750	650
Esurf 100 °C corrigées (mJ.m <sup>-2</sup> )	336	315	628	367
Esurf 200 °C (mJ.m <sup>-2</sup> )	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 2009<sup>19</sup>. 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 récents<sup>21</sup> se sont basés sur l'étude réalisée par Jolivet *et al.*<sup>16</sup> 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)<sup>22</sup> dans leurs calculs. Cela peut induire un biais car l'énergie de surface dépend de la constante diélectrique.

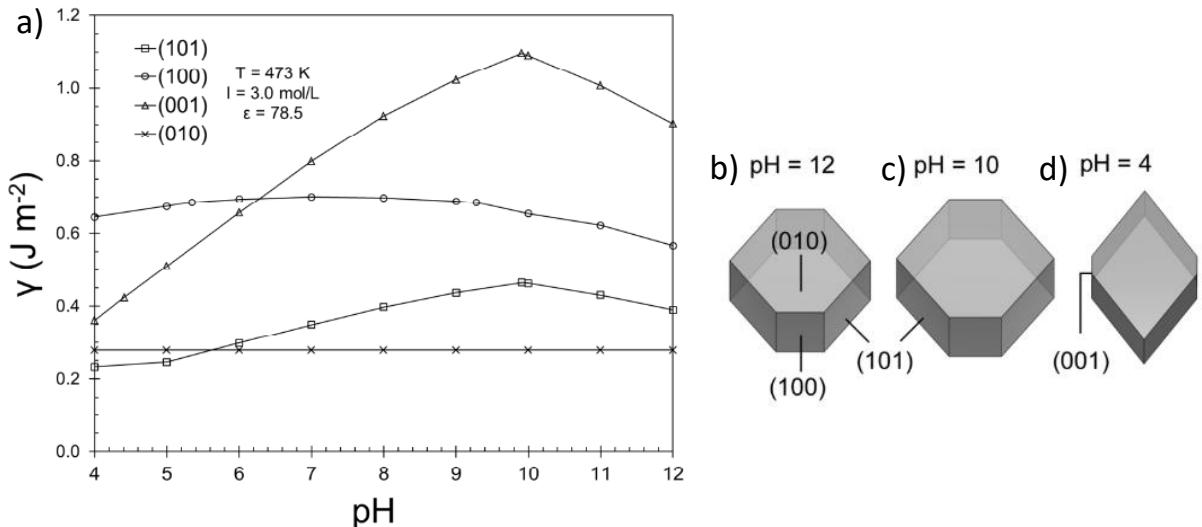


Figure 8: Diagramme d'évolution des énergies de surface de la boehmite en fonction du pH à 200 °C<sup>21</sup> a). Les valeurs de la force ionique et de la constante diélectrique de l'eau sont indiquées sur la figure. Simulations de la morphologie de nanoparticules de boehmite à différents pH réalisées 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<sup>8,9,23-25</sup>. 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 1961<sup>26</sup>. 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<sup>27,28,28</sup>, évaporation thermique<sup>29</sup>, processus de micro-emulsion<sup>30</sup>. Une réaction de type sol-gel peut être réalisée en milieu organique<sup>7,31</sup>, ou en milieu aqueux en présence ou non de surfactants<sup>8,32-34</sup>.

#### 3.1 Voie organique

Quelques publications concernent l'obtention de nanobâtonnets par voie organique. Dès 1998, Khalil, K. M. S.<sup>31</sup> 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<sup>31,35</sup>. 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).

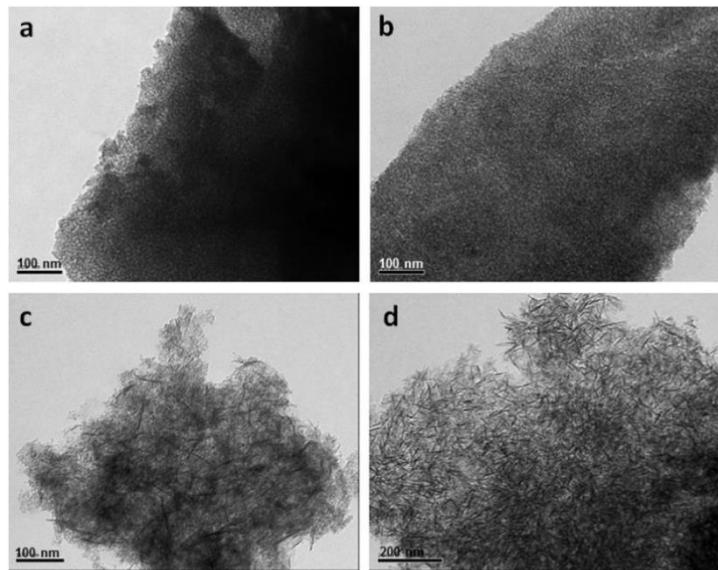


Figure 9: Clichés de MET de boehmite synthétisée en ajoutant au milieu réactionnel: (a) 0,5 mL, (b) 1 mL, (c) 3 mL et (d) 5 mL d'acide nitrique à 67 %<sup>35</sup>.

Une autre voie de synthèse en milieu biphasique a été développée par Ma, M. G. *et al.*<sup>7</sup>. Les auteurs mélangeant 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.

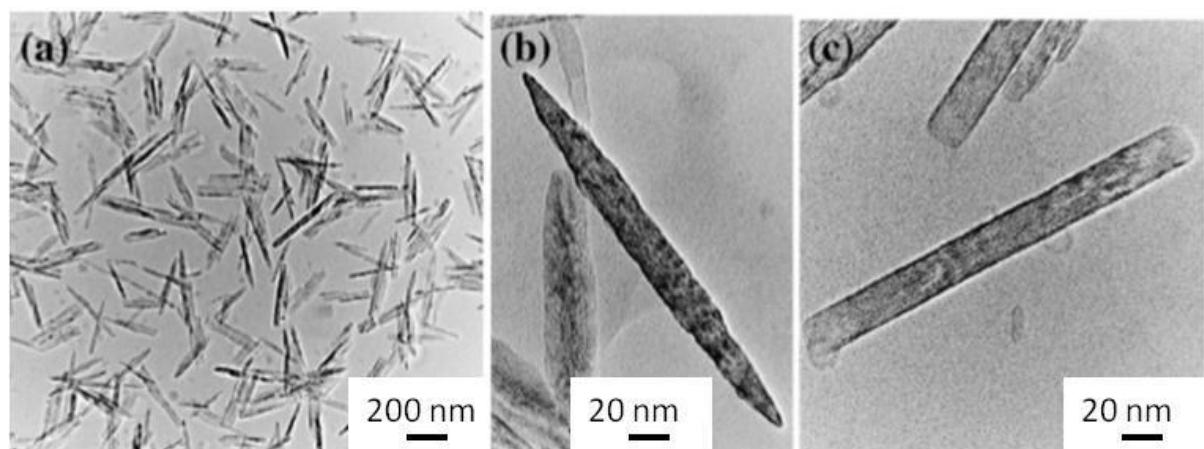


Figure 10: Clichés de MET de boehmite à différents grossissements (a,b,c), diamètre des nanobâtonnets compris entre 15 et 25 nm et longueur comprise entre 170 et 320 nm<sup>7</sup>.

Des analyses de DRX, de HRMET et de SAED ont été réalisées par les auteurs sur l’alumine (Chapitre matériaux et méthodes). Les objets synthétisés sont monocrystallins 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 monocrystallines 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).

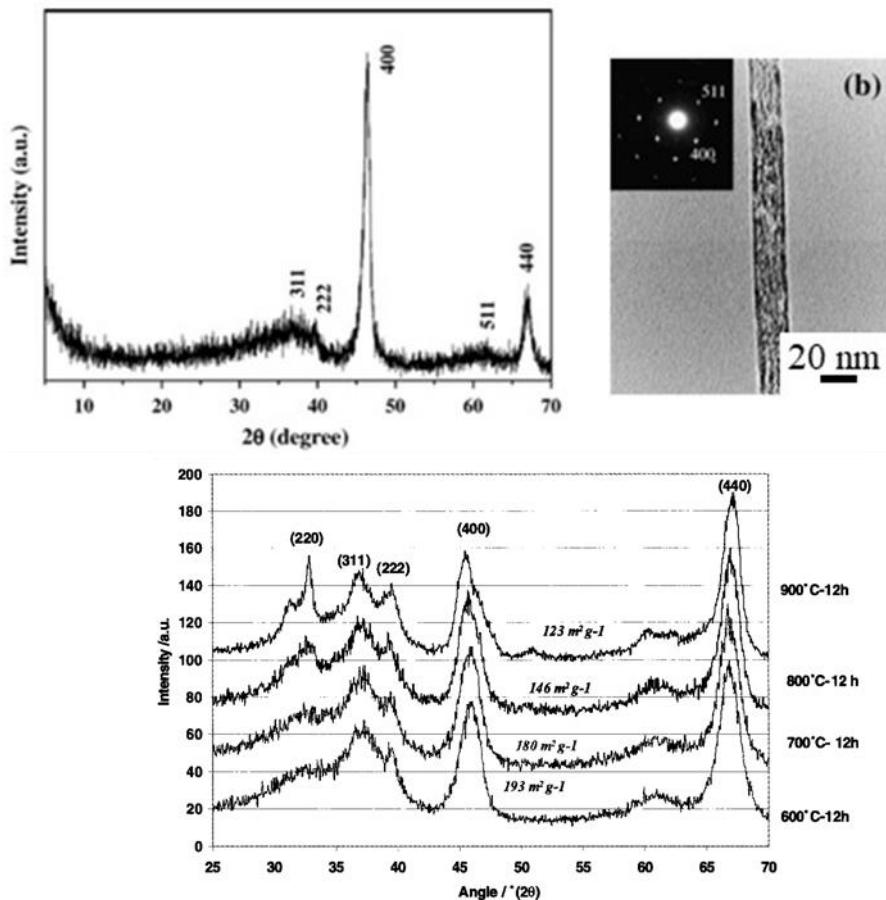


Figure 11: Diffractogramme (en haut à gauche) et clichés de MET et de SAED (en haut à droite) de l’alumine obtenue après calcination<sup>7</sup>. Diffractogramme d’aluminates plaquettaires calcinées à différentes température (en bas)<sup>10</sup>.

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.<sup>7</sup> 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<sup>8,34,36</sup> ou des surfactants<sup>23,33,37,38</sup> 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<sup>8,39</sup>.

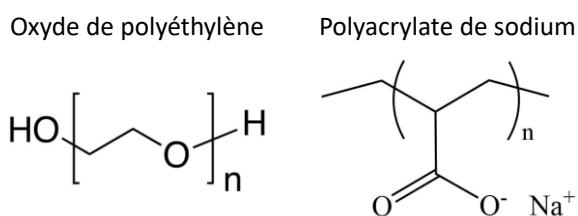


Figure 12: Formules chimiques de l'oxyde de polyéthylène (PEO) et du polyacrylate de sodium (NaPa).

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 acide<sup>34</sup> (NaAlO<sub>2</sub> 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 NaPa<sup>8</sup>. 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 ( $\text{pH}_f$ ) 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<sup>34</sup>.

Rapport PEO/Al	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$\langle D \rangle$ (nm)	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )
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)<sup>34</sup>. Cette tendance n'est vraie que pour les rapports PEO/Al inférieurs à 1.

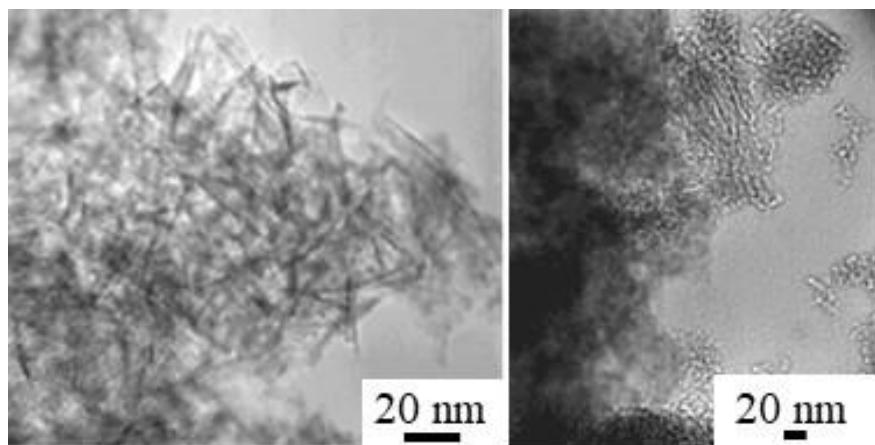


Figure 13: Images de MET de l'alumine  $\gamma$  préparée avec un rapport molaire PEO/Al = 0,47 (à gauche) et un rapport PEO/Al = 0 (à droite)<sup>34</sup>.

L'influence du temps d'autoclavage sur la morphologie des particules, pour un rapport NaPa/Al fixe (0,57), a été étudié<sup>8</sup>. 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

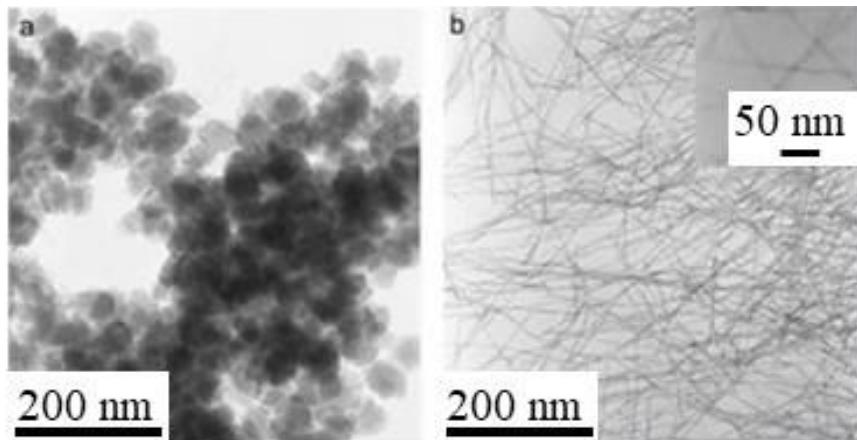


Figure 14: Clichés de MET des échantillons synthétisés à 160 °C pendant 17 h (a) et 7 j (b) contenant du polyacrylate de sodium<sup>8</sup>.

Enfin, un mécanisme de formation de ces objets fortement anisotropes est proposé par Zhu, H. Y. *et al.*<sup>34</sup> (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 auteurs<sup>34</sup> 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.

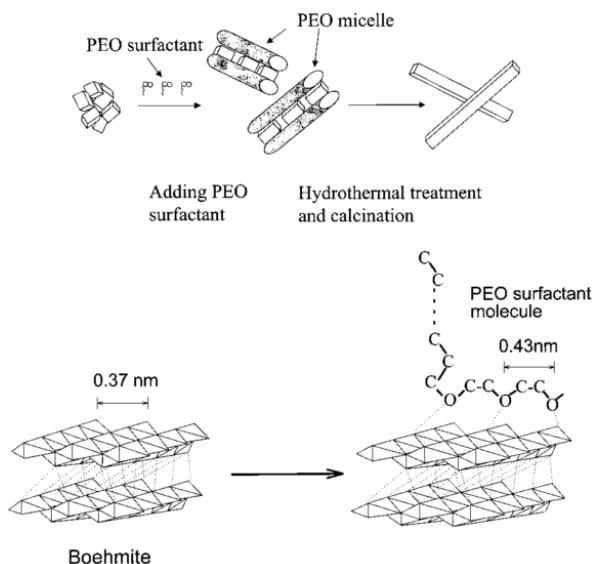


Figure 15: Proposition de mécanisme d'obtention des nanobâtonnets d'après H. Y. Zhu et al.<sup>34</sup>.

*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<sup>23,33,37,38</sup>. 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 monocrystallins 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).

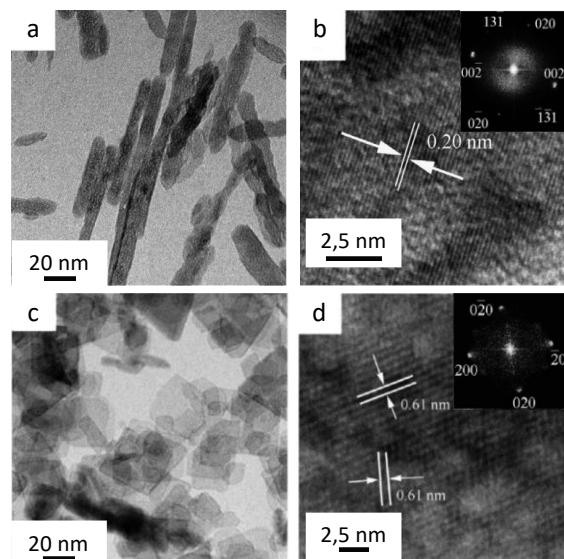


Figure 16: Clichés de MET et de HRMET des échantillons synthétisés à 200 °C pendant 12 h en fonction du pH initial avant autoclavage de la suspension: (a-b) pH<sub>i</sub> 5 et (c-d) pH<sub>i</sub> 10<sup>23</sup>.

Enfin, l'effet d'une autre base azotée, l'hexaméthylènetetramine (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.

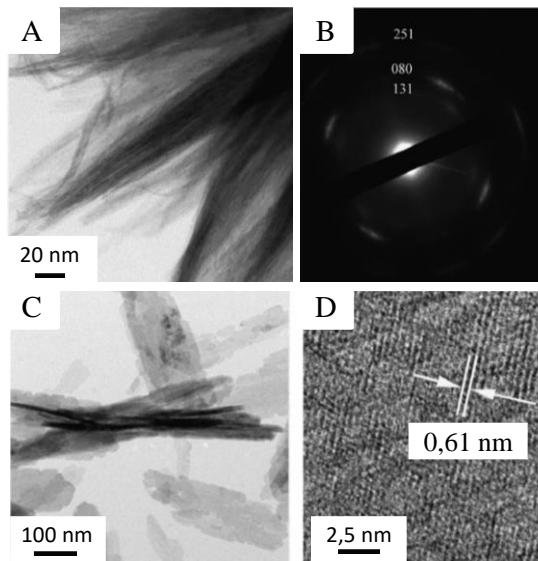


Figure 17: Clichés de HRMET des échantillons préparés à 200 °C et utilisant l'HMTA comme base: (A-B) pHi 5 et (C-D) pHi 10<sup>23</sup>.

Il a été démontré dans cette partie que l'augmentation de l'anisotropie de forme conduit à une augmentation du volume poreux<sup>34</sup>. 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' $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ 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<sup>9,27,34</sup>. Du chlorure d'aluminium est précipité dans de l'eau par un mélange de base ( $NH_3 + NaOH$ ) 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 ( $pH_i < 4$ ), aucun précipité n'est obtenu. Des bâtonnets sont observables pour un  $4 \leq pH_i \leq 6$ . 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 monocrystallin, ou polycristallin orienté, des bâtonnets synthétisés à  $pH_i = 5$ . 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.*<sup>9</sup> 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  $\mu\text{m}$  à 2  $\mu\text{m}$ ) à ceux du matériau avant calcination. Aucune étude mécanistique expérimentale ne vient accompagner la synthèse des bâtonnets.

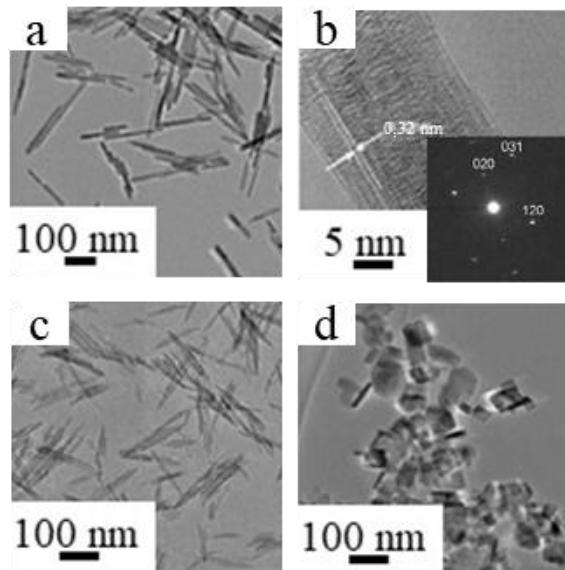


Figure 18: Clichés de MET de boehmite synthétisée à un pH de : 5 (a), 6 (c), 7 (d), (b) cliché de HRMET de l'échantillon (c) avec SAED (insérée)<sup>9</sup>.

H. Hou *et al.*<sup>32</sup> 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 cuivre<sup>40</sup> et prouvé par microscopie électronique en transmission.

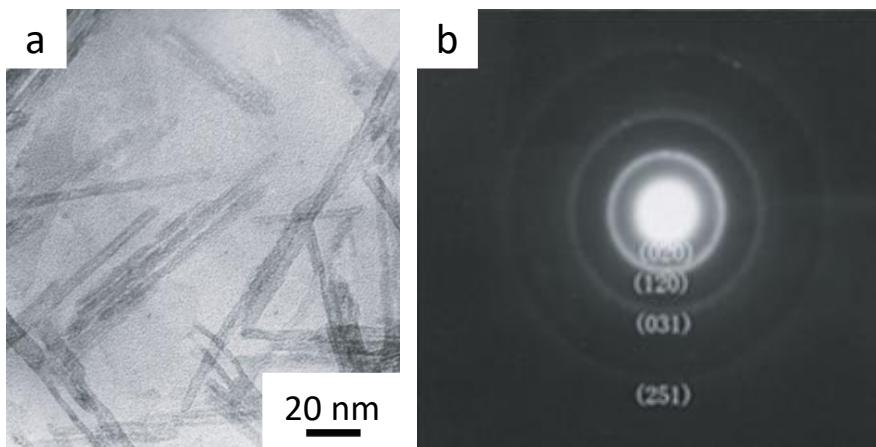


Figure 19: Clichés de MET des nanotubes de boehmite formés à 200 °C pendant 12 h. Le premier cliché (a) donne une vue générale de la morphologie. Une analyse par SAED a également été réalisée (b)<sup>32</sup>.

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 matériaux et méthodes).

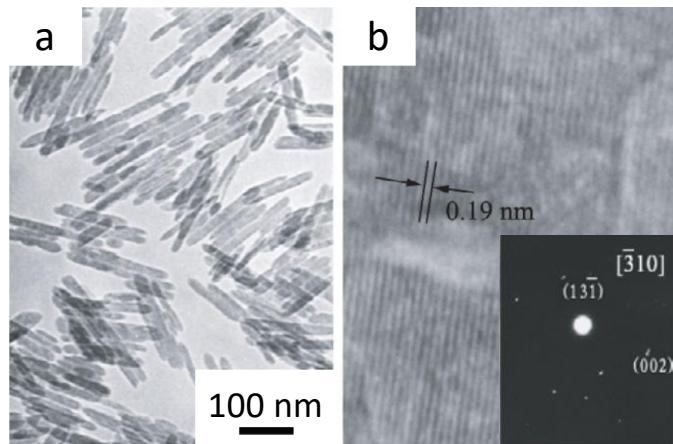


Figure 20: Clichés de MET des nanobâtonnets de boehmite synthétisés à 200 °C pendant 20 h. Le cliché de gauche (a) est une vue générale de la morphologie des objets. Le cliché de droite (b) est un agrandissement avec un insert correspondant à une analyse SAED<sup>32</sup>. Le groupe d'espace Amam est 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.<sup>32</sup> et (120) pour Deng, Y. et al.<sup>9</sup>. 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 synthétisées<sup>9</sup>. Enfin, un mécanisme de formation des bâtonnets de boehmite a été proposé par Hou, H. et al.<sup>32</sup> : (i) agrégation des cristallites plaquettaires, (ii) enroulement des feuillets 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.<sup>41,42</sup>. 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)<sup>42</sup>. 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 mol.L<sup>-1</sup>, 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.

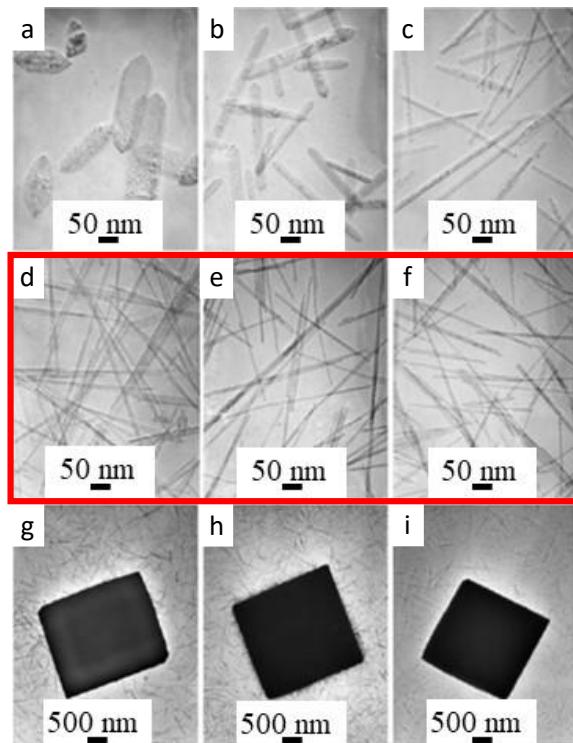


Figure 21: Clichés de MET pour une synthèse à 240 °C pendant 16 h. Le pH de la solution initiale a été varié en ajoutant différentes quantités de  $H_2SO_4$  : (a) pas d'ajout d'acide –  $pH_i$  inconnu, (b)  $pH_i = 2,27$ ,  $pH_i = 1,96$  (c),  $pH_i = 1,68$  (d),  $pH_i = 1,49$  (e),  $pH_i = 1,37$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

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 matériaux et méthodes), des ions  $\text{Al}^{3+}$  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.

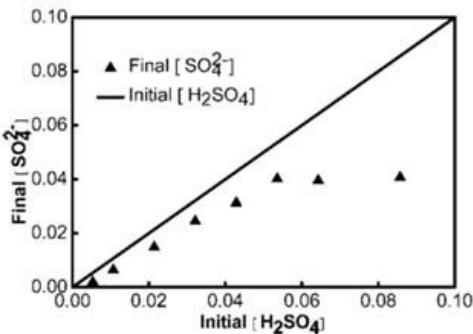


Figure 22: Concentration finale d'ions sulfates dans la solution en fonction de la concentration initiale <sup>42</sup>.

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  $200 \text{ }^{\circ}\text{C}$ <sup>21</sup>, 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 relatives 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*.

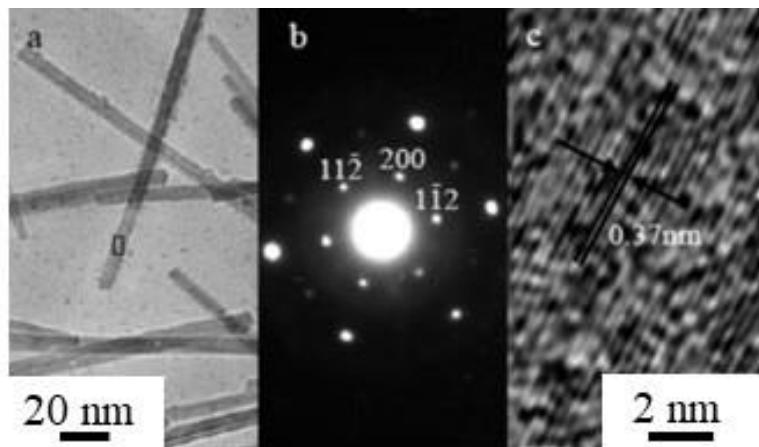


Figure 23: Clichés de MET (a), SAED (b) et HRMET (c) de bâtonnets de boehmite,  $[H_2SO_4] = 0.021 M^{42}$ .  
Groupe d'espace utilisé pour l'indexation : Cmcm.

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 4<sup>24</sup>. 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.

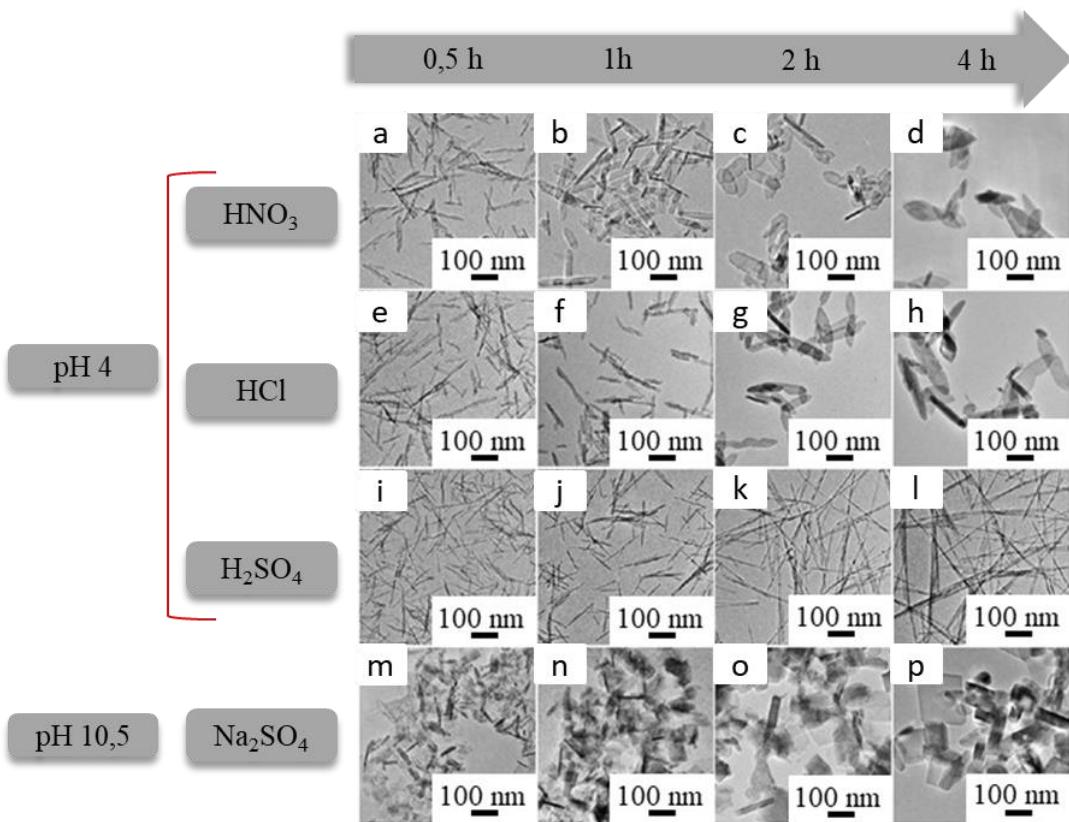


Figure 24: Clichés de MET des objets formés à pH 4 en présence de  $HNO_3$ ,  $HCl$  et  $H_2SO_4$ ; et à pH 10,5 en présence de  $Na_2SO_4$ <sup>24</sup>.

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.*<sup>43</sup>. 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 Amam. 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'énergie d'adsorption des ions  $\text{SO}_4^{2-}$  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'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]<sup>25,43</sup>.

Enfin, Peng, L. *et al.*<sup>44</sup> ont synthétisé de la boehmite en utilisant un aluminate 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et le volume poreux de 0,53 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

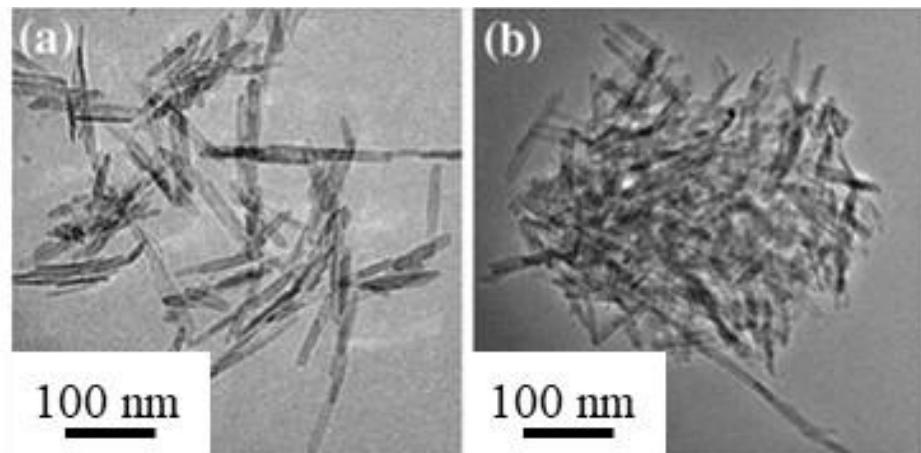


Figure 25: Clichés de MET de nanobâtonnets de boehmite (a) et de l'échantillon obtenu après un traitement thermique à 400 °C (b)<sup>44</sup>.

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)<sup>9,43</sup>, (010)<sup>24,43</sup> et (100)<sup>24,41</sup> et la direction de croissance la direction [001]<sup>24,41</sup>. Les autres faces évoquées sont peu probables car présentant une énergie de surface élevée ((310) et (131)<sup>32</sup>). Enfin, deux mécanismes de formation des bâtonnets de boehmite, détaillés plus haut, ont été proposés par Hou, H. et al.<sup>32</sup>((i) agrégation des cristallites plaquettaires, (ii) enroulement des feuillets obtenus sur eux- mêmes) et Xia, Y. et al.<sup>25</sup> (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.<sup>32</sup> pour le moment.*

### **3.3.2 Utilisation de sel d'Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>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.<sup>9</sup> utilisant AlCl<sub>3</sub> comme source d'aluminium<sup>45</sup>. 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et le volume poreux 0,52 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. L'évolution de la morphologie en fonction du pH<sub>i</sub> est également étudiée dans cet article<sup>45</sup>.

Tout d'abord, l'étude de l'évolution de la morphologie en fonction du pH<sub>i</sub> (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-ci<sup>45</sup>. En effet, la longueur des particules est comprise entre 200 nm et 300 nm quel que soit le pH<sub>i</sub> mais la largeur passe de 10-30 nm à 50 nm lorsque le

$\text{pH}_i$  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  $\text{pH}_i$  augmente, les phénomènes de dissolution-représécitation 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  $\text{pH} 6$  les phénomènes de dissolution sont défavorisés (Chapitre matériaux et méthodes). Néanmoins, la réaction ayant lieu au-delà de  $100^\circ\text{C}$ , 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.*<sup>9</sup> (0,32 nm, face (120)). Les particules sont monocristallines ou polycristallines orientées (analyse SAED Figure 26 (b))<sup>1</sup>.

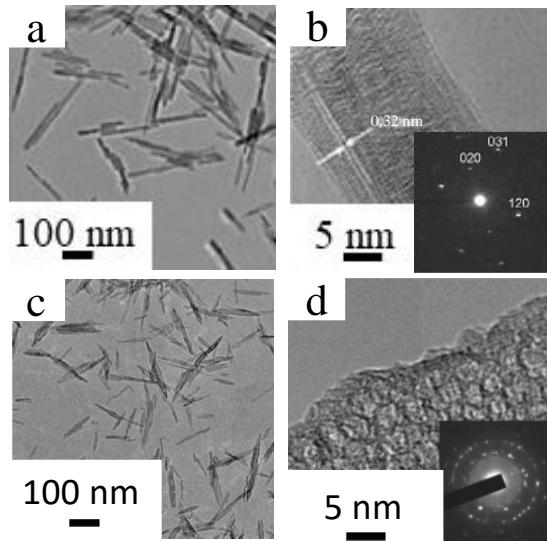


Figure 26: Clichés de MET de boehmite préparées à  $200^\circ\text{C}$  pendant 24 h à  $\text{pH} = 5$  (a) et  $\text{pH} = 4$  (c). Des clichés de HRMET des échantillons à  $\text{pH} = 5$  (b) et  $\text{pH} = 4$  (d) ainsi que la SAED ont été réalisés<sup>45</sup>.

<sup>1</sup> 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<sub>i</sub> de 5 (Figure 27). Les objets obtenus possèdent la même morphologie que ceux obtenus à pH<sub>i</sub> = 4. Enfin, des bâtonnets en « zig zag » sont observables lorsque les auteurs chauffent le milieu réactionnel à 200 °C pendant 12 h (pH<sub>i</sub> = 5).

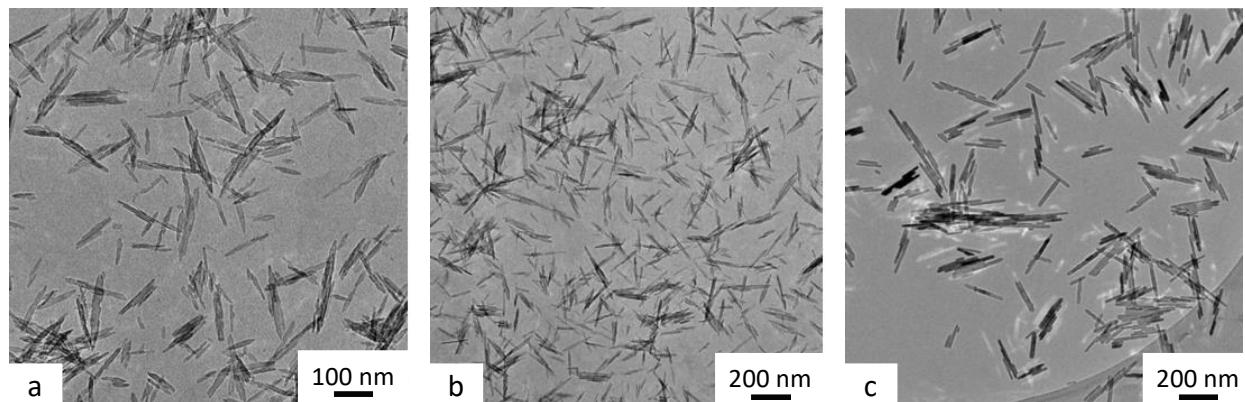


Figure 27: Clichés de MET de boehmite préparée pendant 24 h à 180 °C (a), 200 °C (b) et 220 °C (c) à pH 5<sup>45</sup>.

Deux études ont été menées par une seconde équipe sur cette synthèse, la première en 2015<sup>46</sup> et la seconde en 2017<sup>47</sup>. Dans la première étude, les auteurs ont fait varier le rapport [OH]/[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 ([OH]/[Al] = 2,93) est obtenu pour un pH<sub>i</sub> de 4,6. Des bâtonnets seuls sont synthétisés ([OH]/[Al] = 0,77) pour un pH<sub>i</sub> 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 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Des nanobâtonnets ayant une surface spécifique maximale de 84 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ont été obtenus pour un pH<sub>i</sub> de 4, 5 ou 6 dans l'étude de Yang, Q.<sup>45</sup> Néanmoins, cette étude est une copie de celle Deng, Y. *et coll.*<sup>9</sup> 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)<sup>46</sup>.

[OH]/[Al] (mol/mol)	[NaOH] (M)	pH <sub>i</sub>	Nano-morphologie	Rapport d'aspect <sup>a</sup>	
				Boehmite	Alumine <sup>b</sup>
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  $\gamma$  synthétisée à 170 °C, 180 °C et 200 °C pendant 20 h. Calcination de la boehmite à 500 °C pendant 3 h<sup>47</sup>.

Température (°C)	Morphologie	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
170	Feuilles + 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 synthétisés<sup>46</sup>. 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 feuilles et de mûrissement ont lieu de manière simultanée. A 200 °C une seule population de longueur est mesurée.

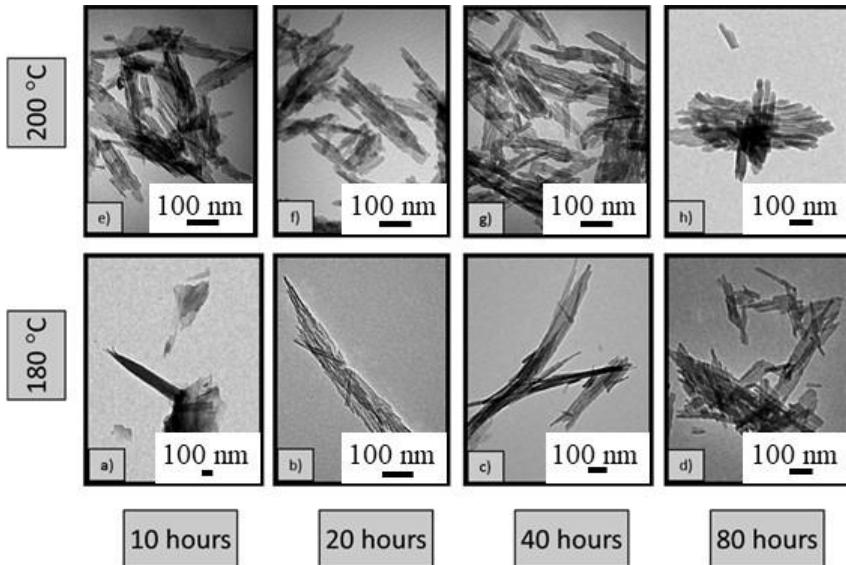


Figure 28: Clichés de MET d'alumine  $\gamma$  synthétisée à 180 °C pendant 10 h (a), 20 h (b), 40 h (c), 80 h (d) et à 200 °C pendant 10 h (e), 20 h (f), 40 h (g) et 80 h (h) et calcinée à 500 °C pendant 3 h<sup>47</sup>.

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.

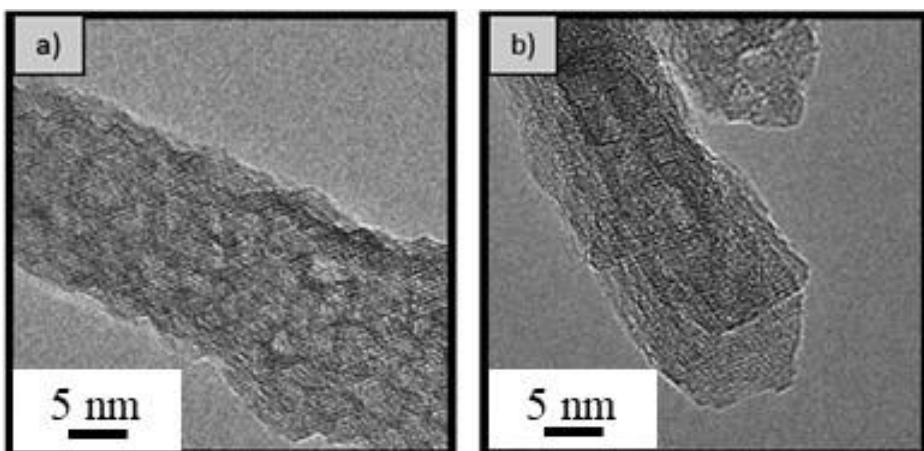


Figure 29: Clichés de HRMET de nanobâtonnets synthétisés à 200 °C pendant 20 h avant (a) et après (b) calcination à 500 °C pendant 3 h<sup>47</sup>.

L'équipe de Lee, J. *et al.*<sup>4</sup> 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  $\text{pH}_i$  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  $\text{pH}$  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  $\text{pH}$  finaux ( $\text{pH}_f$ ) 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  $\text{pH}_f$  a été fixé à 10,0. Le reste du protocole mis en jeu est strictement identique. Les tailles des objets obtenus à  $\text{pH}_f$  de 4,3, 7,6 et 10,0 ont été mesurées à partir des clichés de MET. Les plaquettes, obtenues à  $\text{pH}_f = 10$ , 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  $\text{pH}_f = 7,6$  (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  $\text{pH}_f = 4,6$  (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) disparait 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).

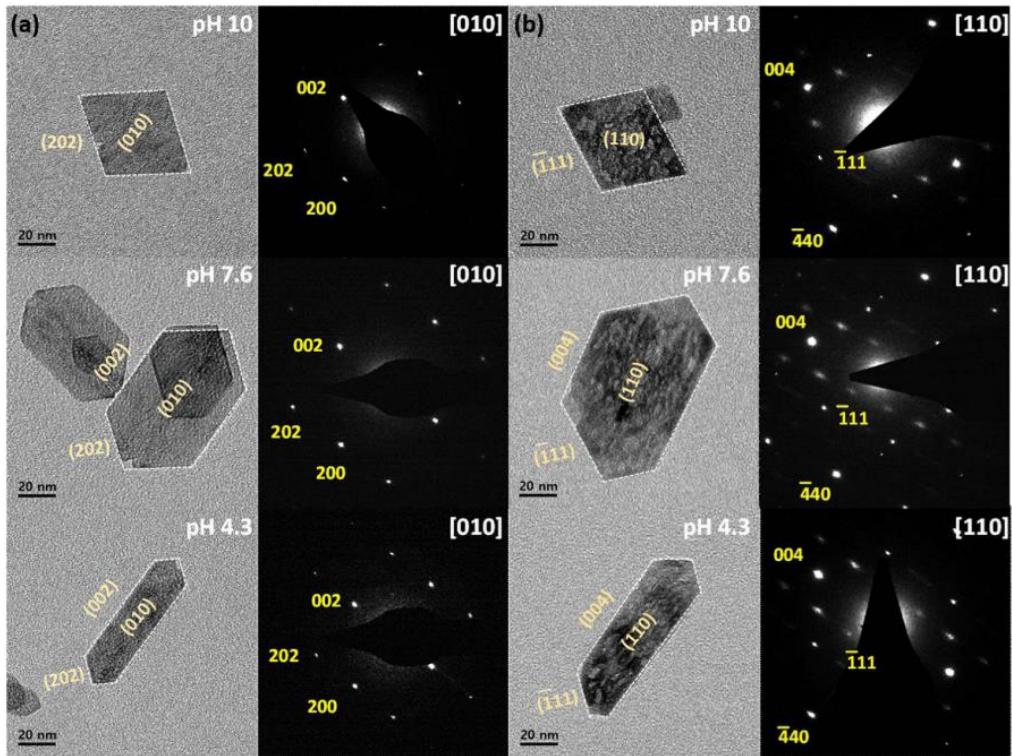


Figure 30: Clichés de MET et de SAED pris avec un axe de zone [010] de la boehmite (a) et [110] de l'alumine gamma (b) pour des pH de 10, 7.6 et 4.3. Groupe d'espace : Cmcm.

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)<sup>46,47</sup>. Les étapes d'enroulement et de mursissement menant à la formation de bâtonnets selon H. Hou et al.<sup>32</sup> 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.<sup>4</sup>. 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 à 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<sup>9,41</sup>. 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 courts<sup>47</sup>. De plus, le mécanisme réactionnel menant à la formation de bâtonnets est ralenti lorsque la température de réaction diminue<sup>47</sup>. 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<sup>9,41,43</sup>, or la boehmite plaquettaire est généralement synthétisée à des températures plus basses (inférieures à 100 °C)<sup>11</sup>. 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)<sup>4,42</sup> et (010)<sup>4,25,25</sup> comme des faces latérales et la direction [001]<sup>4,25,42</sup> comme la direction de croissance des bâtonnets dans le groupe d'espace *Amam*. La face (120)<sup>42,45</sup> 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 acide<sup>9</sup> et la dissolution-recristallisation de la boehmite soit en milieu sulfate<sup>25</sup>. 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

systèmes est indispensable pour les améliorer. Il est important de noter que les surfaces spécifiques et le volume poreux des alumines synthétisées dans la littérature sont mesurés sur des objets non mis en forme et que leur valeur est souvent trop faible par rapport aux objets texturaux que nous nous sommes fixés. Un des enjeux est donc de déterminer s'il est possible d'avoir des morphologies nanobâtonnets avec des paramètres texturaux plus élevés.

Dans beaucoup de publications, la qualité des caractérisations réalisées sur les objets synthétisés est insuffisante pour bien apprécier l'influence des paramètres étudiés. Le caractère cristallin de la boehmite ou de l'alumine, ainsi que la nature et la quantité des impuretés présentes après calcination ne sont que rarement mesurées, or ces deux informations sont importantes dans le cadre de l'utilisation de ces particules comme support catalytique. La quantité de sodium et de sulfate après calcination est critique pour plusieurs réactions catalytiques comme l'hydrotraitemet ou le reforming<sup>10,48,49</sup>.

## 4 Contrôle de l'agencement des nanoparticules

Le titre de la thèse est : amélioration des propriétés texturales des supports à base d'alumine par le contrôle de l'état d'agrégation de bâtonnets. Initialement, la mise en forme des catalyseurs est plutôt empirique. Elle s'est récemment enrichie d'un certain nombre d'études permettant de mettre en forme un matériau particulaire afin d'en optimiser les propriétés texturales. Le but de cette partie est de définir les conditions permettant d'obtenir des supports à haut volume et diamètre poreux et de relier les propriétés texturales mesurées à l'agencement des particules.

Plusieurs paramètres clés permettent de faire varier les propriétés texturales de l'alumine (Figure 31). La synthèse des particules est développée dans la troisième partie de ce chapitre, nous allons donc nous concentrer ici sur la variation de l'état d'agrégation du système lors des traitements post-synthèses et des transformations ultérieures de la poudre. Pour discuter de ces points, il faut tout d'abord décrire l'agencement du système étudié.

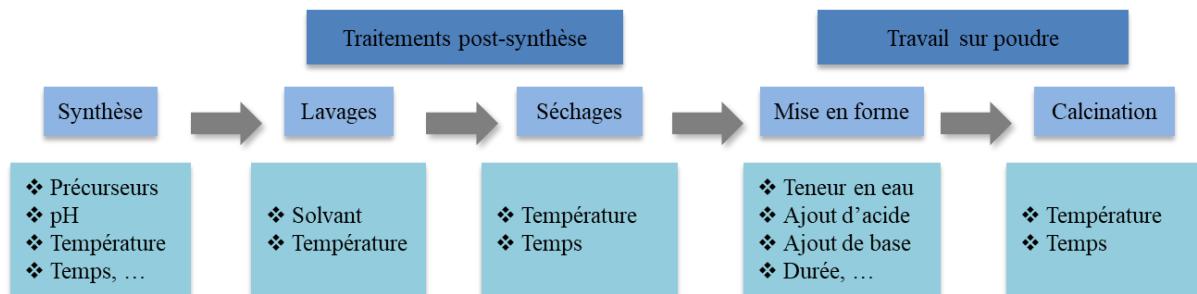


Figure 31: Description schématique des étapes de fabrication d'un support catalytique et des paramètres opératoires ajustables lors de chacune de ces étapes.

### 4.1 Définition de la porosité de l'alumine

L'alumine est un matériau contenant des mésopores et des macropores. Néanmoins, les particules d'alumine ne sont pas intrinsèquement poreuses, c'est l'empilement de ces particules qui crée la porosité (Figure 32 – porosité inter-particulaire). De plus, ce matériau présente différentes échelles d'organisation lorsque sa morphologie est plaquettaire<sup>1</sup>. Il est généralement admis que les particules de boehmite en solution vont d'abord se rapprocher les unes des autres pour former des agrégats (Figure 32), puis les agrégats vont se rapprocher les uns des autres pour former des agglomérats et enfin les agglomérats vont faire de même pour former de

nouveaux ensembles. Cet agencement se retrouve après séchage. L’alumine gamma obtenue après calcination conserve l’organisation multi-échelle des particules de boehmite (particules – agrégats – agglomérats). Pour des particules de boehmite ou d’alumine autres que plaquettaires, aucune notion d’échelle d’organisation n’est évoquée dans la littérature.

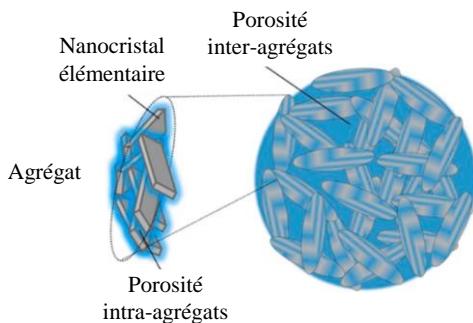


Figure 32: Représentation schématique de la porosité de l’alumine<sup>1</sup>.

#### 4.1.1 Agrégats et agglomérats

Dans le cadre de cette thèse, l’agrégation entre cristallites ou particules est définie comme étant irréversible. Un agrégat est un groupe de particules de boehmite ou d’alumine formé par collisions entre particules (mouvement Brownien). La force de cohésion des agrégats est très importante. Les interactions interparticulaires sont donc fortes (liaisons chimiques).

L’agglomération est définie comme un regroupement réversible d’agrégats ou de particules. La force de cohésion de ces ensembles est plus faible que celle des agrégats (liaisons H, interactions de Van Der Waals et électrostatiques).

#### 4.1.2 Interactions interparticulaires

Comme nous avons commencé à l’évoquer dans la partie précédente, différentes interactions interparticulaires, plus ou moins fortes, existent entre les particules de boehmite.

##### 4.1.2.1 Forces électrostatiques

Les forces électrostatiques dépendent de la physico-chimie du système étudié, c’est-à-dire du pH et de la force ionique de la solution. La force ionique de la solution dépend des concentrations des ions libres en solution et a un effet sur la charge de surface globale de la

particule (mesurable par zétamétrie) et de la couche diffuse de contre-ions. En milieu aqueux, les particules sont entourées d'une à deux couches compactes composées d'eau fortement liée à la surface par des liaisons hydrogène et d'une couche diffuse contenant les contre-ions. Lorsque deux particules chargées se rapprochent, les couches diffuses contenant des contre-ions de même nature se repoussent<sup>50,51</sup>.

#### 4.1.2.2 Forces de Van Der Waals

Les forces de Van Der Waals dépendent de la nature des particules en interaction et sont dues aux fluctuations des moments dipolaires des paires d'atomes les constituants<sup>52-54</sup>. Elles sont toujours présentes et toujours attractives entre deux particules de même nature. Enfin, ces forces interviennent à courte distance et varient selon une loi en  $r^{-6}$  où «  $r$  » est la distance de séparation des dipôles (Equation 3).

*Equation 3: Energie potentielle d'interaction de Van Der Waals ( $V_A$ ) entre deux sphères identiques<sup>55</sup>. «  $a$  » correspond au rayon des particules,  $R = 2a + D$  correspond à la distance centre à centre entre deux particules et «  $A$  » est la constante effective de Hamaker pour ce système.*

$$V_A = - \frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right)$$

Pour les petites distances entre les surfaces ( $D/a \ll 1$ ), l'énergie potentielle d'interaction peut être simplifiée en utilisant l'Equation 4.

*Equation 4: Simplification de l'équation permettant l'obtention de l'énergie potentielle d'interaction de Van Der Waals entre deux sphères identiques avec  $L = a + 3 D/4$ <sup>50</sup>.*

$$V_A = - \frac{A}{12} \left( \frac{L}{D} + 2 \ln \frac{D}{L} \right)$$

#### 4.1.2.3 Somme des interactions électrostatiques et de Van Der Waals

Etant donné que les forces électrostatiques sont dépendantes du pH et de la force ionique, la compétition entre attraction et répulsion est fortement dépendante de ces paramètres physico-chimiques. L'énergie de répulsion ( $V_R$ ) varie de façon exponentielle en fonction de la

distance entre les surfaces des particules (D) et l'énergie d'attraction ( $V_A$ ) varie selon une puissance inverse à D. La répulsion entre particules est prédominante lorsque les particules sont chargées et que la force ionique du milieu est faible. Une suspension stable est obtenue. Dans le cas inverse, les forces de Van Der Waals sont supérieures aux forces électrostatiques. L'énergie potentielle totale de l'interaction est alors négative ou nulle quelle que soit la distance interparticulaire. Dans ces conditions, la suspension est instable et les particules s'agrègent. Lorsque l'on se place entre ces deux extrêmes, deux *minima* séparés par un *maxima* peuvent apparaître (Figure 33). Le *maxima* correspond à l'énergie cinétique nécessaire pour passer la barrière de potentiel. Seules les particules possédant une énergie cinétique supérieure au *maxima* s'agrègent de manière irréversible.

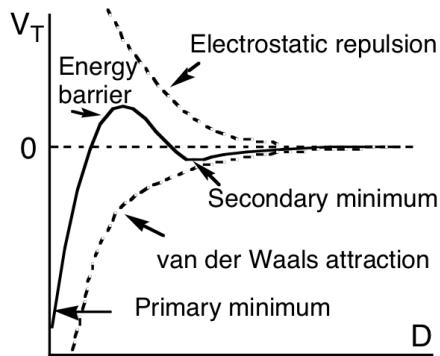


Figure 33: Diagramme schématique représentant l'énergie potentielle d'interaction totale en fonction de la distance entre les surfaces de deux particules sphériques (trait plein) et les interactions électrostatiques et de Van Der Waals (traits pointillés)<sup>50</sup>.

Il est à noter que le potentiel d'interaction total a été décrit de manière quantitative par la théorie de DLVO (hypothèse : particules sphériques)<sup>56,57</sup>.

## 4.2 Identification des leviers permettant de faire varier l'agencement des particules d'alumine

Maintenant que la porosité du matériau ainsi que les interactions interparticulaires ont été décrites, nous pouvons nous intéresser aux différents leviers conduisant au contrôle de l'agencement des particules entre elles. Ainsi, l'effet des traitements post synthèse va tout d'abord être regardé. Nous nous intéresserons ensuite aux méthodes utilisées pour faire varier les propriétés texturales de la poudre. Cette partie n'a pas pour but d'être exhaustive, seules quelques voies de préparation seront détaillées.

### 4.2.1 Traitements post synthèse

Il est possible de contrôler la manière de s'empiler des particules durant les étapes post-synthèses de lavage<sup>58</sup> et de séchage. En effet, lors des lavages le solvant de synthèse peut être échangé par un autre solvant permettant une amélioration des propriétés texturales lors de l'étape de séchage. Le remplacement du solvant de synthèse par un alcool induit une augmentation du volume et du diamètre poreux de l'alumine gamma mesurés par physisorption d'azote ou porosimétrie mercure (Tableau 5).

Tableau 5: Résultats des études utilisant un alcool lors de l'étape de lavage. Analyse par porosimétrie mercure réalisée sur alumine gamma lorsque cela est précisé, sinon analyse par physisorption d'azote. Chaque auteur synthétise de l'alumine selon un protocole différent.

Auteurs Réactifs	Solvant	Calcination	Sspé (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
A. White <i>et al.</i> (1989) <sup>59</sup> Al(NO <sub>3</sub> ).9H <sub>2</sub> O + NH <sub>3</sub> + H <sub>2</sub> O Porosimétrimercure	Eau		283	0,36	-
	Acétone		302	1,2	-
	Ethanol	500 °C 5 h	353	1,2	-
	Propan-1-ol		375	1,46	-
	Butan-1-ol		242	1,30	-
J. Nair <i>et al.</i> (1998) <sup>60</sup> Al-tri-sec-butoxyde + H <sub>2</sub> O (70 : 1)	Eau	500 °C	243	0,45	2,9
	Ethanol	15 h	250	0,82	5,2
W. Cai <i>et al.</i> (2007) <sup>61</sup> NaAlO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (7 :1)	Eau		162	0,41	9,7
	Ethanol	520 °C 4 h	396	2,45	24,8
	n-butanol		222	1,53	27,5

Le nombre de lavages peut également affecter l'empilement de particules isotropes<sup>62</sup> et de particules très anisotropes<sup>58</sup>. Par exemple, pour des nano-aluminogermanate tubulaires<sup>58</sup>, lorsque la force ionique du milieu est comprise entre  $10^{-3}$  et  $8*10^{-2}$  mol.L<sup>-1</sup> les forces électrostatiques exercées permettent l'obtention en solution de particules isolées. En dehors de ces valeurs, les particules tendent à s'agglomérer. Le nombre de lavage permet de fixer la force ionique et donc l'état d'agrégation avant séchage. L'état d'agrégation après séchage est ici hérité en grande partie de celui obtenu en suspension.

#### **4.2.2 *Travail sur poudre***

La mise en forme est la dernière étape de fabrication du support avant la calcination. Cette étape consiste en général à malaxer une pâte de boehmite généralement constituée de poudre de boehmite, d'eau, éventuellement d'acide et de base puis à l'extruder pour obtenir après séchage des supports catalytiques autosupportés (extrudés). Durant le malaxage, l'ajout d'acide (étape de peptisation) est réalisé en premier, afin de charger la surface des particules et de les désagglomérer par répulsions électrostatiques (Figure 34). Dans un second temps, une base est ajoutée afin de forcer la réagglomération des particules de manière désordonnée, cette étape est nommée neutralisation (Figure 34)<sup>63</sup>. Pour obtenir des propriétés texturales originales, il est également possible d'utiliser un co-solvant (tel qu'un alcool) ou un agent structurant (comme le xylitol<sup>19</sup>, l'acide citrique ou l'acide tartarique<sup>64</sup>). L'utilisation d'agent structurant<sup>19,64</sup> ne permet pas de faire varier de manière significative le diamètre de pores. L'effet de la température et du temps de calcination peuvent également avoir un effet sur les propriétés texturales de l'alumine<sup>10</sup>, mais ces paramètres ne seront pas regardés car nous avons choisi de calciner tous nos échantillons à 540 °C pendant 4 h.

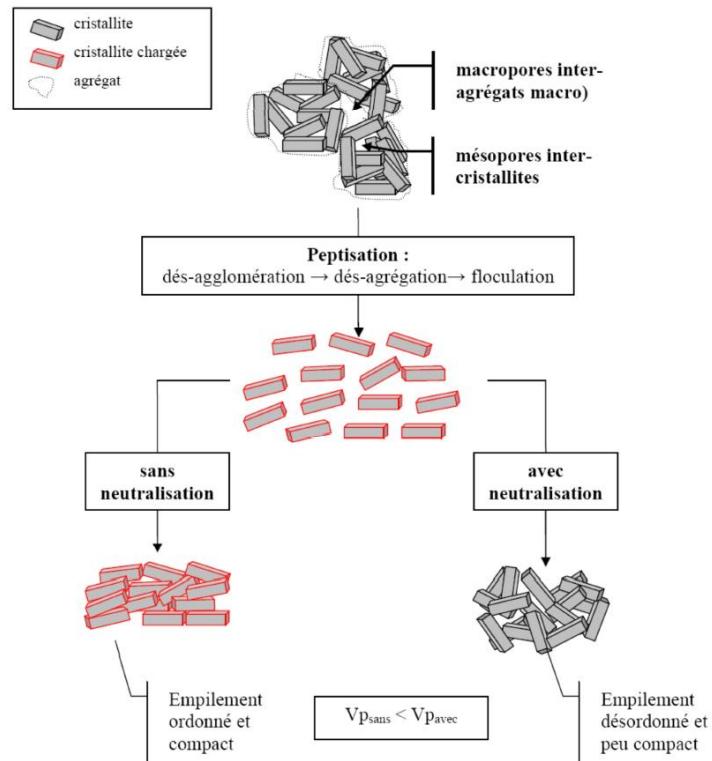


Figure 34: Impact des étapes de peptisation et de neutralisation sur l'état d'agrégation de la boehmite<sup>65</sup>.

Toutes les boehmites ne présentent pas la même capacité de peptisation ou indice de dispersibilité (Equation 6), car elle dépend de l'état d'agrégation des particules (liaisons irreversibles ou réversibles liant les particules) ainsi que des faces exposées<sup>11</sup>. En effet, chaque face possède des groupements de surface qui lui sont propres et qui participent aux équilibres de protonation<sup>11</sup>. Cette étape n'a donc pas toujours le même effet sur les propriétés texturales du matériau<sup>66</sup>. Enfin, la majorité des études texturales réalisées dans la littérature s'arrêtent au stade de la poudre, la mise en forme est rarement évoquée<sup>67,68</sup>.

#### 4.2.2.1 Teneur en eau

L'effet de la teneur en eau ou rapport solide/liquide (S/L) de la pâte réalisée lors de la mise en forme (par malaxage) sur les propriétés viscoélastiques et texturales a été regardé dans le cadre de la thèse de S. Cassiano Gaspar<sup>69</sup>. Le rapport S/L a été varié entre 0,8 et 1,1, pour un taux d'acide fixe de 4 % (Equation 5). Le taux de neutralisation est compris entre 0 et 1,2 (rapport molaire entre la base et l'acide utilisé :  $\text{NH}_3/\text{HNO}_3$ ).

Equation 5: Taux d'acide avec  $m_a$  : masse de solution acide,  $C_a$  : concentration massique de l'acide,  $m_{AlOOH}$  : masse de boehmite et  $PAF_{AlOOH}$  (perte au feu) : masse de produit avant calcination moins la masse de produit obtenue après une calcination à 1000 °C pendant 3 h, le tout divisé par la masse initiale de boehmite introduite dans le four, ici 25,7 %.

$$\text{Taux d'acide (\%pds)} = \frac{m_a C_a}{m_{AlOOH}(1-PAF_{AlOOH}/100)}$$

Le rapport S/L impacte fortement la mesoporosité d'une boehmite commercialisée par SASOL sous le nom de « Pural® SB » après calcination (Figure 35). En effet, lorsque le rapport S/L passe de 0,8 à 1,1, pour un taux de neutralisation donné, le volume mesoporeux mesuré par la méthode BHJ augmente d'environ 0,2 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>. Aucune explication permettant de comprendre ce phénomène n'est avancée par l'auteur de la thèse.

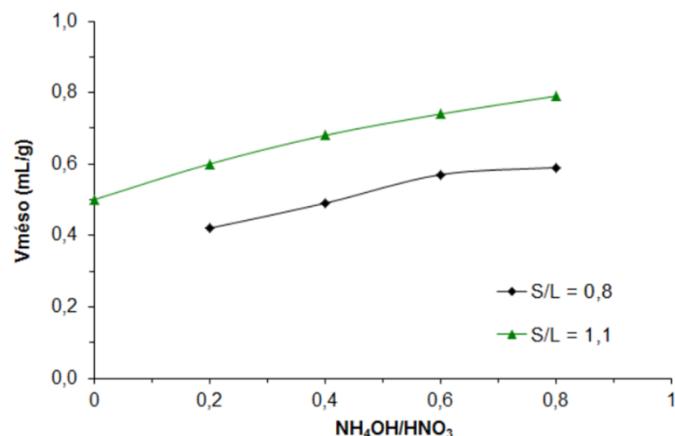


Figure 35: Evolution du volume des mésopores des pâtes d'alumine en fonction du taux de neutralisation<sup>69</sup>.

#### 4.2.2.2 Ajout de charges de surface

Les étapes de peptisation et de neutralisation sont connues pour permettre l'augmentation du volume et du diamètre de pores par répulsion électrostatique (Figure 34).

L'étude de S. Cassiano Gaspar<sup>69</sup> montre que pour un même taux d'acide (4 %) la quantité de base ajoutée et donc le taux de neutralisation joue un rôle important sur la porosité de la Pural® SB. Lorsque ce taux passe de 0 à 0,8, pour un rapport S/L constant, le volume mesoporeux mesuré augmente d'environ 0,2 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup> (Figure 35). La même tendance est observée pour l'évolution du diamètre de pores. L'ajout de base semble ici bien permettre

l'agglomération de façon désordonnée des particules. Ce paramètre semble donc capital pour contrôler et optimiser les propriétés texturales de la Pural® SB.

Une étude réalisée par Karouia, F.<sup>63,66</sup> s'est intéressée plus particulièrement à l'effet de l'ajout d'acide nitrique et d'ammoniaque sur plusieurs boehmites industrielles. Ces boehmites possèdent des indices de dispersibilité différents (0 %, 70 % et 100 % - Equation 6), c'est-à-dire une capacité différente à se disperser dans un solvant donné, ici l'eau, et à rester en suspension dans ce solvant suite à un ajout d'acide. Les boehmites étudiées ont été synthétisées selon le même protocole afin de s'affranchir des effets dûs aux impuretés et au protocole de synthèse (boehmite précipitée à partir de sulfate d'aluminium et d'aluminate de sodium). Trois indices de dispersibilité ont été testés : 0 %, 70 % et 100 %, respectivement nommées « LP », « MP » et « THD ». Une boehmite dispersible à 100 % synthétisée selon un protocole différent a également été testée (HP : boehmite obtenue par l'hydrolyse condensation du tri-séc-butanolate d'aluminium) afin d'accéder à l'effet des conditions de synthèse sur les propriétés texturales. Tous les échantillons ont été séchés dans une étuve à 80 °C, une nuit.

*Equation 6: Indice de dispersibilité. La concentration de la boehmite dans la suspension et le rapport  $HNO_3/Al_2O_3$  sont de 10 % massique.*

$$\text{Indice de dispersibilité} = \frac{m_{\text{boehmite dans surnageant}}}{m_{\text{boehmite dans surnageant}} + m_{\text{boehmite précipitée}}}$$

Différents protocoles ont été mis en œuvre :

- Peptisation seule, avec de l'acide nitrique ( $HNO_3/AlOOH = 2,5$  % massique).
- Peptisation suivie d'une neutralisation avec de l'ammoniaque ( $NH_3/HNO_3 = 72$  % molaire)

Le rapport S/L est toujours d'environ 0,14 et le mélange se fait en utilisant l'Ultra-turrax, un outil fortement cisaillant.

Tableau 6: Résultats des analyses par physisorption d'azote réalisées sur les différentes boehmites (LP, MP, THD, HP) ayant subi différents ajouts: eau (aucun), peptisation (P), peptisation puis neutralisation (P+N)<sup>63</sup>.

Echantillon	Traitement	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$D_p$ (nm)
LP	Aucun	273	0,66	7,5
	P	288	0,61	7,5
	P+N	273	0,56	7,5
MP	Aucun	337	0,76	9,5
	P	331	0,47	6,5
	P+N	333	0,49	6,5 – 9,5
THD	Aucun	328	0,47	7,3
	P	322	0,35	6,1
	P+N	324	0,35	6,1
HP	Aucun	358	0,35	5,1
	P	360	0,31	5,1
	P+N	364	0,32	5,1

L'échantillon présentant l'indice de dispersibilité de 0 % (LP) est peu, voire pas, sensible à l'étape de peptisation. Ce résultat était prévisible car un indice de dispersibilité de 0 % signifie que l'ajout d'acide sous agitation (utilisation d'un cisaillement fort) ne permet pas de disperser les agrégats et les agglomérats. L'étape de neutralisation a quant à elle, un léger impact sur le  $V_p$  (diminution de 0,05 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>).

L'échantillon ayant un indice de dispersibilité de 70 % (MP) présente un comportement différent. L'étape de peptisation entraîne une diminution du  $V_p$  et du  $D_p$ . La poudre de départ présente un agencement hétérogène d'agrégats et d'agglomérats. L'ajout de charges positives à ce système entraîne une réorganisation de ces agrégats et agglomérats. Un ensemble plus homogène est obtenu et les volumes et diamètres de pores mesurés sont plus faibles. L'influence de la peptisation sur l'agencement des particules entre elles a été regardé par microscopie électronique à transmission. Aucun changement n'est observé sur les clichés pris avant et après ajout d'acide et de base. L'étape de neutralisation ne permet donc pas la réorganisation des cristallites de manière aléatoire car les volumes et diamètres de pores restent stables. La quantité de base ajoutée n'est peut-être pas suffisante à l'obtention de particules non chargées. Il est à noter ici que l'observation de l'état d'agrégation est biaisée par l'utilisation de la microscopie électronique à transmission. En effet, la préparation de l'échantillon pour cette analyse passe par une étape de dilution forte. Or cette dilution peut avoir un effet important sur l'état d'agrégation.

Enfin, les échantillons dispersibles à 100 % (THD et HP) ne sont pas modifiés de la même manière par la peptisation et la neutralisation. La boehmite THD présente un

comportement similaire à celui de la boehmite dispersible à 70 %. Les propriétés texturales de la boehmite HP ne changent pas de manière significative suite aux étapes de peptisation et neutralisation. Cette boehmite présente donc un comportement similaire à celui de la boehmite LP. Ces deux résultats très différents pour un même indice de dispersibilité, sont certainement dus à la différence de procédé de séchage utilisé lors de la synthèse des particules de boehmites. Après synthèse, l'échantillon THD est séché sous forme de gâteau (pâte humide à 70 % obtenue après filtration). Toujours après synthèse, l'échantillon HP est mis à séché avec son surnageant. Une étape de maturation peut donc avoir lieu lors du séchage. Cela expliquerait l'obtention d'une organisation plus homogène et compacte lors du séchage de la boehmite HP, et donc selon les auteurs l'inefficacité des étapes de peptisation et de neutralisation pour la désagglomération et la désagrégation du système.

#### **4.2.2.3 Effet du malaxage**

Lors des essais précédents, le rapport S/L était fixé à 0,14 et donnait lieu à l'obtention d'une suspension. Or lors d'une mise en forme par malaxage-extrusion, le rapport S/L est généralement de l'ordre de 0,5 et donne obligatoirement lieu à l'obtention d'une pâte pouvant être extrudée. Ce changement d'état peut induire une modification de l'effet de l'ajout de charges de surface sur les propriétés texturales (effet de confinement au sein de la pâte et limitation de la mobilité des particules). Il est donc important de vérifier si les résultats obtenus en utilisant l'Ultra-turrax sont transposables à un outil de malaxage. C'est pourquoi, les différentes boehmites ont été mélangées avec de l'eau dans un malaxeur bras en Z pour des taux d'acide et de base égaux à ceux utilisés précédemment<sup>63</sup>.

L'impact du type d'outil de mélange utilisé sur les propriétés texturales varie selon la boehmite étudiée. Pour la boehmite non peptisable (LP), les propriétés texturales ne sont pas affectées par le malaxage. La boehmite peptisable à 70 % est légèrement impactée par l'utilisation du malaxeur bras en Z, le  $V_p$  et le  $D_p$  augmentent ( $V_p : +0,06\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  et  $D_p = 9,5 \text{ nm}$ ). A nouveau, les deux boehmites complètement peptisables réagissent de manière très différente à une même sollicitation. La boehmite HP se comporte cette fois comme la MP ( $V_p : +0,07\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$  et  $D_p : +2 \text{ nm}$ ). La THD quant à elle a un  $V_p$  et un  $D_p$  qui doublent lors de l'utilisation du malaxeur bras en Z (Tableau 7). Les résultats obtenus grâce aux essais en milieu dilué ne sont pas directement transposables à des essais de type Brabender. En effet, si on range par ordre croissant de  $D_p$  et  $V_p$  les boehmites obtenues après peptisation et neutralisation pour un rapport S/L de 0,14, on obtient le classement suivant : boehmite HP, puis THD, MP et enfin

LP. Sauf dans le cas isolé du THD, les effets du malaxage restent faibles et dépendent de plusieurs critères tels que la dispersibilité de la boehmite et le rapport S/L. Enfin, il a été vérifié que l'étape d'extrusion n'influait pas sur les propriétés texturales.

Tableau 7: Résultats des analyses par physisorption d'azote réalisées sur les différentes boehmites (LP, MP, THD, HP) non mises en forme (P+N) et mises en forme en utilisant un malaxeur bras en Zet une extrudeuse (extrudés). Les quantités d'acide et de base mises en jeu pour chacun des essais ne sont pas précisées dans le manuscrit de thèse mais sont similaires pour ces deux essais<sup>63</sup>.

Echantillon	Traitement	$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	$D_p$ (nm)
LP	P+N	273	0,56	7,5
	extrudés	308	0,53	7,5
MP	P+N	333	0,49	6,5 – 9,5
	extrudés	324	0,55	9,5
THD	P+N	324	0,35	6,1
	extrudés	300	0,78	11,9
HP	P+N	364	0,32	5,1
	extrudés	348	0,39	6,3 – 8,5

#### 4.2.3 Effet du type de solvant

Une étude détaillée de l'influence du solvant sur les propriétés texturales de la Pural<sup>®</sup> SB a été réalisée par Morin, C.<sup>70</sup> durant sa thèse. La boehmite testée est systématiquement dispersée dans de l'eau contenant une quantité fixe de HNO<sub>3</sub> (90 g eau – 10 g boehmite – HNO<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> = 5 %). Après stabilisation du système, le pH mesuré est de 3,7. Cette étape préliminaire correspond à l'étape de peptisation évoquée plus haut. Le surnageant et les particules les plus petites sont ensuite éliminés. Différents solvants ont été utilisés à la place de l'eau afin de réaliser une étape de redispersion et séparation des particules les plus grosses grâce à l'outil Ultra-turrax utilisé dans la partie précédente. Cette étape est répétée deux fois car cela permet d'obtenir les volumes et les diamètres poreux les plus élevés. Le culot récupéré est séché (100 °C minimum 2 h) et calciné (540 °C – 4 h) avant d'être analysé par physisorption d'azote.

Après analyse, il apparaît que changer la nature du solvant utilisé lors de l'étape de dispersion de la poudre permet de faire varier le volume et le diamètre poreux de la poudre d'alumine. Un solvant présentant une tension de surface faible, une nature protique polaire, générant un fort encombrement stérique et ayant une faible constante diélectrique permet l'obtention de meilleures propriétés texturales qu'un solvant ne présentant pas toutes ces caractéristiques. En effet, ce type de solvant permet de générer du désordre au sein du matériau

alors qu'un solvant ne respectant pas ces conditions mènera à l'obtention d'une agrégation plus ordonnée. Or plus les particules s'empilent de manière désordonnés, plus le volume et le diamètre de pores sont élevés.

Le solvant permettant l'obtention des propriétés texturales les plus intéressantes est le tert-butanol. Les particules de boehmite mélangées à de l'eau ( $S_{BET} = 224 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ;  $V_p = 0,46 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ;  $D_p = 6,2 \text{ nm}$ ) et à du tert-butanol ( $S_{BET} = 253 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ;  $V_p = 1,30 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ ;  $D_p = 25,8 \text{ nm}$ ) possèdent des propriétés texturales très différentes. Il est donc intéressant de regarder, par biréfringence et par rhéo-SAXS (ligne « SWING » du synchrotron Soleil), en quoi leurs états d'agrégation diffèrent<sup>70</sup>. Il s'avère que dans l'eau, la boehmite forme de petits agrégats stables, de forme anisotrope à l'échelle macroscopique, s'orientant facilement les uns par rapport aux autres lorsqu'ils sont soumis à un cisaillement. Au contraire, dans le ter-butanol, la boehmite forme des agrégats plus gros de manière rapide et désordonnée pour former un réseau aléatoire et isotrope à l'échelle macroscopique non impacté par les forces de cisaillement.

#### 4.2.4 Conclusion

Le contrôle de l'agencement des particules est régi par différentes forces telles que les forces électrostatiques et les forces de Van Der Waals. La porosité de l'alumine dépend directement de cet agencement, ainsi il peut être corrélé au contrôle de ses propriétés texturales (volume poreux et diamètre de pores). La surface spécifique dépend quant à elle presque uniquement de la taille des particules d'alumine.

La littérature montre que deux grandes étapes, outre la synthèse, permettent de faire fortement varier les propriétés texturales : les traitements post-synthèse<sup>59,60,71</sup> et la mise en forme<sup>63,66,69,70</sup>. L'effet de la peptisation et de la neutralisation (deux étapes de la mise en forme) dépend fortement du type de boehmite utilisé et de sa capacité à se charger positivement et négativement. On doit cependant noter que les effets restent limités pour ces objets faiblement anisotropes. L'effet du rapport Solide/Liquide n'a quant à lui que peu été étudié mais il semble conduire à des propriétés différentes. Ce résultat est certainement lié à la perte de mobilité engendrée par l'ajout plus ou moins important d'eau.

Il est possible d'augmenter le  $V_p$  et le  $D_p$  en jouant sur la nature du solvant utilisé lors des étapes de lavage et de cisaillement de la poudre. Pour l'étape de lavage, l'utilisation d'un alcool permet d'augmenter à la fois le volume et le diamètre de pores quelle que soit la boehmite

utilisée<sup>60,61</sup>. Pour l'étape de dispersion et cisaillement, seule la Pural® SB a été évoquée ici. Un solvant présentant une tension de surface faible, une nature protique polaire, générant un fort encombrement stérique et ayant une faible constante diélectrique conduit à des propriétés texturales plus élevées qu'un solvant ne présentant pas toutes ces caractéristiques. Ce type de solvant doit induire un séchage plus « doux » et préserver un état d'agrégation désordonné (force capillaire moins élevée). De plus, l'encombrement stérique généré par le solvant permet d'éviter une agrégation nématique des particules<sup>70</sup>.

Les techniques utilisées pour étudier l'empilement des particules sont essentiellement la physisorption d'azote, la porosimétrie mercure, la DSL et la microscopie électronique à balayage.

## 5 Validation des stratégies de synthèses à partir des données de la bibliographie

Ce chapitre nous a permis de voir qu'il était possible d'obtenir des objets très anisotropes dans l'eau sans utiliser d'additifs. Plusieurs paramètres liés à la synthèse de ce type d'objets ont été identifiés tels que la température de réaction, qui doit être supérieure à 160 °C<sup>41,43</sup> ou le pH initial de réaction qui est généralement compris entre 4 et 6<sup>9,41</sup>. Les deux systèmes que nous avons choisis d'étudier et de modifier afin de les optimiser sont :

- La dissolution recristallisation d'un solide en milieu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>
- La précipitation à partir d'un sel d'aluminium en milieu acide sans additif.

Par la suite, les objets présentant un rapport d'anisotropie compris entre 10 et 50 seront nommés nanobâtonnets.

Une attention particulière sera apportée à la caractérisation des objets synthétisés afin d'élucider le mécanisme de formation des nanobâtonnets et de rationaliser leur synthèse. Les mécanismes réactionnels peuvent en effet être variés comme illustré sur la Figure 36. La microscopie électronique à transmission sera au centre de cette caractérisation comme la diffraction électronique car ces deux techniques sont les seules permettant l'observation de la morphologie et la déduction des faces exposées. Evidemment ces techniques locales seront corrélées avec d'autres plus représentatives d'un comportement moyen de l'échantillon (DRX, potentiel zétâ) pour décrire le plus complètement possible les objets synthétisés.

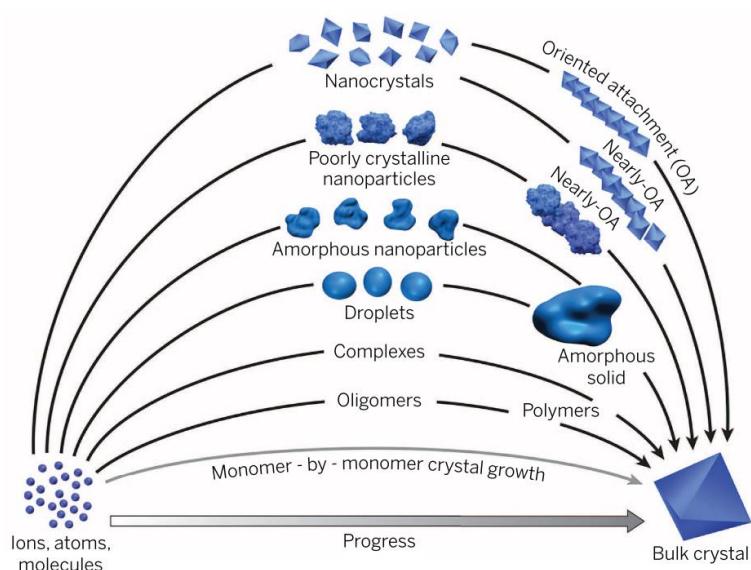


Figure 36: Mécanisme d'obtention de particules cristallines par agrégation<sup>72</sup>.

Enfin, comme nous l'avons vu dans la partie 5 de ce chapitre, le comportement de la boehmite vis-à-vis de différents types de sollicitations (changement de solvant lors du lavage<sup>59-61</sup> ou du travail de la poudre<sup>70</sup>, l'ajout de charges<sup>66,69</sup>, le rapport S/L<sup>69</sup> et le type de malaxage<sup>63</sup>) diffère selon :

- 1- Sa capacité à se charger<sup>66</sup>
- 2- Les réactifs et post-traitement (type de séchage<sup>63</sup> et de lavages<sup>59-61</sup>) utilisés pour obtenir la poudre de boehmite<sup>63</sup>

Ces tendances ont été établies avec un nombre limité de particules de boehmite essentiellement plaquettaires et les effets obtenus restent limités dans la majorités des cas. Il est donc à la fois intéressant et nécessaire de regarder l'état d'agrégation des particules de boehmite avant et après mise en forme, tout comme l'impact de différents paramètres opératoires sur l'empilement des particules. Le but sera *in fine* de comprendre comment générer les plus forts volume et diamètre poreux.



## Chapitre 2 : Matériels et méthodes

---

# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Préparation des alumines</b>	<b>63</b>
1.1	<i>Evolution en conditions hydrothermales de nanoparticules préexistantes de boehmite en milieu acide sulfurique</i>	63
1.2	<i>Synthèse hydrothermale par précipitation de sel d'aluminium à pH acide</i>	64
1.3	<i>Extrapolation à la synthèse intensive</i>	65
1.4	<i>Reproductibilité de la synthèse de plaquettes</i>	66
<b>2</b>	<b>Ajustement de la texture des alumines</b>	<b>68</b>
2.1	<i>Perte au feu</i>	68
2.2	<i>Mélange des poudre par Ultra-turrax</i>	68
2.2.1	Description de l'outil	68
2.2.2	Protocole	68
2.2.3	Robustesse du protocole	69
<b>3</b>	<b>Mélange des poudre par Brabender</b>	<b>70</b>
3.1	<i>Description de l'outil</i>	70
3.2	<i>Densité remplie tassée ou DRT</i>	71
3.3	<i>Taux de remplissage de la cuve du malaxeur</i>	71
3.4	<i>Protocole</i>	72
<b>4</b>	<b>Méthodes de caractérisation des matériaux</b>	<b>73</b>
4.1	<i>Caractérisations morphologiques</i>	73
4.1.1	Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)	73
4.1.1.1	Principe	73
4.1.1.2	Méthode	74
4.1.1.3	Microscopes électronique en transmission	74
4.1.1.4	Mode « Low dose »	75
4.1.1.5	Coupe microtome	75
4.1.1.5.1	Principe	75
4.1.1.5.2	Méthode	75
4.1.1.6	Cryomicroscopie	76
4.1.1.6.1	Principe	76
4.1.1.6.2	Méthode	76
		60

4.1.1.7	Traitement des données	77
4.1.2	SAED (diffraction électronique à sélection d'aire)	78
4.1.2.1	Principe	78
4.1.2.2	Traitement des données	79
4.1.3	Microscopie électronique à balayage (MEB)	79
4.1.3.1	Principe	79
4.1.3.2	Matériel et méthode	80
4.2	<i>Caractérisation par diffraction des rayons X</i>	80
4.2.1	Diffractomètre Bragg Brentano	80
4.2.1.1	Principe	80
4.2.1.2	Matériel et méthode	85
4.2.1.3	Traitement des données	85
4.2.1.4	Reproductibilité des résultats entre les diffractomètres	85
4.2.2	DRX capillaire	86
4.2.2.1	Principe	86
4.2.2.2	Matériel et méthode	87
4.2.2.3	Confirmation de la concordance de tailles de cristallites entre les appareils Bragg-Brentano et capillaire	87
4.3	<i>Analyses thermogravimétriques (ATG)</i>	89
4.3.1	Principe de l'analyse	89
4.3.2	Principe de l'adsorption/désorption d'éthanol suivi par ATG ou ATG de l'éthanol	89
4.3.3	Matériel et méthode	90
4.4	<i>Analyses des suspension</i>	91
4.4.1	Zétamétrie et DLS (diffusion Light Scattering)	91
4.4.1.1	Principe général	91
4.4.1.2	Matériel et méthode	93
4.4.1.3	Reproductibilité de la zétamétrie	93
4.4.2	Spectroscopie infrarouge	94
4.4.2.1	Principe	94
4.4.2.2	Spécificité des liaisons –OH dans le cadre de l'étude	95
4.4.3	Matériel et méthode	96
4.5	<i>Analyses texturales</i>	96
4.5.1	Physisorption d'azote	96
4.5.1.1	Principe	96
4.5.1.2	Matériel et méthode	97
4.5.2	Porosimétrie au mercure	98
4.5.2.1	Principe	98
		61

4.5.2.2	Matériel et méthode	99
4.5.3	RMN du toluène ou à gradient de champs pulsé	99
4.5.3.1	Principe	100
4.5.3.2	Matériel et méthode	102

## 1 Préparation des alumines

### 1.1 Evolution en conditions hydrothermales de nanoparticules préexistantes de boehmite en milieu acide sulfurique

Cette synthèse est basée sur la publication de Xia, Y. *et al.*<sup>43</sup>. Dans un flacon en verre borosilicate de 200 mL, 18 g de boehmite ( $180 \text{ g.L}^{-1}$  –  $[\text{Al}] = 3 \text{ mol.L}^{-1}$ ) sont dissous dans 100 g d'eau distillée. Le mélange est placé sous agitation magnétique pendant 45 min (Figure 37) puis de l'acide sulfurique (95% massique) est ajouté ( $[\text{S}]/[\text{Al}] = 0,03$ ). Le produit obtenu est placé sous agitation pendant 10 min. Après agitation, le  $\text{pH}_i$  est mesuré et 10 g de la suspension ou du gel obtenu sont introduits dans un réacteur en téflon de 30 mL (les quantités préparées permettent de faire en parallèle plusieurs autoclavages avec la même solution initiale). Le réacteur est placé dans un corps en acier inoxydable (autoclave) puis l'ensemble est introduit dans un four chaud. Le traitement hydrothermal de référence<sup>43</sup> est de 24 h à 200 °C. Le refroidissement jusqu'à température ambiante n'est pas contrôlé. Il est réalisé par convection. Le pH du gel blanc obtenu est mesuré (pH final). Ce gel est ensuite séparé du surnageant, lavé trois fois à l'eau distillée par remise en suspension avec une spatule suivie d'une centrifugation, et séché à 60 °C sous vide pendant une journée. Le solide récupéré est très compact, il est nécessaire de le broyer avec un mortier et un pilon pour obtenir une poudre. Pour obtenir l'alumine gamma, le précipité est calciné à 540 °C pendant 4 h.

*Remarque : La durée du traitement hydrothermal est définie à partir de l'introduction des autoclaves dans le four. Il est cependant fort probable que le milieu réactionnel mette au moins une heure à atteindre la température de consigne.*

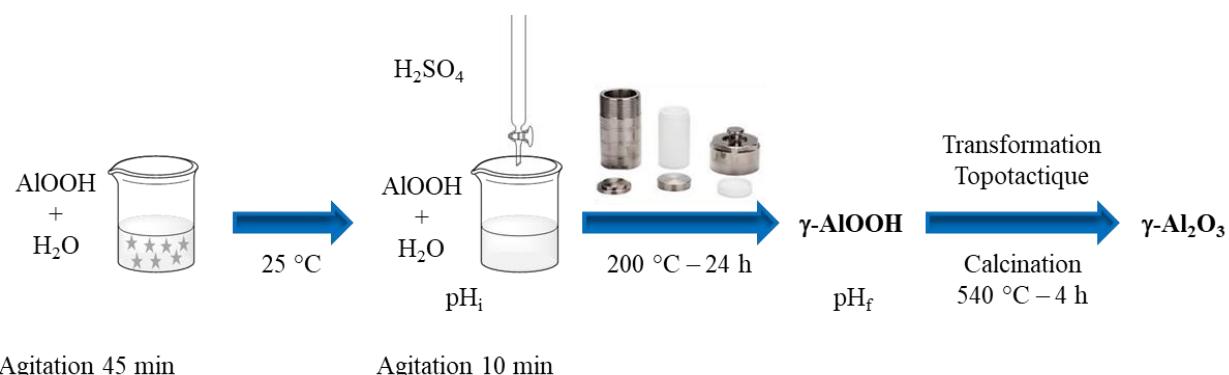


Figure 37: schéma simplifié du protocole expérimental.

Certains essais ont été réalisés à pH initial ( $\text{pH}_i$ ) contrôlé dans la gamme de pH 2-3. Dans ce cas, la quantité de boehmite est telle qu'elle corresponde à une concentration en aluminium de 1,5 M. Le  $\text{pH}_i$  est mesuré après 48 à 72 h et est ajusté à l'aide d'une solution d'acide sulfurique, nitrique ou chlorhydrique. La solution est placée dans un autoclave préalablement porté à 200 °C et chauffée pendant 12 h. La fin du protocole est strictement la même que précédemment.

## 1.2 Synthèse hydrothermale par précipitation de sel d'aluminium à pH acide

Cette synthèse est basée sur la publication de Deng, Y. *et al.*<sup>9</sup>. Elle consiste à précipiter un sel d'aluminium (18,107 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 50 g d'eau distillée) dans un mélange de base (4 g de soude et 50 g d'eau distillée et 6,8 mL d'ammoniaque à 28 % massique ( $[\text{NaOH}]/[\text{NH}_3] = 1$  et  $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 2,67$ )). L'ajout de base est réalisé goutte à goutte, sous agitation magnétique et à température ambiante. Il est sous stoechiométrique par rapport à la neutralisation de l'aluminium de sorte que le pH reste acide. Un précipité blanc évoluant sous la forme d'un gel blanc est obtenu. Le pH du gel est mesuré ( $\text{pH}_i$ ) et 10 g du gel obtenu sont placés dans un autoclave chemisé en téflon de 30 mL (les quantités préparées permettent de faire en parallèle plusieurs autoclavages avec la même solution initiale). Le solide est récupéré et lavé comme décrit précédemment (Figure 38).



Figure 38: Protocole de synthèse hydrothermale par précipitation de sel d'aluminium à pH acide

Les  $\text{pH}_i$  et  $\text{pH}_f$  sont mesurés avec un pH-mètre sur des gels. Or de par la nature de la sonde de pH, la mesure est moins précise dans un gel que dans une solution. C'est pourquoi, pour les mêmes conditions opératoires des pH légèrement différents sont obtenus.

Il a été vérifié dans le cadre de cette synthèse que l'ordre d'ajout des réactifs ainsi que la vitesse d'ajout n'affectaient pas la morphologie finale observée par microscopie (Figure 39).

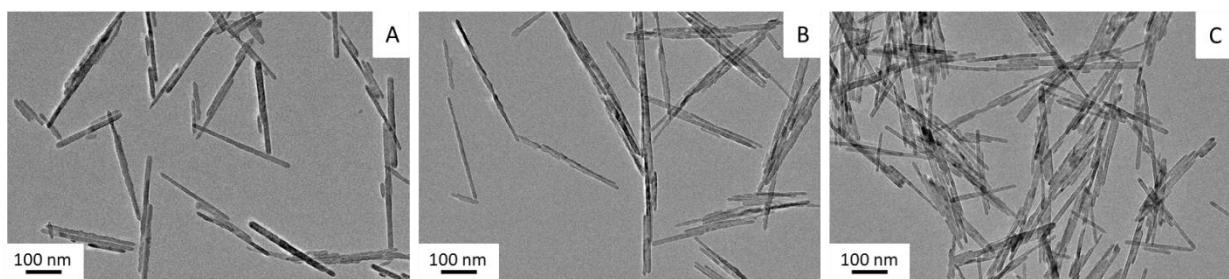


Figure 39: Clichés de microscopie électronique en transmission de bâtonnets obtenus en ajoutant goutte à goutte (a) ou rapidement (b) la solution basique dans la solution de sel d'aluminium. Les bâtonnets de droite (c) ont été obtenus en ajoutant le sel d'aluminium dans la solution basique.

### 1.3 Extrapolation à la synthèse intensive

Afin de produire plus de boehmite en perspective de l'étude de mise en forme, une extrapolation a été réalisée. Les autoclaves de 30 mL ont été remplacés par deux autoclaves de 700 mL en acier inoxydable (316 L) possédant une chemise en téflon d'une contenance de 500 mL et un disque de rupture en Hastelloy ayant une pression nominale de rupture entre 155 et 190 bar à 20 °C (coefficients d'affaissement de 0,87 à 200 °C (130 bar – 165 bar)). Un phénomène de corrosion du disque de rupture avec dans certains cas éclatement du disque de rupture a été observé. Un matériau plus résistant tel que le titane ou l'or serait plus adapté.

Les quantités de sel d'aluminium et de base définies par le rapport  $[\text{OH}]/[\text{Al}] = 2,63$ , et le protocole suivi sont similaires à ce qui est exposé dans la partie 1.2. Une solution d'hydroxyde de sodium est préparée en dissolvant 95 g de soude dans 300 g d'eau déminéralisée (solution B). Une solution de chlorure d'aluminium est réalisée en dissolvant 218 g d' $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  dans 300 g d'eau déminéralisée (solution A). Lorsque les deux solutions sont homogènes, ajouter à l'aide d'une pompe péristaltique la solution B en conservant l'agitation. Le débit est de  $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Une fois l'ajout terminé, un gel blanc est obtenu dont le pH est mesuré (pHi). Le gel est ensuite transféré dans l'autoclave puis placé dans une étuve chaude. Le traitement hydrothermal est de 12 h à 180 °C. Le refroidissement jusqu'à température ambiante n'est pas contrôlé. Le pH du gel blanc est mesuré (pH final). Ce gel est ensuite séparé du surnageant, lavé avec de l'eau déminéralisée par remise en suspension et centrifugation jusqu'à atteindre une conductivité du surnageant inférieure ou égale à  $0,03 \text{ S}\cdot\text{m}^{-1}$  et séché à 100 °C à l'étuve pendant une nuit.

## 1.4 Reproductibilité de la synthèse de plaquettes

La synthèse décrite ci-dessus permet à la fois de synthétiser des bâtonnets et des plaquettes, en fonction de la valeur du rapport  $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ . Ce volet sera développé dans le chapitre consacré à la synthèse des matériaux. La reproductibilité de la synthèse extrapolée de plaquettes a été vérifiée par physisorption d'azote sur les deux échantillons réalisés après une calcination à 540 °C pendant 4 h (Figure 40). Les propriétés texturales mesurées sur alumine gamma sont reportées dans le **Erreur ! Référence non valide pour un signet..**

Tableau 8: Propriétés texturales des alumines plaquettaires synthétisées.

	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_p (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$D_p (\text{nm})$
Synthèse 1	$150 \pm 7$	$0,46 \pm 0,01$	$12,6 \pm 0,2$
Synthèse 2	$151 \pm 7$	$0,52 \pm 0,01$	$12,6 \pm 0,2$
Synthèses 1+2	$148 \pm 7$	$0,48 \pm 0,01$	$13,3 \pm 0,2$

Au vu des résultats des analyses par physisorption d'azote, la synthèse est reproductible (Figure 40). Une légère différence de volume poreux, pouvant provenir de la manière dont les particules s'empilent durant l'étape de séchage et non nécessairement d'une différence de taille ou de morphologie, est obtenue. Ainsi les poudres de boehmite des deux synthèses ont pu être mélangées pour obtenir un seul lot de 149 g. Les propriétés texturales du lot ont été mesurées, la surface spécifique est de  $148 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , le volume poreux de  $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et le diamètre de pore de 13,3 nm.

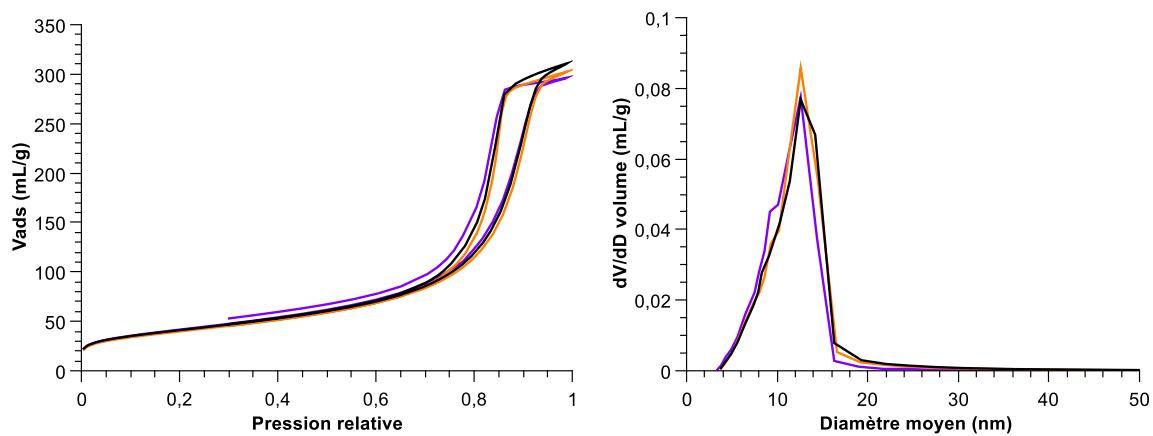


Figure 40: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur les deux synthèses de plaquettes (synthèse 1 : orange et synthèse 2 : violet) ainsi que sur le lot composé de ces deux synthèses (noir). Le rapport  $[OH]/[Al]$  est de 3,12 et la concentration en aluminium de 1,5 M.

La reproductibilité de la synthèse de bâtonnets est évoquée dans le corps du manuscrit.

## 2 Ajustement de la texture des alumines

### 2.1 Perte au feu

La Perte Au Feu (PAF) correspond à la masse d'eau évaporée lors de l'activation de la boehmite dans un four à moufle à 1000 °C pendant 4 h avec un plateau à 250 °C en fin de programme pour éviter la reprise en eau de l'échantillon. L'eau évaporée durant ce processus peut être due à de la physisorption et/ou de la deshydroxylation. La masse obtenue après ce traitement est appelée « masse sèche » et celle introduite dans le four « masse humide ».

*Equation 7: Calcul de la perte au feu*

$$PAF (\%) = \frac{m_{\text{humide}} - m_{\text{sèche}}}{m_{\text{humide}}} * 100$$

La PAF des plaquettes et des bâtonnets utilisés pour les essais est de respectivement 20 % et 21 %. La PAF de la Pural® SB est de 26 %.

### 2.2 Mélange des poudres par Ultra-turrax

#### 2.2.1 Description de l'outil

L'Ultra-turrax T25 basique (Ultra-turrax) est un outil très cisaillant (rotor stator) permettant de remettre facilement une poudre en suspension dans un liquide. L'avantage principal de cet outil est la quantité de matière nécessaire à la réalisation d'un essai (quelques grammes). Son principal désavantage est qu'il ne permet pas de réaliser l'étape de mise en forme, une poudre est donc obtenue après séchage. Ce point n'est pas critique car l'étape d'extrusion qui permet l'obtention d'extrudés, ne modifie pas les propriétés texturales de l'alumine<sup>63</sup>.

#### 2.2.2 Protocole

Une étude de peptisation et de neutralisation de la poudre (mélange de 3,0 g de boehmite sèche ( $m_{\text{sèche}} = m_{\text{humide}} / (1-PAF)$ ) et 30,0 g d'eau distillée) a été réalisée par des ajouts successifs d'acide ( $2,85 \times 10^{-3}$  mol) et de base ( $2,86 \times 10^{-3}$  mol). Après chaque ajout, la solution

est agitée par Ultra-turrax pendant 3 min à  $11\,000\text{ tr}.\text{min}^{-1}$ . La suspension ou le gel blanc obtenu est ensuite placé(e) dans une étuve à  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant une nuit puis calciné(e) à  $540\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 4 h afin d'obtenir l'alumine gamma (Figure 41).

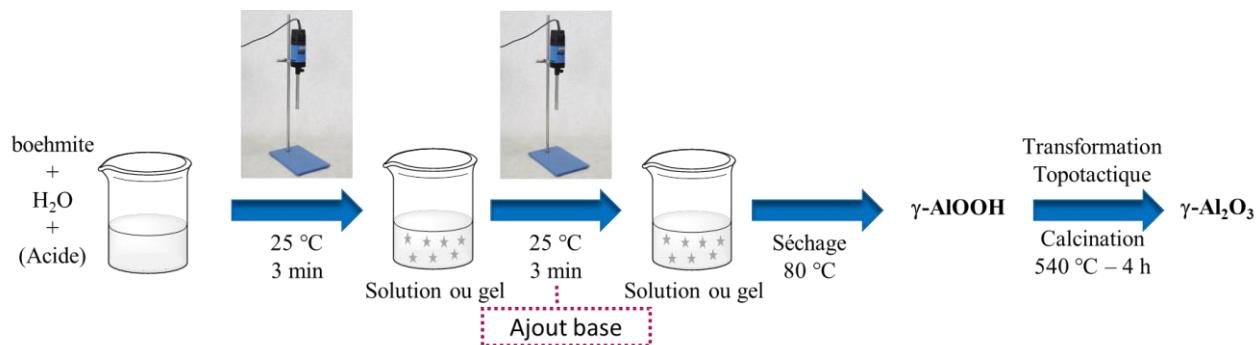


Figure 41: Protocole des essais Ultra-turrax

### 2.2.3 Robustesse du protocole

Les mêmes essais ont été réalisés à deux jours d'intervalle et analysés après calcination par physisorption d'azote. Ils sont reproductibles selon l'analyse quel que soit le type d'essai, eau ou eau et acide, ainsi que le type d'objet, plaquettes ou bâtonnets (Tableau 9).

Tableau 9: Propriétés texturales des échantillons. Reproductibilité des mesures.

	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
Plaquettes – eau (1)	$146 \pm 7$	$0,60 \pm 0,1$	$20,6 \pm 0,2$
Plaquettes – eau (2)	$145 \pm 7$	$0,60 \pm 0,1$	$20,5 \pm 0,2$
Plaquettes – eau + acide (1)	$151 \pm 8$	$0,48 \pm 0,1$	$14,1 \pm 0,2$
Plaquettes – eau + acide (2)	$149 \pm 7$	$0,49 \pm 0,1$	$14,2 \pm 0,2$
Bâtonnets courts – eau (1)	$215 \pm 11$	$0,50 \pm 0,1$	$7,9 \pm 0,2$
Bâtonnets courts – eau (2)	$221 \pm 11$	$0,51 \pm 0,1$	$8,0 \pm 0,2$

### 3 Mélange des poudres par Brabender

#### 3.1 Description de l'outil

Le malaxeur Brabender (Plastograph EC) est un outil constitué d'une cuve (Figure 42) de 80 cm<sup>3</sup>, équipé de deux bras à came. La rotation des bras permet d'assurer le mélange de poudres et de liquides dans le but de former une pâte homogène. Le malaxage se fait en batch. Afin d'obtenir un malaxage efficace, il est nécessaire d'utiliser 30 g à 40 g de poudre selon la DRT (densité de remplissage tassée) de celle-ci. Le couple obtenu durant le malaxage est mesuré grâce à un capteur dynamométrique.

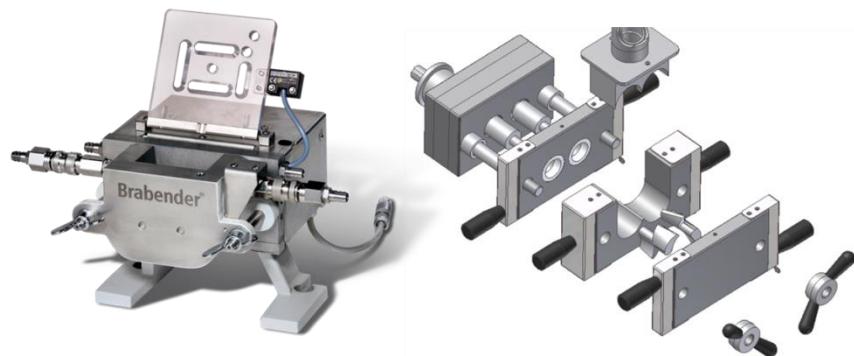


Figure 42: Photo (à gauche) et schéma (à droite) des bras à came (à droite) d'un Brabender.

La pâte obtenue dans le Brabender est ensuite sortie manuellement de la cuve puis placée dans une extrudeuse à piston vertical (Figure 43). Cet outil force la pâte à passer au travers d'une filière de dimension calibrée, ici cylindrique de 2 mm de diamètre, grâce à la pression exercée par un piston sur celle-ci. En sortie de la filière, des joncs sont obtenus. Ces joncs sont ensuite séchés (80 °C – 1 nuit), cassés à la main, puis calcinés (540 °C – 4 h).

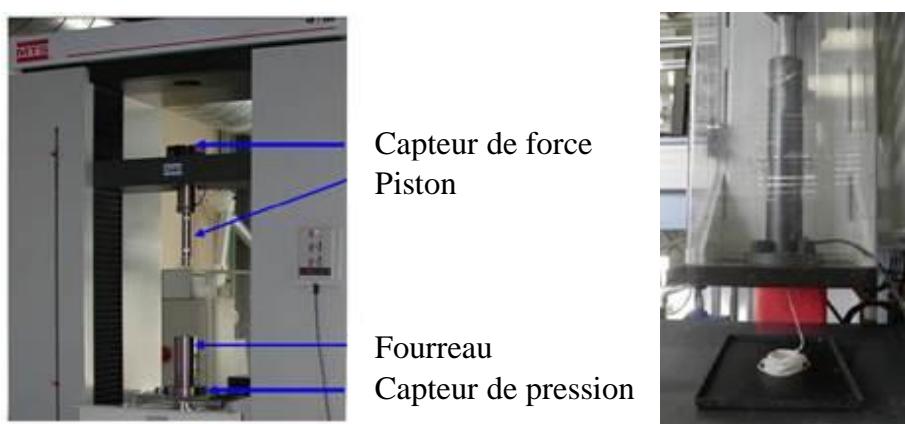


Figure 43: Extrudeuse MTS (à gauche) et ERMA (à droite).

## 3.2 Densité remplie tassée ou DRT

La DRT correspond à la masse de boehmite qui peut être introduite dans un volume donné. Pour la déterminer, une masse connue de poudre est ajoutée dans une éprouvette graduée et tassée au maximum grâce à un « Densi-Tap » (instrument permettant de tasser la poudre de manière automatique). Le volume occupé par la poudre est relevé sur l'éprouvette et la DRT est calculée (Equation 8).

*Equation 8: Calcul de la DRT.*

$$DRT = \frac{m_{humide}}{\text{Volume poudre tassée}}$$

La DRT des plaquettes et des bâtonnets pour les essais réalisés est respectivement de 1,03 g.cm<sup>3</sup> et 0,63 g.cm<sup>3</sup>. L'incertitude sur la mesure est de 0,008 g.cm<sup>3</sup>.

## 3.3 Taux de remplissage de la cuve du malaxeur

Le taux de remplissage (Tr) correspond au volume de poudre introduit par rapport au volume de la cuve du malaxeur (Equation 9).

*Equation 9: Calcul du taux de remplissage (Tr).*

$$Tr = \frac{V_{poudre}}{V_r}$$

$V_{poudre}$  correspond au volume occupé par la poudre de boehmite et  $V_r$  est le volume de la cuve du malaxeur, ici 80 cm<sup>3</sup>. Il est important de contrôler le taux de remplissage, car s'il est trop faible, le malaxage ne sera pas efficace et la pâte non homogène. S'il est trop élevé, il sera complexe voire impossible de faire rentrer toute la poudre dans le malaxeur, ainsi les proportions prédefinies ne seront pas respectées. Dans le cadre des essais menés durant la thèse,

ce taux a été fixé à 0,5, ce qui correspond au taux de remplissage minimal permettant le malaxage.

### 3.4 Protocole

La poudre de boehmite est pesée dans un bêcher en plastique puis introduite dans la cuve de malaxage. Les masses des produits (acide, base, boehmite et eau) sont calculées en utilisant le taux de remplissage de la cuve, la DRT et la PAF (exemple de quantité dans le Tableau 10). La calibration du malaxeur est ensuite réalisée, puis le malaxage débute. L'eau distillée ou le mélange eau et acide (peptisation) est ajouté en deux minutes. Après 30 min de malaxage, la solution basique est ajoutée en 1 min (neutralisation). L'appareil est arrêté après 15 min de malaxage basique. Si aucun ajout de base n'est réalisé pendant l'essai, le malaxage est arrêté après 30 min. La pâte est récupérée, compactée à la main et placée dans le fourreau de l'extrudeuse. Après extrusion, les joncs récupérés sont placés dans une étuve à 80 °C pendant une nuit. Le produit sec est ensuite cassé à la main afin d'obtenir des extrudés de la longueur souhaitée. Ces extrudés sont calcinés dans un four à 540 °C pendant 4 h.

La PAF acide ( $PAF_a$ ), correspond à la masse d'eau (eau contenue dans les poudres humides, dans la solution acide et eau à ajouter pour obtenir une pâte) présente pendant le malaxage dit « acide » divisée par la masse totale (poudres, eau et acide contenus dans le malaxeur). Pour la PAF basique ( $PAF_b$ ), le principe est le même : masse d'eau contenue dans la poudre, dans l'acide et dans la base ainsi que l'eau ajoutée durant les deux malaxages pour obtenir une pâte, divisée par la masse totale (poudre, eau, acide et base contenues dans le malaxeur).

*Remarque : Les valeurs de PAF acide et basique sont définies expérimentalement sur la base de l'observation visuelle de la boehmite.*

Tableau 10: Condition de réalisation d'un essai de malaxage comportant une étape de peptisation et une étape de neutralisation. Le taux de remplissage est de 0,5.

	PAF (%)	DRT (g)	msèche (g)	mhumide (g)	$HNO_3$ ( $10^{-3}$ mol)	$PAF_a$ (%)	$NH_3$ ( $10^{-3}$ mol)	$PAF_b$ (%)
Bâtonnets Acide + base	21	0,63	19,91	25,2	2,85	59	2,86	62,2

## 4 Méthodes de caractérisation des matériaux

### 4.1 Caractérisations morphologiques

#### 4.1.1 Caractérisation par microscopie électronique à transmission (MET)

##### 4.1.1.1 Principe

La microscopie électronique en transmission permet d'obtenir une projection bidimensionnelle des objets synthétisés avec une résolution de l'ordre du nanomètre à l'angström selon l'appareil utilisé. Il est nécessaire de placer un échantillon suffisamment mince sous le faisceau d'électrons pour que les électrons puissent le traverser. Les électrons générés par le canon à électrons sont focalisés sur l'échantillon par des lentilles magnétiques ou électrostatiques.

L'image obtenue (Figure 44) permet d'accéder aux dimensions des objets dans les directions du plan de projection. Il est possible dans certaines conditions d'observation en haute résolution, d'observer sur les particules cristallisées correctement orientées, des franges de diffraction (Figure 44). Les distances interréticulaires mesurées sur les clichés, ainsi que la connaissance de la structure cristallographique, peut conduire à l'identification des faces exposées (il peut être nécessaire de faire aussi de la diffraction électronique sur une aire sélectionnée pour accéder à cette information ; décrit plus loin).

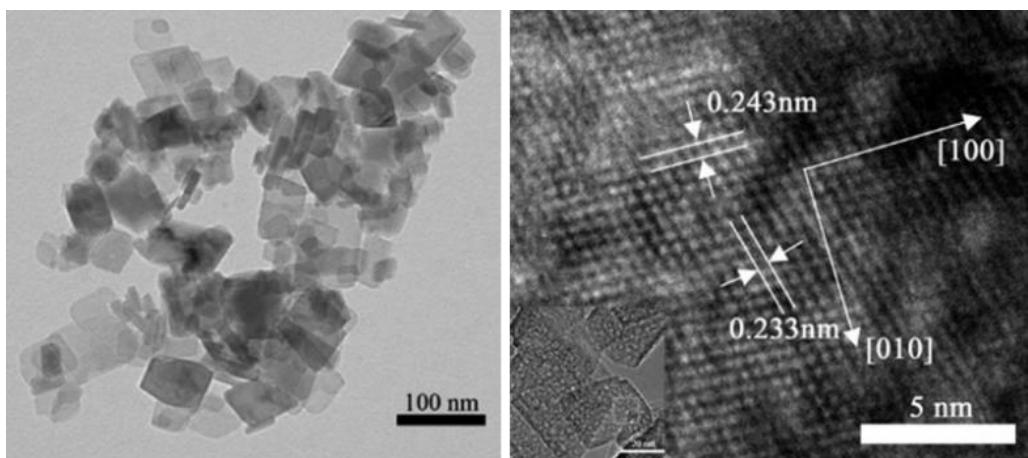


Figure 44 : Clichés de microscopie électronique en transmission de particules de boehmite<sup>9</sup> synthétisées en mélangeant du chlorure d'aluminium et un mélange de base (soude + ammoniaque). Le rapport  $[OH]/[Al]$  est de 2,67. Le traitement hydrothermal est de 12 h à 200 °C.

#### 4.1.1.2 Méthode

La poudre de boehmite est dispersée dans de l'eau (une demie pointe de spatule dans 3 mL d'eau) à l'aide d'un bain à ultrason. Une goutte de la solution est ensuite déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film de carbone. La grille est enfin séchée sous une lampe infrarouge.

#### 4.1.1.3 Microscopes électronique en transmission

Deux appareils ont été utilisés pour réaliser les clichés de microscopie :

- un Cryomicroscope Tecnai spirit G2 (tension d'accélération : 120 KV). Il permet de faire de la cryomicroscopie et d'utiliser le mode « Low dose » pour palier à l'évolution du matériau sous le faisceau.
- un microscope JEOL de 2010 (tension d'accélération utilisée : 200 KV).

D'après l'Equation 10, inspirée de la loi de Louis de Broglie et tenant compte de l'énergie au repos de l'électron ( $E_0 = mc^2 = 511 \text{ KeV}$ ), plus la tension d'accélération augmente, plus la longueur d'onde des électrons augmente et plus la résolution augmente. Cette équation explique la raison pour laquelle le second microscope cité permet l'observation directe de réseaux de franges de diffraction, alors qu'il est nécessaire de passer en mode « low dose » pour faire la même observation avec le Cryomicroscope. Les deux microscopes possèdent des porte-échantillons permettant une rotation de la grille selon l'axe z de  $\pm 60^\circ$ .

Equation 10: Loi de Louis de Broglie modifiée en tenant compte de l'énergie d'un électron au repos<sup>73</sup> avec  $e$  = charge élémentaire de l'électron ( $1,6 \times 10^{-19} \text{ J}$ ) et  $V$  = tension d'accélération du microscope (KV).

$$\lambda(\text{pm}) = \frac{1226}{[eV(1 + 0,9785 \times 10^{-6}eV)]^{1/2}}$$

#### 4.1.1.4 Mode « Low dose »

La boehmite présente une limite pratique pour l'utilisation optimale de cette analyse. C'est un oxyhydroxyde d'aluminium qui est sensible au faisceau d'électrons. Si le faisceau est trop intense, la déshydratation de la boehmite est inévitable. Cette évolution rend toute analyse haute résolution difficile. L'obtention de franges de diffraction est donc elle aussi complexe. Une solution est de limiter l'exposition de l'échantillon sous le faisceau en utilisant le mode « Low Dose » de l'appareil (lorsque l'appareil utilisé le permet, tension d'accélération utilisée : 120 KV). Il permet de réaliser automatiquement les réglages en dehors de la zone d'intérêt de manière automatique et ainsi de limiter la quantité d'électrons sur l'échantillon. L'obtention de franges de diffraction est alors possible. L'utilisation de basse tension permet également d'obtenir un meilleur contraste.

#### 4.1.1.5 Coupe microtome

##### 4.1.1.5.1 Principe

Lors du dépôt sur grille d'objets anisotropes, ceux-ci ont tendance à se positionner « à plat » sur le plan de carbone, c'est-à-dire avec leurs grandes dimensions dans le plan de l'image. Afin d'accéder à la section de ces matériaux anisotropes, une coupe microtome contenant l'échantillon peut être réalisée.

##### 4.1.1.5.2 Méthode

La poudre de boehmite est mélangée à une résine époxy (mélange araldite). Après polymérisation, un bloc de dureté homogène est obtenu et des coupes ultrafines de 80 nm peuvent être réalisées (ultramicrotome LEICA UC7) puis déposées sur une grille en cuivre. Les coupes sont ensuite observées par microscopie en mode « low dose ». Grâce à l'orientation aléatoire de nanoparticules de la poudre dans le bloc, on observe des sections des différentes dimensions de l'échantillon, dans tous les sens d'observation.

#### 4.1.1.6 *Cryomicroscopie*

##### 4.1.1.6.1 Principe

L'état d'agrégation observé lors d'une analyse par microscopie électronique en transmission n'est pas celui de la solution. En effet, lorsque la goutte déposée sur la grille en cuivre sèche, le séchage peut potentiellement agréger les particules en les rapprochant artificiellement. Une solution à ce problème est de réaliser de la cryomicroscopie (CryoMET). Ce mode permet de figer l'échantillon lorsqu'il est en suspension. Cette analyse permet également d'observer la boehmite avec une meilleure résolution et plus longtemps que dans des conditions d'observation « classiques ». L'échantillon refroidi présente une meilleure tenue au faisceau d'électron (Figure 45).

##### 4.1.1.6.2 Méthode

Le matériau sous forme de poudre est dispersé dans un solvant (ici à nouveau de l'eau, les quantités utilisées sont les mêmes que précédemment) à l'aide d'un bain à ultra-son. Une goutte est déposée sur une grille de nickel trouée et le tout est plongé dans de l'éthane liquide afin d'être congelé. De la glace amorphe est formée, ce qui permet d'observer l'échantillon. L'analyse est faite en mode « low dose » afin d'éviter la décongélation de la goutte. Il est alors possible d'observer l'état d'agrégation des particules en solution.

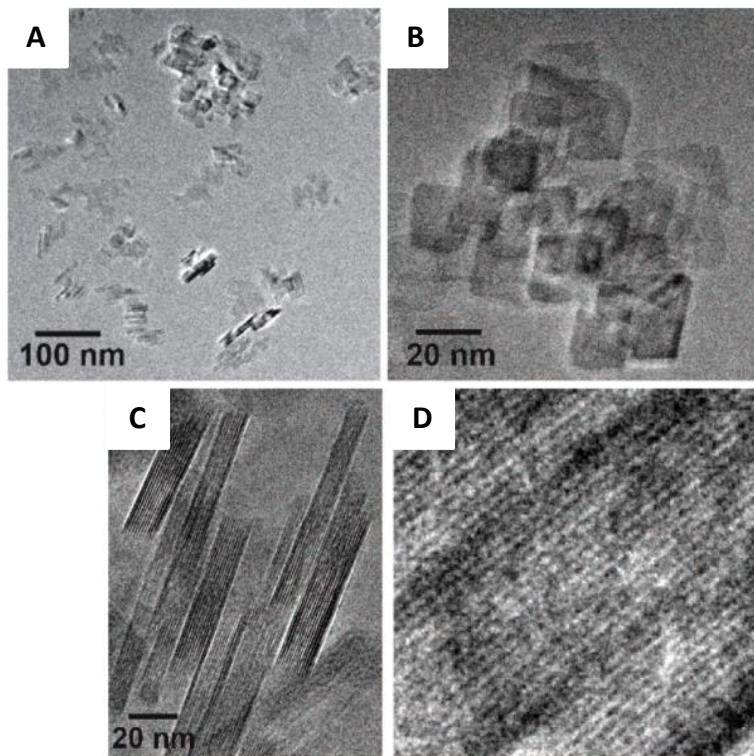


Figure 45: Clichés de Cryo-MET de plaquettes de boehmite (a et b) agrégées de manière orientée pour former des bâtonnets (c). Un agrandissement du cliché (c) permet l'observation des franges de diffraction (d)<sup>74</sup>.

#### 4.1.1.7 Traitement des données

Les tailles de particules et distances interréticulaires sont mesurées grâce au logiciel « Image J ». Les mesures de tailles de particules sont faites idéalement sur 200 objets. Lorsque cette valeur n'est pas atteignable, un minimum de 100 objets est mesuré. Concernant les mesures réalisées sur les bâtonnets, la largeur a un indice de polydispersité (PI = écart-type/moyenne) généralement de 0,2 et parfois de 0,3. La longueur présente un PI plus élevé de 0,7 en moyenne, cette dimension varie donc selon l'échantillonnage.

La distance interréticulaire est mesurée en prenant 10 franges successives sur au moins 2 objets différents.

L'erreur sur la mesure de la largeur des particules est de 0,4 nm. Elle a été estimée en reproduisant trois fois les mesures de 200 objets, trois jours différents, sur les mêmes clichés de microscopie. Dans le manuscrit, l'écart-type des longueurs et largeurs seront indiqués.

## 4.1.2 SAED (*diffraction électronique à sélection d'aire*)

### 4.1.2.1 *Principe*

La diffraction électronique à sélection d'aire « Selected Area Electron Diffraction » ou SAED permet d'accéder au caractère monocristallin, polycristallin orienté ou polycristallin de l'échantillon et potentiellement à la nature des faces exposées. Selon l'orientation du faisceau d'électrons, certains plans diffractent. Si un seul objet cristallisé est sélectionné et qu'un seul set de spots de diffraction correspondant à un axe de zone unique est observé, alors on peut dire que l'objet est monocristallin ou polycristallin orienté. Si plusieurs spots rapprochés ou un halo de diffraction sont observés, cela implique que l'axe de zone change d'une cristallite à l'autre au sein de la particule. L'objet observé est donc polycristallin désordonné. Il est possible d'accéder à la structure cristalline du matériau synthétisé via cette analyse. En effet, cette technique de diffraction donne une image dans l'espace réciproque et chaque spot de diffraction observé (une direction dans l'espace réciproque) peut être associé à un plan (hkl) de l'espace réel (Figure 46).

La limite de cette technique, dans le cadre de l'étude de boehmite, est l'énergie excessive du faisceau d'électrons focalisé sur l'échantillon. Comme nous l'avons évoqué précédemment, la boehmite est un oxyhydroxyde d'aluminium qui peut être dégradée par le faisceau au cours du temps. Une analyse directe n'est donc possible par SAED qu'en mode « CryoMET ». Par ailleurs, il faut que la zone observée soit assez restreinte pour considérer un seul objet d'étude et assez grande pour ne pas se focaliser sur petite partie de cet objet. En effet, si cette zone est trop restreinte, l'obtention de spots de diffraction n'est pas forcément reliée à la monocristallinité de la particule. Ils peuvent être dus à une zone cohérente appartenant à une cristallite composant la particule.

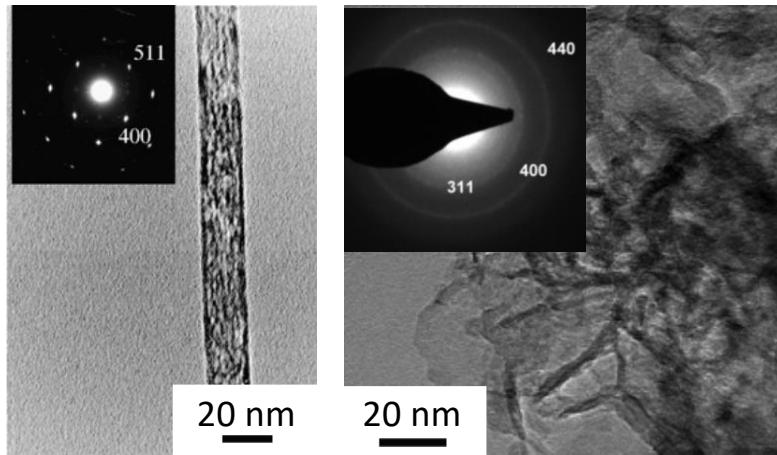


Figure 46: Diffraction électronique sur une alumine gamma anisotrope monocristalline (à gauche)<sup>7</sup> et alumine gamma polycristalline (à droite)<sup>75</sup>.

#### 4.1.2.2 Traitement des données

Les spots de diffraction de la boehmite et de l'alumine sont simulés avec le logiciel Crystal Maker dans différentes orientations cristallographiques, en prenant comme référence respectivement les structures décrites par Christophe *et al.*<sup>13</sup> et celle de Paglia *et al.*<sup>76</sup>. Pour valider une indexation, il faut que la distance entre le centre et les spots et que l'angle entre le centre et les spots pris deux à deux soient équivalents entre la simulation et l'expérimental. Le logiciel permet la superposition des spots expérimentaux avec les spots simulés ce qui facilite la comparaison. On déduit de l'indexation l'axe de zone (direction cristallographique normale au plan du cliché de MET) ainsi que la direction de croissance des particules et parfois les faces exposées des particules monocristallines synthétisées.

#### 4.1.3 Microscopie électronique à balayage (MEB)

##### 4.1.3.1 Principe

Un faisceau d'électrons émis par un canon à électrons va balayer la surface de l'échantillon à analyser grâce à l'utilisation de déflectrices. Les interactions électrons-matière vont être utilisées dans notre cas pour récupérer les émissions d'électrons secondaires afin d'accéder à la topographie du matériau.

#### 4.1.3.2 Matériel et méthode

Pour observer les matériaux mis en forme, la microscopie est réalisée sur « fracture ». Cela consiste à casser l'extrudé et à n'observer que la section obtenue lors de la fracture. Le morceau d'extrudé obtenu est disposé sur le porte échantillon en aluminium grâce à du scotch conducteur.

L'appareil utilisé est un SEM-FEG de la plateforme de l'IMPC Hitachi S-3400N. La tension utilisée est de 2 kV.

## 4.2 Caractérisation par diffraction des rayons X

### 4.2.1 Diffractomètre Bragg Brentano

#### 4.2.1.1 Principe

La diffraction des rayons X est une technique très utilisée pour caractériser les matériaux inorganiques, cristallins ou semi-cristallins, car elle est non destructive et rapide. Elle permet d'accéder à différentes informations telles que la structure de la phase synthétisée, la taille des cristallites et éventuellement leur forme.

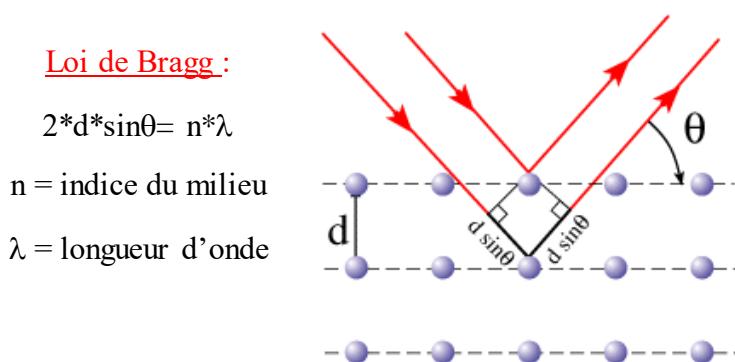


Figure 47: Représentation du phénomène de diffraction des plans cristallographiques selon la loi de Bragg.

Lorsque les rayons X entrent en contact avec le matériau étudié, ils sont diffusés élastiquement (sans perte d'énergie) par chacun des électrons des atomes constituant ce matériau (Figure 47). Les rayons diffusés peuvent interférer entre eux de manière constructive (augmentation du signal) ou destructive (diminution du signal). Ces interactions permettent l'obtention de « figures de diffraction » donnant accès aux positions respectives des atomes

dans un solide cristallin. En effet, certains angles de déviation du rayonnement incident donnent lieu à des interactions constructives. Les rayons X sont alors détectés et les « pics » du diffractogramme obtenus. Pour les autres angles de déviation, aucun rayon X n'est détecté (Figure 48).

La loi de Bragg permet de relier la distance séparant les atomes d'un cristal et les principaux angles de diffraction des rayons X (Figure 47). Il est donc possible de déterminer toutes les distances caractéristiques du réseau cristallin en faisant varier l'orientation de l'échantillon à analyser par rapport au faisceau de rayon X de longueur d'onde  $\lambda$ .

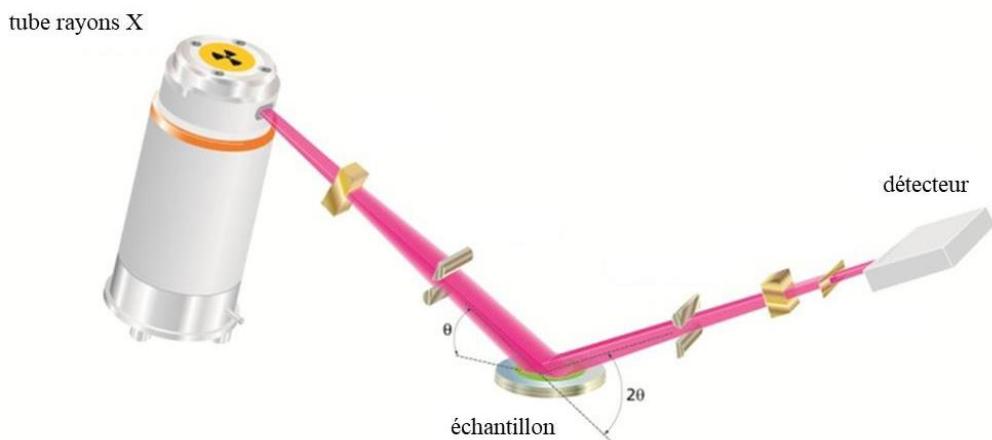


Figure 48 : Principe de fonctionnement d'un diffractomètre Bragg-Brentano<sup>77</sup>.

Un diffractogramme est composé de différentes raies caractéristiques d'une phase cristalline donnée. Il permet d'identifier la phase synthétisée par comparaison avec des structures cristallines connues.

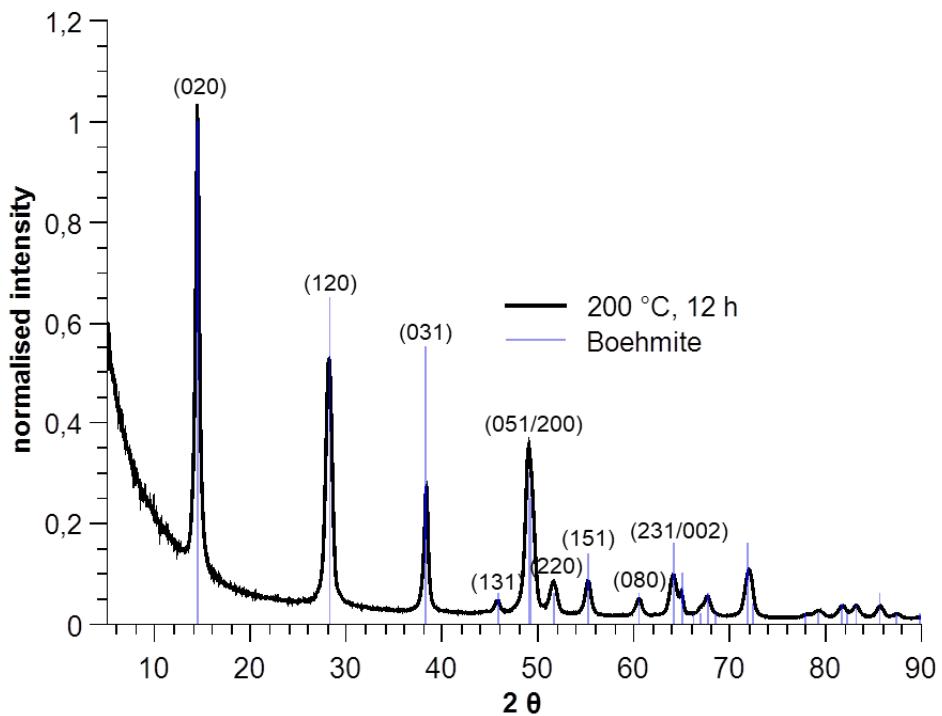


Figure 49 : Diffractogramme d'une boehmite synthétisée selon le protocole de Y. Deng et al.<sup>9</sup>. Indexation des pics selon la fiche JCPDS 00-021-1307. Source des rayon X : CuK $\alpha$ <sup>26</sup>

Pour des domaines cristallins nanométriques, la largeur à mi-hauteur des raies, quant à elle, permet d'accéder à la taille des particules dans la direction cristallographique [hkl] ( $\varepsilon_{hkl}$ ) d'après l'équation de Scherrer (Equation 11). La dimension dans une direction (hkl) va être estimée à partir de l'élargissement du pic de diffraction sans considération de la forme de la particule ( $K = 1$ ). La longueur d'onde du faisceau incident «  $\lambda_{\text{CuK}\alpha_1\alpha_2}$  » est égale à 1,5418 Å. Les paramètres «  $b$  » et «  $\theta$  » correspondent respectivement à la largeur intégrale de la raie expérimentale et à l'angle de Bragg de la raie  $hkl$ .

Equation 11: Loi de Scherer

$$\varepsilon_{hkl} = \frac{K\lambda}{b \cos\theta}$$

Les raies qui seront considérées sont, dans le cas de la boehmite, celles des plans d'indices de Miller (020), (200) et (002). La raie (002) étant couplée à la raie (231), elle est difficile d'accès et sa largeur à mi-hauteur ne peut pas toujours être mesurée. La raie (020) correspond à la direction d'empilement des feuillets de la boehmite. Il est reporté dans la

littérature<sup>78</sup> que lorsque des particules de boehmite très petites sont synthétisées, le pic (020) est déplacé vers les bas angles, traduisant ainsi des distances d'empilement des feuillets plus grandes que dans la structure cristalline de la boehmite (Figure 50). Le terme protoboehmite sera utilisé lorsque le pic correspondant à la raie (020) se situe à  $10^{\circ} 2\theta$ , ce qui correspond à un empilement de moins de quatre feuillets (environ une maille) dans la direction [010].

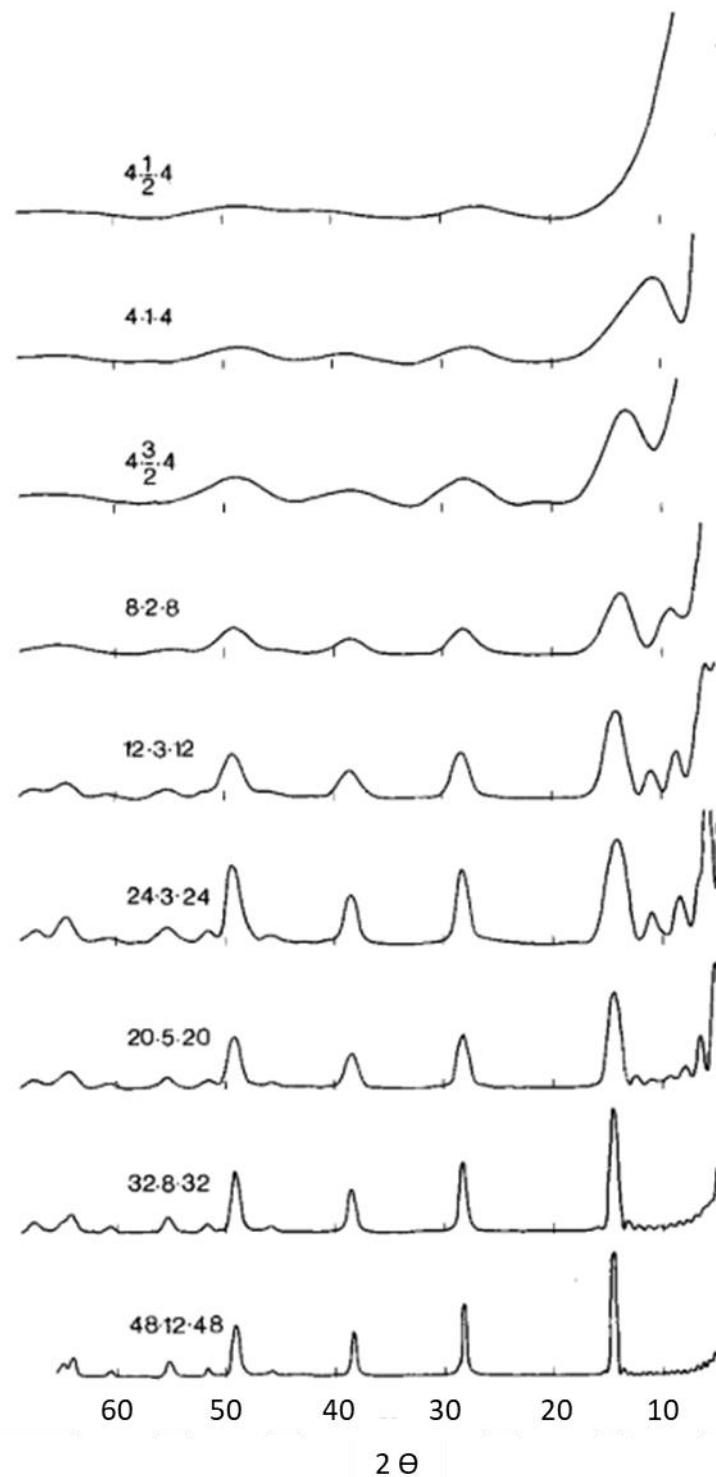


Figure 50: diffractogrammes de boehmites calculés en utilisant l'équation de Debye Scherrer. Les numéros n.m.n représentent le nombre de mailles par cristallites dans les directions x, y et z respectivement.

L'utilisation de diffractogrammes de rayons X pour la caractérisation morphologique a ses limites. L'élargissement des pics est du à trois contributions : la taille des cristallites, la largeur instrumentale et les défauts structuraux. En première approximation, on considère

uniquement l’élargissement lié à la taille des cristallites. A cela s’ajoute le fait qu’au delà de 100 nm, la formule de Scherrer ne s’applique plus car la largeur de pic est alors proche de celle de l’élargissement instrumental (0,07  $2\Theta$ ). Or nos objets posséderont régulièrement une dimension supérieure ou égale à 100 nm. Enfin, cette morphologie implique qu’une orientation préférentielle peut être engendrée lors de la préparation de l’échantillon. Certains plans de diffraction peuvent donc être privilégiés par rapport à d’autres plans ce qui peut fausser les rapports d’intensités obtenus. Pour éviter cela, il est possible d’utiliser la DRX sur poudre en capillaire.

#### 4.2.1.2 Matériel et méthode

Les analyses ont été réalisées sur poudre à l’aide de deux diffractomètres de type Bragg-Brentano. Le premier est un diffractomètre Bruker D8 ADVANCE utilisant un tube à rayons X en cuivre ( $\text{Cu K}\alpha$ ), un porte échantillon tournant et un détecteur mobile. La plage angulaire est fixée de 5 à  $90^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,05^\circ$  et un temps par pas de 0,5 s. Le second diffractogramme est de la marque PANalytical X’Pert PRO muni d’un tube à rayons X au cuivre, d’un porte échantillon tournant et d’un détecteur ponctuel mobile. La plage angulaire est fixée de 5 à  $75^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,05^\circ$  et un temps par pas de 10 s.

#### 4.2.1.3 Traitement des données

L’indexation des raies du diffractogramme de la boehmite est toujours faite selon la fiche JCPDS 00-021-1307 (groupe d’espace *Amam*). La largeur à mi-hauteur est obtenue en utilisant le logiciel EVA et un profil de raie pseudo void. L’erreur sur la mesure de la taille de cristallite est de 10 %.

Pour l’alumine gamma, les tailles de particules n’ont ni été calculées ni discutées. Ce matériau est très désordonné donc la largeur à mi-hauteur des raies dépend essentiellement de la présence de défauts dans la structure du matériau.

#### 4.2.1.4 Reproductibilité des résultats entre les diffractomètres

Une analyse par diffraction des rayons X a été réalisée sur trois objets différents en utilisant chacun des diffractomètres. Les diffractogrammes obtenus en utilisant l’appareil de marque Bruker sont présentés Figure 51. La comparaison des résultats obtenus avec chacun des

appareils est présentée dans Tableau 11. Les tailles de particules mesurées varient peu en fonction de l'appareil utilisé.

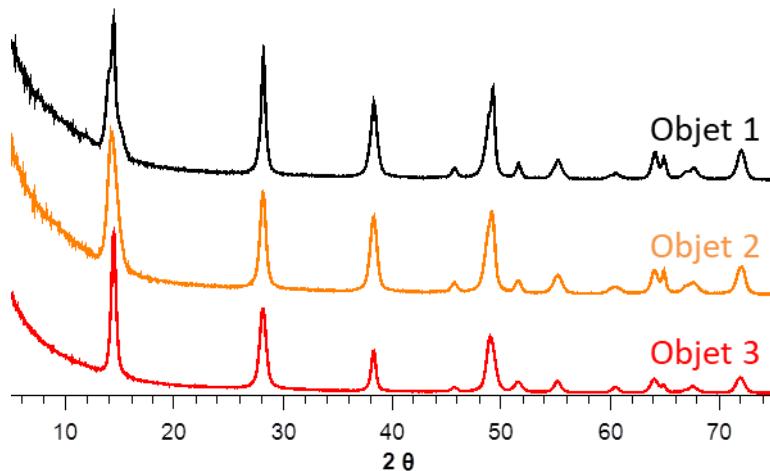


Figure 51: Diffractogrammes réalisés sur trois objets différents (Bruker)

Tableau 11: dimensions des cristallites calculées en appliquant la loi de Scherrer

	(020)	(120)
Objets 1 (Bruker)	$12 \pm 0,1 \text{ nm}$	$20 \pm 0,2 \text{ nm}$
Objets 1 (PAN)	$11 \pm 0,1 \text{ nm}$	$19 \pm 0,2 \text{ nm}$
Objets 2 (Bruker)	$9 \pm 0,1 \text{ nm}$	$14 \pm 0,1 \text{ nm}$
Objets 2 (PAN)	$9 \pm 0,1 \text{ nm}$	$15 \pm 0,1 \text{ nm}$
Objets 3 (Bruker)	$18 \pm 0,2 \text{ nm}$	$13 \pm 0,1 \text{ nm}$
Objets 3 (PAN)	$17 \pm 0,2 \text{ nm}$	$13 \pm 0,1 \text{ nm}$

## 4.2.2 DRX capillaire

### 4.2.2.1 Principe

L'utilisation d'un capillaire permet de s'affranchir d'une possible orientation préférentielle des objets analysés. La configuration utilisée pour cette analyse est une transposition directe de la géométrie de la chambre photographique dite de Debye-Scherrer<sup>79</sup>. Elle diffère donc de la configuration utilisée avec les diffractomètres Bragg-Brentano. Seul le détecteur bouge, l'échantillon peut effectuer un mouvement de rotation sur lui-même mais le porte échantillon utilisé est fixe, tout comme le tube de rayons X (Figure 52).

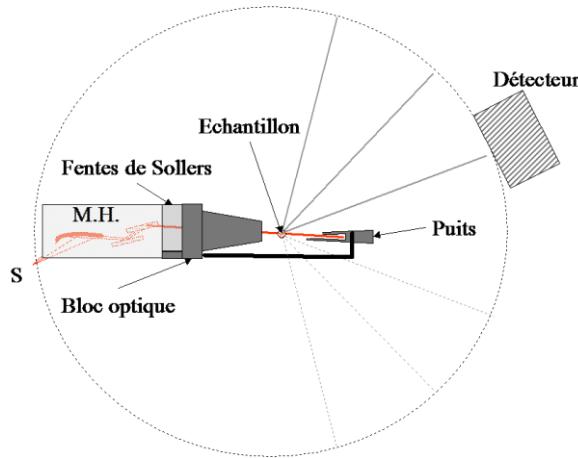


Figure 52: Méthode du capillaire tournant. Configuration Debye-Scherrer avec S : Source – tube à Rayons X ; M.H : Miroir Hybride; puits : permet d’arrêter le faisceau direct ; fentes de Sollers : limitent la divergence axiale du faisceau

#### 4.2.2.2 Matériel et méthode

Les analyses ont été réalisées sur poudre à l'aide d'un diffractomètre PANalytical XPert Pro en transmission utilisant un tube à rayons X en cuivre ( $\text{Cu K}\alpha$ ) et un goniomètre  $\theta$  -  $\theta$  (porte-échantillon fixe, tube RX et détecteur mobiles). La plage angulaire est fixée de 5 à  $75^\circ 2\theta$  avec un pas de  $0,05^\circ$  et un temps par pas de 1000 s. Le capillaire fait 1 mm de diamètre et est en borosilicate.

Le traitement des données est fait de la même façon que lors de l'utilisation du diffractomètre Bragg-Brentano.

#### 4.2.2.3 Confirmation de la concordance de tailles de cristallites entre les appareils Bragg-Brentano et capillaire

Une analyse sur un même échantillon en configuration Bragg-Brentano et en configuration capillaire a été réalisée afin de s'assurer que les dimensions des cristallites sont similaires lors de l'utilisation de ces deux techniques.

L'équation de Debye-Scherrer a été appliquée pour les raies (020) et (120). Les résultats sont présentés dans le Tableau 12. Les dimensions obtenues pour les raies (020) et (120) sont similaires.

Tableau 12: Résultats de l'utilisation de l'équation de Debye -Scherrer avec A : configuration Bragg-Brentano et B : configuration capillaire.

Echantillon	(020)		(120)	
	A	B	A	B
Bâtonnets	12 ± 0,1 nm	11 ± 0,1 nm	9 ± 0,1 nm	8 ± 0,1 nm

L'intérêt de la DRX est de pouvoir accéder facilement à la dimension des cristallites dans différentes directions cristallographiques. Or il apparaît sur la Figure 53 que la largeur des particules mesurée en microscopie (MET) et la taille des cristallites obtenue par diffraction des rayons X pour la raie (020), ce qui correspond à la largeur des particules, sont différentes pour plusieurs échantillons. Ce constat peut provenir du fait que la DRX est une analyse en volume et rend donc une taille « en volume » qui donne plus de poids aux gros objets. A l'inverse, la microscopie permet de donner une taille en nombre sans différence entre petits et gros objets. De plus, l'anisotropie observée en microscopie ne se retrouve pas en diffraction des rayons X (Figure 51), sachant que l'on doit avoir des raies fines correspondant à la longueur et des raies plus larges correspondant à la largeur des particules dans les directions considérées. Il semblerait donc que soit la direction de croissance des particules ne correspond pas à une famille de plan visible en DRX, soit les particules synthétisées sont polycristallines. Les tailles mesurées par DRX ne seront donc pas systématiquement données dans le manuscrit et ne seront que rarement discutées.

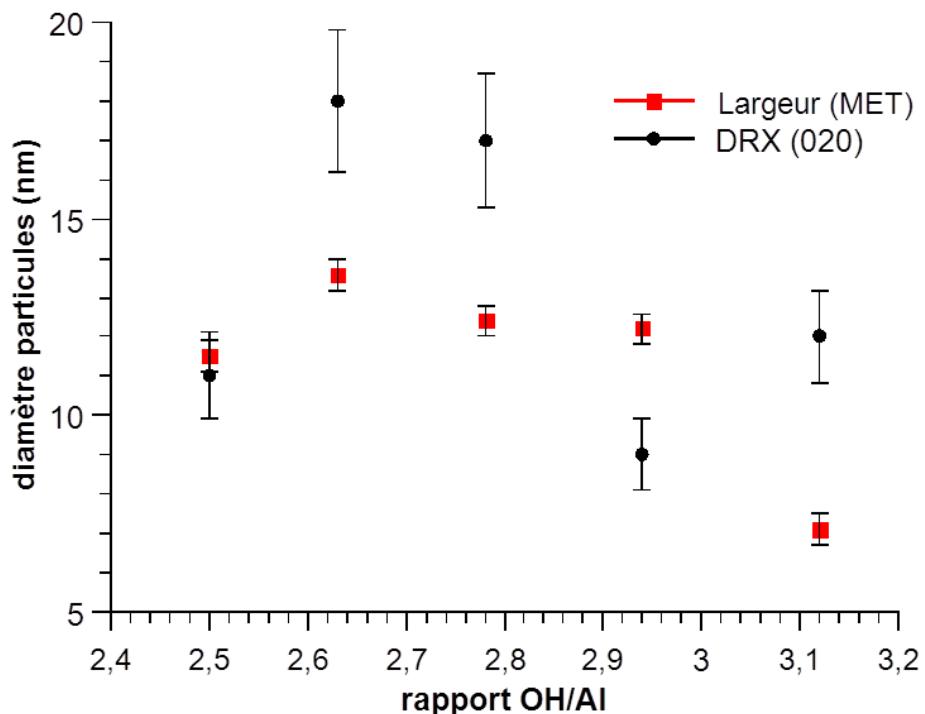


Figure 53: Comparaison des largeurs de particules mesurées en microscopie (MET) et des valeurs obtenues en DRX pour la raie (020) après application de l'équation de Debye Scherrer. L'erreur sur la mesure est indiquée. Pour la mesure en DRX elle est de 10 % et pour la mesure faite en microscopie de 0,4 nm.

## 4.3 Analyses thermogravimétriques (ATG)

### 4.3.1 Principe de l'analyse

L'ATG permet la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction du temps lors d'un traitement thermique donné sous atmosphère contrôlée. Les résultats sont présentés sous la forme de courbes de perte de masse en fonction de la température et de sa dérivée (Derivative Thermo Gravimetric, DTG). Il est donc possible de connaître les températures caractéristiques des réactions associées aux pertes de masses mesurées (endo- ou exothermiques). Cette représentation permet de visualiser facilement les différentes pertes de masses subies par l'échantillon durant l'analyse.

### 4.3.2 Principe de l'adsorption/désorption d'éthanol suivi par ATG ou ATG de l'éthanol

L'analyse par ATG de l'adsorption et de la désorption d'éthanol est réalisée sur l'alumine (calcination 540 °C pendant 4 h). Elle permet de connaître la proportion de face (100) et la quantité de sites actifs pour la réaction de déshydratation de l'éthanol (sites  $\text{Al}_{\text{IV}}\text{-OH}$  principalement situés sur la face (100)). Le protocole et la méthodologie utilisés sont adaptés

de la publication de Kwak, J. H. *et al.*<sup>80</sup> et de la thèse d'Etienne Girel<sup>81</sup>. Tout d'abord, l'échantillon est prétraité à 400 °C pendant 2 h sous flux d'hélium (60 mL/min). Cette étape permet l'élimination de l'eau physisorbée et l'activation des sites de surface. L'échantillon est ensuite refroidi à température ambiante par convection, puis exposé à un flux d'hélium saturé en éthanol (passage par un bulleur) pendant 30 min. Lors de cette étape, l'éthanol est adsorbé à la surface de l'échantillon jusqu'à saturation de celle-ci. Afin d'éliminer l'éthanol en excès (non chimisorbé à la surface du matériau), un flux d'hélium pur est de nouveau utilisé à température ambiante pendant 1 h (étape de « purge »). Enfin, l'échantillon est à nouveau chauffé jusqu'à 400 °C avec une rampe de 10 °C/min pour désorber l'éthanol chimisorbé à la surface du matériau, ainsi que l'éthylène et l'eau provenant de la réaction de déshydratation de l'éthanol (étape de « thermodésorption »).

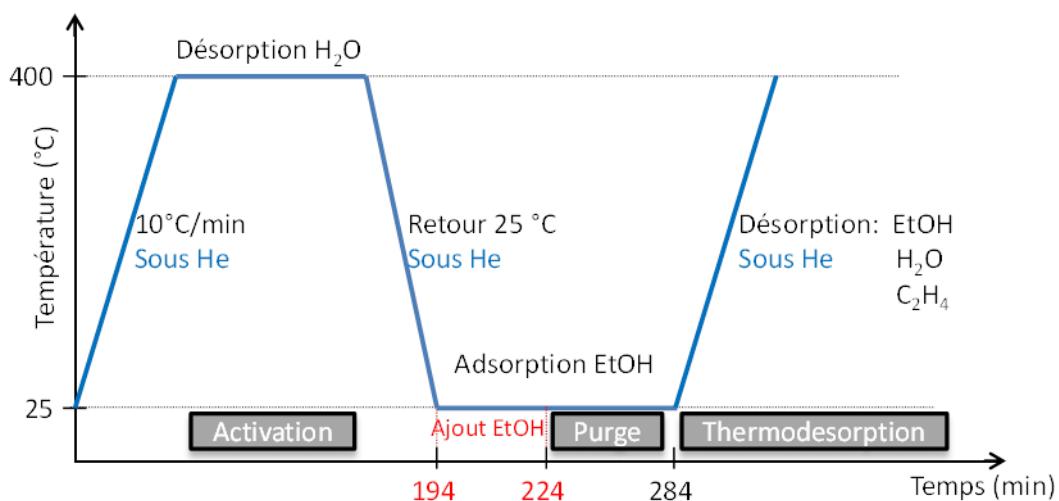


Figure 54: Protocole mis en place à l'IFPEn pour l'analyse d'adsorption et désorption d'éthanol suivie par ATG. Le temps et la température associés aux différents paliers sont indiqués respectivement en abscisse et en ordonné. Le nom des différentes étapes de l'analyse est précisé dans un encadré noir et le gaz inerte utilisé est indiqué en bleu.

#### 4.3.3 Matériel et méthode

Les analyses sont effectuées sur une thermobalance METTLER-TGA851. La masse d'alumine est toujours d'environ 26 mg.

Les courbes obtenues après analyse sont traitées par déconvolution des pics correspondant à la désorption d'éthanol puis d'eau et enfin d'éthylène (Figure 55). Les quantités d'eau et d'éthylène sont fixées et calculées grâce aux pertes en masse obtenues pendant l'ATG.

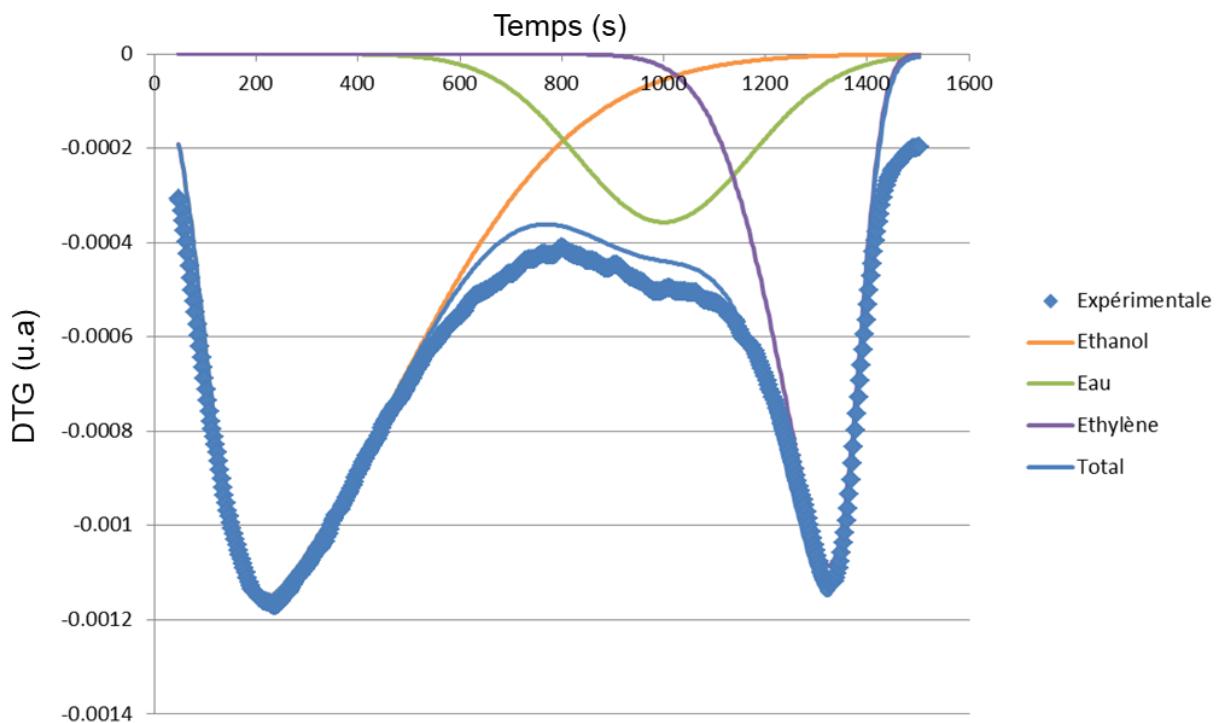


Figure 55: Exemple de résultat de déconvolution réalisée sur une analyse par ATG de l'adsorption et la désorption d'éthanol de bâtonnets d'alumine gamma (dérivée de la perte en masse en fonction du temps d'analyse).

## 4.4 Analyses des suspension

### 4.4.1 Zétamétrie et DLS (diffusion Light Scattering)

#### 4.4.1.1 Principe général

L'analyse par zétamétrie est une technique de mesure permettant d'accéder à la mobilité électrophorique des particules, c'est-à-dire la vitesse des particules lorsqu'elles sont soumises à un champ électrique. La mobilité des particules est liée à leur charge de surface, il est donc possible d'accéder au potentiel associé à la couche diffuse de contre-ions ou couche de Stern. Cette couche dite de « solvation » correspond à des molécules d'eau fortement structurées et bien organisées autour de la surface. Plus la surface est polaire et la densité de charge est élevée, plus cette couche est épaisse<sup>18</sup>. Le potentiel électrostatique dû à la charge de surface et mesuré au début de cette couche de Stern, est assimilé au potentiel électrocinétique zéta (relation de Henry<sup>82</sup>). Ce potentiel est le seul mesurable expérimentalement pour des particules d'oxyde. Le point isoélectrique (PIE) correspond au pH pour lequel la charge de surface du matériau étudié est globalement neutre. A ce pH, le potentiel zéta des surfaces de nanoparticules est nul.

La diffusion dynamique de la lumière (ou dynamic light scattering, DLS) permet d'accéder au rayon hydrodynamique des particules (diamètre de la particule entourée de sa sphère de solvatation), si celui-ci est compris entre 3 nm et 10  $\mu\text{m}$  (entre 50 nm et 2  $\mu\text{m}$  pour l'appareil que nous utilisons). Cette technique est réalisée sur le même appareil que la zétamétrie et permet d'estimer la taille des particules ou leur état d'agrégation. L'analyse est faite sur des objets en suspension soumis au mouvement Brownien (description mathématique du mouvement d'une particule dans un fluide) et donne un résultat moyen sur l'ensemble de l'échantillon. Ce mouvement Brownien est modélisé par la relation de Stokes-Einstein qui permet de calculer le rayon hydrodynamique «  $r$  » des particules (Equation 12).

*Equation 12: Relation de Stokes-Einstein,  $D$  = coefficient de diffusion,  $K_B$  = constante de Boltzmann,  $T$  = température,  $\eta$  = viscosité du milieu,  $r$  = rayon hydrodynamique de la particule.*

$$D = \frac{K_B T}{3\eta r}$$

Pour avoir accès au coefficient de diffusion propre au milieu et aux particules étudiées, la fonction d'autocorrélation de l'intensité du faisceau doit être analysée. La méthode communément utilisée pour analyser l'intensité du faisceau est la méthode des cumulants. Celle-ci est généralement appliquée automatiquement. Après application de la méthode des cumulants, un taux de décroissement est obtenu ( $\Gamma$ ). Ce taux est directement lié au coefficient de diffusion ( $D$ ) (Equation 13).

*Equation 13: Equation reliant le taux de décroissement et le coefficient de diffusion.*

$$\Gamma = q^2 D$$

#### 4.4.1.2 Matériel et méthode

##### Protocole expérimental zétamétrie :

Des suspensions de boehmite de concentration massique et de force ionique fixes ont été préparées (1 g.L<sup>-1</sup> de boehmite et 0,1 M de NaNO<sub>3</sub> – protocole D. Chiche *et al.*<sup>19</sup>). Les solutions sont placées sous agitation 3 semaines afin de s'assurer de la réhydratation de la surface. 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, les pH ne varient plus et la mesure de potentiel zéta est réalisée. Cette mesure est réalisée entre pH = 3 et pH = 12 par pas de 1 et toutes les demi-unité pH entre pH = 8 et pH = 10.

##### Protocole expérimental DLS :

Une suspension de boehmite concentrée à 1g.L<sup>-1</sup> est préparée (boehmite + eau). Lors de l'analyse, il faut que le système soit thermostaté car le diamètre hydrodynamique dépend à la fois de la température « T » et de la viscosité «  $\eta$  », elle-même dépendante de la température. Si l'échantillon est polydisperse ou non homogène, les résultats de l'analyse seront complexes à exploiter. Enfin, si les objets étudiés ont tendance à s'agréger, la taille donnée par l'analyse sera celle des agrégats de bâtonnets.

L'analyse est réalisée par un zetamètre NanoZS90.

#### 4.4.1.3 Reproductibilité de la zétamétrie

La mesure sur les plaquettes a été réalisée sur les mêmes solutions dans deux cellules différentes sur le même appareil, le même jour afin de nous assurer de la reproductibilité de la mesure (Figure 56). De plus, la mesure sur les bâtonnets (L/D > 10) a été réalisée sur deux échantillons différents et en utilisant deux appareils différents, l'un au LCMCP et l'autre à l'IFPEn. Au LCMCP, le même protocole a été utilisé cependant du KNO<sub>3</sub> a été utilisé à la place de NaNO<sub>3</sub>. La mesure est reproductible et répétable (Figure 56).

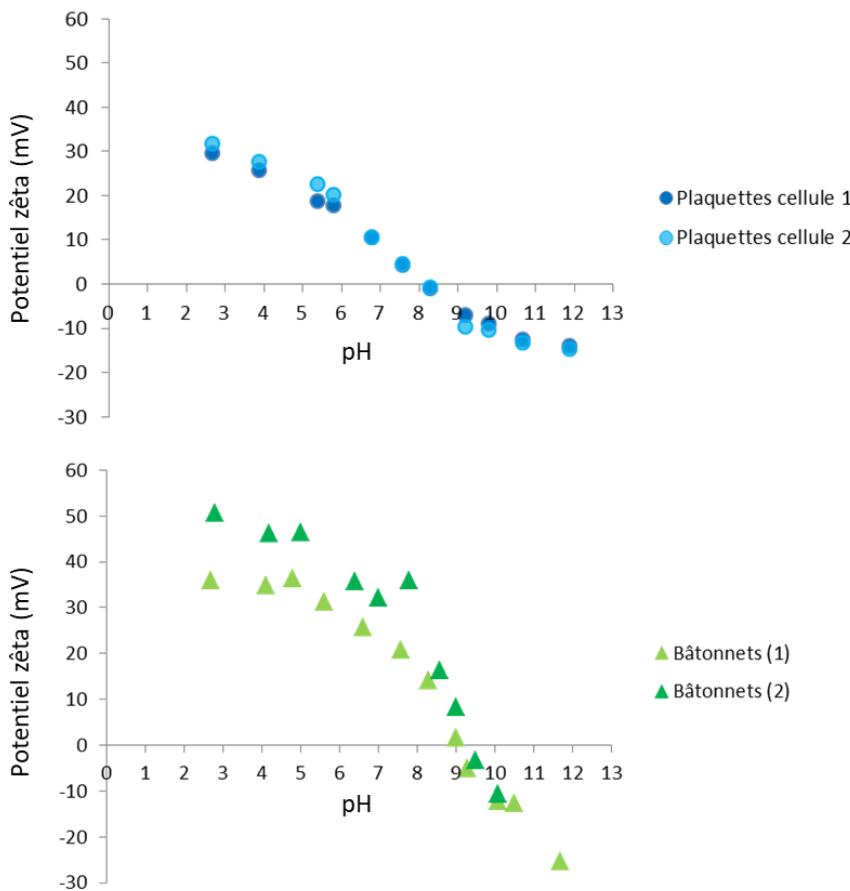


Figure 56: Reproductibilité de l'analyse de zétamétrie. En haut, le même échantillon a été placé dans un appareil, avec deux cellules différentes. En bas, les deux échantillons sont différents et deux appareils ont été utilisés (un pour chaque échantillon).

#### 4.4.2 Spectroscopie infrarouge

##### 4.4.2.1 Principe

L'analyse par infrarouge ou IR est une analyse très utilisée car non destructive et rapide. Elle permet d'identifier les liaisons à caractère covalent présentes dans une molécule, dans un solide ou à la surface de celui-ci. Une onde électromagnétique de longueur d'onde comprise entre  $2,5 \mu\text{m}$  et  $50 \mu\text{m}$  (centre infrarouge) est émise et peut interagir avec les molécules présentes dans le matériau. À certaines longueurs d'onde, le faisceau est absorbé et induit la vibration de liaisons de nombres d'onde compris entre 0 et  $4000 \text{ cm}^{-1}$  constituant le matériau. La fréquence à laquelle est absorbé le rayonnement dépend de la nature des liaisons, de la masse des atomes et de l'environnement (symétrie) proche du groupement considéré.

#### 4.4.2.2 Spécificité des liaisons –OH dans le cadre de l'étude

Nous allons nous intéresser plus particulièrement à la région de vibration des liaisons OH du spectre infrarouge, comprise entre  $3500\text{ cm}^{-1}$  et  $3800\text{ cm}^{-1}$  qui peut être corrélée à la proportion de faces exposées. Un travail de modélisation moléculaire permettant l'attribution de bandes IR expérimentales à partir de calculs théoriques a notamment été réalisé par Digne, M. *et al.*<sup>83,84</sup> sur l'alumine. Trois des bandes attribuées sont particulièrement intéressantes car elles correspondent aux groupements hydroxyles de trois faces de l'alumine : la face (110) à  $3842\text{ cm}^{-1}$ , la face (001) à  $3777\text{ cm}^{-1}$  et la face (111) à  $3752\text{ cm}^{-1}$  (Tableau 13). Ces attributions correspondent aux spectres infrarouges obtenus expérimentalement par Morterra, C. *et al.*<sup>30</sup> et en DRIFTS (IR en réflexion diffuse) par Armaroli, T. *et al.*<sup>31</sup>.

Tableau 13 : Attribution de bandes IR expérimentales à partir de calculs théoriques<sup>83</sup>

Vibration expérimentale ( $\text{cm}^{-1}$ )	Vibration IR théorique ( $\text{cm}^{-1}$ )	Face	Nature de l'hydroxyle
3785-3800	3842	(110)	$\mu_1\text{-Al}_{\text{IV}}$
3760-3780	3777	(100)	$\mu_1\text{-Al}_{\text{VI}}$
3740-3745	3752	(111)	$\mu_3\text{-Al}_{\text{VI}}$
	3736	(110)	$\mu_1\text{-Al}_{\text{V}}$
	3732	(111)	$\mu_2\text{-Al}_{\text{V}}$
3710-3735	3717	(100)	$\text{OH}_2\text{-}\mu_1\text{-Al}_{\text{VI}}$
	3713	(111)	$\mu_1\text{-Al}_{\text{VI}}$
	3707	(110)	$\mu_2\text{-Al}_{\text{VI}}$
3670-3710	3690	(111)	$\mu_2\text{-Al}_{\text{VI}}$
	3674	(100)	$\text{OH}_2\text{-}\mu_1\text{-Al}_{\text{VI}}$
	3641	(111)	$\mu_2\text{-Al}_{\text{VI}}$
3590-3650	3616	(110)	$\text{OH}_2\text{-}\mu_1\text{-Al}_{\text{V}}$
	3589	(100)	$\mu_3\text{-Al}_{\text{VI}}$

#### 4.4.3 Matériel et méthode

Pour réaliser l'analyse, une pastille du matériau étudié pur de 16 mm de diamètre et d'environ 100 µm d'épaisseur est réalisée dans un moule à pastiller. La pression exercée sur la surface de 2.01 cm<sup>2</sup> est d'une tonne.cm<sup>-2</sup> pendant 20 secondes. La pastille est ensuite activée à 450 °C pendant 10 h sous vide secondaire puis est déposée sur le porte échantillon.

L'appareil utilisé est un spectromètre IS50 (ThermoOptek) en mode transmission *via* une cellule d'adsorption (résolution : 4 cm<sup>-1</sup>, nombre de scans : 64, détecteur : DTGS)

### 4.5 Analyses texturales

#### 4.5.1 Physisorption d'azote

##### 4.5.1.1 Principe

L'analyse par physisorption d'azote permet la détermination des propriétés texturales de matériaux micro (tailles de pores inférieurs à 2 nm) ou mésoporeux (tailles entre 2 nm et 50 nm). Cette méthode consiste à suivre l'adsorption et la désorption d'un gaz, le diazote, sur un matériau à la température d'ébullition du gaz ici 77 K. Ce suivi permet de tracer une isotherme d'adsorption/désorption. La nature de l'isotherme renseigne sur le caractère micro- ou mésoporeux du matériau et un traitement mathématique, le modèle de Brunauer, Emmet et Teller ou B.E.T., permet d'évaluer la surface spécifique correspondant à une monocouche d'azote adsorbée (Equation 14).

Equation 14: Equations du modèle BET. La surface spécifique ( $S_{BET}$ ) est donnée en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>.

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{CV_m} + \frac{(C-1)P}{CV_mP_0}$$
$$S_{BET} = \frac{V_m * \sigma}{V_{mol}} * N_a$$

Dans cette équation, « V » est le volume d'azote adsorbé à différentes pressions partielles P/P<sub>0</sub> durant l'analyse, « C » est la constante BET, « V<sub>m</sub> » est le volume de gaz nécessaire pour former une monocouche de gaz à la surface du solide, « V<sub>mol</sub> » est le volume occupé par une molécule de gaz, «  $\sigma$  » correspond à l'aire d'encombrement d'une molécule de gaz, enfin, la surface BET correspond à la surface spécifique. Les hypothèses du modèle sont :

- une surface considérée comme étant homogène (les molécules s'adsorbent toutes avec la même énergie)
- pas d'interactions latérales
- un équilibre entre le volume adsorbé et le volume désorbé pour chacune des couches.
- une constante cinétique égale pour toutes les couches exceptée la première.

Cette méthode d'analyse permet également de déterminer le volume poreux ( $V_p$ ) et la distribution mésoporeuse (répartition du volume poreux  $V$  en fonction du diamètre des mésopores  $D$ ) :  $dV/dD = f(D)$ .

Le volume poreux est déterminé en convertissant la valeur du volume d'azote gazeux adsorbé à la pression de vapeur saturante ( $P = P_0$ ) en volume d'azote liquide. La répartition mésoporeuse est déterminée selon la méthode développée par Barrett, Joyner et Halenda (méthode BJH). Cette méthode se base sur l'équation de Kelvin qui relie la dimension d'un pore à la pression  $P$  régnant au-dessus du liquide condensé dans ce pore. L'application de cette méthode sur la branche de désorption et l'hypothèse de l'existence de pores cylindriques ouverts aux deux extrémités permettent de déterminer la distribution mésoporeuse.

#### 4.5.1.2 Matériel et méthode

Les analyses sont réalisées à l'aide d'un appareil ASAP 2420 (Micromeritics). L'échantillon est préalablement soumis à un prétraitement de 6 h à 110 °C pour la boehmite et 3 h à 350 °C pour l'alumine sous vide primaire dans la cellule de mesure, de manière à s'affranchir de toute pollution surfacique ( $H_2O$ ,  $CO_2$ , etc.). Quelques analyses ont été effectuées sur des poudres de boehmite, mais la majorité a été faite sur des poudres d'alumine afin d'éviter tout effet lié au prétraitement des échantillons, la boehmite étant instable thermiquement.

L'erreur de mesure sur la surface spécifique, le volume et le diamètre de pores est respectivement de 5 % de la surface mesurée,  $0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 0,2 nm. Le volume poreux est mesuré à  $P/P_0$  max et le diamètre de pores à  $\text{desorption}/2$  selon la méthode BJH.

## 4.5.2 Porosimétrie au mercure

### 4.5.2.1 Principe

Cette analyse permet d'évaluer la taille des pores de 3,7 nm à 7000 nm et est donc complémentaire avec la physisorption d'azote car elle permet de sonder la macroporosité. Le principe de la technique est basée sur le comportement non mouillant du mercure vis à vis de l'ensemble des solides et sur l'utilisation de l'équation de Washburn<sup>85</sup>, dérivée de celle de Young-Laplace.

Un liquide qui ne mouille pas un solide ne peut pénétrer dans un pore spontanément : une force de pression est nécessaire pour le faire entrer, d'autant plus grande que les pores à atteindre sont petits. La différence de pression à l'interface liquide-solide est donnée par l'équation de Young-Laplace (Equation 15):

*Equation 15: Equation de Young-Laplace*

$$\Delta P = \gamma \left( \frac{1}{r_1} + \frac{1}{r_2} \right) \cos \theta$$

$\Delta P$  est le gradient de pression,  $\gamma$  est la tension superficielle du liquide,  $r_1$  et  $r_2$  sont les rayons de courbure principaux de l'interface considéré, suivant deux directions orthogonales et  $\theta$  est l'angle de contact entre la surface solide et le liquide non mouillant.

Si l'on considère que les sections du capillaire sont circulaires et que le ménisque formé est cylindrique, les rayons  $r_1$  et  $r_2$  sont égaux et correspondent au rayon  $r$  du capillaire considéré :

*Equation 16: Equation de Young-Laplace avec  $r_1$  et  $r_2$  égaux.*

$$\Delta P = \frac{2\gamma}{r} \cdot |\cos \theta|$$

Si le solide est mis sous vide (cas de tout échantillon avant mesure par porosimétrie mercure),  $\Delta P = p$  avec  $p$  correspondant à la pression requise pour forcer le liquide non mouillant à entrer dans le pore de rayon  $r$ . Une relation directe peut ainsi être établie entre le rayon d'un pore cylindrique et la pression appliquée :

*Equation 17: Equation de Washburn : rayon des pores en porosimétrie au mercure*

$$r = \frac{2 \gamma |\cos \theta|}{P}$$

Pour la plupart des oxydes métalliques, comme l'alumine et la silice, mais aussi pour les catalyseurs supportés, l'angle de contact  $\theta$  est proche de  $141^\circ$  et c'est cette valeur qui est considérée pour le calcul. La tension superficielle prise à IFPEn est une moyenne à  $484 \text{ dyn.cm}^{-1}$  ( $484.10^{-3} \text{ N.m}^{-1}$ ) et correspond au mercure pur, exempt de toute trace de graisse, d'oxyde et d'eau.

Comme pour la physisorption, la répartition poreuse peut être déterminée en traçant la courbe  $dV/dD$  en fonction du diamètre  $D$ . Le volume poreux total (VT) correspond au volume de mercure injecté dans le domaine des pressions  $0,2 \text{ MPa} - 400 \text{ MPa}$ , i.e. au volume total d'intrusion diminué du volume cumulé obtenu à la pression de  $0,2 \text{ MPa}$ , (domaine inter-grains).

Le volume mésoporeux est obtenu par différence entre le volume injecté à  $3,7 \text{ nm}$  et  $50 \text{ nm}$ . Le volume macroporeux, quant à lui, est calculé par différence entre le volume injecté à  $50 \text{ nm}$  et à  $7000 \text{ nm}$ .

#### **4.5.2.2 Matériel et méthode**

Les échantillons sont placés à l'étuve à  $250^\circ\text{C}$  pendant au moins  $2 \text{ h}$  pour éliminer l'eau contenue dans les pores. L'analyse est effectuée sur un Autopore IV 9520 de chez Micromeritics.

L'erreur sur la mesure de surface spécifique, volume poreux et diamètre de pores est de respectivement à  $5 \%$ ,  $0,01 \text{ mL.g}^{-1}$  et  $0,3 \text{ nm}$ .

#### **4.5.3 RMN du toluène ou à gradient de champs pulsé**

Pour un liquide confiné dans un milieu poreux, le coefficient de diffusion effective ( $D_{\text{eff}}$ ) de la molécule est relié au coefficient d'auto-diffusion  $D$  du liquide (non confiné - Equation 18).

*Equation 18: Relation entre la diffusion et la tortuosité. avec  $\tau$  représentant la tortuosité du matériau.*

$$D_{\text{eff}} = \frac{D}{\tau}$$

La mesure de tortuosité qui va être présentée dans la suite repose sur des mesures de coefficient de diffusion d'un liquide en milieu confiné ou non en s'appuyant sur la RMN.

#### 4.5.3.1 *Principe*

La spectroscopie de RMN  $^1\text{H}$  permet d'étudier la diffusion de systèmes à l'équilibre thermodynamique et à l'échelle microscopique.

Le principe de mesure des coefficients de diffusion par RMN  $^1\text{H}$  à gradient de champ pulsé (RMN-PFG) est basé sur la capacité des molécules étudiées à se déplacer de façon désordonnée durant un temps donné. L'utilisation des gradients de champ permet de réaliser un marquage spatial de l'échantillon et d'observer la distance parcourue. La mesure des coefficients de diffusion par RMN  $^1\text{H}$  est basée sur le fait que l'atténuation du signal RMN  $^1\text{H}$  (moment magnétique total) dépend des mécanismes de relaxation et des déplacements des spins sondés pendant le temps de l'expérience.

L'expérience PFGSE (Pulsed Field Gradient Spin Echo), introduite par Stejskal et Tanner<sup>86</sup> constitue la séquence de base des méthodes RMN-PFG. Basée sur un écho de spin de Hahn développé par Carr et Purcell<sup>87</sup>, cette méthode se décompose en trois étapes principales comme présentées par la Figure 57:

- Une première impulsion de gradient d'intensité  $G$  pendant une durée  $\delta$  qui entraîne un déphasage spatial des spins (codage d'information) : les spins sont "marqués" en fonction de leur position selon l'axe  $z$  par une valeur  $B_z$  associée
- Un temps de diffusion  $\Delta$  pendant lequel les molécules diffusent ou non
- Application à nouveau d'une impulsion de gradient de même intensité et de même durée qui permet de décoder l'information

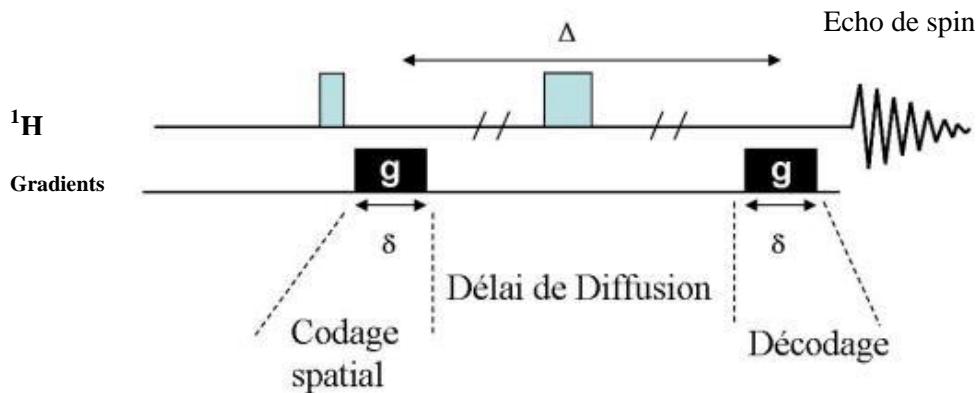


Figure 57: Séquence PFGSE-RMN  $^1H$ .

Si les molécules ne se sont pas déplacées entre les impulsions de gradient, l'aimantation totale reste inchangée. Au contraire, si les molécules diffusent, l'aimantation totale à la fin de l'expérience est inférieure à l'aimantation initiale. Cette atténuation est reliée au coefficient de diffusion.

Dans ce travail, nous avons choisi d'utiliser la séquence à écho stimulé avec gradients de polarités alternées (PGSTE-BP) comportant 13 impulsions, celle-ci étant la plus adaptée pour mesurer la diffusion d'une molécule dans un milieu confiné. Ce type de séquence permet de s'affranchir des gradients de champ magnétique internes aux milieux étudiés<sup>88</sup>. En effet, dans des matériaux hétérogènes, nous pouvons rencontrer des différences de susceptibilité magnétique : c'est le cas notamment dans un milieu poreux saturé en liquide et l'on observe une différence de susceptibilité magnétique entre la phase liquide et la phase solide.

L'atténuation  $\Psi$  du signal RMN obtenue par cette séquence en fonction de l'intensité d'un gradient de champ  $G$  que nous faisons varier est caractéristique de la diffusion (Equation 19), c'est-à-dire de la mobilité d'un liquide dans un milieu (libre ou confiné).

Equation 19: Atténuation du signal de RMN  $^1H$  ou  $\Psi$  est la fonction d'atténuation,  $\Delta$  est le temps de diffusion,  $\gamma$  est le rapport gyromagnétique du noyau observé,  $\delta$  est la durée de l'impulsion de gradient,  $G$  est l'intensité de l'impulsion gradient,  $D$  est le coefficient d'auto-diffusion,  $\tau$  est le délai entre les deux impulsions  $\pi$  et  $\pi/2$  et  $\Delta' = 4\Delta + 6\tau - \frac{2}{3}\delta$  est le temps de diffusion effectif.

$$\ln\Psi(\Delta, \gamma\delta G) = -D(\gamma\delta G)^2 \left( 4\Delta + 6\tau - \frac{2}{3}\delta \right) = -D(\gamma\delta G)^2 \Delta'$$

#### 4.5.3.2 Matériel et méthode

Les expériences de RMN-PFG  $^1H$  ont été réalisées sur un appareil Bruker Avance 600 MHz équipé d'une sonde QNP 5 mm à une température de 305 K.

De façon à caractériser la tortuosité, la mesure du coefficient de diffusion est d'abord réalisée sur un mélange de toluène deutéré et protoné à 50/50 % volume toluène en solution seule. Pour la mesure du coefficient de diffusion en milieu confiné, les échantillons ont été préparés par la méthode suivante : un extrudé séché à 120 °C pendant 12 h est mis en contact avec le même mélange pendant 10 minutes. L'extrudé est introduit dans un tube capillaire de diamètre compris entre 2 mm et 2,5 mm puis dans le tube RMN d'un diamètre de 5 mm. L'utilisation d'un capillaire permet d'assurer une position verticale parallèle à la direction z du champ magnétique principal et du gradient de champ selon l'axe « z ». Les conditions opératoires de la séquence étaient les suivantes :

Paramètres	Conditions
Durée de l'impulsion de gradient $\delta$	1 ms
Temps de diffusion $\Delta$	140 ms
Intensité du gradient de champ $G$	5-50 G.cm <sup>-1</sup> (12 points)

L'analyse est faite sur un appareil Bruker 400 MHz équipé d'une sonde QNP (non spécifique aux mesures de diffusion).

## Chapitre 3 : Synthèse de nanobâtonnets de boehmite

---

# Table des matières

---

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

Suite à l'étude bibliographique du Chapitre 1, deux voies de synthèse simples se dégagent pour obtenir des rods et s'écartez de la morphologie plaquette généralement observée lors de la synthèse de nanoparticules de boehmite. La première met en jeu la dissolution de particules de boehmite déjà formées en milieu acide sulfurique<sup>43</sup>. La seconde voie est la précipitation de précurseurs d'aluminium dans des conditions de pH et de température qui devront être optimisées<sup>9</sup>. Dans ce chapitre, une attention particulière sera portée à la rationalisation des paramètres de synthèse et à la consolidation des protocoles, afin qu'ils soient reproductibles et transposables à plus grande échelle. Cette étape est nécessaire pour aborder efficacement la partie contrôle de l'état d'agrégation, qui est déterminante pour générer les volumes et diamètres poreux escomptés avec des bâtonnets. Pour chacune des synthèses retenues, nous vérifierons le caractère pseudo-morphique et topotactique de la transformation de la boehmite en alumine gamma, en comparant les morphologies obtenues avant et après calcination.

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

La formation de bâtonnets de boehmite, à partir de particules de boehmite préexistantes, est souvent associée à la présence d'ions sulfates en solution. Leur adsorption à la surface de la boehmite permettrait d'orienter la croissance vers la formation d'objets 1D fortement anisotropes<sup>43</sup>, au détriment des plaquettes 2D couramment observées. Dans cette partie, nous essaierons de rationaliser cette synthèse et d'élucider le rôle des ions sulfates.

## 1.1 Influence de la nature de la boehmite initiale

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

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

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

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



Figure 58: schéma simplifié du protocole expérimental.

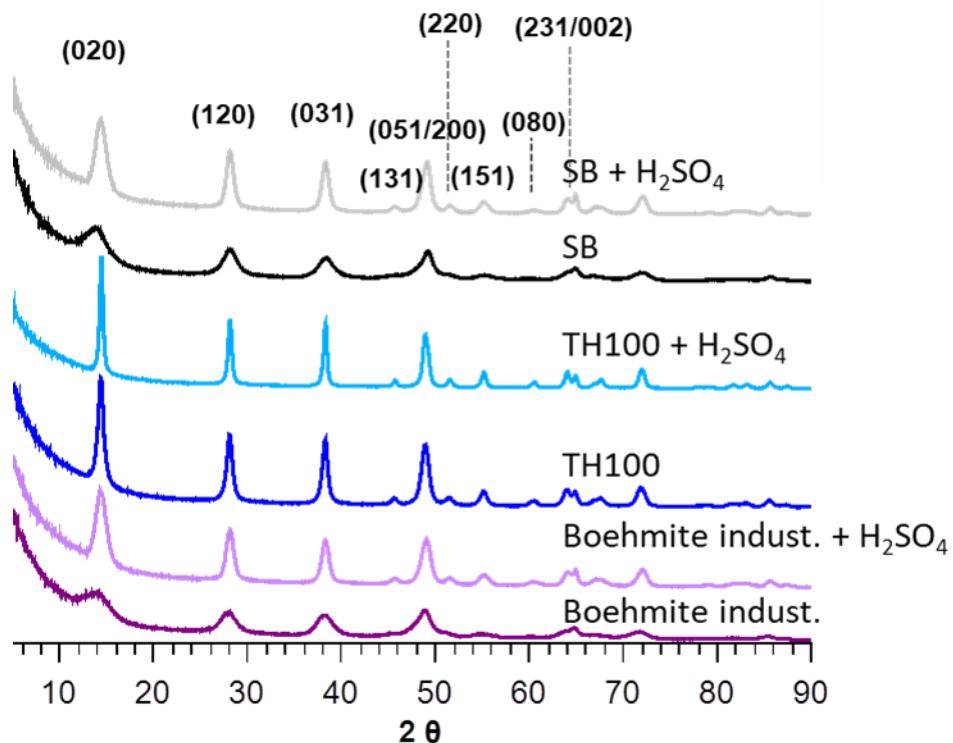


Figure 59 : Diffractogrammes des particules de boehmite utilisées comme réactif et des produits obtenus après autoclavage en milieu acide sulfurique. SB est utilisé pour nommer la Pural® SB et TH100 pour nommer la Pural® TH100.

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

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

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

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

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

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

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

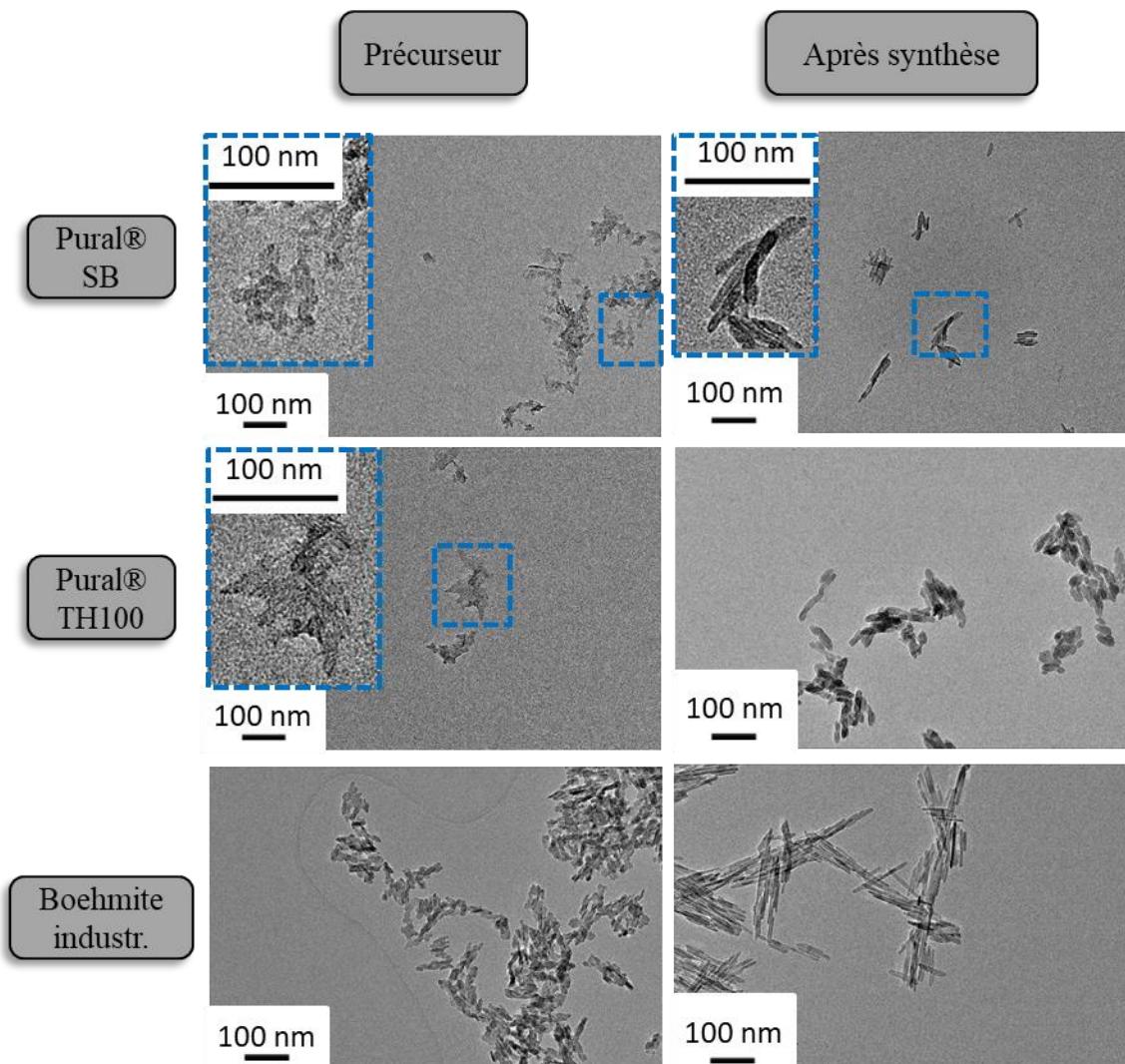


Figure 60: Clichés de MET des particules de boehmite utilisées comme précurseur (à gauche) et obtenues après synthèse hydrothermale (à droite). Le terme « boehmite industr. » correspond à la boehmite industrielle précipitée.

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

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

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

## 1.2 Effet du pH<sub>i</sub> de la réaction et des contre-ions

L'influence de la nature des contre-ions a été évoquée dans la littérature comme étant un paramètre clé pour obtenir des bâtonnets à partir de boehmite<sup>43</sup>. Nous allons donc étudier l'influence du type de contre-ion sur le rapport d'anisotropie des particules en utilisant des acides différents par la nature de leur anion (HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>). Les expériences sont réalisées à partir de boehmite industrielle précipitée et de Pural® SB uniquement. Nous avons opté pour les particules de boehmite de plus faible taille pour faciliter une éventuelle dissolution et favoriser l'évolution morphologique recherchée.

Afin de fixer la valeur du pH initial, pH<sub>i</sub>, le protocole expérimental a été modifié. L'eau et la poudre de boehmite ont été laissées sous agitation pendant 72 h avant ajout de l'acide. La quantité d'acide ajoutée a été ajustée de façon à atteindre 3 valeurs de pH<sub>i</sub> différentes : 2,0, 2,5 et 3,0. Un traitement hydrothermal à 200 °C pendant 12 h a ensuite été effectué. L'autoclave a été refroidi par convection jusqu'à température ambiante. Le pH en fin de réaction (pH<sub>f</sub>) pour chaque échantillon est d'environ 3,0 (Tableau 15). Le précipité blanc obtenu a été séparé du surnageant par centrifugation, lavé plusieurs fois à l'eau distillée par mise en suspension / centrifugation pour éliminer au maximum les contre-ions présents pendant la réaction (Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> ou SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>) et séché à 60 °C sous vide pendant une journée.

Trois acides différents ont été utilisés dans le cadre de l'étude de l'influence des contre-ions sur la morphologie de la boehmite : HCl, HNO<sub>3</sub> et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

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

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

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

Les images de microscopie des produits obtenus en utilisant de la boehmite industrielle précipitée et différents contre-ions à différents pH<sub>i</sub> sont présentées Figure 61.

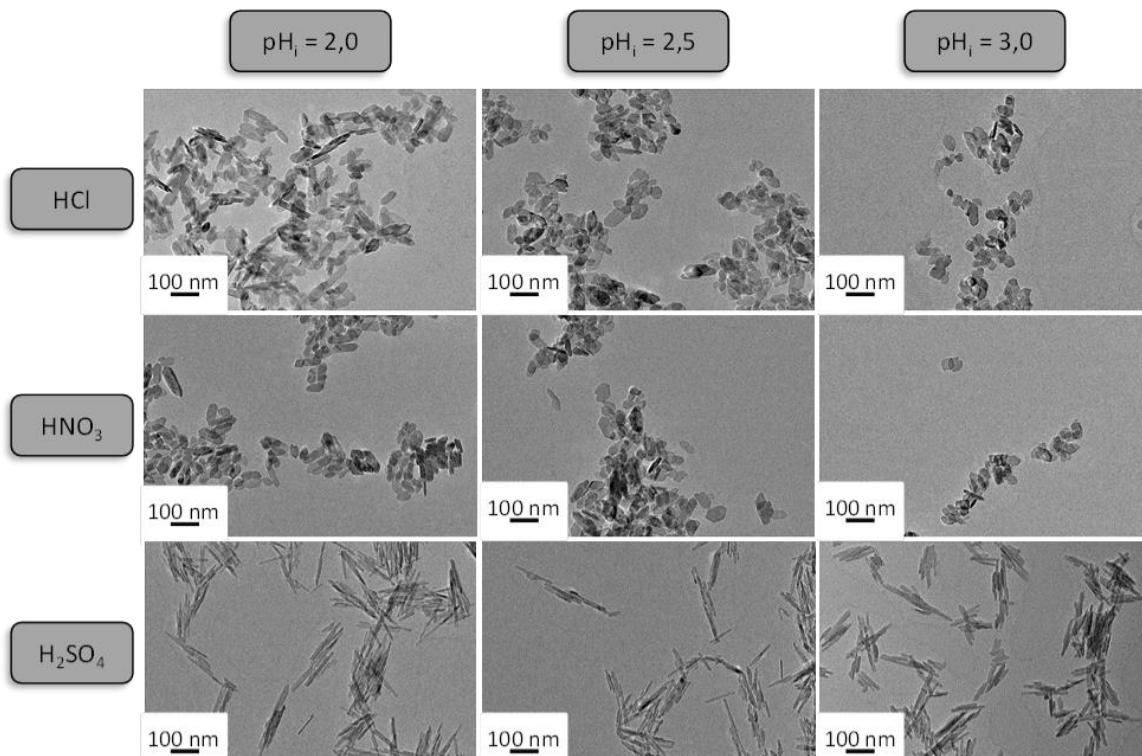


Figure 61 : Clichés de MET des particules de boehmite synthétisées à partir de boehmite industrielle précipitée et de différents acides : H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> et HCl. Le pH<sub>i</sub> a été fixé à 2, 2,5 et 3,0.

Sur tous les clichés de microscopie, une augmentation de la taille des particules après traitement hydrothermal est observée (Figure 60 et Figure 61). De plus, ces clichés montrent clairement l'influence de la nature du contre-ion et dans une moindre mesure celle de l'acidité du milieu. Seul l'acide sulfurique permet l'obtention de particules très anisotropes (rapport L/D minimum = 5,8). La morphologie des particules observées en microscopie lorsque HCl et HNO<sub>3</sub> sont utilisés est majoritairement plaquetteuse avec l'apparition d'une légère anisotropie dans les conditions les plus acides. Ces acides permettent essentiellement d'augmenter la taille des particules (Figure 60 et Figure 61). Les bâtonnets obtenus lors de l'utilisation d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ont été mesurés pour les différents pH<sub>i</sub> de synthèse (Tableau 15). La largeur des particules est constante (10 nm - histogrammes présentés en Annexe 5). La longueur de particule mesurée par microscopie quant à elle diminue lorsque le pH<sub>i</sub> augmente de 2,0 à 3,0, le rapport d'anisotropie L/D diminue de 8,3 à 5,8. Cependant, ce résultat est à prendre avec précautions car l'écart-type sur la mesure de la longueur est très élevé (Chapitre matériels et méthodes). On peut noter ici qu'un temps de réaction divisé par deux par rapport à la série de manipulations précédentes donne des objets anisotropes de dimensions proches (~10 x 60 nm mesuré par microscopie - Tableau 14 et Tableau 15).

La surface spécifique déterminée par la méthode BET a également été mesurée sur les échantillons obtenus avec l'acide sulfurique après calcination à 540 °C pendant 4 h. Elle est comprise entre 210 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> et 230 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> quelle que soit la valeur du pH initial. Cette approche permet donc en partie de répondre au cahier des charges mais le rapport d'anisotropie obtenu est inférieur à 10. Le pH<sub>f</sub> est toujours d'environ 3,0.

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

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

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

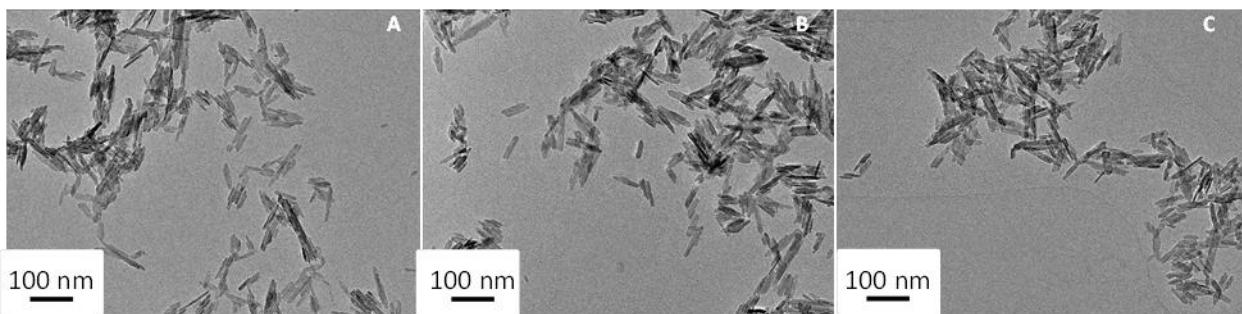


Figure 62: Clichés de MET de particules de boehmite obtenues après traitement hydrothermal de la Pural® SB à  $pH_i = 2,0$  (a),  $pH_i = 2,5$  (b) et  $pH_i = 3,0$  (c).

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

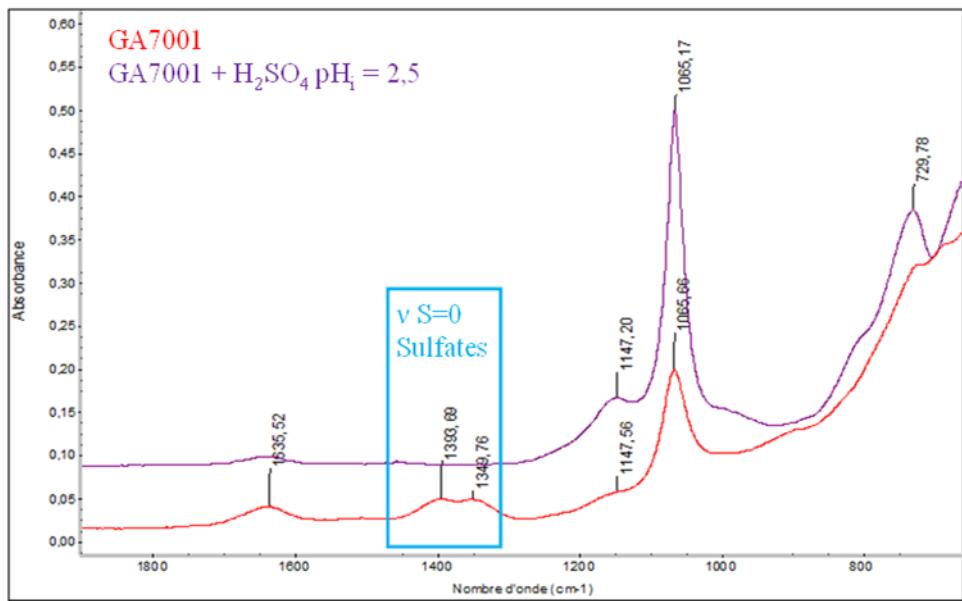


Figure 63: Analyse IR réalisée sur deux lots de boehmite : boehmite industrielle précipitée (en rouge) et particules anisotropes obtenues après synthèse hydrothermale de boehmite industrielle précipitée en milieu  $H_2SO_4$  à  $pH_i = 2,5$  (violet).

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

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

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

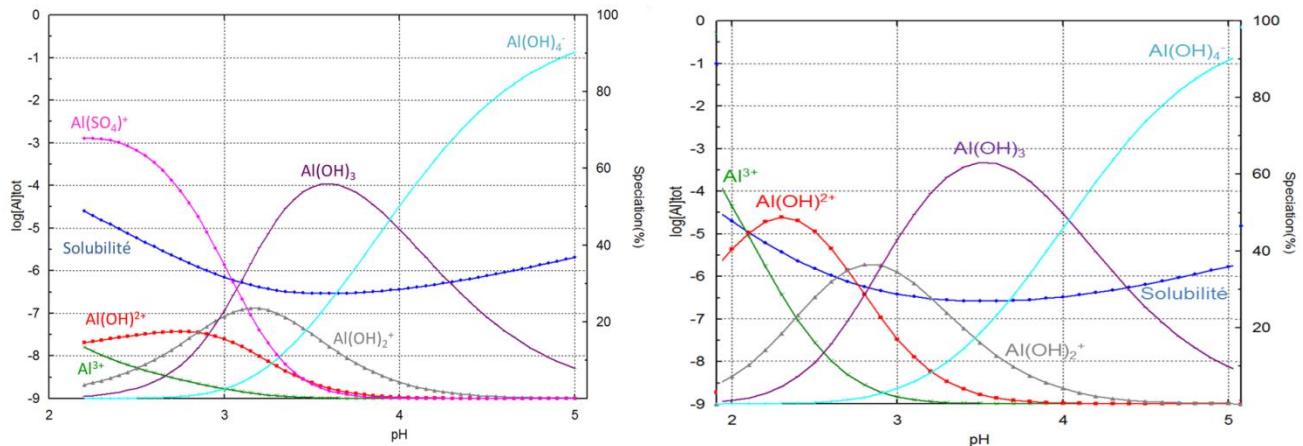


Figure 64: diagrammes de spéciation et de solubilité de l’aluminium à 200 °C pour un rapport ( $[S]/[Al]$ ) de 0,027 (à gauche) et en l’absence de sulfate (à droite). La concentration en aluminium est de 1,5M.

### 1.3 Conclusion

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

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

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

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

## 2 Synthèse par précipitation de sel d'aluminium

Des bâtonnets de boehmite peuvent également être synthétisés par une réaction de précipitation à partir de sels d'aluminium en solution aqueuse. Ce type de protocole, lorsqu'il est réalisé à basse température ( $T < 100^{\circ}\text{C}$ ), a montré un contrôle thermodynamique de la forme et de la taille des particules de boehmite allant de la plaquette à pH 11 à des particules pseudo-isotropes à pH 4,5<sup>19</sup>. Dans ces conditions, l'obtention des bâtonnets n'avait pas été possible. Les synthèses en milieu très acide à cette température ne permettent pas de précipiter la boehmite. De nouvelles voies de synthèses hydrothermales à plus haute température ( $200^{\circ}\text{C}$ ) impliquant une réaction de précipitation à partir de sels d'aluminium en solution aqueuse permettent l'obtention de particules très anisotropes<sup>9</sup>.

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

Le protocole expérimental est inspiré de la publication de Deng, Y. *et al.*<sup>9</sup> et décrit dans le chapitre matériels et méthodes. De manière générale, du chlorure d'aluminium est dissous à température ambiante, sous agitation magnétique dans de l'eau distillée ( $[\text{Al}] = 0,75\text{ M}$ ). Ensuite, un mélange de base, NaOH et NH<sub>3</sub> ( $\text{NaOH}/\text{NH}_3 = 1\text{ mol}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) est ajouté goutte à goutte à la solution de chlorure d'aluminium, à température ambiante, sous agitation magnétique (rapport [bases]/[Al] = 2,67). Un gel blanc est obtenu après l'ajout du mélange soude et ammoniaque. Ce gel est transféré dans un autoclave et soumis à un traitement thermique à  $200^{\circ}\text{C}$  pendant 12 h. Après traitement hydrothermal, l'autoclave est refroidi par convection jusqu'à température ambiante. Le précipité blanc obtenu, sous forme de gel également, est séparé du surnageant, lavé plusieurs fois à l'eau par centrifugation et séché à  $60^{\circ}\text{C}$  sous vide pendant une journée (Figure 65).



Figure 65: Protocole de synthèse par précipitation à partir de sels d'aluminium avec ajout d'un mélange de base<sup>9</sup>.

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

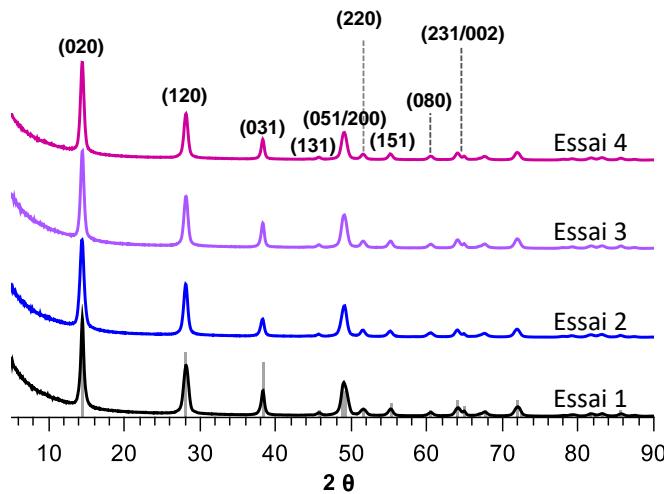


Figure 66: Diffractogrammes RX des échantillons synthétisés selon les travaux de Deng, Yet al.<sup>9</sup> (indexation selon la fiche JCPDS : 00-021-1307 de la boehmite). Les quatre échantillons sont issus du même protocole.

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

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

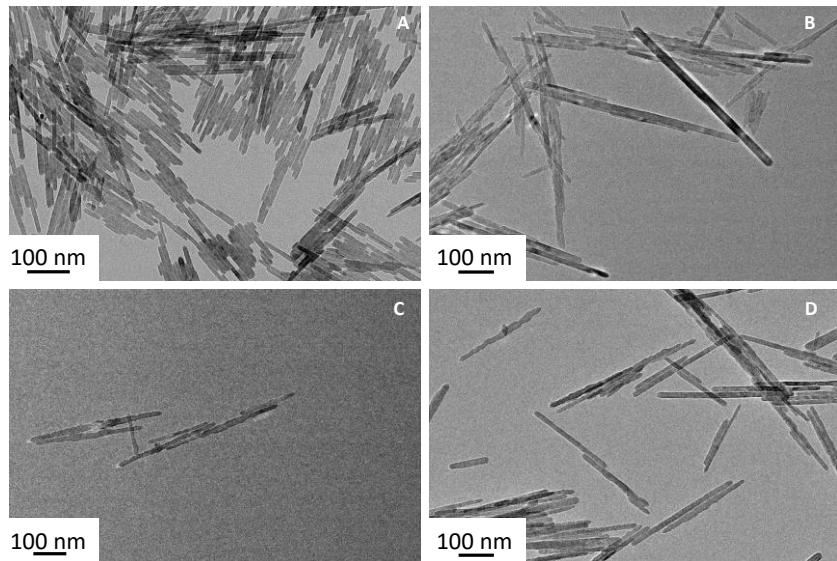


Figure 67: Clichés de MET des essais 1 (a), 2 (b), 3 (c) et 4 (d).

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

Tableau 17: Tailles de particules mesurées par microscopie pour les différents tests de reproduction de la synthèse<sup>9</sup>. Essai 2 : mesures faites seulement sur 30 particules.

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

La synthèse décrite dans la littérature<sup>9</sup> permet bien l'obtention d'objets très anisotropes. Il semble que la longueur des particules synthétisées soit très polydisperse et peu reproductible. Cependant, l'écart-type sur la longueur est compris entre 50 et 100 nm pour chaque essai. De plus, la mesure de la longueur est complexe car les bâtonnets ont tendance à se coller. Les particules synthétisées sont donc certainement similaires.

La surface spécifique de la boehmite mesurée pour l'essai 1 en utilisant une analyse par adsorption d'azote est de  $110 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . La surface spécifique théorique de ces objets a été calculée

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

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

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

Les valeurs de largeur, longueur et masse volumique prisent sont respectivement de 13 nm, 155 nm et 3,03 g.cm<sup>-3</sup>. La surface spécifique théorique obtenue est de 104 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Cette valeur correspond à celle mesurée en analyse par adsorption d'azote. Elle est faible si elle est comparée à celle énoncée dans le cahier des charges : 200 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. La surface spécifique est directement liée à la taille des particules. Les bâtonnets synthétisés ayant une longueur très supérieure à leur largeur (longueur  $\geq$  100 nm), seule une variation de largeur des particules impacte fortement la valeur de la surface spécifique. Il serait donc souhaitable d'obtenir des sections plus petites. C'est pourquoi, nous avons entrepris de faire varier les paramètres physico-chimiques identifiés comme pertinents dans le chapitre bibliographique, tels que le type de contre-ions, le temps et la température de réaction, ainsi que la concentration du milieu réactionnel.

## 2.2 Influence des deux bases utilisées sur la morphologie

Dans le premier chapitre, nous avons vu que l'addition d'un mélange de base à une solution de sels d'aluminium, suivi d'un traitement hydrothermal de la suspension obtenue, permettait la synthèse de nanobâtonnets de boehmite<sup>9,24,32,41,44,46,47,90</sup>. Dans la littérature, le choix de la source d'aluminium et de la base semblent être de grande importance dans la formation d'objets anisotropes<sup>24</sup>, bien qu'elle ne soit pas explicitée. La nature des contre-ions provenant du sel d'aluminium et de la base doit être considérée plus méthodiquement, en particulier dans le cadre d'une production industrielle de catalyseur. En effet, la présence de résidus inorganiques, non désirés, à la surface du support catalytique final doit être évitée. Par ailleurs, il est nécessaire de converger vers un protocole de synthèse consolidé, fiable donnant des produits avec une bonne reproductibilité. C'est pourquoi nous avons tout d'abord voulu réduire le champ de paramètres expérimentaux, en explorant l'intérêt de l'ajout de chacune des bases sur la morphologie. Pour ce faire, le rapport molaire des deux bases utilisées lors de la synthèse (NaOH/NH<sub>3</sub>) a été varié. Plusieurs tests ont été réalisés dans des autoclaves chauffés

à 200 °C pendant 12 h. Les résultats obtenus sont résumés dans le Tableau 18 (rapport [OH]/[Al] calculé en estimant une protonation totale de NH<sub>3</sub>).

Tableau 18: Paramètres de synthèse pour différents rapports NaOH/NH<sub>3</sub>. Dimension et surface spécifique des particules formées.

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

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

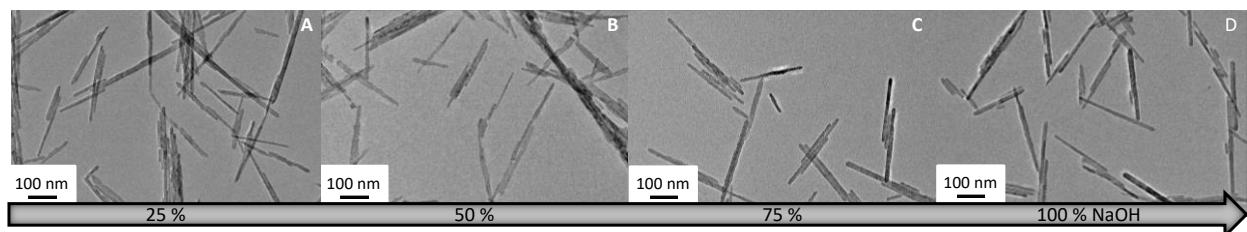


Figure 68: Clichés de MET des échantillons synthétisés en utilisant un mélange de base NaOH/NH<sub>3</sub> en proportion 25/75 (a), 50/50 (b), 75/25 (c) et 100/0 (d). Le traitement thermique est de 12 h à 200 °C.

## 2.3 Influence du sel d'aluminium sur la morphologie

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

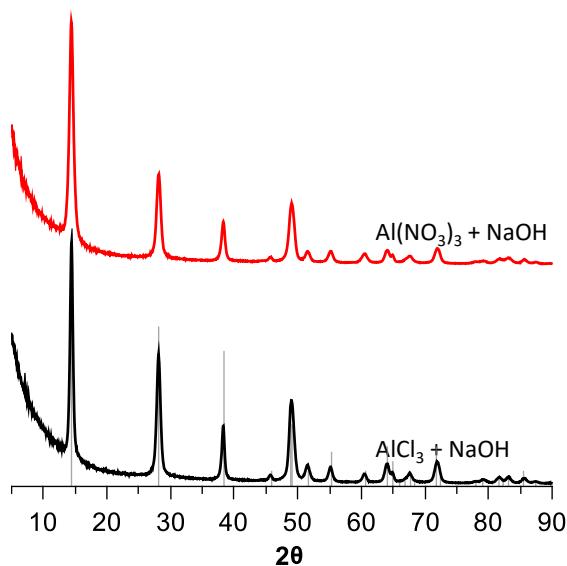


Figure 69: Diffractogrammes RX des échantillons :  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$  et  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH}$ .

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

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

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

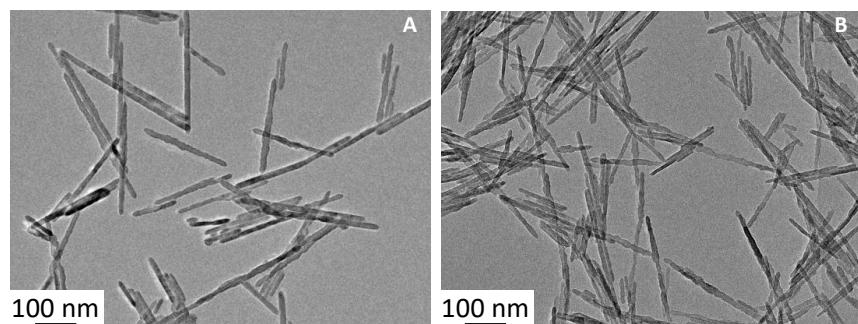


Figure 70: Clichés TEM des bâtonnets synthétisés en utilisant comme réactifs :  $AlCl_3 \cdot 6H_2O + NaOH$  (a) et  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + NaOH$  (b).

*Nous avons montré dans cette partie que la morphologie des particules de boehmite, dans le cadre d'une synthèse hydrothermale impliquant l'utilisation d'un sel d'aluminium et d'une base, n'est pas liée à la nature des contre-ions (Figure 70). Nous pouvons donc utiliser par la suite indistinctement  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  ou  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  comme source d'aluminium et  $NH_3$  ou  $NaOH$  comme base. L'ammoniaque est une base faible volatile et nous avons plus d'informations sur les synthèses impliquant l'utilisation de chlorure d'aluminium. C'est pourquoi, nous avons choisi d'utiliser  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  et  $NaOH$  comme réactifs.*

## 2.4 Effet du pH initial de la réaction

Après avoir sélectionnés les réactifs à mettre en jeu lors de la synthèse, nous pouvons consolider le protocole de synthèse. Dans la littérature, le pH<sub>i</sub> menant à l'obtention de bâtonnets de boehmite est généralement compris entre 4 et 6<sup>9,41</sup>. De plus, la température et le temps de réaction ont été identifiés comme étant critiques dans l'obtention de cette morphologie particulière<sup>47</sup>. C'est pourquoi nous allons nous intéresser à l'influence de ces trois paramètres opératoires ainsi que la concentration en aluminium sur la morphologie de la boehmite.

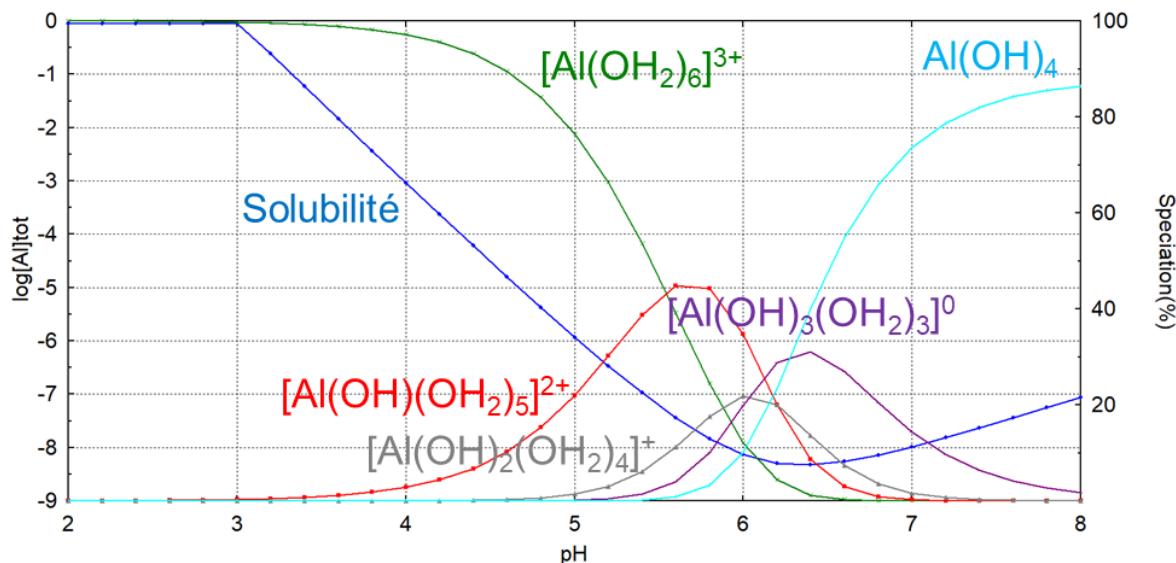


Figure 71: Diagramme de spéciation des espèces monoatomiques solubles de l'aluminium<sup>91</sup> (0,75 mol.L<sup>-1</sup>, 25°C).

La nature des espèces métalliques présentes dans le milieu réactionnel dépend directement du pH<sub>i</sub> (Figure 71), qui est conditionné par le taux d'hydrolyse « h » ou le rapport [OH]/[Al]. Pour former la boehmite, la formation du précurseur de charge nulle à partir du complexe aquo  $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$  est nécessaire (Chapitre 1 partie 4) et se fait selon l'Equation 21 :

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

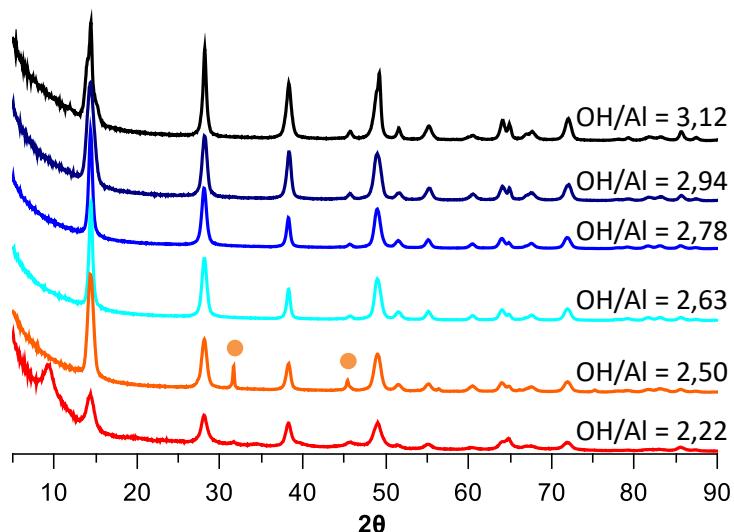


Des réactions de condensation par olation et oxolation ont ensuite lieu et mènent à la formation de la boehmite ( $\gamma$ -AlOOH). Il faut théoriquement trois fois plus d'ions OH que d'ions Al<sup>3+</sup> pour obtenir le précurseur de charge nulle de façon stœchiométrique. Néanmoins, il n'est pas nécessaire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

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

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

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



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

(020). Il devrait être situé à  $14^\circ$  en  $2\theta$ . Cependant, il est reporté dans la littérature<sup>78</sup> que lorsque les particules de boehmite sont très petites et comportent moins de trois feuillets empilés, le pic (020) est déplacé vers les bas angles, ici à  $2\theta = 9,5^\circ$  (Chapitre matériel et méthode). Le terme protoboehmite sera utilisé dans ce manuscrit lorsque le pic correspondant à la raie (020) se situe à  $10^\circ 2\theta$ , ce qui correspond à un empilement de moins de quatre feuillets dans la direction [010], soit environ une maille dans cette direction. Les autres pics composants le diffractogramme sont plus larges pour  $h = 2,22$  que pour les autres taux d'hydrolyse. Par exemple, pour  $h = 2,63$ , si on applique l'équation de Debye Scherrer la distance entre les deux faces (020) composant la cristallite est de 18 nm, pour  $h = 2,22$  elle est de 7 nm. Les particules synthétisées sont donc bien de plus petite taille.

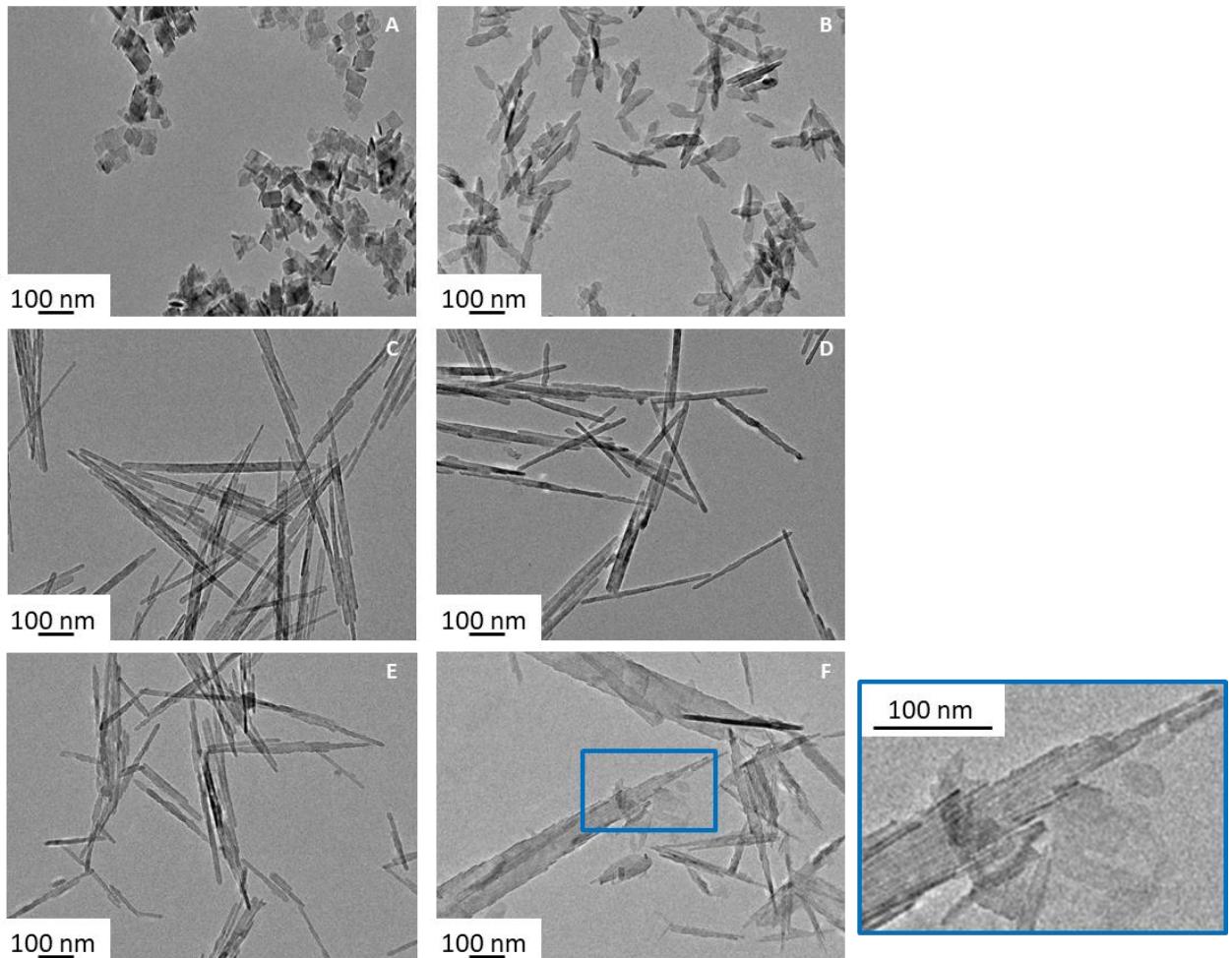


Figure 73: Clichés MET des particules synthétisées pour des rapports  $[OH]/[Al]$ : 3,12 (a), 2,94 (b), 2,78 (c), 2,63 (d), 2,50 (e) et 2,22 (f). Agrandissement sur le cliché (f) dans l'encadré bleu.

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

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

## 2.5 Effet du temps et de la température du traitement hydrothermal

### 2.5.1 Effet de la température de réaction

Dans la littérature il a été montré qu'une diminution de la température de réaction permet une diminution du diamètre des bâtonnets<sup>47</sup>. Afin de comprendre l'effet de ce paramètre dans le cadre du système étudié, des synthèses de 12 h ont été réalisées à quatre températures différentes : 160 °C, 170 °C, 180 °C et 200 °C. Les tests ont été conduits à partir d'une même solution initiale ayant un rapport  $[\text{OH}]/[\text{Al}]$  de 2,63 ( $\text{pH}_i = 4,5$ ).

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

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

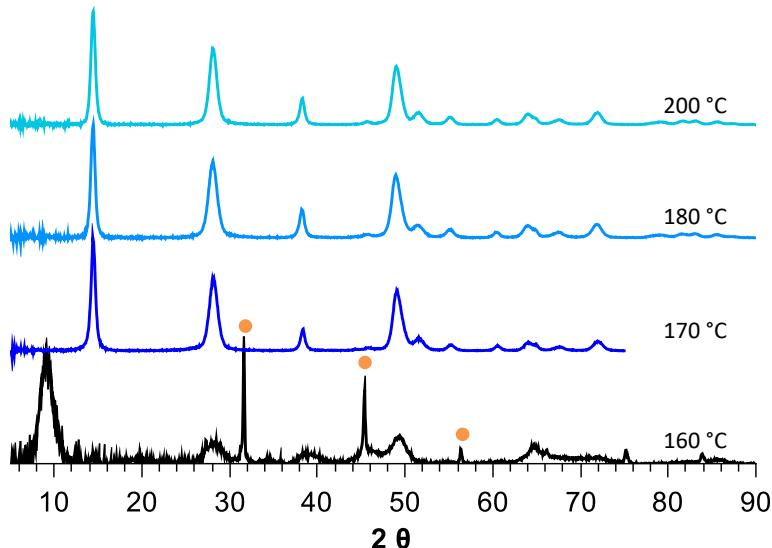


Figure 74: DRX réalisées sur des poudres ayant subi un traitement hydrothermal à 160 °C, 170 °C, 180 °C et 200 °C. Le temps de réaction est fixé à 12 h et le rapport [OH]/[Al] est de 2,63. Présence de NaCl (points orange).

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

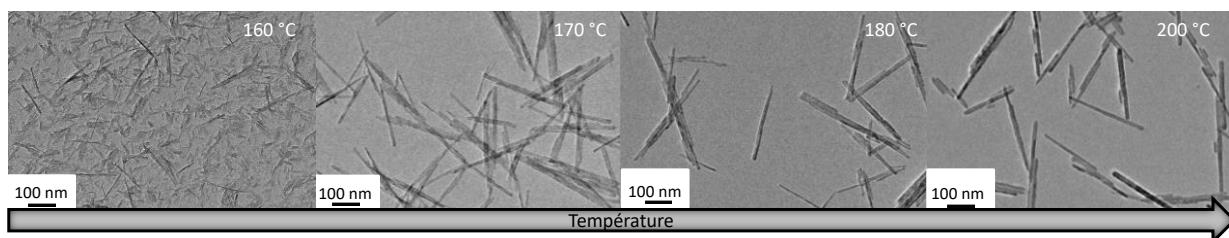


Figure 75: Clichés de MET réalisés sur des poudres ayant subi un traitement hydrothermal à 160 °C, 170 °C, 180 °C et 200 °C. Le temps de réaction est fixé à 12 h et le rapport [OH]/[Al] est de 2,63.

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

	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Largeur (MET) (nm)	Longueur moyenne (MET) (nm)
160 °C	4,5	3,4	-	-
170 °C	4,5	2,9	11 ± 4	213
180 °C	4,5	2,8	14 ± 3	174
200 °C	4,5	2,5	13 ± 3	133

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

### 2.5.2 *Suivi cinétique de réaction pour différentes températures*

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

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

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

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

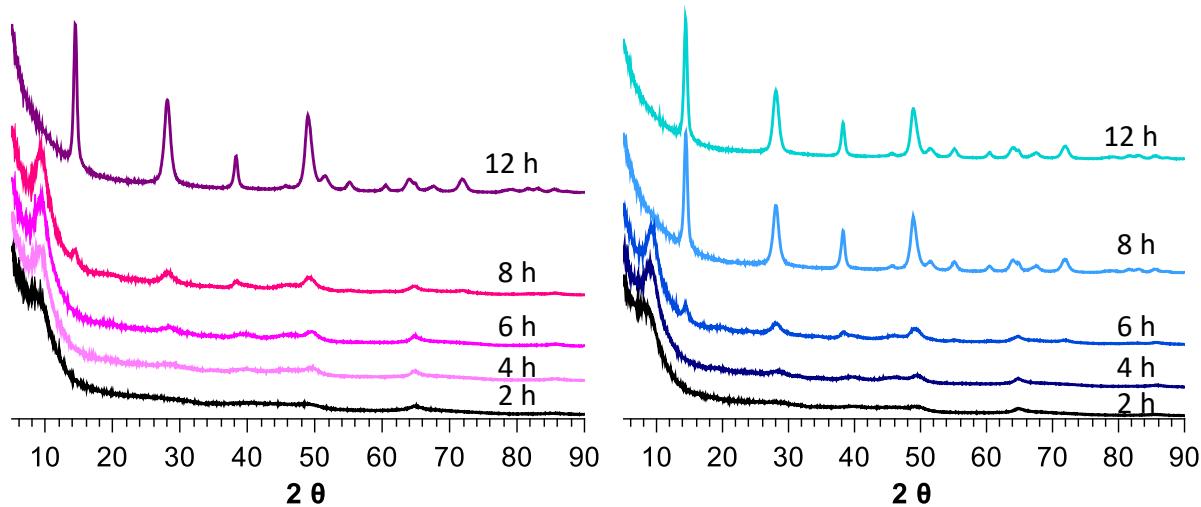


Figure 76: Diffractogrammes des échantillons obtenus après un traitement thermique à 170 °C (à gauche) et 180 °C (à droite) pour différents temps de réaction.

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

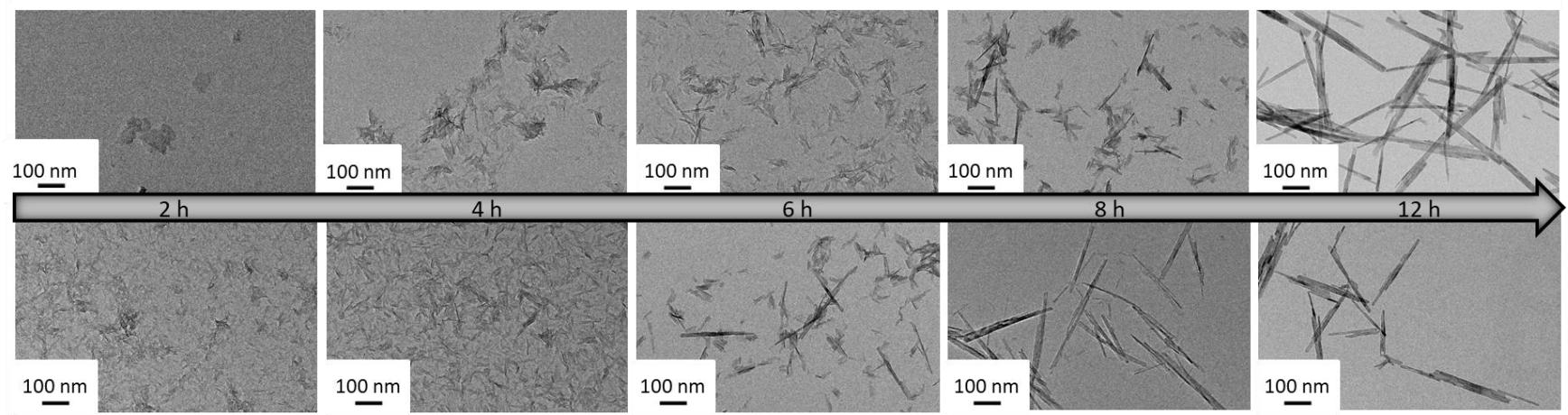


Figure 77: Clichés de MET des échantillons synthétisés à 170 °C (en haut) et 180 °C (en bas) à différents temps de réaction pour un rapport  $[OH]/[Al] = 2,63$ .

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

Tableau 21: Comparaison de l'évolution du  $\text{pH}_f$  des solutions et de la morphologie observée en MET en fonction de la température et du temps du traitement thermique.

	Temps	$\text{pH}_f$ 160 °C	$\text{pH}_f$ 170 °C	$\text{pH}_f$ 180 °C	$\text{pH}_f$ 200 °C
Protoboehmites	2 h	-	3,7	3,7	3,7
	4 h	-	3,7	3,6	2,9
	6 h	-	3,6	3,3	2,3
Mélange	8 h	-	3,5	3,3	2,2
	12 h	-	3,2	3,1	2,5
	24 h	3,7	-	-	-
Bâtonnets	72 h	3,6	-	-	-
	4 j	3,3	-	-	-
	7 j	3,3	-	-	-

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

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

## 2.6 Effet de la concentration du milieu réactionnel

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

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

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

Concentration (mol.L <sup>-1</sup> )	pH <sub>i</sub>	pH <sub>f</sub>	Largeur MET (nm)	L/D	Rendement $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	S <sub>BET</sub> $\gamma$ -Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
1,5	3,4	2,5	10 $\pm$ 2	14	64	156
0,75	4,5	2,5	13 $\pm$ 3	14	75	133
0,15	4,3	2,2	15 $\pm$ 3	6	80	126
0,075	4,3	2,2	17 $\pm$ 4	6	76	123

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

Dans une approche classique de formation de particules en solution à partir d'une solution sursaturée en précurseurs, lorsque la concentration diminue, la nucléation est moins importante<sup>18</sup>. Les nucléi formés seront donc moins nombreux mais avec une plus forte croissance. Si le mécanisme de formation des bâtonnets est un mécanisme de nucléation – croissance, on peut supposer que les bâtonnets obtenus après autoclavage seront moins nombreux (nucléation moins importante), mais de morphologie similaire à celle observée jusqu'à présent. Sur les clichés de microscopie (Figure 78) nous observons une variation importante du rapport d'anisotropie avec la concentration. Le mécanisme de nucléation –

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

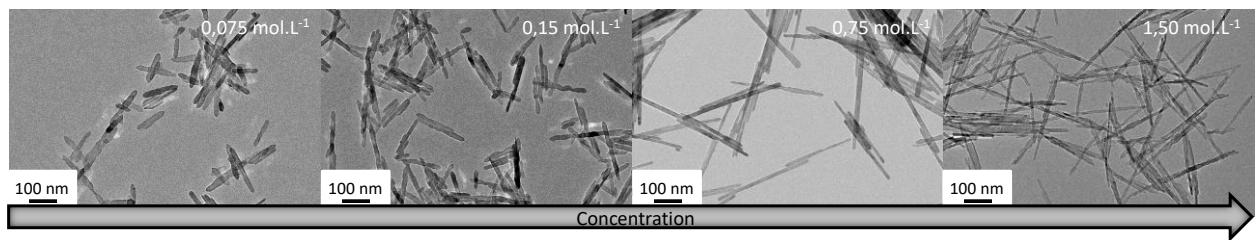


Figure 78: Clichés de MET de particules de boehmite synthétisées à 200 °C pendant 12h pour des concentrations croissantes en précurseurs.

*La concentration du milieu réactionnel est le paramètre exploré permettant le contrôle le plus significatif des dimensions des bâtonnets. L'augmentation de cette concentration nous a permis d'obtenir une réduction de la largeur des particules anisotropes. En effet, le diamètre augmente de 17 nm à 10 nm lorsque la concentration en aluminium du milieu réactionnel est augmentée de 0,075 à 1,5 mol.L<sup>-1</sup>. Cependant les bâtonnets obtenus pour une concentration de 1,5 mol.L<sup>-1</sup> présentent une surface spécifique étonnamment faible, 156 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Des bâtonnets de largeur analogue, obtenus à plus faible température, présentaient des surfaces pouvant aller jusqu'à 213 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> précédemment. Cela peut provenir de l'état d'agrégation des particules, si elles sont collées les unes aux autres une partie de la surface n'est peut-être pas accessible.*

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

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

## 2.7 Discussion

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

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

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

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

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

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

## 2.8 Extrapolation de la synthèse

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

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

### 2.8.1 Synthèse de plaquettes

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

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

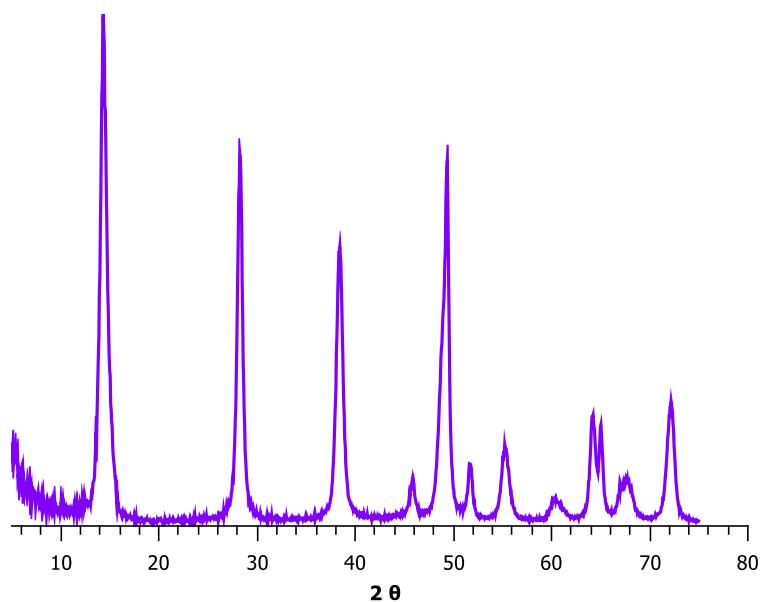


Figure 79: Diffractogramme RX de l'échantillon synthétisé à 170 °C pendant 12 h.

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

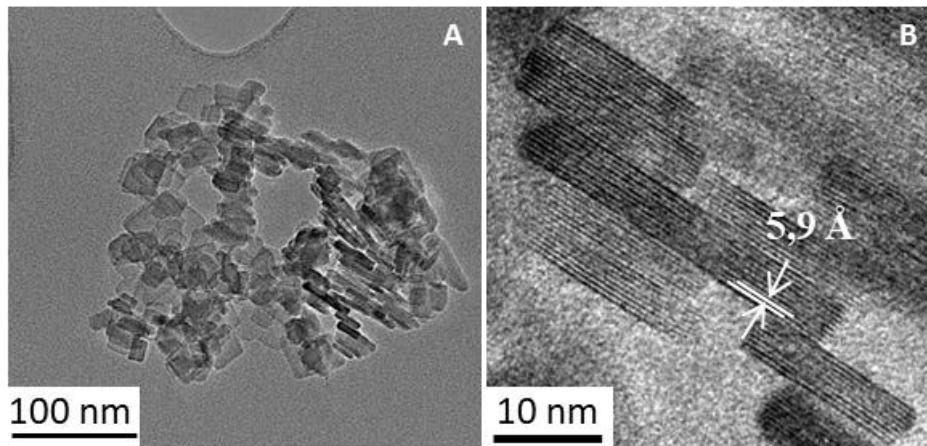


Figure 80: Clichés de microscopie électronique en transmission des plaquettes synthétisées à 170 °C pendant 12h (a) et agrandissement des particules sur la tranche (b).

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

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

### 2.8.2 Synthèse de bâtonnets

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

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

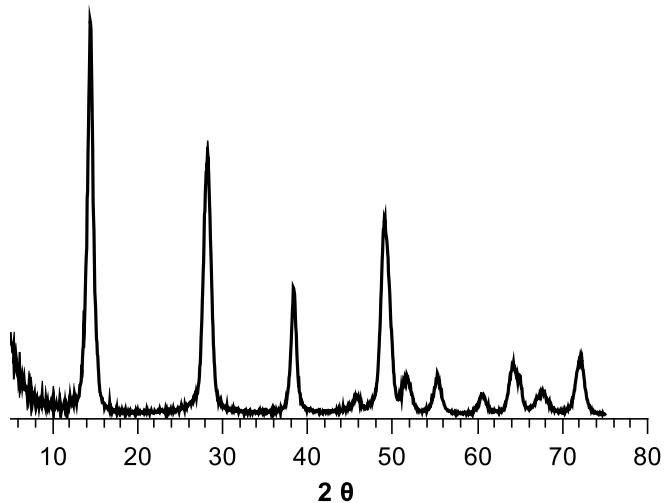


Figure 81: Diffractogramme RX de la synthèse de bâtonnets réalisée à 180 °C pendant 24 h.

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

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

Précurseurs	Tailles de cristallites (nm)		Tailles de particules (nm)	
	(020)	(120)	largeur	longueur
AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O	13	8	$7 \pm 1$	$87 \pm 45$
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O	10	9	$8 \pm 1$	$166 \pm 69$

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

### 3 Conclusion

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

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

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

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

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

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

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

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

## Chapitre 4 : Etude du mécanisme de formation des bâtonnets

---

# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Caractérisation approfondie des nanobâtonnets</b>	<b>148</b>
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
<b>2</b>	<b>Proposition d'un mécanisme réactionnel</b>	<b>169</b>
2.1	<i>Approche expérimentale</i>	169
2.2	<i>Approche thermodynamique par modélisation moléculaire de la morphologie des particules</i>	
2.2	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
<b>3</b>	<b>Conclusion</b>	<b>180</b>

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<sup>8,23,32,47</sup>, 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 mûrissement permet aux tubes formés de se remplir<sup>32</sup>. 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)<sup>74</sup>.

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)<sup>92-94</sup>.

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<sup>10,48,49</sup>, 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.

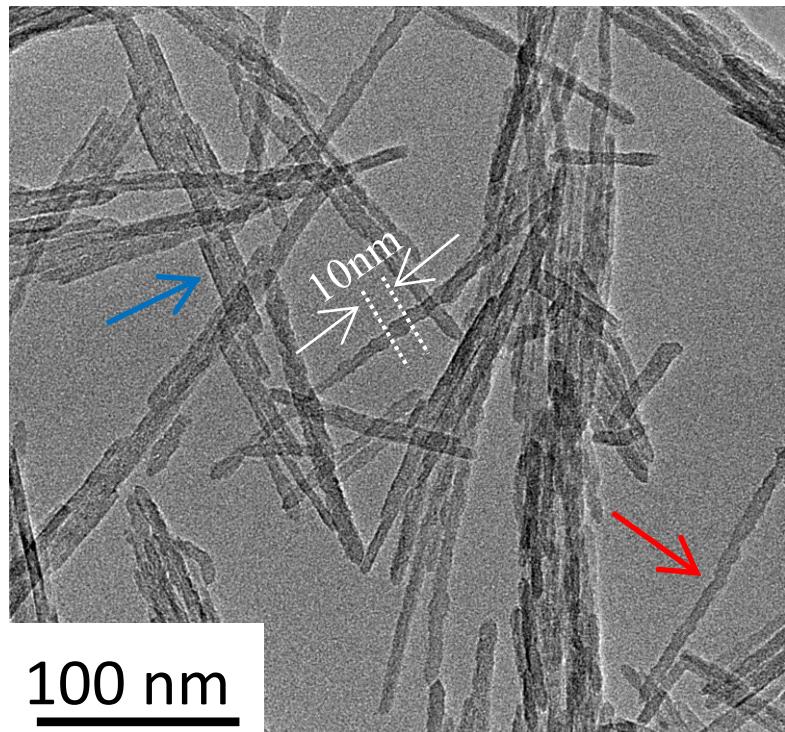


Figure 82: Cliché de MET(JEOL) de bâtonnets de boehmite « rugueux » (flèche rouge) et « lisses » (flèche bleue), synthétisés à  $180 \text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h. L'une des dimensions mesurées entre deux « creux » d'un bâtonnet rugueux est indiquée en blanc.

## 1.1.2 Identification des faces exposées

### 1.1.2.1 Pour les bâtonnets

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

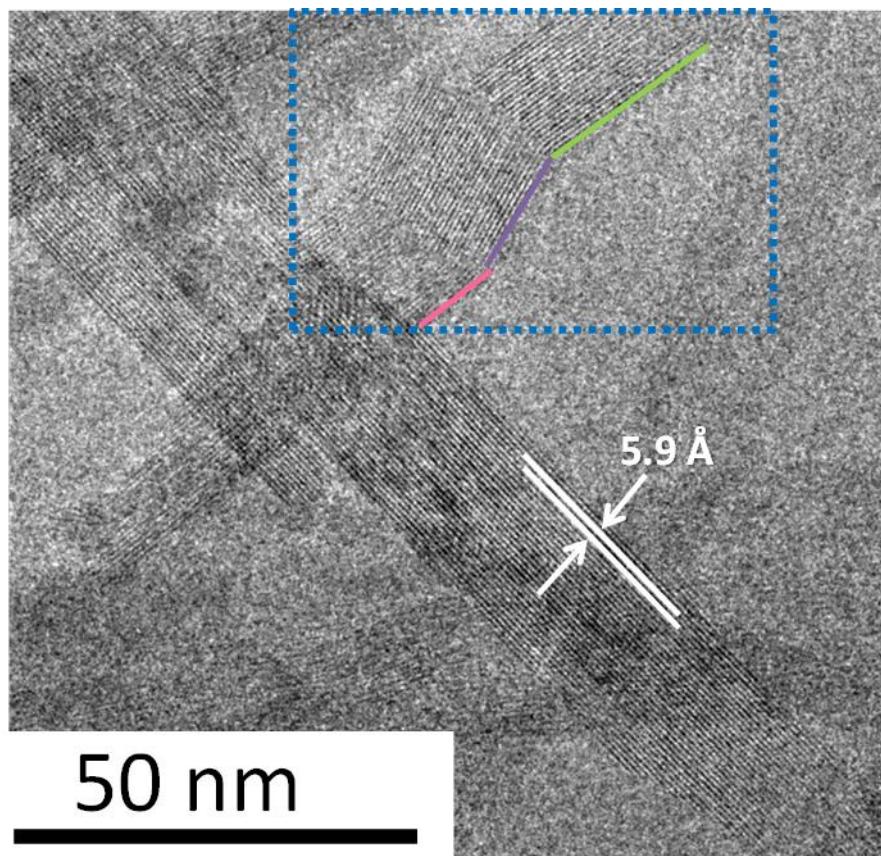


Figure 83: Cliché de MET (JEOL) réalisé sur des bâtonnets de boehmite synthétisés à 200 °C pendant 12 h à partir de  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  et de NaOH. Mesure des distances interréticulaires (montré en blanc). Présence de discontinuité (trajets de couleurs différentes) dans l'encadré bleu.

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 étudiée<sup>11</sup>. 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].

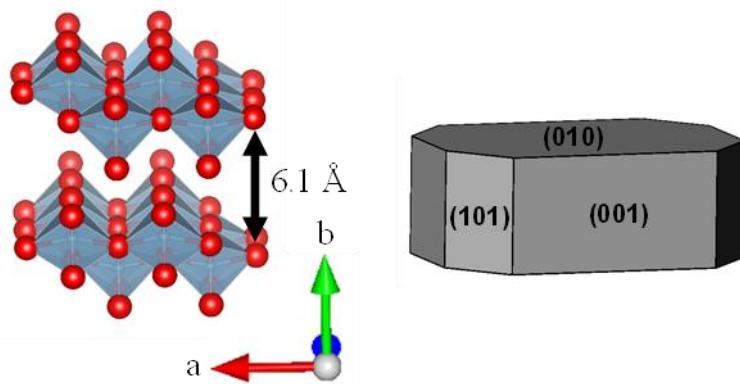


Figure 84: Structure de la boehmite (à gauche) et modélisation d'une plaquette de boehmite (à droite) avec une indexation des faces cristallines.

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.

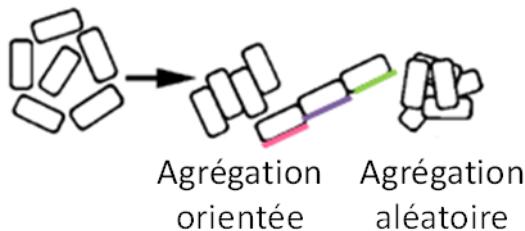


Figure 85: Schéma illustrant la croissance par agrégation orientée ou aléatoire.

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).

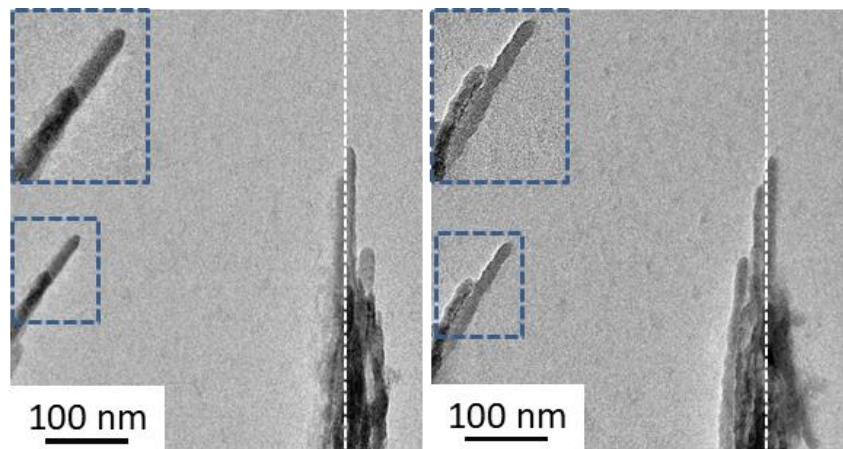


Figure 86: Clichés de MET pris en mode "tilt". L'angle entre le cliché de droite et le cliché de gauche est de  $100^\circ$ . L'axe z est représenté par le trait blanc en pointillés. Le rectangle bleu identifie une même particule (avec ou sans agrandissement) vu sous deux angles différents.

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.

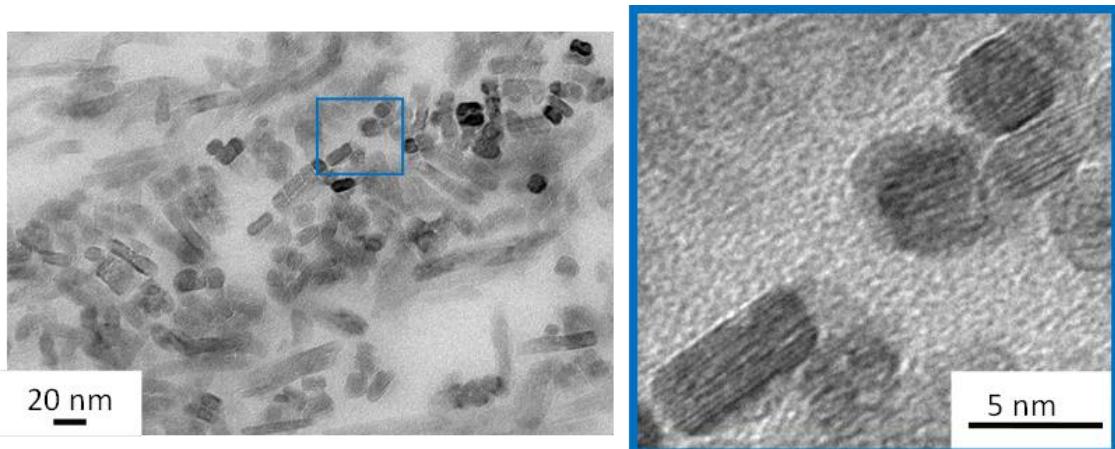


Figure 87: Cliché de MET (Tecnai spirit G2 mode « low dose ») d'une coupe microtome. Agrandissement d'une partie du cliché (à droite).

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  $[Al] = 1,5 \text{ M}$ ) donnent des sections de  $6 \pm 1 \text{ nm}$  pour les bâtonnets « lisses » et  $7 \pm 1 \text{ nm}$  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 matériaux 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 matériaux 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.

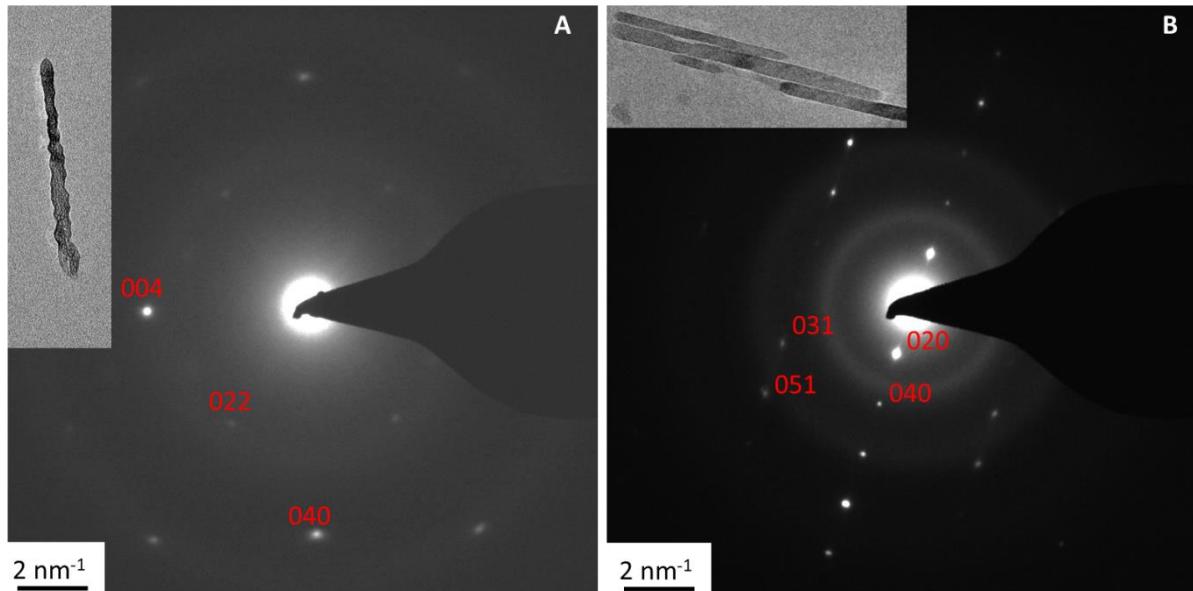


Figure 88 : Clichés de SAED de l'alumine gamma ((a), axe de zone [100]) et de la boehmite ((b), axe de zone [100]).

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 montré 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.*<sup>76</sup>. Cette maille décrit bien les propriétés de diffraction expérimentales de l'alumine  $\gamma$ , mais ce système n'est pas celui qui est classiquement

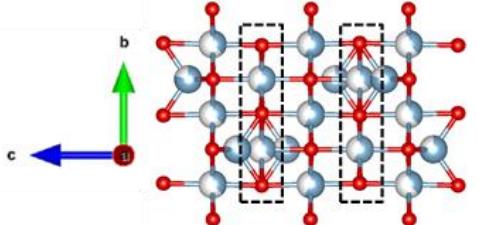
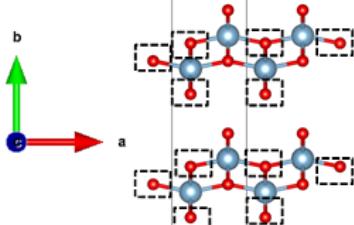
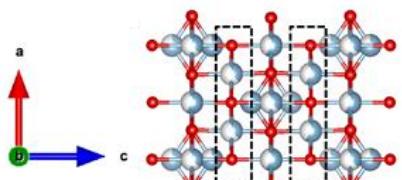
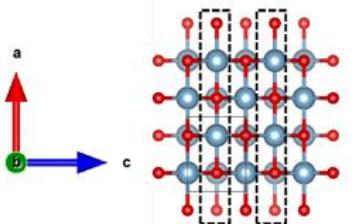
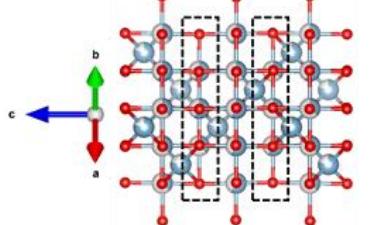
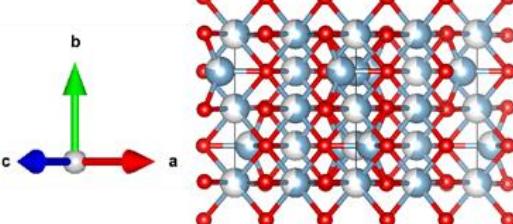
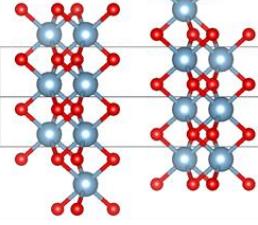
utilisé dans la littérature (système spinelle). L'axe de zone est la direction [100], cette direction correspond donc à l'une des faces latérales des bâtonnets. La direction de croissance est la direction [040] et la seconde face latérale observée est parallèle à la direction [004].

Afin de comparer les résultats obtenus sur boehmite (*Amam*) et sur alumine gamma (*I4<sub>1</sub>/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.*<sup>76</sup> (*I4<sub>1</sub>/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.*<sup>76</sup> 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. Chiche<sup>95</sup>. Cette hypothèse résulte de la comparaison entre des diffractogrammes simulés et expérimentaux de particules anisotropes polycristallines synthétisées à pH<sub>i</sub> = 6,5, en utilisant du nitrate d'aluminium et de la soude. Ces résultats concordent également avec l'étude de J. Lee *et al.*<sup>4</sup> 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  $\gamma$  ( $I4_1/amd$  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 $I4_1/amd$ (surface équivalente en $Fd\bar{3}m$ )	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 hexagonal</p>	 <p>Face (101) Réseau hexagonal</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)<sup>4</sup>. 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.

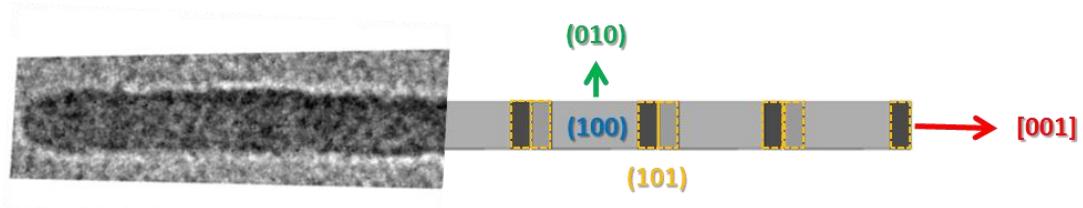


Figure 89: Schéma représentant la morphologie et l'indexation des différentes faces pour les bâtonnets de boehmite.

### 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).

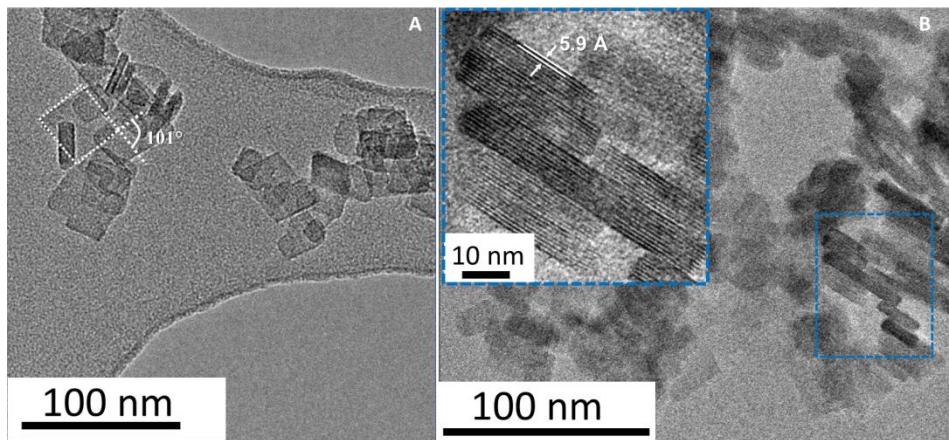


Figure 90: Cliché de MET des plaquettes synthétisées à 170 °C pendant 12 h (a) et cliché de MET avec agrandissement sur les franges de diffraction obtenues sur l'épaisseur des plaquettes (b).

Ce résultat concorde avec la littérature car la face basale des plaquettes est toujours la face (010)<sup>74</sup>. 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  $104^\circ$ <sup>96</sup>. Les plaquettes sont donc bordées de faces basales {010} et de faces latérales {101} (Figure 91).

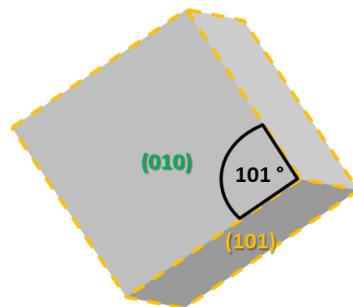


Figure 91: Schéma représentant la morphologie plaquettaire et l'indexation des différentes faces pour la boehmite.

## 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  $180^\circ\text{C}$  pendant 12 h (Chapitre matériels et méthodes). Les résultats sont présentés dans la Figure 92.

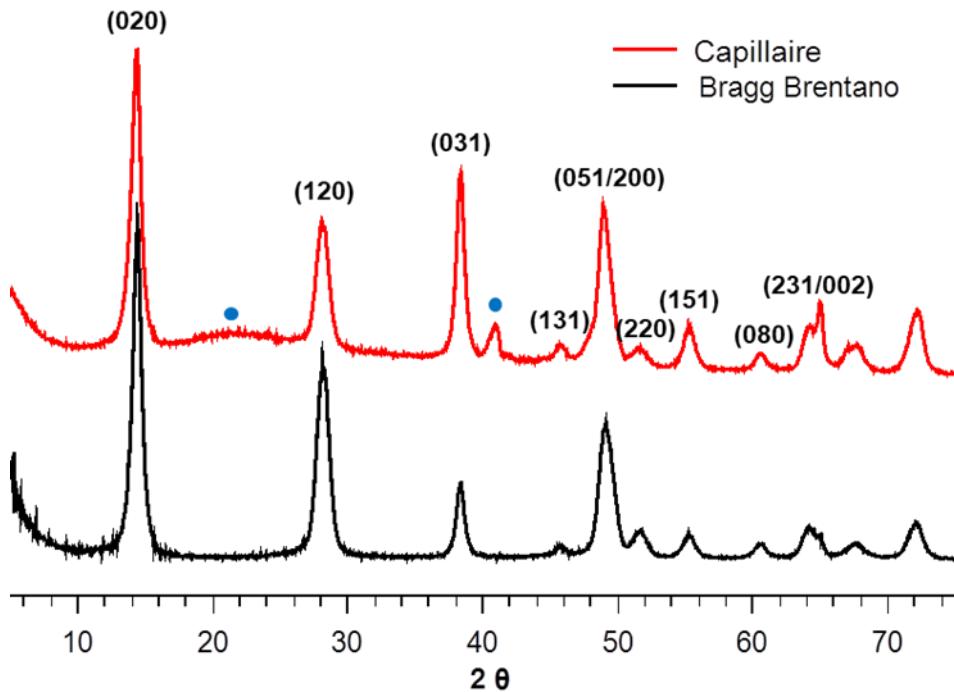


Figure 92: Analyse par DRX Bragg Brentano et capillaire de bâtonnets synthétisés à  $180^\circ\text{C}$  pendant 12 h ( $[OH]/[Al] = 2,63$ ). Les points bleus correspondent à des bandes dues au capillaire.

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  $11 \pm 1$  nm de large et  $23 \pm 2$  nm de long en diffraction des rayons X et

$6 \pm 1$  nm de large et  $87 \pm 45$  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 zétamétrie).

Tout d'abord, les bâtonnets longs et courts ainsi que les plaquettes ont été étudiés par zétamétrie (Chapitre matériel et méthode). Les bâtonnets courts et les bâtonnets longs présentent la même largeur, respectivement  $5 \pm 1$  nm et  $6 \pm 1$  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 ( $\mu$ -OH,  $\mu_2$ -OH,  $\mu_3$ -OH et  $\mu_4$ -O) qui lui sont propres<sup>11</sup>. 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.

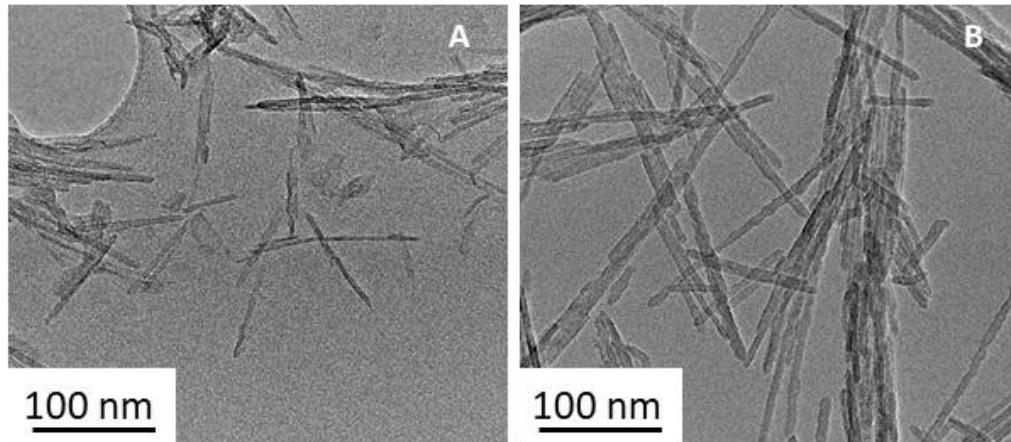


Figure 93: Clichés de MET des bâtonnets courts mélangés à des protoboehmites (a) et des bâtonnets longs (b).

Des suspensions de boehmite de concentration massique et de force ionique fixes ont été préparées (1 g.L<sup>-1</sup> de boehmite et 0,1 M de NaNO<sub>3</sub>). 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 pH = 3 et pH = 12 et toutes les demi-unités pH entre pH = 8 et pH = 10. Les résultats de l'analyse sont présentés Figure 94.

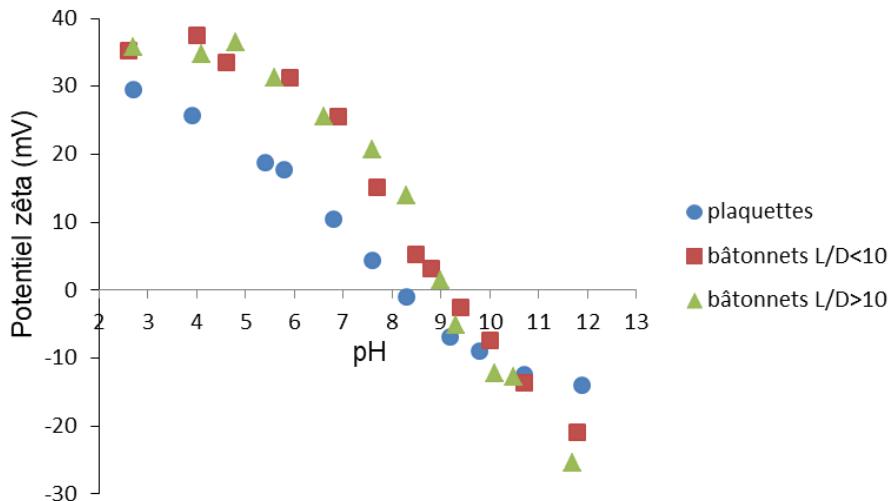


Figure 94: Analyse par zêtamétrie sur trois types d'objets : plaquettes, bâtonnets longs ( $L/D > 10$ ) et bâtonnets court ( $L/D < 10$ ). Les bâtonnets courts sont synthétisés à  $170\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 12 h et les bâtonnets longs à  $180\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 12 h.

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 différentes<sup>19</sup>. Il a été vérifié que la mesure était reproductible et répétable (Chapitre matériels et méthodes).

Les objets étudiés par zêtamétrie 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 lieu<sup>4</sup>. 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.

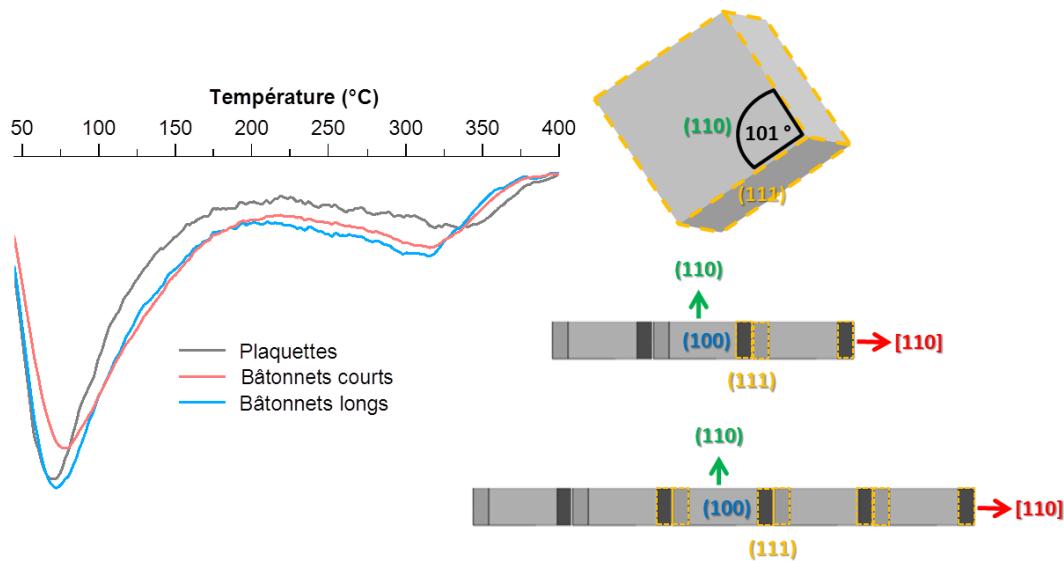


Figure 95: Courbes dérivées (ordre 1) de la perte en masse lors de la thermodesorption à iso-masse et normalisées par la surface spécifique pour trois alumines de morphologies différentes : plaquettes, bâtonnets courts et bâtonnets longs lavés 3 fois. Les teneurs en sodium sont précisées dans le Tableau 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'analyse<sup>97</sup>. 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 réaction<sup>97</sup>.

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 <sup>-1</sup> )	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	Température de désorption (°C)	Ethanol déshydraté (/nm <sup>2</sup> )
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<sup>-1</sup>. Ce phénomène peut être lié au pH final de synthèse de ces objets, basique et supérieur au PIE (pH<sub>f</sub> = 12 et PIE = 8,2). Les particules plaquettaire sont chargées négativement à la fin de la synthèse, cela une chimisorption forte des ions Na<sup>+</sup> en surface. Les ions Cl<sup>-</sup> 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<sup>-2</sup> (Tableau 27 et Annexe 21).

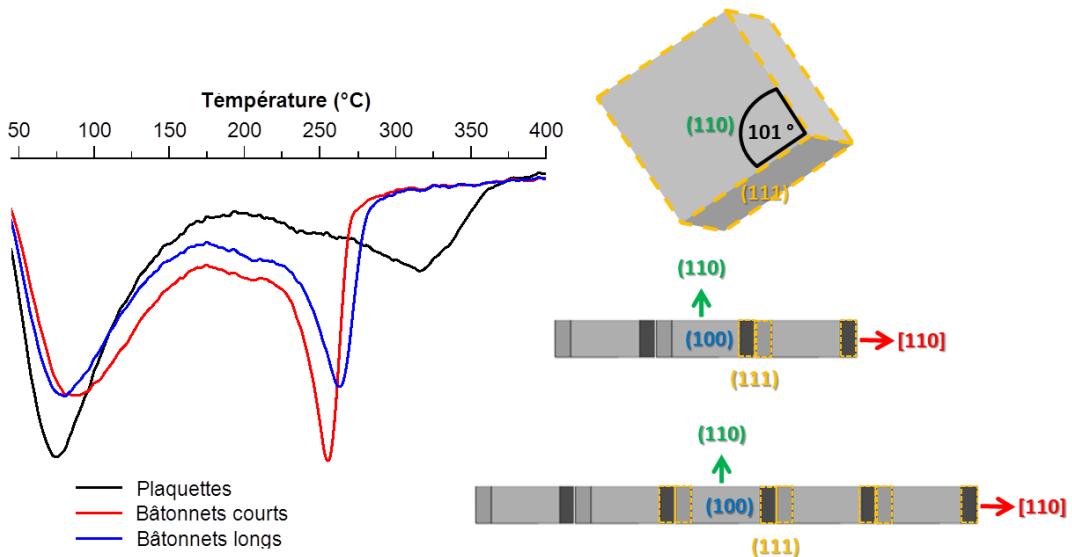


Figure 96: Courbes dérivées (ordre 1) de la perte en masse lors de la thermodesorption à iso-masse et normalisées par la surface spécifique pour trois alumines de morphologies différentes : plaquettes, bâtonnets courts et bâtonnets longs lavés 6 fois. Les teneurs en sodium sont précisées dans le Tableau 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 corrélérer 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  $\text{cm}^{-1}$  correspondant aux groupements « OH- $\mu_1$ -AlVI » de la face (101) et généralement observée pour l'alumine gamma. Ce résultat est caractéristique d'une alumine contenant beaucoup de sodium<sup>98</sup>. La présence de cette impureté nous empêche à nouveau d'obtenir des informations supplémentaires sur les faces exposées de ces objets et leurs proportions.

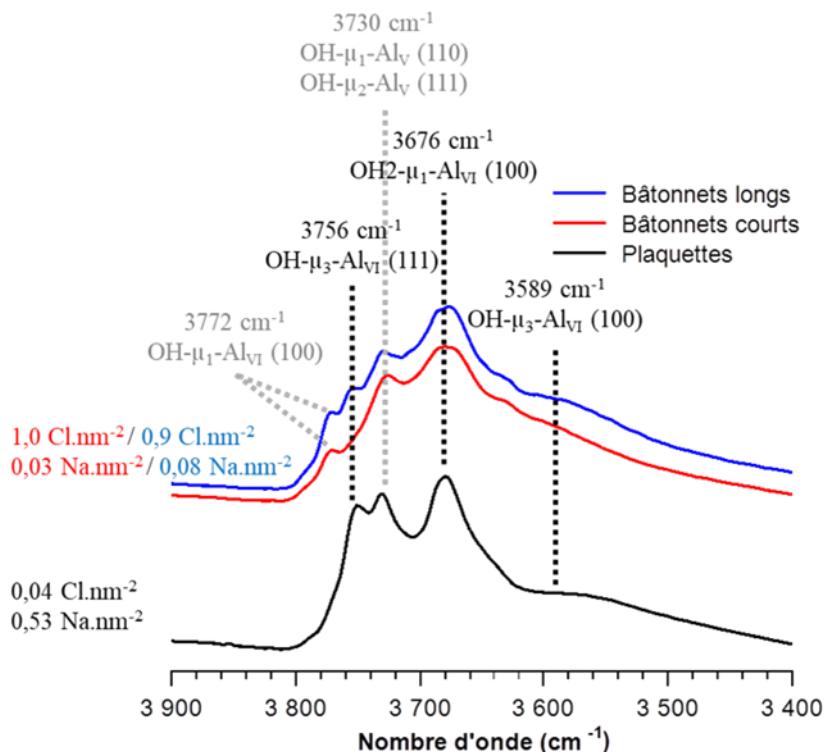


Figure 97: Analyse IR des hydroxyles de surface, réalisée sur les trois morphologies synthétisées. L'analyse a été faite sur l'alumine après calcination à 540 °C pendant 4 h. L'attribution est faite d'après les publications de Digne, M. et al.<sup>83,84,98</sup>

Les bâtonnets courts et longs conduisent à l'obtention de spectres légèrement différents. Les raies à 3772 cm<sup>-1</sup>, 3730 cm<sup>-1</sup> et 3676 cm<sup>-1</sup> correspondant respectivement à des groupements hydroxyles sur les faces (100), (110) et (111) sont présentes sur les deux spectres. Un léger épaulement correspondant aux groupements « OH- $\mu_3$ -Al<sub>VI</sub> » de la face (100) (3589 cm<sup>-1</sup>) est également discernable. Enfin, la raie correspondant aux groupements « OH- $\mu_3$ -Al<sub>VI</sub> » de la face (111) (3756 cm<sup>-1</sup>) n'est pas obtenue sur le spectre des bâtonnets courts. Les faces {111} ou les groupements « OH- $\mu_3$ -Al<sub>VI</sub> » 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 proportion sont donc similaires.

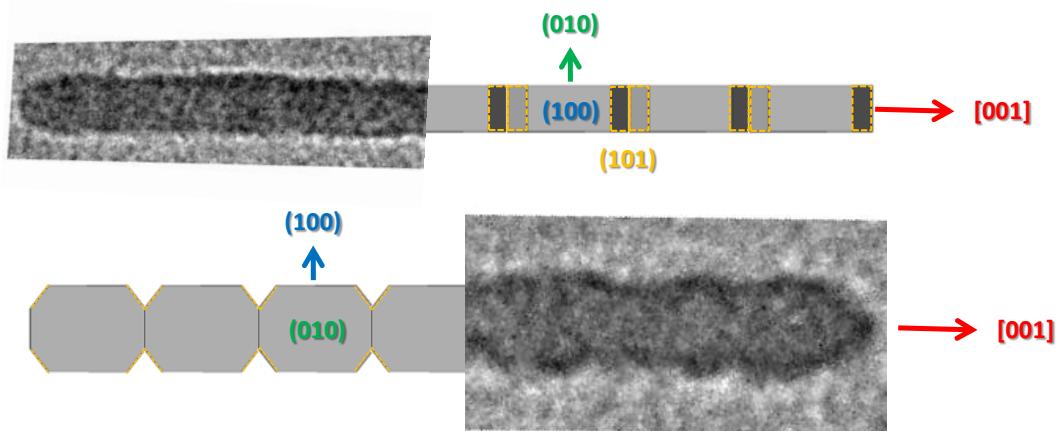


Figure 98: Représentation schématique de bâtonnets de boehmite formés par agrégation orientée de plaquettes.

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  $\text{Na}^+$  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 ( $0,04 \text{ Cl}.\text{nm}^{-1}$ ) et l'obtention d'une quantité non négligeable de ces mêmes ions (environ  $1 \text{ Cl}.\text{nm}^{-2}$ ) lors de la synthèse de bâtonnets, est similaire à celui développé pour les impuretés de type sodium. Les ions  $\text{Cl}^-$  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 synthèse<sup>21</sup>. 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

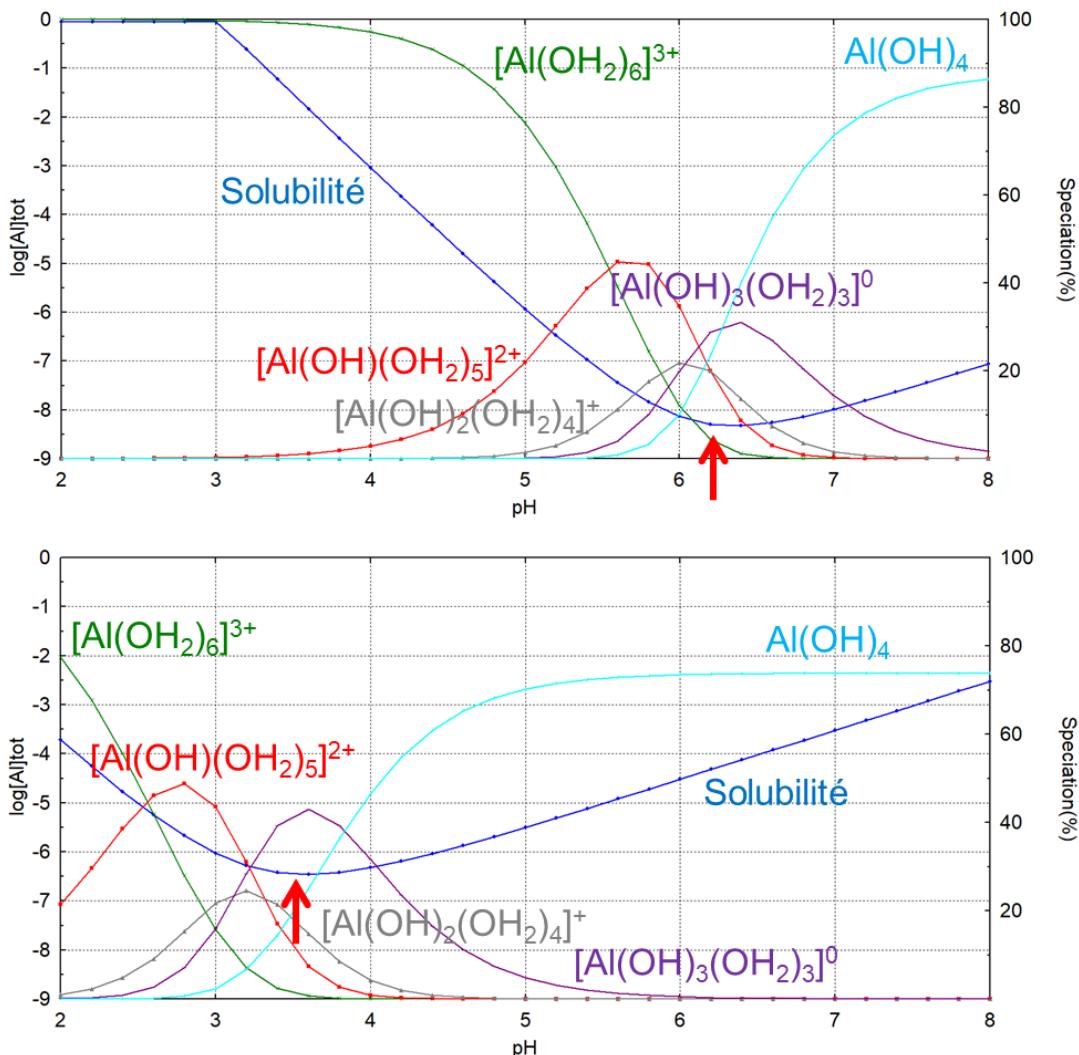


Figure 99: Diagramme de spéciation et de solubilité de l'aluminium à 25 °C (en haut) et à 200 °C (en bas) réalisé en collaboration avec G. Lefebvre (Institut de Recherche Chimie Paris Tech). La solubilité la plus faible est indiquée par la flèche rouge. Les concentrations en aluminium et sodium sont 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 protobohemites sont formées (pic à 10 ° 2θ 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 protobohemites grossissent par condensation tout d'abord pour former des plaquettes plus épaisses (le nombre de feuillets 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 attendre une valeur inférieure à 3.

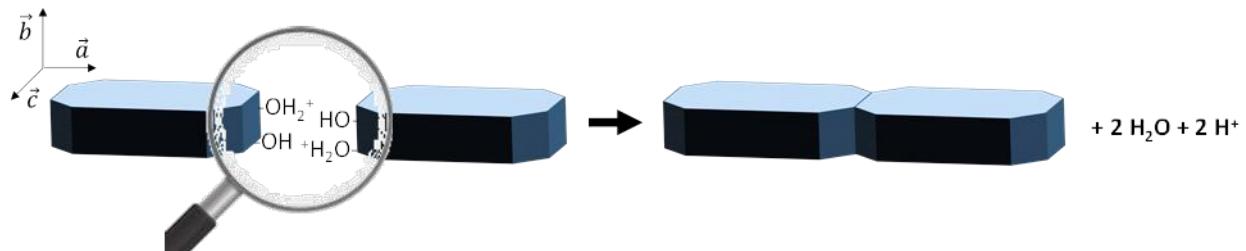


Figure 100 : Hypothèse de mécanisme de formation des bâtonnets (étape de croissance des particules).

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 constituants 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<sup>-1</sup>. La quantité d'ions H<sub>3</sub>O<sup>+</sup> introduits a été ajustée en fonction de la quantité d'aluminium. Les rapports molaires H<sup>+</sup>/Al utilisés sont de 0,4 et 0,8 (respectivement [HNO<sub>3</sub>] = 6,67\*10<sup>-3</sup> et 1,33\*10<sup>-2</sup> 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.

	<b>Sans acide</b>	<b>H/Al = 0,4</b>	<b>H/Al = 0,8</b>
Sans temps d'attente	169 nm $\pm$ 17 nm	143 nm $\pm$ 14 nm	146 nm $\pm$ 15 nm
Après 1 semaine	134 nm $\pm$ 13 nm	108 nm $\pm$ 11 nm	-
Après 1 mois	118 nm $\pm$ 12 nm	110 nm $\pm$ 11 nm	117 nm $\pm$ 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  $\mu$ m. Ce diamètre hydrodynamique équivalent correspond au diamètre hydrodynamique d'objets sphériques (diamètre de la particule entourée de sa sphère de solvatation) 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.

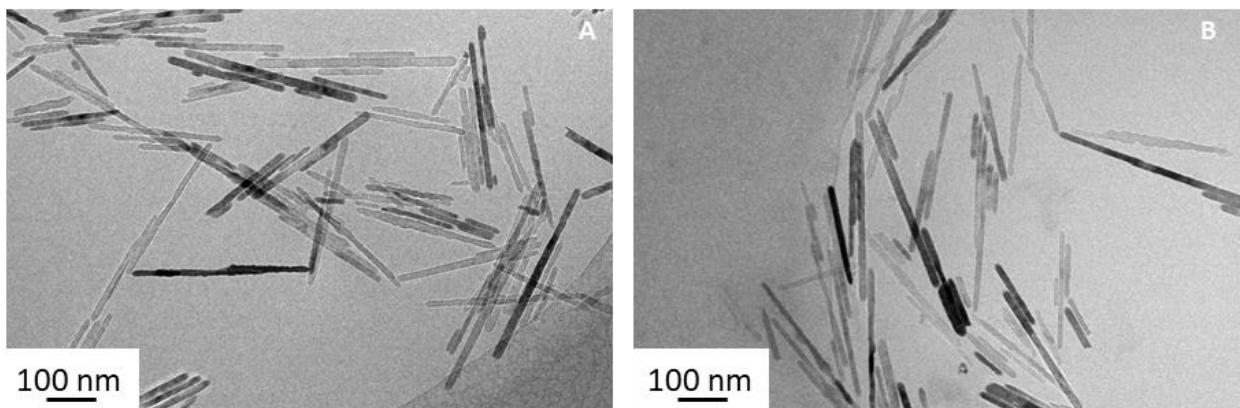


Figure 101: Clichés de CryoMET réalisés sur de la boehmite dispersée dans de l'eau sans ajout d'acide (a) et avec ajout d'acide (b) après maturation en solution durant une semaine. Le rapport  $H^+/Al$ , lors de l'ajout d'acide, est de 0,8.

## 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.<sup>16</sup> (déttaillée dans le Chapitre 1 – partie 2). Les énergies de surface des différentes faces calculées par Chiche, D. et al.<sup>19</sup> ont été reprises et adaptées au système étudié (pression de vapeur autogène et  $T = 170$  °C). Ces énergies,  $\gamma_0$ , 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 MUSIC<sup>11</sup>.

Equation 22: Loi de Gibbs avec «  $\Gamma$  » la densité d'adsorption des espèces  $i$  (mol.m<sup>-2</sup>), «  $\mu$  » représente un potentiel chimique et «  $\gamma$  » la tension ou l'énergie interfaciale<sup>18</sup>.

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

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)<sup>99</sup>. Les résultats sont présentés sur la Figure 102.

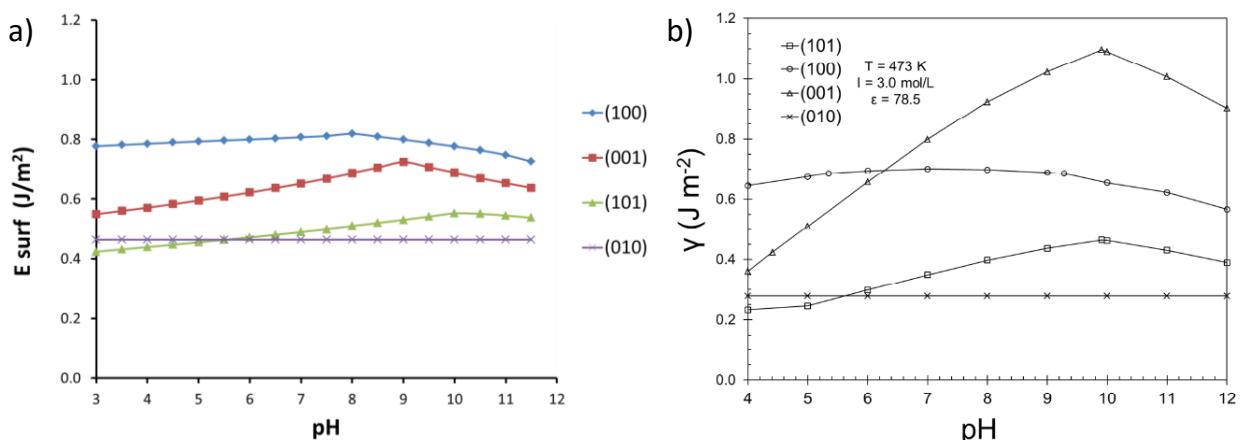


Figure 102: Diagrammes d'évolution des énergies de surface ( $\gamma$ ) de la boehmite en fonction du pH à 170 °C avec  $\epsilon = 40$  et  $I = 6$  M (a) et à 200 °C<sup>21</sup> avec  $\epsilon = 78,5$  et  $I = 3$  M (b).

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<sup>-2</sup> 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.*<sup>21</sup> 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.*<sup>21</sup> 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)
$E_{\text{surf}} 170 \text{ } ^\circ\text{C} (\text{mJ.m}^{-2})$	464	551	817	724
$E_{\text{surf}} 200 \text{ } ^\circ\text{C} (\text{mJ.m}^{-2})^{21}$	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 publication<sup>21</sup>. 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. Prange<sup>21</sup>.

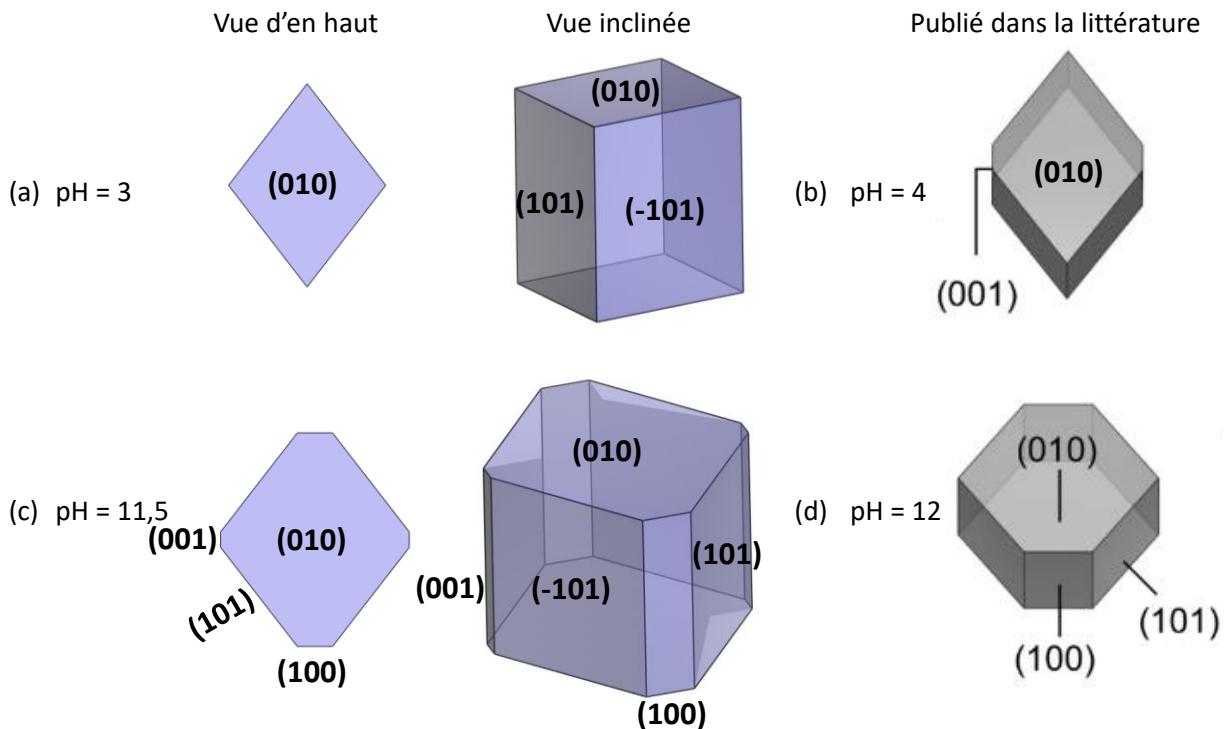


Figure 103: Simulation des morphologies obtenues pour le diagramme réalisé par M. Corral Valero à pH acide (a) et basique (c) à 170 °C. Morphologies obtenues par M. P. Prange et al.<sup>21</sup> à pH acide (b) et basique (d) à 200 °C.

Les morphologies obtenues par simulation à l'IFPEn et dans la littérature<sup>21</sup> 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.

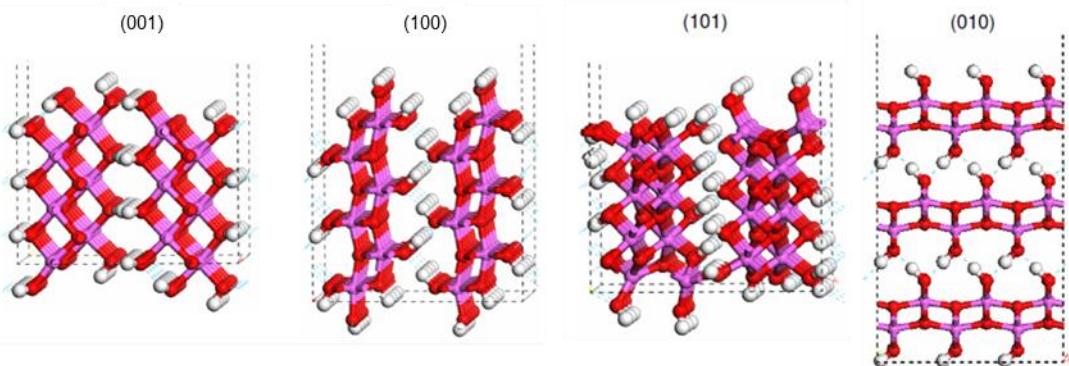


Figure 104: Géométries optimisées des surfaces hydratées de la boehmite (atomes d'aluminium en violet, d'oxygène en rouge et d'hydrogène en blanc)<sup>11</sup>. Les atomes de surface correspondant à la face identifiée se trouvent en haut de la figure.

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  $\text{pK}_a$  ( $\mu_2\text{-OH}/\mu_2\text{-O}^-$ ) de 15,23<sup>11</sup>. Ils ne sont pas chargés car ils sont sous leur forme hydroxo dans la gamme de pH étudiée. Au vue 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  $\text{mJ.m}^{-2}$  et 724  $\text{mJ.m}^{-2}$  respectivement) et elles possèdent des groupements hydroxyles chargés positivement à pH acide<sup>11</sup>. 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*

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

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)<sup>19</sup>. 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 «  $E^{solv,\varepsilon_r}$  » 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 »<sup>100</sup>. 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,  $\varepsilon_r = 1$ ) à 80 (proche de l' $\varepsilon_r$  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.

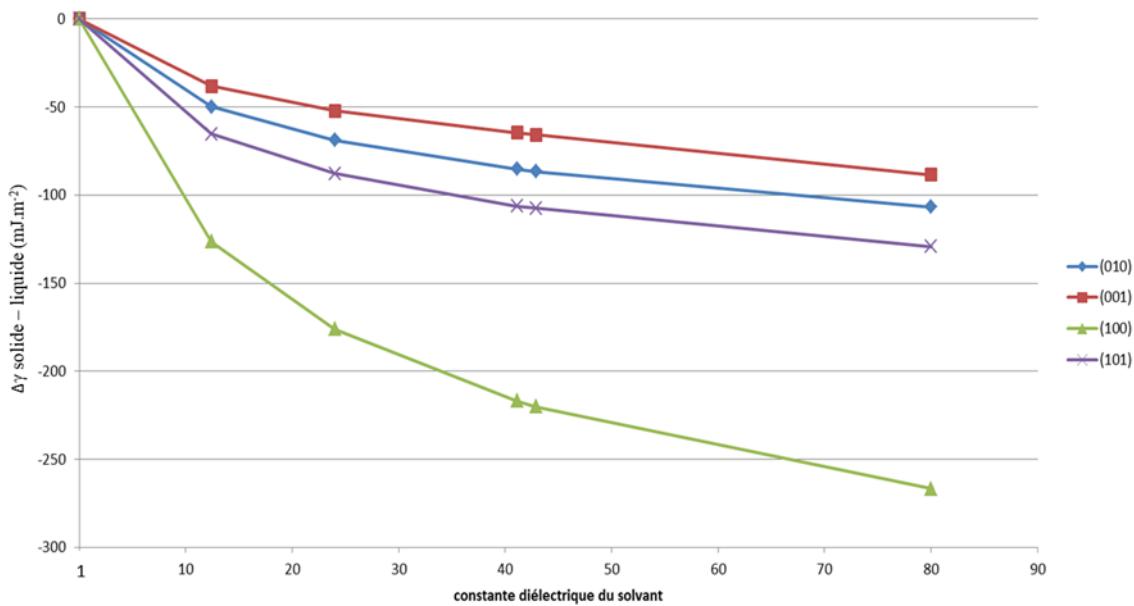


Figure 105: Evolution de l'énergie d'interface solide-liquide ( $\text{mJ.m}^{-2}$ ) en fonction de la constante diélectrique du solvant.

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 solvatation. 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<sup>19,101</sup>. 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 solvatation 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 faces<sup>102</sup>. 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 protobohemites. Ensuite les protobohemites s'agrègent pour former des objets fortement anisotropes. Lorsque la concentration est élevée les nuclei formés durant la première étape du mécanisme sont nombreux et de petits germes peuvent être stables<sup>18</sup>. Ces petits nuclei croissent pour former les

protoboehmites. Les protoboehmites 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 protoboehmites 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.

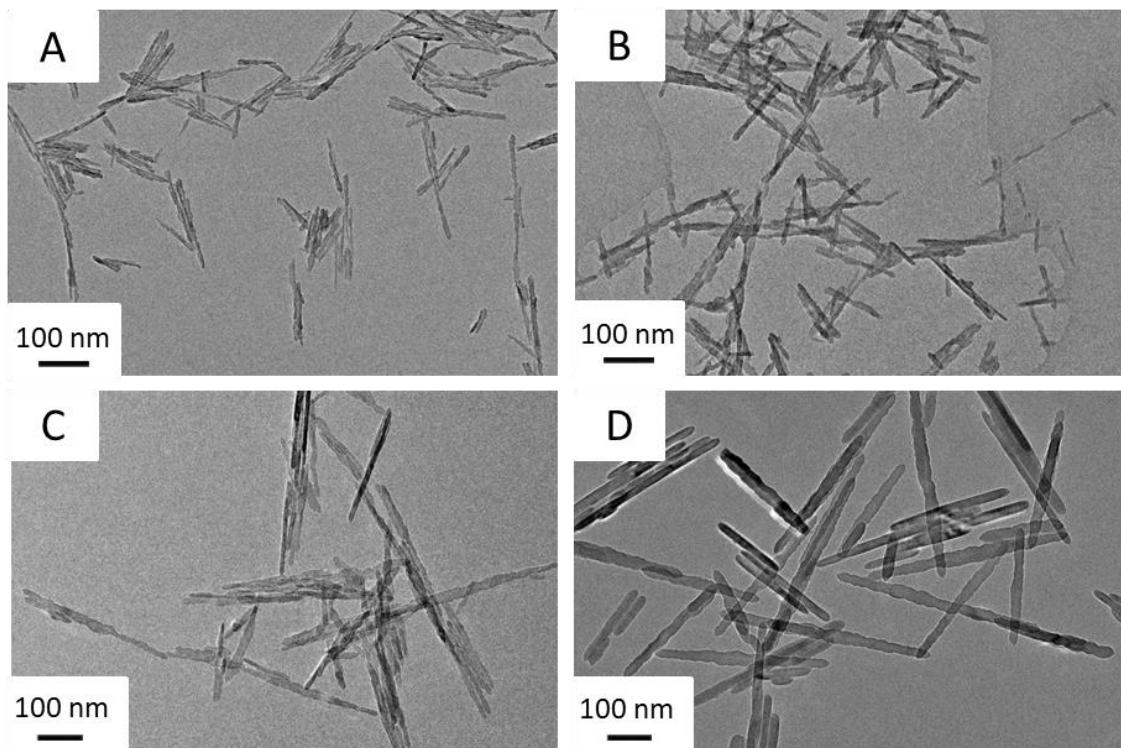


Figure 106: Synthèse de bâtonnets longs avec  $[OH]/[Al] = 2,63$  à  $200\text{ }^{\circ}\text{C}$  pendant 24 h et 72 h pour  $C = 0,075\text{ M}$  (respectivement (a) et (b)) et  $C = 1,5\text{ M}$  (respectivement (c) et (d)).

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.*<sup>21</sup> 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  $0,53 \text{ Na}.\text{nm}^{-2}$  et  $0,04 \text{ Cl}.\text{nm}^{-2}$  pour les plaquettes,  $0,03 \text{ Na}.\text{nm}^{-2}$  et  $1 \text{ Cl}.\text{nm}^{-2}$  pour les bâtonnets courts et  $0,08 \text{ Na}.\text{nm}^{-2}$  et  $0,9 \text{ Cl}.\text{nm}^{-2}$  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.

# Chapitre 5 : Optimisation des propriétés texturales d'alumines de différentes morphologies par le contrôle de l'agencement des particules

---

# Table des matières

---

<b>1</b>	<b>Description des boehmites initiales</b>	<b>186</b>
<b>2</b>	<b>Corrélation entre la géométrie des particules et les propriétés texturales obtenues</b>	<b>190</b>
<b>3</b>	<b>Effet du traitement post synthèse sur les propriétés texturales de l'alumine.</b>	<b>196</b>
3.1	<i>Effet du nombre de lavages</i>	197
3.2	<i>Conditions de séchage</i>	199
3.3	<i>Conclusion</i>	203
<b>4</b>	<b>Effets de la peptisation et de la neutralisation sur l'agencement des particules d'alumine.</b>	<b>204</b>
4.1	<i>Indice de dispersibilité</i>	205
4.2	<i>Effet de l'ajout de charges de surface sur l'état agencement des particules</i>	206
4.2.1	Tests de dispersion sur des plaquettes	207
4.2.2	Tests de dispersion sur des bâtonnets	213
4.3	<i>Conclusion</i>	215
<b>5</b>	<b>Effet du malaxage sur les propriétés texturales.</b>	<b>217</b>
5.1	<i>Résultats des essais réalisés</i>	218
5.2	<i>Tentative de quantification de l'état d'agencement des particules en fonction de la porosité</i>	223
<b>6</b>	<b>Conclusion</b>	<b>227</b>

L'alumine est en général mésoporeuse (de 2 à 50 nm). Les cristallites d'alumine sont par nature non poreuses et de taille nanométrique, ainsi la porosité provient des espaces intercristallites. Ces espaces peuvent être modifiés, notamment lors de l'étape de mise en forme des supports qui a pour but de passer d'une poudre à des objets de taille micro- ou millimétrique pouvant être utilisés dans des réacteurs industriels. De multiples techniques de mise en forme sont possibles : atomisation, compression / pastillage, granulation, malaxage-extrusion ou oil-drop. Dans cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la mise en forme par malaxage-extrusion. Ce type de mise en forme fait intervenir un travail mécanique qui peut être associé à un traitement de surface. En effet, les charges de surface peuvent être contrôlées par ajout d'acide et/ou de base à la poudre, générant ainsi des forces électrostatiques qui vont conditionner l'organisation inter-particulaire et donc le volume et le diamètre de pores.

Le but de ce chapitre est l'étude des différents paramètres opératoires et de leurs effets sur les propriétés texturales des alumines. Une optimisation des post-traitements de la synthèse (nombre de lavages et température de séchage) a tout d'abord été réalisée. Ensuite, de l'acide et/ou de la base a été ajouté(e) sur la poudre afin d'étudier le comportement de plusieurs matériaux (bâtonnets et plaquettes) durant les étapes de peptisation et de neutralisation. Pour comprendre comment s'organise le système sous différentes sollicitations, des clichés de microscopie électronique à balayage ainsi que des analyses par physisorption d'azote ont été réalisées. Les conditions opératoires menant aux volumes et diamètres de pores les plus élevés seront utilisées pour la préparation d'extrudés par malaxage-extrusion (Figure 107).

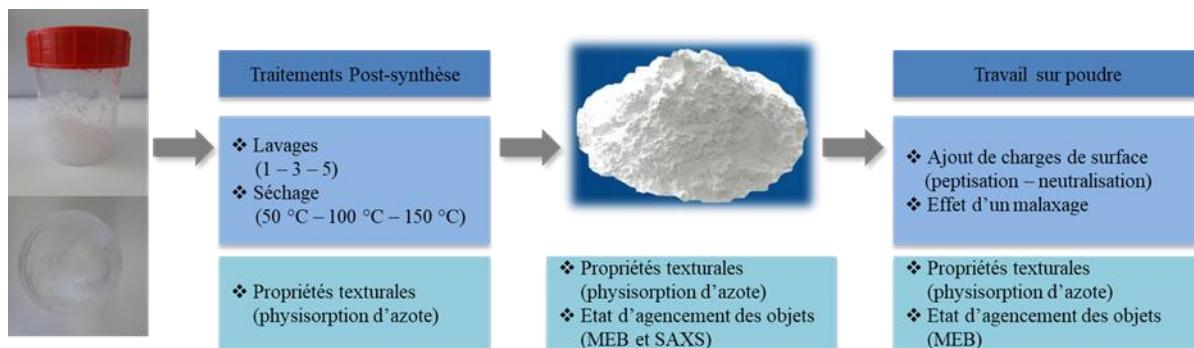


Figure 107: Description de la démarche suivie dans ce chapitre (encadrés bleu foncé). Détail des expériences dans les encadrés bleu et des analyses réalisées dans les encadrés bleu-vert.

## 1 Description des boehmites initiales

Nous avons vu dans le Chapitre 3 qu'il était possible de synthétiser deux morphologies différentes, isotropes et fortement anisotropes, par traitement hydrothermal de la suspension obtenue par addition de soude à une solution de chlorure ou de nitrate d'aluminium (Figure 108 et Figure 110).

Pour la synthèse de plaquettes, les conditions opératoires retenues sont un rapport  $[\text{OH}]/[\text{Al}]$  de 3,13, une température de réaction de 170 °C et un temps de réaction de 12 h. La concentration en aluminium du milieu réactionnel est de 1,5 M. Enfin, des lavages à l'eau ont été réalisés jusqu'à atteindre une conductivité inférieure ou égale à 0,03 S.m<sup>-1</sup>, ce qui correspond à 6 lavages en comptant la centrifugation permettant la séparation du surnageant et du produit précipité. Le pH initial de réaction est de 10,2 quel que soit le sel d'aluminium utilisé ( $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ou  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) et le pH final de 12,3 lorsque du chlorure d'aluminium est utilisé et de 12,6 pour le nitrate d'aluminium. Le rendement de la réaction en alumine est respectivement de 76 % et de 64 % (en considérant que la perte au feu des poudres obtenues est de 20%).

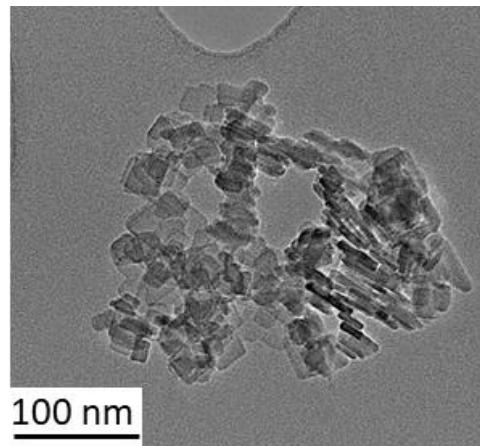


Figure 108: Cliché de microscopie électronique en transmission des plaquettes synthétisées à 170 °C pendant 12h. Le sel d'aluminium utilisé est  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ .

Les résultats de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur les échantillons après calcination à 540 °C pendant 4 h (Figure 109) sont présentés dans le Tableau 30. Les deux sels

d'aluminium mènent à l'obtention de plaquettes de dimensions et de propriétés texturales proches. Il n'y a donc pas d'effet du contre-ion lors de cette synthèse.

Tableau 30: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote et dimension des plaquettes mesurées sur les clichés de MET.

Précureur	$S_{BET}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)	épaisseur MET (nm)	Largeur MET (nm)
$AlCl_3.6H_2O$	150	0,46	13	$7 \pm 1$	$27 \pm 7$
$Al(NO_3)_3.9H_2O$	157	0,49	11	$8 \pm 1$	$24 \pm 6$

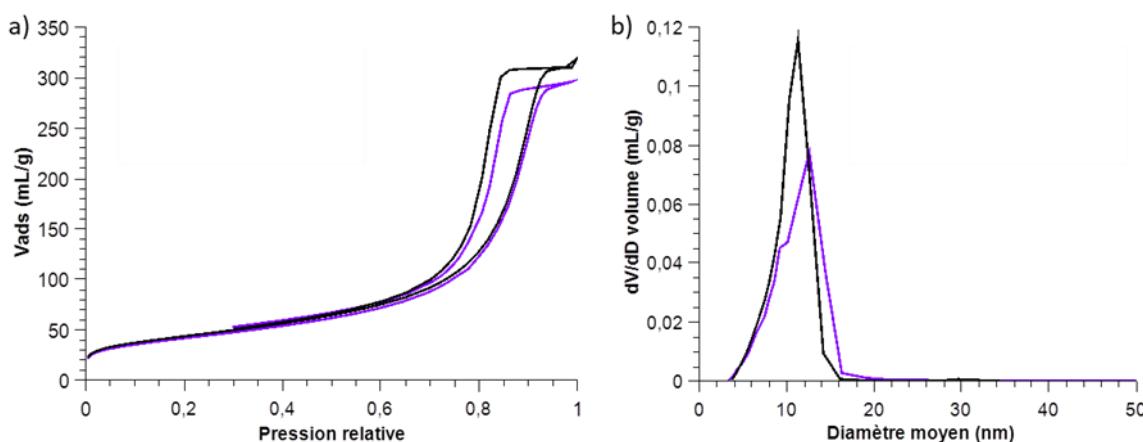


Figure 109: Résultat de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur l'alumine plaquettaire après calcination : (a) isotherme d'adsorption / désorption d'azote et (b) distribution de tailles de pores. Synthèse utilisant  $Al(NO_3)_3.9H_2O$  en noir et  $AlCl_3.6H_2O$  en violet.

Pour la synthèse de bâtonnets ayant un rapport d'anisotropie supérieur à 10 (Figure 110), nous avons choisi de nous placer à un rapport  $[OH]/[Al]$  de 2,63. La température de réaction et le temps de réaction sont de 180 °C et 12 h. La concentration en aluminium du milieu réactionnel est de 1,5 M. Enfin, des lavages à l'eau ont été réalisés jusqu'à atteindre une conductivité inférieure ou égale à 0,03 S.m<sup>-1</sup>, ce qui correspond à 5 lavages en comptant la centrifugation permettant la séparation du surnageant et du produit précipité.

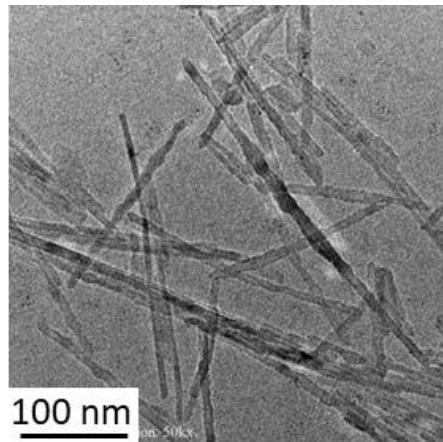


Figure 110: Cliché de microscopie électronique en transmission des bâtonnets synthétisés à 180 °C pendant 24 h. Le sel d'aluminium utilisé est  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ .

Le pH initial de réaction pour les chlorures et les nitrates d'aluminium est de 4,2 et le pH final de 2,5. Le rendement de la réaction en alumine est de respectivement 44 % et 42 %. Ces valeurs, assez faibles, sont dues aux multiples lavages. En effet, les bâtonnets sont chargés et de taille nanométrique, ils ont donc tendance à rester dans le surnageant. La perte au feu prise en compte est de 21 % pour les deux synthèses (mesure effectuée uniquement sur la poudre obtenue à partir de  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ).

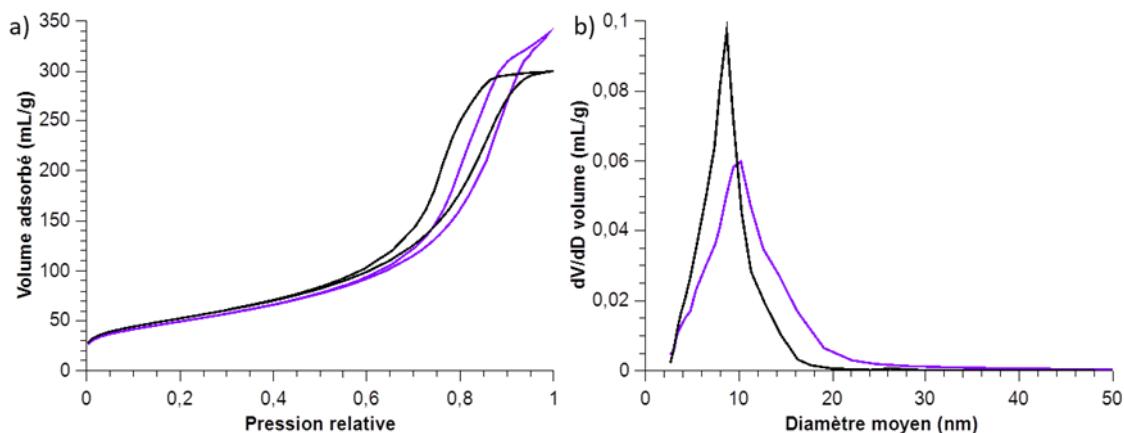


Figure 111: Résultat de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur l'alumine fortement anisotrope après calcination : (a) isotherme d'adsorption / désorption d'azote et (b) distribution de tailles de pores. Synthèse utilisant  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  en noir et  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  en violet à 180 °C pendant 12 h.

Une analyse par adsorption d'azote a été réalisée sur chacun des échantillons après calcination à 540 °C pendant 4 h (Figure 111). Les résultats texturaux ainsi que les dimensions des particules mesurées sur les clichés de microscopie électronique en transmission sont

présentés dans le Tableau 31. Les dimensions des particules sont proches si l'écart-type sur la mesure est pris en compte (histogrammes en Annexe 24). Par contre, les propriétés texturales diffèrent légèrement. Ces propriétés sont dues à la fois à la morphologie des particules et à leur manière de s'agencer les unes par rapport aux autres. La morphologie étant peu affectée par la nature du contre-ion utilisé, la différence de texture observée peut être due à un effet du contre-ion sur l'agencement des particules. Il est cependant nécessaire de confirmer ce résultat en reproduisant les synthèses.

Tableau 31: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote et dimensions des particules déduites des clichés MET des bâtonnets.

	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)	Longueur MET (nm)	Largeur MET (nm)
$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	$178 \pm 9$	$0,52 \pm 0,01$	$11 \pm 0,2$	$87 \pm 45$	$7 \pm 1$
$Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$189 \pm 9$	$0,46 \pm 0,01$	$9 \pm 0,2$	$161 \pm 63$	$8 \pm 2$

*La synthèse de plaquettes est robuste et la morphologie obtenue tout comme les propriétés texturales mesurées ne dépendent pas du sel d'aluminium utilisé. La synthèse de bâtonnets présente quant à elle une morphologie similaire en microscopie mais des propriétés texturales légèrement différentes lorsque le contre-ion utilisé varie. Les synthèses n'ayant été réalisées qu'une seule fois il est difficile de conclure à propos de l'effet des contre-ions sur l'agencement des particules pour le moment. Une étude plus approfondie (reproductibilité du résultat et série de clichés de microscopie) est nécessaire. Afin de nous affranchir de potentiels problèmes de reproductibilité sur les bâtonnets, toutes les analyses d'une même étude sont faites sur le même batch de synthèse.*

## 2 Corrélation entre la géométrie des particules et les propriétés texturales obtenues

Les propriétés texturales mesurées sur les alumines très anisotropes ont été comparées à celles pouvant être théoriquement atteintes lorsque l'empilement des particules est aléatoire. Pour ce faire, la surface spécifique théorique a été calculée en prenant en compte les dimensions des objets mesurés sur les clichés de microscopie électronique en transmission (Equation 24).

*Equation 24: Calcul de la surface spécifique des bâtonnets.*

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

Nous avons ensuite appliqué l'équation de Philipse (Equation 25) sur les particules anisotropes. Cette équation nous permet d'accéder à la fraction de volume solide au sein du matériau lorsque celui-ci est composé de cylindre de longueur « L » et de deux parties hémisphériques au bout du cylindre de diamètre « D ». Il est à noter que les résultats de l'étude de A. P. Philipse sont transposables à une morphologie ne comportant pas les deux hémisphères tant que le rapport d'anisotropie est largement supérieur à 1. Un nombre de points de contact constant de 5,4 (A. P. Philipse<sup>5</sup>) a été pris pour chaque objet fortement anisotrope.

*Equation 25: Calcul du taux de vide selon A. P. Philipse<sup>5</sup> (équation 6 de la publication).*

$$\text{Fraction de volume de solide (\%)} = \frac{5,4}{L/D * (4D/L + 3L/D/(3L/D)+2)}$$

La fraction de volume de solide peut être reliée au volume poreux grâce à l'Equation 26. La masse volumique utilisée est de 3,65 cm<sup>3</sup>.g<sup>-1</sup>.

*Equation 26: Calcul du volume poreux.*

$$\text{Volume poreux (cm}^3.\text{g}^{-1}\text{)} = \frac{1 - \text{fraction de volume de solide}}{\text{fraction de volume de solide} * \text{masse volumique}}$$

Ces équations ont également été appliquées sur d'autres bâtonnets ayant été décrits dans le Chapitre 3 (Tableau 32) pour avoir une série de point avec des rapports d'anisotropie différents. Cela facilite la comparaison de nos données expérimentales avec les valeurs calculées par l'équation de A. P. Philipse<sup>5</sup>.

	Echantillon 1	Echantillon 2	Echantillon 3	Echantillon 4	Echantillon 5	Echantillon 6
Synthèse dans autoclave de 500 mL	oui	oui	non	non	non	non
Conditions réactionnelles	180 °C - 24h 1,5 M	180 °C - 24h 1,5 M	200 °C - 12 h 1,5 M	200 °C - 12 h 0,75 M	200 °C - 12 h 0,075 M	200 °C - 12 h 0,15 M
Largeur (nm)	7	9	10	13	17	15
Longueur (nm)	87	109	145	177	99	96
L/D	13.4	12.2	14.3	13.8	5.7	6.4
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	178	167	156	147	123	126
$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0.52	0.68	0.8	0.5	0.67	0.71
$D_p$ (nm)	11.2	14	24.8	13.2	20.3	22.3
$S_{calculée}$ (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	172	126	110	88	67	77

Tableau 32: Comparaison des surfaces spécifiques calculées à partir de l'Equation 24 et des surfaces spécifiques mesurées par adsorption d'azote sur l'alumine (calcination 540 °C – 4 h). Les conditions expérimentales d'obtention de bâtonnets de rapport d'anisotropie diffèrent ainsi que les résultats des mesures de particules de boehmite sur les clichés de microscopie sont précisées dans le tableau.

La Figure 112 montre une corrélation entre les surfaces calculées et mesurées présentées dans le Tableau 32 ( $R^2 = 0,9$ ). Les surfaces spécifiques calculées en utilisant les dimensions des bâtonnets de boehmite mesurées par microscopie, sont inférieures aux surfaces spécifiques déduites de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur alumine gamma (Tableau 32 et Figure 112). Tous les points obtenus sont donc sous la droite de parité (Figure 112). De plus, plus les particules synthétisées sont grosses, plus les points obtenus s'éloignent de cette droite de parité. Cette observation peut s'expliquer de plusieurs manières. Tout d'abord, les dimensions des particules ont été mesurées sur de la boehmite et non sur l'alumine gamma, or le coefficient de rétractation pendant la calcination est de 30 % selon la direction [010] (largeur des bâtonnets). Ensuite, des particules plus grosses peuvent être moins élastiques et donc se déformer lors de la calcination. Des fractures pouvant contribuer à la surface spécifique peuvent alors être formées<sup>103</sup>. Le mécanisme de formation des bâtonnets est une agrégation orientée non parfaite de particules primaires, ce qui peut entraîner l'obtention d'une surface spécifique plus importante que la surface spécifique théorique. Enfin la surface latérale des parallélépipèdes à base carrée est plus élevée que celle des cylindres de 27 %. La différence entre surface calculée et surface mesurée provient donc probablement de toutes les hypothèses de calcul.

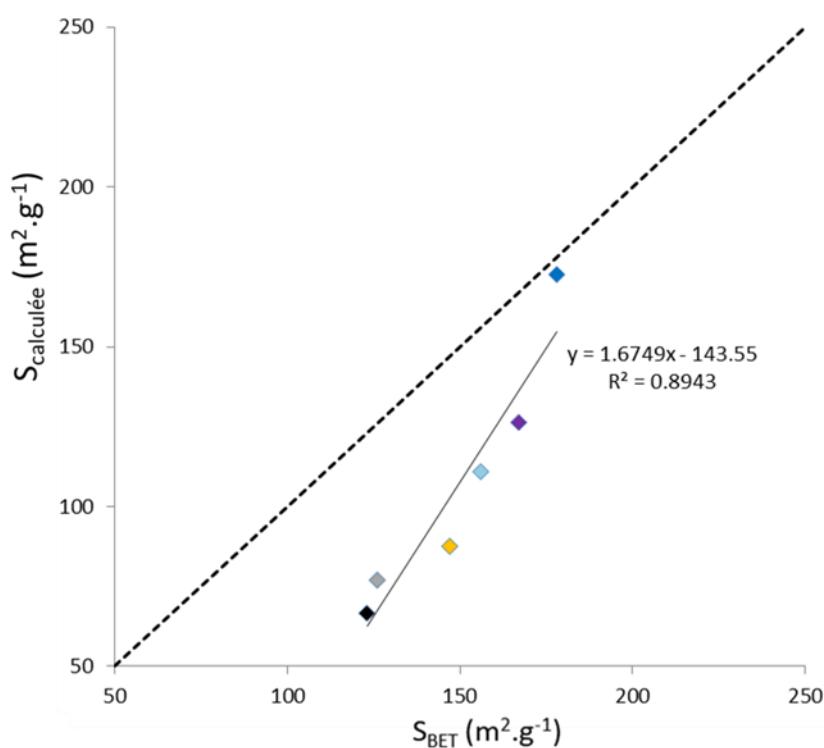


Figure 112: Surface spécifique calculée ( $S_{calculée}$ ) en fonction de la surface spécifique mesurée par adsorption d'azote ( $S_{BET}$ ) pour les échantillon 1 à 6 (losanges respectivement bleu, violet, bleu clair, jaune, noir et gris). La droite de parité ( $f(x) = y$ ) est indiquée en pointillés.

Les propriétés texturales de chacun des six types de bâtonnets décrits dans le Tableau 32 ont été comparées au modèle développé par A. P. Philipse<sup>5</sup>. Dans la publication, l'auteur démontre que lorsque le rapport d'anisotropie des objets est supérieur à un valeur d'environ 15 ( $\ln(L/D) = 2,7$ ), un empilement aléatoire avec un nombre de points de contact entre particules de 5,4 est observé (Figure 113). De plus, en dessous d'un rapport d'anisotropie de 3 ( $\ln(L/D) = 1,1$ ) l'empilement des particules tend à devenir dense<sup>5</sup>. Plus l'empilement est dense, plus le nombre de points de contact entre particules est élevé. Il est de 6 par exemple pour des sphères<sup>5</sup>.

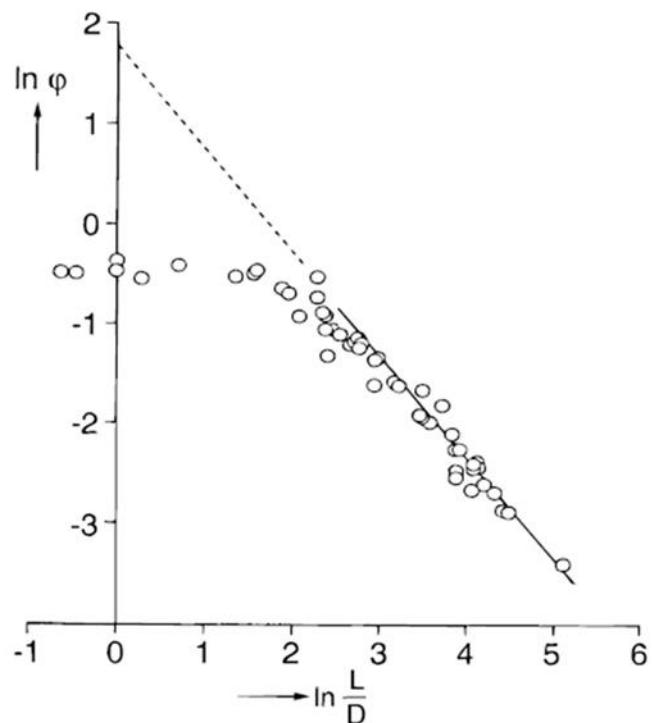


Figure 113: Evolution de la fraction de volume de solide ( $\phi$ ) en fonction du rapport d'anisotropie<sup>5</sup>. La droite représente un nombre de points de contact entre particules de 5,4.

Nous avons positionné nos échantillons au regard des résultats de l'étude (Figure 114). Les échantillons que nous avons synthétisés se situent tous entre un rapport d'anisotropie de 3 et de 15. Cela signifie que la fraction de vide et donc le volume poreux dépend fortement de l'agencement des particules et du nombre de points de contact entre elles. Pour les rapports d'anisotropie supérieurs à 10, un nombre de points de contact proche de 5,4 est obtenu. Ce résultat tant à montrer que les particules seraient orientées de manière aléatoire dans les échantillons.

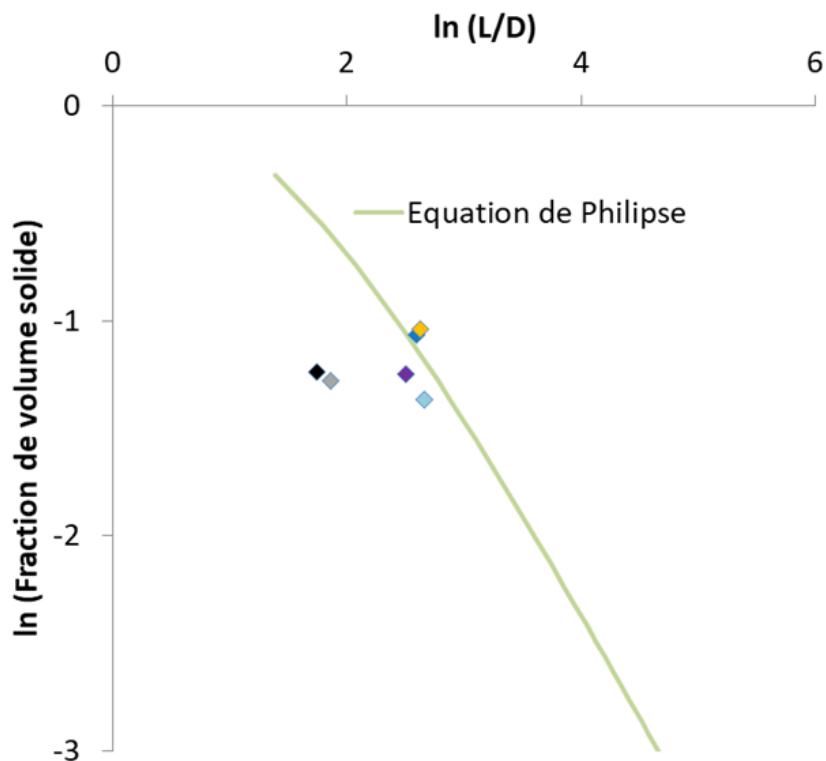


Figure 114: Positionnement des données texturales expérimentales pour les échantillons 1 à 6 (losanges respectivement bleu, violet, bleu clair, jaune, noir et gris) avec l'équation de Philipse<sup>5</sup>.

Des clichés de microscopie (MEB) ont été réalisés après calcination à 540 °C pendant 4 h sur une poudre compacte de bâtonnets de boehmite synthétisée dans les mêmes conditions que les échantillons 1 et 2 et fracturée avant broyage. Les clichés montrent clairement l'obtention de bâtonnets empilés de manière très orientée et présentant un nombre de points de contact supérieur à 5,4 (Figure 115). Il apparaît donc que la porosité de ces échantillons peut être améliorée en générant un empilement plus aléatoire.

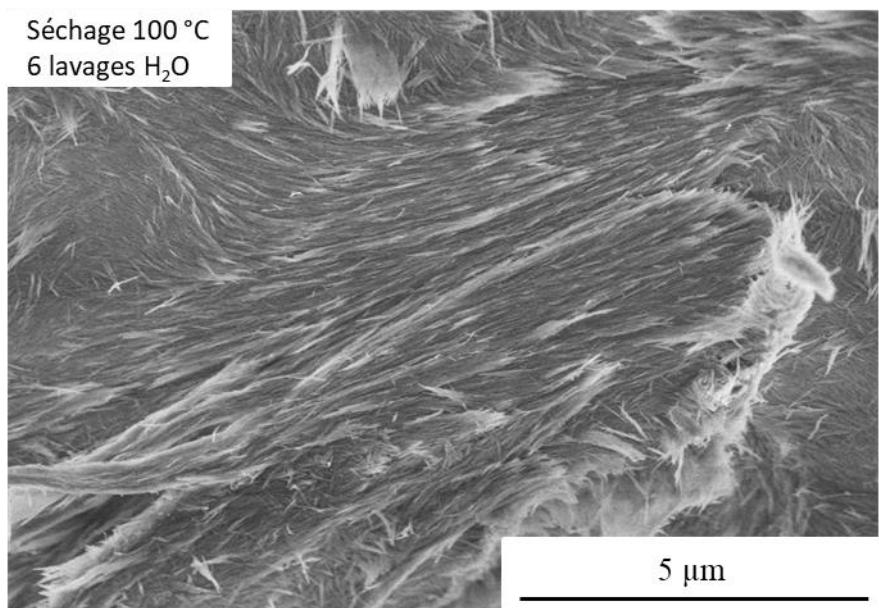


Figure 115: Cliché de MEB d'une poudre compacte synthétisée à 180 °C pendant 24 h en utilisant  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  et  $NaOH$ . Le rapport  $[OH]/[Al]$  est de 2,63.

### 3 Effet du traitement post synthèse sur les propriétés texturales de l'alumine.

Afin de générer un empilement des particules plus désorganisé, nous avons fait varier (Figure 107) le nombre de lavages effectués sur le gel de boehmite et la température de séchage. Ces paramètres ont été variés sur un même lot de synthèse pour s'affranchir d'éventuels problèmes de reproductibilité de la synthèse.

#### 3.1 Effet du nombre de lavages

Un nombre différent de lavages (1 – 3 – 5 lavages à l'eau distillée) a été effectué après une synthèse de bâtonnets à partir de nitrate d'aluminium, afin de vérifier si l'étape de centrifugation ne favorise pas un alignement des bâtonnets dans le culot. Le premier lavage correspond à la séparation du précipité et du surnageant.

Jusqu'à présent le nombre de lavage était dicté par la conductivité qui devait être inférieure à  $0,03 \text{ S.m}^{-1}$  (entre 5 et 6 lavages quel que soit le contre-ion utilisé durant la synthèse).

L'analyse par physisorption d'azote sur l'alumine lavée une seule fois présente une surface spécifique très faible (Figure 116). Cette valeur est certainement due à la force ionique très élevée du milieu réactionnel. En effet, 336,1 g de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  (0,90 mol) et 95 g (2,375 mol) de soude sont engagés lors de la réaction (600 g d'eau distillée). A la fin on obtient donc pour un rendement de 50 % 0,45 mol de boehmite pour 2,375 mol de  $\text{NaNO}_3$ . La solubilité de ce sel à 25 °C étant de  $921 \text{ g.L}^{-1}$ , le sel est réparti dans le surnageant et en surface les particules. La présence d'autant de contre-ions induit un écrantage des charges et facilite un assemblage cohésif des particules<sup>104</sup> même si elles sont fortement chargées positivement ( $\text{pH}_f$  de synthèse < 3), ce qui entraîne une perte de volume poreux importante (Figure 117). De plus, durant le séchage, le sel non poreux cristallise, ce qui engendre une baisse de surface spécifique.

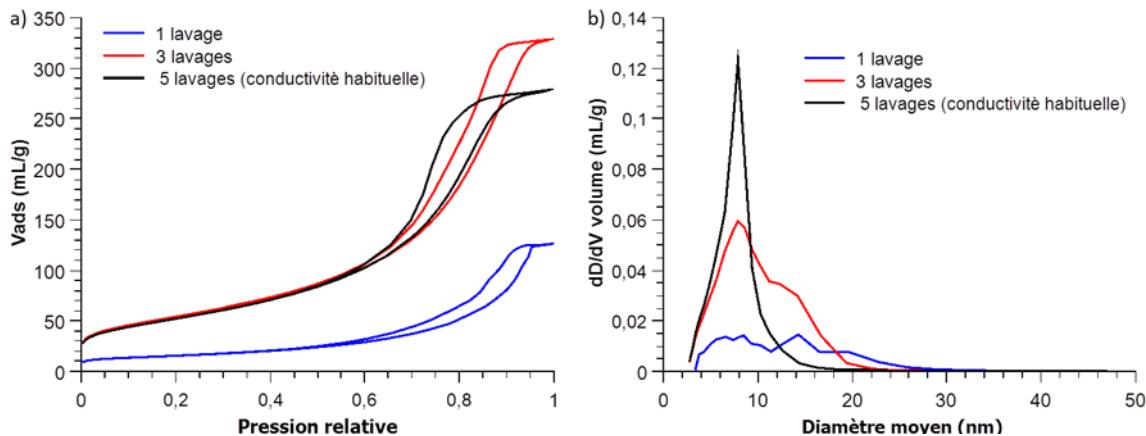


Figure 116: Effet du nombre de lavage sur les propriétés texturales de l'alumine gamma : (a) isotherme d'adsorption/désorption d'azote et (b) distribution de tailles de pores.

Après 3 et 5 lavages, les surfaces spécifiques sont respectivement de  $195 \pm 10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $188 \pm 9 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , la majeure partie du sel a été éliminée. Les résultats de l'analyse par physisorption d'azote sont détaillés dans le Tableau 33.

Tableau 33: Propriétés texturales des alumines lavées 3 ou 5 fois.

Nombre de lavages	S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	D <sub>p</sub> (nm)
3	195	0,51	10
5	188	0,43	8

Les propriétés texturales mesurées les plus élevées sont obtenues après trois lavages. Le nombre de lavages, s'il est important, peut donc lui aussi contribuer à la formation d'un assemblage cohésif de particules.

Lors des premiers lavages, la force ionique diminue fortement (élimination du sel) et la surface des bâtonnets est toujours protonée. Les particules vont donc se repousser fortement et s'agencer de manière désordonnée (Figure 117). Au-delà de trois lavages, après élimination des sels, la charge de surface des particules diminue car le pH de la solution augmente. En effet, les charges de surface sont dues aux groupes hydroxyles de surface, qui sont majoritairement chargés positivement en milieu acide et négativement en milieu basique. Ainsi au cours des lavages, le pH de la suspension augmente et contribue à un déplacement des équilibres de charge vers le PIE, en accord avec les mesures de conductivité. Les charges répulsives entre bâtonnets diminuent donc au cours des lavages et les particules vont de plus en plus s'aligner (Figure 117). Cela explique pourquoi au cours des lavages une augmentation des propriétés

texturales est observée dans un premier temps, puis dans un second temps une diminution de ces propriétés est mesurée. Il serait intéressant de faire des mesures de pH sur le surnageant afin de valider le comportement de la surface après trois lavages.

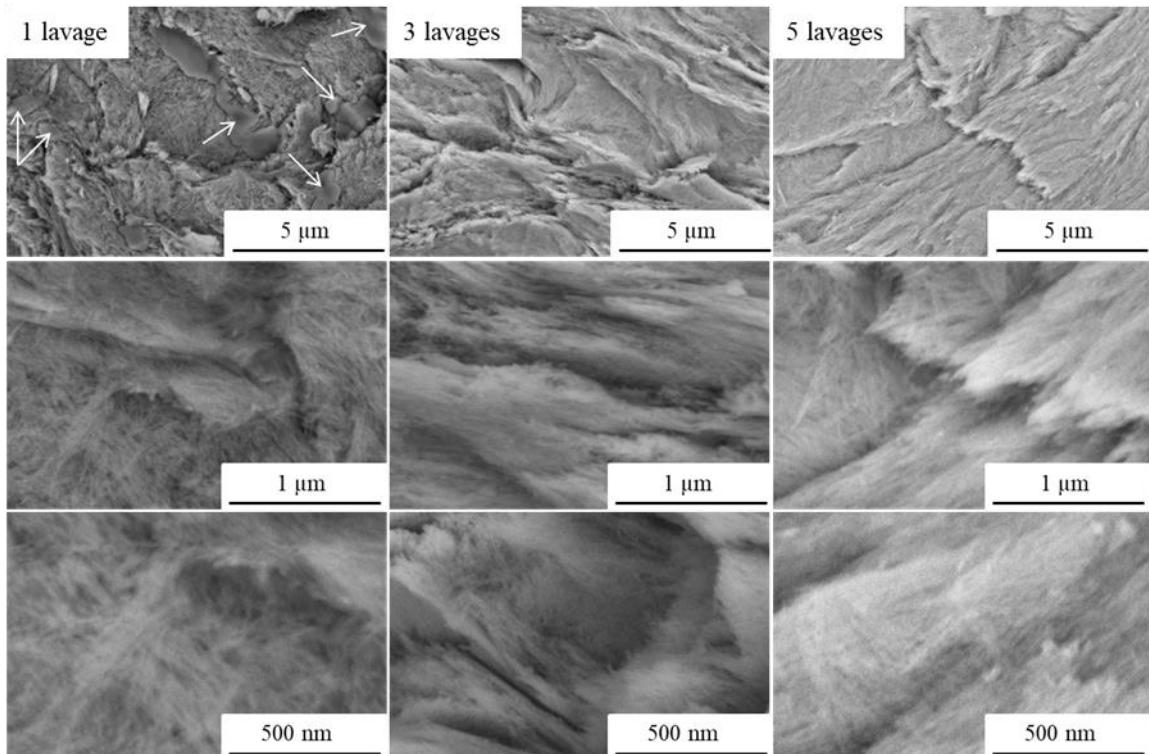


Figure 117: Clichés de MEB réalisés sur les échantillons ayant été lavés 1, 3 et 5 fois. Les flèches indiquent la présence de sel ( $NaNO_3$ ).

L'élimination du sel résiduel est prioritaire par rapport l'obtention d'un volume poreux élevé. Nous avons donc choisi de conserver le critère utilisé jusqu'à présent pour les lavages, à savoir atteindre une conductivité inférieure à  $0,03 \text{ S.m}^{-1}$ .

### 3.2 Conditions de séchage

La température de séchage d'une boehmite obtenue par précipitation d'un sel d'aluminium avec une base peut elle aussi avoir une influence sur les propriétés texturales<sup>105</sup>. C'est pourquoi, nous nous sommes intéressés à l'effet de ce paramètre sur les propriétés texturales des bâtonnets et des plaquettes que nous avons synthétisés à partir de chlorure d'aluminium et de soude. Quatre séchages différents ont été testés : la lyophilisation (congélation suivie d'une sublimation) et le placement pendant une nuit du gel obtenu en fin de

synthèse dans des étuves préchauffées à 50 °C, 100 °C et 150 °C. Les résultats de l'analyse par physisorption d'azote réalisée sur les échantillons très anisotropes calcinés sont présentés sur la Figure 118.

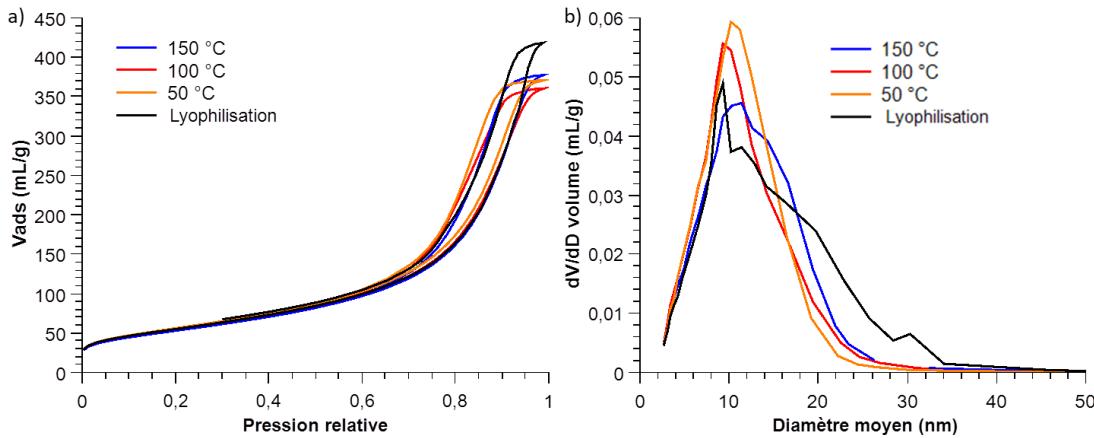


Figure 118: Résultats des analyses de physisorption d'azote réalisées sur l'alumine gamma de morphologie très anisotrope obtenue par voie hydrothermale en mélangeant  $\text{AlCl}_3$  et  $\text{NaOH}$  (calcination 540 °C - 4 h): (a) isotherme d'adsorption / désorption d'azote et (b) distribution de tailles de pores.

Les propriétés texturales des alumines très anisotropes obtenues après des séchages en étuve à différentes températures (50 °C, 100 °C et 150 °C) sont similaires (Figure 118). La surface spécifique est de  $196 \pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , le volume poreux de  $0,57 \pm 0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et le diamètre de pore de  $12 \pm 1 \text{ nm}$ . Il n'y a donc pas d'effet de la température de séchage dans une étuve, sur les propriétés texturales de ces alumines. Le séchage par lyophilisation permet quant à lui une augmentation forte du volume poreux,  $V_p = 0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  contre  $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour un séchage en étuve, ainsi qu'une légère augmentation du  $D_p$  (15 nm). La surface spécifique reste stable,  $198 \pm 6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

Des clichés de microscopie ont été réalisés sur les boehmites séchées à 100 °C et lyophilisées afin de voir s'il est possible de relier les propriétés texturales mesurées en analyse par adsorption d'azote à l'état d'agencement des particules. Il apparaît clairement sur la Figure 119 que la lyophilisation permet l'obtention d'un état d'agencement beaucoup plus désordonné que le séchage à 100 °C dans une étuve. La taille des « fagots » de bâtonnets observés après séchage à 100 °C est compliquée à mesurer car tous les bâtonnets sont alignés dans la même direction. Après lyophilisation, la taille des fagots est de  $19 \pm 11 \text{ nm}$ , ce qui correspond à l'obtention d'objets isolés ou de « fagots » contenant deux à trois bâtonnets. Ce résultat

explique la forte différence de volume poreux mesurée par physisorption d'azote entre les deux types de séchage et tend à montrer que l'agencement dans le gel obtenu après traitement hydrothermal est aléatoire. En effet, le séchage par lyophilisation est plus « doux » que celui à l'étuve. Il doit donc permettre de « figer » l'état d'agrégation du gel obtenu à la fin de la synthèse par congélation (25 °C pendant 1 nuit). La glace est ensuite sublimée, par dessiccation primaire à -60 °C pendant 20 h et dessiccation secondaire à -5 °C pendant 2 h, ce qui semble permettre de limiter l'effondrement de la structure par effet capillaire lors du séchage. Au contraire, lors du séchage à l'étuve, les particules sont susceptibles de se rassembler par des effets de pression capillaire lors de l'élimination de la couche d'hydratation. L'agencement des particules, ainsi que le volume et le diamètre de pores mesurés par adsorption d'azote peuvent donc être modifiés durant cette étape.

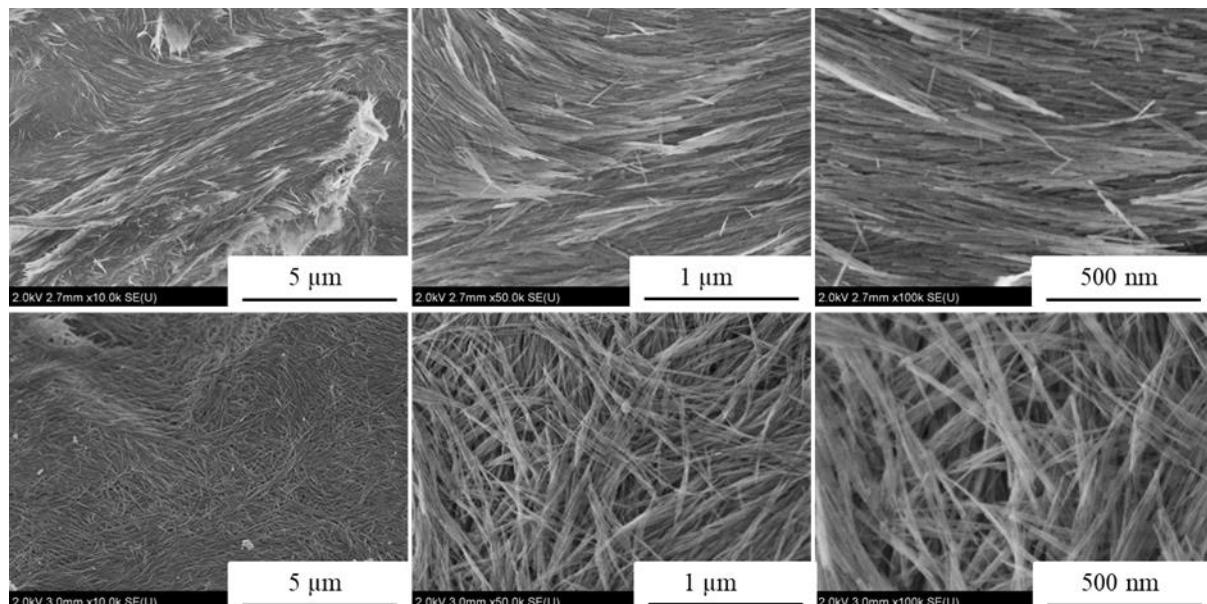


Figure 119: Clichés de microscopie électronique à balayage réalisés sur la boehmite séchée à 100 °C dans une étuve (en haut) et la boehmite lyophilisée (en bas).

Cette étude a également été menée sur les bâtonnets issus de la synthèse impliquant le nitrate d'aluminium. Les résultats obtenus suivent la même tendance. Il n'y a pas d'effet de la température de séchage sur les propriétés texturales s'il est réalisé dans une étuve. Le séchage par lyophilisation est à nouveau celui menant au volume poreux le plus important (Tableau 34). L'utilisation du nitrate d'aluminium conduit globalement à des volumes poreux et diamètres de pores moins importants que les chlorures d'aluminium (Tableau 34) ( $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour les volumes poreux). Ainsi, la présence d'ions nitrate et/ou un rapport

d'anisotropie plus élevé, respectivement 20 et 13 pour les objets synthétisés à partir de  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  et de  $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , semblent conduire à un état d'agrégation plus ordonnée.

Tableau 34: Résultats des analyses par physisorption d'azote sur chacun des échantillons calcinés à 540 °C pendant 4h en fonction des conditions réactionnelles et de séchage.

Conditions Réactionnelles	Conditions de séchage	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
AlCl <sub>3</sub> .6H <sub>2</sub> O 180 °C – 24 h	50 °C	202	0,57	12
	100 °C	194	0,56	12
	150 °C	191	0,58	13
	lyophilisation	198	0,65	15
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O 180 °C – 24 h	50 °C	184	0,48	10
	150 °C	178	0,48	10
	50 °C	189	0,46	9
Al(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> .9H <sub>2</sub> O 180 °C – 12 h	100 °C	203	0,46	10
	150 °C	192	0,46	9
	lyophilisation	206	0,52	8

Enfin, l'effet de la température de séchage en étuve a également été regardé dans le cadre de la synthèse des plaquettes à partir de nitrate d'aluminium. Il apparait à nouveau que le séchage en étuve à différentes températures n'influe pas sur les propriétés texturales mesurées (Tableau 35). La lyophilisation n'a pas été faite sur cet échantillon.

Tableau 35: Résultats de l'analyse par physisorption d'azote réalisée sur des poudres de plaquettes après un séchage à 50 °C et 150 °C.

Conditions de séchage	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
50 °C	161	0,49	12
150 °C	157	0,48	12

La mise en forme des poudres de boehmite nécessitant une étape de réhydratation des particules en suspension, les échantillons utilisés seront séchés à 100 °C. Nous étudierons aussi la capacité des étapes de peptisation pour désagglomérer des poudres de bâtonnets de boehmite.

### 3.3 Conclusion

L'effet de deux paramètres opératoires sur les propriétés texturales et l'agencement des bâtonnets et des plaquettes a été étudié. La température de séchage, lorsque le séchage est réalisé dans une étuve, n'a pas d'influence sur les propriétés texturales des bâtonnets et des plaquettes. Le séchage par lyophilisation permet l'obtention de propriétés texturales plus élevées que le séchage en étuve pour les bâtonnets, les volumes poreux étant respectivement de  $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ce séchage par lyophilisation permet de maintenir un agencement aléatoire des particules. Le nombre de lavage a quant à lui un effet important sur les propriétés texturales. Après la séparation du gel et du surnageant, les propriétés texturales sont faibles et les particules alignées. Pour un nombre de lavages compris entre 1 et 3, les propriétés texturales des particules augmentent et l'agencement des particules est de plus en plus désordonné. Au-delà de trois lavages les propriétés texturales diminuent car les bâtonnets s'alignent à nouveau, suite à une diminution des charges de surface quand le pH de la suspension se rapproche du PIE.

## 4 Effets de la peptisation et de la neutralisation sur l'agencement des particules d'alumine.

Afin de modifier la porosité des matériaux nous nous sommes concentrés sur l'optimisation des paramètres post-synthèse sur des poudres de boehmite séchées à 100 °C et préalablement lavées de façon à ce que la conductivité soit inférieure à 0,03 S.m<sup>-1</sup>. Deux lots d'environ 150 g de plaquettes et de bâtonnets ont été préparés (150 g de bâtonnets et 147 g de plaquettes). Ces lots ont été obtenus en mélangeant dans un flacon les poudre issues de plusieurs synthèses pendant 5 min afin d'obtenir un mélange homogène. Les propriétés texturales des plaquettes et des bâtonnets sont respectivement présentées dans le Tableau 37 et le Tableau 38. Les tailles de particules mesurées par microscopie (MET) sur le lot de plaquettes sont de  $27 \pm 7$  nm de côté et  $7 \pm 1$  nm d'épaisseur avec un angle obtus de 101° entre deux des côtés constituants les plaquettes. Les bâtonnets font quant à eux  $87 \pm 45$  nm de long et  $7 \pm 1$  nm de large. Il est à noter que la synthèse de plaquettes est très reproductible tant en termes de morphologie que d'agencement des particules (Chapitre matériels et méthodes) alors que les bâtonnets n'ont pas tendance à toujours s'empiler de la même manière (adsorption d'azote en Annexe 26 et Annexe 27).

Les poudres des deux lots sont mises en forme pour modifier l'agencement des particules et pour obtenir des objets de type extrudés par malaxage-extrusion. Par ailleurs des interactions électrostatiques, par apport de charges de surface, devraient permettre d'ajuster l'organisation inter-particulaire et donc le volume et le diamètre de pores<sup>65</sup>. La mise en forme est réalisée grâce à un malaxeur bras en Z de marque Brabender (décrit dans le chapitre matériels et méthodes) qui nécessite l'utilisation de 30 g à 40 g de poudre de boehmite. Au vu de la quantité de poudre de boehmite dont nous disposons, 150 g de chaque morphologie, nous avons choisi de réaliser une étude préliminaire avec un mélangeur-disperseur, l'Ultra-turrax (décrit dans le chapitre matériels et méthodes). Il devrait permettre de simuler l'effet des différentes étapes de la mise en forme (peptisation et neutralisation) sur les propriétés texturales et l'agencement des particules. 4 g de poudre de boehmite sont suffisants pour un test avec l'Ultra-turrax .

Les différences majeures entre ces outils sont : le type d'agitation (Ultra-turrax : cisaillement rotor-stator, 11 000 tr.min<sup>-1</sup> et Brabender : deux bras en forme de Z tournant en sens inverse selon deux axes horizontaux, 25 à 50 tr.min<sup>-1</sup>) et le rapport solide/liquide lors de

la réalisation des essais (0,1 pour l'Ultra-turrax – suspension ou gel et 0,9 pour le Brabender – pâte extrudable). Le passage par une étape d'extrusion pendant la mise en forme peut potentiellement altérer la porosité du matériau tout comme le rapport solide/liquide. De plus, il est habituellement observé sur des poudres de boehmite que l'ajout de charges de surface a un effet plus important sur l'état d'empilement du système étudié que le type d'agitation.

Dans cette partie, les tests réalisés sur l'outil Ultra-turrax ont pour but de comprendre comment les bâtonnets et les plaquettes de boehmite réagissent à différents traitements de surface, comme la peptisation acide ou basique et la neutralisation. A la suite de cette étude, des essais seront réalisés sur Brabender dans les conditions menant au plus fort volume poreux afin d'obtenir des supports catalytiques sous la forme d'extrudés cylindriques. Les matériaux obtenus à la suite des différentes expériences seront analysés par microscopie électronique à balayage (MEB) et par physisorption d'azote afin de caractériser leur état d'agencement et leurs propriétés texturales.

#### 4.1 Indice de dispersibilité

L'étude de F. Karouia<sup>63</sup> montre une relation entre l'indice de dispersibilité (chapitre matériels et méthodes) et le comportement des particules suite à la peptisation. Nous avons donc voulu mesurer cet indice sur nos deux lots de particules. La mesure de cet indice a été faite selon la « méthode de Grangeon améliorée ». Elle implique le mélange de 30 g d'eau, de 3 g de boehmite sèche (prise en compte de la PAF) et de 4,412 g d'acide nitrique à 6,8 % avec un barreau aimanté (2 min) puis avec l'Ultra-turrax (5 min à 13000 tr.min<sup>-1</sup>). Une centrifugation de 10 min à 6000 tr.min<sup>-1</sup> est ensuite réalisée pour récupérer le surnageant. La teneur en aluminium dans le surnageant est déterminée par réfractométrie grâce à une droite d'étalonnage réalisée à l'IFPEn sur des boehmites modèles plus ou moins dispersibles. Pour finir, la masse de boehmite dans le surnageant est divisée par la masse initiale pour obtenir l'indice de dispersibilité.

Pour les deux lots de poudre, des gels stables et une quantité très faible de surnageant, inférieure à 1/3 du flacon pour les plaquettes et presque inexistante pour les bâtonnets, ont été obtenus. Ce résultat ne permet pas d'utiliser cette méthode car elle nécessite que la fraction de surnageant (contenant la boehmite dite « peptisable ») soit très supérieure à la fraction de solide ayant décanté (boehmite dite « non peptisable »). La quantité de matériau présente dans le surnageant a tout de même été mesurée grâce à l'indice de réfraction du surnageant. L'indice

de dispersibilité est de 11 % et 12 % respectivement pour les bâtonnets et les plaquettes. Ainsi, la majeure partie de la boehmite est dans la phase « gel ».

## 4.2 Effet de l'ajout de charges de surface sur l'état agencement des particules

La poudre provenant des lots de plaquettes et de bâtonnets a été peptisée et soumise à un cisaillement. En effet, un ajout d'acide suivi d'un ajout de base sur des particules plaquettaires de type Pural SB® permet une désagglomération des particules par répulsions électrostatiques suivie d'une agglomération rapide et désordonnée (pH proche du point isoélectrique - Figure 120)<sup>65</sup>. Nous espérons donc observer le même type de phénomènes.

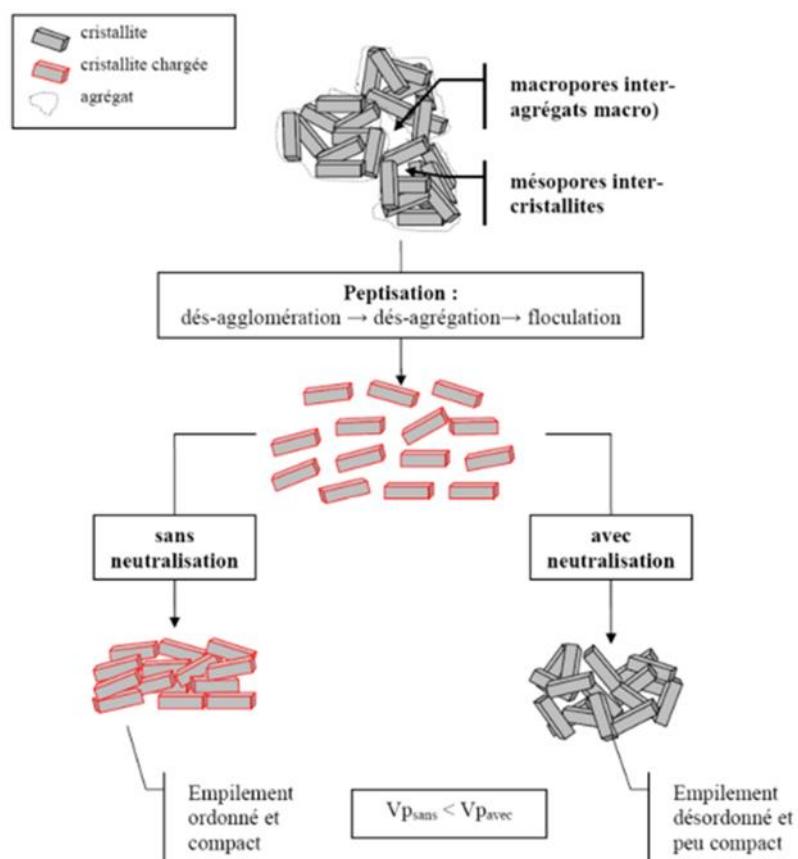


Figure 120: Schéma représentant les différentes étapes de mise en forme sur l'état d'agrégation des particules de boehmite<sup>65,65</sup>.

Le protocole utilisé est le suivant (chapitre matériels et méthodes) :

- 1- Mélange de la poudre de boehmite (masse de boehmite sèche = 3 g), de la solution contenant de l'eau (30 g) et de l'acide nitrique ( $2,85 \times 10^{-3}$  mol) pendant 3 min à l'Ultra-turrax,
- 2- Ajout de la base ( $2,86 \times 10^{-3}$  mol d'ammoniaque) suivi d'une agitation de 3 min à l'ultra-turrax,
- 3- Séchage de la suspension ou du gel obtenu à 80 °C dans une étuve,
- 4- Calcination à 540 °C pendant 4 h.

Lorsque seul un ajout de base ou d'acide est employé le temps d'agitation est fixé à 3 min.

Quatre essais ont été réalisés sur différents lots de boehmite:

- U-O : sans addition d'acide ou de base.
- U-A : addition d'acide.
- U-A+B : addition d'acide suivie d'une addition de base.
- U-B : addition de base.

#### 4.2.1 Tests de dispersion sur des plaquettes

Les essais ont tout d'abord été réalisés sur la boehmite Pural® SB, connue pour avoir un indice de dispersibilité de 100 %. Les mesures de physisorption d'azote réalisées sur l'alumine gamma pour chacun des essais sont présentées dans le Tableau 36 et la Figure 121.

Tableau 36 : Propriétés texturales mesurées sur la poudre et pour les essais SB-U-O, SB-U-A et SB-U-A+B. L'analyse est réalisée sur les échantillons après calcination à 540 °C pendant 4 h.

	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
Pural® SB	250	0,47	5
SB-U-O	262	0,49	7
SB-U-A	259	0,39	5
SB-U-A+B	263	0,44	6

La Figure 121 montre une influence faible de l'ajout d'acide et de base sur les propriétés texturales mesurées. Ces ajouts entraînent même une perte de porosité. L'échantillon obtenu en présence d'eau seule a un volume poreux de  $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  alors que celui réalisé en présence

d'eau et d'acide a un volume poreux de  $0,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Enfin, SB-U-O mène à l'obtention des plus hauts volumes poreux et diamètres de pores pour cette morphologie, respectivement  $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 7 nm.

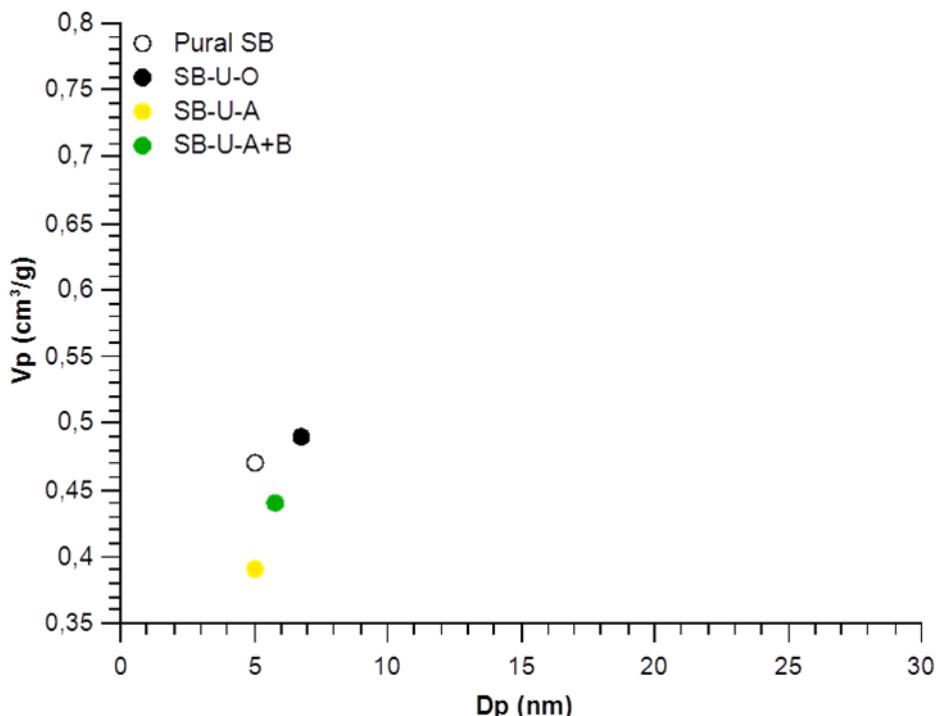


Figure 121 : Evolution des propriétés texturales des alumines après : remise en suspension dans l'eau (noir), peptisation (jaune) et peptisation suivie d'une neutralisation (vert).

Le pH a été mesuré avant l'étape de séchage. Au départ, le pH est de 6,5 (SB-U-O) puis il diminue à 2,5 lors de l'ajout d'acide (SB-U-A) et augmente à nouveau pour atteindre la valeur de 5,2 après ajout de base (Figure 122). Ces valeurs ont été replacées sur la courbe de zétamétrie obtenue pour les plaquettes (PIE des plaquettes synthétisées et de la Pural® SB de 8,5). Plus le pH est proche du PIE, plus les particules s'agrègent. Au contraire, plus la valeur de potentiel zêta mesurée s'éloigne de 0, plus les particules sont chargées et plus elles se repoussent par répulsions électrostatiques. Ici, on constate que l'ajout d'acide permet bien de charger en surface les particules mais que l'ajout de base ne permet pas l'obtention d'une valeur de pH proche du PIE. Les particules restent chargées positivement. L'ajout d'acide seul, même si il permet une désagglomération et/ou une désagrégation des cristallites, ne permet pas l'augmentation du volume et du diamètre poreux.

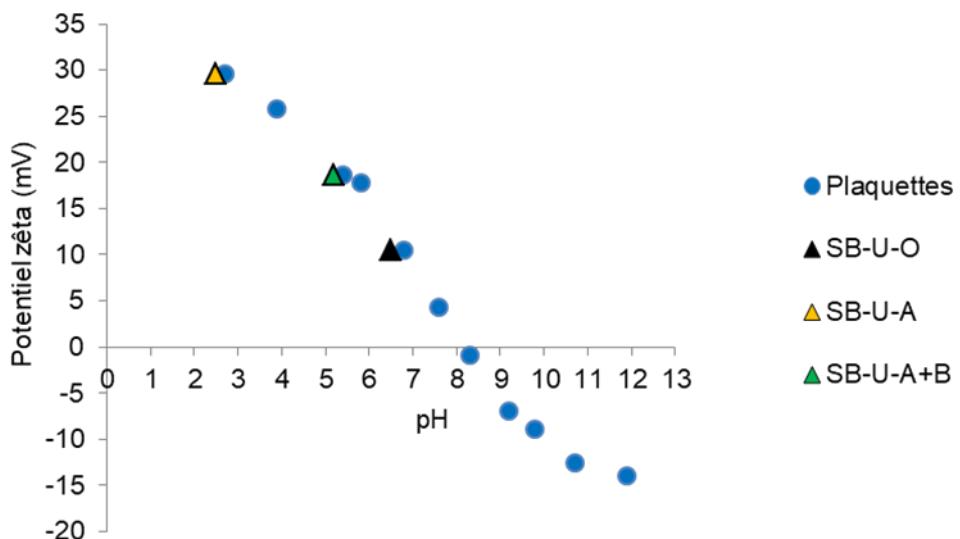


Figure 122: Variation du potentiel zéta en fonction du pH pour une suspension de plaquettes (points bleus). pH mesurés sur la Pural® SB lors des SB-U-O (triangle noir), SB-U-A (triangle jaune) et SB-U-A+B (triangle vert).

Ce constat est cohérent avec celui de F. Karouia *et al.* pour des boehmites présentant un indice de dispersibilité de 100 %<sup>66</sup>. Les auteurs expliquent ce résultat par l'obtention d'une organisation homogène des cristallites de boehmite suite aux étapes de peptisation et de neutralisation. Ainsi, soit l'étape de peptisation ne permet pas de désagréger et désagglomérer le matériau de manière efficace, soit l'étape de neutralisation ne permet pas la réagglomération de manière rapide et désordonnée des particules (Figure 120). Au vue de l'indice de dispersibilité de la Pural® SB et de la valeur de pH mesurée après neutralisation, la seconde hypothèse semble être la plus plausible.

Les mêmes essais ont été réalisés sur les plaquettes de boehmite synthétisées à partir de chlorure d'aluminium. Les résultats de l'analyse par physisorption d'azote sont présentés dans le Tableau 37 et la Figure 123.

Tableau 37: Propriétés texturales du lot de plaquettes et des différents essais. L'analyse est réalisée sur l'alumine gamma.

	$S_{BET}$ ( $m^2 \cdot g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3 \cdot g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
Plaquettes	148	0,48	13
Pla-U-O	146	0,60	21
Pla-U-A	151	0,48	14
Pla-U-A+B	149	0,52	16
Pla-U-B	142	0,55	20

La Figure 123 montre une influence faible de la présence de charges de surface sur les propriétés texturales mesurées. De plus, la présence de charges de surface entraîne une perte de porosité. L'échantillon obtenu en présence d'eau a un volume poreux de  $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  alors que celui réalisé en présence d'eau et d'acide à un volume poreux de  $0,48 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Enfin, l'utilisation de l'Ultra-turrax sans ajout de charges mène à nouveau à l'obtention des plus hauts volumes poreux et diamètres de pores pour cette morphologie, respectivement  $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 21 nm. Les clichés de microscopie réalisés sur les échantillons mélangés à de l'eau (encadré noir Figure 123) et à un mélange d'eau et d'acide (encadré vert Figure 123) ne permettent pas de déceler une différence d'organisation entre les échantillons. Enfin, les particules s'empilent sur la face basale pour former des ensembles d'environ 50 nm.

Il est à noter que le comportement des deux poudres de plaquettes (synthétisée et Pural<sup>®</sup> SB) face au cisaillement ou à la remise en suspension diffère (Pla-U-O et SB-U-O). Avant et après remise en suspension de la Pural<sup>®</sup> SB et cisaillement, le volume poreux est respectivement de  $0,47 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $0,49 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Cette étape affecte donc peu l'état d'agencement de la boehmite. Au contraire, le volume poreux passe de 0,48 à  $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  lorsque les plaquettes sont remises en suspension et agitées par cisaillement.

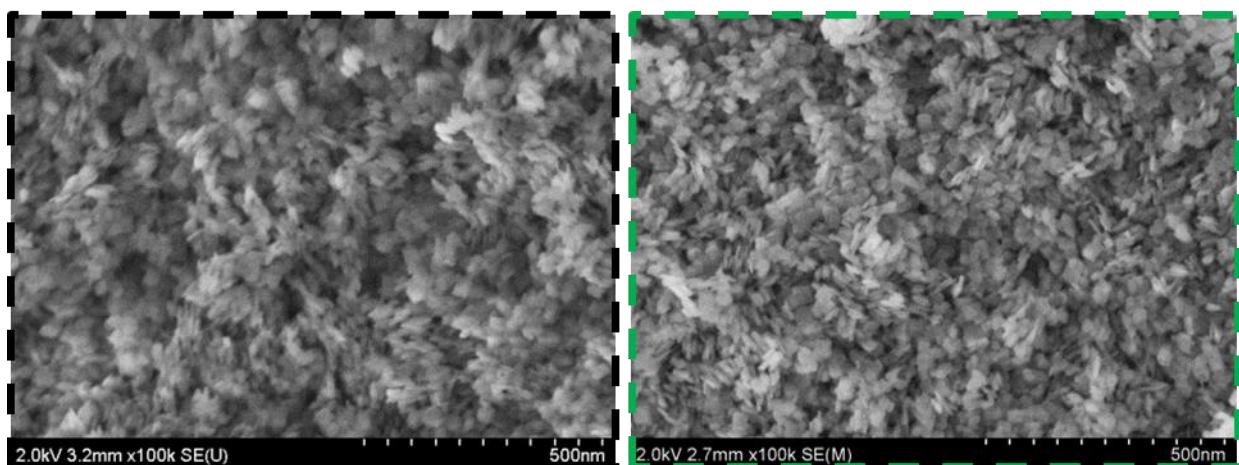
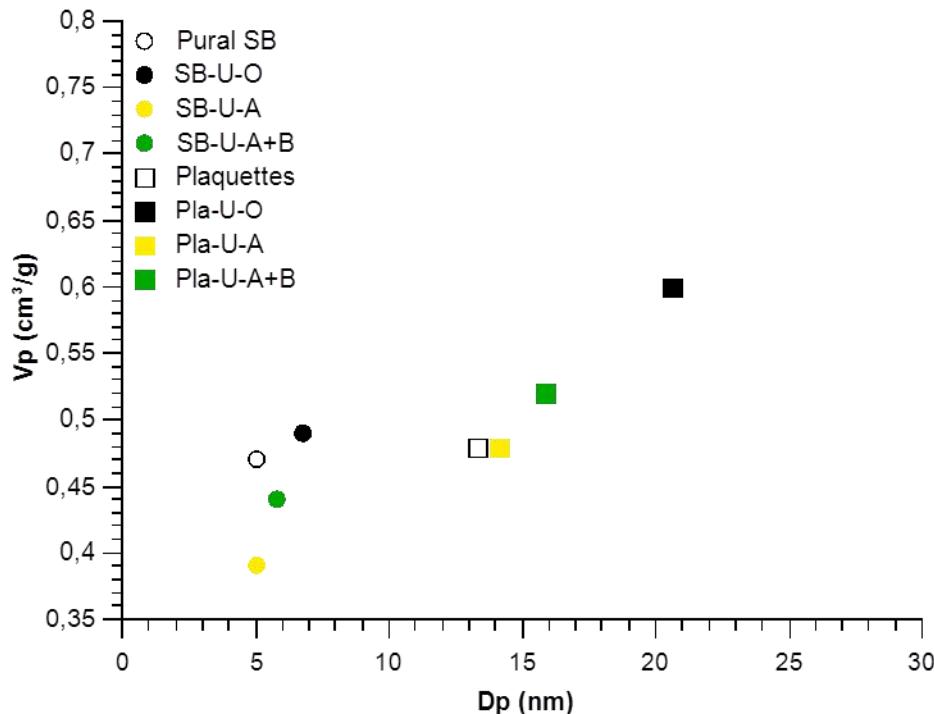


Figure 123: Evolution des propriétés texturales des alumines suite à différentes sollicitations et clichés de MEB réalisés sur les plaquettes d'alumine après ajout d'eau (encadré noir) et après peptisation et neutralisation (encadré vert).

Pour finir, le pH a été mesuré avant l'étape de séchage, il est de 8,5 pour l'essai impliquant l'utilisation d'eau, 1,3 pour l'essai impliquant l'ajout d'eau et d'acide et 1,8 pour l'essai impliquant l'ajout d'eau, d'acide et de base sur les plaquettes synthétisées. La boehmite Pural SB® mène elle à l'obtention d'un pH d'environ 5 dans les mêmes conditions (SB-U-A+B). Si on replace ces points sur la courbe obtenue par zétamétrie (Figure 124), on peut voir que l'étape de peptisation acide permet de charger positivement les particules et que l'étape de neutralisation ne permet pas de compenser les charges positives provenant de l'ajout d'acide. Les essais sur Pural® SB et plaquettes ont été réalisés le même jour dans les mêmes conditions,

de plus le pH initial des plaquettes synthétisées étant plus élevé que celui de la Pural® SB. L'ajout d'acide puis de base aurait dû engendrer une augmentation du pH au moins aussi importante que celle observée pour la Pural® SB. Le pH mesuré en mélangeant simplement l'eau, l'acide est la base est de 5,2. L'obtention d'un pH acide provient donc d'une évolution du matériau lors de la peptisation des boehmites de synthèse. Il serait intéressant de réaliser des expériences supplémentaires impliquant un ajout de base plus important afin de se trouver au niveau du point isoélectrique pour les deux types de plaquettes étudiées (Figure 124).

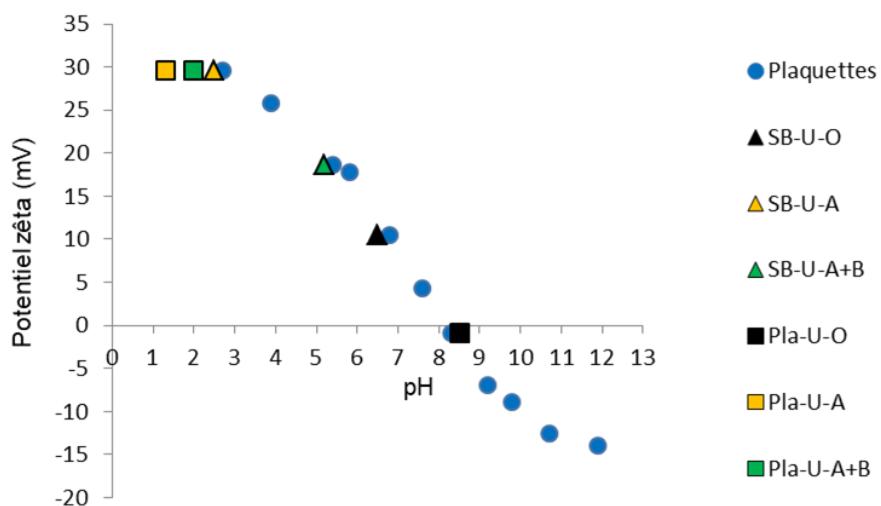


Figure 124: Analyse par zétamétrie réalisée sur les plaquettes (points bleus) et pH mesurés lors des essais avec de l'eau (noir), avec acide (jaune) et avec un mélange d'acide et de base (vert).

La face majoritairement exposée sur les plaquettes étudiées (ou face basale) est la face {010}. Elle n'est pas chargée aux pH mesurés ( $pK_n = 15,86$ ). L'autre face exposée est la {101} et elle se protonne à pH acide. Les plaquettes synthétisées sont de taille importante 27 nm\*27 nm\*7 nm, les charges sont donc situées sur les bords des plaquettes soit « loin » du centre de la particules (Figure 125). C'est pourquoi les particules s'empilent sur la face basale d'après les clichés de MEB (Figure 123) et vont être peu affectées par la variation de pH mesurée entre les différents essais. La morphologie de la Pural® SB est aussi plaquettaire mais les particules étant beaucoup plus petites (3 nm\*5 nm\*5 nm), les charges de surface sont situées sur bords sont proches du centre de la particule. Les forces de répulsions électrostatiques entre plaquettes de Pural® SB sont sans doute plus importantes qu'entre les plaquettes synthétisées (Figure 125).

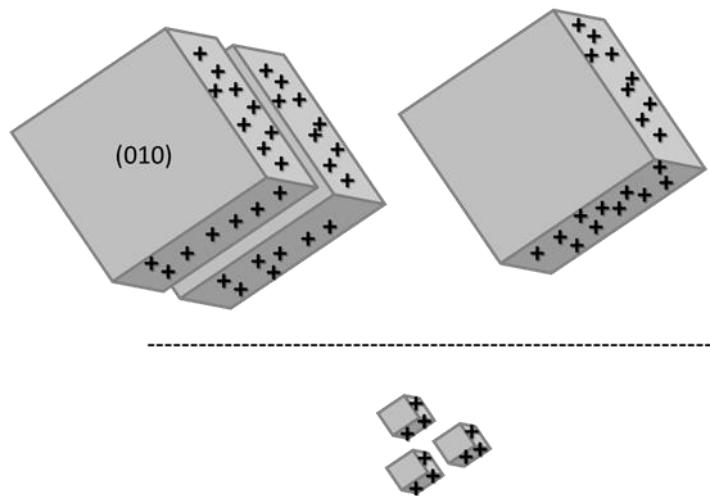


Figure 125: Schéma représentant les particules plaquettaires (en haut) et de Pural® SB (en bas) après peptisation.

Les faces {010} sont également présentes sur les bâtonnets mais elles sont proches de faces {100} qui elles se protonnent à pH acide ( $pK_{n,2} \mu_1\text{-OH} = 9,28$ ). L'effet de la peptisation devrait donc être différent pour ces objets.

#### 4.2.2 Tests de dispersion sur des bâtonnets

Une analyse par adsorption d'azote a été réalisée sur chaque essai et les résultats sont présentés dans le Tableau 38. L'évolution du volume poreux en fonction du diamètre de pore est présentée sur la Figure 126.

Tableau 38: Propriétés texturales du lot de bâtonnets et des différents essais. L'analyse est réalisée sur alumine gamma.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
Bâtonnets	178	0,52	11
Bat-U-O	179	0,46	10
Bat-U-A	183	0,66	17
Bat-U-A+B	182	0,73	19
Bat-U-B	181	0,63	19

La Figure 126 montre une influence forte de la présence de charges de surface, tant positives que négatives, sur les propriétés texturales mesurées. De plus, l'enchainement d'une étape de peptisation et d'une neutralisation permet l'obtention du volume et du diamètre poreux

les plus élevés, respectivement  $0,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 19 nm, à surface spécifique constante (Figure 126). L'organisation des bâtonnets après ajout d'acide et de base est donc bien différente de celle de plaquettes. Enfin, la remise en suspension de la poudre de boehmite dans de l'eau en utilisant l'ultra-turrax (Bat-U-O) entraîne une perte de volume poreux, le volume poreux de la poudre étant de  $0,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et celui de l'essai Bat-U-O de  $0,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Les particules vont donc avoir tendance à s'aligner sous cisaillement.

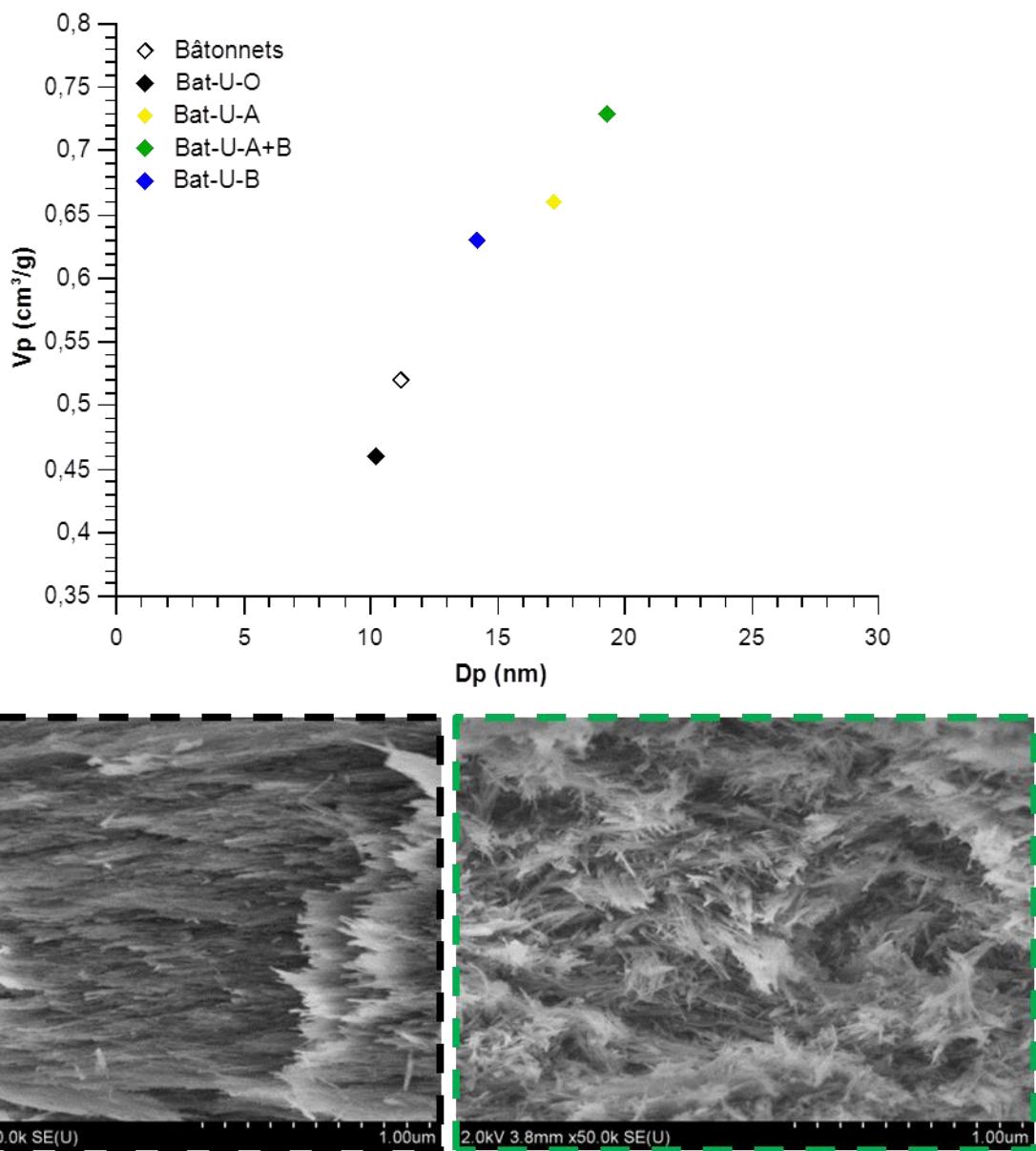


Figure 126: Evolution des propriétés texturales des alumines lors des différents essais : Bat-U-O (noir), Bat-U-A (jaune), Bat-U-A+B (vert) et Bat-U-B (bleu). Les propriétés texturales de la poudre utilisée pour les essais sont représentées par le losange noir creux. Les clichés MEB des essais Bat-U-O et Bat-U-A+B sont respectivement dans les encadrés noir et vert.

Le pH a été mesuré avant l'étape de séchage pour chaque échantillon, il est de 3,7 pour l'essai Bat-U-O, 1,2 pour l'essai Bat-U-A et 1,8 pour l'essai Bat-U-A+B. Si on replace ces points sur la courbe obtenue par zétamétrie pour ces objets (Figure 127) on peut voir que l'étape de peptisation acide permet bien de charger positivement les particules, néanmoins l'étape de neutralisation ne permet à nouveau pas une compensation complète des charges positives. Les bâtonnets sont synthétisés à pH < 3. Même après les différents lavages, les particules restent certainement protonées en surface.

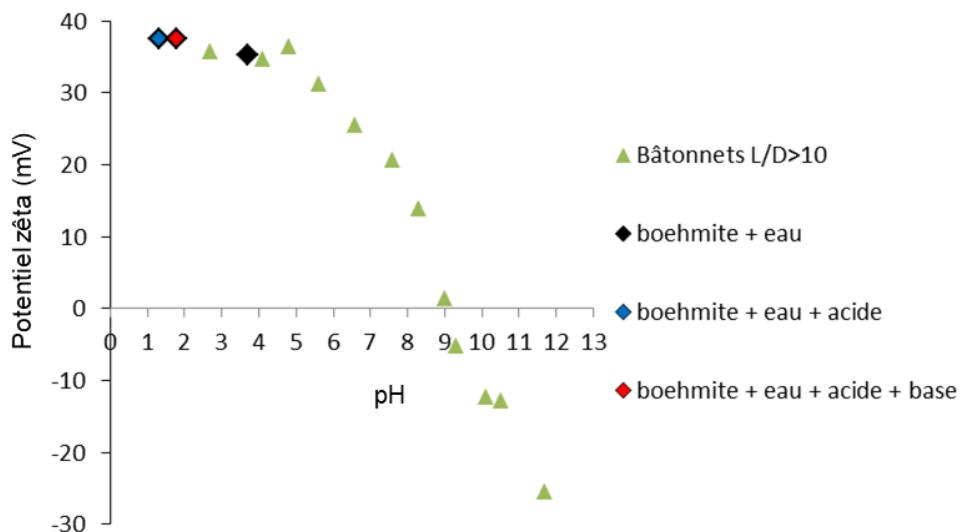


Figure 127: Courbes de zétamétrie obtenues pour les bâtonnets (triangles verts). Les points obtenus lors des tests ultra-turrax sont représentés par des losanges colorés entourés d'un trait noir.

Enfin, l'agencement des particules a été observé par microscopie pour chaque essai (Figure 126). Sur le cliché de gauche, on observe une homogénéité d'orientation entre les particules anisotropes, alors que sur le cliché de droite, un état d'agrégation plus désordonné est obtenu. Ce résultat, qualitatif, permet d'expliquer l'augmentation des volumes et diamètres de pores mesurés par physisorption d'azote. Nous reviendrons par la suite de manière plus quantitative sur le lien entre porosité et organisation de l'agencement des particules (cf partie 5.2).

### 4.3 Conclusion

Dans cette partie, l'effet des étapes de peptisation et de neutralisation sur les propriétés texturales des alumines plaquettaires et fortement anisotropes a été étudié. Pour que les différents tests réalisés soient comparables entre eux, il a été nécessaire de synthétiser environ

150 g de plaquettes et de bâtonnets. Les surfaces spécifiques, volumes poreux et diamètres de pores des deux lots servent de référence pour la suite de l'étude.

Les essais de dispersion par Ultra-turrax réalisés sur chacun des lots ont permis de mettre en évidence des comportements très différents selon la morphologie étudiée face à l'ajout d'acide et de base. Ainsi, les bâtonnets sont fortement affectés par l'ajout de charge de surface tant positive que négative. Le volume et le diamètre poreux passent de  $0,46 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 10 nm à  $0,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 19 nm pour les essais Bat-U-O et Bat-U-A+B respectivement. Les propriétés texturales des plaquettes (Pural® SB ou plaquettes synthétisées pendant la thèse) sont quant à elles moins modifiées durant l'ajout de charges de surface. Les propriétés texturales les plus importantes mesurées pour cette morphologie sont de  $0,60 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour le volume poreux et 21 nm pour le diamètre de pores. Ces valeurs sont obtenues pour l'essai Ultra-turrax réalisé seulement avec de l'eau.

L'effet des étapes de peptisation - neutralisation sur les propriétés texturales des alumines diffère sensiblement selon la morphologie des particules. Cela peut s'expliquer par les différentes faces exposées des objets décrits dans le chapitre précédent. Les deux types de plaquettes étudiées exposent majoritairement des faces {010} dites « basales ». Or cette face est neutre sur la gamme de pH de 0 à 14. L'autre famille de face composant les plaquettes synthétisées durant la thèse est la {101} et elle se protonne à pH acide. C'est pourquoi les plaquettes vont avoir tendance, comme le montre les clichés de microscopie (Figure 123), à s'empiler sur la face « basale » et vont être peu affectées lors de l'ajout de charges de surfaces. De plus, plus la face « basale » est grande et plus cette tendance est vérifiée. Les charges sont situées plus loin du centre de la particule, les répulsions électrostatiques engendrées par l'ajout d'une même quantité d'acide seront donc plus faibles que les forces attractives de Van Der Waals qui s'appliquent aux particules. Les bâtonnets quant à eux sont composés essentiellement de deux faces latérales {100} et {010}. Les faces {100} se protonnent facilement à pH acide. Lors de l'ajout d'acide ou de base, les répulsions électrostatiques engendrées par la présence de faces {100} permettent donc de désordonner en partie le système. L'obtention de bâtonnets orientés de manière parfaitement aléatoire n'est pas observée en microscopie à la suite des différents essais (Figure 128).

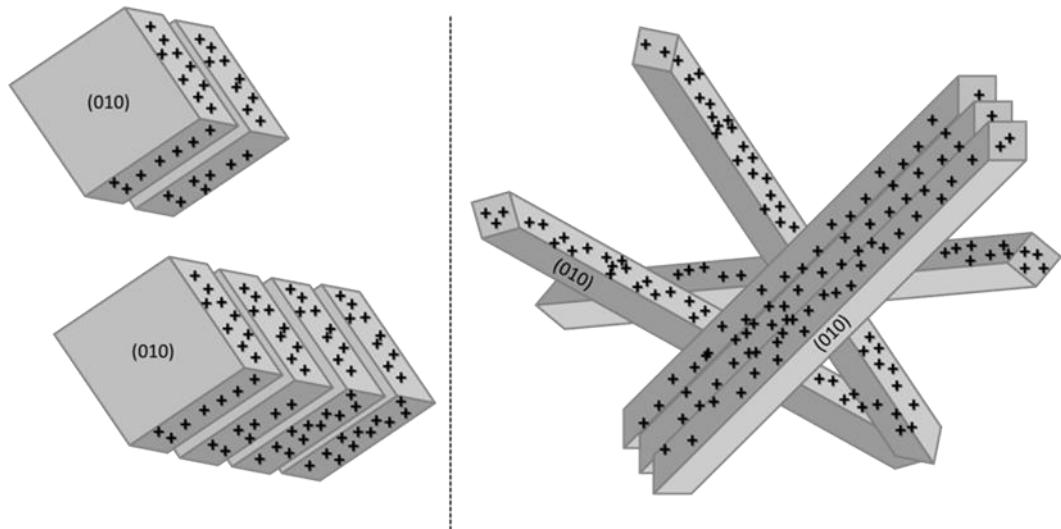


Figure 128: Schéma de l'état d'agrégation possible des plaquettes (à gauche) et des bâtonnets (à droite) après peptisation.

## 5 Effet du malaxage sur les propriétés texturales.

Au vu des résultats obtenus lors des tests Ultra-turrax, nous avons choisi de réaliser quatre mises en forme (deux sur plaquettes et deux sur bâtonnets), pour lesquelles la pâte est préparée par malaxage de la poudre de boehmite avec de l'eau seule ou avec ajout d'acide puis de base (peptisation puis de neutralisation). La pâte obtenue est extrudée avec une filière cylindrique de 2 mm. Ces essais permettront à la fois d'étudier l'effet de l'outil utilisé sur les propriétés texturales (effet du type d'agitation et du rapport solide/liquide non dissociables) et de mettre en œuvre de nouvelles caractérisations (porosimétrie mercure). L'analyse par porosimétrie mercure est nécessaire pour avoir accès à la macroporosité des matériaux. Enfin, les résultats texturaux obtenus pourront être mis en regard avec ceux de supports industriels.

### 5.1 Résultats des essais réalisés

Les quatre essais de mise en forme sont les suivants (méthode et outil utilisés détaillés dans le chapitre matériaux et méthodes):

- Bat-Br-O : mise en forme de bâtonnets en utilisant de l'eau,
- Bat-Br-A+B : mise en forme de bâtonnets avec peptisation et neutralisation (quantités similaires aux essais Ultra-turrax, soit respectivement  $2,85 \times 10^{-3}$  mol pour  $\text{HNO}_3$  et  $2,86 \times 10^{-3}$  mol pour  $\text{NH}_3$ ),
- Pla-Br-O : mise en forme de plaquettes en utilisant de l'eau,
- Pla-Br-A+B : mise en forme de plaquettes avec peptisation et neutralisation.

Les volumes et diamètres poreux mesurés par physisorption d'azote pour chacun des essais sont présentés sur la Figure 129, les essais Ultra-turrax sont également présents sur la figure pour comparaison. La surface spécifique des essais Bat-Br-O et Bat-Br-A+B est de  $172 \pm 2 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et celle des essais Pla-Br-O et Pla-Br-A+B de  $142 \pm 5 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

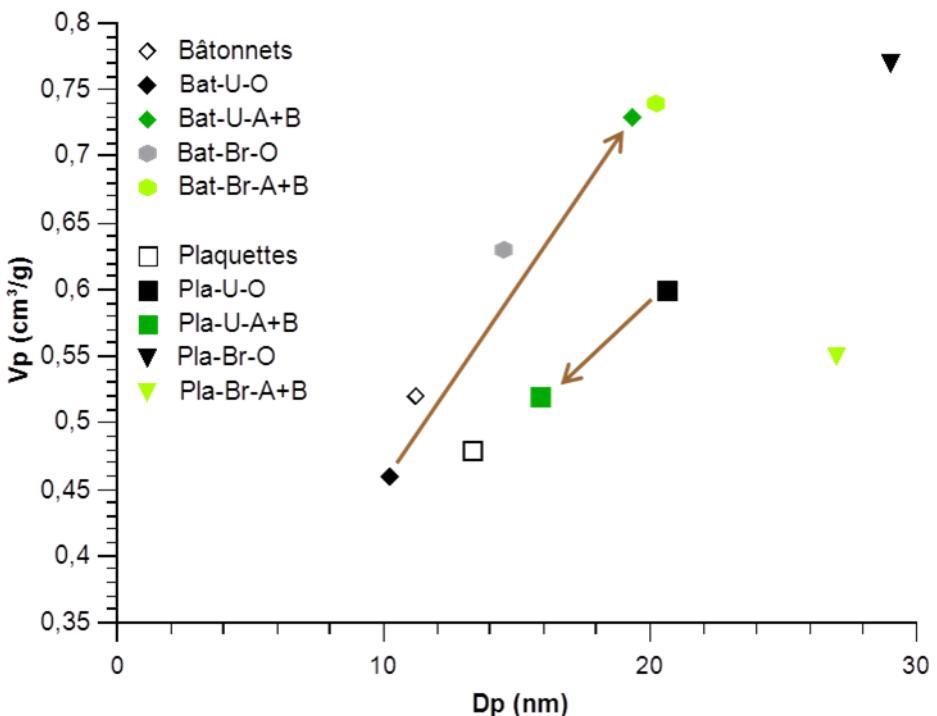


Figure 129: Diamètre poreux en fonction du volume poreux pour les essais Brabender (Br) et ultra-turrax (U). Les propriétés texturales des poudres de départ sont également présentées. Les flèches marrons correspondent à l'évolution du  $V_p$  et du  $D_p$  lorsqu'un ajout d'acide suivi d'un ajout de base est réalisé.

Les tendances mesurées par adsorption d'azote lors des essais réalisés avec l'outil Ultra-turrax sont vérifiées lors de la mise en forme. En effet, pour les bâtonnets, la mise en forme menant aux propriétés texturales les plus élevées est celle impliquant une peptisation suivie d'une neutralisation (Bat-Br-A+B Figure 129). De plus, les propriétés texturales obtenues après peptisation et neutralisation sont similaires quel que soit l'outil utilisé ( $V_p = 0,74 \pm 0,01 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $D_p = 20 \pm 1 \text{ nm}$ ). L'hypothèse émise au début de la partie précédente, stipulant que l'effet de l'ajout de charges de surface est plus important que l'effet du type d'outil utilisé (type d'agitation et rapport S/L), est donc vérifiée. Pour les plaquettes, la mise en forme à l'eau seule est, comme attendu, celle permettant l'obtention du volume et du diamètre de pores les plus importants, respectivement  $0,77 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 29 nm (Figure 129). Il a été vérifié que l'étape d'extrusion n'a pas d'influence sur les propriétés texturales des bâtonnets (Tableau 39) et des plaquettes<sup>63</sup>.

Tableau 39: Comparaison des propriétés texturales avant et après extrusion sur le même échantillon.

	$S_{BET}$ ( $m^2.g^{-1}$ )	$V_p$ ( $cm^3.g^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
Avec extrusion	163	0,73	21
Sans extrusion	165	0,72	21

L'analyse par adsorption d'azote permet de caractériser essentiellement la mésoporosité (taille de pore comprise entre 2 nm et 50 nm) du matériau. Une autre analyse permet d'accéder aux macropores, la porosimétrie mercure. Cette analyse permet d'évaluer la taille des pores de 3,7 nm à 7000 nm. Le principe de la technique est basé sur le comportement non mouillant du mercure vis à vis de l'ensemble des solides. Un liquide qui ne mouille pas un solide ne peut pénétrer dans un pore spontanément. La force de pression nécessaire pour le faire entrer est d'autant plus grande que les pores à atteindre sont petits. Si cette analyse est réalisée sur une poudre, elle entraîne un compactage de celle-ci et donc une mesure erronée de la porosité. Cette analyse ne peut donc être réalisée que sur des objets mis en forme possédant une résistance mécanique suffisante pour ne pas être déformés pendant la mesure. Les résultats des analyses réalisées sur les deux types d'extrudés présentant les propriétés texturales les plus élevées sont présentés Figure 130.

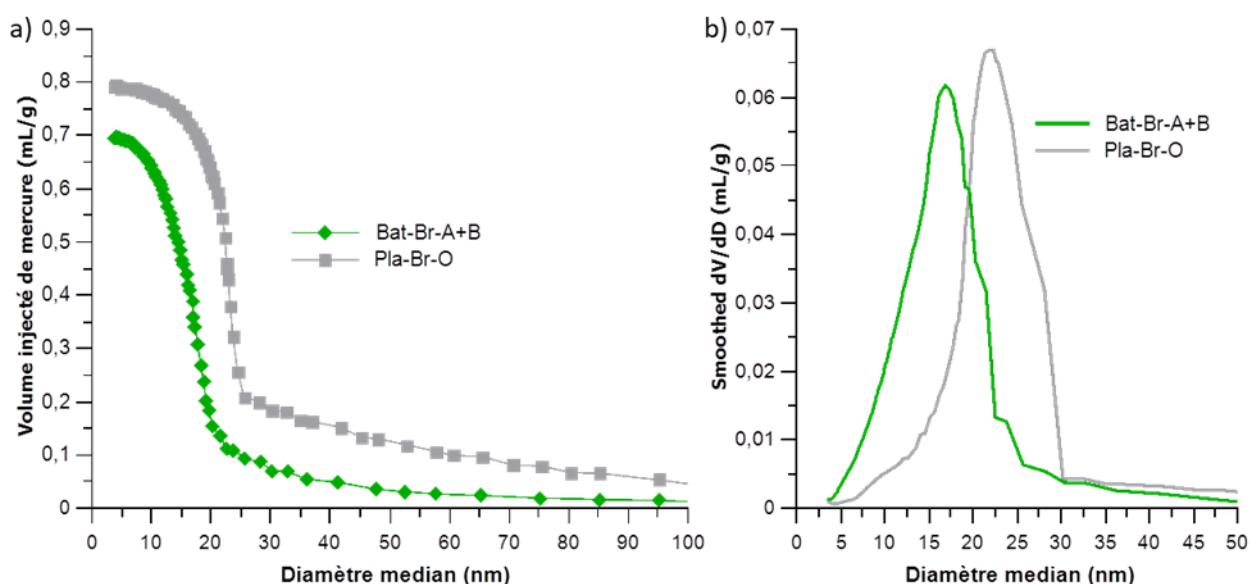


Figure 130: Résultats de l'analyse par porosimétrie mercure réalisée sur Bat-Br-A+B et Pla-Br-O : (a) porosimétrie mercure et (b) distribution en taille de pores.

Seul les extrudés formés avec des plaquettes présentent un volume macroporeux significatif (volume de macropores =  $0,12 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Leur volume total de pore est donc beaucoup plus élevé que celui des extrudés composés de bâtonnets,  $0,80 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour l'essai Pla-Br-O contre  $0,7 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour l'essai Bat-Br-A+B. Les extrudés issus de la poudre de plaquettes sont beaucoup plus fragiles que ceux issus de la poudre de bâtonnets. Ce résultat peut être directement relié à l'important volume poreux de l'échantillons Pla-Br-O.

Comme dans la partie précédente, des clichés de microscopie (MEB) ont été réalisés sur tous les essais (Figure 131).

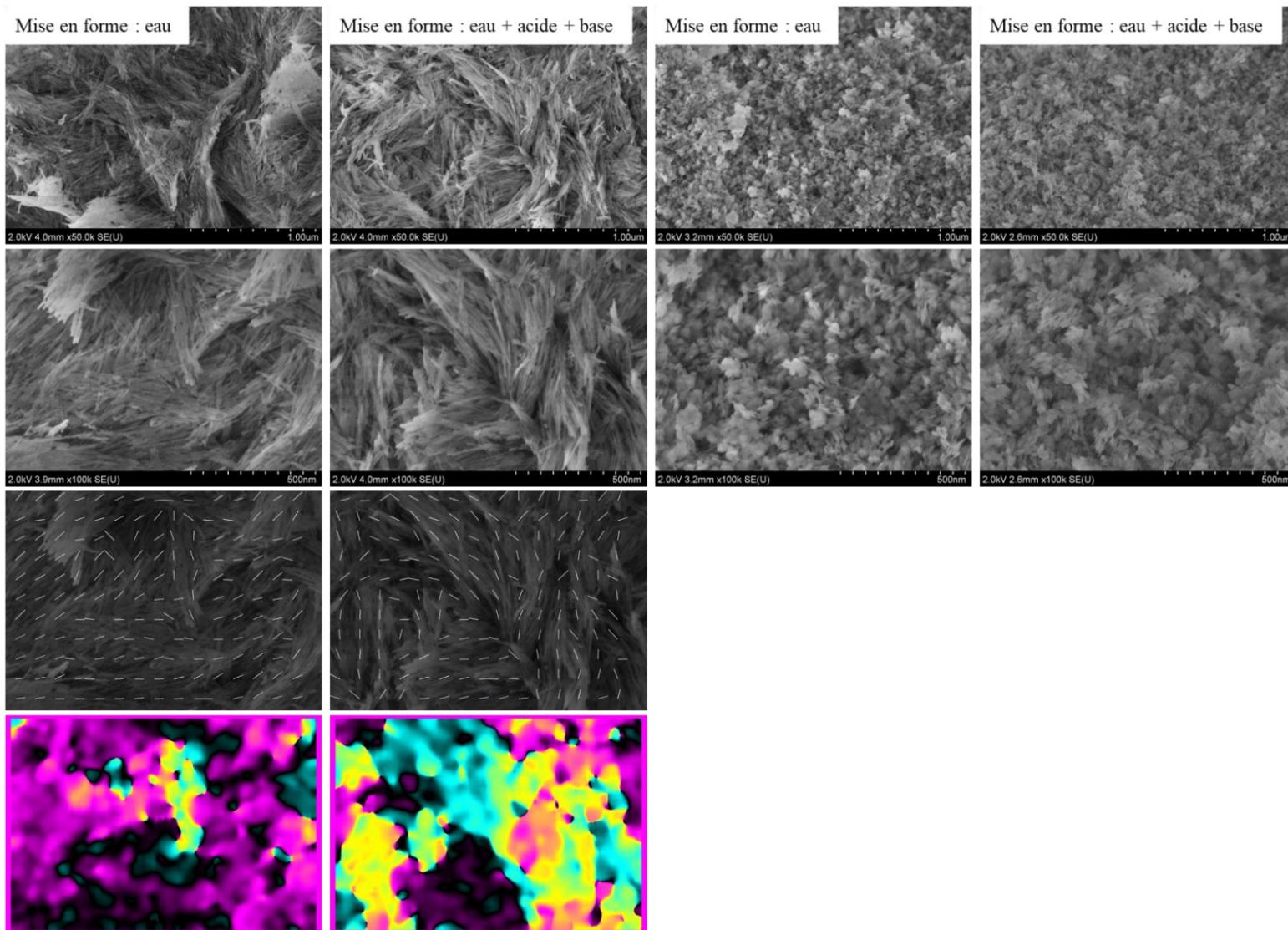


Figure 131: Clichés de microscopie réalisés sur les différents extrudés obtenus (MEB en fracture). Les clichés sur les bâtonnets sont à gauche et ceux sur les plaquettes à droite. Les lignes 3 et 4 contiennent des « guides » visuels, respectivement des lignes et des couleurs, qui diffèrent selon l'orientation des particules. Ce point est abordé dans la partie suivante.

L'étude de microscopie réalisée sur les plaquettes ne permet pas de conclure sur l'évolution de l'agencement des particules en fonction des paramètres opératoires utilisés. Pour les bâtonnets, il est difficile de conclure en regardant les clichés de microscopie car les deux essais mènent à l'obtention de particules agrégées de manière désordonnée.

## 5.2 Tentative de quantification de l'état d'agencement des particules en fonction de la porosité

Nous avons vu précédemment que le gain de volume poreux semble associé à une diminution de la taille et une désorientation des fagots qui peuvent être observées sur les clichés de microscopie. Pour aller plus loin que cette observation qualitative, nous avons procédé à un traitement d'images : la méthode et l'algorithme ont été développés par Maxime Moreaud d'IFPEn et intégrés dans le logiciel « Plug Im ! »<sup>106,107</sup>. Sans entrer dans les détails mathématiques, le traitement consiste à calculer une orientation locale pour chaque pixel de l'image, en prenant en compte son voisinage (dans la pratique via la matrice d'inertie des moyennes de l'image sur une fenêtre qui peut être visualisée comme étant de 40 x 40 pixels). On obtient donc une orientation angulaire par pixel. Cette orientation de l'image peut être visualisée soit en superposant à l'image de manière discrète et régulière les orientations obtenues (cf par exemple Figure 131 3<sup>ème</sup> ligne), soit en colorant les zones de même orientation avec une couleur donnée (cf par exemple Figure 131 4<sup>ème</sup> ligne). Ainsi, pour un échantillon avec des bâtonnets fortement orientés, toutes les orientations seront parallèles ou la couleur de l'image sera uniforme.

A partir de ce traitement, il est possible de déterminer une grandeur scalaire liée à l'orientation moyenne des objets sur l'image: l'histogramme  $H$  des angles des différentes orientations est normalisé par 1, ce qui permet de calculer l'entropie de Shannon «  $E$  » de cet histogramme à partir de l'Equation 24.

*Equation 27: Calcul de l'entropie  $E$  à partir de l'histogramme des orientations locales «  $H$  » normalisé à 1.*

$$E = \sum_{i=1}^n H_i \log(H_i)$$

Il est facile de voir que plus les orientations sont alignées, plus la valeur de E sera faible. A l'inverse, un désordre d'orientation important va faire augmenter la valeur de E.

Nous avons appliqué cette méthode à 4 échantillons, avec pour chaque cas, 2 ou 3 clichés de microscopie (grossissement : \*100 000). Avant de rentrer dans le détail des résultats, on peut regarder le cas d'un cliché de l'échantillon Bat-U-O (Figure 132). Le cliché montre une forte hétérogénéité du matériau avec une zone « haute » où les particules sont alignées et une zone « basse » où elles sont plus désordonnées. L'entropie d'orientation de la zone haute est de 3,66, tandis que celle de la zone basse est de 5,26. L'entropie moyenne sur tout le cliché est de 4,75. Cette exemple permet de fixer les ordres de grandeurs des entropies obtenues et de montrer que l'écart type de l'entropie entre clichés ou zone de clichés peut être un indicateur pertinent de l'hétérogénéité de l'échantillon. Il est à noter que sur les deux parties de l'image, les bâtonnets sont alignés, la partie basse de l'image vient vers nous ce qui donne une impression de désordre. Il faudra donc rester vigilant sur l'interprétation des clichés de microscopie et des valeurs d'entropie calculées.

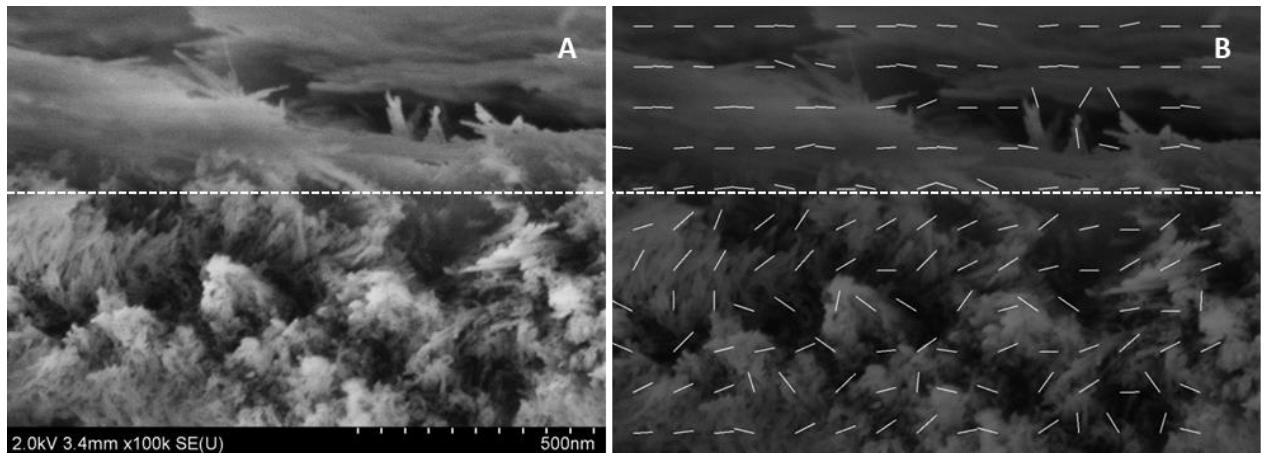


Figure 133: Cliché de MEB réalisé sur un échantillon provenant de l'essai Bat-U-O (a) et représentation des orientations locales sur ce cliché (b). Les deux parties du cliché évoquées dans le texte sont délimité par les pointillés blancs.

Les entropies d'orientation estimées et les porosités associées obtenues pour les essais Bat-U-O, Bat-U-A+B, Bat-Br-O et Bat-Br-A+B sont données dans le Tableau 40 (exemples de traitement d'images associés Figure 131). Tout d'abord, on observe que les écart-types calculés sont plus faibles pour les échantillons réalisés à l'aide du Brabender. Il semblent donc que ce mode de mélange permette l'obtention de matériaux plus homogènes que ceux réalisés avec

l'Ultra-turrax. Ensuite, en terme d'ordre d'entropie d'orientation moyenne, on observe le classement suivant en fonction du mode de préparation:

$$\text{Bat-U-O} < \text{Bat-U-A+B} << \text{Bat-Br-O} < \text{Bat-Br-A+B}$$

Ce classement appelle des commentaires contrastés :

- La valeur de l'entropie semble en premier lieu déterminée par l'outil de mélange mécanique ( $U << Br$ ) et en second lieu par la formulation chimique ( $O < A+B$ ). On retrouve donc bien l'effet qualitativement attendue : une énergie mécanique importante ( $Br$ ) couplée à un ajustement des charges de surfaces ( $A+B$ ) favorise l'empilement aléatoire des bâtonnets,
- Par contre, la corrélation entre volume poreux, diamètre poreux et entropie d'orientation n'est pas parfaite. Par exemple, pour la formulation «  $A+B$  », les volumes poreux obtenus avec les deux outils de mélange sont proches alors que l'entropie d'orientation montre un désordre significativement plus prononcé pour le matériau préparé avec le Brabender. Inversement, on voit bien que le gain de volume poreux induit par le passage d'une formulation «  $O$  » à «  $A+B$  » semble bien se traduire par une augmentation de l'entropie

Pour conclure, cette approche pour établir un lien plus quantitatif entre la porosité d'un matériau et l'agencement des particules vues par microscopie est prometteuse. Elle mériterait d'être approfondie :

- En augmentant le nombre de clichés par échantillon (2 ou 3 clichés étant sans doute trop peu pour avoir un échantillonnage suffisant),
- En essayant d'optimiser le choix du grossissement des clichés MET à traiter : pour essayer de corrélérer un volume poreux déterminé par isotherme azote (ie pour des pores allant de quelques nm à environ 50 nm), il aurait été peut-être plus judicieux d'avoir un grossissement supérieur à 100 000. Cela aurait peut-être permis une meilleure corrélation entre l'entropie d'orientation et le volume poreux, avec le risque qu'un grossissement plus important mène à des clichés moins bien résolus.
- En réalisant une tomographie : pour avoir une visualisation de l'agencement des bâtonnets en 3D.

Tableau 40: Résultat du calcul d'entropie locale pour différents échantillons. Le volume et le diamètre de pore des échantillons mesurés par physisorption azotée sont précisés.

	Bat-U-O			Bat-U-A+B			Bat-Br-O		Bat-Br-A+B	
	Cliché n°1	Cliché n°2	Cliché n°3	Cliché n°1	Cliché n°2	Cliché n°3	Cliché n°1	Cliché n°2	Cliché n°1	Cliché n°2
Entropie d'orientation	4,576	4,004	4,574	4,863	4,151	4,792	5,268	5,145	5,358	5,331
Entropie moyenne $\pm$ écart-type			$4,4 \pm 0,4$		$4,6 \pm 0,4$		$5,21 \pm 0,09$		$5,34 \pm 0,02$	
$V_p$ (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )		0,46			0,73		0,63		0,74	
$D_p$ (nm)		10,2			19,3		14,5		20,2	

## 6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié l'effet de différents paramètres opératoires sur l'agencement des particules et les propriétés texturales d'alumines de morphologies différentes.

Tout d'abord, les paramètres post-synthèse comme la température de séchage et le nombre de lavages ont été étudiés. Nous avons pu mettre en évidence l'absence d'effet de la température de séchage, pour un séchage à l'étuve, sur les propriétés texturales quelle que soit la morphologie des objets étudiés. Il apparaît cependant que le séchage par lyophilisation des bâtonnets permet l'obtention de volumes poreux plus élevés ( $0,65 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ) ainsi que la formation d'ensembles orientés moins gros qu'avec un séchage à l'étuve ( $0,57 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ ). Ce séchage « fige » l'agencement des particules grâce à une étape de congélation suivie d'une étape de sublimation. Ce résultat semble donc indiquer que l'empilement des bâtonnets au sein du gel est plus aléatoire qu'après un séchage à l'étuve.

L'effet du nombre de lavages a lui aussi été étudié. Plus le nombre de lavages augmente, plus le volume poreux diminue, de  $0,51 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  à  $0,43 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour 3 et 5 lavages respectivement. Cette tendance mériterait cependant d'être confirmée par la réalisation d'une synthèse avec prélèvement du produit après 3, 4, 5 et 6 lavages.

L'effet de l'ajout d'acide et/ou de base a été étudié sur trois lots de poudre, l'un constitué de bâtonnets d'une longueur de 87 m et d'une largeur de 7 nm, le second de plaquettes de 27 nm de côté et de 7 nm d'épaisseur et le troisième d'un produit industriel, la Pural® SB. Les propriétés texturales mesurées sur les plaquettes (Pural® SB et plaquettes synthétisées pendant la thèse) après ajout d'acide, de base ou des deux sont similaires. L'état d'agencement des particules n'a pas pu être relié aux propriétés texturales car les plaquettes ne présentent pas une orientation préférentielle assez marquée pour le traitement d'image utilisé. Cela rend la comparaison des clichés complexe. Au contraire, les bâtonnets sont très sensibles à l'ajout de charges de surface tant positives que négatives. Ainsi leurs propriétés texturales comme leur état d'agencement montré par les clichés de microscopie, sont très impactées par la peptisation et encore plus par une peptisation suivie d'une neutralisation ( $V_p = 0,73 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et  $D_p = 19 \text{ nm}$  contre  $0,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et 11 nm pour la poudre de départ). Une approche permettant de corrélérer la porosité mesurée avec l'agencement observé en microscopie (MEB) a été développée par M.

Moreaud. Elle ne permet pas aujourd’hui de lier directement les deux observables mais est prometteuse.

La différence de comportement des deux morphologies face à une même sollicitation peut être due aux faces exposées des deux objets. Les plaquettes sont majoritairement composées de faces {010}. Ces faces ne se chargent pas aux pH étudiés, les plaquettes peuvent donc s’empiler selon ces faces lorsqu’un acide ou une base est ajouté(e). Les bâtonnets quant à eux sont majoritairement composés de faces {010} et {100}, or la face {100} se charge dans la zone de pH étudiée. Les particules très anisotropes vont donc avoir tendance à se repousser plus que les particules isotropes.

Des mises en forme ont été réalisées selon les paramètres menant aux propriétés texturales les plus élevées (peptisation suivi de la neutralisation) et les moins élevées (utilisation d'eau) pour les bâtonnets. La tendance observée pour ces objets lors de l'étude de l'effet de l'ajout de charges de surface est confirmée. De plus, l'effet du type d'outil de mélange et donc du mode d'agitation et du rapport solide/liquide est bien moins critique que l'effet de l'ajout de charges de surface. La méthodologie consistant à faire des tests sur l'outil ultra-turrax afin de « mimer » le comportement des particules durant la mise en forme ainsi que notre postulat de départ sont donc validés.

Enfin, le volume poreux et le diamètre de pores maximum pour les bâtonnets sont respectivement de  $0,74 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et de 20 nm. Les volumes et diamètres de pores initiaux étant de  $0,52 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  et de 11 nm, nous avons réussi à les augmenter de manière non négligeable. Nous pensons qu’elles peuvent encore être améliorées car des « fagots » de particules sont obtenus quel que soit le traitement sur poudre. Des plaquettes commerciales présentant la même surface spécifique que les bâtonnets conduisent à des  $V_p$  et  $D_p$  supérieurs ou égaux. Cependant, ces plaquettes sont connues pour présenter une résistance mécanique faible. Nous pensons que l'utilisation d'objets fortement anisotropes peut permettre l'augmentation des propriétés mécaniques, à propriétés texturales équivalente. Ce résultat peut être dû soit à la génération de « fagots » lors des différents tests, soit à l'état d'agrégation des bâtonnets qui diffère de celui usuellement obtenu pour les plaquettes. En microscopie, seuls deux niveaux d'organisation sont visibles pour les bâtonnets alors que trois échelles ont été identifiées pour les plaquettes (particules – agrégats – agglomérats).

## Conclusion générale

---

La synthèse de supports à base d'alumine gamma présentant des propriétés texturales et/ou diffusionnelles originales après mise en forme est un challenge aujourd'hui pour l'amélioration de la performance des catalyseurs supportés. L'alumine est un matériau poreux et sa porosité est uniquement due à l'espace inter-particulaire. Ainsi, nous avons dû ici utiliser une stratégie qui implique la synthèse de particules de dimensions adaptées et le contrôle de leur agencement lors de la formation du matériau pour optimiser la porosité et la texture du support de catalyse. L'analyse d'études portant sur le lien entre morphologie des briques constitutives et la fraction de vide obtenue dans le matériau mis en forme nous a fait établir un cahier des charges précis pour la synthèse de nanoparticules de boehmite, précurseur de l'alumine. Dans le but d'obtenir des particules ayant un rapport d'anisotropie supérieur à 10 et une surface spécifique supérieure ou égale à  $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ , deux voies de synthèse différentes ont été étudiées : (i) l'évolution en conditions hydrothermales de nanoparticules préexistantes de boehmite en milieu acide sulfurique et (ii) la synthèse hydrothermale par précipitation à pH acide à partir d'un sel d'aluminium. Pour chacune de ces synthèses, différents paramètres clés permettant le contrôle des dimensions des particules ont été identifiés.

Plus précisément, dans la première voie de synthèse explorée, les conditions d'acidité et la présence d'ions sulfates sont indispensables pour assurer une solubilité suffisante de l'aluminium dans les conditions réactionnelles et conduire à la formation de bâtonnets. Le type de boehmite utilisée comme réactif de départ a aussi un effet sur la morphologie finale obtenue. Le mécanisme de réaction implique à un pH inférieur à 3 une dissolution au moins partielle des particules de boehmite initiales et une taille plus grosse de celle-ci limite cinétiquement la dissolution. L'anisotropie obtenue par cette synthèse ne dépasse pas un rapport d'aspect de 6 et ne remplit donc pas les conditions du cahier des charges. Nous avons rapidement choisi de nous concentrer sur la voie de synthèse impliquant l'utilisation de sels d'aluminium.

Cette seconde approche, elle aussi fortement inspirée de la littérature<sup>9</sup>, a d'abord été consolidée en termes de choix de réactifs : le contre-ion du sel d'aluminium, chlorure ou nitrate, tout comme la nature de la base, soude ou ammoniaque, n'influent pas sur la formation de bâtonnets. Le contrôle de la morphologie pour cette synthèse se fait essentiellement grâce au rapport  $[\text{OH}]/[\text{Al}]$  (qui impose la valeur du pH du milieu réactionnel), à la température et au temps de réaction. Le rapport d'anisotropie dépend également directement de la concentration du milieu réactionnel. Plus précisément, des températures (au moins 160 °C) et des durées (au moins 24 h à 160 °C) suffisantes sont nécessaires pour conduire à la formation de bâtonnets. De même, une gamme de rapport  $[\text{OH}]/[\text{Al}]$  comprise entre 2,5 et 2,8 (soit une légère sous

stoechiométrie par rapport à la formation du précurseur de charge nulle de l'Al III) est nécessaire pour conduire à une anisotropie suffisante. Enfin, une concentration plus élevée en réactifs conduit à une diminution du diamètre des bâtonnets. Ainsi, l'optimisation des paramètres de synthèse nous a permis d'obtenir des particules anisotropes avec une longueur moyenne de 140 nm et un diamètre moyen de 10 nm ( $L/D \geq 10$ , valeurs obtenues par microscopie électronique à transmission). Pour les synthèses réalisées à plus grande échelle, les particules obtenues présentent toujours la morphologie visée (y compris en matière de  $S_{BET} > 170 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ).

Le mécanisme réactionnel mis en jeu lors de la synthèse hydrothermale impliquant la précipitation à partir de sels d'aluminium à pH acide est peu décrit dans la littérature<sup>8,23,32,47</sup>. A partir de nos données expérimentales, deux hypothèses mécanistiques ont été émises : la formation de bâtonnets peut être due soit à un mécanisme de nucléation – croissance dans des conditions présentant une force motrice vers une particule anisotrope, soit à une agrégation orientée de particules isotropes. Pour élucider cet aspect mécanistique, des caractérisations plus poussées des plaquettes et des bâtonnets synthétisés ont été effectuées. Les principales conclusions de ces caractérisations sont :

- 1- Les bâtonnets sont des particules polycristallines constituées de cristallites agrégées de manière orientée selon la direction [001] de la boehmite (montré par SAED sur alumine et sur boehmite).
- 2- Les bâtonnets sont constitués de deux types de faces latérales distinctes identifiables par leur forme sur les clichés de microscopie : des faces « lisses » et des faces « rugueuses ».
- 3- Les faces latérales « lisses » des particules sont des faces {010} de la boehmite (identifiées en microscopie par l'obtention de franges de diffractions).
- 4- Les faces latérales « rugueuses » sont composées à la fois de faces {100} et de faces {101} de la boehmite.

Nous avons vérifié que la transformation pseudomorphique de la boehmite vers alumine gamma maintient la morphologie globale des bâtonnets initiaux.

Une comparaison entre la morphologie des particules observées par microscopie et la morphologie de particules simulées par une approche théorique basée sur la stabilité thermodynamique des faces exposées a été réalisée (Figure 134). Il apparaît que le contrôle morphologique des nanobâtonnets ne peut être que cinétique. Le mécanisme par agrégation orientée de petites plaquettes de boehmites est donc confirmé. Cette agrégation peut comporter des défauts d'empilement, d'ailleurs observés par MET.

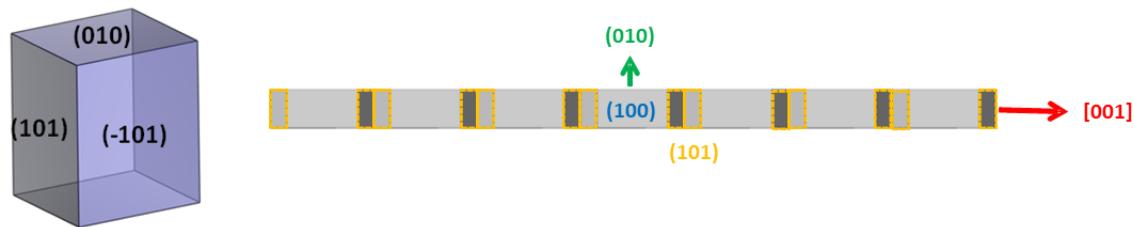


Figure 134: Morphologie simulée par M. Corral Valero à  $pH_f = 3$  (à gauche) et schéma de la morphologie observée en MET à  $pH_f < 3$  (à droite).

A titre de comparaison, les plaquettes de boehmite synthétisées en se plaçant à pH basique (augmentation du rapport  $[\text{OH}]/[\text{Al}]$  par rapport à la synthèse de bâtonnets) quant à elles sont des losanges composées de faces basales  $\{010\}$  et de faces latérales  $\{101\}$ . L'approche par modélisation thermodynamique à pH basique est plus cohérente avec les observations de microscopie (Figure 135). Les plaquettes de forme proche d'un losange sont donc probablement obtenues par un mécanisme de nucléation-croissance, arrivant dans le temps de la synthèse à un état d'équilibre.

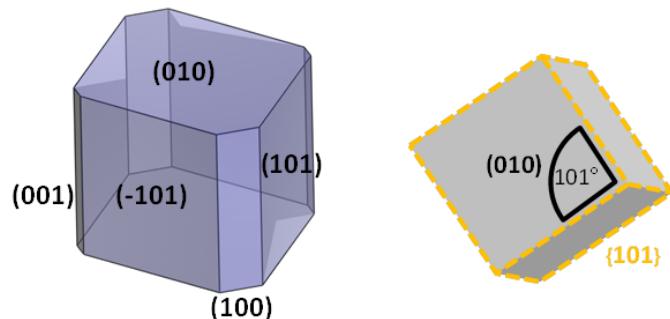


Figure 135: Morphologie simulée par M. Corral Valero à  $pH_f = 11,5$  (à gauche) et schéma de la morphologie observée en MET à  $pH_f = 12$  (à droite).

Après avoir obtenu la morphologie souhaitée ( $L/D > 10$  avec  $D < 10 \text{ nm}$ ) et élucidé le mécanisme réactionnel menant à la formation de bâtonnets, nous nous sommes intéressés au contrôle de l'agencement de ces particules. Le but de cette dernière partie est l'obtention d'extrudés possédant un volume poreux supérieur ou égal à  $0,90 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ . Le volume poreux de la poudre de départ est d'environ  $0,50 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  pour une température et un temps de réaction de  $180^\circ \text{C}$  et 24 h.

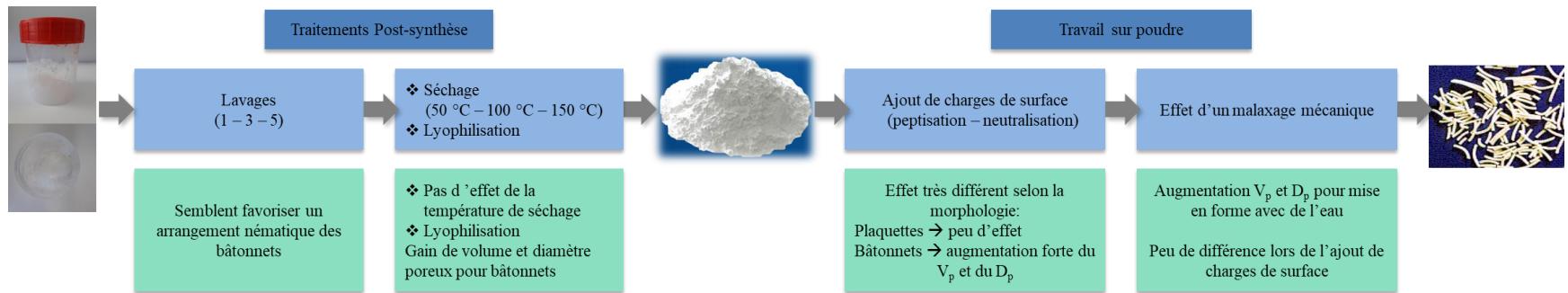


Figure 136: Schéma récapitulatif de la démarche et des résultats. Les encadrés bleu correspondent aux actions menées et les encadrés verts aux résultats obtenus.

Plusieurs paramètres opératoires peuvent avoir un effet sur l’agencement des particules. Les différents paramètres explorés et les résultats obtenus pour chacun des paramètres sont résumés dans la Figure 136. La première étape étudiée est le séchage post-synthèse, éventuellement après plusieurs lavages. Nous avons constaté que l’agencement dans le gel lyophilisé est plus aléatoire qu’après séchage à l’étuve (Figure 137). Le séchage à l’étuve semble favoriser un alignement orienté des particules fortement anisotropes. Lors de la lyophilisation, l’agencement du gel est « figé » par congélation et conservé lors de la sublimation alors que dans une étuve l’humidité dans le gel assure une certaine mobilité et les forces capillaires laissent le système se réorganiser pour minimiser son énergie.

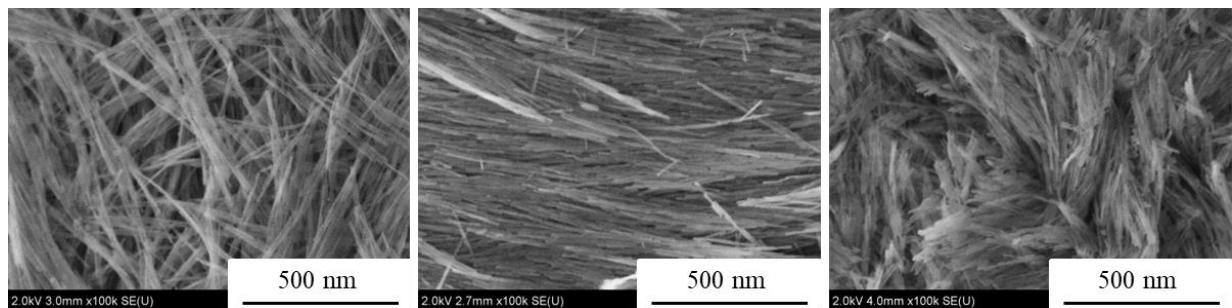


Figure 137: Clichés de MEB des bâtonnets après lyophilisation (à gauche), séchage à 100 °C une nuit en étuve (au centre) et mise en forme avec ajout d’acide et de base (à droite).

Le travail sur poudre lavée et séchée a été réalisé sur un unique lot de bâtonnets et un unique lot de plaquettes séchés à l’étuve à 100 °C et lavés 5 fois. Les propriétés texturales des deux lot figurent dans le Tableau 41.

Afin de « mimer » le comportement des particules lors de la mise en forme grâce à un appareil de dispersion haute performance (Ultra-turrax®), les poudres ont été remises en suspension dans une solution aqueuse d’acide nitrique, puis une solution d’ammoniaque a été ajoutée toujours sous cisaillement ( $[\text{NH}_3]/[\text{HNO}_3] = 1 \text{ mol/mol}$ ). Les poudres obtenues après séchage et calcination ont été analysées par physisorption d’azote. Pour les bâtonnets, la poudre obtenue à l’issue de cette séquence présente un volume poreux très supérieur à la poudre d’alumine issue de la synthèse, tandis que pour les plaquettes nous n’observons pas de variation importante des propriétés texturales (Tableau 41). Cette différence entre les plaquettes et les bâtonnets suite à l’ajout de charges de surface s’explique par la différence de morphologie des particules. La face basale des plaquettes de boehmite {010} ne se charge pas dans la gamme usuelle de pH 0-12. Ces boehmites s’agrègent donc sur cette face lors de tous les essais réalisés

durant la thèse ( $\text{pH} < 10$ ) formant des empilements de plaquettes d'une cinquantaine de nanomètres, difficiles à désagréger. Pour les bâtonnets, certaines faces latérales ne se protonnent pas car elles correspondent à nouveau à la face {010}. Les autres faces latérales sont composées de faces {100} et {101} qui se protonnent à pH acide (Figure 134). Les répulsions électrostatiques entre bâtonnets sont donc plus importantes qu'entre plaquettes favorisant la désorganisation de l'arrangement nématiche (Figure 4 droite). Cela explique pourquoi l'ajout d'acide et de base a un effet beaucoup plus marqué sur les bâtonnets, permettant une augmentation du volume poreux. De plus un effort particulier a été fait pour relier la texture globale et les organisations interparticulaires observées en MEB en collaboration avec M. Moreaud. Un outil permettant de relier la porosité mesurée par physisorption d'azote à l'homogénéité d'orientation observée sur des clichés de microscopie électronique à balayage a été développé. Les résultats obtenus sont prometteurs mais doivent être améliorés en analysant un nombre de clichés de microscopie plus important (pour le moment seuls deux ou trois clichés sont utilisés).

Tableau 41: Propriétés texturales mesurées sur alumine gamma des lots de plaquettes et de bâtonnets en fin de synthèse, après cisaillement et après mise en forme en ajoutant de l'acide et de la base.

	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ )	$D_p$ (nm)
Plaquettes – poudre fin de synthèse	148	0,48	13
Pla-U-A+B	149	0,52	16
Pla-Br-A+B	137	0,55	27
Bâtonnets – poudre fin de synthèse	178	0,52	11
Bat-U-A+B	182	0,73	19
Bat-Br-A+B	174	0,74	20

Des mises en forme par malaxage-extrusion, en utilisant de l'eau et un ajout d'acide suivi d'un ajout de base, ont été réalisées avec les deux morphologies. Les tendances observées lors des tests réalisés avec un outil cisaillant ont été confirmées (Tableau 41).

Ainsi, le but de notre étude a été atteint en grande partie. Nous avons montré qu'il était possible de synthétiser de manière contrôlée des particules anisotropes de boehmite et les mécanismes de synthèses ont été élucidés. De plus, nous contrôlons en partie leur empilement durant l'étape de mise en forme. Cela nous a permis d'obtenir des réseaux de pores originaux car présentant à la fois un volume poreux et un diamètre de pores importants. Enfin, l'amélioration des propriétés texturales a été expliquée.

L'ensemble des résultats présentés dans le manuscrit ouvrent plusieurs perspectives soit pour confirmer ou quantifier plus précisément des résultats obtenus soit pour explorer des nouveaux moyens pour optimiser les propriétés texturale de matériaux à base d'alumine gamma.

Du point de vue synthèse, il serait intéressant de voir si des bâtonnets de boehmite peuvent être synthétisés en utilisant un chauffage micro-onde car cette voie de synthèse n'a pas encore été explorée dans la littérature. L'intérêt de ce mode de chauffage réside dans une montée en température rapide qui pourrait modifier les caractéristiques des objets primaires cristallisés. On peut aussi envisager une réduction du temps de synthèse. Des résultats préliminaires obtenus après un chauffage micro-onde à 200 °C pendant 4 h d'un mélange de chlorure d'aluminium, de soude et d'ammoniaque dans l'eau, montrent l'obtention d'un mélange de protoboehmite et de bâtonnets (Annexe 28). Ce résultat semble indiquer qu'il est possible d'obtenir des bâtonnets seuls par micro-onde si les conditions de synthèse sont optimisées.

Par ailleurs, le suivi in-situ du mécanisme proposé d'agrégation orientée des particules primaires pour former des bâtonnets serait une grande première. Il ne peut être envisagé en microscopie environnementale car la pression autogène du système à 200 °C est trop élevée mais une étude SAXS-WAXS serait envisageable.

Au-delà des conditions de synthèse, qui fixent la morphologie des particules, nous avons montré que les propriétés texturales des poudres dépendaient des étapes de lavage/séchage, au travers de l'agencement des particules. Ces étapes méritent donc d'être optimisées afin de tirer pleinement parti de l'anisotropie des bâtonnets. A titre d'exemple, une preuve de concept a été établie avec la substitution de l'eau par un solvant organique, le tert-butanol, lors des lavages des bâtonnets. La poudre obtenue présente les propriétés texturales les plus élevées mesurées dans le cadre de cette thèse : une surface spécifique de  $219 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ , un volume poreux de  $0,90 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$  et un diamètre de pores de 18,7 nm. Des clichés de microscopie de la poudre compacte fracturée obtenue après les lavages et calcination à 540 °C pendant 4 h sont disponibles en Annexe 29. Un agencement très désordonné des particules est observable mais, malgré le volume poreux mesuré, les bâtonnets ne sont toujours pas obtenus de manière isolée.

Ensuite, un des enjeux de la thèse était la caractérisation fine des propriétés texturales engendrées par l'utilisation de particules très anisotropes. Cette caractérisation a été réalisée pour le moment par physisorption d'azote et porosimétrie mercure. Nous avons également

commencé à mesurer la tortuosité d'extrudés obtenus à partir de particules fortement anisotropes par RMN à gradient de champs pulsé  $^1\text{H}$  du toluène (Chapitre matériaux et méthodes). La valeur obtenue pour la mise en forme réalisée avec de l'eau est prometteuse pour des applications en catalyse car très faible (1,69). Cette valeur, une fois mise en regard avec celles obtenues pour des supports aluminiques industriels, est originale et semble indiquer l'obtention d'une organisation inter-particulaire différente de l'organisation multi-échelle obtenue classiquement pour ce type de matériau (Annexe 30). Des mesures complémentaires sont cependant nécessaires avant de conclure sur ce point. D'un point de vue de la quantification du désordre dans l'empilement des bâtonnets, l'analyse sur une image 2D d'un empilement 3D montre ses limites ici ; il faudrait passer à des études microscopiques par tomographie ou des études plus globales par diffusion des rayons X.

A plus long terme, pour des applications en catalyse, la quantité de poudre disponible reste un paramètre limitant car elle restreint les possibilités d'optimiser les conditions de mise en forme. Le recours à des outils pilote pour la synthèse pourrait permettre de lever cette contrainte. Il serait intéressant de mener cette étude avec le nitrate d'aluminium, l'élimination des nitrates lors de la calcination permettant d'obtenir des alumines de plus haute pureté qu'avec les précurseurs chlorés.

Ensuite les dimensions et les temps caractéristiques des phénomènes mis en jeu pendant la phase d'optimisation texturale du matériau sont compatibles avec une modélisation dans une approche théorique dite « gros grains » (solvant et ions en solution non explicitement représentés, objets représentés par des parallélépipèdes rectangles avec des charges de surfaces définies par faces, interactions électrostatiques et de Van der Waals paramétrisées). Les modèles pourraient être validés par les résultats déjà obtenus et serviraient ensuite à tirer des tendances plus fines sur tous les paramètres abordés dans cette thèse. Une approche similaire, quoi que moins complexe, a été réalisée par E. Nakouzi *et al.*<sup>74</sup> sur des plaquettes d'alumine récemment.

Une complexification du système pourra aussi être le mélange de deux morphologies différentes de boehmite, plaquettes et bâtonnets, dans un même extrudé. On peut envisager de tirer parti de la différence de morphologie et du mélange pour créer encore plus de volume poreux. Cette approche est en fait la convergence de ce travail de thèse et d'un précédemment mené entre le LCMCP et l'IFPEN par Loïc André où deux objets de composition chimique différente étaient hétéroagrégés<sup>51</sup>.

Pour finir sur une approche plus appliquée, au vue de la valeur de tortuosité obtenue, il serait intéressant d'imprégnier les extrudés composés de bâtonnets présentant les propriétés texturales les plus élevées et de les tester en catalyse. Leur tortuosité faible peut permettre une meilleure diffusion de la phase active pendant l'imprégnation ainsi que des réactifs et produits lors de la catalytique. De plus, la connaissance des différentes faces exposées de nos objets peut aider à la compréhension des étapes d'imprégnation (adsorption préférentielle du/des métaux sur certaines faces, formation de feuillets CoMoS de nature différente<sup>108</sup>) et de catalyse (différence de réactivité selon les faces).

# Références

---

1. S. Kolitcheff, E. Jolimaitre, A. Hugon, J. Verstraete, P. L. Carrette and M. Tayakout-Fayolle. Tortuosity of mesoporous alumina catalyst supports. Influence of the pore network organization. *Microporous Mesoporous Mater.* **248**, 91–98; 10.1016/j.micromeso.2017.04.010 (2017).
2. L. Samain, A. Jaworski, M. Edén, D. M. Ladd, D. K. Seo, F. J. Garcia-Garcia and U. Häussermann. Structural analysis of highly porous  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Solid State Chem.* **217**, 1–8; 10.1016/j.jssc.2014.05.004 (2014).
3. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Toulhoat. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. *J. Catal.* **226**, 54–68; 10.1016/j.jcat.2004.04.020 (2004).
4. J. Lee, E. J. Janga, H. Y. Jeong and J. H. Kwak. Critical role of (100) facets on  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for ethanol dehydration. Combined efforts of morphology-controlled synthesis and TEM study. *Appl. Catal. A* **556**, 121–128; 10.1016/j.apcata.2018.02.018 (2018).
5. A. P. Philipse. The Random Contact Equation and Its Implications for (Colloidal) Rods in Packings, Suspensions, and Anisotropic Powders. *Langmuir* **12**, 5971; 10.1021/la960869o (1996).
6. J. Blouwolff and S. Fraden. The coordination number of granular cylinders. *Europhys. Lett.* **76**, 1095–1101; 10.1209/epl/i2006-10376-1 (2006).
7. M. G. Ma, Y. J. Zhu and Z. L. Xu. A new route to synthesis of  $\gamma$ -alumina rods. *Mat. Lett.* **61**, 1812–1815; 10.1016/j.matlet.2006.07.138 (2007).
8. Y. Mathieu, B. Lebeau and V. Valtchev. Control of the morphology and particle size of boehmite nanoparticles synthesized under hydrothermal conditions. *Langmuir* **23**, 9435–9442; 10.1021/la700233q (2007).
9. Y. Deng, Q. Yang, G. Lu and W. Hu. Synthesis of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanowires through a boehmite precursor route. *Ceram. Int.* **36**, 1773–1777; 10.1016/j.ceramint.2010.02.046 (2010).
10. P. Euzen, P. Raybaud, X. Krokidis, H. Toulhoat, J. L. Le Loarer, J. P. Jolivet, and C. Froidefond, Wiley ed. *Handbook of Porous Solids* (2002).
11. D. Chiche. Thèse en Sciences des Matériaux, Synthèse de la boehmite AlOOH en milieu aqueux en présence de complexants organiques polyfonctionnels : Contrôle de la taille et de la morphologie des nanoparticules. Université Pierre et Marie Curie (2007).

12. L. Farkas and P. Gado. The structure refinement of boehmite and the study of its structural variability based on Guinier-Hagg powder data. *Mat. Res. Bull.* **12** (1977).
13. G. G. Christoph. The Crystal Structure of Boehmite. *Clays Clay Miner.* **27**, 81–86; 10.1346/CCMN.1979.0270201 (1979).
14. B. C. Lippens and J. H. De Boer. Study of phase transformations during calcination of aluminum hydroxides by selected area electron diffraction. *Acta Cryst.* **17**, 1312–1321; 10.1107/S0365110X64003267 (1964).
15. M. Digne. Thèse en chimie, Des hydroxydes d'aluminium aux propriétés chimiques de l'alumine gamma en catalyse : une étude théorique ab initio. Ecole normale supérieur de Lyon (2003).
16. J. P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronca and P. Euzen. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium. A semi-quantitative modelling. *J. Mater. Chem.* **14**, 3281–3288; 10.1039/B407086K (2004).
17. C. Froidefond. Thèse en chimie inorganique, Contrôle morphologique et dimensionnel de particules d'(oxyhydr)oxyde d'aluminium. Université Pierre et Marie Curie et IFPEn (2001).
18. J. P. Jolivet CNRS ed. *De la solution à l'oxyde* (2015).
19. D. Chiche, C. Chizallet, O. Durupthy, C. Chanéac, R. Revel, P. Raybaudb and J. P. Jolivet. Growth of boehmite particles in the presence of xylitol: morphology oriented by the nest effect of hydrogen bonding. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 11310–11323; 10.1039/b914062j (2009).
20. P. Raybaud, M. Digne, R. Iftimie, W. Wellens, P. Euzen and H. Toulhoat. Morphology and Surface Properties of Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH). A Density Functional Theory Study. *J. Catal.* **201**, 236–246; 10.1006/jcat.2001.3246 (2001).
21. M. P. Prange, X. Zhang, M. E. Bowden, Z. Shen, E. S. Ilton and S. N. Kerisit. Predicting Surface Energies and Particle Morphologies of Boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) from Density Functional Theory. *J. Phys. Chem. C* **122**, 10400–10412; 10.1021/acs.jpcc.8b00278 (2018).
22. D. J. Bradley and K. S. Pitzer. Thermodynamics of electrolytes. 12. Dielectric properties of water and Debye-Hueckel parameters to 350.degree.C and 1 kbar. *J. Phys. Chem.* **83**, 1599–1603; 10.1021/j100475a009 (1979).
23. X. Y. Chen and S. W. Lee. pH-Dependent formation of boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) rods and nanoflakes. *Chem. Phys. Lett.* **438**, 279–284; 10.1016/j.cplett.2007.03.020 (2007).

24. T. He, L. Xiang and S. Zhu. Different nanostructures of boehmite fabricated by hydrothermal process. Effects of pH and anions. *Cryst. Eng. Comm.* **11**, 1338; 10.1039/b900447p (2009).
25. Y. Xia, X. Jiao, Y. Liu, D. Chen, L. Zhang and Z. Qin. Study of the Formation Mechanism of Boehmite with Different Morphology upon Surface Hydroxyls and Adsorption of Chloride Ions. *J. Phys. Chem. C* **117**, 15279–15286; 10.1021/jp402530s (2013).
26. J. Bugosh. Colloidal alumina - the chemistry and morphology of colloidal boehmite. *J. Phys. Chem.* **65**, 1789–1793; 10.1021/j100827a024 (1961).
27. Y. T. Pang, G. W. Meng, L. D. Zhang, W. J. Shan, C. Zhang, X. Y. Gao, A. W. Zhao and Y. Q. Mao. Electrochemical synthesis of ordered alumina nanowire arrays. *J. Solid State Electrochem.* **7**, 344–347; 10.1007/s10008-002-0333-0 (2003).
28. O. Rabin, P. R. Herz, Y. M. Lin, A. I. Akinwande, S. B. Cronin and M. S. Dresselhaus. Formation of Thick Porous Anodic Alumina Films and Nanowire Arrays on Silicon Wafers and Glass. *Adv. Funct. Mater.* **13**, 631–638; 10.1002/adfm.200304394 (2003).
29. Q. Zhao, X. Xu, H. Zhang, Y. Chen, J. Xu and D. Yu. Catalyst-free growth of single-crystalline alumina nanowire arrays. *Appl. Phys. A* **79**; 10.1007/s00339-004-2911-8 (2004).
30. S. Ghosh and M. K. Naskar. Synthesis of mesoporous  $\gamma$ -alumina rods using a double surfactant system by reverse microemulsion process. *RSC Adv.* **3**, 4207; 10.1039/c3ra22793f (2013).
31. K. M. S. Khalil. Synthesis of Short Fibrous Boehmite Suitable for Thermally Stabilized Transition Aluminas Formation. *J. Catal.* **178**, 198–206; 10.1006/jcat.1998.2144 (1998).
32. H. Hou, Y. Xie, Q. Yang, Q. Guo and C. Tan. Preparation and characterization of  $\gamma$ -AlOOH nanotubes and rods. *Nanotechnology* **16**, 741–745; 10.1088/0957-4484/16/6/019 (2005).
33. H. A. Dabbagh, E. Rasti, M. S. Yalfani and F. Medina. Formation of  $\gamma$ -alumina rods in presence of alanine. *Mater. Res. Bull.* **46**, 271–277; 10.1016/j.materresbull.2010.10.011 (2011).
34. H. Y. Zhu, J. D. Riches and J. C. Barry.  $\gamma$ -Alumina Nanofibers Prepared from Aluminum Hydrate with Poly(ethylene oxide) Surfactant. *Chem. Mater.* **14**, 2086–2093; 10.1021/cm010736a (2002).
35. D. Mrabet, M. H. Vu, S. Kaliaguine and T. O. Do. A new route to the shape-controlled synthesis of nano-sized  $\gamma$ -alumina and Ag/ $\gamma$ -alumina for selective catalytic reduction of NO in the presence of propene. *J. Colloid Interface Sci.* **485**, 144–151; 10.1016/j.jcis.2016.09.021 (2017).

36. Z. Zhang and T. J. Pinnavaia. Mesostructured  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with a Lathlike Framework Morphology. *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 12294–12301; 10.1021/ja0208299 (2002).
37. D. Kuang, Y. Fang, H. Liu, C. Frommen and D. Fenske. Fabrication of boehmite AlOOH and  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanotubes via a soft solution route. *J. Mater. Chem.* **13**, 660–662; 10.1039/b212885c (2003).
38. L. Qu, C. He, Y. Yang, Y. He and Z. Liu. Hydrothermal synthesis of alumina nanotubes templated by anionic surfactant. *Mater. Lett.* **59**, 4034–4037; 10.1016/j.matlet.2005.07.059 (2005).
39. H. Y. Zhu, X. P. Gao, D. Y. Song, Y. Q. Bai, S. P. Ringer, Z. Gao, Y. X. Xi, W. Martens, J. D. Riches, and R. L. Frost. Growth of Boehmite Nanofibers by Assembling Nanoparticles with Surfactant Micelles. *J. Phys. Chem. B* **108**, 4245–4247; 10.1021/jp049485u (2004).
40. W. Zhang, X. Wen, S. Yang, Y. Berta and Z. L. Wang. Single-Crystalline Scroll-Type Nanotube Arrays of Copper Hydroxide Synthesized at Room Temperature. *Adv. Mater.* **15**, 822–825; 10.1002/adma.200304840 (2003).
41. T. He, L. Xiang, W. Zhu and S. Zhu. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-assisted hydrothermal preparation of  $\gamma$ -AlOOH rods. *Mater. Lett.* **62**, 2939–2942; 10.1016/j.matlet.2008.01.078 (2008).
42. T. He, L. Xiang and S. Zhu. Hydrothermal preparation of boehmite rods by selective adsorption of sulfate. *Langmuir* **24**, 8284–8289; 10.1021/la8008514 (2008).
43. Y. Xia, L. Zhang, X. Jiao and D. Chen. Synthesis of  $\gamma$ -AlOOH nanocrystals with different morphologies due to the effect of sulfate ions and the corresponding formation mechanism study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 18290–18299; 10.1039/c3cp53110d (2013).
44. L. Peng, X. Xu, Z. Lv, J. Song, M. He, Q. Wang, L. Yan, Y. Li and Z. Li. Thermal and morphological study of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanofibers derived from boehmite precursor. *J. Therm. Anal. Calorim.* **110**, 749–754; 10.1007/s10973-011-1962-2 (2012).
45. Q. Yang. The reaction conditions influence on hydrothermal synthesis of boehmite rods. *Inorg. Mater.* **46**, 953–958; 10.1134/S0020168510090062 (2010).
46. T. E. Bell, J. M. González-Carballo, R. P. Tooze and L. Torrente-Murciano. Single-step synthesis of nanostructured  $\gamma$ -alumina with solvent reusability to maximise yield and morphological purity. *J. Mater. Chem. A* **3**, 6196–6201; 10.1039/C4TA06692H (2015).
47. T. E. Bell, J. M. González-Carballo, R. P. Tooze and L. Torrente-Murciano.  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> rods with tuneable dimensions – a mechanistic understanding of their hydrothermal synthesis. *RSC Adv.* **7**, 22369–22377; 10.1039/C7RA02590D (2017).
48. K. Larmier, C. Chizallet, N. Cadran, S. Maury, J. Abboud, A. F. Lamic-Humblot, E. Marceau and H. Lauron-Pernot. Mechanistic Investigation of Isopropanol Conversion on

- Alumina Catalysts. Location of Active Sites for Alkene/Ether Production. *ACS Catal.* **5**, 4423–4437; 10.1021/acscatal.5b00723 (2015).
49. D. J. Berets and J. A. Fetchin. *Reforming catalysts having support prepared from rehydratable alumina - EP 0121735* (1984),
50. J. P. Jolivet, C. ed. *De la solution à l'oxyde* (2015).
51. L. André. Thèse en science des matériaux, Synthèse de matériaux composites à base d'oxydes préformés : de la compréhension des mécanismes de déstabilisation de sols multiconstituants à l'étude des propriétés des hétéroagrégats. Université Pierre et Marie Curie - Synthèse de matériaux composites à base d'oxydes préformés : (2012).
52. J. N. Israelachvili, Academic Press ed. *Intermolecular and surface forces* (1992).
53. R. J. Hunter and L. R. White, Clarendon Press ed. *Foundations of colloid science, Vol. 1* (1987).
54. P. C. Hiemenz and R. Rajagopalan, Marcel Dekker ed. *Principles of colloid and surface chemistry* (1977).
55. J. T. Overbeek. Recent developments in the understanding of colloid stability. *J. Colloid Interface Sci.* **58**, 408–422; 10.1016/0021-9797(77)90151-5 (1977).
56. B. Derjaguin and L. Landau. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and of the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Progress in Surface Science* **43**, 30–59; 10.1016/0079-6816(93)90013-L (1993).
57. E. J. W. Verwey. Theory of the Stability of Lyophobic Colloids. *J. Phys. Chem.* **51**, 631–636; 10.1021/j150453a001 (1947).
58. E. Paineau, M. S. Amara, G. Monet, V. Peyre, S. Rouziere and P. Launois. Effect of Ionic Strength on the Bundling of Metal Oxide Imogolite Nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **121**, 21740–21749; 10.1021/acs.jpcc.7b07391 (2017).
59. A. White, A. Walpole, Y. Huang and D. L. Trimm. Control of Porosity and Surface Area in Alumina II. Alcohol and Glycol Additives. *Appl. Catal.* **56**, 187–196 (1989).
60. J. Nair, P. Nair, J. G. Van Ommen, J. R. H. Ross and A. J. Burggraaf. Influence of Peptization and Ethanol Washing on the Pore Structure Evolution of Sol-Gel Derived Alumina Catalyst Supports. *J. Am. Ceram. Soc.* **81**, 2709-2712 (1998).
61. W. Cai, H. Li and Y. Zhang. Influences of processing techniques of the H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-precipitated pseudoboehmite on the structural and textural properties of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects* **295**, 185–192; 10.1016/j.colsurfa.2006.08.052 (2007).

62. J. K. Beattie, J. K. Cleaver and T. D. Waite. Anomalous aggregation behaviour of aluminium oxyhydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **111**, 131–138 (1996).
63. F. Karouia. Thèse en science de la matière, Traitement thermique de boehmite de taille et forme de particules contrôlées : vers l’optimisation des propriétés de l’alumine. Université de Toulouse III (2014).
64. Q. Liu, A. Wang, X. Wang and T. Zhang. Mesoporous  $\gamma$ -alumina synthesized by hydrocarboxylic acid as structure-directing agent. *Microporous Mesoporous Mater.* **92**, 10–21; 10.1016/j.micromeso.2005.12.012 (2006).
65. R. Koerin. Thèse en chimie théorique, physique, analytique, Influence du mode de synthèse de la boehmite sur l’état de surface de l’alumine gamma mise en forme ; application au reformage catalytique. Université de Caen Basse-Normandie (2014).
66. F. Karouia, M. Boualleg, M. Digne and P. Alphonse. Control of the textural properties of nanocrystalline boehmite ( $\gamma$ -AlOOH) regarding its peptization ability. *Powder Technol.* **237**, 602–609; 10.1016/j.powtec.2012.12.054 (2013).
67. X. Li, Y. Chai, B. Liu, H. Liu, J. Li, R. Zhao and C. Liu. Hydrodesulfurization of 4,6-Dimethyldibenzothiophene over CoMo Catalysts Supported on  $\gamma$ -Alumina with Different Morphology. *Ind. Eng. Chem. Res.* **53**, 9665–9673; 10.1021/ie5007504 (2014).
68. O. V. Klimov, K. A. Leonova, G. I. Koryakina, E. Y. Gerasimov, I. P. Prosvirin, S. V. Cherepanova, S. V. Budukva, V. Y. Pereyma, P. P. Dik, O. A. Parakhin and A. S. Noskov. Supported on alumina Co-Mo hydrotreating catalysts. Dependence of catalytic and strength characteristics on the initial AlOOH particle morphology. *Catal. Today* **220-222**, 66–77; 10.1016/j.cattod.2013.09.001 (2014).
69. S. Cassiano Gaspar. Thèse en science et ingénierie des matériaux, Mise en forme par extrusion de supports de catalyseurs à base d’alumine et à microstructure multi-échelles : effet de la composition granulaire et du liant sur les propriétés des matériaux. Institut National des Sciences Appliquées de Lyon (2013).
70. C. Morin. Thèse en physique et chimie analytique, Préparation d’alumine à porosité contrôlée : étude de l’interaction de la boehmite dans des solvants et des propriétés fonctionnelles des matériaux résultants. Thèse Université Pierre et Marie Curie (2014).
71. W. Cai, S. Zhang, J. Lv, J. Chen, J. Yang, Y. Wang, X. Guo, L. Peng, W. Ding, Y. Chen, Y. Lei, Z. Chen, W. Yang and Z. Xie. Nanotubular Gamma Alumina with High-Energy External Surfaces. Synthesis and High Performance for Catalysis. *ACS Catal.* **7**, 4083–4092; 10.1021/acscatal.7b00080 (2017).

72. J. J. De Yoreo, P. U. P. A. Gilbert, N. A. J. M. Sommerdijk, R. L. Penn, S. Whitelam, D. Joester, H. Zhang, J. D. Rimer, A. Navrotsky, J. F. Banfield, A. F. Wallace, F. M. Michel, F. C. Meldrum, H. Cölfen and P. M. Dove. Crystallization by particle attachment in synthetic, biogenic, and geologic environments. *Science* **349**, aaa6760; 10.1126/science.aaa6760 (2015).
73. C. Colliex. *La microscopie électronique* (Presse Universitaire de France, 1996).
74. E. Nakouzi, J. A. Soltis, B. A. Legg, G. K. Schenter, X. Zhang, T. R. Graham, K. M. Rosso, L. M. Anovitz, J. J. De Yoreo and J. Chun. Impact of Solution Chemistry and Particle Anisotropy on the Collective Dynamics of Oriented Aggregation. *ACS Nano*; 10.1021/acsnano.8b04909 (2018).
75. S. C. Kuiry, E. Megen, S. D. Patil, S. A. Deshpande and S. Seal. Solution-based chemical synthesis of boehmite nanofibers and alumina rods. *J. Phys. Chem. B* **109**, 3868–3872; 10.1021/jp045706k (2005).
76. G. Paglia, C. E. Buckley, A. L. Rohl, B. A. Hunter, R. D. Hart, J. V. Hanna and L. T. Byrne. Tetragonal structure model for boehmite-derived  $\gamma$ -alumina. *Phys. Rev. B* **68**, 659; 10.1103/PhysRevB.68.144110 (2003).
77. M. Ermrich and D. Opper. *XRD for the analyst. Getting acquainted with the principles*. 2nd ed. (PANalytical, Almelo, 2013).
78. R. T. Tettenhorst and C. E. Corbato. Comparison of Experimental and Calculated X-Ray Powder Diffraction Data for Boehmite. *Clays Clay Miner.* **36**, 181–183; 10.1346/CCMN.1988.0360213 (1988).
79. H. P. Klug and L. E. Alexander, Wiley ed. *X-Ray Diffraction Procedures: For Polycrystalline and Amorphous Materials* (1974).
80. J. H. Kwak, D. Mei, C. H. F. Peden, R. Rousseau and J. Szanyi. (100) facets of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. The Active Surfaces for Alcohol Dehydration Reactions. *Catal. Lett.* **141**, 649–655; 10.1007/s10562-010-0496-8 (2011).
81. E. Girel. Thèse en Chimie, Modes de stabilisation innovants de catalyseurs pour la conversion de la biomasse. Université Claude Bernard Lyon 1 (2018).
82. D. A. Dzombak and F. M. M. Morel, Wiley-interscience ed. *Surface complexation modeling. Hydrous ferric oxide* (1990).
83. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Toulhoat. Hydroxyl Groups on  $\gamma$ -Alumina Surfaces. A DFT Study. *J. Catal.* **211**, 1–5; 10.1006/jcat.2002.3741 (2002).

84. M. Digne, P. Sautet, P. Raybaud, P. Euzen and H. Toulhoat. Use of DFT to achieve a rational understanding of acid–basic properties of  $\gamma$ -alumina surfaces. *J. Catal.* **226**, 54–68; 10.1016/j.jcat.2004.04.020 (2004).
85. Washburn E.W. The Dynamics of Capillary Flow. *Phys. Rev.* **17** (1921).
86. E. O. Stejskal and J. E. Tanner. Spin Diffusion Measurements. Spin Echoes in the Presence of a Time-Dependent Field Gradient. *The Journal of chemical physics* **42**, 288–292; 10.1063/1.1695690 (1965).
87. H. Y. Carr and E. M. Purcell. Effects of Diffusion on Free Precession in Nuclear Magnetic Resonance Experiments. *Phys. Rev.* **94**, 630–638; 10.1103/PhysRev.94.630 (1954).
88. R. M. Cotts, M. J. R. Hoch, T. Sun and J. T. Markert. Pulsed Field Gradient Stimulated Echo Methods for Improved NMR Diffusion Measurements in Heterogeneous Systems. *J. Magn. Reson.* **83**, 252–266 (1989).
89. [http://sasolnorthamerica.com/Images/Interior/products/sasol-inorganics\\_pural\\_catapal.pdf](http://sasolnorthamerica.com/Images/Interior/products/sasol-inorganics_pural_catapal.pdf).
90. J. Song, Z. Li, X. Xu, M. He, Z. Li, Q. Wang and L. Yan. Organic-free Synthesis of Boehmite Nanofibers by  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$  with High Pore Volume. *Ind. Eng. Chem. Res.* **52**, 7752–7757; 10.1021/ie400627y (2013).
91. C. F. Baes and R. S. Mesmer, John Wiley & Sons, New York. ed. *The hydrolysis of cations* (1976).
92. M. Haruta and B. Delmon. Preparation of homodisperse solids. *J. Chem. Phys.* **83**, 859–868; 10.1051/jcp/1986830859 (1986).
93. T. Sugimoto and Y. Wang. Mechanism of the Shape and Structure Control of Monodispersed alpha- $\text{Fe}_2\text{O}_3$  Particles by Sulfate Ions. *J. Colloid Interface Sci.* **207**, 137–149; 10.1006/jcis.1998.5741 (1998).
94. V. K. LaMer and R. H. Dinegar. Theory, Production and Mechanism of Formation of Monodispersed Hydrosols. *J. Am. Chem. Soc.* **72**, 4847–4854 (1950).
95. D. Chiche, M. Digne, R. Revel, C. Chanéac and J. P. Jolivet. Accurate Determination of Oxide Nanoparticle Size and Shape Based on X-Ray Powder Pattern Simulation. Application to Boehmite  $\text{AlOOH}$ . *J. Phys. Chem. C* **112**, 8524–8533; 10.1021/jp710664h (2008).
96. B. Lippens. Université Delft (Netherlands) (1961).
97. J. Lee, E. J. Jang and J. H. Kwak. Acid-base properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$ : Effects of morphology, crystalline phase, and additives. *J. Catal.* **345**, 135–148; 10.1016/j.jcat.2016.11.025 (2017).

98. M. Digne, P. Raybaud, P. Sautet, D. Guillaume and H. Toulhoat. Quantum chemical and vibrational investigation of sodium exchanged gamma-alumina surfaces. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **9**, 2577–2582; 10.1039/b700541e (2007).
99. A. G. Carra, R. Mammucarib and N. R. Fosterb. A review of subcritical water as a solvent and its utilisation for the processing of hydrophobic organic compounds. *Chem. Eng. J.* **172**, 1–17; 10.1016/j.cej.2011.06.007 (2011).
100. K. Mathew, R. Sundararaman, K. Letchworth-Weaver, T. A. Aria and R. G. Hennig. Implicit solvation model for density-functional study of nanocrystal surfaces and reaction pathways. *J. Chem. Phys.* **140**, 84106; 10.1063/1.4865107 (2014).
101. B. F. Ngouana-Wakou, P. Cornette, M. Corral Valero, D. Costa and P. Raybaud. An Atomistic Description of the  $\gamma$ -Alumina/Water Interface Revealed by Ab Initio Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. C* **121**, 10351–10363; 10.1021/acs.jpcc.7b00101 (2017).
102. R. L. Penn. Kinetics of Oriented Aggregation. *J. Phys. Chem. B* **108**, 12707–12712 (2004).
103. L. Kovarik, A. Genc, C. Wang, A. Qiu, C. H. F. Peden, J. Szanyi and J. H. Kwak. Tomography and High-Resolution Electron Microscopy Study of Surfaces and Porosity in a Plate-like  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. *J. Phys. Chem. C* **117**, 179–186; 10.1021/jp306800h (2013).
104. O. Pelletier, P. Davidson, C. Bourgaux, C. Coulon, S. Regnault, S. and J. Livage. A Detailed Study of the Synthesis of Aqueous Vanadium Pentoxide Nematic Gels. *Langmuir* **16**, 5295–5303; 10.1021/la9914155 (2000).
105. Y. Huang, A. White, A. Walpole and D.L. Trimm. Control of Porosity and Surface Area in Alumina. *Appl. Catal.* **56** (1989).
106. <https://www.plugin.fr/>.
107. D. Jeulin and M. Moreaud. Segmentation of 2D and 3D textures from estimates of the local orientation. *Image Anal. Stereol.* **27** (2008).
108. C. Bara. Thèse en physique et chimie des matériaux, Catalyseurs d'hydrotraitement à base de Mo supporté sur alumine: genèse de la phase active et effet de support par une approche science des surfaces. Thèse Université Pierre et Marie Curie (2015).
109. R. L. Penn and J. F. Banfield. Morphology development and crystal growth in nanocrystalline aggregates under hydrothermal conditions: Insights from titania. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **63** (1999).
110. V. M. Yuwono, N. D. Burrows, J. A. Soltis and R. L. Penn. Oriented aggregation: formation and transformation of mesocrystal intermediates revealed. *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 2163–2165; 10.1021/ja909769a (2010).

111. D. Li, M. H. Nielsen, J. R. I. Lee, C. Frandsen, J. F. Banfield and J. J. De Yoreo. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science* **336**, 1014–1018; 10.1126/science.1219643 (2012).
112. L. Dongsheng. Direction-specific interactions control crystal growth by oriented attachment. *Science* **336**, 1014–1018; 10.1126/science.1219643 (2012).
113. S. Kolitcheff. Thèse en Chimie, Approche multitechnique des phénomènes de diffusion en hydrotraitements de distillats. Université Claude Bernard - Lyon 1 (2017).

# Annexes

Annexe 1: Rappels concernant le mécanisme de nucléation - croissance.

Malgré quelques hypothèses de mécanismes menant à la formation de nanobâtonnets de boehmite<sup>8,23</sup>, le déroulement précis des étapes de formation et les forces motrices de ces évolutions n'ont pas encore été confirmés.

Un des mécanismes proposés dans la littérature pour les synthèses réalisées dans l'eau sans additifs 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 mûrissement permettant aux tubes formés de grossir ou de se remplir a lieu<sup>32</sup>. Ce mécanisme est décrit et prouvé pour l'oxyhydroxyde de cuivre<sup>40</sup>.

Le mécanisme de croissance de nano-objets le plus souvent décrit lors de la synthèse de particules cristallines est le mécanisme de nucléation croissance (Figure 138). Il se déroule en quatre grandes étapes<sup>92-94</sup> :

- 1- Formation et accumulation du précurseur de charge nulle.
- 2- Nucléation : réactions d'olation et d'oxolation entre les précurseurs de charge nulle.
- 3- Croissance : condensation de précurseurs sur les nucléis.
- 4- Vieillissement : augmentation de la taille des particules, mûrissement d'Oswald.

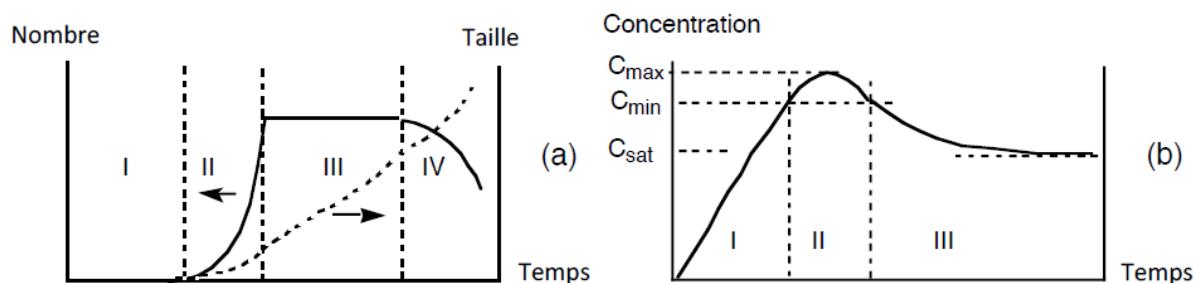


Figure 138: Diagramme de La Mer<sup>94</sup> (1950). Evolution du nombre et de la taille de particules formées en solution (a) et de la concentration « C » du précurseur de charge nulle (b).

Pour qu'il y ait précipitation, il faut que la concentration en précurseur de charge nulle (C) soit supérieure à  $C_{min}$  qui est la barrière d'énergie nécessaire à la nucléation. Une fois les germes formés il peuvent, selon la valeur instantanée de la saturation, se résorber ( $r < r'$  avec  $r'$  : rayon

du germe critique -Equation 28) ou croître ( $r > r'$ ). La croissance des germes consiste en la capture des précurseurs de charge nulle présents en solution.

*Equation 28: rayon du germe critique à partir de l'équation de Gibbs-Kelvin<sup>50</sup>.*

$$r' = 2\gamma v / \kappa T \ln S$$

Cette étape peut-être limité soit par des effets de diffusion, soit par des effets de surface (Equation 29). Le paramètre clé des étapes de nucléation et de croissance est la saturation.

*Equation 29 : Loi de croissance des germes pour une croissance limitée par une réaction de surface. Si la croissance est limitée par la diffusion, remplacer «  $\kappa$  » par «  $\kappa/r$  ». «  $S'$  » est la sursaturation correspondant au germe critique «  $r'$  », «  $\kappa$  » est la constante de proportionnalité, «  $\gamma$  » la tension ou l'énergie interfaciale, «  $T$  » la température et «  $v$  » le volume moléculaire.*

$$dr/dt = \kappa (S - S') = \kappa [S - \exp(2\gamma v / \kappa T r)]$$

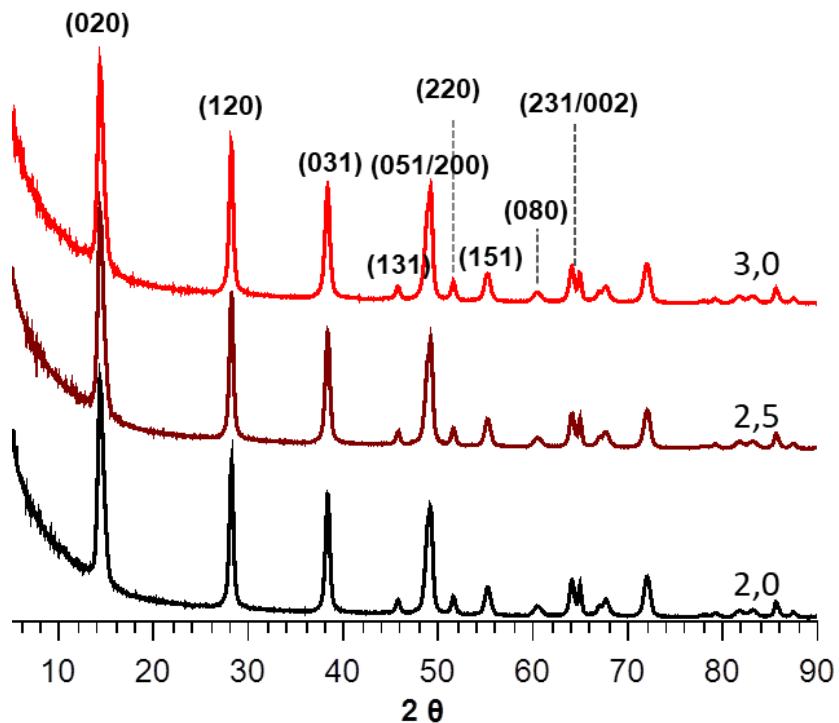
Afin d'obtenir des particules de taille uniforme, les étapes de nucléation et de croissance doivent être décorrélées. Pour ce faire, la vitesse de nucléation doit être très supérieure à celle de la génération de précurseurs charge nulle. Afin d'éviter toute nouvelle étape de nucléation, la concentration de ces précurseurs doit rester suffisamment faible (inférieur à  $C_{\min}$ ). Si ces conditions ne sont pas respectées, les étapes de nucléation et de croissance ont lieu en même temps et des particules polydispersées en taille sont obtenues (taille de particules très variable avec des largeurs de distribution importantes). Après ces deux étapes, les particules formées sont généralement nanométriques, amorphes ou cristallines. Elles peuvent posséder une morphologie particulière mais elles ne sont pas toujours stables thermodynamiquement. L'étape de vieillissement permet l'évolution du système vers son état thermodynamique le plus stable grâce à divers mécanismes. Deux approches différentes peuvent être distinguées ici, une approche thermodynamique impliquant la diminution de l'énergie de surface et une approche par cristallisation de la phase la plus stable thermodynamiquement. Afin de diminuer l'énergie de surface des particules, plusieurs mécanismes peuvent avoir lieu : le mûrissement d'Oswald, l'agrégation orientée<sup>72</sup> et l'agrégation suivie de reconstruction<sup>72</sup>. Le mûrissement d'Oswald implique la dissolution des particules de plus petite taille et leur recristallisation sur les particules les plus grosses. Les particules de petite taille ( $r < r'$ ) perçoivent la solution comme

n'étant pas saturée, elles doivent donc se redissoudre (Equation 28). Au contraire, les particules de plus grande taille ( $r > r'$ ) perçoivent la solution comme étant saturée, elles doivent donc grossir.

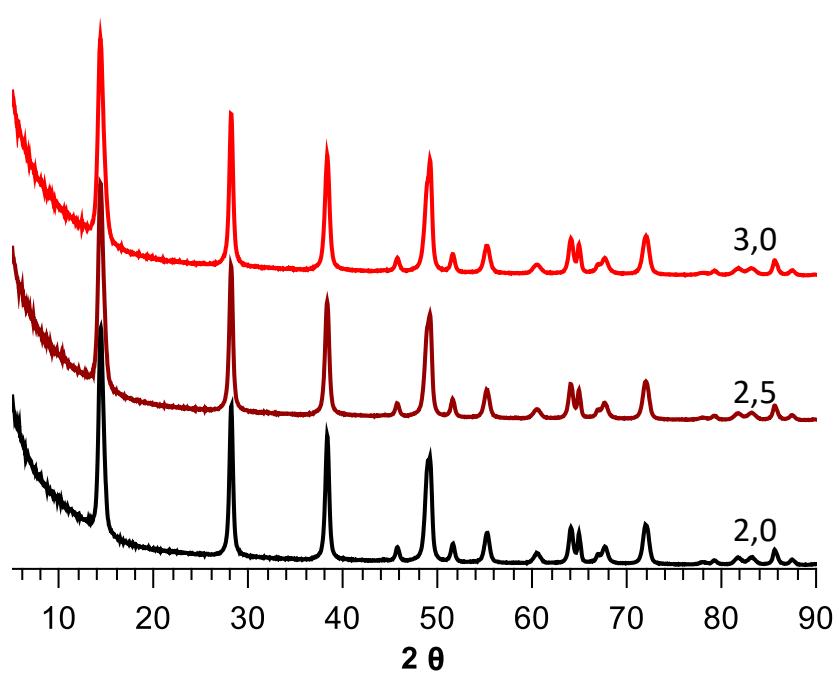
L'agrégation orientée ou attachement orienté implique l'agrégation de particules de manière à ce que les franges du réseau cristallin soient prolongées et qu'il y ait moins de perte d'énergie due à la formation d'une interface au sein de la particule finale. L'attachement orienté de particules a été observé pour plusieurs morphologies très anisotropes d'oxydes métalliques tels que le TiO<sub>2</sub> anatase, FeO(OH) ou plus récemment de la boehmite synthétisée à pH basique<sup>74</sup>. Les preuves mécanistiques sont en général indirectes<sup>109,110</sup>. Dans la plupart des cas, seuls des clichés de MET après agrégation sont pris, et montrent des assemblages de nanocristaux de manière orientée. Le mécanisme réactionnel et les forces mises en jeu durant cet attachement particulier ont été étudiés par De Yoreo, J. J. *et al.*<sup>111,112</sup>. Ils ont observé, *in situ*, l'attachement orienté de nanoparticules de fer (5Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.9H<sub>2</sub>O) en HRMET, grâce à l'utilisation d'une cellule liquide<sup>112</sup>.

L'attachement orienté se déroule en plusieurs étapes, observables en HRMET. Tout d'abord, les particules diffusent de manière aléatoire dans le milieu. Elles se rapprochent grâce à la pression osmotique puis grâce aux interactions de Van Der Waals. Lorsque la distance entre deux particules est inférieure à 1 nm, les interactions coulombiennes permettent l'orientation des particules dans la bonne configuration. L'attachement a lieu en différents points de la surface des particules et, finalement, elles coalescent<sup>112</sup>.

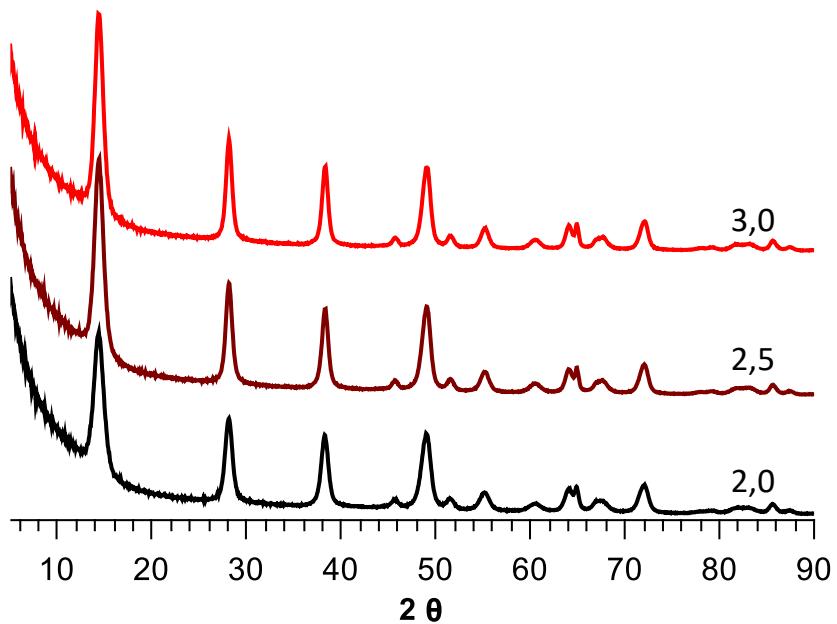
Lorsque l'agrégation orientée n'est pas parfaite, les particules apparaissent comme étant polycristallines en DRX.



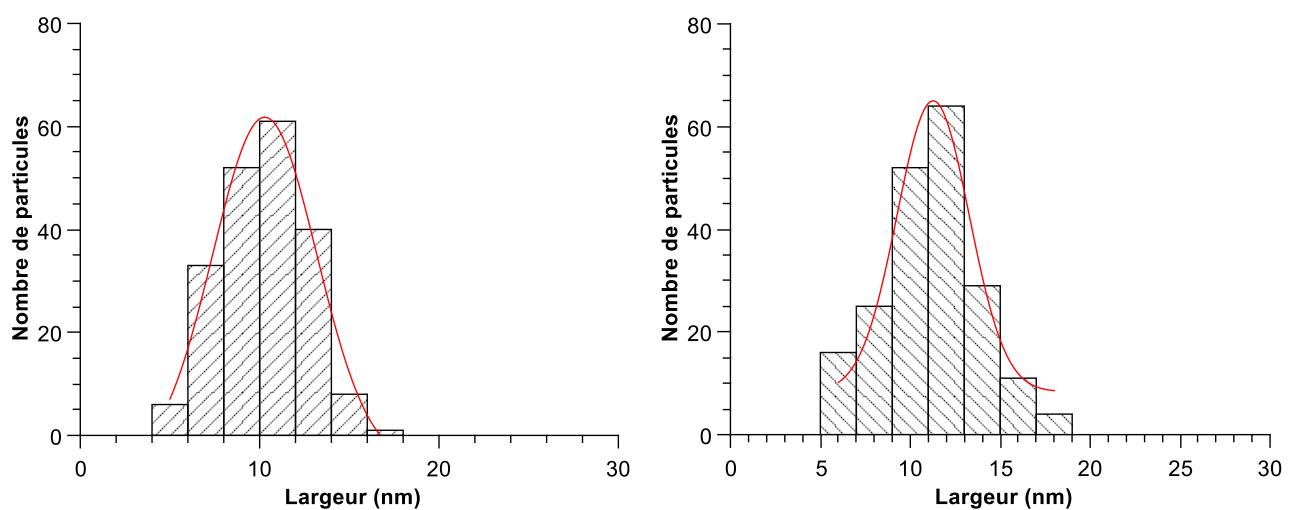
*Annexe 2 : Diffractogrammes de la boehmite synthétisée en mélangeant de la boehmite industrielle précipitée avec HCl à différents pH de réaction : 2,0, 2,5 et 3,0.*



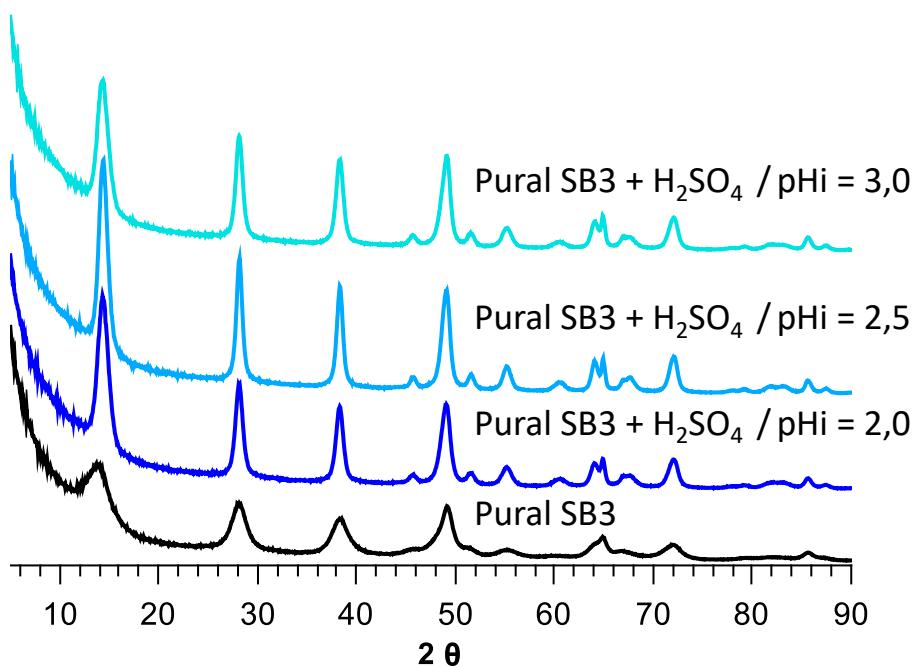
Annexe 3: : Diffractogrammes de la boehmite synthétisée en mélangeant de la boehmite industrielle précipitée avec  $\text{HNO}_3$  à différents  $\text{pH}_i$  de réaction : 2,0, 2,5 et 3,0.



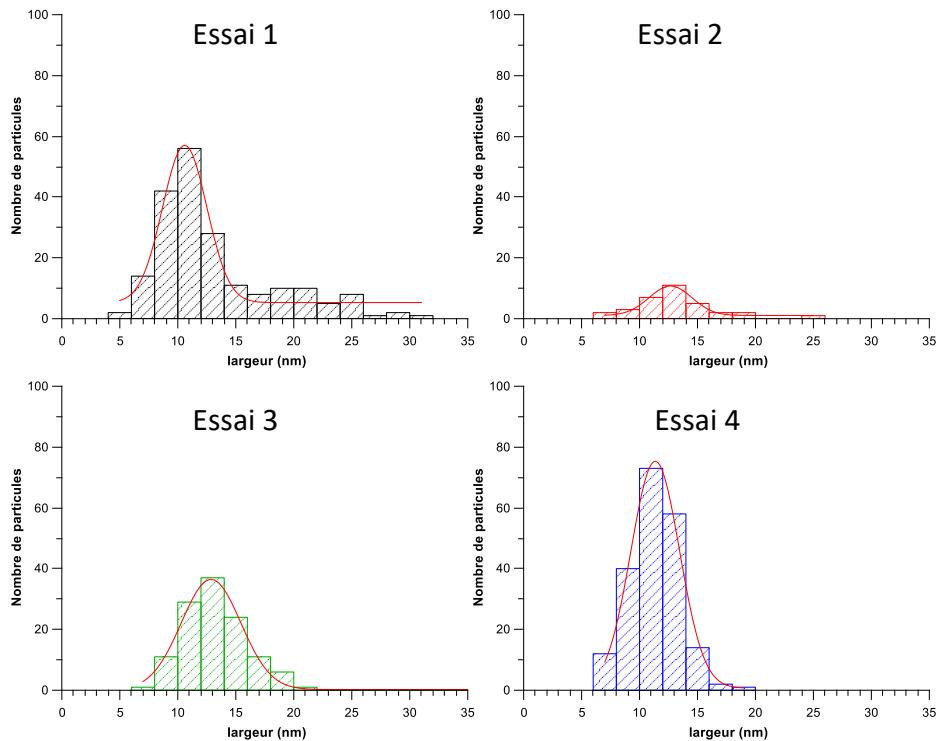
Annexe 4: Diffractogrammes de la boehmite synthétisée en mélangeant de la boehmite industrielle précipitée avec  $H_2SO_4$  à différents  $pH_i$  de réaction : 2,0, 2,5 et 3,0.



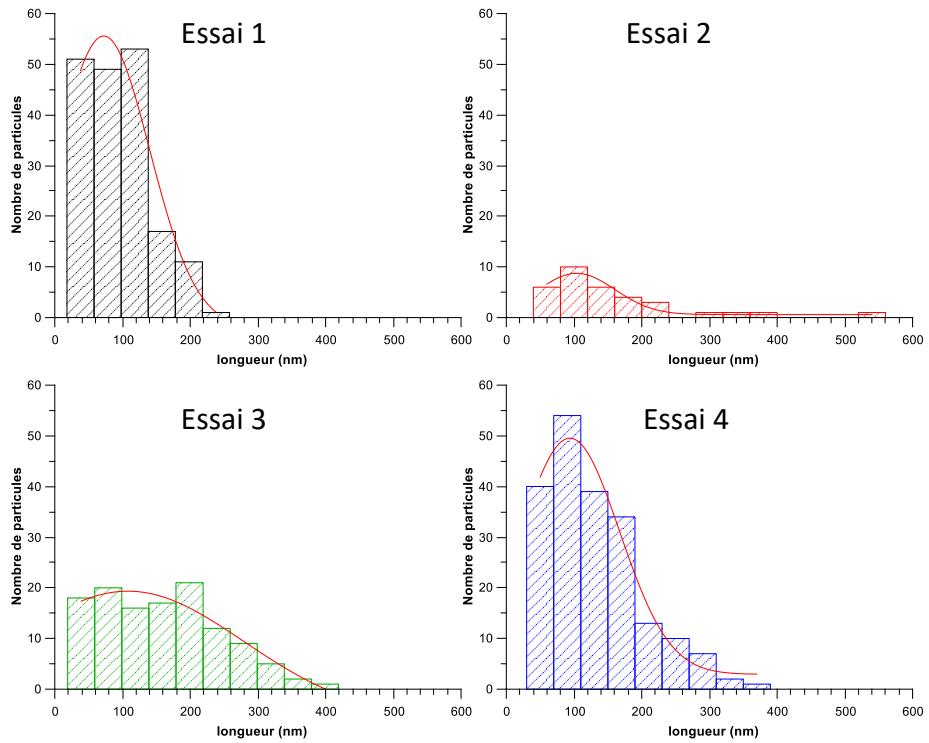
Annexe 5 : Histogrammes des largeurs mesurées sur les clichées de MET par réaction de boehmite industrielle précipitée et de  $H_2SO_4$ . A gauche  $pH_i = 2,0$  et à droite  $pH_i = 2,5$ .



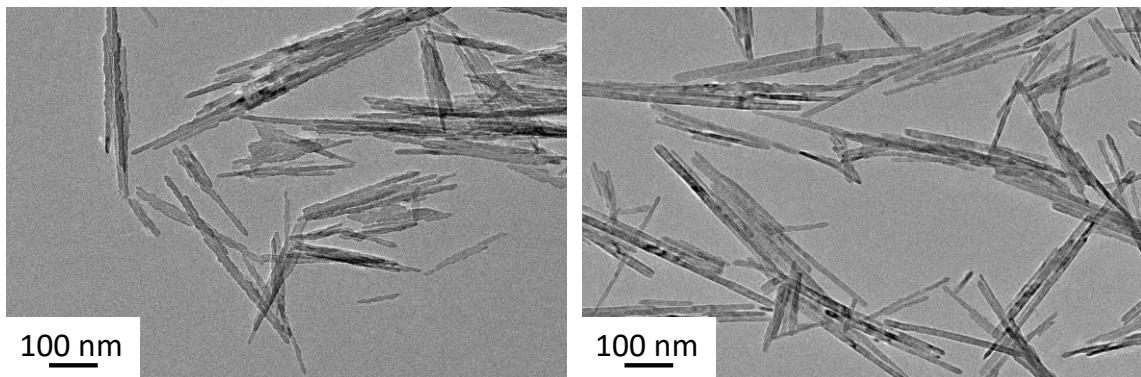
Annexe 6: Diffractogrammes de la boehmite synthétisée en mélangeant de la Pural® SB avec  $H_2SO_4$  à différents  $pH_i$  de réaction : 2,0, 2,5 et 3,0.



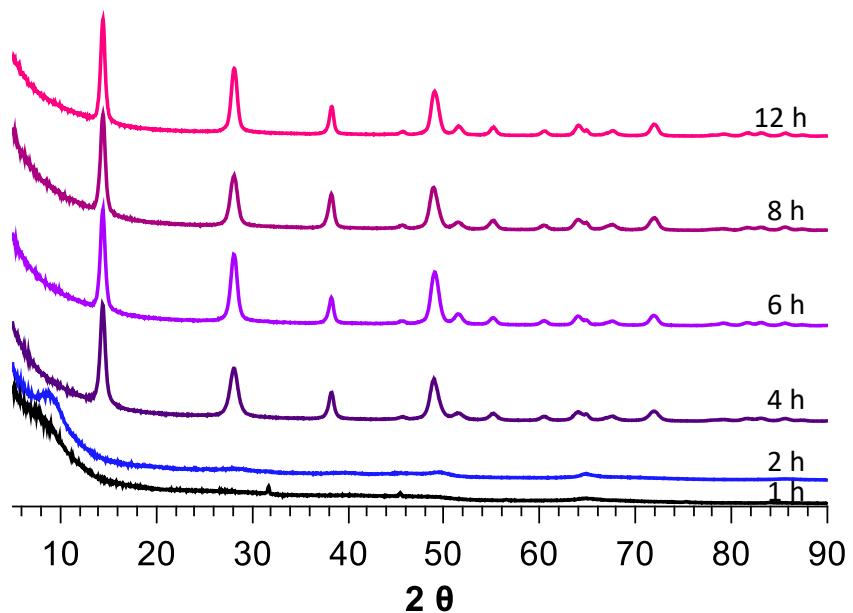
Annexe 7 : Histogrammes des largeurs mesurées en MET pour les essais 1 à 4 de reproduction de la synthèse de Deng et al.<sup>9</sup>



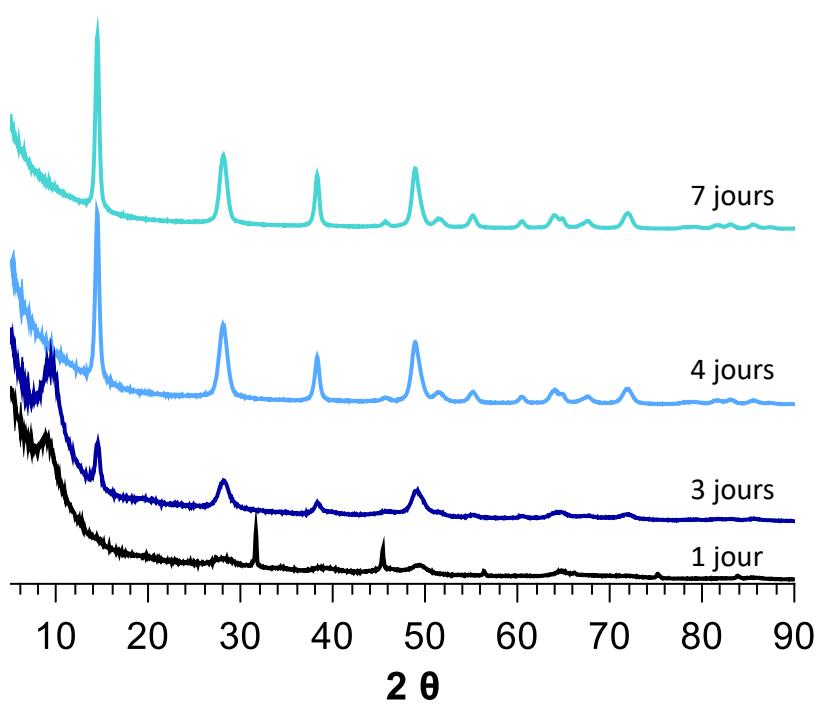
Annexe 8: Histogrammes des longueurs mesurées en MET pour les essais 1 à 4 de reproduction de la synthèse de Deng et al.<sup>9</sup>



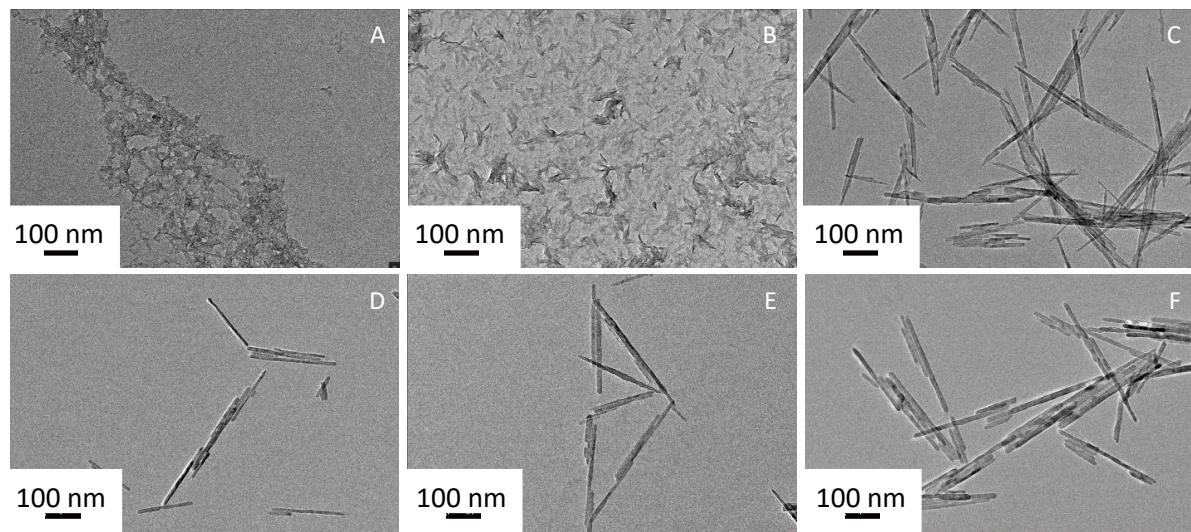
Annexe 9: Clichés de MET des différentes morphologies obtenues pour un mélange  $AlCl_3 + NH_3$ . Les rapports  $[OH]/[Al]$  utilisés sont de 2,94 (à gauche) et de 3,12 (à droite).



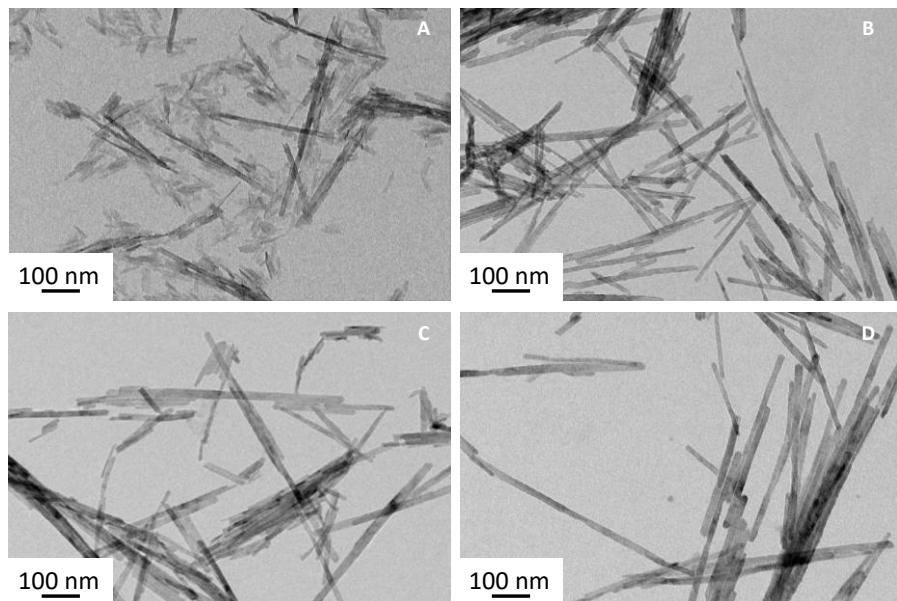
Annexe 10: Diffractogrammes des échantillons obtenus après un traitement thermique de 200 °C après 1 h à 12 h de réaction ( $[OH]/[Al] = 2,63$ ).



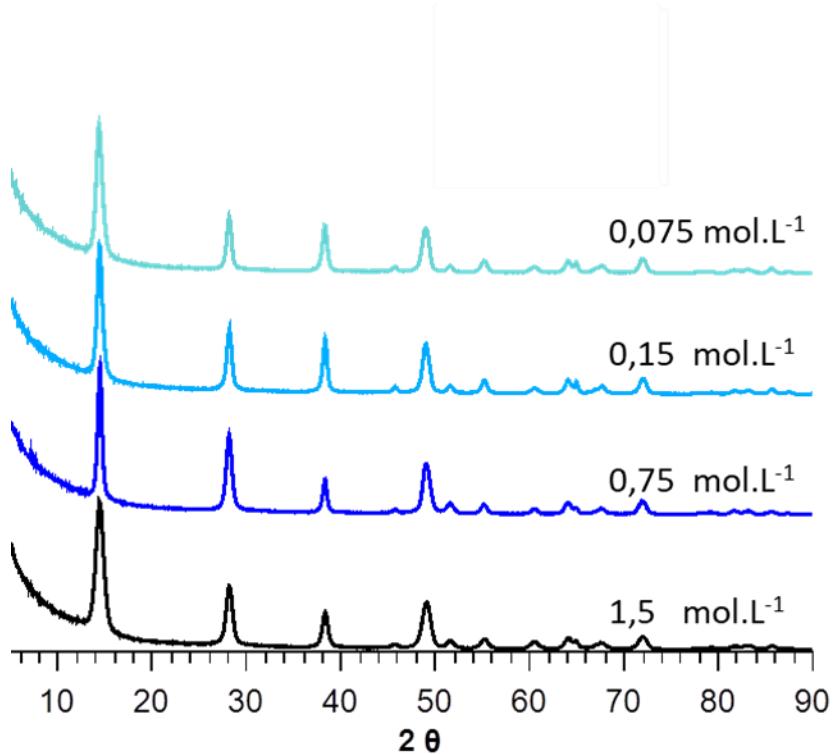
Annexe 11 : Diffractogrammes des échantillons obtenus après un traitement thermique de 160 °C après 1 jour à 7 jours de réaction ( $[OH]/[Al] = 2,63$ ).



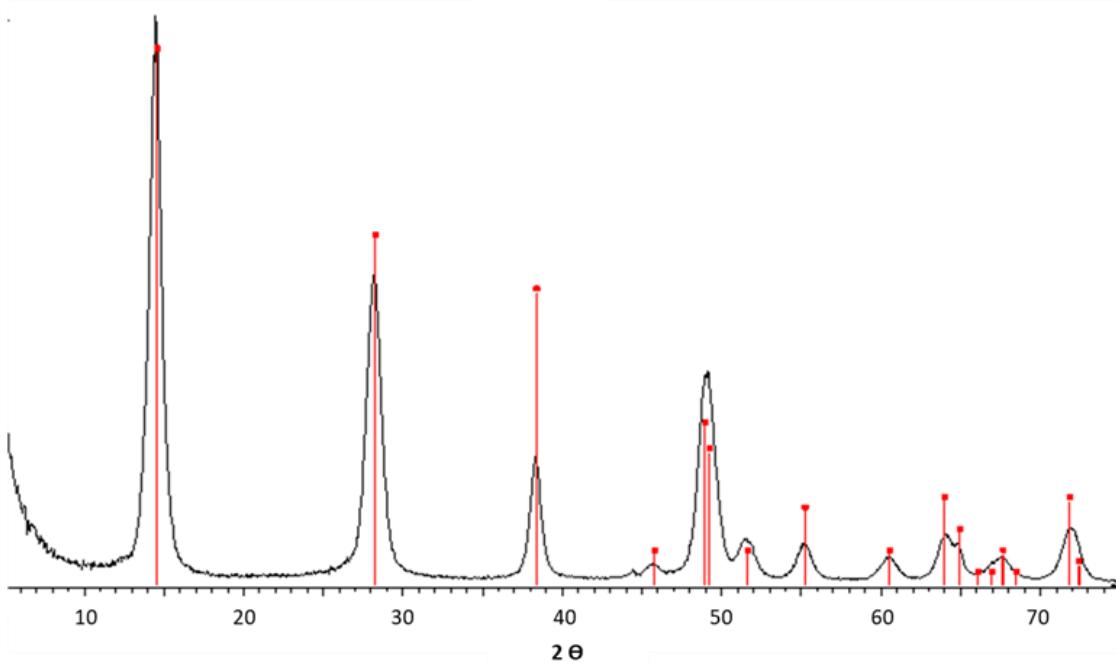
Annexe 12 : Clichés de MET des échantillons synthétisés à 200 °C pendant 1 h (A), 2 h (B), 4 h (C), 6 h (D), 8 h (E) et 12 h (F).



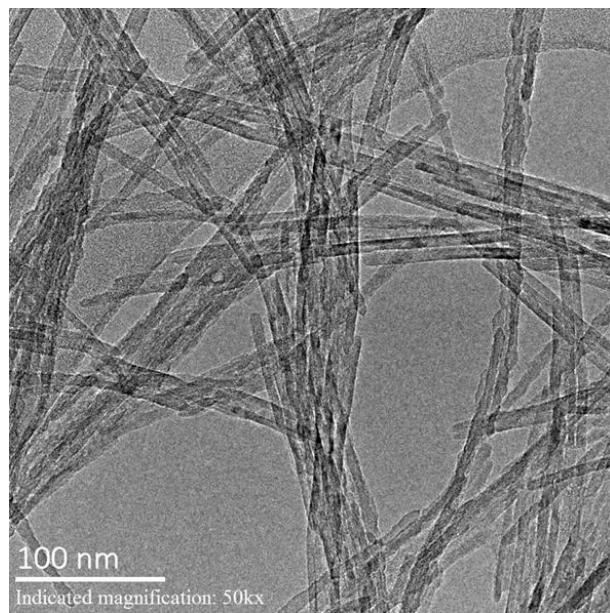
Annexe 13 : Résultats de MET des échantillons synthétisés à 160 °C pendant 1 j (A), 3 j (B), 4 j (C), 7 j (D).



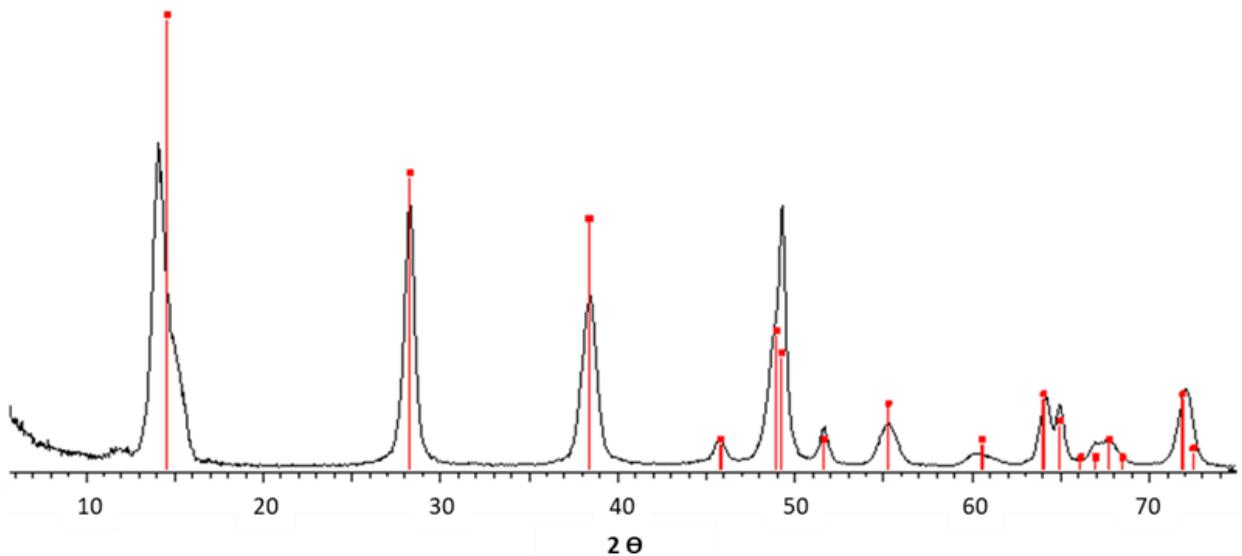
Annexe 14 : Diffractogrammes de la boehmite synthétisée avec  $AlCl_3 \cdot 6H_2O$  et  $NaOH$  en utilisant différentes concentrations de réactifs. Le temps et la température de réaction sont respectivement de 200 °C et 12 h ( $[Al]/[OH] = 2,63$ ).



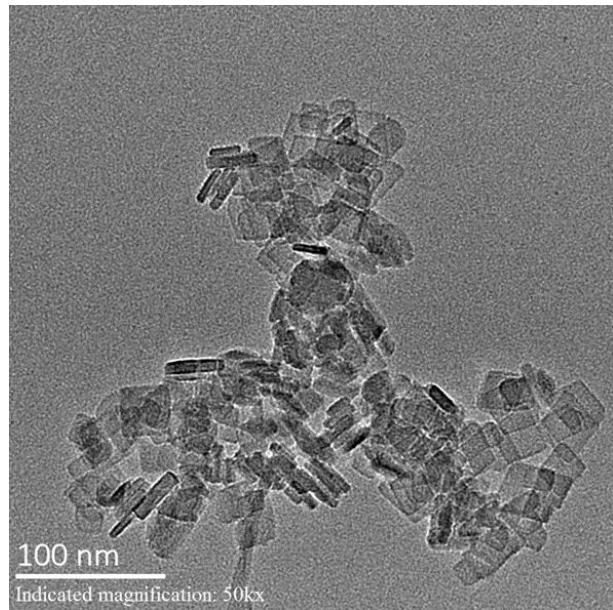
Annexe 15: Diffractogramme de bâtonnets de boehmite synthétisée en utilisant du nitrate d'aluminium et de la soude avec un rapport  $[Al]/[OH]$  de 2,63. Les barres rouges correspondent aux données de la fiche JCPDS 00-021-1307.



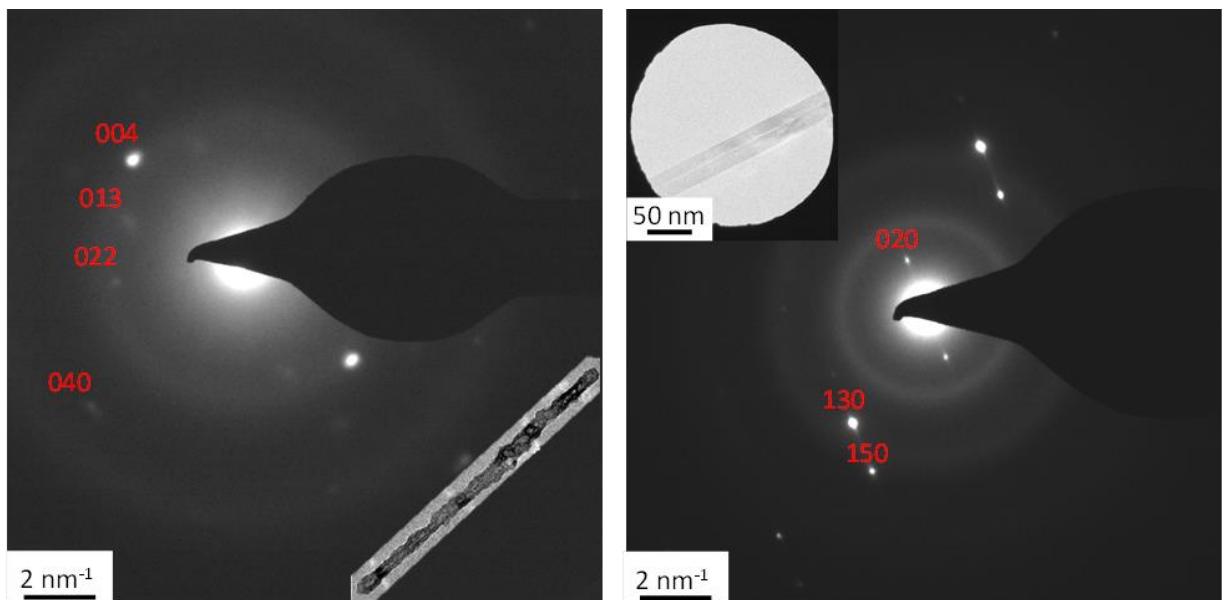
Annexe 16: Cliché de microscopie électronique en transmission de boehmite synthétisée en utilisant du nitrate d'aluminium et de la soude avec un rapport  $[Al]/[OH]$  de 2,63.



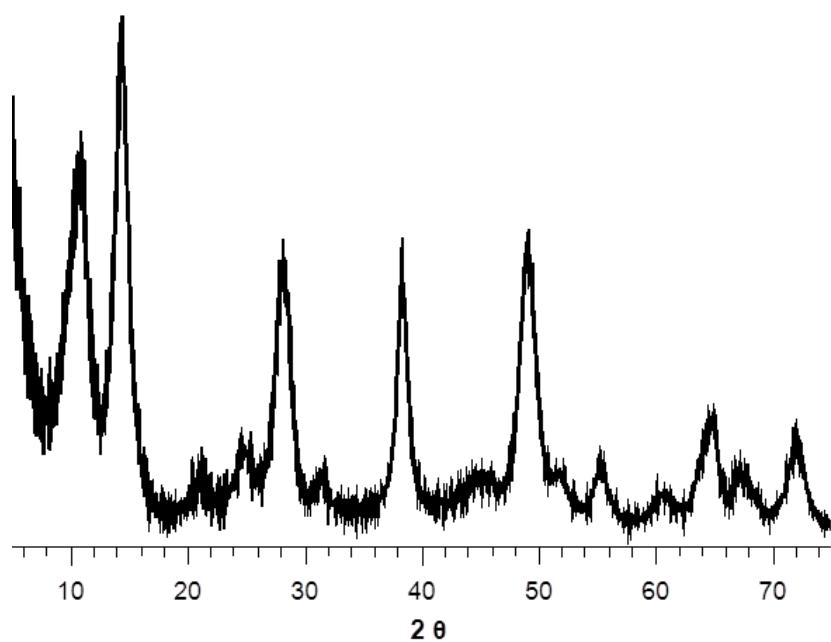
Annexe 17: Diffractogramme de plaquettes de boehmite synthétisée en utilisant du nitrate d'aluminium et de la soude avec un rapport  $[Al]/[OH]$  de 3,1. Les barres rouges correspondent aux données de la fiche JCPDS 00-021-1307.



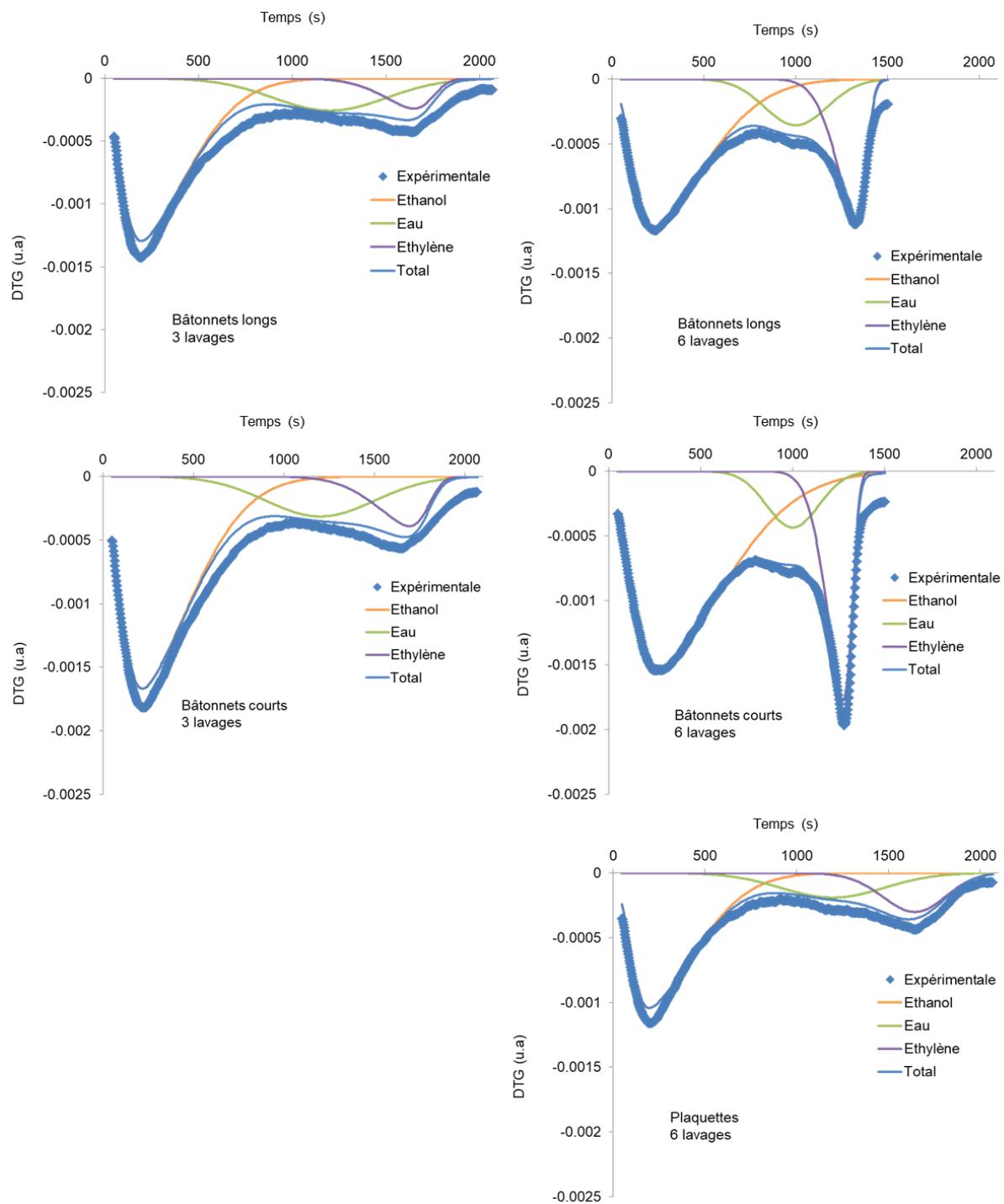
Annexe 18: Cliché de microscopie électronique en transmission de boehmite synthétisée en utilisant du nitrate d'aluminium et de la soude avec un rapport  $[Al]/[OH]$  de 3,1.



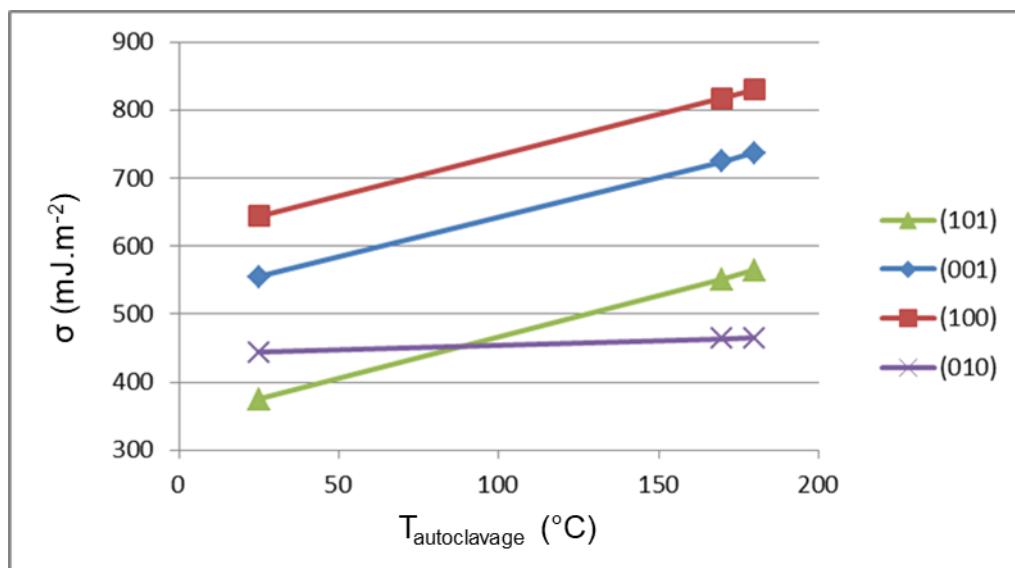
Annexe 19: Clichés de SAED de l'alumine gamma (à gauche, axe de zone [100]) et de la boehmite (à droite, axe de zone [100]). Pour la boehmite (groupe d'espace Amam), la direction de croissance des bâtonnets est la direction [001], la face « rugueuse » est parallèle à la direction [020] et la face « lisse » est parallèle à la direction [100]. Pour l'alumine gamma, la direction de croissance est la direction [040]. La face latérale « rugueuse » est parallèle à la direction [100] et la face « lisse » à la direction [001]. L'indexation sur alumine est donc la même que sur la Figure 88 et elle concorde avec celle réalisée sur la boehmite.



Annexe 20: DRX réalisé sur les bâtonnets courts.

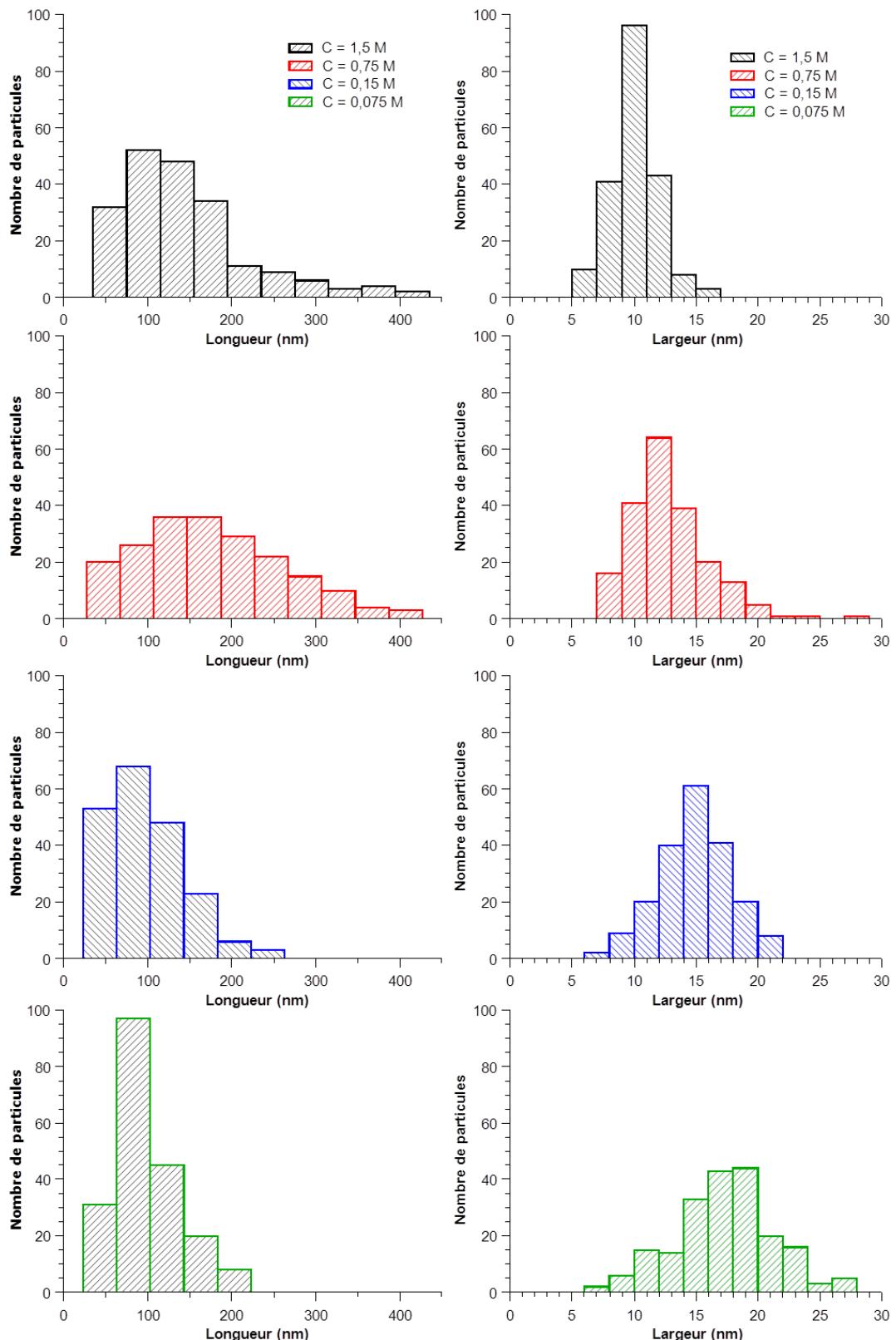


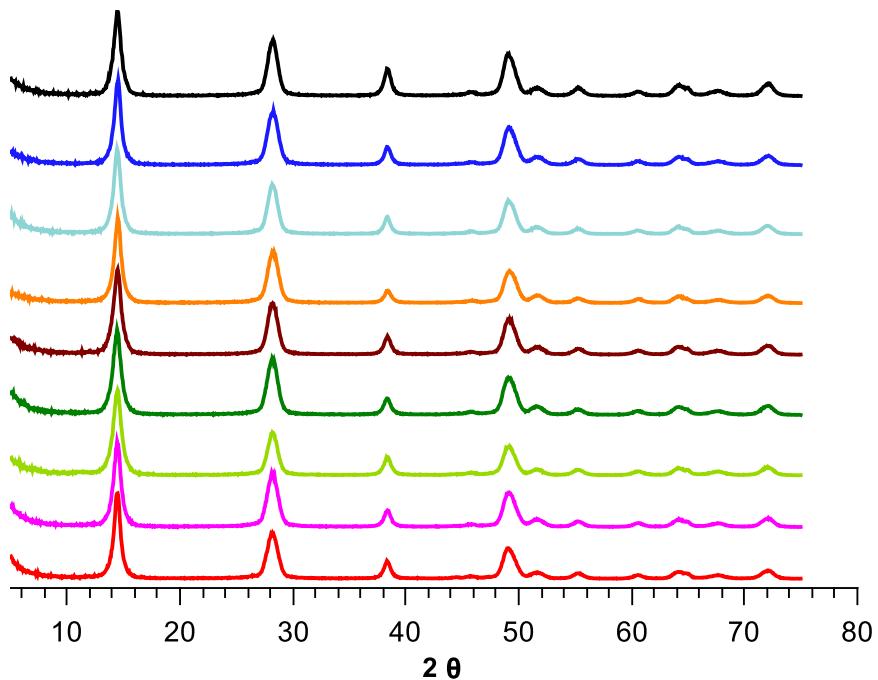
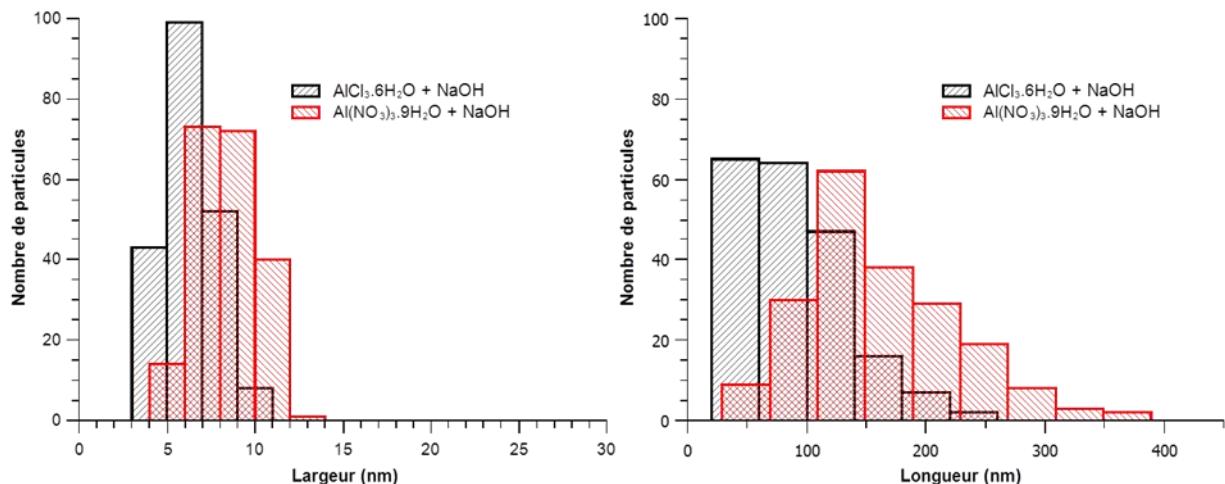
Annexe 21: Traitement des données de l'analyse ATG. Les échantillons lavés trois fois et six fois sont respectivement à gauche et à droite. De haut en bas, les particules sont de morphologies bâtonnets longs, bâtonnets courts et plaquettes.



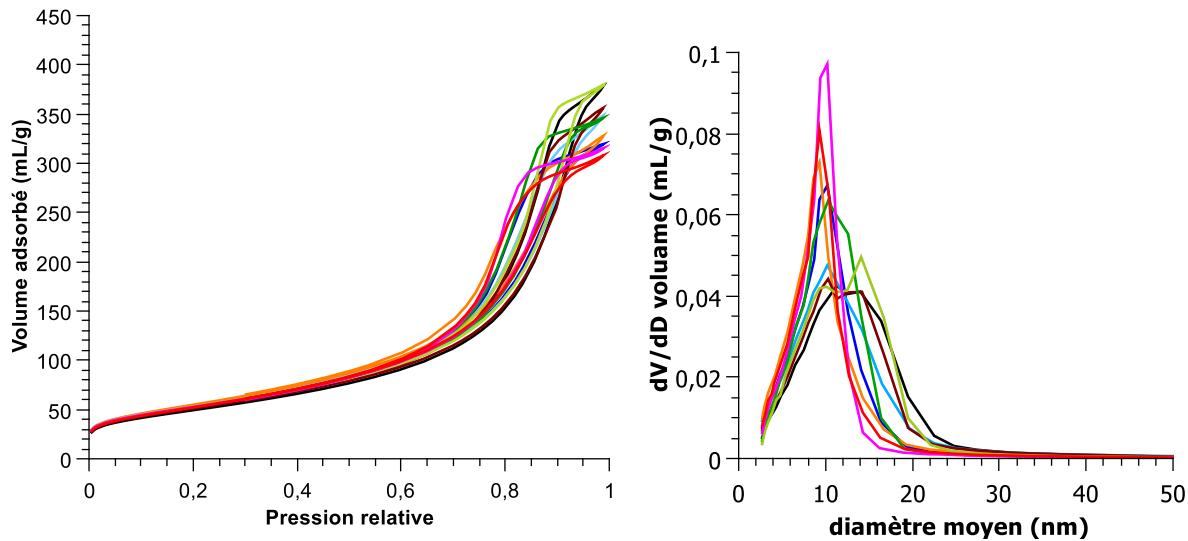
Annexe 22: Evolution de l'énergie de surface calculée au point de charge nulle ( $\sigma$ ) en fonction de la température de réaction en prenant en compte la pression autogène de l'autoclave.

Annexe 23: histogrammes des mesures de largeur et de longueur de particules réalisées sur les échantillons obtenus à différentes concentrations pour un traitement thermique de 200 °C pendant 12 h.

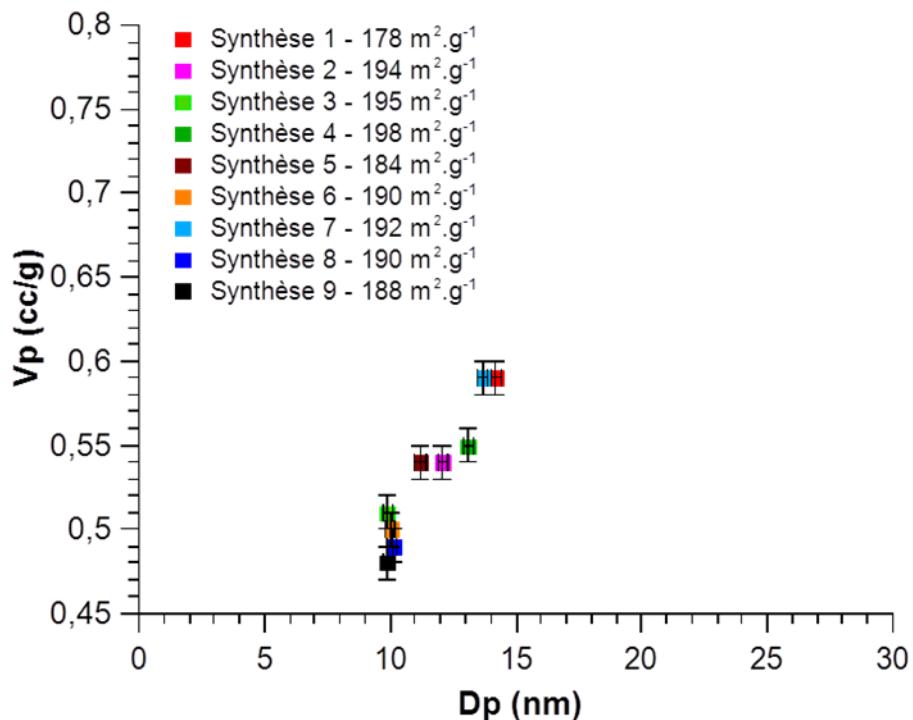




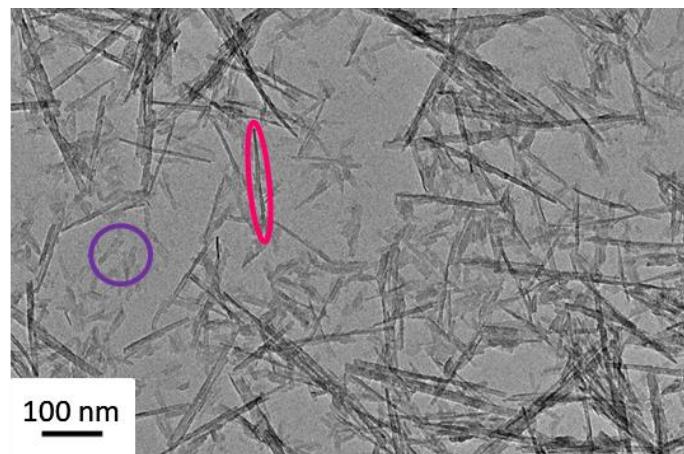
Annexe 25: Diffractogramme RX des 9 synthèses de bâtonnets réalisées à 180 °C pendant 24 h. La concentration en aluminium est de 1,5 M et la rapport  $[OH]/[Al]$  de 2,63.



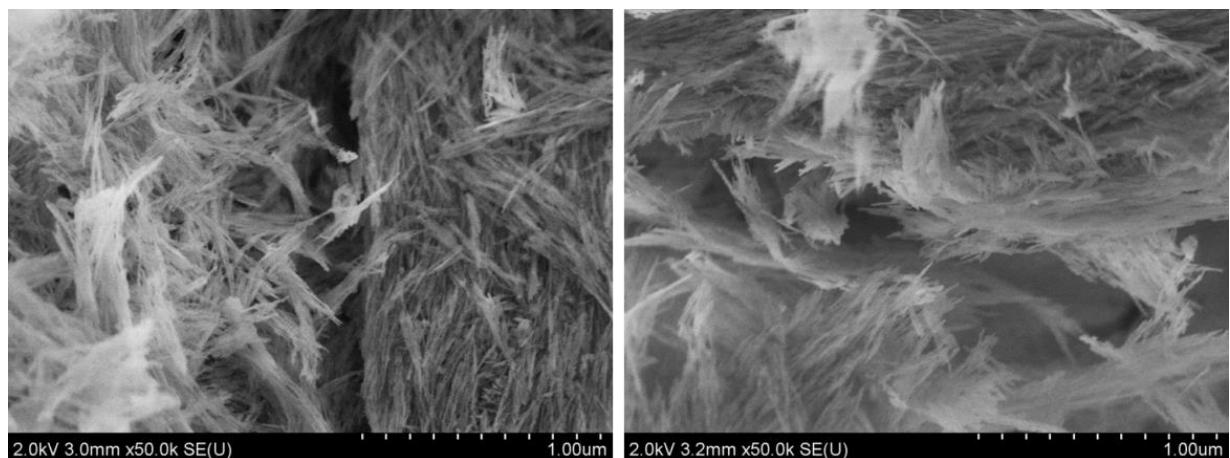
Annexe 26: Résultats de l'analyse par adsorption d'azote réalisée sur les synthèses de bâtonnets (synthèse 1 : rouge et synthèse 9 : noir). Le code couleur est le même que celui utilisé lors de la présentation des résultats de diffraction des rayons X.



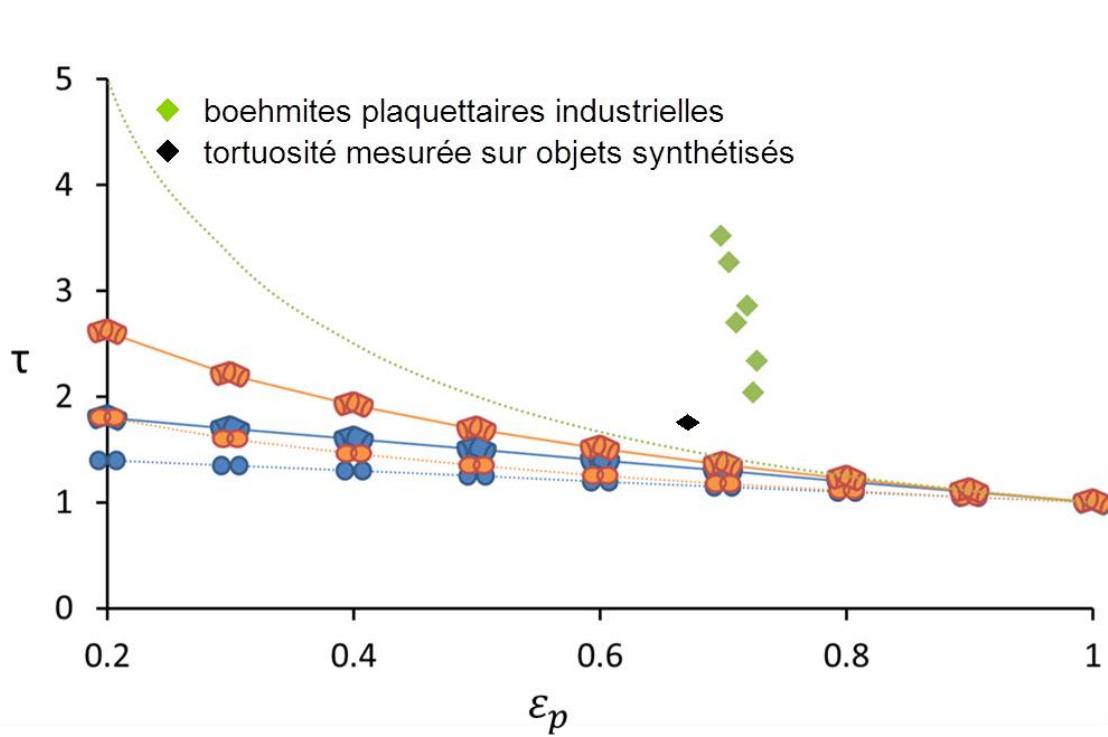
Annexe 27: Evolution du diamètre de pores en fonction du volume de pore pour chacune des synthèses réalisées. L'erreur sur la mesure est représentée par des traits noirs.



Annexe 28: Clichés de MET de la poudre de boehmite issue de la synthèse de bâtonnets de boehmite par micro-onde à 200 °C pendant 4 h. Le rapport  $[OH]/[Al]$  utilisé est de 2,63 et la concentration en aluminium de 0,75 mol.L-1. Protoboehmtes entourées en violet et bâtonnet en rose.



Annexe 29: Cliché de MEB de l'alumine lavée avec du terbutanol. Lavages n°1 et n°2 à l'eau (dont séparation du gel et du surnageant). Lavage n°3 avec un mélange 50/50 d'eau et de terbutanol et enfin le lavage n°4 au terbutanol.



Annexe 30: Evolution de la tortuosité en fonction de la fraction de vide ( $\varepsilon_p$ ) et comparaison de la tortuosité mesurée pour les extrudés composés de bâtonnets mis en forme avec de l'eau avec les modèles décrits dans la publication et la thèse de Kolitcheff, S. et al.<sup>1,113</sup>. Ces extrudés ont un  $\varepsilon_p$  de 0,67. Il est calculé en prenant en compte un volume poreux de 0,63 et une densité de 3,25. L'équation reliant le volume poreux et  $\varepsilon_p$  est dans la publication de A. P. Philipse<sup>5</sup>.

# Table des illustrations

FIGURE 1: SCHEMA ILLUSTRE LES DIFFERENTES ETAPES NECESSAIRES A L'OBTENTION D'UN SUPPORT CATALYTIQUE, ICI L'ALUMINE GAMMA.....	3
FIGURE 2: FRACTION DE VOLUME DE VIDE EN FONCTION DU RAPPORT D'ASPECT L/D DANS DES AGREGATS DE PARTICULES SPHEROCYLINDRIQUES (D'APRES <sup>5</sup> ).....	4
FIGURE 3: NOMBRE DE POINTS DE CONTACT <Z> ENTRE PARTICULES DE DIFFERENTES MORPHOLOGIES EN FONCTION DU RAPPORT D'ASPECT (ECHELLE LOGARITHMIQUE) <sup>6</sup> .....	5
FIGURE 4: SCHEMA REPRESENTANT LES VOIES D'OBTENTION DES DIFFERENTS POLYMORPHES DE L'ALUMINE (ALPHA, ETA, GAMMA,...) <sup>11</sup> .....	9
FIGURE 5: STRUCTURE DE LA BOEHMITE SELON CHRISTOPH, G. G. ET AL. <sup>13</sup> . LES ATOMES D'HYDROGENE NE SONT PAS REPRESENTEES.	10
FIGURE 6: FIGURE ILLUSTRE LA TRANSFORMATION TOPOTACTIQUE DE LA BOEHMITE DANS LE GROUPE D'ESPACE AMAM EN ALUMINE. TABLEAU MONTRANT LES EQUIVALENCES DE PLAN ENTRE LES DEUX TRUCTURES <sup>11,15</sup> .....	10
FIGURE 7: DIAGRAMME D'EVOLUTION DES ENERGIES DE SURFACE DE LA BOEHMITE EN FONCTION DU pH <sup>11,16,17</sup> (A). SIMULATIONS DE LA MORPHOLOGIE DE NANOPARTICULES DE BOEHMITE A DIFFERENTS pH <sub>f</sub> REALISEES D'APRES CE DIAGRAMME (B) ET (C). ....	11
FIGURE 8: DIAGRAMME D'EVOLUTION DES ENERGIES DE SURFACE DE LA BOEHMITE EN FONCTION DU pH A 200 °C <sup>21</sup> (A). LES VALEURS DE LA FORCE IONIQUE ET DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DE L'EAU SONT INDIQUEES SUR LA FIGURE. SIMULATIONS DE LA MORPHOLOGIE DE NANOPARTICULES DE BOEHMITE A DIFFERENTS pH REALISEES D'APRES CE DIAGRAMME : B), C) ET D).....	14
FIGURE 9: CLICHES DE MET DE BOEHMITE SYNTHETISEE EN AJOUTANT AU MILIEU REACTIONNEL : (A) 0,5 mL, (B) 1 mL, (C) 3 mL ET (D) 5 mL D'ACIDE NITRIQUE A 67 % <sup>35</sup> .....	16
FIGURE 10: CLICHES DE MET DE BOEHMITE A DIFFERENTS GROSSISSEMENT (A,B,C), DIAMETRE DES NANOBATONNETS COMPRIS ENTRE 15 ET 25 NM ET LONGUEUR COMPRISE ENTRE 170 ET 320 NM <sup>7</sup> .....	16
FIGURE 11: DIFFRACTOGRAMME (EN HAUT A GAUCHE) ET CLICHES DE MET ET DE SAED (EN HAUT A DROITE) DE L'ALUMINE OBTENUE APRES CALCINATION <sup>7</sup> . DIFFRACTOGRAMME D'ALUMINES PLAQUETTAIRES CALCINEES A DIFFERENTES TEMPERATURE (EN BAS) <sup>10</sup> . ....	17
FIGURE 12: FORMULES CHIMIQUES DE L'OXYDE DE POLYETHYLENE (PEO) ET DU POLYACRYLATE DE SODIUM (NAPA).....	18
FIGURE 13: IMAGES DE MET DE L'ALUMINE $\gamma$ PREPAREE AVEC UN RAPPORT MOLAIRE PEO/AL = 0,47 (A GAUCHE) ET UN RAPPORT PEO/AL = 0 (A DROITE) <sup>34</sup> .....	19
FIGURE 14: CLICHES DE MET DES ECHANTILLONS SYNTHETISES A 160 °C PENDANT 17 h (A) ET 7 J (B) CONTENANT DU POLYACRYLATE DE SODIUM <sup>8</sup> .....	20
FIGURE 15: PROPOSITION DE MECANISME D'OBTENTION DES NANOBATONNETS D'APRES H. Y. ZHU ET AL. <sup>34</sup> .....	21
FIGURE 16: CLICHES DE MET ET DE HRMET DES ECHANTILLONS SYNTHETISES A 200 °C PENDANT 12 h EN FONCTION DU pH INITIAL AVANT AUTOCLAVAGE DE LA SUSPENSION: (A-B) pH <sub>i</sub> 5 ET (C-D) pH <sub>i</sub> 10 <sup>23</sup> .....	22
FIGURE 17: CLICHES DE HRMET DES ECHANTILLONS PREPARES A 200 °C ET UTILISANT L'HMTA COMME BASE: (A-B) pH <sub>i</sub> 5 ET (C-D) pH <sub>i</sub> 10 <sup>23</sup> .....	23
FIGURE 18: CLICHES DE MET DE BOEHMITE SYNTHETISEE A UN pH DE : 5 (A), 6 (c), 7 (d), (B) CLIQUE DE HRMET DE L'ECHANTILLON (C) AVEC SAED (INSEREE) <sup>9</sup> .....	25

FIGURE 19: CLICHES DE MET DES NANOTUBES DE BOEHMITE FORMES A 200 °C PENDANT 12 H. LE PREMIER CLICHE (A) DONNE UNE VUE GENERALE DE LA MORPHOLOGIE. UNE ANALYSE PAR SAED A EGALEMENT ETE REALISEE (B) <sup>32</sup> .....	26
FIGURE 20: CLICHES DE MET DES NANOBATONNETS DE BOEHMITE SYNTHETISES A 200 °C PENDANT 20 H. LE CLICHE DE GAUCHE (A) EST UNE VUE GENERALE DE LA MORPHOLOGIE DES OBJETS. LE CLICHE DE DROITE (B) EST UN AGRANDISSEMENT AVEC UN INSERT CORRESPONDANT A UNE ANALYSE SAED <sup>32</sup> . LE GROUPE D'ESPACE AMAM EST UTILISE POUR L'INDEXATION. ....	27
FIGURE 21: CLICHES DE MET POUR UNE SYNTHESE A 240 °C PENDANT 16 H. LE pH DE LA SOLUTION INITIALE A ETE VARIE EN AJOUTANT DIFFERENTES QUANTITES DE H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : (A) PAS D'AJOUT D'ACIDE – pH <sub>i</sub> INCONNU, (B) pH <sub>i</sub> = 2,27, pH <sub>i</sub> = 1,96 (c), pH <sub>i</sub> = 1,68 (d), pH <sub>i</sub> = 1,49 (e), pH <sub>i</sub> = 1,37 (f), pH <sub>i</sub> = 1,27 (g), pH <sub>i</sub> = 1,19 (h) ET pH <sub>i</sub> = 1,07 (i) <sup>42</sup> .....	28
FIGURE 22: CONCENTRATION FINALE D'IONS SULFATES DANS LA SOLUTION EN FONCTION DE LA CONCENTRATION INITIALE <sup>42</sup> .....	29
FIGURE 23: CLICHES DE MET (A), SAED (B) ET HRMET (C) DE BATONNETS DE BOEHMITE, [H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ] = 0.021 M <sup>42</sup> . GROUPE D'ESPACE UTILISE POUR L'INDEXATION : CMCM.....	30
FIGURE 24: CLICHES DE MET DES OBJETS FORMES A pH 4 EN PRESENCE DE HNO <sub>3</sub> , HCl ET H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ; ET A pH 10,5 EN PRESENCE DE Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> <sup>24</sup> .....	31
FIGURE 25: CLICHES DE MET DE NANOBATONNETS DE BOEHMITE (A) ET DE L'ECHANTILLON OBTENU APRES UN TRAITEMENT THERMIQUE A 400 °C (B) <sup>44</sup> .....	32
FIGURE 26: CLICHES DE MET DE BOEHMITE PREPAREES A 200 °C PENDANT 24 H A pH = 5 (A) ET pH = 4 (c). DES CLICHES DE HRMET DES ECHANTILLONS A pH = 5 (B) ET pH = 4 (d) AINSI QUE LA SAED ONT ETE REALISES <sup>45</sup> .....	34
FIGURE 27: CLICHES DE MET DE BOEHMITE PREPAREE PENDANT 24 H A 180 °C (A), 200 °C (B) ET 220 °C (c) A pH 5 <sup>45</sup> .....	35
FIGURE 28: CLICHES DE MET D'ALUMINE $\gamma$ SYNTHETISEE A 180 °C PENDANT 10 H (A), 20 H (B), 40 H (c), 80 H (d) ET A 200 °C PENDANT 10 H (e), 20 H (f), 40 H (g) ET 80 H (h) ET CALCINEE A 500 °C PENDANT 3 H <sup>47</sup> .....	37
FIGURE 29: CLICHES DE HRMET DE NANOBATONNETS SYNTHETISES A 200 °C PENDANT 20 H AVANT (A) ET APRES (B) CALCINATION A 500 °C PENDANT 3 H <sup>47</sup> .....	37
FIGURE 30: CLICHES 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 : CMCM. ....	39
FIGURE 31: DESCRIPTION SCHEMATIQUE DES ETAPES DE FABRICATION D'UN SUPPORT CATALYTIQUE ET DES PARAMETRES OPERATOIRES AJUSTABLES LORS DE CHACUNE DE CES ETAPES. ....	42
FIGURE 32: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE LA POROSITE DE L'ALUMINE <sup>1</sup> . ....	43
FIGURE 33: DIAGRAMME SCHEMATIQUE REPRESENTANT L'ENERGIE POTENTIELLE D'INTERACTION TOTALE EN FONCTION DE LA DISTANCE ENTRE LES SURFACES DE DEUX PARTICULES SPHERIQUES (TRAIT PLEIN) ET LES INTERACTIONS ELECTROSTATIQUES ET DE VAN DER WAALS (TRAITS POINTILLES) <sup>50</sup> .....	45
FIGURE 34: IMPACT DES ETAPES DE PEPTISATION ET DE NEUTRALISATION SUR L'ETAT D'AGREGATION DE LA BOEHMITE <sup>65</sup> .....	48
FIGURE 35: EVOLUTION DU VOLUME DES MESOPORES DES PATES D'ALUMINE EN FONCTION DU TAUX DE NEUTRALISATION <sup>69</sup> .....	49
FIGURE 36: MECANISME D'OBENTION DE PARTICULES CRISTALLINES PAR AGREGATION <sup>72</sup> .....	56
FIGURE 37: SCHEMA SIMPLIFIE DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL. ....	63
FIGURE 38: PROTOCOLE DE SYNTHESE HYDROTHERMALE PAR PRECIPITATION DE SEL D'ALUMINIUM A pH ACIDE .....	64
FIGURE 39: CLICHES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DE BATONNETS OBTENUS EN AJOUTANT GOUTTE A GOUTTE (A) OU RAPIDEMENT (B) LA SOLUTION BASIQUE DANS LA SOLUTION DE SEL D'ALUMINIUM . LES BATONNETS DE DROITE (C) ONT ETE OBTENUS EN AJOUTANT LE SEL D'ALUMINIUM DANS LA SOLUTION BASIQUE. ....	65

FIGURE 40: RESULTATS DE L'ANALYSE PAR ADSORPTION D'AZOTE REALISEE SUR LES DEUX SYNTHESES DE PLAQUETTES (SYNTHESE 1 : ORANGE ET SYNTHESE 2 : VIOLET) AINSI QUE SUR LE LOT COMPOSE DE CES DEUX SYNTHESES (NOIR). LE RAPPORT $[OH]/[Al]$ EST DE 3,12 ET LA CONCENTRATION EN ALUMINIUM DE 1,5 M .....	67
FIGURE 41: PROTOCOLE DES ESSAIS ULTRA-TURRAX .....	69
FIGURE 42: PHOTO (A GAUCHE) ET SCHEMA DES BRAS A CAME (A DROITE) D'UN BRABENDER. ....	70
FIGURE 43: EXTRUDEUSE MTS (A GAUCHE) ET ERMA (A DROITE). ....	70
FIGURE 44 : CLICHES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DE PARTICULES DE BOEHMITE <sup>9</sup> SYNTHETISEES EN MELANGEANT DU CHLORURE D'ALUMINIUM ET UN MELANGE DE BASE (SOUDE + AMMONIAQUE). LE RAPPORT $[OH]/[Al]$ EST DE 2,67. LE TRAITEMENT HYDROTHERMAL EST DE 12 H A 200 °C.....	73
FIGURE 45: CLICHES DE CRYO-MET DE PLAQUETTES DE BOEHMITE (A ET B) AGREGEES DE MANIERE ORIENTEE POUR FORMER DES BATONNETS (C). UN AGRANDISSEMENT DU CLIQUE (C) PERMET L'OBSERVATION DES FRANGES DE DIFFRACTION (D) <sup>74</sup> . ....	77
FIGURE 46: DIFFRACTION ELECTRONIQUE SUR UNE ALUMINE GAMMA ANISOTROPE MONOCRISTALLINE (A GAUCHE) <sup>7</sup> ET ALUMINE GAMMA POLYCRYSTALLINE (A DROITE) <sup>75</sup> .....	79
FIGURE 47: REPRESENTATION DU PHENOMENE DE DIFFRACTION DES PLANS CRISTALLOGRAPHIQUES SELON LA LOI DE BRAGG. ....	80
FIGURE 48 : PRINCIPE DE FONCTIONNEMENT D'UN DIFFRACTOMETRE BRAGG-BRENTANO <sup>77</sup> .....	81
FIGURE 49 : DIFFRACTOGRAMME D'UNE BOEHMITE SYNTHETISEE SELON LE PROTOCOLE DE Y. DENG ET AL. <sup>9</sup> . INDEXATION DES PICS SELON LA FICHE JCPDS 00-021-1307. SOURCE DES RAYON X : CuKa <sub>1</sub> <sup>26</sup> .....	82
FIGURE 50: DIFFRACTOGRAMMES DE BOEHMITES CALCULES EN UTILISANT L'EQUATION DE DEBYE SCHERRER. LES NUMEROS N.M.N REPRESENTENT LE NOMBRE DE MAILLES PAR CRYSTALLITES DANS LES DIRECTIONS X, Y ET Z RESPECTIVEMENT. ....	84
FIGURE 51: DIFFRACTOGRAMMES REALISES SUR TROIS OBJETS DIFFERENTS (BRUKER) .....	86
FIGURE 52: METHODE DU CAPILLAIRE TOURNANT. CONFIGURATION DEBYE-SCHERRER AVEC S : SOURCE – TUBE A RAYONS X ; M.H : MIROIR HYBRIDE; PUITS : PERMET D'ARRETER LE FAISCEAU DIRECT ; FENTES DE SOLLERS : LIMITENT LA DIVERGENCE AXIALE DU FAISCEAU .....	87
FIGURE 53: COMPARAISON DES LARGEURS DE PARTICULES MESUREES EN MICROSCOPIE (MET) ET DES VALEURS OBTENUES EN DRX POUR LA RAIE (020) APRES APPLICATION DE L'EQUATION DE DEBYE SCHERRER. L'ERREUR SUR LA MESURE EST INDIQUEE. POUR LA MESURE EN DRX ELLE EST DE 10 % ET POUR LA MESURE FAITE EN MICROSCOPIE DE 0,4 NM. ....	89
FIGURE 54: PROTOCOLE MIS EN PLACE A L'IFPEN POUR L'ANALYSE D'ADSORPTION ET DESORPTION D'ETHANOL SUIVIE PAR ATG. LE TEMPS ET LA TEMPERATURE ASSOCIES AUX DIFFERENTS PALIERS SONT INDIQUES RESPECTIVEMENT EN ABSISSE ET EN ORDONNE. LE NOM DES DIFFERENTES ETAPES DE L'ANALYSE EST PRECISE DANS UN ENCADRE NOIR ET LE GAZ INERTE UTILISE EST INDIQUE EN BLEU. ....	90
FIGURE 55: EXEMPLE DE RESULTAT DE DECONVOLUTION REALISEE SUR UNE ANALYSE PAR ATG DE L'ADSORPTION ET LA DESORPTION D'ETHANOL DE BATONNETS D'ALUMINE GAMMA (DERIVEE DE LA PERTE EN MASSE EN FONCTION DU TEMPS D'ANALYSE). ....	91
FIGURE 56: REPRODUCTIBILITE DE L'ANALYSE DE ZETAMETRIE. EN HAUT, LE MEME ECHANTILLON A ETE PLACE DANS UN APPAREIL, AVEC DEUX CELLULES DIFFERENTES. EN BAS, LES DEUX ECHANTILLONS SONT DIFFERENTS ET DEUX APPAREILS ONT ETE UTILISES (UN POUR CHAQUE ECHANTILLON). ....	94
FIGURE 57: SEQUENCE PFGSE-RMN <sup>1</sup> H.....	101
FIGURE 58: SCHEMA SIMPLIFIE DU PROTOCOLE EXPERIMENTAL. ....	107

FIGURE 59 : DIFFRACTOGRAMMES DES PARTICULES DE BOEHMITE UTILISEES COMME REACTIF ET DES PRODUITS OBTENUS APRES AUTOCLAVAGE EN MILIEU ACIDE SULFURIQUE. SB EST UTILISE POUR NOMMER LA PURAL® SB ET TH100 POUR NOMMER LA PURAL® TH100.....	107
FIGURE 60: CLICHES DE MET DES PARTICULES DE BOEHMITE UTILISEES COMME PRECURSEUR (A GAUCHE) ET OBTENUES APRES SYNTHESE HYDROTHERMALE (A DROITE). LE TERME « BOEHMITE INDUSTR. » CORRESPOND A LA BOEHMITE INDUSTRIELLE PRECIPITEE.....	111
FIGURE 61 : CLICHES DE MET DES PARTICULES DE BOEHMITE SYNTHETISEES A PARTIR DE BOEHMITE INDUSTRIELLE PRECIPITEE ET DE DIFFERENTS ACIDES : $H_2SO_4$ , $HNO_3$ ET $HCl$ . LE $pH_i$ A ETE FIXE A 2, 2,5 ET 3,0.....	113
FIGURE 62: CLICHES DE MET DE PARTICULES DE BOEHMITE OBTENUES APRES TRAITEMENT HYDROTHERMAL DE LA PURAL® SB A $pH_i = 2,0$ (A), $pH_i = 2,5$ (B) ET $pH_i = 3,0$ (C).....	115
FIGURE 63: ANALYSE IR REALISEE SUR DEUX LOTS DE BOEHMITE : BOEHMITE INDUSTRIELLE PRECIPITEE (EN ROUGE) ET PARTICULES ANISOTROPES OBTENUES APRES SYNTHESE HYDROTHERMALE DE BOEHMITE INDUSTRIELLE PRECIPITEE EN MILIEU $H_2SO_4$ A $pH_i = 2,5$ (VIOLET).....	116
FIGURE 64: DIAGRAMMES DE SPECIATION ET DE SOLUBILITE DE L'ALUMINIUM A 200 °C POUR UN RAPPORT( $[S]/[Al]$ ) DE 0,027 (A GAUCHE) ET EN L'ABSENCE DE SULFATE (A DROITE). LA CONCENTRATION EN ALUMINIUM EST DE 1,5M.....	117
FIGURE 65: PROTOCOLE DE SYNTHESE PAR PRECIPITATION A PARTIR DE SELS D'ALUMINIUM AVEC AJOUT D'UN MELANGE DE BASE <sup>9</sup> .....	119
FIGURE 66: DIFFRACTOGRAMMES RX DES ECHANTILLONS SYNTHETISES SELON LES TRAVAUX DE DENG, Y ET AL. <sup>9</sup> (INDEXATION SELON LA FICHE JCPDS : 00-021-1307 DE LA BOEHMITE). LES QUATRE ECHANTILLONS SONT ISSUS DU MEME PROTOCOLE. ....	120
FIGURE 67: CLICHES DE MET DES ESSAIS 1 (A), 2 (B), 3 (C) ET 4 (D).....	121
FIGURE 68: CLICHES DE MET DES ECHANTILLONS SYNTHETISES EN UTILISANT UN MELANGE DE BASE $NaOH/NH_3$ EN PROPORTION 24/75 (A), 50/50 (b), 75/25 (c) ET 100/0 (d). LE TRAITEMENT THERMIQUE EST DE 12 H A 200 °C.....	123
FIGURE 69: DIFFRACTOGRAMMES RX DES ECHANTILLONS : $AlCl_3 \cdot 6H_2O + NaOH$ ET $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + NaOH$ .....	124
FIGURE 70: CLICHES TEM DES BATONNETS SYNTHETISES EN UTILISANT COMME REACTIFS : $AlCl_3 \cdot 6H_2O + NaOH$ (A) ET $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O + NaOH$ (b).....	125
FIGURE 71: DIAGRAMME DE SPECIATION DES ESPECES MONOATOMIQUES SOLUBLES DE L'ALUMINIUM <sup>91</sup> (0,75 MOL.L <sup>-1</sup> , 25°C)....	126
FIGURE 72: DRX DES ECHANTILLONS SYNTHETISES EN UTILISANT UN RAPPORT $[OH]/[Al]$ COMPRIS ENTRE 2,22 ET 3,12. PRESENCE DE $NaCl$ (POINTS ORANGE).....	127
FIGURE 73: CLICHES MET DES PARTICULES SYNTHETISEES POUR DES RAPPORTS $[OH]/[Al]$ : 3,12 (A), 2,94 (B), 2,78 (c), 2,63 (D), 2,50 (E) ET 2,22 (F). AGRANDISSEMENT SUR LE CLIQUE (F) DANS L'ENCADRE BLEU.....	128
FIGURE 74: DRX REALISEES SUR DES POUDRES AYANT SUBI UN TRAITEMENT HYDROTHERMAL A 160 °C, 170 °C, 180 °C ET 200 °C. LE TEMPS DE REACTION EST FIXE A 12 H ET LE RAPPORT $[OH]/[Al]$ EST DE 2,63. PRESENCE DE $NaCl$ (POINTS ORANGE). ...	130
FIGURE 75: CLICHES DE MET REALISES SUR DES POUDRES AYANT SUBI UN TRAITEMENT HYDROTHERMAL A 160 °C, 170 °C, 180 °C ET 200 °C. LE TEMPS DE REACTION EST FIXE A 12 H ET LE RAPPORT $[OH]/[Al]$ EST DE 2,63. ....	130
FIGURE 76: DIFFRACTOGRAMMES DES ECHANTILLONS OBTENUS APRES UN TRAITEMENT THERMIQUE A 170 °C(A GAUCHE) ET 180 °C (A DROITE) POUR DIFFERENTS TEMPS DE REACTION.....	132
FIGURE 77: CLICHES DE MET DES ECHANTILLONS SYNTHETISES A 170 °C(EN HAUT) ET 180 °C(EN BAS) A DIFFERENTS TEMPS DE REACTION POUR UN RAPPORT $[OH]/[Al] = 2,63$ .....	133

FIGURE 78: CLICHES DE MET DE PARTICULES DE BOEHMITE SYNTHETISEES A 200 °C PENDANT 12 H POUR DES CONCENTRATIONS CROISSANTES EN PRECURSEURS.....	137
FIGURE 79: DIFFRACTOGRAMME RX DE L'ECHANTILLON SYNTHETISE A 170 °C PENDANT 12 H.....	140
FIGURE 80: CLICHES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DES PLAQUETTES SYNTHETISEES A 170 °C PENDANT 12H (A) ET AGRANDISSEMENT DES PARTICULES SUR LA TRANCHE (B). .....	141
FIGURE 81: DIFFRACTOGRAMME RX DE LA SYNTHESE DE BATONNETS REALISEE A 180 °C PENDANT 24 H. ....	142
FIGURE 82: CLIQUE DE MET(JEOL) DE BATONNETS DE BOEHMITE « RUGUEUX » (FLECHE ROUGE) ET « LISSES » (FLECHE BLEU), SYNTHETISES A 180 °C PENDANT 24 H. L'UNE DES DIMENSIONS MESUREES ENTRE DEUX « CREUX » D'UN BATONNET RUGUEUX EST INDIQUEE EN BLANC.....	149
FIGURE 83: CLIQUE DE MET(JEOL) REALISE SUR DES BATONNETS DE BOEHMITE SYNTHETISES A 200 °C PENDANT 12 H OBTENUS A PARTIR DE $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ ET DE NaOH. MESURE DES DISTANCES INTERRETICULAIRES (MONTRE EN BLANC). PRESENCE DE DISCONTINUITÉ (TRAIS DE COULEURS DIFFERENTES) DANS L'ENCADRE BLEU. ....	150
FIGURE 84: STRUCTURE DE LA BOEHMITE (A GAUCHE) ET MODELISATION D'UNE PLAQUETTE DE BOEHMITE (A DROITE) AVEC UNE INDEXATION DES FACES CRYSTALLITES. ....	151
FIGURE 85: SCHEMA ILLUSTRANT LA CROISSANCE PAR AGREGATION ORIENTEE OU ALEATOIRE. ....	152
FIGURE 86: CLICHES DE MET PRIS EN MODE "TILT". L'ANGLE ENTRE LE CLIQUE DE DROITE ET LE CLIQUE DE GAUCHE EST DE 100 °. L'AXE Z EST REPRESENTE PAR LE TRAIT BLANC EN POINTILLES. LE RECTANGLE BLEU IDENTIFIE UNE MEME PARTICULE (AVEC OU SANS AGRANDISSEMENT) VU SOUS DEUX ANGLES DIFFERENTS. ....	152
FIGURE 87: CLIQUE DE MET (TECNAL SPIRIT G2 MODE « LOW DOSE ») D'UNE COUPE MICROTOME. AGRANDISSEMENT D'UNE PARTIE DU CLIQUE (A DROITE).....	153
FIGURE 88 : CLICHES DE SAED DE L'ALUMINE GAMMA ((A), AXE DE ZONE [100]) ET DE LA BOEHMITE ((B), AXE DE ZONE [100]).	154
FIGURE 89: SCHEMA REPRESENTANT LA MORPHOLOGIE ET L'INDEXATION DES DIFFERENTES FACES POUR LES BATONNETS DE BOEHMITE. ....	157
FIGURE 90: CLIQUE DE MET DES PLAQUETTES SYNTHETISEES A 170 °C PENDANT 12 H (A) ET CLIQUE DE MET AVEC AGRANDISSEMENT SUR LES FRANGES DE DIFFRACTION OBTENUES SUR L'EPASSEUR DES PLAQUETTES (B). ....	158
FIGURE 91: SCHEMA REPRESENTANT LA MORPHOLOGIE PLAQUETTAIRE ET L'INDEXATION DES DIFFERENTES FACES POUR LA BOEHMITE. ....	158
FIGURE 92: ANALYSE PAR DRX BRAGG BRENTANO ET CAPILLAIRE DE BATONNETS SYNTHETISES A 180 °C PENDANT 12 H ([OH]/[Al] = 2,63). LES POINTS BLEUS CORRESPONDENT A DES BANDES DUES AU CAPILLAIRE. ....	159
FIGURE 93: CLICHES DE MET DES BATONNETS COURTS MELANGES A DES PROTOBOEHMITES (A) ET DES BATONNETS LONGS (B). ....	161
FIGURE 94: ANALYSE PAR ZETAMETRIE SUR TROIS TYPES D'OBJETS : PLAQUETTES, BATONNETS LONGS ( $L/D > 10$ ) ET BATONNETS COURT ( $L/D < 10$ ). LES BATONNETS COURTS SONT SYNTHETISES A 170 °C PENDANT 12 H ET LES BATONNETS LONGS A 180 °C PENDANT 12 H. ....	162
FIGURE 95: COURBES DERIVEES (ORDRE 1) DE LA PERTE EN MASSE LORS DE LA THERMODESORPTION A ISO-MASSE ET NORMALISEES PAR LA SURFACE SPECIFIQUE POUR TROIS ALUMINES DE MORPHOLOGIES DIFFERENTES : PLAQUETTES, BATONNETS COURTS ET BATONNETS LONGS LAVES 3 FOIS. LES TENEURS EN SODIUM SONT PRECISEES DANS LE TABLEAU 27.....	163

FIGURE 96: COURBES DERIVEES (ORDRE 1) DE LA PERTE EN MASSE LORS DE LA THERMODESORPTION A ISO-MASSE ET NORMALISEES PAR LA SURFACE SPECIFIQUE POUR TROIS ALUMINES DE MORPHOLOGIES DIFFERENTES : PLAQUETTES, BATONNETS COURTS ET BATONNETS LONGS LAVES 6 FOIS. LES TENEURS EN SODIUM SONT PRECISEES DANS LE TABLEAU 27 (ENVIRON 3 000 PPM) ..	165
FIGURE 97: ANALYSE IR DES HYDROXYLES DE SURFACE, REALISEE SUR LES TROIS MORPHOLOGIES SYNTHETISEES. L'ANALYSE A ETE FAITE SUR L'ALUMINE APRES CALCINATION A 540 °C PENDANT 4 H. L'ATTRIBUTION EST FAITE D'APRES LES PUBLICATIONS DE DIGNE, M. ET AL. ....	166
FIGURE 98: REPRESENTATION SCHEMATIQUE DE BATONNETS DE BOEHMITE FORMES PAR AGREGATION ORIENTEE DE PLAQUETTES..	167
FIGURE 99: DIAGRAMME DE SPECIATION ET DE SOLUBILITE DE L'ALUMINIUM A 25 °C (EN HAUT) ET A 200 °C (EN BAS) REALISE EN COLLABORATION AVEC G. LEFEBVRE (INSTITUT DE RECHERCHE CHIMIE PARIS TECH). LA SOLUBILITE LA PLUS FAIBLE EST INDIQUEE PAR LA FLECHE ROUGE. LES CONCENTRATIONS EN ALUMINIUM ET SODIUM SONT RESPECTIVEMENT DE 0,75 M ET 2 M. ....	170
FIGURE 100 : HYPOTHESE DE MECANISME DE FORMATION DES BATONNETS (ETAPE DE CROISSANCE DES PARTICULES) ..	171
FIGURE 101: CLICHES DE CRYOMET REALISES SUR DE LA BOEHMITE DISPERSEE DANS DE L'EAU SANS AJOUT D'ACIDE (A) ET AVEC AJOUT D'ACIDE (B) APRES MATURATION EN SOLUTION DURANT UNE SEMAINE. LE RAPPORT $H^+/Al$ , LORS DE L'AJOUT D'ACIDE, EST DE 0,8.....	173
FIGURE 102: DIAGRAMMES D'EVOLUTION DES ENERGIES DE SURFACE ( $\Gamma$ ) DE LA BOEHMITE EN FONCTION DU pH A 170 °C AVEC $\epsilon = 40$ ET $\epsilon_l = 6$ M (A) ET A 200 °C <sup>21</sup> AVEC $\epsilon = 78,5$ ET $\epsilon_l = 3$ M (B).....	174
FIGURE 103: SIMULATION DES MORPHOLOGIES OBTENUES POUR LE DIAGRAMME REALISE PAR M. CORRAL VALERO A pH ACIDE (A) ET BASIQUE (C) A 170 °C. MORPHOLOGIES OBTENUES PAR M. P. PRANGE ET AL. <sup>21</sup> A pH ACIDE (B) ET BASIQUE (D) A 200 °C. ....	176
FIGURE 104: GEOMETRIES OPTIMISEES DES SURFACES HYDRATEES DE LA BOEHMITE (ATOMES D'ALUMINIUM EN VIOLET, D'OXYGENE EN ROUGE ET D'HYDROGENE EN BLANC) <sup>11</sup> . LES ATOMES DE SURFACE CORRESPONDANT A LA FACE IDENTIFIEE SE TROUVENT EN HAUT DE LA FIGURE.....	177
FIGURE 105: EVOLUTION DE L'ENERGIE D'INTERFACE SOLIDE-LIQUIDE ( $MJ.m^{-2}$ ) EN FONCTION DE LA CONSTANTE DIELECTRIQUE DU SOLVANT. ....	179
FIGURE 106: SYNTHESE DE BATONNETS LONGS AVEC $[OH]/[Al] = 2,63$ A 200 °C PENDANT 24 H ET 72 H POUR $C = 0,075$ M (RESPECTIVEMENT (A) ET (B)) ET $C = 1,5$ M (RESPECTIVEMENT (C) ET (D)). ..	181
FIGURE 107: DESCRIPTION DE LA DEMARCHE SUIVIE DANS CE CHAPITRE (ENCADRES BLEU FONCE). DETAIL DES EXPERIENCES DANS LES ENCADRES BLEU ET DES ANALYSES REALISEES DANS LES ENCADRES BLEU-VERT. ....	185
FIGURE 108: CLICHE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DES PLAQUETTES SYNTHETISEES A 170 °C PENDANT 12H. LE SEL D'ALUMINIUM UTILISE EST $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ .....	186
FIGURE 109: RESULTAT DE L'ANALYSE PAR ADSORPTION D'AZOTE REALISEE SUR L'ALUMINE PLAQUETTAIRE APRES CALCINATION : (A) ISOTHERME D'ADSORPTION / DESORPTION D'AZOTE ET (B) DISTRIBUTION DE TAILLES DE PORES. SYNTHESE UTILISANT $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ EN NOIR ET $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ EN VIOLET. ....	187
FIGURE 110: CLICHE DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION DES BATONNETS SYNTHETISES A 180 °C PENDANT 24 H. LE SEL D'ALUMINIUM UTILISE EST $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ .....	188
FIGURE 111: RESULTAT DE L'ANALYSE PAR ADSORPTION D'AZOTE REALISEE SUR L'ALUMINE FORTEMENT ANISOTROPE APRES CALCINATION : (A) ISOTHERME D'ADSORPTION / DESORPTION D'AZOTE ET (B) DISTRIBUTION DE TAILLES DE PORES. SYNTHESE UTILISANT $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ EN NOIR ET $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ EN VIOLET A 180 °C PENDANT 12 H.....	188

FIGURE 112: SURFACE SPECIFIQUE CALCULEE ( $S_{\text{CALCULEE}}$ ) EN FONCTION DE LA SURFACE SPECIFIQUE MESUREE PAR ADSORPTION D'AZOTE ( $S_{\text{BET}}$ ) POUR LES ECHANTILLON 1 A 6 (LOSANGES RESPECTIVEMENT BLEU, VIOLET, BLEU CLAIR, JAUNE, NOIR ET GRIS). LA DROITE DE PARITE ( $f(x) = y$ ) EST INDIQUEE EN POINTILLES. ....	193
FIGURE 113: EVOLUTION DE LA FRACTION DE VOLUME DE SOLIDE ( $\Phi$ ) EN FONCTION DU RAPPORT D'ANISOTROPIE <sup>5</sup> . LA DROITE REPRESENTE UN NOMBRE DE POINTS DE CONTACT ENTRE PARTICULES DE 5,4. ....	194
FIGURE 114: POSITIONNEMENT DES DONNEES TEXTURALES EXPERIMENTALES POUR LES ECHANTILLONS 1 A 6 (LOSANGES RESPECTIVEMENT BLEU, VIOLET, BLEU CLAIR, JAUNE, NOIR ET GRIS) AVEC L'EQUATION DE PHILIPSE <sup>5</sup> . ....	195
FIGURE 115: CLICHE DE MEB D'UNE POUDRE COMPACTE SYNTHETISEE A 180 °C PENDANT 24 H EN UTILISANT $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ET NAOH. LE RAPPORT $[\text{OH}]/[\text{Al}]$ EST DE 2,63.....	196
FIGURE 116: EFFET DU NOMBRE DE LAVAGE SUR LES PROPRIETES TEXTURALES DE L'ALUMINE GAMMA : (A) ISOTHERME D'ADSORPTION / DESORPTION D'AZOTE ET (B) DISTRIBUTION DE TAILLES DE PORES. ....	198
FIGURE 117: CLICHES DE MEB REALISES SUR LES ECHANTILLONS AYANT ETE LAVES 1, 3 ET 5 FOIS. LES FLECHES INDIQUENT LA PRESENCE DE SEL ( $\text{NaNO}_3$ ). ....	199
FIGURE 118: RESULTATS DES ANALYSES DE PHYSISORPTION D'AZOTE REALISEES SUR L'ALUMINE GAMMA DE MORPHOLOGIE TRES ANISOTROPE OBTENUE PAR VOIE HYDROTHERMALE EN MELANGEANT $\text{AlCl}_3$ ET NAOH (CALCINATION 540 °C - 4 H) : (A) ISOTHERME D'ADSORPTION / DESORPTION D'AZOTE ET (B) DISTRIBUTION DE TAILLES DE PORES. ....	200
FIGURE 119: CLICHES DE MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE REALISES SUR LA BOEHMITE SECHEE A 100 °C DANS UNE ETUVE (EN HAUT) ET LA BOEHMITE LYOPHILISEE (EN BAS). ....	201
FIGURE 120: SCHEMA REPRESENTANT LES DIFFERENTES ETAPES DE MISE EN FORME SUR L'ETAT D'AGREGATION DES PARTICULES DE BOEHMITE <sup>65,66</sup> . ....	206
FIGURE 121: EVOLUTION DES PROPRIETES TEXTURALES DES ALUMINES APRES : REMISE EN SUSPENSION DANS L'EAU (NOIR) , PEPTISATION (JAUNE) ET PEPTISATION SUIVIE D'UNE NEUTRALISATION (VERT). ....	208
FIGURE 122: VARIATION DU POTENTIEL ZETA EN FONCTION DU pH POUR UNE SUSPENSION DE PLAQUETTES (POINTS BLEUS). pH MESURES SUR LA PURAL® SB LORS DES SB-U-O (TRIANGLE NOIR), SB-U-A (TRIANGLE JAUNE) ET SB-U-A+B (TRIANGLE VERT). ....	209
FIGURE 123: EVOLUTION DES PROPRIETES TEXTURALES DES ALUMINES SUITE A DIFFERENTES SOLICITATIONS ET CLICHES DE MEB REALISES SUR LES PLAQUETTES D'ALUMINE APRES AJOUT D'EAU (ENCADRE NOIR) ET APRES PEPTISATION ET NEUTRALISATION (ENCADRE VERT). ....	211
FIGURE 124: ANALYSE PAR ZETAMETRIE REALISEE SUR LES PLAQUETTES (POINTS BLEUS) ET pH MESURES LORS DES ESSAIS AVEC DE L'EAU (NOIR), AVEC ACIDE (JAUNE) ET AVEC UN MELANGE D'ACIDE ET DE BASE (VERT). ....	212
FIGURE 125: SCHEMA REPRESENTANT LES PARTICULES PLAQUETTAIRES (EN HAUT) ET DE PURAL® SB (EN BAS) APRES PEPTISATION. ....	213
FIGURE 126: EVOLUTION DES PROPRIETES TEXTURALES DES ALUMINES LORS DES DIFFERENTS ESSAIS : BAT-U-O (NOIR), BAT-U-A (JAUNE), BAT-U-A+B (VERT) ET BAT-U-B (BLEU). LES PROPRIETES TEXTURALES DE LA POUDRE UTILISEE POUR LES ESSAIS SONT REPRESENTEES PAR LE LOSANGE NOIR CREUX. LES CLICHES MEB DES ESSAIS BAT-U-O ET BAT-U-A+B SONT RESPECTIVEMENT DANS LES ENCADRES NOIR ET VERT. ....	214
FIGURE 127: COURBES DE ZETAMETRIE OBTENUES POUR LES BATONNETS (TRIANGLES VERTS). LES POINTS OBTENUS LORS DES TESTS ULTRA-TURRAX SONT REPRESENTEES PAR DES LOSANGES COLORES ENTOURES D'UN TRAIT NOIR.....	215

FIGURE 128: SCHEMA DE L'ETAT D'AGREGATION POSSIBLE DES PLAQUETTES (A GAUCHE) ET DES BATONNETS (A DROITE) APRES PEPTISATION. ....	217
FIGURE 129: DIAMETRE POREUX EN FONCTION DU VOLUME POREUX POUR LES ESSAIS BRABENDER (Br) ET ULTRA-TURRAX (U). LES PROPRIETES TEXTURALES DES POUDRES DE DEPART SONT EGALEMENT PRESENTEES. LES FLECHES MARRONS CORRESPONDENT A L'EVOLUTION DU VP ET DU DP LORSQU'UN AJOUT D'ACIDE SUIVI D'UN AJOUT DE BASE EST REALISE.....	219
FIGURE 130: RESULTATS DE L'ANALYSE PAR POROSIMETRIE MERCURE REALISEE SUR BAT-BR-A+B ET PLA-BR-O : (A) POROSIMETRIE MERCURE ET (B) DISTRIBUTION EN TAILLE DE PORES. ....	220
FIGURE 131: CLICHES DE MICROSCOPIE REALISES SUR LES DIFFERENTS EXTRUDES OBTENUS (MEB EN FRACTURE). LES CLICHES SUR LES BATONNETS SONT A GAUCHE ET CEUX SUR LES PLAQUETTES A DROITE. LES LIGNES 3 ET 4 CONTIENNENT DES « GUIDES » VISUELS, RESPECTIVEMENT DES LIGNES ET DES COULEURS, QUI DIFFERENT SELON L'ORIENTATION DES PARTICULES. CE POINT EST ABORDE DANS LA PARTIE SUIVANTE.....	222
FIGURE 133: CLIQUE DE MEB REALISE SUR UN ECHANTILLON PROVENANT DE L'ESSAI BAT-U-O (A) ET REPRESENTATION DES ORIENTATIONS LOCALES SUR CE CLIQUE (B). LES DEUX PARTIES DU CLIQUE EVOQUEES DANS LE TEXTE SONT DELIMITE PAR LES POINTILLES BLANCS. ....	224
FIGURE 134: MORPHOLOGIE SIMULEE PAR M. CORRAL VALERO A $\text{pH}_f = 3$ (A GAUCHE) ET SCHEMA DE LA MORPHOLOGIE OBSERVEE EN MET A $\text{pH}_f < 3$ (A DROITE).....	232
FIGURE 135: MORPHOLOGIE SIMULEE PAR M. CORRAL VALERO A $\text{pH}_f = 11,5$ (A GAUCHE) ET SCHEMA DE LA MORPHOLOGIE OBSERVEE EN MET A $\text{pH}_f = 12$ (A DROITE). ....	232
FIGURE 136: SCHEMA RECAPITULATIF DE LA DEMARCHE ET DES RESULTATS. LES CADRES BLEUS CORRESPONDENT AUX ACTIONS MENEES ET LES CADRES VERTS AUX RESULTATS OBTENUS.....	233
FIGURE 137: CLICHES DE MEB DES BATONNETS APRES LYOPHILISATION (A GAUCHE), SECHAGE A 100 °C UNE NUIT EN ETUVE (AU CENTRE) ET MISE EN FORME AVEC AJOUT D'ACIDE ET DE BASE (A DROITE). ....	234
FIGURE 138: DIAGRAMME DE LA MER <sup>94</sup> (1950). EVOLUTION DU NOMBRE ET DE LA TAILLE DE PARTICULES FORMEES EN SOLUTION (A) ET DE LA CONCENTRATION « C » DU PRECURSEUR DE CHARGE NULLE (B). ....	249

# Table des tableaux

---

TABLEAU 1: ENERGIES INTERFAICIALES « $\Gamma$ » OU « $E_{\text{SURF}}$ » ENTRE LA BOEHMITE ET L'EAU CALCULEES A 100 °C ET 200 °C. LE CALCUL CORRIGE IMPLIQUE UNE SURSATURATION EN EAU DE LA SURFACE <sup>19,20,21</sup> .....	12
TABLEAU 2: RESULTATS DE L'ANALYSE DE PHYSISORPTION D'AZOTE SUR LES DIFFERENTES ALUMINES SYNTHETISEES. <D> EST LE DIAMETRE HYDRODYNAMIQUE DES PORES <sup>34</sup> .....	19
TABLEAU 3: CONDITION DE REACTION HYDROTHERMALE PENDANT LA SYNTHESE DE BOEHMITE DE 20 H A 200 °C ET LEURS EFFETS SUR LA MORPHOLOGIE DE LA BOEHMITE ET DE L'ALUMINE. RAPPORT D'ASPECT = LONGUEUR / DIAMETRE (A) ET CALCINATION A 500 °C PENDANT 3 H (B) <sup>46</sup> .....	36
TABLEAU 4: PROPRIETES TEXTURALES D'UNE ALUMINE $\gamma$ SYNTHETISEE A 170 °C, 180 °C ET 200 °C PENDANT 20 H. CALCINATION DE LA BOEHMITE A 500 °C PENDANT 3 H <sup>47</sup> .....	36
TABLEAU 5: RESULTATS DES ETUDES UTILISANT UN ALCOOL LORS DE L'ETAPE DE LAVAGE. ANALYSE PAR POROSIMETRIE MERCURE REALISEE SUR ALUMINE GAMMA LORSQUE CELA EST PRECISE, SINON ANALYSE PAR PHYSISORPTION D'AZOTE. CHAQUE AUTEUR SYNTHETISE DE L'ALUMINE SELON UN PROTOCOLE DIFFERENT.....	46
TABLEAU 6: RESULTATS DES ANALYSES PAR PHYSISORPTION D'AZOTE REALISEES SUR LES DIFFERENTES BOEHMITES (LP, MP, THD, HP) AYANT SUBI DIFFERENTS AJOUTS: EAU (AUCUN), PEPTISATION (P), PEPTISATION PUIS NEUTRALISATION (P+N) <sup>63</sup> .....	51
TABLEAU 7: RESULTATS DES ANALYSES PAR PHYSISORPTION D'AZOTE REALISEES SUR LES DIFFERENTES BOEHMITES (LP, MP, THD, HP) NON MISES EN FORME (P+N) ET MISES EN FORME EN UTILISANT UN MALAXEUR BRAS EN Z ET UNE EXTRUDEUSE (EXTRUDES). LES QUANTITES D'ACIDE ET DE BASE MISES EN JEU POUR CHACUN DES ESSAIS NE SONT PAS PRECISES DANS LE MANUSCRIT DE THESE MAIS SONT SIMILAIRES POUR CES DEUX ESSAIS <sup>63</sup> .....	53
TABLEAU 8: PROPRIETES TEXTURALES DES ALUMINES PLAQUETTAIRES SYNTHETISEES.....	65
TABLEAU 9: PROPRIETES TEXTURALES DES ECHANTILLONS. REPRODUCTIBILITE DES MESURES. .....	69
TABLEAU 10: CONDITION DE REALISATION D'UN ESSAI DE MALAXAGE COMPORTANT UNE ETAPE DE PEPTISATION ET UNE ETAPE DE NEUTRALISATION. LE TAUX DE REMPLISSAGE EST DE 0,5.....	72
TABLEAU 11: DIMENSIONS DES CRYSTALLITES CALCULEES EN APPLIQUANT LA LOI DE SCHERRER .....	86
TABLEAU 12: RESULTATS DE L'UTILISATION DE L'EQUATION DE DEBYE -SCHERRER AVEC A: CONFIGURATION BRAGG-BRENTANO ET B: CONFIGURATION CAPILLAIRE.....	88
TABLEAU 13 : ATTRIBUTION DE BANDES IR EXPERIMENTALES A PARTIR DE CALCULS THEORIQUES <sup>83</sup> .....	95
TABLEAU 14: EVOLUTION DU pH AVANT ET APRES TRAITEMENT THERMIQUE 24 H A 200 °C. LA MORPHOLOGIE OBSERVEE EN MICROSCOPIE APRES TRAITEMENT THERMIQUE EST EGALEMENT RENSEIGNEE. .....	109
TABLEAU 15: MORPHOLOGIES OBSERVEES ET TAILLES DE PARTICULES MESUREES EN MICROSCOPIE POUR LES ECHANTILLONS REALISES EN UTILISANT LA BOEHMITE PRECIPITEE ET DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE, NITRIQUE OU SULFURIQUE COMME REACTIFS. LES INCERTITUDES INDIQUEES CORRESPONDENT A L'ECART TYPE SUR LA MESURE. .....	113
TABLEAU 16 : TAILLES DE PARTICULES MESUREES EN MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION POUR LES ECHANTILLONS REALISES EN UTILISANT LA PURAL® SB ET DE L'ACIDE SULFURIQUE A DIFFERENTS pH, LES INCERTITUDES INDIQUEES CORRESPONDENT A L'ECART TYPE SUR LA MESURE. .....	115

TABLEAU 17: TAILLES DE PARTICULES MESUREES PAR MICROSCOPIE POUR LES DIFFERENTS TESTS DE REPRODUCTION DE LA SYNTHÈSE <sup>9</sup> .	
ESSAI 2 : MESURES FAITES SEULEMENT SUR 30 PARTICULES.....	121
TABLEAU 18: PARAMETRES DE SYNTHÈSE POUR DIFFERENTS RAPPORTS NAOH/NH <sub>3</sub> . DIMENSION ET SURFACE SPECIFIQUE DES PARTICULES FORMEES.....	123
TABLEAU 19: CONDITIONS DE SYNTHÈSE HYDROTHERMALE DE LA BOEHMITE, VALEUR DU pH INITIALE ET FINAL. INFORMATION SUR LA MORPHOLOGIE ET LES DIMENSIONS DES MATERIAUX.....	127
TABLEAU 20: DIMENSIONS DES PARTICULES SYNTHETISEES A DIFFERENTES TEMPERATURES. L'ECART TYPE SUR LA MESURE DE LA LARGEUR DES PARTICULES EST PRECISE.....	131
TABLEAU 21: COMPARAISON DE L'EVOLUTION DU pH <sub>f</sub> DES SOLUTIONS ET DE LA MORPHOLOGIE OBSERVEE EN MET EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DU TEMPS DU TRAITEMENT THERMIQUE.....	134
TABLEAU 22 : CONDITIONS DE SYNTHÈSE HYDROTHERMALE (T = 200 °C ET T = 12 H) ET LEURS EFFETS SUR LE pH ET LA MORPHOLOGIE. SYNTHESES REALISEES AVEC DES CONCENTRATIONS DU MILIEU REACTIONNEL VARIABLES.....	136
TABLEAU 23: COMPARAISON ENTRE LES SYNTHESES REALISEES AVEC DES CHLORURES D'ALUMINIUM ET DES NITRATES D'ALUMINIUM. LES DEUX SYNTHESES SONT REALISEES A 180 °C PENDANT 24 H.....	142
TABLEAU 24: VALEURS DE DISTANCE INTERRETICULAIRE ENTRE LES DIFFERENTS PLANS SELON LA FICHE JCPDS : 00-021-1307.....	151
TABLEAU 25: CORRESPONDANCE ENTRE DEUX GROUPES D'ESPACE PERMETTANT DE DEcrire LA STRUCTURE DE L'ALUMINE $\Gamma$ (I41/AMD ET Fd3M) ET LA MAILLE CRYSTALLINE DE LA BOEHMITE (AMAM). LES ATOMES D'OXYGENES (EN ROUGE) ENCADRES A L'AIDE DE POINTILLES NOIRS NE SONT PAS SUR LE MEME PLAN QUE LES AUTRES.....	156
TABLEAU 26: VALEURS OBTENUES PAR APPLICATION DE L'EQUATION DE DEBYE-SCHERRER POUR UNE CONFIGURATION CAPILLAIRE.....	159
TABLEAU 27: RESULTATS DE L'ANALYSE PAR ATG DE DESORPTION DE L'ETHANOL SUR LES TROIS MORPHOLOGIES SYNTHETISEES. UNE CALCINATION A 540 °C PENDANT 4 H A ETE REALISEE AVANT ANALYSE. LE TAUX DE SODIUM POUR CHACUN DES ECHANTILLONS ANALYSES EST INDIQUE.....	164
TABLEAU 28: DIAMETRE HYDRODYNAMIQUE DES ECHANTILLONS PEPTISES ET DE LA REFERENCE, OBTENUS PAR ANALYSE DLS.....	172
TABLEAU 29: ENERGIES DE SURFACE ENTRE LA BOEHMITE ET L'EAU CALCULEES A 170 °C SOUS 7,9 BARS ET A 200 °C SOUS PRESSION ATMOSPHERIQUE. LE CALCUL CORRIGE IMPLIQUE UNE SURSATURATION EN EAU DES SURFACES (001) ET (101).....	175
TABLEAU 30: RESULTATS DE L'ANALYSE PAR ADSORPTION D'AZOTE ET DIMENSION DES PLAQUETTES MESUREES SUR LES CLICHES DE MET.....	187
TABLEAU 31: RESULTATS DE L'ANALYSE PAR ADSORPTION D'AZOTE ET DIMENSIONS DES PARTICULES DEDUITES DES CLICHES MET DES BATONNETS.....	189
TABLEAU 32: COMPARAISON DES SURFACES SPECIFIQUES CALCULEES A PARTIR DE L'EQUATION 24 ET DES SURFACES SPECIFIQUES MESUREES PAR ADSORPTION D'AZOTE SUR L'ALUMINE (CALCINATION 540 °C-4 H). LES CONDITIONS EXPERIMENTALES D'OBTENTION DE BATONNETS DE RAPPORT D'ANISOTROPIE DIFFERENT AINSI QUE LES RESULTATS DES MESURES DE PARTICULES DE BOEHMITE SUR LES CLICHES DE MICROSCOPIE SONT PRECISEES DANS LE TABLEAU.....	192
TABLEAU 33: PROPRIETES TEXTURALES DES ALUMINES LAVEES 3 OU 5 FOIS.....	198
TABLEAU 34: RESULTATS DES ANALYSES PAR PHYSISORPTION D'AZOTE SUR CHACUN DES ECHANTILLONS CALCINES A 540 °C PENDANT 4H EN FONCTION DES CONDITIONS REACTIONNELLES ET DE SECHAGE.....	202
TABLEAU 35: RESULTATS DE L'ANALYSE PAR PHYSISORPTION D'AZOTE REALISEE SUR DES POUDRES DE PLAQUETTES APRES UN SECHAGE A 50 °C ET 150 °C.....	202

TABLEAU 36 : PROPRIETES TEXTURALES MESUREES SUR LA POUDRE ET POUR LES ESSAIS SB-U-O, SB-U-A ET SB-U-A+B. L'ANALYSE EST REALISEE SUR LES ECHANTILLONS APRES CALCINATION A 540 °C PENDANT 4 H. ....	207
TABLEAU 37: PROPRIETES TEXTURALES DU LOT DE PLAQUETTES ET DES DIFFERENTS ESSAIS. L'ANALYSE EST REALISEE SUR L'ALUMINE GAMMA. ....	209
TABLEAU 38: PROPRIETES TEXTURALES DU LOT DE BATONNETS ET DES DIFFERENTS ESSAIS. L'ANALYSE EST REALISEE SUR ALUMINE GAMMA. ....	213
TABLEAU 39: COMPARAISON DES PROPRIETES TEXTURALES AVANT ET APRES EXTRUSION SUR LE MEME ECHANTILLON. ....	220
TABLEAU 40: RESULTAT DU CALCUL D'ENTROPIE LOCALE POUR DIFFERENTS ECHANTILLONS. LE VOLUME ET LE DIAMETRE DE PORE DES ECHANTILLONS MESURES PAR PHYSISORPTION AZOTE SONT PRECISES. ....	226
TABLEAU 41: PROPRIETES TEXTURALES MESUREES SUR ALUMINE GAMMA DES LOTS DE PLAQUETTES ET DE BATONNETS EN FIN DE SYNTHESE, APRES CISAILLEMENT ET APRES MISE EN FORME EN AJOUTANT DE L'ACIDE ET DE LA BASE. ....	235

### Résumé:

Nous présentons ici la rationalisation de la synthèse de bâtonnets de boehmite pour obtenir un rapport de forme supérieur à 10 et une section inférieure à 10 nm. Nous rapportons les paramètres expérimentaux clés permettant un changement de morphologie, des plaquettes aux bâtonnets. Une température de réaction supérieure à 160 °C est indispensable pour garantir la formation des bâtonnets en un temps de réaction correct, tandis que la concentration des précurseurs Al (III) et le taux d'hydrolyse contrôlent la possibilité d'obtention de fins bâtonnets de boehmite. Des analyses structurales (DRX) couplées à des analyses morphologiques (TEM) ont permis de mieux caractériser les bâtonnets et leurs étapes de formation, et ainsi de résoudre leur mécanisme de formation. Les bâtonnets sont formés par agrégation orientée de nanoplaquettes primaires avec une direction de croissance préférentielle définie. De plus, les différentes faces exposées ont été identifiées par diffraction électronique. Les propriétés acides de ces matériaux anisotropes ont été comparées à celles d'échantillons isotropes par spectroscopie IR (couplée à une adsorption de CO) et par TPD à l'éthanol. Enfin, nous avons étudié un moyen d'ajuster les propriétés texturales des extrudés d'alumine. Pour ce faire, nous avons fait varier les forces électrostatiques en ajoutant de l'acide et / ou une base sur la boehmite. Des analyses MEB ont permis de mieux comprendre l'organisation des bâtonnets. Enfin, nous avons pu obtenir un support de catalyseur avec un diamètre et un volume de pores ajustés et un degré de tortuosité inférieur à 2,0 (par RMN à gradient de champs pulsé). Ces nouveaux supports, avec leur tortuosité et leurs propriétés texturales originales, peuvent être considérés comme des catalyseurs très prometteurs.

Mots clés: alumine, boehmite, bâtonnets, synthèse hydrothermale, catalyse, mise en forme de nanomatériaux.

### Abstract:

Here we present the rationalization of boehmited rods synthesis to get an aspect ratio higher than 10 and a section below 10 nm. We report the key experimental parameters that induce morphology change, from platelets to rods. Reaction temperature higher than 160 °C is mandatory to ensure rods formation in fair reaction time while Al(III) precursors' concentration and hydrolysis rates truly control the possibility to growth thin boehmite rods. Coupled structural (XRD) and morphological (TEM) analyses to further characterize the rods and their formation steps allowed us to provide new insights on the formation mechanism. The rods are formed through oriented aggregation of primary nanoplatelets with a defined preferential growth direction. Then, the different exposed faces were identified by electron diffraction. The acid properties of these anisotropic materials have been compared to those of isotropic samples by means of IR spectroscopy (coupled with CO adsorption) and ethanol TPD. Finally, we have studied a way to tune the textural properties of alumina extrudates. To do so, we played with electrostatic forces by adding acid and/or base on the boehmite. Insights about the rods organization were obtained by SEM analyses. Furthermore, we were able to obtain catalyst support with tuned pore diameter and volume and a tortuosity bellow 2,0 (by pulsed filed gradient NMR). Those new supports, with their original tortuosity and textural properties can be considered as very promising catalysts.

Keywords: Alumina, boehmite, rods, hydrothermal synthesis, catalysis, nanomaterial processing.