



HAL
open science

Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un coeur de zéolithe – Etude des processus de formation

Younès Bouizi

► **To cite this version:**

Younès Bouizi. Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un coeur de zéolithe – Etude des processus de formation. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2005. Français. NNT: . tel-00011719v2

HAL Id: tel-00011719

<https://theses.hal.science/tel-00011719v2>

Submitted on 17 May 2006

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE DE HAUTE ALSACE

N° d'ordre : 05 MULH 0810 / 26

THESE

En vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Haute Alsace

Discipline : Chimie

Présentée et soutenue publiquement par

Younès BOUIZI

le 01 décembre 2005

Titre :

**Micro-composites formés d'une couche continue de
zéolithe recouvrant un cœur de zéolithe – Etude des
processus de formation**

Directeur de thèse :

Valentin VALTCHEV

Jury :

M. M :

Dr. Jean-Alain Dalmon

Rapporteur

Dr. Anne Julbe

Rapporteur

Pr. Joaquin Coronas Ceresuela

Président

Dr. Henri Kessler

Membre invité

Dr. Loïc Rouleau

Membre

Dr. Valentin Valtchev

Directeur de thèse

« Assurons-nous bien du fait, avant que de nous inquiéter de la cause. Il est vrai que cette méthode est bien lente pour la plupart des gens qui courent naturellement à la cause, et passent par-dessus la vérité du fait ; mais enfin nous éviterons le ridicule d'avoir trouvé la cause de ce qui n'est point. »

Fontenelle

A mes parents, mon frère et mes grands-parents

A Nadia

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de Matériaux à Porosité Contrôlée (CNRS UMR 7016) de l'École Nationale Supérieure de Chimie de Mulhouse. Je tiens à exprimer ma gratitude au Dr. Joël Patarin Directeur de Recherche au CNRS pour m'avoir accueilli dans le laboratoire.

Mes remerciements les plus sincères vont à Valentin Valtchev qui a encadré ma thèse. Le savoir qu'il m'a transmis, sa disponibilité permanente, la patience et le calme dont il a fait preuve m'ont fait passer trois années de travail des plus agréables. J'ai une pensée particulière pour Loïc Rouleau qui a encadré ce travail depuis l'IFP. L'intérêt et l'enthousiasme qu'il a témoigné tout au long de cette thèse, ainsi que sa disponibilité et le temps qu'il a bien voulu me consacrer, contribuent pour une grande part au résultat final.

Mes remerciements les plus vifs vont au Dr. Anne Julbe, Directeur de recherche au CNRS à l'Institut Européen des Membranes de Montpellier et au Dr. Jean-Alain Dalmon, Directeur de recherche au CNRS à l'Institut de Recherche sur la Catalyse (Villeurbanne), pour avoir accepté d'examiner cette thèse et d'en être les rapporteurs. Mes remerciements vont également au Pr. Joaquin Coronas Ceresuela du Departamento de Ingeniería Química y Tecnologías del Medio Ambiente (Zaragoza, Espagne), au Dr. Henri Kessler et au Dr. Loïc Rouleau pour avoir accepté de faire partie du jury de thèse.

J'ai une pensée particulière pour tous mes collègues du laboratoire et particulièrement, Jean-Marc Le Meins et Jacques Baron pour la diffraction de rayons X, Anne-Catherine Faust pour les nombreuses discussions en synthèse, Michel Soulard pour la manométrie d'adsorption d'azote, Luc Delmotte pour son aide en RMN et les pauses déjeunées au self du coin et Séverinne Rigolet pour la RMN, Simone Einhorn, Tania Thirion et Josiane Pêche.

Une pensée chaleureuse va également vers mes collègues et amis, notamment Olivier (un sacré farteur), Maguy (et ces délices libanais), Bogdan (ah, la mer noire), Ludovic et Laure (toujours une solution pour mes problèmes), Hélène, Geoffrey et Cédric (même génération), Claude, Fabrice, Louwanda, Mickael, Sarah et Yannick (mes collègues de bureau), Marion et JC, avec qui j'ai passé trois années agréables.

Je tiens à dire un énorme merci à Nadia pour m'avoir supporté et motivé dans les moments critiques de ma rédaction. Enfin, il m'est impossible d'oublier mes parents, grands parents, mon frère et tous mes amis, qui m'ont sans cesse porté plus haut.

J'en oublie certainement. J'ose espérer qu'ils me pardonneront.

Sommaire

Sommaire

Sommaire	i
Introduction et objectifs	1
Chapitre I Etat de l'art	5
I.1 Les zéolithes	5
I.2 Propriétés et applications des zéolithes	7
I.2.1 L'échange ionique	7
I.2.2 La séparation et l'adsorption	9
I.2.3 La catalyse hétérogène	10
I.3 Synthèse des zéolithes	12
I.3.1 Principe	12
I.3.2 Mécanismes de formation des zéolithes	12
I.3.3 Contrôle de la taille des cristaux de zéolithe	15
I.4 Matériaux composites contenant des couches zéolithiques	17
I.4.1 Les membranes	17
I.4.1.1 Le recouvrement par immersion (« Slurry coating » et « Dip coating »)	19
I.4.1.2 Pressage gel précurseur-support (« Pressurized sol-gel technique »)	19
I.4.1.3 Recouvrement par pulvérisation (« Spin coating » et « Spray coating »)....	19
I.4.1.4 Recouvrement in situ (« In situ coating »)	19
I.4.1.4.1 Sans germes de zéolithe	20
I.4.1.4.2 Avec germes de zéolithe	20
I.4.2 Macrostructures zéolithiques tridimensionnelles (3D)	23
I.4.2.1 Les sphères creuses de zéolithes et autres objets zéolithiques tridimensionnels	24
I.4.2.1.1 A partir de billes de polystyrène comme empreintes	24
I.4.2.1.2 A partir de silice mésoporeuse comme empreintes	24
I.4.2.2 Utilisation de supports naturels et autres types de supports pour la formation d'objets zéolithiques	25
I.4.2.2.1 Les supports naturels	25
I.4.2.2.2 Les autres types de supports	26
I.5 Matériaux zéolithiques associant des compositions ou des structures différentes... 26	
I.5.1 Substitution isomorphe dans les charpentes zéolithiques	26

I.5.2	Intercroissance et surcroissance dans les charpentes zéolithiques	28
I.5.2.1	Intercroissance	28
I.5.2.2	Surcroissance	29
I.6	Les composites « core-shell » purement zéolithiques	31
I.6.1	Description des zéolithes sélectionnées dans ce travail	32
I.6.1.1	Les zéolithes sélectionnées pour le cœur des composites	33
I.6.1.1.1	La zéolithe Bêta (BEA)	33
I.6.1.1.2	La zéolithe X (FAU)	35
I.6.1.1.3	La zéolithe mordénite (MOR)	35
I.6.1.1.4	La zéolithe ZSM-5 (MFI)	36
I.6.1.1.5	La zéolithe sodalite purement silicique (SOD)	37
I.6.1.2	Les zéolithes à pores petits et moyens retenus pour la couche externe des matériaux composites	38
I.6.1.2.1	La silicalite-1 (MFI)	39
I.6.1.2.2	La zéolithe A (LTA)	39
Chapitre II	Techniques expérimentales de caractérisation et protocoles de synthèse	41
II.1	Techniques de caractérisation	41
II.1.1	Etude morphologique	41
II.1.1.1	Microscopie optique	41
II.1.1.2	Microscopie électronique à balayage (MEB)	41
II.1.1.3	Microscopie électronique à transmission (MET)	42
II.1.1.4	Diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS)	42
II.1.2	Diffraction de rayons X	43
II.1.3	Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	43
II.1.3.1	RMN de ²⁷ Al avec rotation à l'angle magique (RAM)	44
II.1.4	Analyses thermiques	45
II.1.4.1	Analyse thermogravimétrique (ATG)	45
II.1.4.2	Analyse thermique différentielle (ATD)	45
II.1.5	Adsorption et désorption de molécules sondes	46
II.1.5.1	Adsorption d'azote	46
II.1.5.2	Adsorption de molécules organiques	48
II.2	Analyses élémentaires	48
II.2.1	Analyses par fluorescence X des solides	48
II.2.2	Analyses par microsonde électronique (EDAX)	49

II.2.3	Analyses des eaux mères par absorption atomique	49
II.3	Réactifs.....	49
II.4	Synthèse des matériaux	51
II.4.1	Synthèse des zéolithes de cœur	51
II.4.1.1	Synthèse de la zéolithe ZSM-5 (MFI) et caractérisations	52
II.4.1.2	Synthèse de la zéolithe X (FAU) et caractérisations.....	54
II.4.1.3	Synthèse de la zéolithe Bêta (BEA) et caractérisations	57
II.4.1.4	Synthèse de la zéolithe mordénite (MOR) et caractérisations	59
II.4.1.5	Synthèse de la sodalite silicique (SOD) et caractérisations	63
II.4.2	Synthèse des germes nanométriques des zéolithes de couche	64
II.4.2.1	Synthèse de nanocristaux de silicalite-1 (MFI) et caractérisations	65
II.4.2.2	Synthèse de nanocristaux de zéolithe A (LTA) et caractérisations.....	66
II.4.2.3	Synthèse de nanocristaux de zéolithe Bêta (BEA) et caractérisations	67
II.5	Calcination des zéolithes et matériaux composites	68
II.6	Synthèse des composites « core-shell »	69
II.6.1	Synthèse sans ensemencement	69
II.6.2	Synthèse par ensemencement et croissance secondaire	69
Chapitre III	Synthèse de composites zéolithe - zéolithe sans ensemencement.....	73
III.1	Modification par traitement acide préalable de la surface de la zéolithe de cœur ...	73
III.2	Synthèse de composite par modification <i>in situ</i> de la surface de la zéolithe de cœur	82
III.3	Synthèse de composite par imprégnation de la zéolithe de cœur par un agent structurant organique.....	89
III.3.1	Imprégnation de la zéolithe X (FAU)	90
III.3.2	Imprégnation de la mordénite (MOR).....	94
III.4	Résumé - conclusions.....	99
Chapitre IV	Synthèse de composites zéolithe - zéolithe par ensemencement et croissance secondaire	101
IV.1	Etude sur les couples ayant différents niveaux de compatibilité structurale.....	103
IV.1.1	Composite silicalite-1 (MFI) / zéolithe ZSM-5 (MFI) (Même type structural)	103
IV.1.2	Composite zéolithe A (LTA) / zéolithe X (FAU) (Elément de structure commun)	110

IV.1.3	Composite zéolithe A (LTA) / sodalite silicique (SOD) (Elément de structure commun)	112
IV.1.4	Composite zéolithe A (LTA) / zéolithe Bêta (BEA) purement silicique (Structures et composition chimique différentes)	113
IV.2	Etude sur la compatibilité chimique (avec des couples présentant des différences structurales).....	124
IV.2.1	Couples avec la même composition chimique	124
IV.2.1.1	Composite silicalite-1 (MFI) / zéolithe Bêta (BEA)	124
IV.2.1.1.1	Etude des paramètres de la croissance des germes	124
IV.2.1.1.2	Croissance d'une deuxième couche de silicalite-1	135
IV.2.1.2	Composite zéolithe Bêta (BEA) / zéolithe ZSM-5 (MFI).....	139
IV.2.2	Couple avec des rapports Si/Al différents.....	142
IV.2.2.1	Composite silicalite-1 (MFI) / mordénite (MOR).....	143
IV.2.2.2	Composite silicalite-1 (MFI) / zéolithe X (FAU).....	148
IV.3	Résumé - conclusions.....	152
Chapitre V	Discussion	155
Chapitre VI	Conclusions générales	161
	Références bibliographiques	165

Introduction et objectifs

Introduction et objectifs

Les zéolithes sont des solides cristallisés microporeux en général de type aluminosilicate présentant des propriétés physico-chimiques particulières qui leur permettent de trouver des applications dans des secteurs d'activité très variés et de nouvelles applications sont sans cesse envisagées. Les domaines d'applications les plus souvent rencontrés sont l'échange ionique, la séparation ou l'adsorption et la catalyse. Actuellement, plusieurs types structuraux de zéolithes sont utilisés dans l'industrie du raffinage et de la pétrochimie et ils trouvent une application bien particulière pour chacun d'eux.

Notre travail consiste en l'association des propriétés de deux types de matériaux zéolithiques pour améliorer les procédés classiques ou trouver de nouvelles applications. Il existe différentes possibilités de les combiner mais si l'on désire une synergie parfaite entre eux, il nous faut créer une association où les performances de l'un des matériaux dépendent directement de l'autre. Notre réflexion nous a amené à concevoir une géométrie de type « core-shell » qui permettra d'attribuer au cœur les performances de la couche et inversement. Cette géométrie est particulièrement intéressante pour le stockage et/ou le relargage contrôlé d'espèces.

La manière la plus simple d'envisager la préparation de tels matériaux est de faire varier la composition chimique au sein des cristaux. La substitution isomorphique permet de remplacer un élément tétraédrique par un autre élément de taille et de valences similaires. Ainsi, dans certains cas, elle peut être utilisée pour la synthèse de cristaux ayant une différence de distribution des éléments de charpente ; la structure cristalline restant conservée. Par exemple, la synthèse de cristaux de zéolithe avec un cœur de composition différente de celle de sa couche périphérique a déjà été rapportée. Cependant, cette conservation de la structure cristalline ne permet pas l'élaboration d'un matériau combinant les avantages de deux structures cristallines distinctes.

Plus récemment, des exemples de surcroissance (« intercroissance macroscopique ») de zéolithe sur la surface d'une autre ont été décrits. Il faut noter que seules les zéolithes ayant des éléments structuraux communs pourront développer une intercroissance ou une surcroissance. Toutes les zéolithes constituant les matériaux de ce type (appelés communément « mixtes » ou « composites ») ont des conditions de synthèse très proches. Bien évidemment, ces contraintes ne permettront pas de combiner des types structuraux ne présentant pas

d'analogie structurale ou ayant des domaines de stabilité éloignés. Ce type de surcroissance peut se produire sur une des faces d'un cristal de zéolithe et ne permet donc pas la synthèse de matériaux « core-shell ».

L'objectif de ce travail a été d'étudier les processus de formation des matériaux de type « core-shell » et de définir les facteurs les contrôlant. Après l'étude des voies classiques de formation de tels composés, nous étudierons la possibilité de l'utilisation de germes de zéolithe afin d'obtenir une couche continue et uniforme sur des cristaux de cœur. Cette méthode consiste à réaliser un ensemencement des cristaux de cœur par des germes nanométriques qui lors de la synthèse hydrothermale induisent la croissance de la couche. Pour comparaison, des synthèses directes (sans germes) ont aussi été réalisées. Plusieurs types structuraux de zéolithe ont été retenus (BEA, FAU, LTA, MFI, MOR, SOD), leur combinaison permet de couvrir une large gamme de compositions chimiques, types structuraux et morphologies particulières. L'étude a été particulièrement focalisée sur la formation de composites, la détermination de l'importance des caractéristiques structurales, chimiques et morphologiques des zéolithes de cœur et de couche. Le but final est d'utiliser ces composites purement zéolithiques dans le domaine du raffinage et de la pétrochimie, en particulier en séparation et en catalyse.

Le chapitre I de ce mémoire présente d'abord un bref historique de la synthèse des zéolithes ainsi que leurs applications majeures. L'accent est ensuite mis sur des matériaux obtenus à partir de zéolithes comme les membranes et autres macrostructures zéolithiques de même que ceux associant des compositions ou des structures différentes. Enfin, nous décrivons les zéolithes utilisées dans ce travail pour l'élaboration des composites zéolithiques.

Les protocoles de synthèse utilisés au cours de notre travail ainsi que la méthodologie de caractérisation et les techniques expérimentales font l'objet du chapitre II.

Le chapitre III concerne la préparation de matériaux composites de type zéolithe-zéolithe par **synthèse directe**. Trois méthodes ont été employées, la première a consisté à poursuivre la croissance de cristaux de zéolithe ZSM-5 (MFI) après un traitement acide de surface dans le but de former une couche purement silicique. La deuxième voie de synthèse visant à modifier *in situ* la nature de la surface de cristaux de zéolithe de cœur et cela sans traitement préalable. Enfin, la dernière voie de synthèse a consisté à échanger les cations de compensation de zéolithes de type FAU et MOR par des cations organiques de type tétra-

alkylammonium dans le but d'orienter la formation d'une couche zéolithe structurée par cation organique.

Le chapitre IV regroupe les résultats de synthèses de composites zéolithe - zéolithe par **ensemencement et croissance secondaire**, l'adhérence et l'étanchéité des couches y seront décrites. Les facteurs déterminant la croissance d'une couche de zéolithe sur une autre zéolithe ont été étudiés. Ces facteurs sont la correspondance structurale et la composition chimique entre les différentes zéolithes.

Les caractéristiques des composites obtenus par synthèse directe et par ensemencement et croissance secondaire sont discutées dans le chapitre V.

Chapitre I

Etat de l'art

Chapitre I Etat de l'art

Les solides microporeux cristallisés dont un groupe de minéraux, les zéolithes, sont à l'origine de cette famille, sont généralement obtenus par synthèse hydrothermale. Plusieurs monographies et revues très complètes traitant de la synthèse des zéolithes, de leurs propriétés et de leurs applications ont été publiées dans la littérature [1-7].

Ces solides constituent une grande famille de composés minéraux répondant à un concept structural commun et possédant des propriétés particulières qui ont donné lieu à plusieurs applications industrielles importantes.

I.1 Les zéolithes

Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. Leur structure cristalline tridimensionnelle résulte de l'enchaînement de tétraèdres TO_4 à sommets oxygénés communs. T représente le plus souvent les éléments silicium et aluminium. Dans les différents types structuraux le rapport Si / Al peut varier de un à l'infini, ainsi plusieurs compositions de zéolithes isomorphes sont alors possibles. Mais le silicium et l'aluminium peuvent aussi être remplacés par des éléments tels que le germanium [8, 9] ou le gallium [8, 10, 11] respectivement. Par ailleurs, d'autres éléments tels que Ti [12], B [13], Fe [13, 14] peuvent être présents en quantité limitée et inférieure à 2 % en masse. L'agencement particulier des tétraèdres fait apparaître des canaux et/ou des cavités de dimensions moléculaires qui communiquent avec le milieu extérieur et qui peuvent contenir des cations de compensation échangeables, de l'eau ou d'autres molécules et des sels.

A ce jour, 161 types structuraux différents de matériaux zéolithiques, comprenant également les matériaux phosphates sont répertoriés dans la base de l'International Zeolite Association (IZA) [15]. Un code de trois lettres a été attribué à chaque topologie de charpente. Ces codes sont mnémoniques et font référence à un solide existant, naturel ou synthétique.

Les zéolithes existent à l'état naturel. Elles furent découvertes par le minéralogiste suédois Cronstedt [16] en 1756. Celui-ci avait observé que chauffée, la stilbite, un minéral

naturel, semblait bouillir. Il proposa ainsi l'appellation zéolithe qui provient du grec *zéo* « je bous » et *lithos* « pierre ». La première synthèse hydrothermale (de la lévyne) a été réalisée en 1862 par St Claire Deville [17]. Dans les années 1940, Barrer [18] synthétisa une grande partie des zéolithes naturelles en utilisant des conditions de température et de pression très proches de celles rencontrées dans le milieu naturel, à savoir, une température supérieure à 200 °C et des pressions supérieures à 100 bars. Plus tard, dans les années 1950, des zéolithes n'ayant pas d'équivalents naturels ont été obtenues dans des conditions de synthèse plus douces ($T \sim 100$ °C et sous pression autogène) : la zéolithe A (type structural LTA, Linde Type A) en est un exemple [19]. L'utilisation d'espèces organiques (amines, ammoniums quaternaires,...) introduites dans les milieux de synthèse a permis d'obtenir un grand nombre de zéolithes possédant un rapport molaire Si/Al de plus en plus élevé. C'est le cas par exemple de la zéolithe β (type structural BEA, $(10 < \text{Si}/\text{Al} < 250)$) [20]. Plus tard, Flanigen *et al.* [21] ont réussi à obtenir un matériau purement silicique, la silicalite-1, isostructural de la zéolithe ZSM-5 (type structural MFI). Par la suite de nombreux autres solides entièrement siliciques ont été découverts. Leur charpente est neutre et ne contient pas de cations de compensation, par ailleurs la teneur élevée en silicium leur confère une excellente stabilité thermique. Deux des propriétés les plus importantes de ces charpentes non chargées sont l'hydrophobicité et l'organophilicité de leur surface interne qui permettent leur utilisation dans des procédés d'adsorption et de séparation de molécules organiques. En 1985, Bibby et Dale [22] ont obtenu une sodalite (SOD) purement silicique par voie solvothermale en utilisant de l'éthylène glycol comme solvant. Une autre voie de synthèse a été explorée par Flanigen *et al.* [23], il s'agissait d'utiliser l'anion fluorure comme agent minéralisateur à la place des ions OH⁻ pour produire la silicalite-1 (MFI). Cette voie de synthèse a été ensuite développée par Guth *et al.* [24] ; elle conduit à des solutions moins sursaturées en espèces siliciques dont le pH est compris entre 5 et 9. Elle permet également de mettre en œuvre des structurants plus originaux mais sensibles aux pH élevés.

La deuxième grande famille de solides microporeux est celle des métallophosphates. C'est au début des années 1980 que les premières synthèses d'aluminophosphates microporeux cristallisés ont été réalisées par les chercheurs de la société Union Carbide [25]. La charpente de ces solides est constituée d'un arrangement alterné de tétraèdres $(\text{AlO}_4)^{5-}$ et $(\text{PO}_4)^{3-}$ liés par des oxygènes et formant, comme dans le cas des zéolithes, un réseau de cavités et de canaux. Certains aluminophosphates se distinguent des zéolithes par des topologies de char-

peuvent être originales comme celles de l' $\text{AlPO}_4\text{-8}$ ou de l' $\text{AlPO}_4\text{-11}^*$ [25]. Mais d'autres aluminophosphates présentent des structures identiques à celles des zéolithes (ex : $\text{AlPO}_4\text{-20}$, de type structural SOD [26]). La charpente tridimensionnelle de ces aluminophosphates qui résulte de la stricte alternance des éléments Al et P, est globalement électriquement neutre avec un caractère hydrophile. La substitution partielle de Al et/ou P par des éléments de valence II, III ou IV est possible et permet de conférer à la charpente une charge négative comme dans le cas des zéolithes. Ainsi, l'incorporation d'éléments tels que Si [27], Me (Co, Fe, Mg, Mn, Zn) ou El (As, B, Be, Cr, Ti, Li, Ga, Ge) [28] a été largement étudiée et a donné naissance à de nouvelles familles de matériaux microporeux dont les dénominations sont présentées sur la Figure I.1.

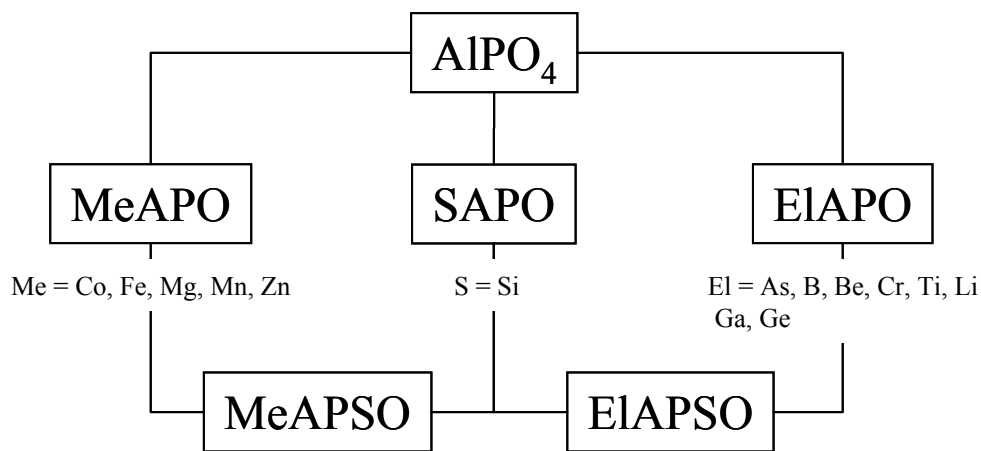


Figure I.1 : Famille des $\text{AlPO}_4\text{-n}$ et dérivés revendiqués par la société Union Carbide [27, 28].

I.2 Propriétés et applications des zéolithes

Les propriétés physico-chimiques des zéolithes dépendent du type structural et de leur composition chimique et permettent leur utilisation dans divers secteurs industriels [1, 29, 30]. En général, les solides utilisés industriellement sont des produits synthétiques car ils ne contiennent pas les impuretés que l'on retrouve dans les zéolithes naturelles.

I.2.1 L'échange ionique

* Ces solides ont été appelés $\text{AlPO}_4\text{-n}$ en référence aux réseaux des oxydes tridimensionnels de rapport Al/P = 1:1. Le nombre « n » caractérise une structure cristallographique spécifique. La numérotation est arbitraire.

La substitution d'un ion Si^{4+} par un ion Al^{3+} dans la charpente d'une zéolithe crée une charge négative qui doit être compensée par un cation (cation alcalin, alcalino-terreux, ammonium (NH_4^+), ammonium quaternaire (R_4N^+)). Ce phénomène est à l'origine des propriétés d'échange d'ions d'une zéolithe. Le nombre d'ions échangeables détermine la capacité d'échange ; plus la zéolithe est riche en aluminium, plus la capacité d'échange en cations est grande. Il en résulte que les zéolithes trouvent beaucoup d'applications dans la protection de l'environnement. Elles interviennent principalement comme adoucisseurs d'eau, en échangeant les ions calcium et magnésium de l'eau contre les ions sodium de la zéolithe (remplacement des polyphosphates dans les lessives). On les retrouve aussi dans les systèmes de rétention des radio-isotopes des effluents nucléaires (décontamination par fixation de Cs^+ et Sr^{2+}), dans les procédés d'élimination des ions ammonium des eaux usées (dans les stations d'épuration). Par ailleurs, elles sont utilisées dans les engrais agricoles pour favoriser la libération lente et contrôlée des cations fertilisants. Le Tableau I.1 présente les principales applications des zéolithes échangeuses d'ions.

Tableau I.1 : Principales applications des zéolithes dans l'échange cationique.

Applications	Zéolithes (type structural)	Rôles	Références
Détergence	Zéolithe A (LTA) Zéolithe P (GIS)	Adoucissement de l'eau	[31]
Traitement des effluents d'origine nucléaire	Mordénite (MOR) Clinoptilolite (HEU)	Rétention : $^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$	[4]
Traitement des eaux usées	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Rétention : NH_4^+ , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+}	[4]
Agriculture	Clinoptilolite (HEU) Phillipsite (PHI) Chabasite (CHA)	Libération de cations fertilisants	[4]

I.2.2 La séparation et l'adsorption

Les similitudes d'affinité chimique, de taille ou de forme entre une molécule et la porosité des différentes zéolithes permettent à ces dernières d'être utilisées comme tamis moléculaires dans la séparation et l'adsorption sélectives de molécules. Leur grande capacité d'adsorption fait de ces solides d'excellents adsorbants sélectifs. Comme il a déjà été mentionné, l'incorporation d'aluminium dans les zéolithes (aluminosilicates) nécessite la présence de cations de compensation (Na^+ , K^+ , ...), ce qui confère au matériau des propriétés hydrophiles (forte capacité d'adsorption d'eau). En revanche, les zéolithes purement siliciques ne contiennent pas ces cations et présentent alors un caractère hydrophobe marqué. Les zéolithes aluminosiliciques sont engagées dans le domaine du séchage et de la purification de gaz (régulation de l'humidité dans les doubles vitrages et élimination de H_2S des fumées d'usine et des gaz naturels, par exemple). Les plus employées sont Na-X (FAU), Na-A (LTA) et Ca-A (LTA) [30].

En ce qui concerne la séparation de gaz, l'industrie est très demandeuse de matériaux ayant un pouvoir de séparation. A titre d'exemple, la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air [32] est réalisée à travers la zéolithe 5A (zéolithe de type LTA dont le sodium a été échangé contre du calcium, Ca-A).

L'industrie du pétrole profite très largement des propriétés de séparation des zéolithes pour séparer les différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés les plus utilisés, le plus important est la séparation des n-paraffines des iso-paraffines d'un mélange de n- et iso-paraffines sur la zéolithe 5A (Ca-A, LTA) [30, 33]. La séparation des paraffines branchées des paraffines normales de la coupe C5 à C8 en est l'une des applications les plus importantes. En effet, le besoin en carburant à haut indice d'octane implique qu'il soit constitué d'un maximum de paraffines ramifiées, puisque l'indice d'octane des paraffines augmente avec le nombre de leurs ramifications. Il est donc important de pouvoir isoler celles qui ont l'indice d'octane le plus élevé afin d'améliorer les propriétés d'ignition du carburant [34, 35]. Dans ce but aussi, différents procédés catalytiques ont par ailleurs été développés (« selectoforming », « M-Forming », « Zeoforming » et le reformage catalytique) [29]. Tous ces procédés bénéficient de la sélectivité d'adsorption des zéolithes et dépendent bien entendu de l'activité catalytique du matériau utilisé, celle-ci étant liée à la nature du mélange de paraffines. C'est pourquoi, dans certains cas, ces procédés mettent en œuvre une première étape de séparation des

paraffines à bas indice d'octane, afin de les valoriser par ailleurs. Comme mentionné plus haut, actuellement, la zéolithe 5A est employée pour la séparation des paraffines normales et branchées [33, 36, 37]. L'ouverture des pores de cette zéolithe étant délimitée par huit tétraèdres, elle ne permet pas le passage des paraffines branchées. Pour la séparation des paraffines mono- des di-branchées, il est indiqué d'utiliser une zéolithe ayant des ouvertures de pores à dix tétraèdres [33]. On peut citer, par exemple, la zéolithe H-ZSM-5 (type structural MFI) qui est également utilisée pour la séparation des isomères para et méta des xylènes [4]. Généralement, il est difficile d'avoir, pour un matériau zéolithique donné, une bonne sélectivité vis-à-vis d'une molécule donnée et simultanément une bonne capacité d'adsorption. Ainsi, des zéolithes possédant des ouvertures de pores plus grandes délimitées par douze tétraèdres, comme la zéolithe X ou Y (type structural FAU) ou la zéolithe Bêta (type structural BEA), présentent de fortes capacités d'adsorption mais une faible sélectivité. Une solution envisagée est d'associer les propriétés d'une zéolithe ayant une bonne sélectivité (10 tétraèdres) pour les molécules à séparer et une zéolithe à forte capacité d'adsorption (12 tétraèdres) [38]. C'est l'objectif de ce travail de thèse qui a consisté à créer un matériau purement zéolithique de type « core-shell » associant des propriétés de bonne adsorption et de bonne sélectivité diffusionnelle.

I.2.3 La catalyse hétérogène

Les propriétés acides des zéolithes [39, 40] et leurs caractéristiques structurales qui leur confèrent des propriétés de sélectivité de forme, font que ces matériaux sont largement utilisés dans les procédés de catalyse hétérogène [41, 42]. Depuis les années 1960, le domaine de la synthèse de produits organiques catalysés aux travers de zéolithes et de matériaux microporeux apparentés ne cesse de croître. Plusieurs réactions de chimie organique ont été explorées sur diverses zéolithes, la revue de Venuto [42] regroupe une grande partie des réactions possibles sur ce type de matériau. Ainsi, l'industrie pétrolière profite largement de ces propriétés pour la valorisation des fractions du pétrole lors de son raffinage. La fraction d'essence peut être augmentée par craquage d'hydrocarbures et l'indice d'octane peut croître par formation de produits branchés (alkylation, craquage, hydrocraquage, isomérisation,...). La transformation du méthanol en essence et en oléfines est également possible au moyen de réactions catalysées par des zéolithes. Le Tableau I.2 regroupe l'essentiel des procédés mis en œuvre dans l'industrie du pétrole lors du raffinage du pétrole, ainsi que quelques autres pro-

cédés, et les différentes zéolithes utilisées. Comme on peut le voir, seul un petit nombre de zéolithes est utilisé en catalyse à l'échelle industrielle. De manière générale, parmi toutes les zéolithes existantes, on peut considérer que les types structuraux les plus utilisés industriellement sont les types FAU, BEA, MOR, MFI, FER, LTL, MTW et TON.

Tableau I.2 : Zéolithes entrant en jeu dans les procédés de raffinage en pétrochimie et dans quelques autres procédés.

Raffinage et pétrochimie	Référence
Craquage (USY : « Ultra Sable Y zeolite » (FAU))	[30]
Hydrocraquage (zéolithe Y (FAU), Offrétite (OFF) et Erionite (ERI))	[43]
Alkylation (ZSM-5 (MFI)) et Mordénite (MOR)	[43]
Réformage	[43]
Déparaffinage catalytique : (ZSM-5 (MFI), Pt/SAPO-11 (AEL), Mordénite (MOR) et Erionite (ERI))	[43]
Isomérisation (ZSM-5 (MFI), Ferriérite (FER))	[42, 43]
Conversion méthanol – essence, procédé MTG (ZSM-5 (MFI))	[42, 43]
Chimie fine et dépollution :	
Oxydation (TS-1 (MFI))	[44]
de-NO _x (ZSM-5 (MFI))	[45]

Malgré une meilleure sélectivité par rapport à d'autres catalyseurs, les zéolithes présentent tout de même des limites dans leurs applications. En effet, des réactions catalytiques se font aussi sur la surface extérieure du catalyseur par suite de l'acidité externe de la zéolithe. Ces réactions de surface peuvent conduire à l'obturation de l'entrée des pores, interdisant ainsi aux réactifs l'accès de la microporosité. Une solution possible serait de passiver la surface des cristaux. Ainsi, Kunkeler *et al.* [46] ont couvert un cristal de zéolithe β d'une couche de silice amorphe permettant le passage des réactifs. Les performances d'un tel système pourraient être considérablement améliorées en enrobant les cristaux de zéolithe active par une zéolithe sélective et sans activité catalytique. Ceci est également une des directions de notre travail.

I.3 Synthèse des zéolithes

I.3.1 Principe

D'une manière générale, les zéolithes s'obtiennent par synthèse hydrothermale entre 80 et 200 °C environ. Le mélange réactionnel appelé «hydrogel» ou plus simplement gel comprend une source d'éléments T (T = Si, Al, ...), un solvant (eau), un agent minéralisateur (ion hydroxyle ou ion fluorure), permettant la solubilisation des espèces du gel et leur transfert vers les cristaux en cours de croissance, et des espèces structurantes (cations alcalins, amines). La synthèse a été étendue à des milieux quasi non aqueux (solvant de type alcool) mais en fait des traces d'eau sont généralement présentes. De nombreux facteurs ont une influence déterminante sur le résultat de la synthèse, les paramètres les plus importants étant la composition du gel initial, son vieillissement, la température, la pression (dans certains cas), la durée de cristallisation, l'agitation (ou l'absence d'agitation), la nature des réactifs, leur ordre d'addition, la présence d'impuretés et la nature de l'autoclave. Parmi plusieurs revues traitant du sujet, on peut citer les plus récentes, soit celle de Cundy et Cox [6, 47] et de Corma et Davis [7].

I.3.2 Mécanismes de formation des zéolithes

La synthèse de matériaux composites purement zéolithiques nécessite la bonne connaissance des mécanismes de formation des zéolithes. En effet, leur cristallisation est un phénomène complexe qui comporte deux étapes principales : la germination (ou nucléation) qui est généralement admise comme hétérogène et la croissance des germes formés. Comme toute réaction chimique, il est important de commencer par la présentation des phénomènes thermodynamiques entrant en jeu. Petrovic *et al.* furent les premiers à mesurer l'enthalpie de formation des solides microporeux [48]. Piccione *et al.* [49] étendirent les travaux à d'autres types de matériaux et démontrèrent l'existence d'une relation étroite entre l'augmentation du volume molaire ($\text{cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \text{SiO}_2$) ou la baisse de la densité de charpente (nombres d'éléments T par nm^3) et l'accroissement de l'enthalpie ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{SiO}_2$) relativement au quartz. Les solides microporeux siliciques sont métastables par rapport au quartz ($6 - 14 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{SiO}_2$) et sont équivalents à des silices amorphes et des verres de silice [48, 49]. En comparaison, pour

une température de synthèse de 100 °C (commune dans la synthèse des zéolithes), l'énergie thermique étant de 3,1 kJ.mol⁻¹, du point vu énergétique, la transformation des phases amorphes en phases cristallisées ne semble pas favorisée. La synthèse de la zéolithe Bêta (BEA) qui est elle-même énergétiquement moins stable que de la silice amorphe (le ΔG de formation de sa forme purement silicique synthétisée à partir de verre de silice est de +1,3 kJ.mol⁻¹ SiO₂) [50] montre qu'une analyse complète des gels ou des solutions de synthèse est nécessaire pour aboutir à des conclusions. Pour étudier correctement l'aspect thermodynamique, il convient alors de considérer la totalité du procédé de synthèse. Helmkamp et Davis furent les premiers à le faire [51]. Plus récemment encore, Piccione *et al.* [50] ont attentivement étudié les interactions entre le structurant organique (SDA) et la charpente zéolithique dans laquelle il se trouve occlus (clathratisation). Le procédé de synthèse peut être décrit comme suit (où F⁻ est l'agent mobilisateur), (Equation I.1) :



SDA-SM représente la phase cristallisée (solide microporeux avec la clathratisation de l'agent structurant). Les coefficients stœchiométriques sont volontairement omis car ils diffèrent d'une synthèse à une autre. La thermodynamique de cette réaction peut être répartie en trois étapes : 1) la transformation de la silice amorphe en solide microporeux silicique ; 2) la migration de l'agent structurant organique (SDA) de la solution vers la charpente ; et 3) la dilution des espèces SDAF et HF restantes en solution du début à la fin de la synthèse. Piccione *et al.* ont montré que chacune de ces étapes contribue à l'ensemble des phénomènes thermodynamiques et qu'aucune variable ne domine l'ensemble des enthalpies libres de Gibbs [50]. De plus, les processus d'auto-assemblage dépendent fortement des relations entre le grand nombre d'interactions faibles, ainsi qu'on l'observe souvent dans les systèmes biologiques. Les différences énergétiques de l'ensemble des procédés de synthèse utilisant une grande variété de structurants organiques sont suffisamment faibles pour dire que ce facteur n'est pas déterminant dans la synthèse des zéolithes [50]. L'analyse thermodynamique suggère que des facteurs cinétiques ont une importance majeure et plus spécialement la cinétique de germination qui semble être une étape critique lorsqu'elle est impliquée dans la prédiction d'un matériau obtenu à partir d'une préparation de composition donnée. Récemment, des tentatives ont été menées par calorimétrie *in situ* afin de déterminer l'énergie d'assemblage de zéolithe de type silicalite-1 (MFI) [52, 53] mais les interprétations de ce seul paramètre ne permettent pas de

tirer de conclusions sur les étapes complexes de formation des zéolithes et restent difficiles à exploiter.

Plusieurs mécanismes de croissance sont donc proposés et peuvent être regroupés dans deux approches de formation différentes : il s'agit de la formation à partir d'espèces solubles d'une part et de la transformation directe du gel en zéolithe d'autre part qui ont été proposées respectivement par Barrer [54] et Flanigen [55]. D'après Barrer, le mécanisme de germination (nucléation) a lieu directement en solution ; la croissance des germes s'effectue par incorporation d'espèces solubles présentes en solution. Selon ce mécanisme, le transport des espèces siliciques ou aluminiques de la phase solide du gel vers la solution serait assuré par l'agent minéralisateur (OH^- ou F^-). De son côté, Flanigen *et al.* [55] supposent que la formation des zéolithes résulte d'une réorganisation de la phase solide du gel. Dans ce mécanisme, la germination aurait lieu à l'intérieur du gel et les cristaux se formeraient par une transformation hydrogel-solide cristallisé. Toutefois, même si la phase solide du gel semble jouer un rôle important dans la synthèse, la germination se ferait préférentiellement à l'interface gel-solution (sursaturation plus élevée), ce qui équivaldrait au mécanisme proposé par Barrer [54]. Plus récemment, Mintova *et al.* [56] ont décrit un cas de germination de zéolithe A à température ambiante et à partir d'une solution claire. Les auteurs ont clairement montré par microscopie électronique en transmission qu'il se formait dans un premier temps des particules de gel et que la germination se ferait au cœur de ces particules, la croissance se propageant ensuite vers l'extérieur de celles-ci.

Une approche équivalente à celle proposée par Barrer [54] a été suggérée pour le mécanisme de formation de la silicalite-1 avec le cation tétrapropylammonium (TPA^+) par Burkett et Davis [57]. Les auteurs se basent sur la « clathratisation » des molécules organiques par les molécules d'eau. Ces dernières s'organisent autour du cation TPA^+ (Tétrapropylammonium) et seraient remplacées par des espèces siliciques durant la synthèse. Les réactions entrant en jeu seraient favorisées thermodynamiquement. L'assemblage des unités organominérales conduirait alors à la silicalite-1 (MFI). Le schéma proposé par de Moor *et al.* [58] décrivant ces différentes étapes est donné en Figure I.2.

Par ailleurs, Goretsky *et al.* ont montré qu'en utilisant le cation tétraéthanolammonium similaire du point de vue géométrique au cation tétrapropylammonium, aucune cristallisation n'était observée [59]. Dans ce dernier cas, en raison du caractère « hydrophile » de ce cation, les réactions de clathratisation ne peuvent pas avoir lieu, ce qui interdit l'assemblage des entités minérales.

Plus récemment, dans le cas de la synthèse de la silicalite-1, Kirschhock *et al.* [60] ont mis en évidence l'existence d'unités « trimères » (entités organominérales à 33 atomes de silicium) qui pourraient correspondre aux entités hybrides organiques-inorganiques décrites par Burkett et Davis [57] et qui s'organisent en lamelles (« nanoslabs ») dans le gel précurseur. A leur tour, ces lamelles nanométriques vont s'organiser pour former les cristaux de zéolithe. L'existence de « nanoslabs » et leur mécanisme de formation ont été mis en doute récemment par Kragten *et al.* [61].

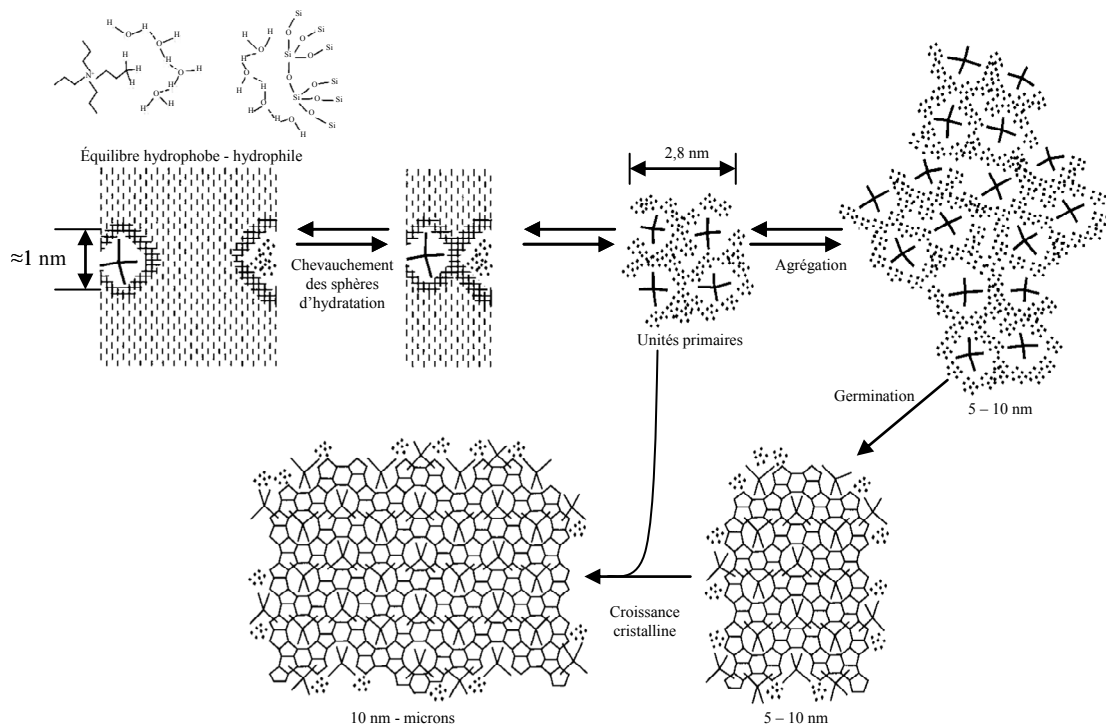


Figure I.2 : Description schématique du mécanisme de la synthèse de la silicalite-1 (MFI) [58].

I.3.3 Contrôle de la taille des cristaux de zéolithe

La synthèse des composites purement zéolithiques demande également un contrôle de la croissance des cristaux et donc de leur taille. Cette dernière est notamment contrôlée par le taux de germination. Dans un système fermé, la germination est un phénomène thermodynamique [7] qui est basé sur le réarrangement du gel qui conduit à la genèse des premières mailles cristallographiques organisées du cristal (appelées communément nucléus). Le taux de germination (quantité de nucléus) peut être contrôlé par la composition du gel et par le temps

de mûrissement (vieillessement du gel réactionnel). Par exemple, une augmentation du temps de mûrissement se traduit par une augmentation du nombre de germes et par conséquent une diminution de la taille des cristaux de la zéolithe [62-64]. Le taux de germination dépend aussi de la composition du milieu de synthèse ; en effet il est bien connu que ce paramètre peut être ajusté en augmentant par exemple l'alcalinité du gel (ce qui a pour effet d'élever la sursaturation du milieu) et inversement. Une autre méthode consiste à employer des germes obtenus par broyage des cristaux de zéolithe. Dans ce cas, les germes se comportent comme des centres de croissance [65-67]. Ces germes ou nanocristaux de zéolithe peuvent également être obtenus par synthèse directe. Dans ce cas, les systèmes réactionnels utilisés sont en général des solutions dites claires. Ces solutions permettent d'avoir une très forte sursaturation du milieu et de stabiliser les germes en formation afin d'éviter leur agrégation. Pour ce faire, on utilise une grande quantité d'agent structurant organique, alors qu'on abaisse la quantité en cations alcalins de manière à limiter l'agrégation des nanocristaux de zéolithe. Tosheva et Valtchev [68] ont recensé récemment l'ensemble des types structuraux disponibles sous forme de suspension colloïdale de zéolithe, ainsi que leurs mécanismes de cristallisation.

S'opposant à l'obtention de cristaux de petite taille (nanocristaux), l'utilisation d'anions fluorure modifie la solubilisation de la phase solide du gel qui passe par la formation de complexes fluorés et hydrofluorés des éléments T ($T = \text{Si}, \text{Al} \dots$) ; la condensation entre les groupements hydroxyles de ces espèces conduit ensuite à l'édification de la charpente minérale. Le pH du milieu réactionnel est compris entre 5 et 9. La concentration des éléments T en solution est plus faible et les durées de cristallisation sont plus longues. Les cristaux sont généralement de plus grande taille et présentent moins de défauts. Par ailleurs, il existe une autre approche pour modifier la taille des cristaux. Elle consiste à utiliser, par exemple, un agent complexant de l'aluminium, comme la triéthanolamine (TrEA) [69]. C'est ainsi qu'on a pu obtenir de gros cristaux de zéolithe X ou Y [70-72] en diminuant le nombre de germes par suite de la complexation de l'aluminium par TrEA. De plus, dans certains cas, l'utilisation de sources de silice ayant des réactivités différentes permet également de contrôler la taille des cristaux. Il en va ainsi, par exemple, pour la mordénite (MOR) [73]. La température également a un effet sur la taille des cristaux de zéolithe puisqu'elle influence la vitesse de cristallisation. Pour des températures de synthèse élevées, la croissance des cristaux l'emporte sur le taux de germination.

I.4 Matériaux composites contenant des couches zéolithiques

Actuellement, les zéolithes sont utilisées sous la forme de différents composites qui seront présentés dans cette partie. Notre objectif étant l'élaboration de composites zéolithe – zéolithe comprenant des couches zéolithiques, nous étudierons ici en particulier tous les types de croissance de films zéolithiques.

I.4.1 Les membranes

Les matériaux composites de type zéolithe-matrice minérale (argile par exemple) de type extrudés sont largement utilisés dans divers secteurs industriels. De plus, les membranes zéolithiques ou les films minces de zéolithes constituent d'autres exemples de matériaux composites comportant des zéolithes.

Une membrane est définie comme étant composée d'un film mince permettant le passage sélectif d'un ou plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide. Les Figures I.3a et 3b sont des représentations schématiques des deux modes de fonctionnement des membranes. Ces deux modes sont respectivement de type tangential ou frontal.

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant [74, 75]. Elles permettent, notamment, la séparation des constituants d'un mélange suivant la taille des molécules impliquées. Ces membranes inorganiques présentent plusieurs avantages tels que des ouvertures de pores aux géométries et dimensions bien définies, une bonne stabilité thermique et la possibilité d'y introduire des sites catalytiques. Mais leurs limites résident en une certaine difficulté de préparation (difficulté d'obtenir une membrane sans défauts et suffisamment mince pour assurer à la fois une bonne sélectivité et une bonne perméabilité), une extrapolation difficile à l'échelle industrielle et en un coût restant assez élevé.

Les premières membranes zéolithiques capables de séparer des gaz ont été préparées sur des supports temporaires non poreux [76]. La membrane obtenue peut être séparée de son support de différentes manières, dépendant du substrat. Ce type de membrane consiste en un arrangement compact et continu de cristaux interpénétrés ayant des tailles de 0,1 à 100 μm . Pour la préparation, le support non poreux est plongé dans la solution de synthèse pour une

durée pouvant aller jusqu'à 200 heures. La température de synthèse hydrothermale est comprise entre 110 et 200 °C. La couche formée a une épaisseur variant entre 0,1 et 400 µm. Si le support est un métal, la membrane zéolithique peut en être séparée facilement à l'aide d'un solvant à température ambiante (acétone) ou par dissolution du métal dans une solution d'acide chlorhydrique ou nitrique. On utilise la membrane obtenue dans des applications telles le craquage, des réactions de déshydrogénation et des procédés de conversion d'hydrocarbures.

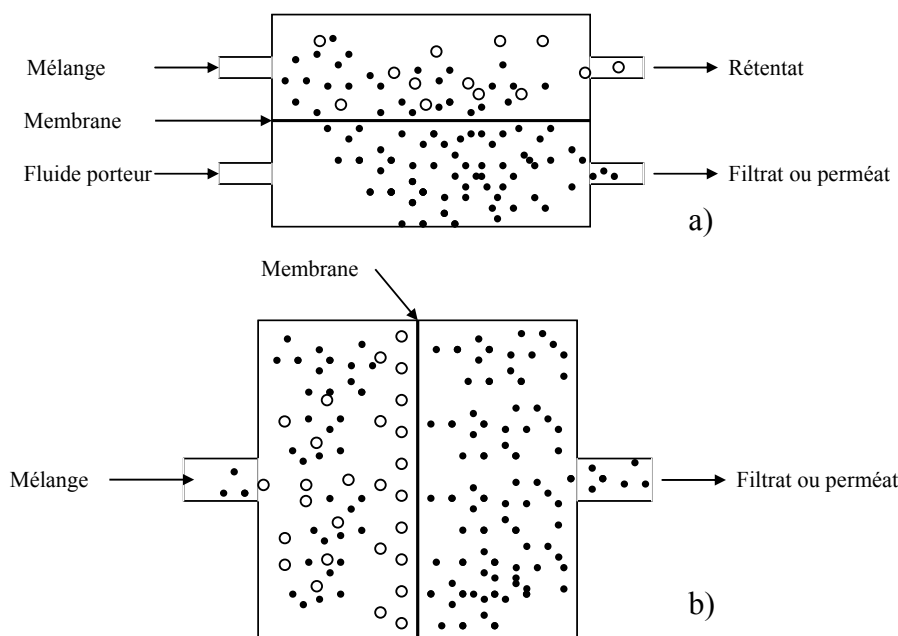


Figure I.3 : Schéma d'une membrane permettant la séparation de deux types de molécules, a) filtration en mode tangential et b) filtration en mode frontal [74].

Les propriétés catalytiques et de séparation peuvent être ajustées par l'incorporation d'autres espèces (K, Rb, Cs ou Ag), par échange ionique ou par des techniques de dépôt (dépôt de coke, silice, ...). Ce type de membrane reste cependant fragile, car il y a absence de support. Pour pallier ce problème, on a largement utilisé des supports poreux depuis 1985 [77]. La préparation de ce type de membrane consiste à faire subir un traitement hydrothermal à une alumine poreuse plongée dans un gel précurseur de zéolithe, obtenu à partir d'un mélange de silicate de sodium et de soude.

Depuis une dizaine d'années, le nombre d'articles et de brevets n'a cessé de croître [78], ce qui montre l'intérêt porté aux membranes zéolithiques. Suzuki [79] a décrit plusieurs méthodes de préparation de films zéolithiques sur différentes surfaces. Les voies d'obtention

récentes de matériaux zéolithiques composites (de type membrane ou film mince) recensées dans la littérature sont au nombre de quatre :

I.4.1.1 Le recouvrement par immersion (« Slurry coating » et « Dip coating »)

Cette première méthode consiste à recouvrir de zéolithe le support par immersion dans une suspension de zéolithe contenant un liant (« slurry coating » [80]). Le support peut également être plongé dans le gel précurseur de la zéolithe (« dip coating ») lequel est converti en zéolithe dans une étape ultérieure par voie hydrothermale [81] ou par voie hydrothermique (« Dry Gel Conversion », DGC [82]). Cette dernière voie peut être conduite avec le structurant organique présent dans la phase vapeur (« Vapor Phase Transport », VPT [83, 84]) ou dans la phase solide (précurseur) (« Steam Assisted Conversion », SAC [85-87]). La transformation du gel peut également être assurée par chauffage micro-ondes [88, 89].

I.4.1.2 Pressage gel précurseur-support (« Pressurized sol-gel technique »)

Le gel précurseur est pressé sur une membrane poreuse et le solide obtenu est traité sous conditions hydrothermales, hydrothermiques ou par chauffage micro-ondes [90].

I.4.1.3 Recouvrement par pulvérisation (« Spin coating » et « Spray coating »)

La suspension de zéolithe ou le gel précurseur sont dispersés sur le support, et le matériau obtenu est traité sous conditions hydrothermales, hydrothermiques ou sous micro-ondes [91, 92].

I.4.1.4 Recouvrement *in situ* (« *In situ* coating »)

Le recouvrement *in situ* sera décrit plus largement, car ce procédé est le plus avantageux et le plus souvent utilisé pour réaliser des films minces de zéolithe. Dans ce procédé, le support est plongé dans le gel précurseur de zéolithe. Après un traitement hydrothermal, la couche de zéolithe s'est formée à la surface ou dans les rugosités du support. Le support peut

éventuellement être traité préalablement en surface pour extraire les éléments néfastes à la formation de la couche zéolithique mais aussi pour favoriser sa réactivité et l'ancrage des cristaux de zéolithe qui formeront la couche. La cristallisation peut aussi être complétée par un prétraitement chimique qui favorise la formation d'une couche de zéolithe. Plusieurs méthodes sont décrites dans la littérature.

1.4.1.4.1 Sans germes de zéolithe

La cristallisation directe est une opération qui est conduite de manière analogue à une synthèse hydrothermale, en réacteur agité ou non, avec introduction du support dans le gel [80, 93]. Avec cette méthode on peut utiliser différents types de supports : des extrudés ou des tubes d'alumine [94-97], des filtres ou tubes de céramique [98, 99], des feuilles d'aluminium [100], d'or [101] ou d'acier inoxydable [102]. On peut également obtenir la cristallisation par chauffage micro-ondes [96].

1.4.1.4.2 Avec germes de zéolithe

L'utilisation de nanocristaux préformés de zéolithe pour la préparation de films supportés ou de membranes zéolithiques est devenue l'une des applications majeures des suspensions colloïdales de zéolithes. Comme on l'a déjà dit, la qualité du bon recouvrement de divers supports par des zéolithes est déterminée par une bonne homogénéité et intégrité de la couche de zéolithe ainsi que par le nombre de défauts du film comme des fêlures ou des trous de type « pinholes ». Plusieurs méthodes ont été développées pour améliorer la qualité des films ou des membranes ainsi que l'étape préliminaire d'adsorption de germes de zéolithe. Ces germes seront utilisés pour la formation d'une couche compacte de zéolithe par croissance secondaire. Plusieurs revues traitant du sujet ont paru récemment [78, 103, 104]. Les méthodes faisant appel à des germes de zéolithe (suspension colloïdale) pour la préparation de films zéolithiques qui sont très utilisées seront largement décrites ici. Le premier exemple d'ensemencement d'un support par des germes de zéolithe a été proposé par Lovallo *et al.* [105]. Des nanocristaux de zéolithe L (LTL) ont été déposés sur une lamelle de verre par des trempages répétés et alternés du support dans une suspension de boehmite et de zéolithe L (LTL) ayant une charge de surface opposée. Mais la présence de boehmite dans le film de

zéolithe peut être un obstacle pour certaines applications qui nécessitent un film purement zéolithique. Plusieurs équipes ont ainsi utilisé l'ensemencement (« seeding ») du support pour obtenir des couches minces de zéolithe [106, 107]. Les germes peuvent être formés à la surface du support ou y adhérer préalablement à la croissance hydrothermale [108-122]. Cette technique permet un recouvrement total de la surface du support qui peut être un disque de silicium [109] ou une plaque d'aluminium [110]. La sonication peut également être employée, ainsi Holmes *et al.* [123] ont déposé des cristaux de silicalite-1 (MFI) sur des tissus d'acier inoxydable. Le dépôt par électrophorèse a également été rapporté dans la littérature [124, 125] ; cette méthode a pu être mise en œuvre en milieu aqueux [124] ou non aqueux [125]. Kulak *et al.* [126] ont obtenu une monocouche de zéolithe A (LTA) et de zéolithe ZSM-5 (MFI) sur du verre ou du mica. Le procédé utilise la propriété d'assemblage (liaison covalente) de deux groupes fonctionnels, l'un sur la zéolithe l'autre sur le support. Cette méthode a été appliquée à des cristaux de taille micrométrique mais peut aussi être mise en œuvre avec des nanocristaux de zéolithe. L'utilisation d'un réactif tel que le 3-Halopropylsilyl permet de lier la zéolithe au support par liaison covalente [127]. Une autre méthode permettant l'arrangement de nanocristaux de zéolithe TS-1 (MFI) utilise l'acide hexanoïque [128]. Dans ce cas, l'acide est adsorbé à la surface de la zéolithe ce qui permet aux forces hydrophobes de provoquer le dépôt des nanocristaux sur le support.

Le dépôt de nanocristaux de zéolithe servant de germes pendant le traitement hydrothermal a également été proposé dans le brevet de Lai *et al.* [129]. Il faut noter que dans ce mode opératoire, il n'y a aucun liant permettant l'adhésion des nanocristaux sur le support. L'absence de liaison chimique ou électrostatique entre le support et les germes conduit à une distribution non uniforme de ces derniers et augmente le risque de décrochage des germes durant les différentes étapes du traitement du support, provoquant alors une détérioration de la couche finale.

Ces différentes techniques de dépôt ne sont pas applicables à tous les supports ; en effet, les supports ayant des géométries tridimensionnelles ne peuvent être recouverts par des germes de zéolithe avec les techniques de « spin- » ou « dip-coating ». En outre, comme mentionné précédemment, la méthode par synthèse directe n'est pas satisfaisante pour les supports non compatibles chimiquement avec le gel de départ.

Pour éviter cet inconvénient, Hedlund *et al.* [130] ont développé la méthode dite « seed film method » ; c'est une méthode beaucoup plus souple de dépôt de nanocristaux qui permet de choisir des supports plus variés. Dans ce cas, un substrat est traité par une solution contenant un polymère cationique dans le but d'obtenir une surface chargée positivement. Etant donné que la charge de surface des nanocristaux de zéolithe est négative en milieu basique, il se crée une force d'attraction entre le substrat et les nanocristaux. La Figure I.4 illustre cette technique sur un substrat chargé négativement. La vue (a) représente le support avant l'adsorption des germes de zéolithe, une fois la charge de surface inversée par adsorption d'un polymère cationique (b), les germes sont déposés et adhèrent par le jeu d'interactions électrostatiques au substrat (c). Un traitement hydrothermal permet de former le film zéolithique (d) en provoquant la croissance secondaire des germes de zéolithe. Le polymère d'inversion de charge, tout comme le structurant organique présent dans la zéolithe peuvent être éliminés par calcination. Cette dernière provoque la formation de liaisons entre les germes et le support.

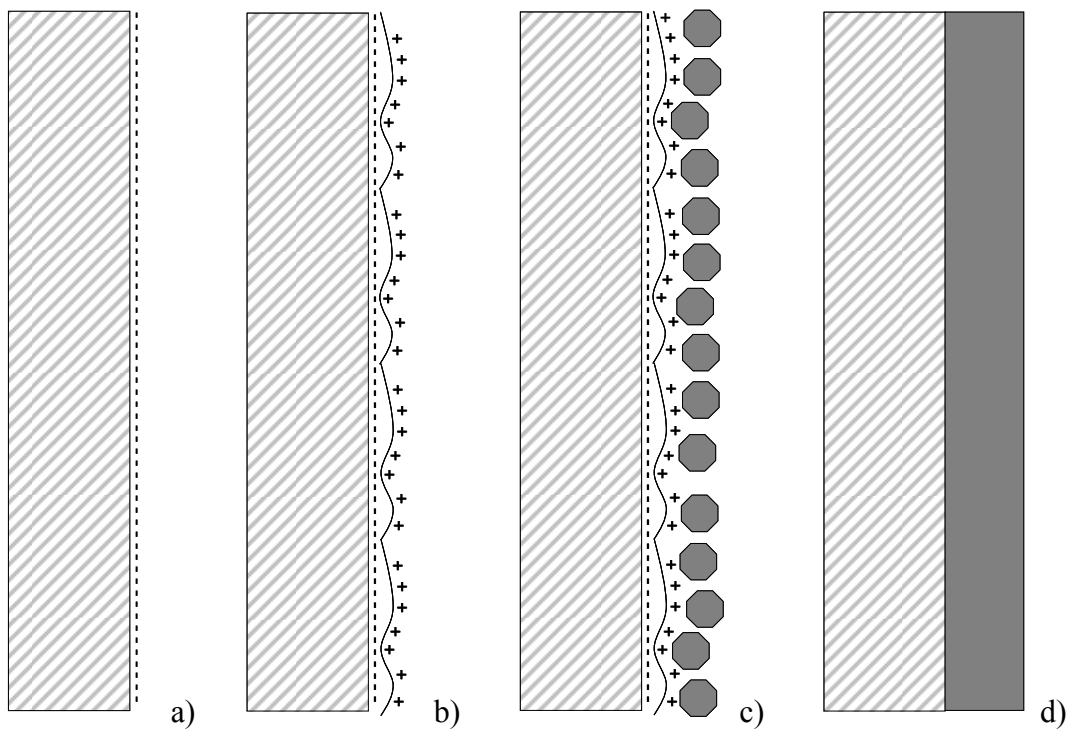


Figure I.4 : Schéma simplifié de la méthode dite « *Seed film method* » [130]. a) support chargé négativement avant l'adsorption des germes de zéolithe, b) la charge de surface est inversée par adsorption d'un polymère cationique, c) dépôt et adhésion des germes de zéolithe par le jeu d'interactions électrostatiques, d) film zéolithique après un traitement hydrothermal.

Hedlund *et al.* [109] ont étudié la croissance de nanocristaux de zéolithe de type structural MFI déposés par cette technique sur un disque de silicium. Ainsi, l'épaisseur de la couche peut être contrôlée (0,1 – 2 μm). La formation de couche orientée a été observée dans le cas de nanoparticules de zéolithes de morphologies bien définies et déposées de façon identique (suivant une de leurs faces) sur la surface du cristal support. Il faut noter que les germes ou nanocristaux contrôlent l'orientation de la couche au début de sa croissance. Après, l'orientation de la couche est gouvernée par l'encombrement stérique des cristaux [131]. Dans la plupart des cas, la morphologie des nanocristaux ne permet pas de les déposer de manière orientée ; par la suite, les cristaux n'ont donc pas d'orientation préférentielle. Ceci est préférable car l'intercroissance des cristaux de zéolithe apporte à la couche une certaine résistance mécanique et thermique (la dilatation de la couche est mieux répartie). La méthode décrite ci-dessus peut également être appliquée à un support tel que l'or. Ce dernier doit être prétraité avec du γ -mercaptopropyltriméthoxysilane qui est adsorbé puis hydrolysé en milieu acide. Cette étape est nécessaire pour créer des charges négatives à la surface sur support d'or afin d'utiliser le polymère cationique [132] ou encore des cristaux chargés positivement (ex : silicalite-1 (MFI)) obtenus avec une résine échangeuse d'ions très acide [133].

Cette méthode d'ensemencement développée par Hedlund *et al.* permet de s'affranchir de la morphologie du support par rapport aux méthodes citées ci-dessus. En effet, elle permet d'adsorber une monocouche uniforme de germes de zéolithe sur un support ayant une morphologie tridimensionnelle. On a obtenu ainsi plusieurs matériaux composites originaux en utilisant des billes de polystyrène ou des fibres de carbone comme supports. Cela a permis l'obtention, après calcination, de sphères ou de tubes creux de zéolithe [108, 119-121]. Cette technique faisant intervenir la méthode « seed film method » semble donc prometteuse pour atteindre notre objectif ; le support dans notre cas étant des cristaux discrets de zéolithe active en catalyse ou à forte capacité d'adsorption pour la séparation.

I.4.2 Macrostructures zéolithiques tridimensionnelles (3D)

Notre objectif étant la synthèse de composites zéolithe – zéolithe tridimensionnels (3D) nous décrirons en détail la formation de macrostructures zéolithiques 3D.

L'utilisation de nanocristaux de zéolithe permet la réalisation de structures macroscopiques originales tout en permettant l'optimisation des performances (non bouchage des pores

de zéolithe), une manipulation aisée et une bonne résistance mécanique. Les applications de ces objets peuvent couvrir les domaines de la bio-séparation, l'encapsulation de molécules, l'immobilisation d'enzymes, etc. Actuellement, les stratégies de synthèse de ce type de macrostructure zéolithique sont basées sur l'utilisation d'empreintes macroscopiques (éliminées lors de la synthèse), le moulage, le micro modelage et sur l'auto-assemblage de nanocristaux de zéolithe.

1.4.2.1 Les sphères creuses de zéolithes et autres objets zéolithiques tridimensionnels

1.4.2.1.1 A partir de billes de polystyrène comme empreintes

La création d'objets zéolithiques tridimensionnels a largement été basée sur l'utilisation de billes de polystyrène (PS). La variété de la taille des billes permet des arrangements périodiques originaux et tridimensionnels. Ces billes de polystyrène, servant d'empreinte macroscopique, peuvent être aisément éliminées par calcination ou traitement chimique. On a ainsi pu préparer des sphères creuses de zéolithe en utilisant une méthode de dépôts de nanocristaux de zéolithe dite « couche par couche » (ou « layer-by-layer ») [134, 135]. La formation de la couche est assurée par un dépôt alterné de polycations et de nanocristaux de zéolithe préalablement formés ; une fois l'épaisseur désirée atteinte, la bille de polystyrène est éliminée par calcination. Cependant, ce procédé donne une faible stabilité mécanique aux sphères creuses de zéolithe. La formation de macrostructures à partir de billes de polystyrène (PS) avait été déjà explorée par Holland *et al.* [136] mais ils n'utilisaient pas de germes (nanocristaux) de zéolithe ; la synthèse hydrothermale est directement réalisée sur un arrangement compact de billes de PS obtenu par centrifugation. Plus récemment, des nanocristaux de zéolithe ont été déposés sur des billes de PS organisées, soit par filtration [137], soit par dépôt « couche par couche » de zéolithe, puis centrifugées pour obtenir un arrangement compact [138]. La stabilité des matériaux obtenus peut être améliorée par la croissance secondaire des germes de zéolithe déposés sur les billes de PS [139-141]. L'intercroissance des cristaux de zéolithe contribue, après la calcination, à la stabilité mécanique des structures zéolithiques macroscopiques.

1.4.2.1.2 A partir de silice mésoporeuse comme empreintes

Sur le même principe, des sphères de silice mésoporeuses (SM) ont été utilisées comme empreintes macroporeuses [142]. Dans ce cas, les sphères de silice mésoporeuses servent de nutriment à la croissance des cristaux de zéolithe. La méthode consiste à couvrir les sphères de SM par des nanocristaux de zéolithe (germes) puis d'obtenir par sédimentation un réseau tridimensionnel. Ce dernier est ensuite soumis à un traitement hydrothermal durant lequel la silice des sphères de SM est consommée au profit de la croissance des germes de zéolithe. Cette méthode peut aussi être employée en phase vapeur [143]. La dissolution de l'empreinte silicique lors de la synthèse a permis l'encapsulation dans les sphères creuses de zéolithe d'espèces telles que des métaux (Ag) [144, 145], des oxydes de métaux (PdO, Fe₂O₃) [143-145], du carbone et des polymères de taille micrométrique [145]. D'autres types de morphologies peuvent être obtenus, ainsi l'utilisation de silice mésoporeuse dite « worm like » comme empreinte a permis l'obtention de tubes de section hexagonale de ZSM-5 (MFI) [146]. Plus récemment, Wang *et al.* [147] ont réalisé une membrane à partir de sphères de silice mésoporeuse. Ce type de membrane zéolithique ayant des canaux macroporeux interconnectés peut être utilisé dans l'immobilisation d'enzyme.

1.4.2.2 Utilisation de supports naturels et autres types de supports pour la formation d'objets zéolithiques

1.4.2.2.1 Les supports naturels

Certaines espèces biologiques sont connues pour pouvoir servir d'empreinte à la formation d'objets zéolithiques [148]. L'exemple le plus significatif est l'utilisation de diatomées [149-151] qui sont des algues unicellulaires ; elles ont la propriété d'avoir un squelette minéralisé, une grande surface spécifique et une stabilité chimique importante. D'autres structures originales ont été obtenues à partir de la minéralisation de fibres de bois [152]. Les germes (nanocristaux) de zéolithe ont été déposés électrostatiquement sur du bois de cèdre et de bambou. Après la croissance secondaire des germes de zéolithe par synthèse hydrothermale et une étape de calcination pour éliminer les résidus organiques, la réplique zéolithique conserve la structure macrocellulaire du bois. Valtchev *et al.* [153, 154] ont réalisé une réplique zéolithique d'une plante, c'est-à-dire la prêlle (*Equisitum Arvense*), riche en silice amorphe (10 à 13

%). Dans ce cas, la minéralisation est réalisée *in situ* avec une solution claire conduisant à la formation de nanocristaux de zéolithe. Après calcination et élimination des espèces organiques, la structure obtenue est une empreinte positive du support végétal.

1.4.2.2.2 Les autres types de supports

Tosheva *et al.* [155, 156] ont utilisé des résines échangeuses d'ions (anioniques) et les solutions de synthèse utilisées habituellement pour la préparation de nanocristaux de zéolithe, afin d'obtenir des sphères mésoporeuses de zéolithe. Après une synthèse hydrothermale et une calcination sous air éliminant la résine, la taille macroscopique des billes est conservée ainsi que la mésoporosité. D'autres supports organiques ont également été utilisés pour préparer des structures zéolithiques. L'utilisation de filtre en acétate de cellulose a permis d'obtenir des membranes autosupportées de zéolithe, dont l'architecture est comparable à une éponge, [157] et des microtubes zéolithiques [158]. Plus récemment, Tosheva et Valtchev [159] ont réalisé *in situ* un composite zéolithique à partir d'un filtre de type millipore en fibre de verre et d'une solution claire pour la synthèse de silicalite-1 (MFI). Les caractéristiques mécaniques du composite ont pu être contrôlées en fonction de la durée de synthèse hydrothermale.

D'autres supports formés de platine supporté sur des plaquettes [160] ou des billes [161] d'oxyde de titane (TiO_2) et ayant une activité catalytique peuvent également être utilisés. Leur sélectivité sur les réactifs a pu être améliorée après qu'ils aient été recouverts d'une couche de silicalite-1.

1.5 Matériaux zéolithiques associant des compositions ou des structures différentes

1.5.1 Substitution isomorphe dans les charpentes zéolithiques

D'une manière générale, la substitution isomorphe dans les espèces minérales cristallisées consiste à remplacer tout ou partie des éléments de la structure cristalline par un autre élément de taille et de charge similaires.

Pour les zéolithes, la substitution d'éléments T par d'autres est permise à la condition que ceux-ci puissent adopter une coordination tétraédrique. Dans la famille des matériaux zéolithiques, cette substitution isomorphe dépend aussi de la nature des éléments de charpente, parfois de types d'unités de construction et du type de structurant utilisé pendant la synthèse (cations alcalins ou ammoniums quaternaires). Ces deux facteurs limitent donc les gammes de compositions chimiques possibles. Par exemple, pour les zéolithes de type FAU (synthétisées avec un cation alcalin), le rapport Si / Al peut varier entre 1 et 4 mais entre 11 et l'infini pour des matériaux de type MFI (synthétisés avec un cation ammonium quaternaire). Dans ces conditions de synthèse, on ne peut pas obtenir les compositions chimiques en dehors de ce domaine pour ces deux zéolithes.

En 1983, von Ballmoos *et al.* [162] ont décrit un cas de distribution non uniforme de l'aluminium dans des grands cristaux de zéolithe ZSM-5 (MFI) obtenus en une seule synthèse. Ils ont montré que la concentration en aluminium était plus importante sur la périphérie des cristaux qu'en leur cœur. Un tel phénomène peut être intéressant dans notre cas ; cela permettrait d'avoir une couche périphérique de composition désirée dans un même cristal de zéolithe. De la même manière, Patarin *et al.* [14] ont synthétisé des ferrosilicates de type structural MFI avec un rapport Si/Fe variant de 28 à 10000. Suivant la nature des sources de silice et d'oxyde de fer utilisés lors des synthèses hydrothermales, les auteurs ont observé dans un premier cas une distribution homogène du fer dans les cristaux de zéolithe et dans un second cas un gradient de concentration, les cœurs des cristaux étant plus riches en fer ($\text{Si/Fe} > 30$) et leurs périphéries beaucoup moins ($\text{Si/Fe} > 10000$).

La possibilité de faire varier la composition chimique dans un même cristal de zéolithe, pour des applications en catalyse, est revendiquée dans différents brevets [163-165] et publications [166-169]. Mise à part la publication de Li *et al.* [169], relative aux zéolithes ZSM-5 (MFI) et silicalite-1 (MFI), d'autres études basées sur des données d'analyse chimique et diffraction de rayons X pour le même système n'ont pas prouvé la formation d'une couche de zéolithe de composition différente de celle du cristal de cœur. Li *et al.* [169] ont bien étudié ce problème. En particulier, ils ont montré que même pour des matériaux de type ZSM-5 et silicalite-1, la poursuite de la croissance cristalline par le changement de la composition chimique de la solution de croissance n'est pas possible. Ainsi, le traitement de nanocristaux de zéolithe ZSM-5 avec une solution de synthèse de silicalite-1 a pour effet d'agrèger les cristaux sans avoir provoqué de vraie surcroissance d'une couche de silicalite-1. L'une des raisons avancées par ces auteurs pour expliquer l'absence de surcroissance est que l'énergie libre

interfaciale du cristal en solution est trop faible. En effet, la poursuite de la croissance d'un cristal dépend de son énergie libre interfaciale. Pour des valeurs faibles de cette énergie, la croissance ne peut plus se faire spontanément, le système se trouvant dans un état stable. L'utilisation de nanocristaux de zéolithe dont l'énergie libre interfaciale est plus grande que celle de cristaux de grande taille, aurait pu permettre cette surcroissance. Elle n'a cependant pas été observée par eux. Ils n'ont pu réaliser la surcroissance de silicalite-1 sur ZSM-5 qu'après avoir désaluminé la surface des cristaux de zéolithe ZSM-5. Dans ce cas, la surcroissance de la silicalite-1 résulte non pas du fait qu'il n'y a plus d'aluminium dans la périphérie du cristal mais parce que l'énergie libre interfaciale du cristal est augmentée par une désorganisation de la structure de sa surface. Afin de retrouver un état où son énergie est minimale, le cristal va poursuivre sa croissance.

Il apparaît donc que la substitution isomorphe pourrait permettre de modifier la composition chimique de surface d'une zéolithe. Cependant la structure du matériau reste identique, ce qui ne permet pas d'avoir un matériau avec différents systèmes de pores.

I.5.2 Intercroissance et surcroissance dans les charpentes zéolithiques

I.5.2.1 Intercroissance

L'intercroissance est un phénomène de croissance cristalline qui permet à deux ou plusieurs types structuraux de zéolithes d'être présents au sein d'une même entité cristalline. Ce phénomène ne peut exister que si des relations cristallographiques étroites existent entre les différentes structures zéolithiques qui composent cette entité.

L'intercroissance de deux phases zéolithiques est un phénomène déjà décrit dans la littérature et qui a été observé sur des matériaux naturels et synthétiques [1]. Plus récemment, ce phénomène a été rapporté pour plusieurs couples de matériaux, tels que les polymorphes A et B de la zéolithe Bêta (BEA) [170, 171], les types structuraux MFI-MEL [171, 172] et ERI-OFF [173]. Nair *et al.* [174] ont pu effectuer la croissance épitaxiale de zéolithe Bêta sur des nanofibres de SSZ-31 (zéolithe à système mono-dimensionnel de canaux). Ces deux zéolithes sont particulières ; en effet, elles présentent chacune plusieurs polymorphes, trois pour la zéolithe Bêta et huit pour le matériau SSZ-31. Cette intercroissance est due à la similarité des éléments structuraux qui permettent, dans certaines conditions de synthèse, d'avoir une alter-

nance des deux phases. Vaughan et Strohmaier [175] proposent, pour la zéolithe ECR-1 [175-177], une structure qui serait constituée de la stricte alternance de plans atomiques appartenant aux zéolithes mordénite (MOR) et mazzite (MAZ). Mais la présence de défauts d'empilement et la largeur importante des pics de diffraction des rayons X n'ont pas permis la résolution de sa structure cristallographique. Le gallosilicate TNU-7 [178], structuralement identique à ECR-1, a permis de confirmer sa structure et donc l'empilement régulier de plans atomique de zéolithe mordénite (MOR) et mazzite (MAZ). La Figure I.5 représente la stricte alternance des plans atomiques de MOR et MAZ vue selon [100].

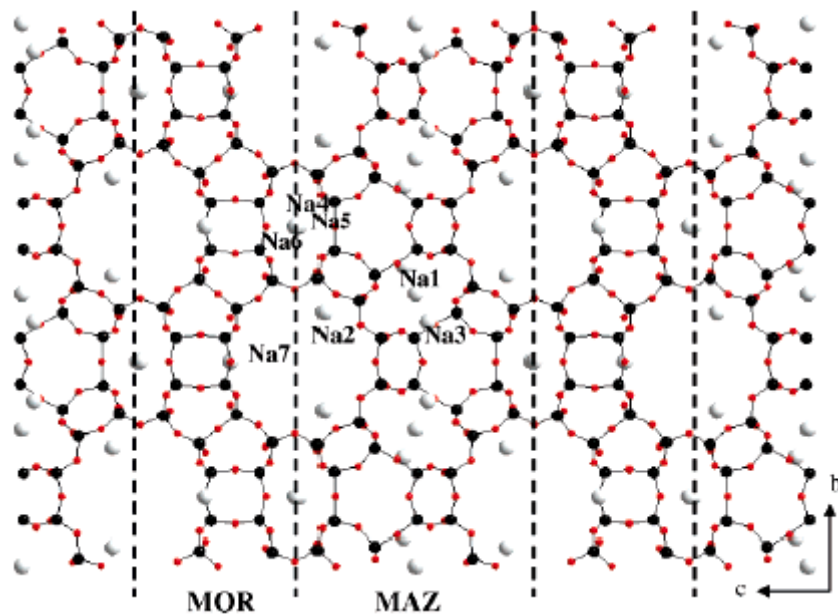


Figure I.5 : Structure affinée du gallosilicate TNU-7 ainsi que la position de cations Na⁺, vue selon [100] [178].

1.5.2.2 Surcroissance

Ce phénomène a été également observé à la surface de certains cristaux ; il s'agit alors de surcroissance, c'est-à-dire qu'il n'y a pas d'alternance de phases zéolithiques mais une croissance d'une zéolithe sur l'une des faces du cristal de l'autre zéolithe. Les couples[†] suivants en sont des exemples : CAN / SOD [179], FAU / LTA [180, 181], MAZ / EMT [182],

[†] Par commodité, la surcroissance d'une zéolithe I sur une zéolithe II est notée en fonction de leurs types structuraux respectifs : type structural I / type structural II. Par ex., la surcroissance de la zéolithe cancrinite (CAN) sur la zéolithe sodalite (SOD) est notée CAN / SOD.

FAU / EMT [183-185], ETS-10 / ETS-4 [186]. Tous ces couples de zéolithes ont un point commun : ils présentent des éléments de structure et des conditions de synthèse similaires. La croissance épitaxiale de zéolithe X (FAU) sur de la zéolithe A (LTA) a aussi été observée sur de gros cristaux préparés selon une méthode de Charnell modifiée [180, 181]. Plus récemment, Wakihara *et al.* ont observé la croissance épitaxiale d'un film de chabazite (CHA) sur un cristal de sodalite (SOD) [187]. La Figure I.6 permet de voir la séquence d'empilement le long de la rangée [111] de la chabazite (CHA) (de type « aabbcc ») et celle selon les directions $\langle 111 \rangle$ de la sodalite (SOD) (de type « abc »). Ces deux structures ont en commun les mêmes unités secondaires de construction (Double cycle à 6 éléments tétraédriques, D6R). Un défaut d'empilement des unités D6R a permis la surcroissance épitaxiale de cristaux de chabazite (CHA) sur un cristal de sodalite millimétrique (SOD).

Une des caractéristiques de ce type de relation entre deux phases de zéolithe étant la surcroissance dans une direction cristallographique bien définie, cette particularité a pour conséquence de former une couche de la deuxième zéolithe uniquement sur certaines faces du cristal support. Comme cela a déjà été mentionné, l'analogie structurale et la présence d'éléments structuraux identiques est une condition indispensable. C'est pour cette raison que la croissance épitaxiale ne peut pas se produire sur toutes les faces du cristal support. Il n'est

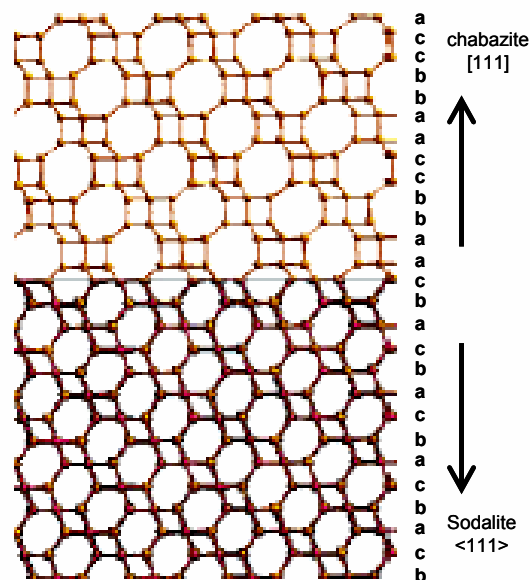


Figure I.6 : Modèle de croissance hétéroépitaxiale de chabazite (CHA) sur sodalite (SOD). La séquence d'empilement le long de la rangée [111] de la chabazite (CHA) est « aabbcc » et celle selon les directions $\langle 111 \rangle$ de la sodalite (SOD) est « abc » [187].

pas possible que deux structures aient des similitudes selon tous les plans cristallographiques sinon il s'agirait de la même structure.

Un exemple de matériau original présentant la surcroissance de MCM-41 (mésoporeux) sur un cristal de zéolithe de type structural EMT (MCM-41 / EMT) [188] a été décrit mais aucune relation intime (structurale) n'existe entre ces deux matériaux.

En conclusion, ce phénomène ne peut pas être utilisé pour la formation d'une couche complète de zéolithe sur une autre zéolithe. A ce jour, il n'existe aucun exemple concernant la surcroissance d'une couche complète de zéolithe sur une autre zéolithe ne possédant aucune similitude structurale. De plus, les couples de zéolithes ne peuvent être choisis librement, ils doivent posséder des éléments de structure communs.

I.6 Les composites « core-shell » purement zéolithiques

Les phénomènes de substitution isomorphique et d'intercroissance ou de croissance épitaxiale, décrits ci-dessus, ne concernent que des zéolithes de même type structural ou ayant des éléments similaires composant leurs charpentes. Ils limitent le choix de zéolithes pour créer des composites ayant des caractéristiques données et appropriées à certaines applications. Les matériaux « core-shell » constitués de types structuraux zéolithiques différents ne sont pas réalisables par ces méthodes. C'est pourquoi, pour la préparation de tels composites ayant des propriétés de séparation-stockage et/ou de séparation-catalyse, nous avons choisi la croissance de germes déposés sur la surface d'un cristal (Figure I.7).

Par exemple, la séparation des différents isomères des coupes C-5 à C-8 de paraffines nécessite un type de zéolithe possédant des canaux dont les ouvertures sont délimitées par dix éléments tétraédriques, ce qui lui assure une bonne sélectivité pour adsorber les paraffines linéaires et mono-branchées. Cependant, la faible capacité d'adsorption de ce type de zéolithe limite son application à plus grande échelle. C'est pourquoi, il faut lui associer une autre zéolithe possédant une grande capacité d'adsorption. Les zéolithes de grande capacité d'adsorption sont généralement composées de canaux ayant des ouvertures délimitées par douze éléments tétraédriques. Par contre ces dernières ne permettent pas de séparer les différentes paraffines. La solution envisagée est donc de réaliser un film zéolithique sélectif (comme dans le cas des membranes) sur une zéolithe à forte capacité d'adsorption (Figure I.7a).

Une autre application potentielle de ce type de matériau, consisterait à réaliser un catalyseur dont seule la microporosité serait accessible aux réactifs. En effet, comme mentionné précédemment, les réactions dues aux sites acides de surface sont néfastes à la sélectivité à l'égard des produits et réactifs. Dans ce but, la réalisation d'un film sélectif ne présentant aucune acidité de surface sur une zéolithe ayant une activité catalytique semble être une bonne alternative (Figure I.7b).

Les composites purement zéolithiques décrits par la suite sont définis comme étant des associations de deux types de zéolithes ne présentant pas les mêmes propriétés physico-chimiques. Un tel matériau composite est constitué d'une zéolithe de cœur présentant une grande capacité d'adsorption ou douée d'une activité catalytique et d'une couche périphérique présentant une grande sélectivité en adsorption. Le choix des types structuraux a été fait de manière à pouvoir étudier les processus de formation d'un tel matériau. Le choix des couples a également été basé par la possibilité de préparer des zéolithes de cœur sous forme de gros cristaux et de synthétiser des nanocristaux de zéolithe externe pour la formation de la couche ; a aussi été pris en compte leur intérêt dans les applications envisagées.

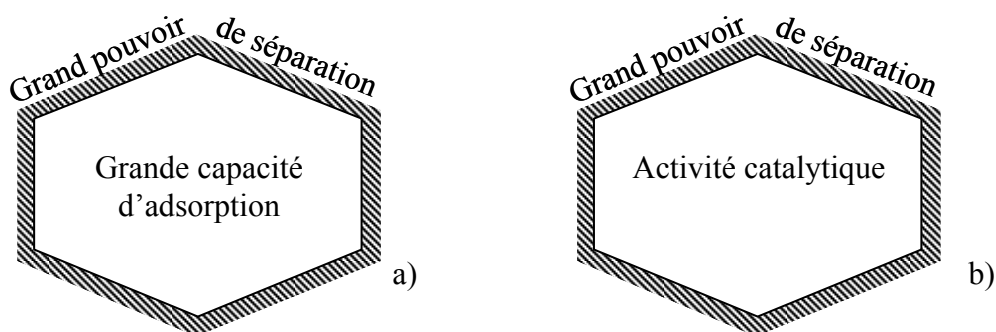


Figure I.7 : Représentation schématique de composites zéolithiques ayant a) un cœur à forte capacité d'adsorption ou b) ayant une activité catalytique et une couche à forte sélectivité en adsorption.

I.6.1 Description des zéolithes sélectionnées dans ce travail

Le Tableau I.3 regroupe les types structuraux sélectionnés permettant de couvrir une large gamme de compositions chimiques, leur rapport Si/Al possible et leur densité structurale exprimée en nombre d'éléments $T/1000 \text{ \AA}^3$. Les zéolithes de cœur devant avoir, soit une forte capacité d'adsorption, soit une bonne activité catalytique, correspondent à des structures zéo-

lithiques caractérisées par des systèmes de canaux à grandes ouvertures de pores, typiquement des ouvertures délimitées par 12 tétraèdres et un rapport Si / Al modulable comme les zéolithes Bêta (BEA) et faujasite (FAU). Pour des applications plus spécifiques, en catalyse on utilisera une zéolithe comme la zéolithe ZSM-5 (MFI) (Si / Al variable), même à faible ouverture de pore (10 tétraèdres). La couche de zéolithe sélective (ouverture de pore à dix ou huit tétraèdres) sera composée préférentiellement de silicalite-1 (type structural MFI, ouverture de pore à 10 atomes T), comme mentionné précédemment, elle pourra également rendre la surface du cœur catalytique inerte. La zéolithe A (type structural LTA), malgré un faible rapport Si / Al, a également été sélectionnée comme zéolithe externe pour l'élaboration de composites à forte sélectivité. En effet, dans ce cas la taille des pores est délimitée par 8 tétraèdres. Enfin, la zéolithe de type sodalite (SOD) a été retenue pour compléter la gamme des couples de zéolithes vu la densité élevée de sa structure et la possibilité de l'obtenir sous une forme purement silicique.

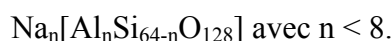
Tableau I.3 : Type structural, composition chimique et densité en élément T/1000 Å³ de charpente des zéolithes formant le cœur et la couche des composites.

Type structural	Rapport Si/Al possible	Rapport Si/Al retenu	Nombre d'éléments T/1000 Å ³
BEA	6 - ∞	14 et ∞	15,3
MFI	12 - ∞	17 et ∞	18,4
MOR	4,5 – 10	5,6	17
FAU	1,0 – 4,0	1,3	13,3
LTA	1,0 – 6,0 (∞)	1,2	14,2
SOD	1 - ∞	∞	16,7

1.6.1.1 Les zéolithes sélectionnées pour le cœur des composites

1.6.1.1.1 La zéolithe Bêta (BEA)

La zéolithe Bêta (BEA) a pour formule générale dans sa forme déshydratée :



Elle présente une structure « désordonnée » résultant de la présence de deux polymorphes aux structures ordonnées :

Le polymorphe A : système quadratique, groupe d'espace $P4_122$ et $P4_322$ (2 énantiomorphes),

$$a = b = 12,661 \text{ \AA}, c = 26,406 \text{ \AA}$$

Le polymorphe B : système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$,

$$a = 17,634 \text{ \AA}, b = 17,635 \text{ \AA}, c = 14,416 \text{ \AA}, \beta = 114,04^\circ$$

Un troisième polymorphe, dénommé C a aussi été proposé pour la zéolithe Bêta. Ce dernier polymorphe a récemment été obtenu, il correspond au type structural BEC [189] : système monoclinique, groupe d'espace $P2$, $a = b = 12,470 \text{ \AA}$, $c = 27,609 \text{ \AA}$, $\beta = 107,52^\circ$.

La structure de la zéolithe Bêta (BEA) apparaît très ouverte ($15,3 \text{ éléments T} / 1000 \text{ \AA}^3$), avec des ouvertures de canaux délimitées par des cycles à douze tétraèdres. Les structures ordonnées des deux polymorphes A et B sont caractérisées par trois systèmes de canaux interconnectés (Figure I.8a, vue selon $[100]$). Deux systèmes de canaux linéaires sont orthogonaux avec des ouvertures de pores d'environ $6,6 \times 7,7 \text{ \AA}$. Le troisième système de canaux est non linéaire et parallèle à l'axe cristallographique c résulte de l'intersection des deux systèmes de canaux linéaires ; les ouvertures de pores correspondantes sont de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$ (Figure I.8b).

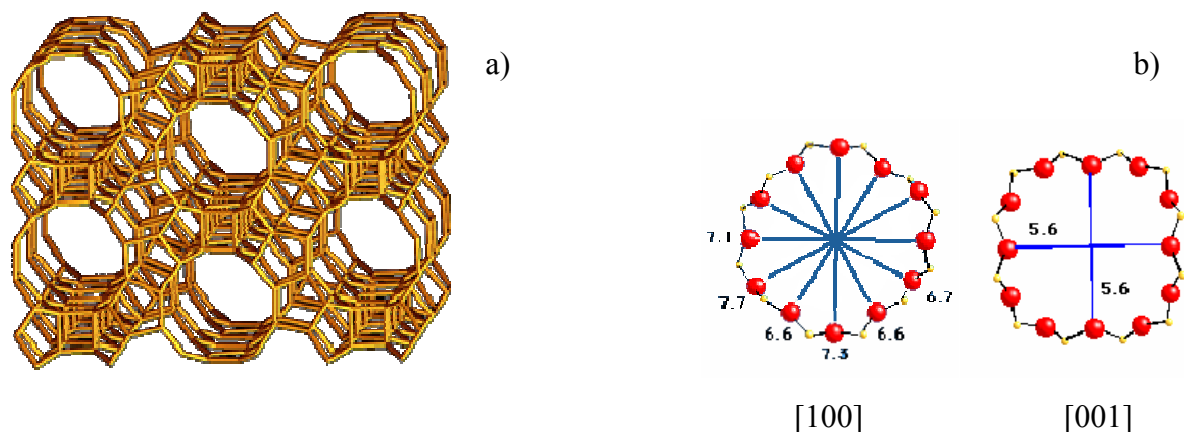


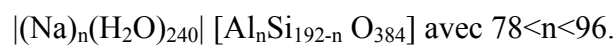
Figure I.8 : Structure de la zéolithe Bêta (BEA), polymorphes A, B ((a) vue selon $[100]$) et (b) ouvertures des pores selon les axes $[001]$ (12T) et $[100]$ (12T) [189].

De nombreuses synthèses de zéolithe Bêta sont décrites dans la littérature mais très peu permettent d'obtenir des cristaux avec des dimensions supérieures à $1 \mu\text{m}$ [46, 190-195].

Le protocole de synthèse que nous avons retenu, pour la zéolithe Bêta (BEA) silicique, est celui développé par Cambior *et al.* [191]. Il permet d'obtenir des cristaux bien formés et d'une taille supérieure à 10 μm . Une telle dimension de cristaux pour la zéolithe de cœur est en effet nécessaire pour permettre le dépôt de la zéolithe de couche.

I.6.1.1.2 La zéolithe X (FAU)

La formule générale de la zéolithe X (FAU) est :



La zéolithe X (FAU) cristallise dans le système cubique (groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$) avec pour paramètre de maille : $a = 24,74 \text{ \AA}$ [189].

Sa structure très ouverte (13,3 éléments T / 1000 \AA^3) (Figure I.9a) possède, de part sa symétrie cubique, un système tri-dimensionnel de canaux parallèles aux directions $\langle 111 \rangle$ avec des ouvertures constituées de cycles à douze tétraèdres de $7,4 \times 7,4 \text{ \AA}$ (Figure I.9b).

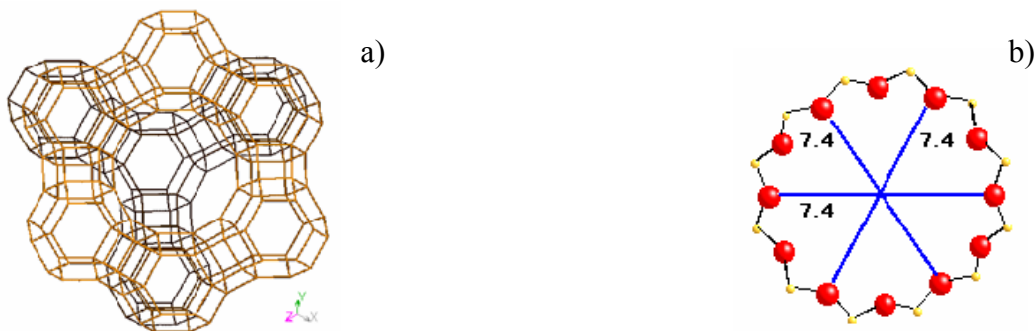
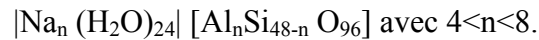


Figure I.9 : (a) Structure de la zéolithe de type FAU (vue selon $\langle 111 \rangle$) et (b) ouvertures des pores selon les axes $\langle 111 \rangle$ (12T) [189].

Plusieurs méthodes de synthèse ont été proposées dans la littérature ; la synthèse de gros cristaux de zéolithe X (FAU) (40 μm) a été décrite par Warzywoda *et al.* [70].

I.6.1.1.3 La zéolithe mordenite (MOR)

La formule générale de la zéolithe mordenite (MOR) est :



Elle cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Cmcm) avec pour paramètres de maille : $a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$, $c = 7,5 \text{ \AA}$ [189].

La zéolithe mordenite (MOR) est une zéolithe possédant une gamme de rapports Si/Al comprise entre 4,5 et 10. L'intérêt de cette zéolithe est de posséder une structure thermiquement stable et une bonne tenue mécanique et chimique. Sa structure est relativement dense ($17 \text{ éléments T} / 1000 \text{ \AA}^3$) (Figure I.10a) avec deux systèmes de canaux interconnectés. Les premiers sont délimités par des cycles à 12 tétraèdres selon la direction de l'axe cristallographique c , l'ouverture de pores étant de $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$ (Figure I.10b). Le deuxième système de canaux orientés dans la direction de l'axe cristallographique b , possède une ouverture de pores délimitée par huit éléments T de $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$. Un troisième système de canaux à huit éléments T formant des pores de $5,7 \times 2,6 \text{ \AA}$ est parallèle aux canaux à 12 tétraèdres (Figure I.10b).

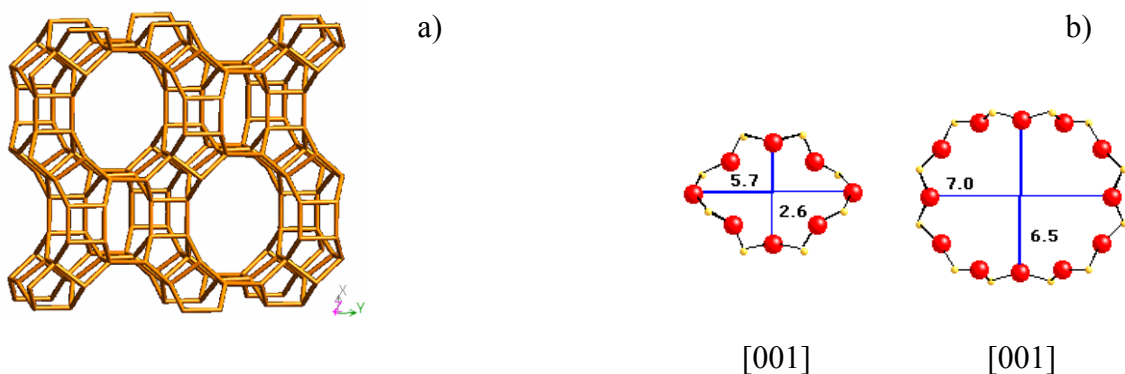
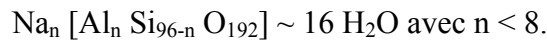


Figure I.10 : Structure de la zéolithe mordenite (MOR) (vue selon [001]) et ouvertures des pores selon les axes [001] (8T) et [001] (12T) [189].

La première synthèse a été décrite par Barrer [18] en 1948. Parmi les nombreuses synthèses publiées depuis, nous avons utilisé la méthode de synthèse de Warzywoda *et al.* [73] qui conduit à des cristaux de taille supérieure à $20 \mu\text{m}$ et de morphologie bien définie.

I.6.1.1.4 La zéolithe ZSM-5 (MFI)

La zéolithe ZSM-5 (MFI) (de « Zeolite Socony Mobil 5 ») a pour formule générale :



Elle a été synthétisée pour la première fois en 1972 par Argauer et Landolt [196]. La zéolithe brute de synthèse (zéolithe qui contient le structurant organique) cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pnma) avec les coordonnées suivantes :

$$a = 20,022 \text{ \AA} ; b = 19,899 \text{ \AA} ; c = 13,383 \text{ \AA} [189].$$

Après calcination et lorsque le rapport Si / T est supérieur à 80, la symétrie devient monoclinique (groupe d'espace P2₁/n) :

$$a = 13,378 \text{ \AA} ; b = 20,113 \text{ \AA} ; c = 19,905 \text{ \AA}, \beta = 90,47^\circ.$$

La structure de type MFI est composée de deux types de canaux interconnectés dont les ouvertures sont constituées de cycles à 10 tétraèdres (Figure I.11a). La densité de charpente est de 18,4 éléments T / 1000 Å³. Des canaux rectilignes orientés parallèlement à l'axe *b*, avec des ouvertures pratiquement circulaires, de diamètre compris entre 5,4 et 5,6 Å sont perpendiculaires à des canaux sinusoïdaux (ou en zig-zag) disposés dans le plan (*a,c*). Ces derniers sont caractérisés par des ouvertures elliptiques, de dimensions 5,1 x 5,5 Å (Figure I.11b).

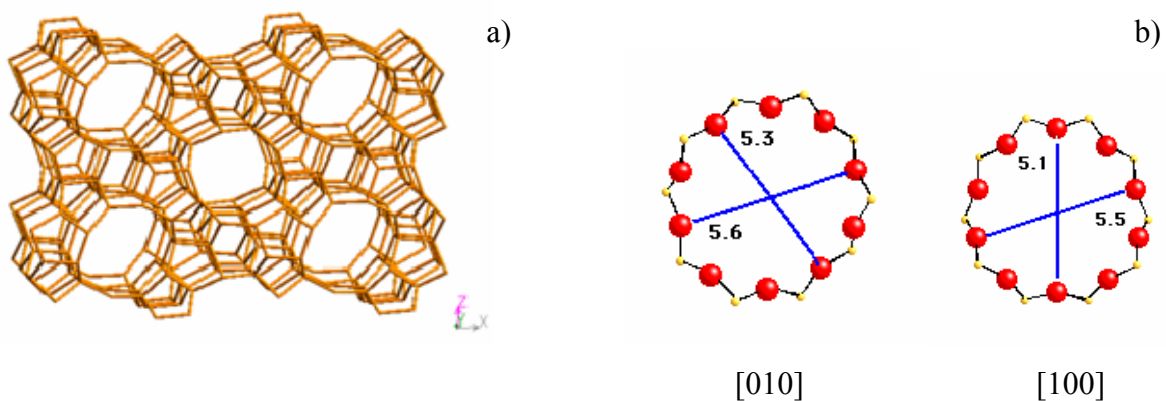
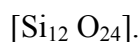


Figure I.11 : Structure de la zéolithe MFI (vue selon [010]) et ouvertures des pores selon les axes [010] (10T) et [100] (10T) [189].

1.6.1.1.5 La zéolithe sodalite purement silicique (SOD)

La formule générale par maille de la zéolithe sodalite silicique (SOD) est :



Elle cristallise dans le système cubique (groupe d'espace $\bar{P}43n$) avec pour paramètre de maille $a = 8,870 \text{ \AA}$ [189].

La sodalite aluminosilicique (SOD) fait partie de la famille des feldspathoïdes. Elle présente des cavités contenant des cations [1]. Ces cages sont accessibles aux molécules d'eau et à divers ions par des ouvertures à six éléments tétraédriques (6MR) d'environ $2,1 \text{ \AA}$; cette propriété permet de la classer parmi les zéolithes. L'intérêt de cette zéolithe est de posséder une structure thermiquement stable et une bonne tenue mécanique et chimique. Sa structure relativement dense ($16,7 \text{ éléments T} / 1000 \text{ \AA}^3$) (Figure I.12) peut être décrite par l'assemblage d'octaèdres tronqués reliés entre eux par leurs cycles à 4 éléments T (4MR).

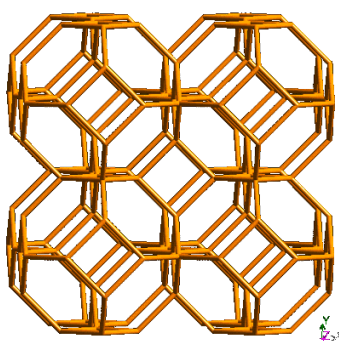


Figure I.12 : Structure de la zéolithe sodalite (SOD) (vue selon [001]) [189].

La synthèse de sodalite a été décrite par Barrer [2]. Parmi les nombreuses synthèses publiées depuis, nous avons utilisé une méthode modifiée de celle utilisée par Bibby *et al.* [22] qui conduit à des cristaux de sodalite silicique de taille supérieure à $20 \mu\text{m}$ et de morphologie bien définie.

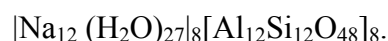
1.6.1.2 Les zéolithes à pores petits et moyens retenus pour la couche externe des matériaux composites

I.6.1.2.1 La silicalite-1 (MFI)

La silicalite-1 (MFI) présente la même structure que la zéolithe ZSM-5 (MFI). La première synthèse du solide de type MFI purement silicique a été publiée en 1978 par Flanigen *et al.* [21].

I.6.1.2.2 La zéolithe A (LTA)

La zéolithe A (LTA) a pour formule générale :



La première zéolithe de type structural LTA a été obtenue par Reed *et al.* [19] en 1956. Elle cristallise dans le système cubique (groupe d'espace $\text{Fm}\bar{3}\text{c}$) avec pour paramètre de maille $a = 24,61 \text{ \AA}$ [189].

La structure (densité de $14,2 \text{ T} / 1000 \text{ \AA}^3$) présente de par sa symétrie cubique un système tri-dimensionnel de canaux interconnectés parallèles aux directions $\langle 100 \rangle$ (Figure I.13a). Les ouvertures sont composées de cycles à huit tétraèdres de $4,1 \times 4,1 \text{ \AA}$ (Figure I.13b).

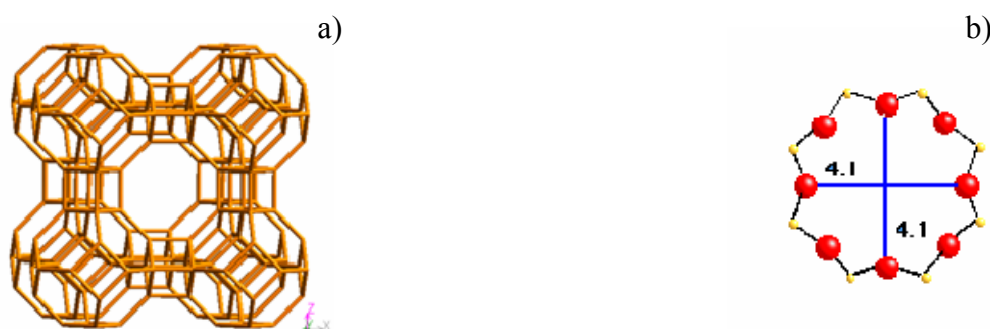


Figure I.13 : Structure de la zéolithe LTA (vue selon $[100]$) et ouvertures des pores selon l'axe $[100]$ (8T) [189].

Chapitre II

Techniques expérimentales de caractérisation et protocoles de synthèse

Chapitre II Techniques expérimentales de caractérisation et protocoles de synthèse

Dans ce chapitre, sont décrites les méthodes expérimentales de caractérisation et d'obtention des zéolithes individuelles de même que celles des composites zéolithe – zéolithe, avec les réactifs utilisés.

II.1 Techniques de caractérisation

Plusieurs techniques ont été utilisées pour une bonne caractérisation des échantillons obtenus lors des différentes synthèses. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée ci-dessous ainsi que les conditions d'utilisation.

II.1.1 Etude morphologique

II.1.1.1 Microscopie optique

Après chaque synthèse et après filtration, les différents échantillons ont été observés au microscope optique. Cette analyse permet de déterminer la taille et la morphologie des cristaux. Elle permet aussi de déceler la présence éventuelle de différentes populations de cristaux ou de phase non cristallisée. Les appareils utilisés sont du type NIKON Alphaphot-2 YS2-H et NIKON Diascopic Illumination Stand 2.

II.1.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

Dans certains cas, les échantillons ont été observés au microscope électronique à balayage pour étudier plus précisément la morphologie. Les échantillons sont déposés sur des supports en aluminium recouverts d'adhésif conducteur double face. Ils sont ensuite métalli-

sés d'une fine couche d'or (10 à 20 nm) par pulvérisation cathodique. L'appareil utilisé au laboratoire est un microscope PHILIPS XL 30. Le vide de la chambre d'analyse était d'environ $2 \cdot 10^{-6}$ bar, la tension était comprise entre 16 et 20 kV et l'intensité du faisceau proche de 20-35 μ A.

II.1.1.3 Microscopie électronique à transmission (MET)

Les clichés MET ont été obtenus à l'aide de microscopes de marque PHILIPS TECNAI à l'Institut Français du Pétrole. L'échantillon est broyé et dispersé dans du chloroforme en bain d'ultrasons ; quelques gouttes de la dispersion sont ensuite déposées sur la grille d'observation, placée sur une « canne », insérée au niveau du porte-échantillon. La tension d'observation était comprise entre 160 et 200 kV et adaptée en fonction de la stabilité de la zéolithe sous le faisceau électronique. Une seconde méthode de préparation consiste à disperser dans une résine synthétique de type Epon ou Araldite les échantillons de composite zéolithique. Après polymérisation de la résine, les blocs contenant les échantillons sont dé-moulés et forment un cylindre d'environ 5mm de diamètre. Ils sont coupés à l'aide d'un ultramicrotome en utilisant tout d'abord un couteau de verre. La résine est taillée à son extrémité de manière à obtenir une petite surface ($<0,5 \text{ mm}^2$) en forme de trapèze. Après détection d'une zone d'intérêt, des coupes ultrafines d'environ 80 nm sont réalisées à l'aide d'un couteau de diamant. Ces coupes sont ensuite déposées sur le porte-échantillon pour observation.

Des clichés MET Haute résolution (HRTEM) ont également été réalisés sur un JEOL-4000 EX afin d'étudier l'interface entre la couche de zéolithe et la zéolithe de cœur. La diffraction électronique (selected area electron diffraction (SAED)) et les clichés HRTEM ont été obtenus pour une tension de 400 kV ($C_s=1.0 \text{ mm}$).

II.1.1.4 Diffusion dynamique de la lumière (Dynamic Light Scattering, DLS)

La diffusion dynamique de la lumière permet de mesurer indirectement, entre autres applications, des tailles de particules en suspension dans un liquide pour des rayons hydrodynamiques allant de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres (domaines d'application : peintures, pâtes, cosmétiques, agro-alimentaire...). Les mesures ont habituellement lieu dans

des milieux très dilués transparents à l'œil. Cette méthode repose sur la mesure des mouvements browniens des particules en solution. Ils varient en fonction de la masse et de la taille des particules mais dépendent aussi de la viscosité et de l'indice de réfraction du solvant dans lequel la mesure est effectuée [197]. La taille des particules des solutions colloïdales de cristaux de zéolithes a été déterminée sur un appareil HPPS ET (Malvern Instrument) selon un angle de 173° (mode rétro-diffusion) avec un laser He-Ne de longueur d'onde égale à 633 nm et sous une tension de 3 mV, la température d'analyse étant de 25°C .

II.1.2 Diffraction de rayons X

Les différentes phases obtenues ont été identifiées par diffraction des rayons X sur poudre en mode Debye-Scherrer, les échantillons étant placés dans un tube de Lindemann de 0,3 mm de diamètre. Les enregistrements ont été effectués à température ambiante sur un diffractomètre Stoe STADI-P utilisant la raie $K_{\alpha 1}$ du cuivre ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Un monochromateur avant composé d'un cristal de germanium (plan (1 1 1)) permet d'obtenir un rayonnement monochromatique. L'appareil fonctionne sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA. Il est équipé d'un détecteur linéaire court (PSD : Position Sensitive Detector, maximum : 11° en 2θ). A l'aide du programme Philips APD 1700, le diffractogramme obtenu est comparé à ceux des bases de données du fichier ICDD (International Centre of Diffraction Data) et d'un fichier interne au laboratoire.

II.1.3 Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide est une technique très utile en complément de la diffraction des rayons X. En effet, alors que les rayons X permettent de caractériser l'agencement des atomes à longue distance, la RMN, quant à elle, est sensible à l'ordre local. Cette technique est basée sur l'étude du comportement des spins nucléaires des atomes considérés, lorsqu'ils sont placés dans un champ magnétique. Il en résulte des interactions susceptibles de fournir d'importantes informations quant à la structure du matériau. Ainsi, la mesure du déplacement chimique permet de caractériser l'environnement immédiat d'un noyau donné. De même, les spectres bien résolus peuvent donner des informations sur le nombre de sites cristallographiquement non équivalents. Dans

un cristal parfaitement ordonné chaque site cristallographique non équivalent donne lieu, en théorie, à une résonance distincte. Il peut, en effet, y avoir des recouvrements lorsque les environnements sont très similaires [198]. Du fait de l'anisotropie de déplacement chimique et de l'existence d'interactions di- ou quadripolaires (noyaux possédant un spin supérieur à 1/2), les signaux obtenus sont relativement larges comparativement à ceux observés en phase liquide. Diverses méthodes spécifiques au solide sont alors nécessaires, celles utilisées dans le cadre de ce travail sont brièvement décrites ci-dessous.

II.1.3.1 RMN de ^{27}Al avec rotation à l'angle magique (RAM)

Cette méthode a été développée afin de minimiser l'anisotropie de déplacement chimique, les couplages dipolaires et les quadripolaires. Elle consiste à faire tourner le rotor contenant l'échantillon sur lui-même autour d'un axe faisant un angle de $54^{\circ}44'$ (angle magique) avec le champ magnétique appliqué B_0 . Lorsque la vitesse de rotation et les différentes interactions sont du même ordre de grandeur, le spectre obtenu présente des bandes de rotation situées à des multiples entiers de la vitesse de rotation. La technique de découplage (par

Tableau II.1 : Caractéristiques du noyau ^{27}Al et conditions générales d'enregistrement des spectres RMN RAM.

Noyau	^{27}Al
Spectromètre Bruker	DSX 400
Spin	5/2
Référence	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$
Champ magnétique (T)	9,4
Fréquence (MHz)	104,23
Durée de l'impulsion (μs)	0,6
Angle d'impulsion	$\pi/12$
Temps de recyclage (s)	1
Vitesse de rotation (kHz)	8
Nombre d'accumulations	~1800

exemple avec les protons) est utilisée lorsque la vitesse de rotation ne suffit pas pour supprimer l'effet des couplages dipolaires. Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre

BRUKER de type DSX 400. Le Tableau II.1 donne les principales caractéristiques du noyau ^{27}Al ainsi que les conditions d'enregistrement.

Pour l'aluminium de charpente, en coordinence tétraédrique, le déplacement chimique est voisin de 60 ppm par rapport à la référence $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, alors qu'il se situe vers 0 ppm dans le cas de l'aluminium extra-réseau (aluminium en environnement hexacoordonné d'atomes d'oxygène).

II.1.4 Analyses thermiques

Il s'agit d'un ensemble de techniques permettant de déterminer le comportement d'un échantillon en fonction de la température.

II.1.4.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Les mesures ont été effectuées sur un thermoanalyseur SETARAM-LABSYS entre 20 et 800 °C sous air reconstitué (mélange O_2/N_2), à partir d'une masse d'échantillon de l'ordre de 20 mg et avec une vitesse de montée en température de 5 °C par minute. La teneur en eau et en matière organique des phases « brutes de synthèse » (phase contenant l'espèce organique structurante) ont ainsi été déterminées.

II.1.4.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

Les mesures d'analyse thermique différentielle ont été effectuées sur le même appareil SETARAM-LABSYS. Celui-ci permet de mesurer, en fonction de la température, la différence $\Delta T = (T_{\text{éch}} - T_{\text{réf}})$ entre l'échantillon à étudier et un corps de référence, placé à côté et soumis au même traitement thermique. Tant qu'il n'y a pas de transformation les températures $T_{\text{éch}}$ et $T_{\text{réf}}$ sont identiques ou très voisines. Sinon un écart de température apparaît et la différence ΔT se traduit par un pic exothermique si $\Delta T > 0$ et par un pic endothermique si $\Delta T < 0$. Toutefois, cette technique ne permet qu'une détermination qualitative et non quantitative de

l'effet thermique observé. En effet, la totalité du flux thermique absorbé ou dégagé n'est pas captée.

II.1.5 Adsorption et désorption de molécules sondes

II.1.5.1 Adsorption d'azote

Les propriétés physico-chimiques des zéolithes et en particulier celles concernant leurs échanges avec l'extérieur, dépendent principalement de la structure poreuse de ces solides. La détermination des isothermes d'adsorption-désorption d'azote nous permet une analyse de la porosité. Avant de déterminer l'isotherme d'adsorption, il faut dégazer l'échantillon pour éliminer de sa surface toutes les vapeurs adsorbées (et notamment l'eau). Après dégazage du produit, on procède à l'enregistrement de l'isotherme d'adsorption qui donne accès à la courbe $V = f(P/P_0)$, avec V correspondant à la quantité de gaz adsorbé, P_0 la pression de vapeur saturante et P la pression. Le tracé de l'isotherme d'adsorption consiste à mesurer les quantités de gaz ou de vapeurs adsorbées pour différentes valeurs croissantes de P/P_0 jusqu'à saturation ($P/P_0 = 1$). L'isotherme de désorption est ensuite obtenue en déterminant les quantités qui restent adsorbées par le solide pour des valeurs décroissantes de P/P_0 .

Les isothermes d'adsorption et de désorption ont été déterminées pour les zéolithes et les composites « core-shell » (surfaces spécifiques, volumes poreux, rayons de pores, distribution de la taille des pores,...) sur un appareil de type Micromeritics ASAP 2010. L'échantillon dégazé est amené à la température de 77 °K. Au fur et à mesure de l'élévation de la pression de l'adsorbable, on distingue plusieurs étapes successives : pour les pressions P/P_0 faibles de 10^{-6} à 10^{-4} se fait l'adsorption sur les sites les plus actifs et pour P/P_0 entre 10^{-4} et 10^{-1} le remplissage des micropores. En même temps a lieu le recouvrement de la surface restante par un nombre suffisant de molécules pour constituer statistiquement une couche monomoléculaire compacte (équation BET) [199]; pour des pressions plus importantes, il y a adsorption en multicouches et remplissage des mésopores les plus petits par condensation capillaire ; pour des pressions encore plus élevées, tous les grands mésopores sont remplis, la limite étant atteinte pour $P/P_0 = 1$ (saturation du gaz adsorbé).

La surface spécifique (surface interne et externe accessibles) à l'azote a été déterminée d'après l'équation BET de l'isotherme d'adsorption, en prenant en compte toutes les irrégularités existant à l'échelle moléculaire. Le volume poreux (en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) permet d'évaluer le volume des pores accessibles, à partir de la quantité d'azote adsorbé, supposé liquide, rapportée à un gramme d'adsorbant. Le volume microporeux (V_m) est déterminé directement sur l'isotherme en convertissant la valeur du volume d'azote gazeux v_a correspondant au palier d'adsorption (en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) en volume de liquide (V_{liquide}) à l'aide de l'équation :

$$V_m = V_{\text{liquide}} = \text{masse d'adsorbat} / \text{masse volumique du liquide} (\rho_l)$$

$$\text{or, masse d'adsorbat} = v_a \cdot \rho_g \text{ et } \rho_g = M / V_M$$

$$\text{pour l'azote, } M = 28,0134 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1} ; \rho_l = 0,8081 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3} ; V_M = 22414 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{donc : } V_m = 1,5468 \cdot 10^{-3} v_a$$

Des tests d'adsorption-désorption d'azote ont été réalisés sur des composites constitués d'une couche de zéolithe non calcinée sur des cristaux calcinés de zéolithe de cœur et comparés aux valeurs observées pour la zéolithe de cœur calcinée seule. La couche périphérique des composites n'étant pas calcinée, la mesure de la surface spécifique nous renseigne sur la continuité de la couche périphérique. En effet, une couche continue non calcinée ne permet pas le passage des molécules d'azote. Celles-ci ne peuvent donc pas être adsorbées par la zéolithe de cœur. Les valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux doivent donc être très faibles voire nulles si la couche périphérique est effectivement continue. Avant l'analyse par adsorption d'azote, l'échantillon référence de zéolithe de cœur est dégazé une heure à 90 °C et 15 heures à 345 °C sous vide. Pour les composites et leur couche périphérique non calcinée, il est important que le dégazage ne modifie pas leur porosité : le dégazage est donc limité à 120 °C pendant douze heures sous vide. Ces premiers tests permettent d'évaluer la continuité de la couche périphérique.

L'évolution de la surface BET, du volume microporeux et du taux de recouvrement a été déterminée en fonction de la durée de synthèse du composite et du nombre de couches formées. Pour une meilleure comparaison, les volumes microporeux sont tous calculés en convertissant la valeur du volume d'azote gazeux adsorbé à la pression relative $P/P_0 = 0,30$ [200]. Les taux de recouvrement des composites, calculés à partir de la surface BET (τ_{BET} , Equation II.1) ou à partir du volume microporeux (τ_{V_m} , Equation II.2), sont obtenus respectivement par les formules suivantes :

$$\tau_{\text{BET}} = \left\{ \frac{\text{Surface BET référence} - \text{Surface BET composite}}{\text{Surface BET référence}} \right\} \times 100 \quad (\text{Equation II.1})$$

$$\tau_{\text{Vm}} = \left\{ \frac{\text{Volume microporeux référence} - \text{Volume microporeux composite}}{\text{Volume microporeux référence}} \right\} \times 100 \quad (\text{Equation II.2})$$

Ces taux permettent d'apprécier le recouvrement du composite zéolithe-zéolithe. Calculés à partir des surfaces BET ou des volumes microporeux, ils donnent une première indication et peuvent être complétés par des mesures d'adsorption de molécules sondes organiques (1,3,5-triméthylbenzène, ...).

II.1.5.2 Adsorption de molécules organiques

Certains composites sont aussi caractérisés par adsorption de TMB (1,3,5-triméthylbenzène), butane et toluène. L'appareil utilisé est une thermo-balance de type TAG 24 S 12 (SETARAM). L'étude thermogravimétrique consiste ici à déterminer les capacités d'adsorption d'un solide composite par l'observation des variations de sa masse lorsqu'il est soumis à une atmosphère saturée en adsorbable à 25°C.

II.2 Analyses élémentaires

II.2.1 Analyses par fluorescence X des solides

La composition en éléments Si, Al, K et Na des zéolithes synthétisées a été déterminée par fluorescence X sur un appareil de type PHILIPS MagiX. L'échantillon a été préparé de deux manières différentes. La première a consisté à réaliser une perle ; pour cela environ 900 mg sont mélangés à 5,4 g de $\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$ et quelques mg de LiBr (anti-mouillant). Le mélange est fondu dans un creuset en platine par chauffage à 1200 °C pendant 11 minutes dans un four de type PHILIPS Minifuse2. Une deuxième méthode qui permet la récupération de l'échantillon, consiste à compacter environ 200 mg de produit à l'aide d'une presse HERZOG et de faire l'analyse élémentaire sur la pastille ainsi obtenue.

II.2.2 Analyses par microsonde électronique (EDAX)

Pour certains échantillons, les analyses des éléments Si et Al ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage PHILIPS XL 30 équipé d'une sonde d'analyse EDAX (« Energy Dispersive X-ray fluorescence Analysis » du type OXFORD ISIS-ENERGY). Les cristaux sont préalablement noyés dans une résine époxy polymérisable, polis puis métallisés par dépôt d'une fine couche de carbone. Le diamètre de résolution de la sonde étant de l'ordre de 1 μm et la profondeur d'analyse d'environ 3 à 5 μm , les cristaux à analyser doivent présenter des dimensions de l'ordre de 5 μm au minimum. Afin de déterminer la répartition des éléments dans les solides, des cartographies X et des lignes de profils en concentration ont été réalisées.

II.2.3 Analyses des eaux mères par absorption atomique

Les eaux mères des synthèses (liquides récupérés après filtration des solides) n'ont pas nécessité de préparations particulières pour leur analyse par absorption atomique. Un spectrophotomètre Varian Techtron AA6 a été utilisé, les conditions de mesures pour les différents éléments analysés sont résumées dans le Tableau II.2.

Tableau II.2 : Conditions d'analyses des éléments présents dans les eaux mères par absorption atomique.

Elément	Longueur d'onde (nm)	Intensité de la lampe (mA)	Nature du mélange gazeux de la flamme réductrice
Na	292,2	5	Air/propane
K	404,4	5	Air/propane
Si	251,6	8	Acétylène/N ₂ O
Al	309,2	8	Acétylène/N ₂ O

II.3 Réactifs

Le Tableau II.3 regroupe tous les réactifs (sources minérales et organiques) utilisés au cours de ce travail.

Tableau II.3 : Liste des réactifs inorganiques et organiques utilisés.

Source	Réactif	Pureté (observations)	Fournisseur
Silicium	Ludox HS30	30 % SiO ₂ , 70 % H ₂ O	Aldrich
	Ludox HS40	40 % SiO ₂ , 60 % H ₂ O	Aldrich
	Bindzil 30/220	30 % SiO ₂ , 70 % H ₂ O	Akzo Nobel
	Cab-O-Sil M5	> 98 %	Cabot Gmbh
	TEOS (tétraéthoxysilane)	> 98 %	Fluka
	Si[OC ₂ H ₅] ₄	> 98 %	Fluka
	Silicate de sodium	27 % SiO ₂ , 10 % NaOH, 63 % H ₂ O	Fluka
Aluminium	MN Kieselgel 60	0,063-0,2 mm 70-230 mesh	Macherey-Nagel
	Isopropoxyde d'aluminium Al[(CH ₃) ₂ CHO] ₃	> 98 %	Aldrich
Aluminium	Aluminate de sodium	54 % Al ₂ O ₃ , 37% Na ₂ O, 9 % H ₂ O	Carlo-Erba
	Cations alcalins	Hydroxyde de sodium NaOH	> 98 %
Hydroxyde de potassium KOH		> 86 %	Prolabo
Fluor	Acide fluorhydrique HF	40 % HF, 60 % H ₂ O	Carlo-Erba
Structurants organiques	Hydroxyde de tétraéthylammonium, TEOH	20 % TEOH, 80 % H ₂ O	Fluka
	Hydroxyde de tétraméthylammonium pentahydraté, TMAOH•5H ₂ O	> 98 %	Fluka
	Hydroxyde de tétrapropylammonium, TPAOH	20 % TPAOH, 80 % H ₂ O	Fluka

Tableau II.3 (suite) : Liste des réactifs inorganiques et organiques utilisés.

Structurants organiques (suite)	Fluorure de tétraéthylammonium bi-hydraté, TEAF•2H ₂ O	> 97 %	Fluka
Autre molécule organique	Triéthanolamine, TrEA	> 98 %	Fluka
	Ethylène diamine	> 99 %	Fluka
Polymère catio- nique	Chlorure de po- ly(diallyldiméthylammonium), PDDMACl	20 % PDDMACl, 80 % H ₂ O, M _w > 200000	Aldrich

II.4 Synthèse des matériaux

II.4.1 Synthèse des zéolithes de cœur

Les synthèses hydrothermales ont été effectuées dans des autoclaves en acier inoxydable équipés d'une chemise en Téflon. Le volume des autoclaves était de 20, 40 ou 120 cm³, mais le volume utile correspond aux deux tiers du volume total. Les compositions molaires des différents gels utilisés pour la synthèse des zéolithes de cœur ainsi que leurs conditions de synthèse (température (°C) et durée (jours)) sont reportées dans le Tableau II.4

Tableau II.4 : Compositions molaires des différents gels utilisés pour la synthèse des zéolithes de cœur ainsi que leurs conditions de synthèse (température (°C) et durée (jours)).

Zéolithe (Type structural)	Composition molaire des gels	Température (°C), Durée (jours)
ZSM-5 (MFI) ^a	0,6 K ₂ O : 0,25 (TPA) ₂ O : 0,02 Al ₂ O ₃ : 1 SiO ₂ : 30 H ₂ O	170 °C, 2 jours
Zéolithe X (FAU) ^b	4,76 Na ₂ O : 2 TrEA : 1 Al ₂ O ₃ : 3,5 SiO ₂ : 454 H ₂ O	110 °C, 2 jours
Zéolithe Bêta (BEA) ^c	0,275 (TEA) ₂ O : 1 SiO ₂ : 0,6 HF : 6 H ₂ O	80 °C, 15 jours

Tableau II.4 (*suite*) : Compositions molaires des différents gels utilisés pour la synthèse des zéolithes de cœur ainsi que leurs conditions de synthèse (température (°C) et durée (jours)).

Mordénite (MOR)	4,32 Na ₂ O : 1 Al ₂ O ₃ : 19 SiO ₂ : 293,6 H ₂ O	170 °C 4 jours
Sodalite (SOD)	1 SiO ₂ : 0,5 TEAF•2H ₂ O : 8 Ethylène diamine	170 °C 14 jours

^a TPA = Tétrapropylammonium, ^b TrEA = Triéthanolamine, ^c TEA = Tétréthylammonium

- Protocole général de synthèse :

Dans tous les cas, les synthèses ont été effectuées selon le protocole suivant. Dans un bécher contenant une solution (si nécessaire) d'agent structurant généralement sous forme d'hydroxyde et sous agitation, on ajoute la quantité d'hydroxyde de sodium ou de potassium (si nécessaire), puis la source d'aluminium (si nécessaire) et la source de silice. Dans le cas d'une synthèse en milieu fluorure, la source d'anion F⁻ est ajoutée en dernier. Le gel obtenu est maintenu sous agitation durant un certain temps afin d'assurer une bonne homogénéisation. Il est ensuite introduit dans la chemise en Téflon de l'autoclave, lequel est placé dans une étuve chauffée à une température fixe pendant une durée allant d'une heure à deux semaines. Après cristallisation, l'autoclave est refroidi et le produit est récupéré par filtration, lavé à l'eau distillée et séché à 60 °C dans une étuve.

Après chaque utilisation, les chemises en Téflon sont placées dans un bain d'acide fluorhydrique à 40 % pendant 24 h, puis rincées à l'eau distillée, ce qui assure une dissolution complète des cristaux résiduels provenant de la synthèse.

II.4.1.1 Synthèse de la zéolithe ZSM-5 (MFI) et caractérisations

Le mode opératoire utilisé pour la synthèse des cristaux de zéolithe ZSM-5 (MFI) a été développé à partir de l'expérience acquise au laboratoire. La composition molaire exprimée en moles d'oxydes est : 0,6 K₂O : 0,25 (TPA)₂O : 0,02 Al₂O₃ : 1 SiO₂ : 30 H₂O. Le gel permettant la synthèse de la zéolithe ZSM-5 est obtenu selon le protocole suivant : de l'isopropoxyde d'aluminium (Aldrich) est hydrolysé dans une solution d'hydroxyde de tétrapropylammonium (20% en masse, Fluka), l'alcool formé est évaporé. De l'hydroxyde de potassium (85%, Fluka) est ensuite ajouté, dans le même temps la solution de silice colloïdale (Ludox HS-40) est ajoutée. Le mélange est agité jusqu'à l'obtention d'un gel homogène puis

placé dans un autoclave chemisé de Téflon de 40 cm³ et la cristallisation se fait à 170 °C pendant 48 h. Après chauffage, le produit est filtré sur Büchner et lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Le produit est ensuite séché dans une étuve à 60 °C.

La pureté des échantillons est vérifiée par diffraction de rayons X. Le diffractogramme est comparé à celui du type structural MFI simulé [201]. La phase obtenue est bien de type MFI (Figure II.1).

L'observation au microscope électronique à balayage montre que les cristaux de zéolithe ZSM-5 (MFI) sont maclés, de forme pseudo-sphérique et composés de cristallites. Les cristaux non agglomérés mesurent en moyenne 20 µm (vue d'ensemble en encart de la Figure II.1).

La composition chimique des cristaux calcinés déterminée par fluorescence X est donnée dans le Tableau II.5. Il faut noter que le rapport K/Al du solide calciné est de 0,7 alors que dans le gel initial ce rapport est de 30.

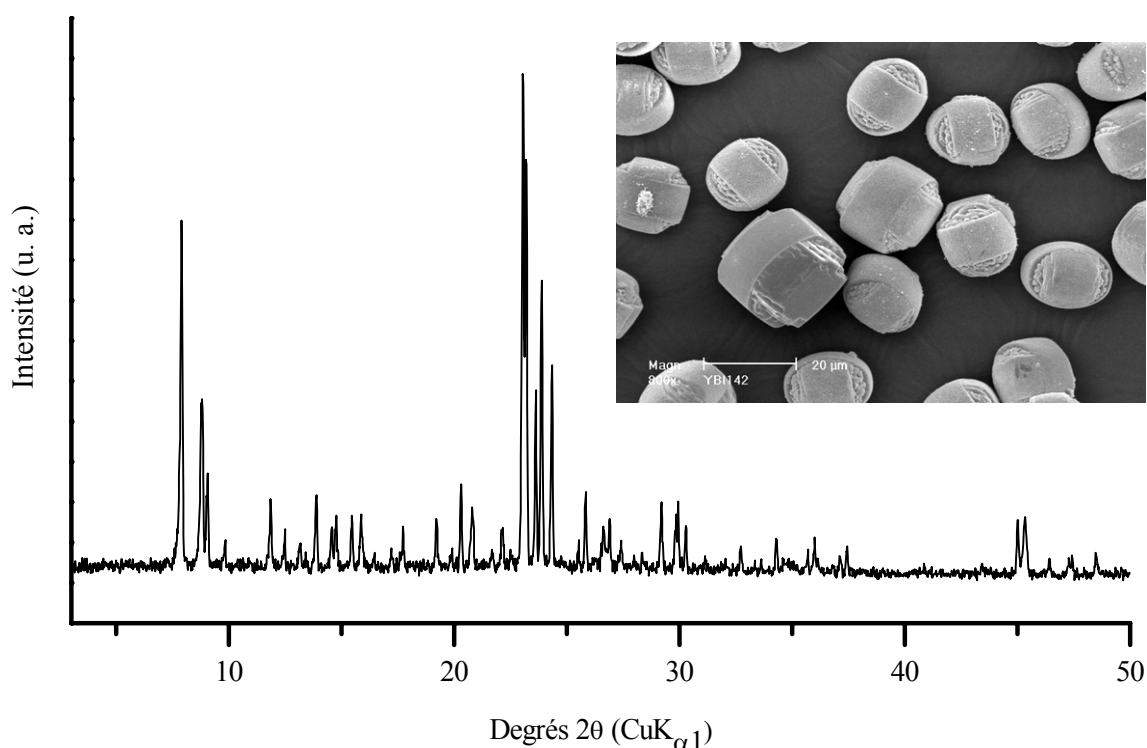


Figure II.1 : Diffractogramme de rayons X sur poudre et vue d'ensemble des cristaux de la zéolithe ZSM-5 (MFI) (encart).

Tableau II.5 : Composition chimique (% en masse) des cristaux de zéolithe ZSM-5 (MFI) utilisés comme cœur pour la formation du composite de type « core-shell » silicalite-1 (MFI) / zéolithe ZSM-5 (MFI).

Rapport molaire (zéolithe)		% K	% Al	% Si
Si/Al	K/Al	(en masse)	(en masse)	(en masse)
14	0,7	3,0	2,8	42,3

L'adsorption d'azote a permis d'évaluer la surface spécifique et le volume microporeux des cristaux de zéolithe ZSM-5 (MFI) calcinés (Figure II.2). La valeur de la surface spécifique est d'environ $400 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et celle du volume microporeux de $0,126 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont légèrement en-dessous de celles trouvées pour une zéolithe de type MFI parfaitement cristallisée ayant une surface spécifique d'environ $450 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [202]. Cela est peut être attribué à la présence de potassium occlus dans les canaux.

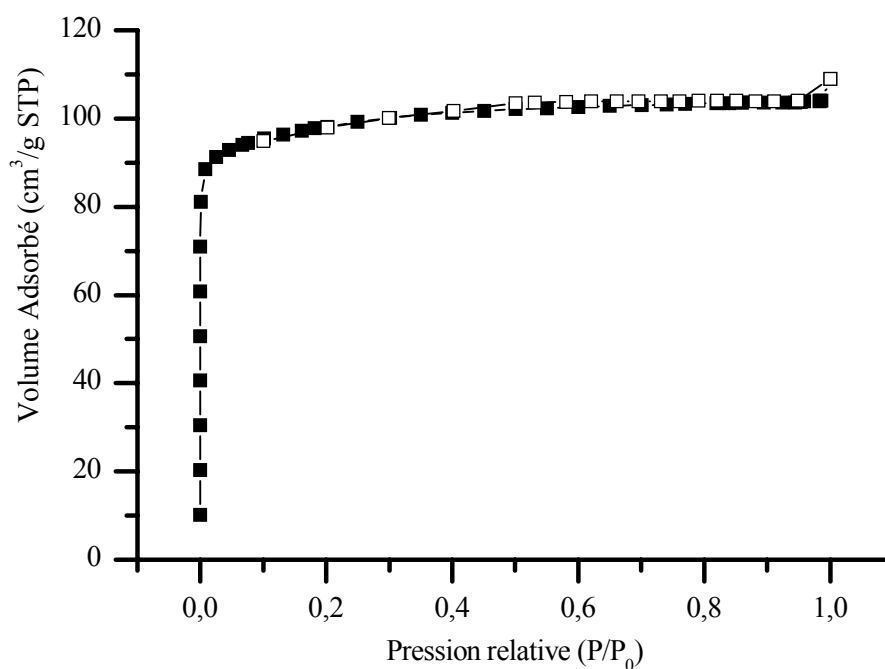


Figure II.2 : Isotherme d'adsorption (■) – désorption (□) d'azote de la zéolithe ZSM-5 (MFI) calcinée.

II.4.1.2 Synthèse de la zéolithe X (FAU) et caractérisations

Le protocole de synthèse retenu est celui développé par Hamilton *et al.* [203]. Il permet d'obtenir des cristaux de taille supérieure à 10 μm . La préparation du gel se fait de la manière suivante : de la silice (Cab-O-Sil M5), de l'hydroxyde de sodium (Fluka) et l'eau distillée sont mélangés et laissés sous agitation jusqu'à dissolution de la silice. Une seconde solution est préparée en dissolvant de l'aluminate de sodium : NaAlO_2 (Carlo Erba 54% Al_2O_3 ; 37% Na_2O) dans une solution contenant de la triéthanolamine (TrEA, Fluka). Les sources d'aluminium et de silice sont mélangées sous agitation afin d'obtenir un gel homogène de composition molaire : 4,76 Na_2O : 2 TrEA : 1 Al_2O_3 : 3,5 SiO_2 : 454 H_2O . Le mélange réactionnel est placé dans un autoclave de 40 cm^3 chemisé de Téflon et la cristallisation se fait à 110 $^\circ\text{C}$ pendant 48 heures. Après chauffage, le produit est filtré sur Büchner et lavé plusieurs fois à l'eau distillée. Il est ensuite séché dans une étuve à 60 $^\circ\text{C}$.

La pureté des échantillons de zéolithe X est vérifiée par diffraction de rayons X. Le diffractogramme (Figure II.3) est comparé au diffractogramme simulé du type structural FAU [201].

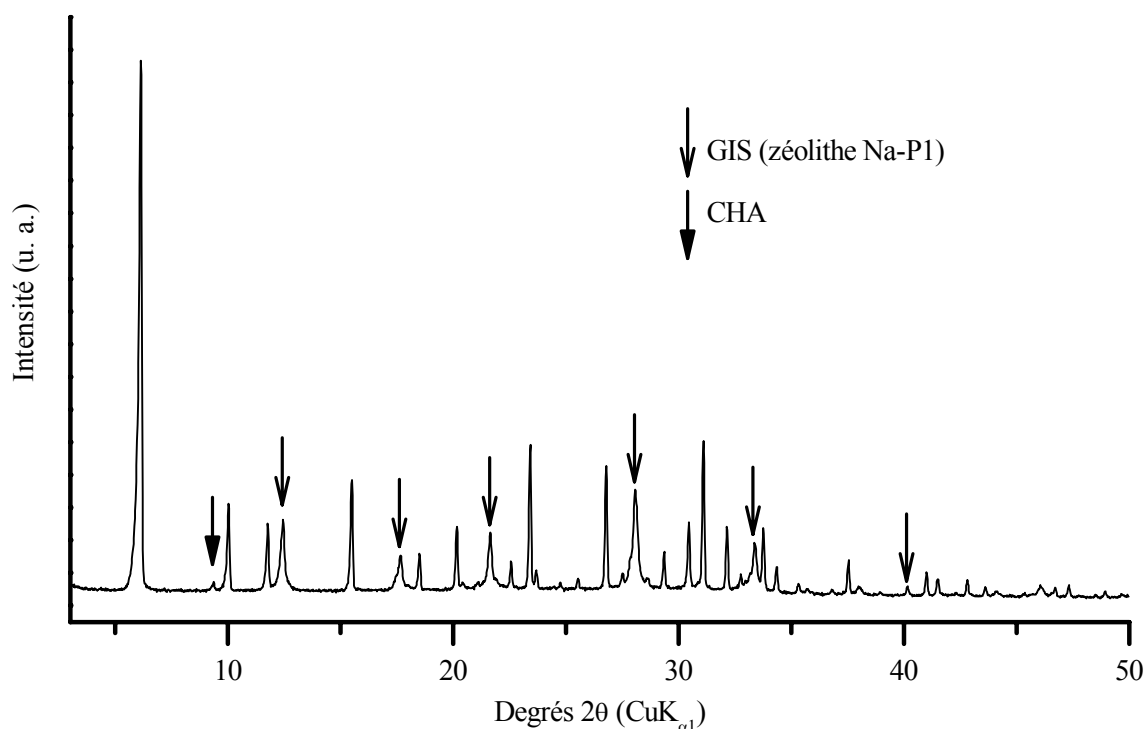


Figure II.3 : Diffractogramme de rayons X sur poudre des cristaux de zéolithe X (échantillon brut de synthèse), les flèches indiquent la présence d'impuretés de type GIS et CHA.

Il apparaît clairement que des pics n'appartenant pas à la faujasite sont présents. Une recherche de phase a montré que ces pics correspondent à un mélange de zéolithes. La phase majoritaire est celle de type FAU, les deux autres phases visibles mais minoritaires sont GIS (zéolithe Na-P1) et CHA. De nombreux essais de synthèse n'ont pas permis d'obtenir une zéolithe X pure. Ces résultats ont également été obtenus par Hamilton *et al.*, cette méthode de synthèse ne permet pas d'éviter l'obtention de cristaux de phases parasites.

L'observation au microscope électronique à balayage (Figures II.4a et b) montre des cristaux de tailles comprises entre 15 et 40 μm . La morphologie est typique des cristaux de zéolithe de type structural FAU. Leur forme en octaèdres les distingue des cristaux de zéolithe Na-P1 (GIS) et de type CHA sphériques.

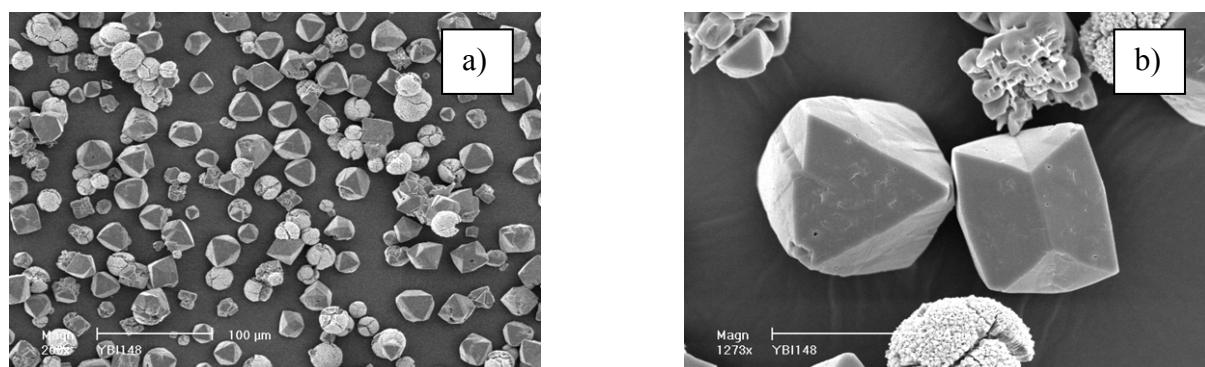


Figure II.4 : Clichés MEB : (a) vue d'ensemble de cristaux de zéolithe X (FAU) avec des agrégats de zéolithes Na-P1 (GIS) et R (CHA) et (b) vue de cristaux de zéolithe X (FAU).

L'analyse chimique par microsonde électronique des cristaux calcinés (Tableau II.6) montre que le rapport Si/Al est de 1,3. Cette valeur confirme bien que l'on est en présence de zéolithe X (FAU) et pas de zéolithe Y (FAU).

Tableau II.6 : Composition chimique des cristaux de zéolithe X (FAU) utilisés comme cœur pour la formation du composite purement zéolithique, zéolithe A (LTA) / zéolithe X (FAU).

Rapport molaire (zéolithe)		% Na	% Al	% Si
Si/Al	Na/Al	(en masse)	(en masse)	(en masse)
1,3	0,9	13,2	17,2	23,2

Les cristaux calcinés présentent une surface spécifique relativement faible pour une telle zéolithe (mesurée par la méthode BET) d'environ $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$. La présence de la zéolithe P (GIS) et de la zéolithe R (CHA) (cristaux en forme de sphère, Figure II.4a) de surface spécifique plus faible pourrait expliquer la valeur obtenue.

II.4.1.3 Synthèse de la zéolithe Bêta (BEA) et caractérisations

Le protocole de synthèse retenu est celui développé par Cambor *et al.* [191]. Il permet d'obtenir des cristaux de zéolithe Bêta (BEA) purement silicique parfaitement cristallisée et d'une taille supérieure à $10 \mu\text{m}$, ce qui est avantageux pour le dépôt d'une couche d'une autre zéolithe à la surface d'un cristal. On prépare un gel réactionnel de composition molaire : 0,55 TEAOH : 1 SiO_2 : 0,6 HF : 6 H_2O . Pour ce faire on mélange du tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich) et de l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH en solution à 20% en masse, Fluka) qu'on laisse sous agitation jusqu'à l'obtention d'un gel dense (évaporation de l'alcool et de l'eau à température ambiante pour obtenir les 6 moles d'eau nécessaires) ; on ajoute ensuite la solution d'acide fluorhydrique nécessaire (HF 40%, Carlo Erba). Il se forme alors un solide blanc qu'il faut briser le plus finement possible. Le solide formé est alors placé dans un autoclave de 120 cm^3 chemisé de Téflon puis est chauffé à 140°C dans une étuve pendant 9 jours. La synthèse terminée, les cristaux sont récupérés par filtration et lavés avec de l'eau distillée puis séchés.

La pureté de l'échantillon est vérifiée par diffraction de rayons X. Le diffractogramme observé (Figure II.5) est comparé au diffractogramme simulé du type structural BEA [201]. La structure de type BEA combinant les deux polymorphes A et B est bien retrouvée, comme l'ont montré Cambor *et al.* [191].

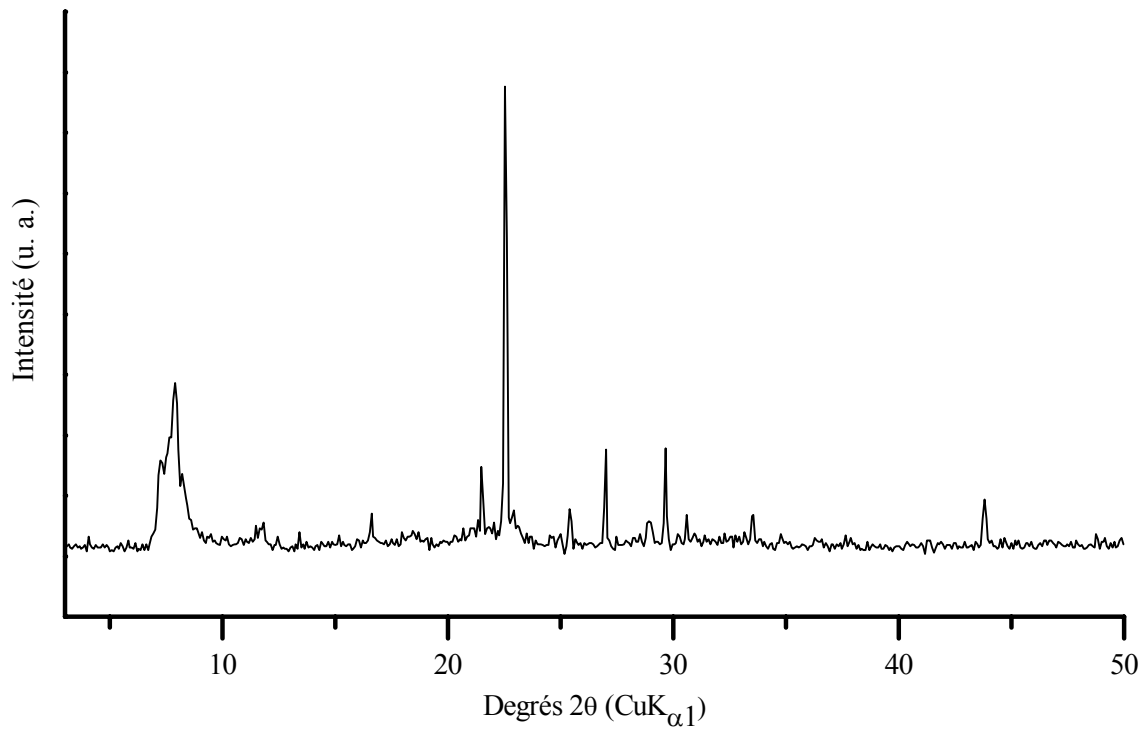


Figure II.5 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de zéolithe Bêta silicique (BEA) brute de synthèse.

La morphologie de type bipyramides à base carrée et à sommets tronqués est caractéristique des cristaux de zéolithe Bêta (BEA) (Figure II.6). Les cristaux sont bien dispersés et mesurent en moyenne $12 \times 15 \mu\text{m}$. La distribution en taille des cristaux n'est pas très étroite, ceci pourrait être lié à la précipitation rapide du gel au moment de l'ajout de l'acide fluorhydrique qui rend le mélange inhomogène.

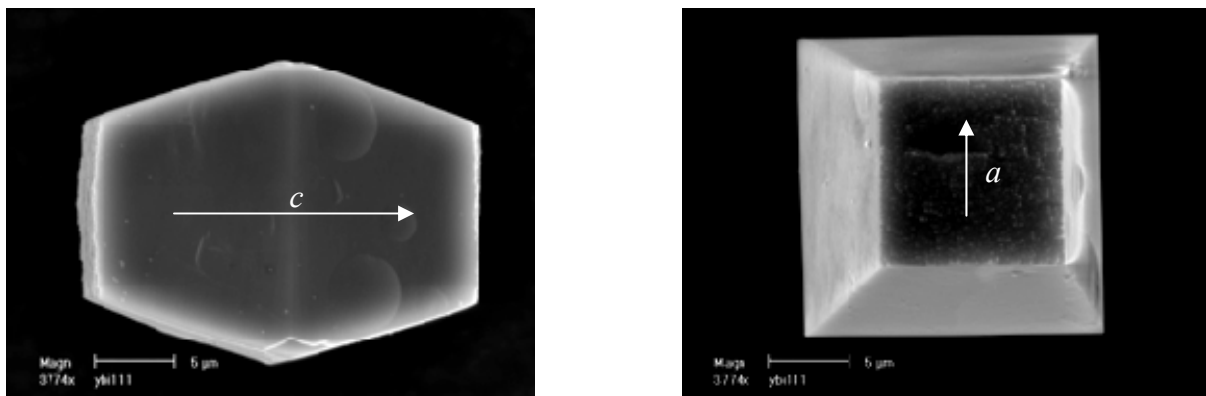


Figure II.6 : Clichés MEB : vues d'un cristal de zéolithe Bêta (BEA). Les axes cristallographiques a et c sont représentés par des flèches.

La surface spécifique des cristaux de zéolithe Bêta (BEA) calcinés a été déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption d'azote (Figure II.7). Cette surface est d'environ $600 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$

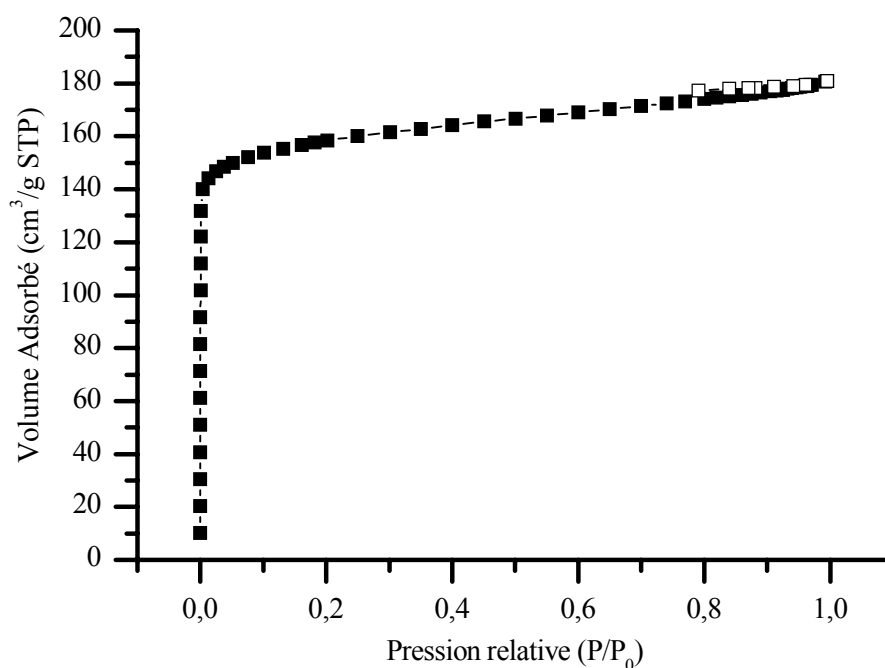


Figure II.7 : Isotherme d'adsorption (■) – désorption (□) d'azote de zéolithe Bêta (BEA) calcinée.

et le volume microporeux de $0,250 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Ces valeurs sont en accord avec celles observées par Cambior *et al.* [191].

II.4.1.4 Synthèse de la zéolithe mordénite (MOR) et caractérisations

Le mode opératoire retenu est celui développé par Warzywoda *et al.* [73]. Il permet d'obtenir des cristaux d'une taille supérieure à $15 \mu\text{m}$. On prépare un gel réactionnel de composition exprimée en moles d'oxydes : $4,32 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 19 \text{ SiO}_2 : 293,6 \text{ H}_2\text{O}$. Pour cela, de l'hydroxyde de sodium (Fluka) et de l'aluminate de sodium (Carlo-Erba 54% Al_2O_3 , 37% Na_2O) sont dissous dans de l'eau distillée. Cette solution est ensuite filtrée sur membrane ($0,2 \mu\text{m}$) afin d'éliminer les impuretés restantes provenant de l'aluminate de sodium. La source de silice est préparée en mélangeant une silice poreuse (MN Kieselgel 60, Macherey-Nagel, $0,063\text{-}0,2 \text{ mm}$; 70-230 mesh) avec le reste d'eau distillée. Les deux solutions sont ensuite mélangées et laissées sous agitation quelques minutes puis l'ensemble est transvasé dans un

autoclave de 120 cm³ chemisé de Téflon et chauffé à 170 °C dans une étuve pendant 4 jours. La synthèse terminée, les cristaux sont récupérés par filtration et lavés avec de l'eau distillée puis séchés.

Le diffractogramme (Figure II.8) de l'échantillon brut de synthèse est comparé à celui du type structural MOR simulé [201]. Tous les pics ont été attribués à la structure de type MOR. La diffraction de rayons X montre que le produit obtenu est pur.

Les cristaux de mordénite ont généralement la forme d'aiguilles plus ou moins allongées. Dans notre cas, ils sont de forme elliptique et aplatie et mesurent en moyenne 20 x 35 µm (Figures II.9a et b). Certains ont une forme en étoile constitués de trois d'entre eux maclés selon un angle de 60 °. Des stries sont observées sur les faces prismatiques les plus développées (Figure II.9b). Cela permet de déduire la direction de leur axe cristallographique *c* qui est parallèle aux stries [204].

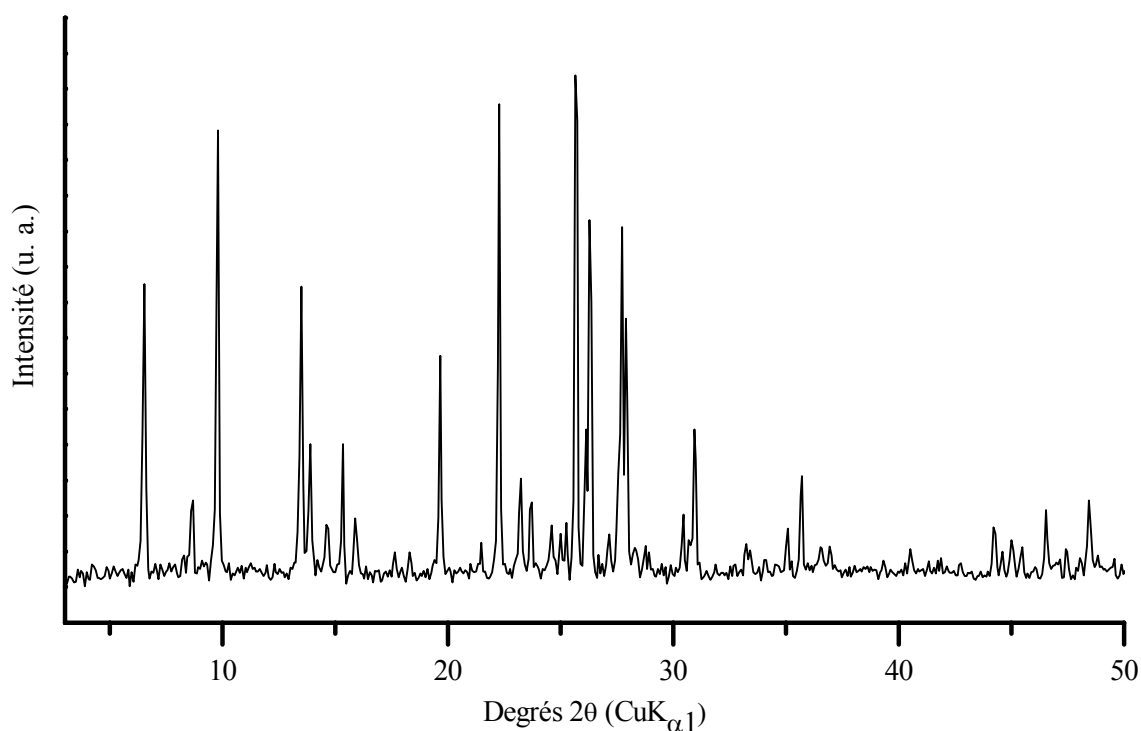


Figure II.8 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de la mordénite (MOR) brute de synthèse.

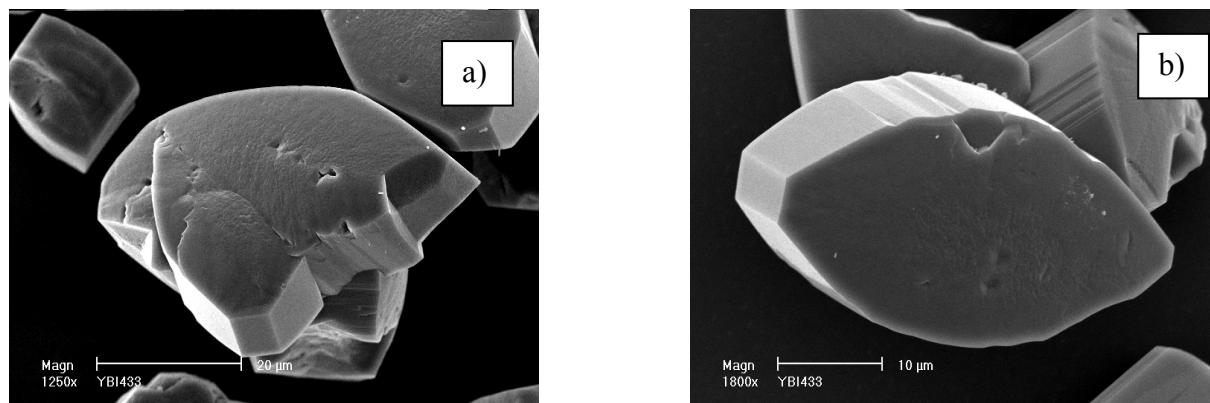


Figure II.9 : Morphologie des cristaux de zéolithe mordénite (MOR).

La composition chimique des cristaux calcinés déterminée par fluorescence X est donnée dans le Tableau II.7, le rapport Si / Al est de 5,6. Cette valeur est conforme à ce que l'on pouvait attendre.

Tableau II.7 : Composition chimique (% en masse) des cristaux de mordénite utilisés comme zéolithe de cœur pour la formation du composite de type « core-shell » silicalite-1 / mordénite.

Rapport molaire (zéolithe)		% Na	% Al	% Si
Si/Al	Na/Al	(en masse)	(en masse)	(en masse)
5,6	0,9	4,7	6,43	37,7

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) de la mordénite (MOR), enregistrées sous air, sont présentées sur la Figure II.10. Sur la courbe ATG, la perte de masse totale est de 8,6 %. Cette perte correspond à l'élimination de l'eau physisorbée et l'eau ocluse dans les canaux, elle se situe entre 20 et 350 °C. La courbe ATD correspondante présente un pic endothermique à 100 °C attribuable au départ de l'eau physisorbée puis une dérive importante plus difficile à interpréter.

La mesure par adsorption d'azote montre une surface spécifique d'environ $220 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et un volume microporeux de $0.097 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figure II.11a). Ces valeurs relativement faibles sont dues à la présence des cations sodium ($\text{Na}/\text{Al} = 0,9$) dans les canaux de la zéolithe. L'échange de ces cations, même partiel, par des protons permet d'augmenter la surface spécifique et le volume microporeux. Les valeurs mesurées pour cette zéolithe mordénite (MOR)

échangée dont le rapport Na/Al = 0,3 sont ainsi pour la surface spécifique : $430 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et pour le volume microporeux : $0,176 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ (Figure II.11b). Ces valeurs sont comparables à celles trouvées dans la littérature [205].

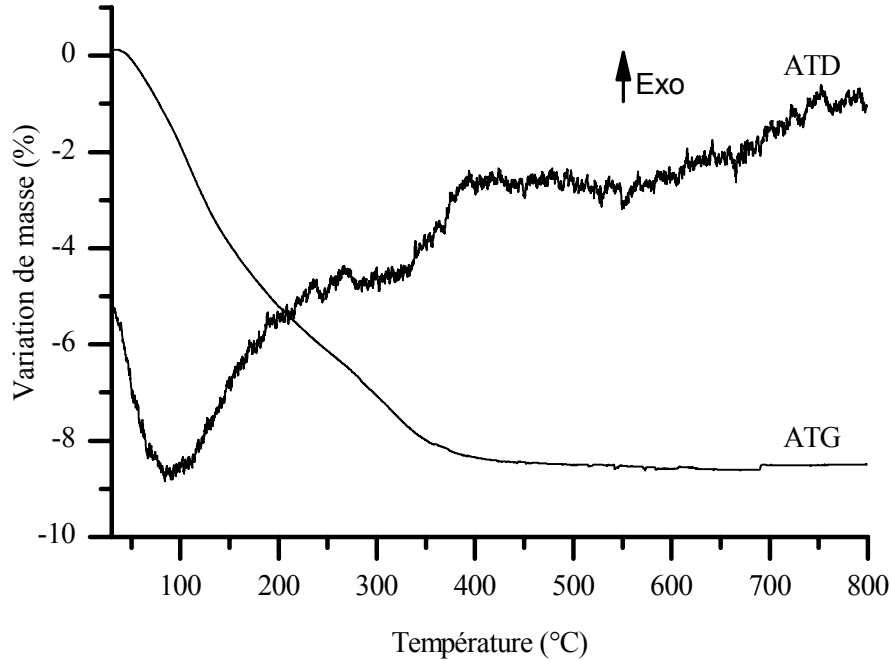


Figure II.10 : Courbes ATG – ATD sous air de la mordénite (MOR) brute de synthèse.

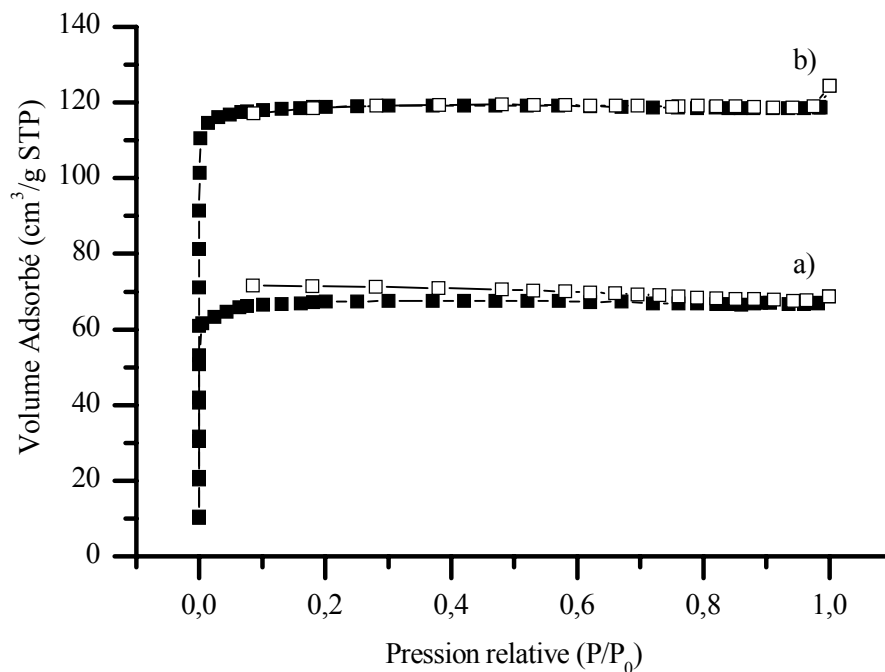


Figure II.11 : Isotherme d'adsorption (■) – désorption (□) d'azote de la zéolithe mordénite (MOR) : (a) forme Na brute de synthèse et (b) forme H^+ .

II.4.1.5 Synthèse de la sodalite silicique (SOD) et caractérisations

Nous avons utilisé une méthode modifiée par rapport à celle utilisée par Bibby *et al.* [22] qui conduit à des cristaux d'une taille supérieure à 20 μm . On prépare un gel réactionnel de composition molaire : 1 SiO_2 : 0,5 $\text{TEAF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$: 8 Ethylène diamine. A cet effet, la source de silice est préparée en mélangeant une silice poreuse (MN Kieselgel 60, Macherey-Nagel, 0,063-0,2 mm ; 70-230 mesh) avec le fluorure de tétraéthylammonium bi-hydraté ($\text{TEAF}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$) et l'éthylène diamine. Le tout est mélangé et laissé sous agitation quelques minutes. L'ensemble est ensuite transvasé dans un autoclave de 120 cm^3 chemisé de Téflon, puis chauffé à 170 $^\circ\text{C}$ dans une étuve pendant 14 jours. La synthèse terminée, les cristaux sont récupérés par filtration et lavés avec de l'eau distillée puis séchés.

Le diffractogramme (Figure II.12) de l'échantillon brut de synthèse est comparé à celui du type structural SOD simulé [201]. Tous les pics ont été attribués à la structure de type SOD.

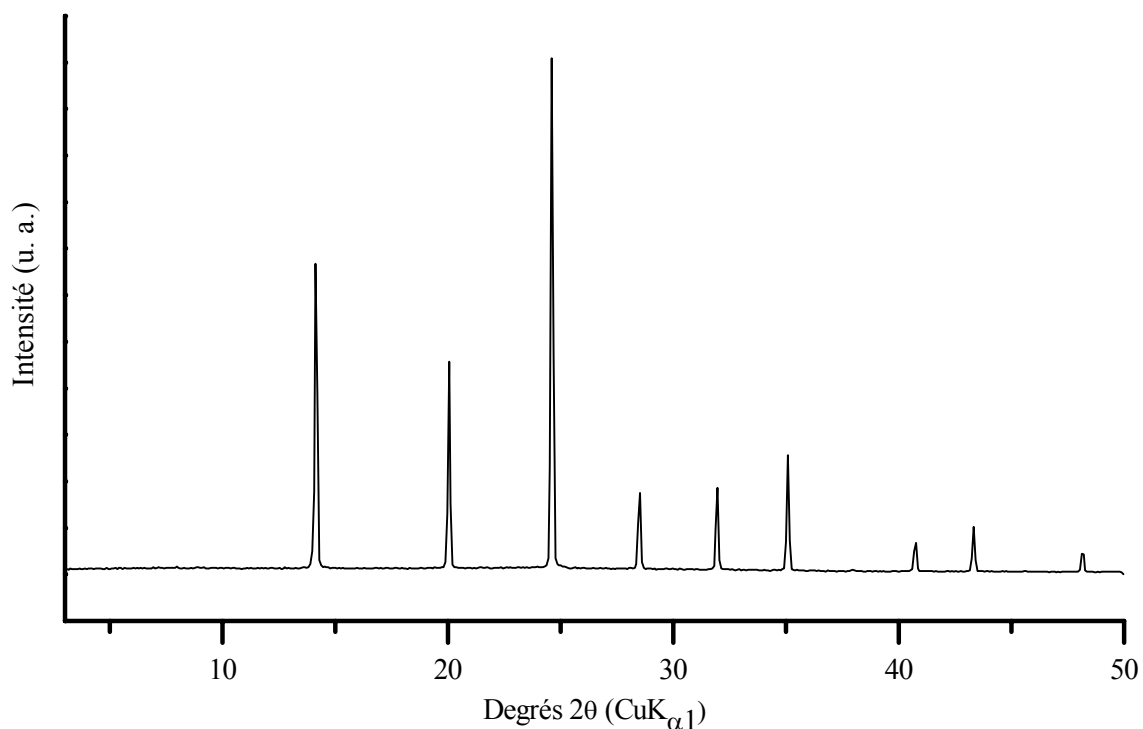


Figure II.12 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de la sodalite silicique (SOD) brute de synthèse.

Les cristaux sont en forme d'octaèdres tronqués ; ils ne sont pas agglomérés et mesurent en moyenne 30 μm (Figures II.13a et b). Des cristaux de type MFI en impureté sont visibles mais en très faible quantité (Figure II.13a).

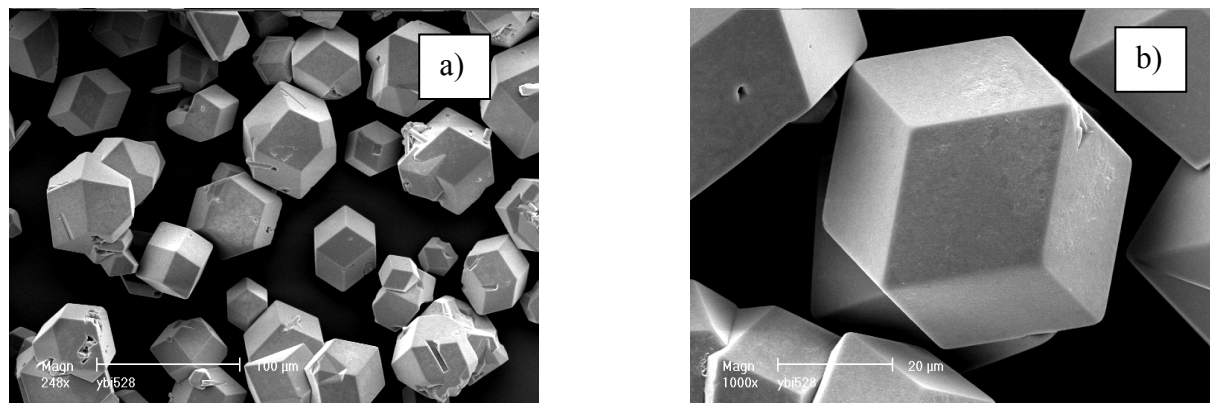


Figure II.13 : Clichés MEB : (a) vue d'ensemble de cristaux de sodalite silicique (SOD) et (b) vue d'un cristal de sodalite silicique(SOD).

II.4.2 Synthèse des germes nanométriques des zéolithes de couche

Les nanocristaux de zéolithe sont préparés à partir de systèmes dits « solutions claires » ; les compositions molaires des différentes solutions claires utilisées, ainsi que les conditions de synthèse (température ($^{\circ}\text{C}$) et durée (jours)) sont reportées dans le Tableau II.8. La source de silice est dissoute dans une solution contenant le structurant organique. La solution résultante est agitée durant 24 h de manière à obtenir une solution claire. Si nécessaire, la source d'aluminium, préparée à part, est dissoute dans une fraction de la solution contenant le structurant organique. Elle est ensuite ajoutée sous agitation à la source de silice. La solution n'est soumise à aucun vieillissement et le mélange réactionnel est introduit dans un flacon en polypropylène hermétique et mis à l'étuve. La synthèse se fait entre 40 et 100 $^{\circ}\text{C}$ pour des durées allant de 1 jour à 4 semaines. La synthèse terminée, les cristaux sont lavés avec de l'eau distillée et séparés par ultracentrifugations (20000 rpm pendant 1 h), jusqu'à obtention d'un pH voisin de 7. Le pH de la suspension colloïdale de nanocristaux de zéolithe est ensuite ajusté à 9,5 par ajout d'une solution d'ammoniaque à 0,1 % en masse afin de ne pas provoquer l'agrégation des particules entre elles, en se plaçant au dessus de leur point isoélectrique.

Tableau II.8 : Compositions molaires des différentes solutions claires utilisées pour la synthèse des nanocristaux de zéolithe, ainsi que leurs conditions de synthèse (température (°C) et durée (jours)).

Zéolithe (Type structural)	Composition molaire de la solution claire	Température (°C), Durée (jours)
Silicalite-1 (MFI) ^{a, d}	4,5 (TPA) ₂ O : 25 SiO ₂ : 480 H ₂ O : 100 EtOH	80 °C, 4 jours
Zéolithe A (LTA) ^{b, d}	0,3 Na ₂ O : 13,8 (TMA) ₂ O : 1,8 Al ₂ O ₃ : 11,25 SiO ₂ : 752 H ₂ O	40 °C, 10 jours
Zéolithe Bêta (BEA) ^{c, d}	4,5 (TEA) ₂ O : 0,25 Al ₂ O ₃ : 25 SiO ₂ : 295 H ₂ O	80 °C, 15 jours

^a la source de silice est le TEOS, elle est hydrolysée dans la solution de structurant organique.

^b la source de silice est une solution colloïdale de silice (Ludox HS40)

^c la source de silice provient de la lyophilisation d'une solution colloïdale de silice (Ludox HS40)

^d TPA = Tétrapropylammonium ; EtOH = éthanol ; TMA = Tétraméthylammonium ; TEA = Tétréthylammonium

II.4.2.1 Synthèse de nanocristaux de silicalite-1 (MFI) et caractérisations

La solution claire de composition molaire : 9 TPAOH : 25 SiO₂ : 480 H₂O : 100 EtOH est introduite dans un flacon en polypropylène hermétique mis à l'étuve durant 4 jours à 80 °C.

La pureté de l'échantillon est vérifiée par diffraction de rayons X (Figure II.14). Pour cela une partie de la suspension colloïdale de nanocristaux est prélevée puis, après centrifugation, les nanocristaux sont récupérés. Le diffractogramme observé est comparé à celui du type structural MFI simulé [201]. La structure de type MFI est bien retrouvée, cependant la cristallinité de l'échantillon semble être faible, ceci peut être attribué à la taille des particules. Cette

dernière a été mesurée par diffusion dynamique de la lumière. La taille moyenne des nanocristaux de silicalite-1 est de 65 ± 3 nm (encart dans la Figure II.14).

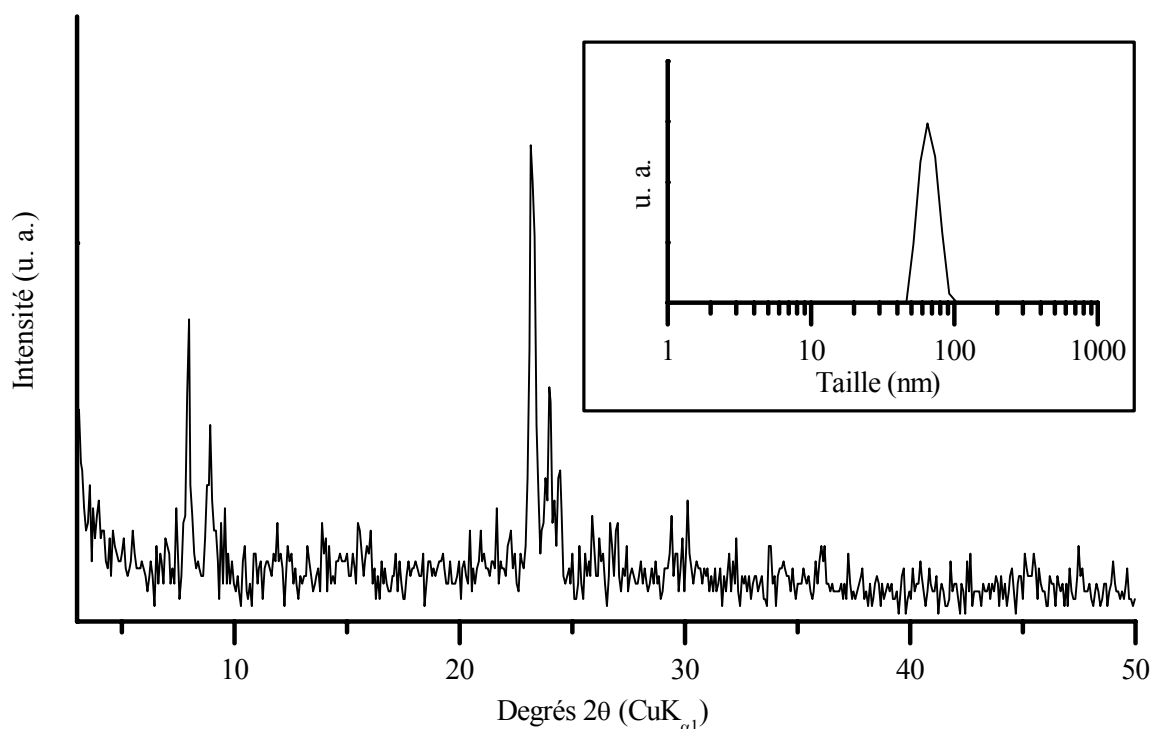


Figure II.14 : Diffractogramme de rayons X sur poudre des nanocristaux de silicalite-1 (MFI) et leur distribution en taille (nm) évaluée par DLS (encart).

II.4.2.2 Synthèse de nanocristaux de zéolithe A (LTA) et caractérisations

Le mélange réactionnel clair de composition molaire : $0,3 \text{ Na}_2\text{O} : 13,8 (\text{TMA})_2\text{O} : 1,8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 11,25 \text{ SiO}_2 : 752 \text{ H}_2\text{O}$ est introduit dans un flacon en polypropylène hermétique et mis à l'étuve à 40°C durant 10 jours.

La pureté de l'échantillon est vérifiée par diffraction de rayons X (Figure II.15). Pour ce faire une partie de la solution de nanocristaux est prélevée et après centrifugation, les nanocristaux sont récupérés. Le diffractogramme observé est comparé au diffractogramme simulé du type structural LTA [201]. Il apparaît clairement qu'un pic caractéristique de la faujasite (pic de très faible intensité à $6,15^\circ 2\theta$) n'appartenant pas à la zéolithe A (LTA) est présent. La taille moyenne des particules mesurée par diffusion dynamique de la lumière est de 137 ± 7 nm (en encart de la Figure II.15).

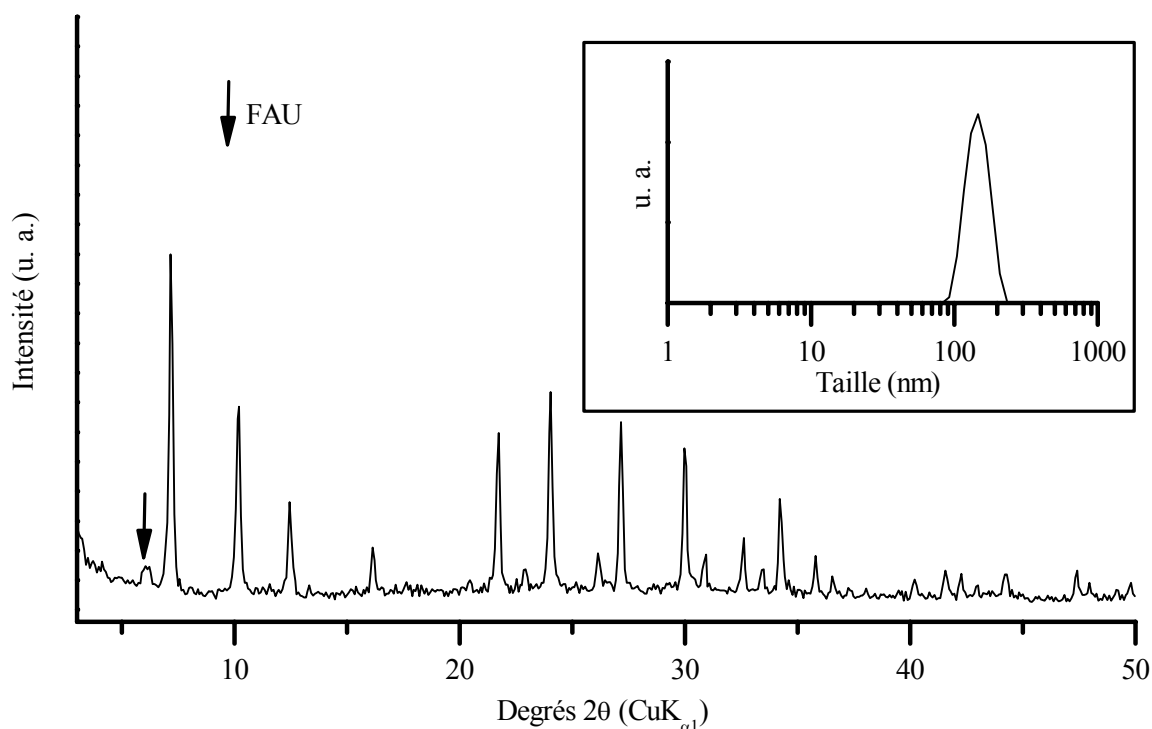


Figure II.15 : Diffractogramme de rayons X sur poudre des nanocristaux de zéolithe A (LTA) et leur distribution en taille (nm) déterminée pas DLS (encart). Présence de traces de Faujasite (flèche).

L'analyse chimique par fluorescence X (Tableau II.9) des cristaux calcinés montre que le rapport Si/Al est de 1,2. Cette valeur est conforme à ce que l'on pouvait attendre. Les résultats montrent également que le rapport Na/Al du solide calciné est de 0,5. Le structurant organique (TMA⁺) présent dans le produit non calciné neutralise le reste des charges de la charpente aluminosilicique.

Tableau II.9 : Composition chimique des nanocristaux de zéolithe A (LTA) utilisés comme germes pour la formation du composite purement zéolithique, zéolithe A (LTA) / zéolithe X (FAU).

Rapport molaire (zéolithe)		% Na	% Al	% Si
Si/Al	Na/Al	(en masse)	(en masse)	(en masse)
1,2	0,5	7,2	18,4	14,8

II.4.2.3 Synthèse de nanocristaux de zéolithe Bêta (BEA) et caractérisations

La préparation des nanocristaux de zéolithe Bêta (BEA) a été faite à partir d'une solution claire de composition 9 TEAOH : 0,25 Al₂O₃ : 25 SiO₂ : 295 H₂O. Le mélange réactionnel est introduit dans un flacon en polypropylène hermétique et mis à l'étuve pendant 15 jours à 80 °C. La diffraction de rayons X montre que la seule phase présente est celle du type structural BEA (Figure II.16). Une mesure par diffusion dynamique de la lumière donne une distribution en taille de particules comprise entre 100 et 250 nm (encart dans la Figure II.16) et sa composition chimique déterminée par fluorescence X correspond à un rapport Si/Al de 14.

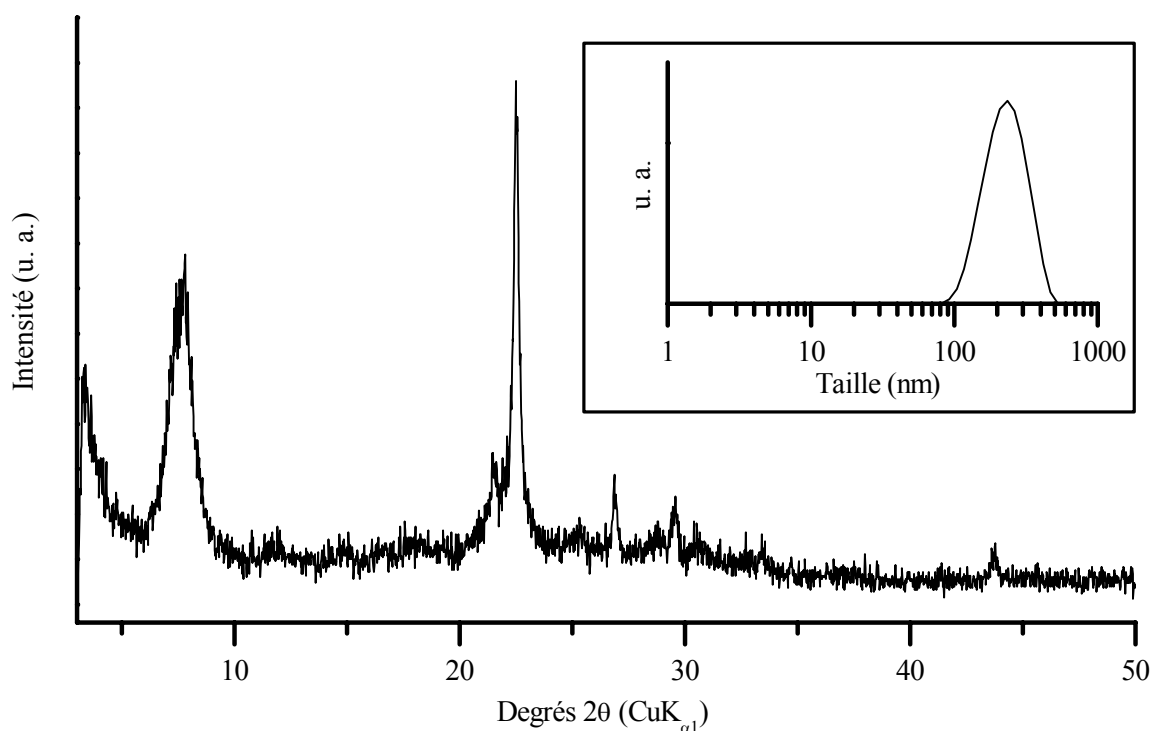


Figure II.16 : Diffractogramme de rayons X sur poudre des nanocristaux de zéolithe Bêta (BEA) et leur distribution en taille (nm) évaluée par DLS (encart).

II.5 Calcination des zéolithes et matériaux composites

De manière générale, la procédure de calcination utilisée pour les matériaux synthétisés dans notre étude est la suivante. Le produit à calciner, étalé en couche fine (environ 3 mm) dans un creuset, a été placé dans un four à moufle (NAGAT) équipé d'un régulateur de température (Gulton, West 2050). Les calcinations ont été réalisées sous air avec une montée en température (3 °C.min⁻¹) comprenant un palier à 200 °C (une à deux heures) destiné à déshydrater le produit dans des conditions douces et limiter ainsi les phénomènes de désalumination

par la vapeur d'eau. Une seconde montée en température ($5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$) permet d'amener l'échantillon à la température de calcination (entre 400 et 600 $^{\circ}\text{C}$ selon les cas). Cette température sera précisée au cas par cas. L'échantillon a été maintenu à cette température durant 2 à 5 heures. Le refroidissement est contrôlé par l'inertie du four.

II.6 Synthèse des composites « core-shell »

II.6.1 Synthèse sans ensemencement

Plusieurs approches ont été envisagées pour la synthèse des composites de type zéolithe – zéolithe sans ensemencement. Les stratégies se divisent de la manière suivante :

- la croissance de cristaux de zéolithe ZSM-5 (MFI) est poursuivie après un traitement acide de surface dans le but de former une couche purement silicique.
- la surface de cristaux de zéolithe de cœur est modifiée *in situ* sans traitement préalable.
- les cations de compensation de zéolithes de type FAU et MOR sont échangés par des cations organiques de type tétraalkylammonium dans le but d'orienter la formation d'une couche zéolithe structurée par ce cation organique.

Ces trois stratégies de synthèse seront décrites en détail dans le chapitre III.

II.6.2 Synthèse par ensemencement et croissance secondaire

Parmi les approches envisageables discutées dans le chapitre I nous avons retenu la méthode mettant en œuvre l'adsorption de germes de zéolithe sur des cristaux de zéolithe suivie de leur croissance. Les cristaux de la zéolithe de cœur et les germes ou nanocristaux de zéolithe à adsorber étant tous chargés négativement dans une solution de pH supérieur au point isoélectrique de la zéolithe de cœur et de la zéolithe de couche, il en résulte des forces répulsives. Pour permettre une adsorption électrostatique, il est nécessaire d'inverser la charge de la surface d'une des deux zéolithes. Le mode opératoire schématisé sur la Figure II.17 peut être décrit de la façon suivante : les cristaux de la zéolithe de cœur sont tout d'abord dispersés à l'aide des ultrasons dans un solvant (eau ou éthanol) puis traités dans une solution de poly-

mère cationique (chlorure de poly(diallyldiméthylammonium)), à 0,5 % en masse, ce qui a pour but d'inverser la charge de surface des ces cristaux. Ils sont ensuite séparés de la solution de polymère par décantation et lavés avec une solution d'ammoniaque (NH_4OH à 0,1%) afin d'éliminer l'excès de polymère et éviter toute agglomération par la suite.

L'adsorption des nanocristaux de la zéolithe de couche étant maintenant possible, les cristaux de cœur traités sont ajoutés à la suspension colloïdale de nanocristaux. Afin d'éliminer l'excès de ces derniers, les composites zéolithe-zéolithe sont séparés de la solution

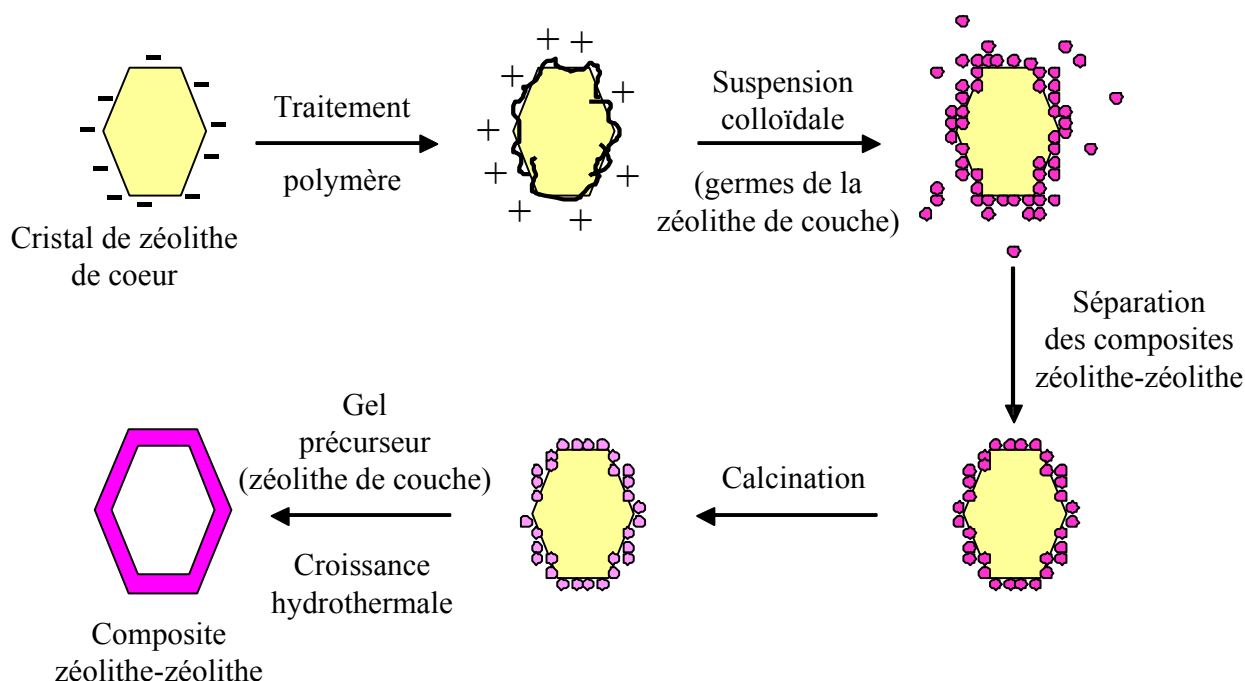


Figure II.17 : Principe général de formation d'un composite zéolithique de type « core-shell ».

par décantation et lavés avec une solution d'ammoniaque à 0,1 %. Les composites constitués de nanocristaux de zéolithe de couche et de cristaux de zéolithe de cœur sont calcinés afin d'extraire l'eau, les structurants et le polymère cationique. Un tel traitement (Figure II.18) permet également de former et de consolider des liaisons entre les deux composantes du matériau composite. Les composites calcinés sont ensuite ajoutés à un gel précurseur de la zéolithe de couche et soumis à un traitement hydrothermal permettant la croissance cristalline des nanocristaux dont les caractéristiques seront précisées au cas par cas. Le composite zéolithe-zéolithe est ensuite récupéré par décantation dans un grand volume d'eau, de façon à éliminer les éventuelles traces de cristaux de zéolithe de couche qui auraient pu co-cristalliser au cours du traitement hydrothermal.

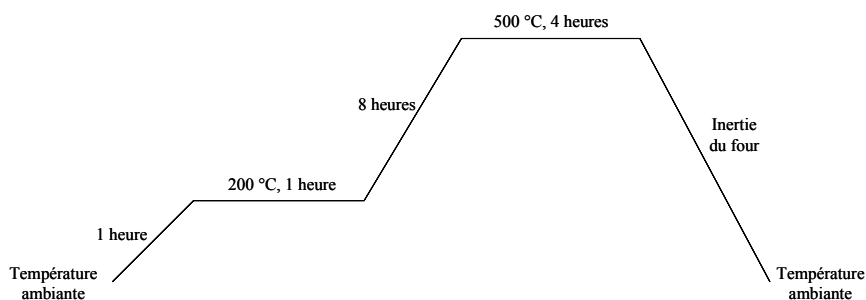


Figure II.18 : Programme de calcination sous air.

La technique d'adsorption des germes permet de répéter une ou plusieurs fois l'étape d'adsorption. En effet, après une première adsorption de germes, il est possible de traiter de nouveau le composite zéolithe-zéolithe avec le polymère cationique et renouveler l'adsorption des germes de zéolithe de couche avant d'effectuer la croissance hydrothermale. Afin de faciliter l'identification des composites « core-shell », nous avons adopté la notation suivante : par exemple la notation zéolithe I / zéolithe II se lit zéolithe I sur zéolithe II et signifie donc que la zéolithe I forme la couche et la II le cœur du composite.

Chapitre III

Synthèse de composites zéolithe – zéolithe sans ensemencement

Chapitre III Synthèse de composites zéolithe - zéolithe sans ensemencement

Dans ce chapitre, nous décrivons trois méthodes de synthèse devant permettre de modifier la composition chimique ou le type structural de la surface de cristaux de zéolithe. La première méthode est basée sur la substitution isomorphe dans les charpentes zéolithiques et consistera à modifier la surface de cristaux de zéolithe ZSM-5 ($\text{Si}/\text{Al} = 14$) afin d'obtenir une couche purement silicique de silicalite-1. Rappelons que cela permettrait aussi de passiver la surface des cristaux pour éviter toutes réactions parasites en catalyse hétérogène. La deuxième méthode de synthèse permettra d'obtenir *in situ* la surcroissance d'une zéolithe sur une autre, pour cela la zéolithe de cœur (mordénite) est placée directement dans la solution de synthèse de la seconde zéolithe (silicalite-1). Enfin, la troisième méthode retenue est relative à la surcroissance d'une zéolithe (zéolithe A) sur une autre (zéolithe X et mordénite) grâce à l'imprégnation du support par un agent structurant organique. Ce dernier devrait orienter la formation de la zéolithe de couche. Dans ce chapitre, nous discuterons en détail les résultats obtenus à partir de ces trois méthodes de synthèse.

III.1 Modification par traitement acide préalable de la surface de la zéolithe de cœur

Comme il a été mentionné dans le chapitre I, la substitution isomorphe dans les charpentes zéolithiques est un phénomène très largement observé dans la nature et reproductible en laboratoire. Récemment, Li *et al.* [169] ont réalisé la surcroissance de silicalite-1 sur des nanocristaux de zéolithe ZSM-5 après avoir désaluminé leur surface par un traitement acide. Le mode opératoire décrit dans ces travaux nous a servi de base pour notre étude.

Nos synthèses ont été réalisées avec des cristaux de zéolithe ZSM-5 de cœur décrits dans le chapitre II. Notre objectif était de former une couche périphérique purement silicique sur ces cristaux, tout en conservant la structure de la zéolithe de cœur qui est de type MFI. Mais avant tout, nous avons au préalable voulu vérifier si la poursuite de la croissance d'une

couche silicique sur un cristal de cœur de type ZSM-5 était réalisable sans prétraitement. Pour ce faire, les cristaux sont placés sans traitement préalable dans une solution conduisant à la formation de nanocristaux de silicalite-1 (MFI) de composition molaire 3TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH. L'usage d'une telle solution et non d'un gel permet de récupérer les gros cristaux et de n'étudier qu'eux. Des conditions de synthèse typiques conduisant à la cristallisation de la silicalite-1 ont été choisies pour poursuivre la croissance des cristaux. Ces conditions sont de : 140 °C, 170 °C et 200 °C et les temps de synthèse respectivement 24, 12 et 1 h. Les analyses par diffraction des rayons X ne révèlent aucune altération de la cristallinité de la zéolithe ZSM-5. La comparaison des morphologies d'un cristal de ZSM-5 avant (Figure III.1a) et après synthèse dans les conditions décrites ci-dessus montre que les cristaux ne présentent pas de traces de surcroissance ni de dissolution, ce qui montre que la surface des cristaux reste suffisamment stable sans qu'aucune croissance n'ait lieu (Figures III.1b,c et d). C'est pourquoi nous avons utilisé la méthode d'extraction de l'aluminium présent en surface permettant de déstabiliser cette surface avec la poursuite de sa croissance.

Pour éviter d'extraire l'aluminium présent dans le volume des cristaux, nous avons utilisé des cristaux de zéolithe ZSM-5 non calcinés (contenant encore leur structurant organique). Ces cristaux sont immergés dans une solution d'acide chlorhydrique 0,1 M et placés en autoclave pour 24 h à 100°C. Ils sont ensuite lavés par filtration puis placés directement dans un autoclave sans être séchés avec une solution de composition molaire 3 TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH à 100 °C pour une durée de 56 h. Le diffractogramme des cristaux ayant subi le traitement acide montre que la structure est conservée (Figure III.2b) et qu'il n'y a pas d'amorphisation. Leur observation par MEB révèle aussi qu'il n'y a pas de traces visibles due au traitement acide (HCl). Leur comparaison avant traitement (Figures III.3a et b) et après traitement acide (Figures III.3c et d) montre que leur taille, leur morphologie et l'aspect de leur surface restent comparables. Cependant, après le traitement hydrothermal (Figures III.3e et f), la surface est recouverte de grains de forme sphérique ce qui est caractéristique de la poursuite de la croissance sur les faces des cristaux. Une telle observation a aussi été faite par microscopie à force atomique (AFM) (Agger *et al.* [206]) pour des cristaux de silicalite-1 synthétisés en contrôlant les conditions de sursaturation du gel. Il faut signaler que des cristallites sont également visibles sur et à côté des cristaux de ZSM-5, ils proviennent de la cristallisation de silicalite-1 dans le milieu de synthèse. Afin de s'assurer de la croissance d'une phase purement silicique et iso-structurale de la zéolithe ZSM-5, nous avons effectué des analyses par microsonde électronique (EDAX).

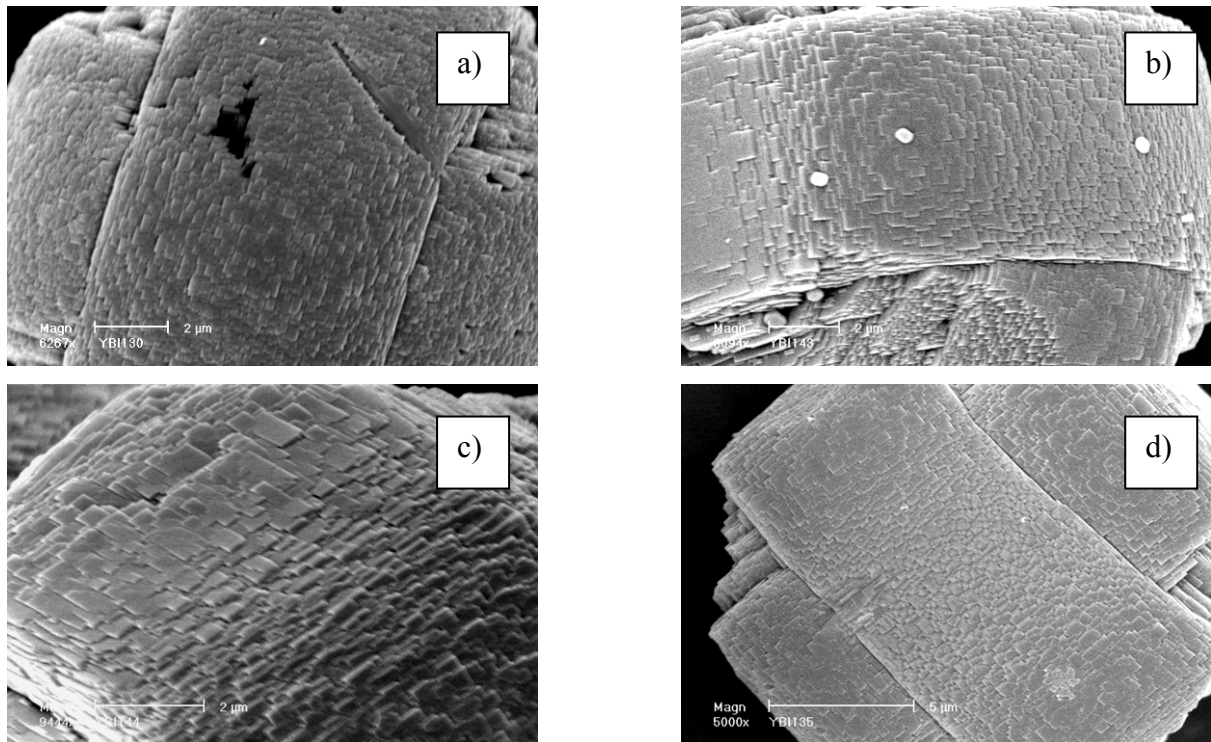


Figure III.1 : Clichés MEB : Vue de la surface (a) d'un cristal de ZSM-5 brute de synthèse, (b) après synthèse hydrothermale à 140 °C durant 24 h, (c) 170 °C durant 12 h et (d) 200 °C durant 1 h.

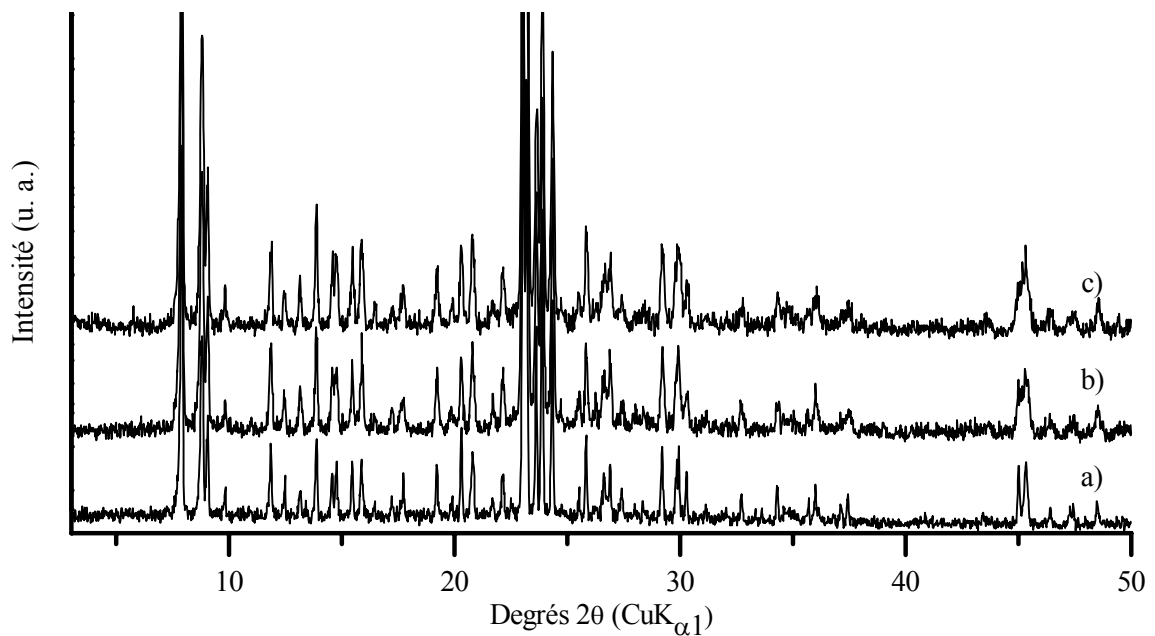


Figure III.2 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de ZSM-5 (a) brute de synthèse, (b) après traitement acide (HCl 0,1 M, 100 °C, 24 h) et (c) après traitement hydrothermal avec une solution de composition molaire 3 TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH pour une durée de 56 h à 100 °C.

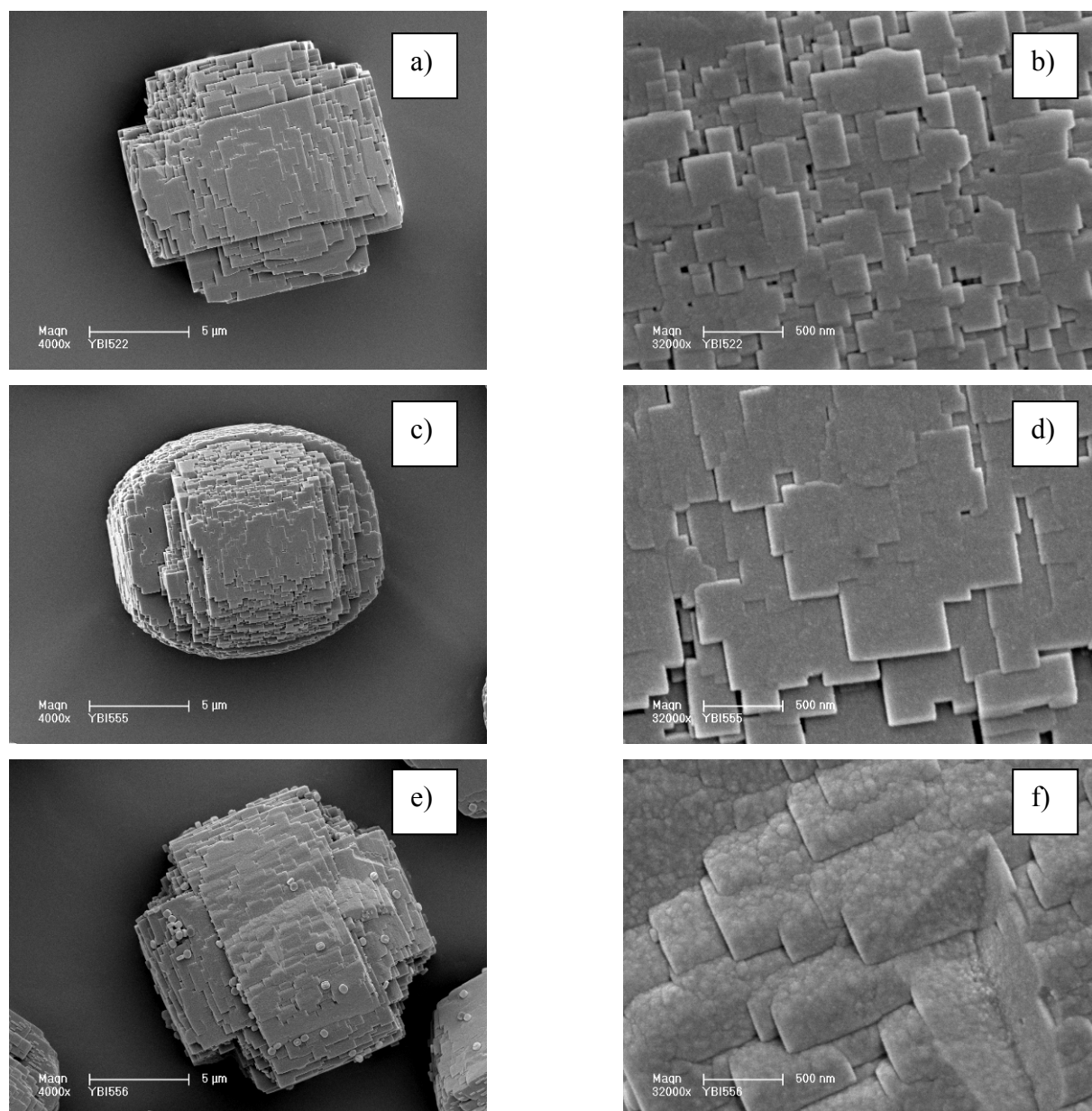


Figure III.3 : Clichés MEB de cristaux de ZSM-5 ; (a,b) brute de synthèse, (c,d) après traitement acide (HCl 0,1 M, 100 °C, 24 h) et (e,f) après traitement hydrothermal avec une solution de composition molaire 3 TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH pour une durée de 56 h à 100 °C.

Ces analyses ont été réalisées sur une section d'un cristal de ZSM-5 brute de synthèse puis sur un cristal après traitement acide et synthèse hydrothermale. Afin de suivre l'évolution des profils de concentration en Si et Al à travers le matériau, les cristaux ont été enrobés dans de la résine de type époxy puis polis. Les analyses EDAX ont permis de suivre l'évolution de l'épaisseur de la couche périphérique. Pour permettre une comparaison de cristaux de taille

différente nous avons calculé le rapport **R** des distances correspondant à la teneur en Al sur celle en Si le long de la ligne de profil avec :

$$R = \frac{\text{Distance totale de la teneur en aluminium}}{\text{Distance totale de la teneur en silicium}}$$

Pour les cristaux de zéolithe brute de synthèse qui serviront de référence (Figure III.4), la concentration en silicium est constante sur toute la section du cristal, par contre, une plus grande concentration en Al est visible en périphérie. Le rapport **R** pour ce cristal est de 0,95 et servira de valeur référence, il devrait diminuer après la désalumination et le traitement hydro-thermal. Le signal collecté par l'analyse EDX provenant d'une surface plus grande que la zone visée (4 μm environ), les valeurs mesurées sont certainement influencées par l'environnement proche du point d'analyse. Mais les mesures étant faites sur des cristaux de même taille, on admettra que les valeurs trouvées sont assez significatives.

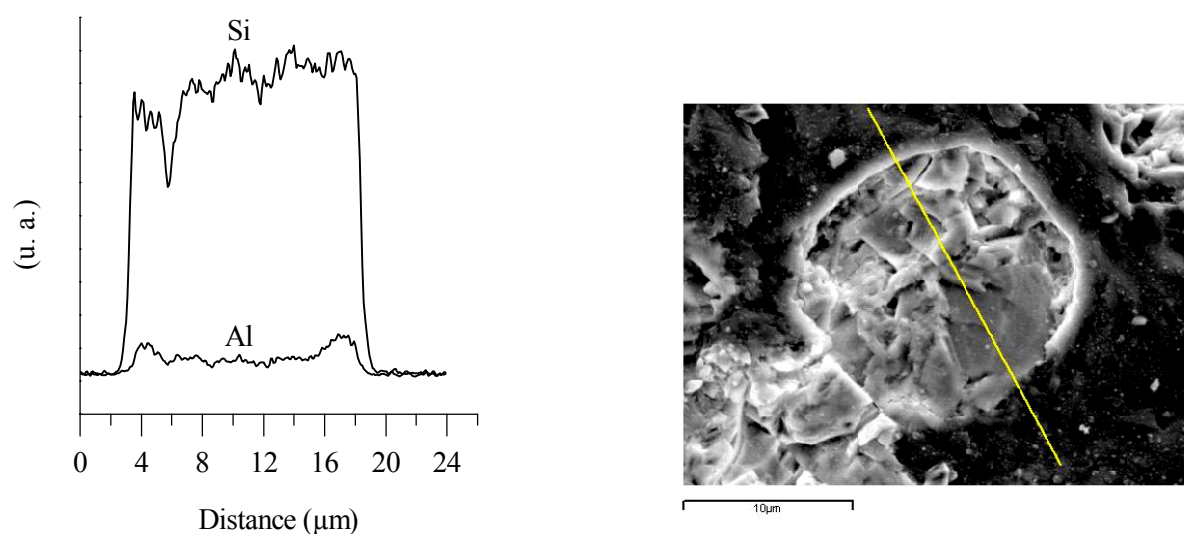


Figure III.4 : Lignes de profil des concentrations en silicium (Si) et aluminium (Al) de la zéolithe ZSM-5 brute de synthèse (à gauche). Vue de la section du cristal étudié avec la ligne de profil (à droite).

Après le traitement par l'acide chlorhydrique (HCl 0,1 M, 100 °C, 24 h) (Figure III.5), l'analyse par EDX montre les mêmes profils de concentration que pour le cristal brut de synthèse avec un rapport **R** de 0,83. Ainsi, le cristal analysé présente une couche périphérique

plus riche en silicium que le cristal de référence. Le traitement acide est donc un bon moyen pour obtenir une désalumination de la surface.

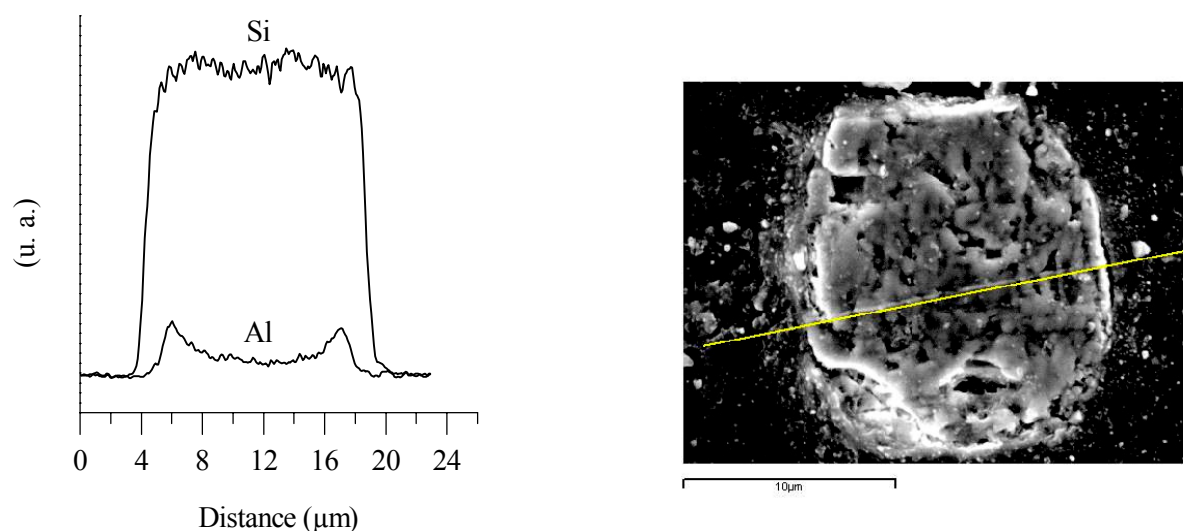


Figure III.5 : Lignes de profil des concentrations en silicium (Si) et aluminium (Al) de la zéolithe ZSM-5 après traitement acide (HCl 0,1 M, 100 °C, 24 h) (à gauche). Vue de la section du cristal étudié avec la ligne de profil (à droite).

Le traitement hydrothermal avec une solution de composition molaire 3 TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH pour une durée de 56 h à 100 °C (Figure III.6) entraîne une augmentation de la concentration en Si dans la périphérie du cristal. Les courbes de la Figure III.6 montrent que la quantité d'aluminium y est négligeable, le rapport **R** est de 0,79. Ces observations complètent les informations apportées par l'analyse par MEB (Figure III.3f) qui montre que la croissance de petites cristallites a conduit à une augmentation de la teneur en silicium de la surface. La forte concentration en Si suggère que ces cristallites sont constituées de silicalite-1.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) enregistrées sous air des échantillons de zéolithe ZSM-5 brute de synthèse, après traitement acide (HCl 0,1 M, 100 °C, 24 h) et après traitement hydrothermal avec une solution 100 °C, sont présentées sur les Figures III.7 à III.9. Les courbes ATG présentent une perte de masse totale comprise entre 7 et 9 % entre 20 et 800 °C. Celle-ci peut être dissociée en deux étapes, une première partie associée à un endotherme (courbes ATD) entre 20 et 350 °C à une

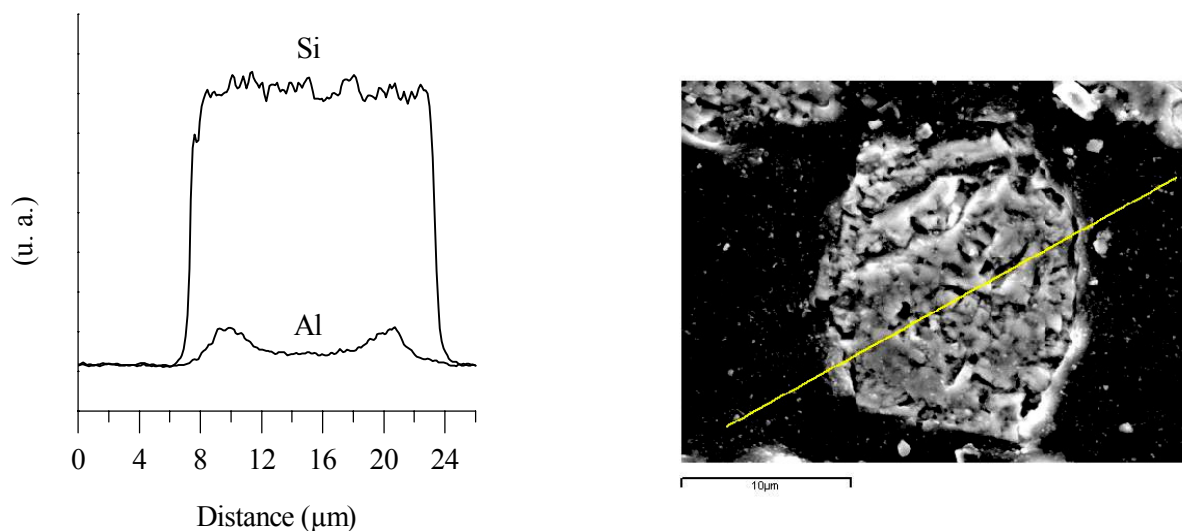


Figure III.6 : Lignes de profil des concentrations en silicium (Si) et aluminium (Al) de zéolithe ZSM-5 après traitement acide (HCl 0,1 M, 100 °C, 24 h) et surcroissance avec une solution de composition molaire 3 TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH pour une durée de 56 h à 100 °C (à gauche). Vue de la section du cristal étudié avec la ligne de profil (à droite)

perte de masse attribuée à l'élimination des molécules d'eau occluses dans les structures zéolithiques et aux groupements hydroxyles (-OH) créés pendant l'extraction de l'aluminium. Le taux de matière organique contenue dans les cristaux est déduit de la seconde partie de la courbe, comprise entre 350 et 600 °C et qui présente un exotherme dû à l'oxydation du structurant organique dans la charpente (courbes ATD). Les valeurs correspondantes à la première et la seconde perte de masse sont regroupées dans le Tableau III.1. L'analyse des cristaux de ZSM-5 brute de synthèse (Figure III.7) montre qu'ils ont un taux de matière organique de 8,6 % en masse ce qui correspond à environ 2 cations TPA⁺ par maille, le reste des charges présentes dans la charpente étant compensées par le cation K⁺. La courbe ATD de la zéolithe ZSM-5 traitée en milieu acide (Figure III.8) présente plusieurs endothermes compris entre 20 et 350 °C. La perte de masse associée correspond à l'élimination de groupements hydroxyles formés lors de la désalumination de la zéolithe brute de synthèse. Ces fluctuations de la courbe ATD peuvent aussi être attribuées au dégazage de fragments de l'agent structurant car il est connu que son extraction vers la surface est possible en milieu acide [207]. Cela est bien observé sur la courbe ATG où la quantité de structurant organique est inférieure à celle des cristaux bruts de synthèse. Le traitement hydrothermal avec la solution de croissance a donné au matériau un caractère hydrophobe plus marqué car la première perte de masse entre 20 et 350 °C est inférieure à 1 % (Figure III.9). De surcroît, la quantité de matière organique est

équivalente à celle du matériau brut de synthèse. Ce gain de matière organique est dû à la poursuite de la croissance des cristaux. La couche ainsi formée en surface s'est enrichie en TPA^+ , confirmant la nature des grains (silicalite-1) observés par MEB sur la surface des cristaux.

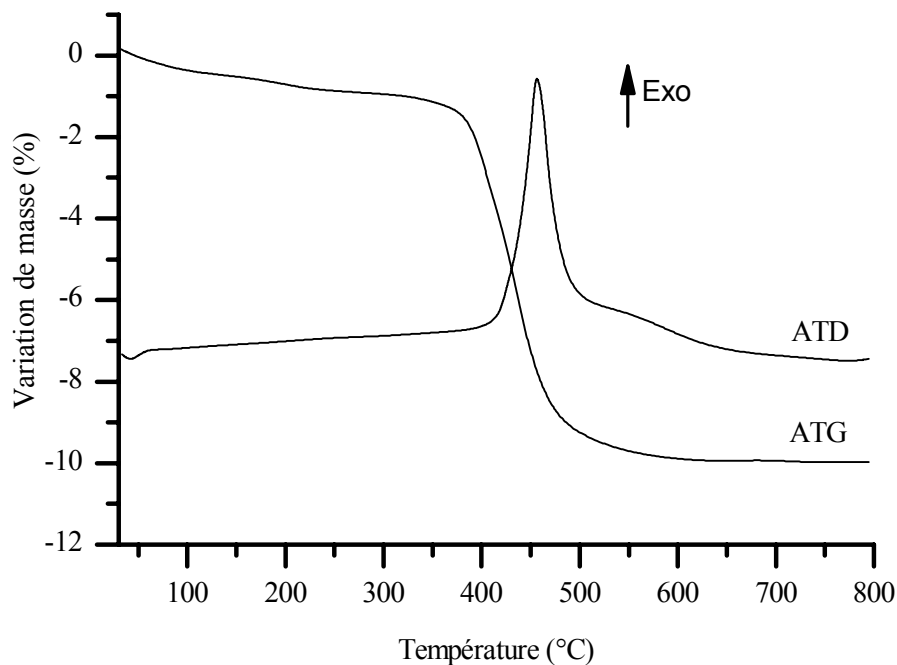


Figure III.7 : Courbes ATG – ATD sous air de la zéolithe ZSM-5 brute de synthèse.

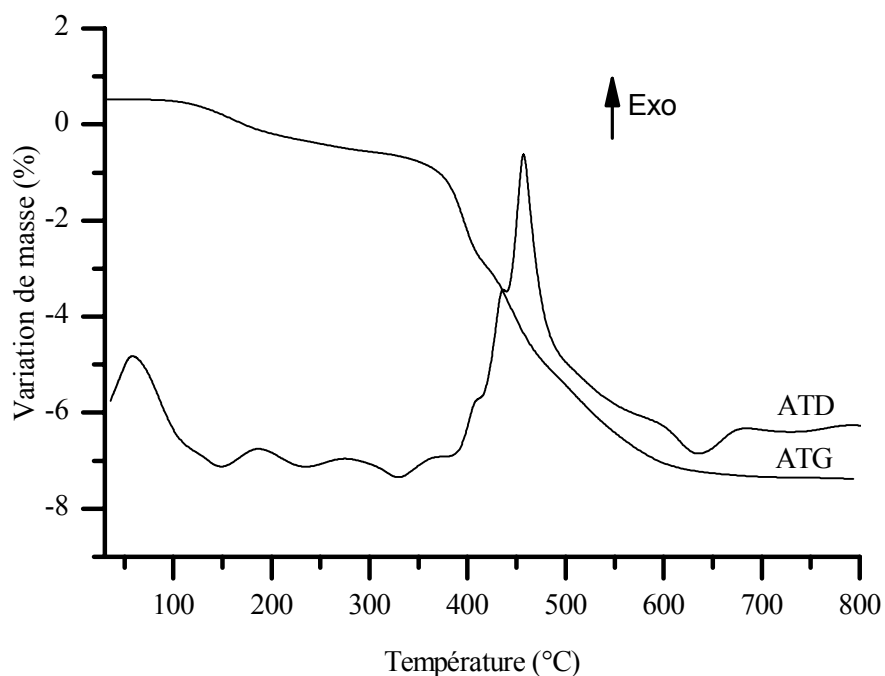


Figure III.8 : Courbes ATG – ATD sous air de la zéolithe ZSM-5 après traitement acide (HCl 0,1 M, 100 °C, 24 h).

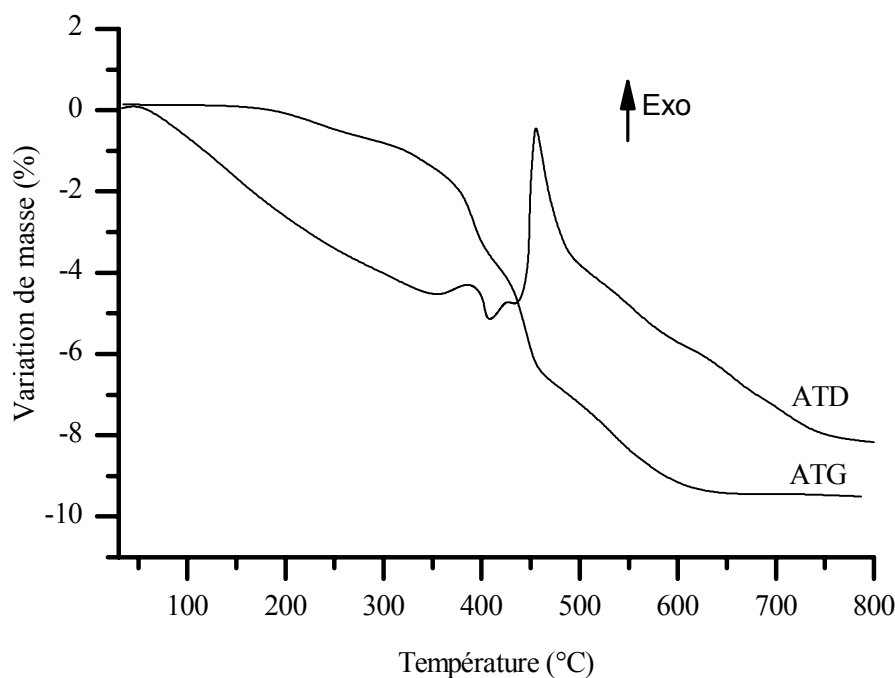


Figure III.9 : Courbes ATG – ATD sous air de la zéolithe ZSM-5 après traitement hydrothermal d'une durée de 56 h à 100 °C.

Tableau III.1 : Evolution des pertes de masse mesurées par ATG sur la zéolithe ZSM-5 ; (a) brute de synthèse, (b) après traitement acide (HCl 0,1 M, 100 °C, 24 h) et (c) après traitement hydrothermal avec une solution de composition molaire 3 TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH pour une durée de 56 h à 100 °C.

Echantillon	1 ^{ère} perte de masse (% massique)	2 ^{ème} perte de masse (% massique)	Perte de masse totale (% massique)
(a)	1	8,6	9,6
(b)	1	7	8
(c)	0,8	8,5	9,3

Nos observations faites sur la zéolithe ZSM-5 sont comparables à celles publiées par Li *et al.* [169] qui ont montré dans le cas de nanocristaux de ZSM-5, qu'il n'est pas possible de poursuivre leur croissance dans un milieu de synthèse qui conduit à la formation de silicalite-1 sans les avoir désaluminés préalablement. Dans notre cas, nous avons utilisé des cristaux de taille relativement importante et stables dans le milieu de synthèse. Contrairement au traitement direct des cristaux par la solution de synthèse, le traitement acide de la surface des cristaux a donné des résultats positifs, car cette étape a permis de poursuivre la croissance de

la phase purement silicique et isostructurale à la ZSM-5 sur une épaisseur d'environ 1 μm . Ces résultats montrent que l'extraction de l'aluminium de plusieurs échantillons a permis de rendre la surface active ce qui est favorable à la poursuite de la croissance du cristal. La formation de grains circulaires est due : (i) soit à la création des défauts de surface qui deviennent des centres favorables à de nouvelles germinations profitables à la croissance d'une couche silicique périphérique ou : (ii) soit à la correspondance chimique de la couche désaluminée qui est donc plus riche en silicium et correspond mieux à la composition chimique du milieu de synthèse. Il est connu que la zéolithe ZSM-5 cristallise dans une large gamme de rapports Si/Al, il est alors très peu probable que l'effet du domaine de cristallisation en soit la cause, c'est pourquoi nous pensons que la réactivité de la surface joue un rôle plus important.

III.2 Synthèse de composite par modification *in situ* de la surface de la zéolithe de cœur

L'exemple précédent correspond à un matériau associant deux compositions chimiques différentes pour son cœur et sa surface, cependant, cette méthode a ses limites car il n'est pas possible de tirer parti des avantages combinés de deux structures zéolithiques aux propriétés différentes, comme par exemple une zéolithe à grande sélectivité sur une autre à grande capacité d'adsorption ou possédant une certaine activité catalytique. C'est pourquoi, nous avons utilisé des cristaux de mordénite en vue de les recouvrir d'une couche de silicalite-1.

Pour cela, les cristaux de mordénite sont placés directement dans une solution de composition molaire n TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH (avec $1 < n < 9$) à 170 °C pendant 15h. Ces compositions ont été choisies de manière à moduler la basicité du milieu réactionnel de façon à modifier l'activité de la surface des cristaux mais aussi pour permettre la cristallisation de silicalite-1. L'usage d'une solution claire permet aussi une récupération plus facile des cristaux après les synthèses. Les observations faites par microscopie électronique à balayage (Figures III.11) montrent que la mordénite est stable quelle que soit la composition de la solution de synthèse, leur morphologie étant conservée.

Cette série d'essais a conduit à la formation de cristallites sur les cristaux de mordénite ; elle dépend de la concentration en structurant organique (cation TPA⁺) mais également de l'alcalinité de la solution. Pour une valeur de $n = 1$ (Figure III.10a), la quantité de cristallites sur les cristaux de zéolithes reste très négligeable, les seuls cristaux de silicalite-1 observables se sont formés dans le milieu et non sur les cristaux de mordénite. Avec

l'augmentation de la teneur en TPAOH, la quantité de cristaux de silicalite-1 sur les cristaux de mordénite augmente, son maximum est atteint pour une valeur de n égale à 5. A partir de $n = 2$, des cristaux sont visibles sur la mordénite, leur morphologie est caractéristique de la zéolithe de type MFI et permet de les identifier aisément (Figure III.10b). La quantité de cristallites devient plus importante (Figures III.10c et d) pour une valeur de $n = 3$ ce qui permet de les détecter par diffraction de rayons X (Figure III.11), confirmant ainsi les observations par MEB. Les cristaux de zéolithe de type MFI présentent des macles pour une valeur de $n = 5$ (Figures III.10e et f). Cette morphologie peut laisser supposer que de l'aluminium a été extrait de la structure de la mordénite pour être incorporé à la structure de la zéolithe de type MFI. La basicité de la solution favorise l'attaque des cristaux de mordénite ; l'augmentation de la concentration en hydroxyde de tétrapropylammonium à une valeur typique de celle utilisée pour la synthèse de nanocristaux de zéolithe ($n = 7$ et 9) (Figures III.10g et h), conduit à la formation de plus petites cristallites sur les cristaux de zéolithe mordénite (MOR), l'attaque de la surface devient plus importante dans ce cas et ne permet pas la croissance des cristaux de silicalite-1. De plus, l'emploi de telles solutions favorise la formation de germes aux dépens de leur croissance. Ces résultats montrent qu'il est important de trouver des conditions favorables à la surcroissance de silicalite-1 sur les cristaux de mordénite sans trop attaquer leur surface.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) enregistrées sous air de la mordénite après traitement hydrothermal avec une solution de composition molaire n TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH pour une durée de 15 h à 170°C, $n = 3$ et $n = 5$ sont données sur la Figure III.12. Les courbes ATG présentent une perte de masse totale comprise entre 11 et 12 % pour une température allant de 20 à 800 °C. Celle-ci peut être dissociée en deux étapes, une première partie associée à un endotherme entre 20 et 250 °C correspond à une perte de masse attribuée à l'élimination des molécules d'eau occluses dans les structures zéolithiques. Une seconde partie présente un exotherme compris entre 250 et 600 °C et correspond à l'élimination du structurant organique présent dans les cristaux de type structural MFI. Les pertes de masse entre 20 et 250 °C, proches de 9 %, sont caractéristiques de la mordénite. La seconde perte en masse, de 1,6 % pour $n = 3$ et de 2,1 % pour $n=5$, correspond au départ du structurant organique présent dans les cristaux de zéolithe de type MFI ou à leur surface.

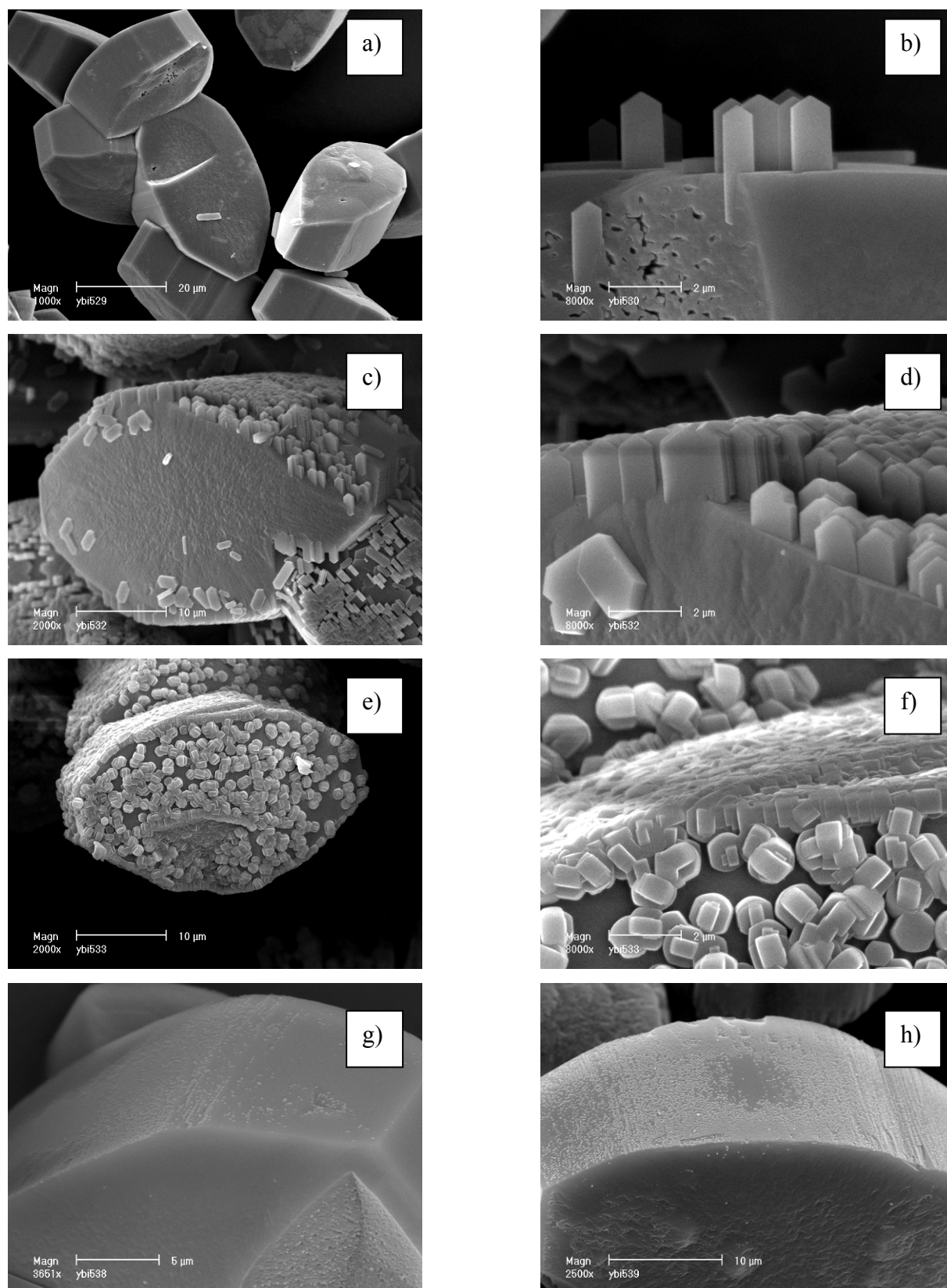


Figure III.10 : Clichés MEB de cristaux de mordenite après traitement hydrothermal avec une solution de composition molaire n TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH pour une durée de 15 h à 170°C ; n = 1 (a), 2 (b), 3 (c et d), 5 (e et f), 7 (g) et 9 (h).

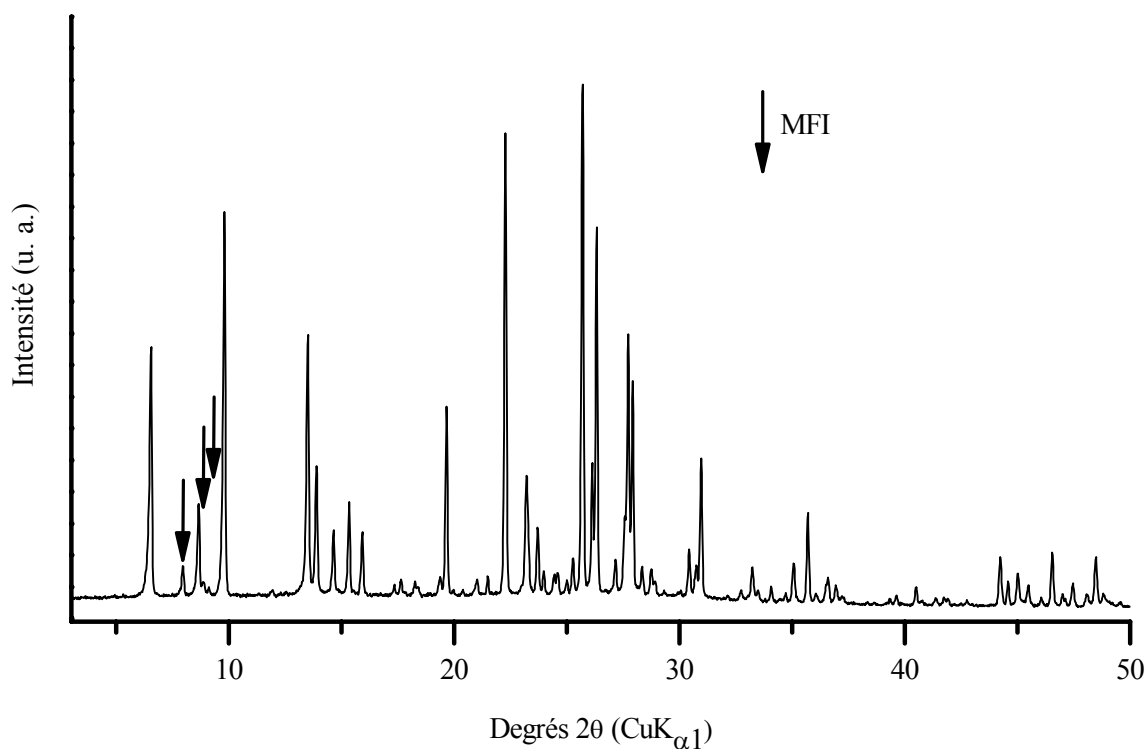


Figure III.11 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de la mordenite après traitement hydrothermal avec une solution de composition molaire 3 TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH pour une durée de 15 h à 170°C.

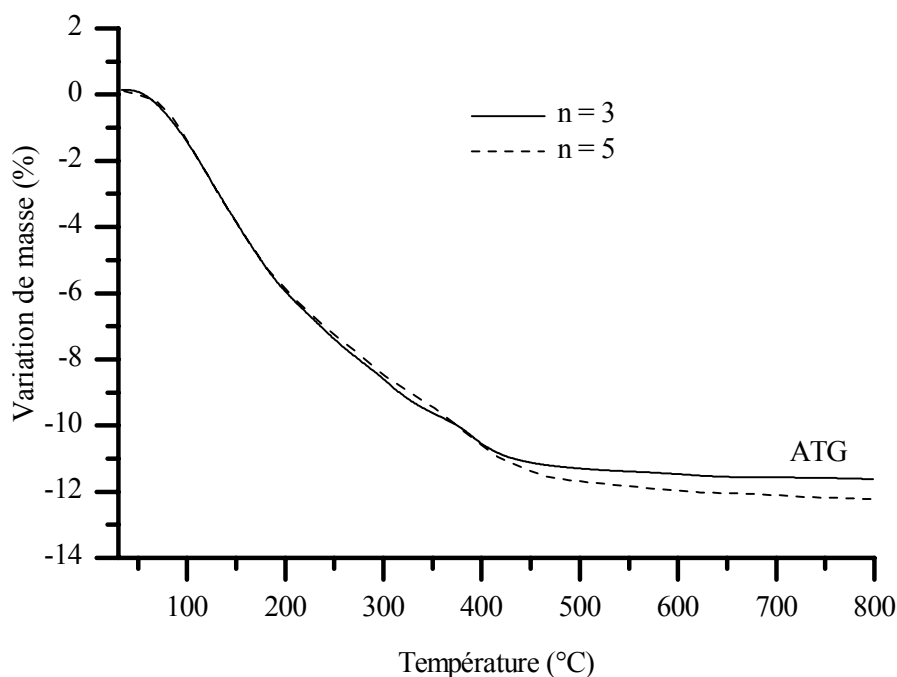


Figure III.12 : Courbes ATG sous air de mordenite après traitement hydrothermal avec une solution de composition molaire n TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH (n = 3 et 5) pour une durée de 15 h à 170°C.

L'observation des clichés de microscopie électronique à balayage a révélé que les cristaux de zéolithe de type MFI sont tous orientés de manière identique par rapport à la mordénite, la morphologie des cristaux permet d'en déduire l'orientation de leurs axes cristallographiques a, b et c [204]. La Figure III.13 donne une représentation schématique de cristaux de zéolithe de type MFI et MOR avec leurs axes cristallographiques. L'axe c de la mordénite est perpendiculaire à la plus grande des faces du cristal (001). Nous avons observé que la croissance des cristallites de type structural MFI est préférentielle et se fait sur les faces $(h\ 0\ 0)$ et $(h\ k\ 0)$ des cristaux de mordénite. Ces cristallites ont la particularité d'avoir leur axe cristallographique c parallèle à l'axe a de la mordénite. Un cas similaire de surcroissance locale sur la mordénite a déjà été observé par Yoshida *et al.* [208]. La Figure III.14 est une image haute résolution d'un cristal de mordénite vu selon son axe $[001]$ où deux régions peuvent être distinguées (régions A et B sur la Figure III.14). La surcroissance d'une phase différente et inconnue (région B) sur la mordénite (région A) s'est faite selon le plan (110) . Le cliché



Figure III.13 : Représentation schématique d'un cristal de zéolithe de type MFI (à gauche) et de zéolithe de type MOR (à droite). Les directions des axes cristallographiques sont marquées par des flèches.

haute résolution montre que la forme des canaux de la phase inconnue est elliptique (en blanc sur l'image), ceci suggère que la structure est légèrement décalée par rapport à l'axe $[001]$ de la mordénite. La trop faible abondance de cette phase n'a pas permis aux auteurs [208] de la détecter par diffraction de rayons X. Ils concluent que cette phase n'est pas de la mordénite et n'est pas attribuable à une zéolithe connue. Dans notre cas, la morphologie bien définie et typique et l'analyse par diffraction de rayons X, nous permet d'affirmer que la phase en surcroissance sur la mordénite est bien de la zéolithe de type structural MFI. De plus, la comparaison des structures des deux types structuraux (MOR et MFI) montre qu'il existe des points

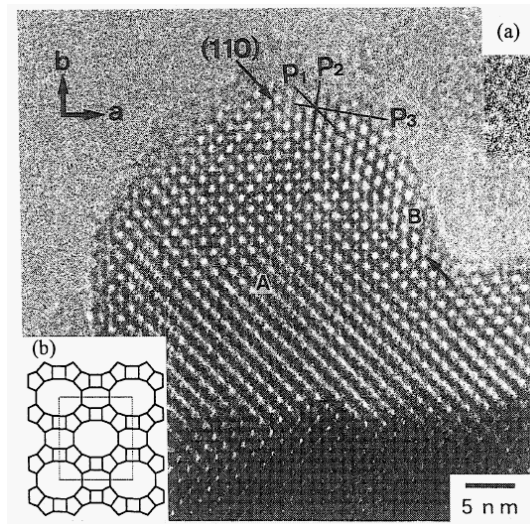


Figure III.14 : Image haute résolution de la surcroissance sur la mordénite {110} vue selon l'axe [001] de la mordénite (MOR) (a) et son modèle structural (b) [208].

communs. Ces deux zéolithes font partie du groupe des pentasilés et présentent des cycles à 5 éléments T (5MR). La simulation des structures des zéolithes purement siliciques (hypothétique pour la mordénite) avec le logiciel Diamond a mis en évidence la présence d'unités secondaires de construction (SBU) communes. Ces unités sont de type 5-3 (Deux cycles de 5 éléments T ayant un côté commun). De plus, les distances (T-O-T) entre éléments T sont proches ce qui rend possible la superposition des deux structures. La Figure III.15 est une représentation de la surcroissance de la zéolithe de type MFI sur la mordénite. La superposition des deux structures est marquée par une ligne rouge et l'orientation des axes cristallographiques correspond bien avec les observations en MEB. La projection des structures de la mordénite et de la silicalite-1 selon les axes [100] et [001] respectivement (Figure III.16), met également en évidence la présence d'un motif commun. Ce motif est orienté selon les axes [010] et [100] pour la mordénite et la silicalite-1 respectivement. Leurs superpositions restent délicates, les angles entre les différents éléments T ne sont pas équivalents, mais il n'est pas impossible que la flexibilité des structures permette des distorsions ou que des défauts permettent la surcroissance de la structure de type MFI sur la mordénite.

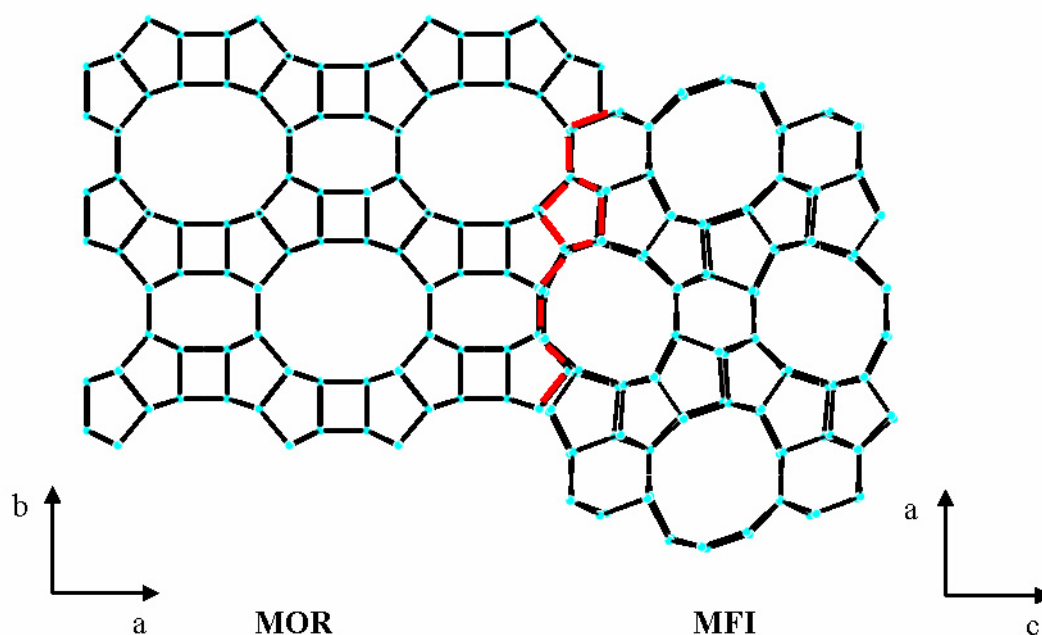


Figure III.15 : Représentation de la surcroissance de la structure MFI sur la mordenite. Les structures sont projetées selon l'axe [001] et [010] pour les types MOR et MFI respectivement. Les unités secondaires de construction (SBU) de type 5-3 y sont visibles.

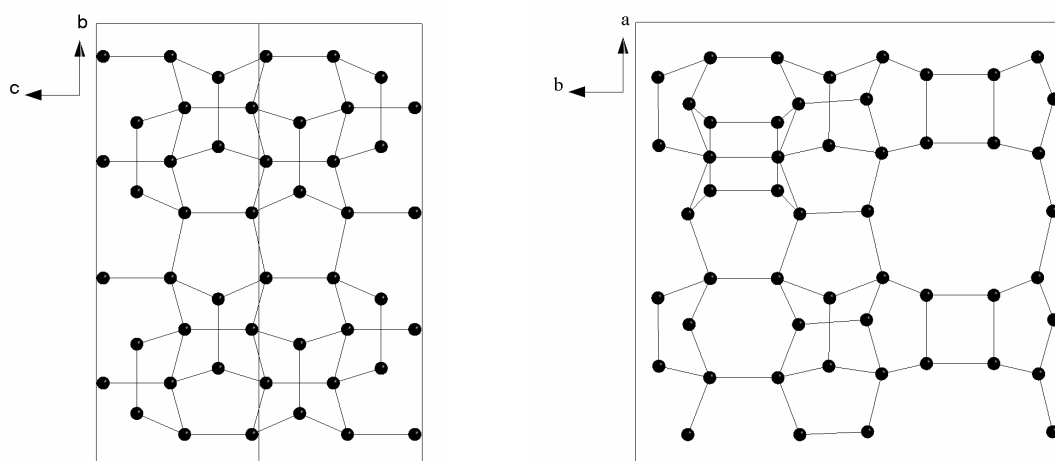


Figure III.16 : Projection des mailles (cadres) selon l'axe [100] de la structure de la mordenite (à gauche) et selon l'axe [001] de la structure de la silicalite-1 (à droite) obtenue à partir des données cristallographiques de l'IZA [15].

Cependant notre étude devrait encore être approfondie par des analyses de microscopie électronique en transmission haute résolution (HRTEM) afin de mieux caractériser l'interface

entre les cristaux de type MFI et MOR et aussi mettre en évidence une relation épitaxique entre les deux structures. La surcroissance du type structural MFI sur les faces $(h\ 0\ 0)$ et $(h\ k\ 0)$ des cristaux de mordénite permet de montrer que dans certains cas il est possible de trouver *in situ* un équilibre favorable à l'activation du cristal et ainsi effectuer une surcroissance sur celui-ci. De cette manière, on peut obtenir une couche bien répartie en surface. Mais ici, les similitudes dans les structures des deux zéolithes interviennent comme un facteur important dans ce phénomène. C'est pourquoi la surcroissance ne s'est faite que sur un certain type de face du cristal. Ainsi, cet exemple confirme que ce type de croissance ne permet pas un recouvrement complet du cristal de cœur.

III.3 Synthèse de composite par imprégnation de la zéolithe de cœur par un agent structurant organique

Les résultats précédents montrent qu'il est nécessaire d'activer la surface de cristaux pour obtenir une couche de zéolithe sur une autre. La troisième méthode d'activation que nous avons utilisée a consisté à imprégner la zéolithe support par un structurant organique en vue de combiner deux types structuraux différents.

Les structurants organiques (amines, ammoniums quaternaires...) sont largement utilisés dans la synthèse hydrothermale de zéolithes et permettent d'obtenir de nombreux types structuraux. Certains structurants sont très spécifiques et permettent la formation d'un type structural bien défini, c'est pourquoi nous en avons utilisés afin de fonctionnaliser la surface de cristaux d'une zéolithe support. Cette possibilité a déjà été démontrée par Calzaferri *et al.* [209] qui reportent des méthodes de fonctionnalisation de la surface externe des zéolithes de type LTL en y incorporant des molécules organiques jouant un rôle d'antenne. Des concepts qui permettent d'attribuer des fonctionnalités à l'ensemble de la surface externe ou sélectivement aux régions correspondant à l'entrée des canaux de LTL sont présentés. Des molécules obturatrices sont conçues de façon à permettre la possibilité de fermer réversiblement ou irréversiblement l'entrée des canaux des zéolithes et de conférer des fonctionnalités aux zones de la surface externe où se trouvent les ouvertures des pores. Une autre étude réalisée par Bonilla *et al.* [210] montre l'usage fait de molécules très spécifiques comme des dimères et/ou des trimères du structurant organique tétrapropylammonium (dans sa forme hydroxyde) sur le contrôle de la morphologie de cristaux de silicalite-1.

De la même manière, l'imprégnation de la zéolithe de cœur avec l'agent structurant organique conduisant à la formation de la zéolithe de couche peut également être un moyen d'obtenir la phase recherchée en surface. Dans notre étude, deux zéolithes avec les types structuraux (FAU et MOR) et des compositions chimiques différentes ($\text{Si/Al} = 1,3$ et $5,6$ respectivement) et respectivement avec une stabilité différente dans le milieu de synthèse hydrothermale, ont servi de support et ont été imprégnées par différentes molécules organiques.

III.3.1 Imprégnation de la zéolithe X (FAU)

Dans un premier temps, la zéolithe X (FAU) a été traitée par une solution contenant le cation tétraméthylammonium (TMA^+), qui est connu pour former la zéolithe A (LTA). Nous avons vu dans le chapitre I que la croissance épitaxiale de zéolithe X sur de la zéolithe A a été observée [180, 181]. Dans notre cas, au contraire, le cristal de cœur (support) est la zéolithe X. Ce procédé d'imprégnation a été utilisé ici car des synthèses pour provoquer la surcroissance *in situ* de zéolithe A sur des cristaux de zéolithe X ont montré que les cristaux étaient inactifs et se dissolvaient lors du traitement hydrothermal.

Les cristaux de zéolithe X utilisés ici ont été préparés selon le mode opératoire décrit dans le chapitre II. La procédure d'échange cationique est la suivante : les cristaux de zéolithe X calcinés sont immergés dans une solution de TMACl de concentration $3 \times [\text{CEC}]$ (CEC : Capacité d'Echange Cationique, soit la quantité de sodium occlus dans la zéolithe X). Le mélange est agité 4 h à température ambiante puis 12 h à $100\text{ }^\circ\text{C}$. La procédure est répétée 3 fois avant de laver les cristaux avec de l'eau distillée et de les sécher. Les courbes d'analyse thermogravimétrique (ATG) et d'analyse thermique différentielle (ATD) enregistrées sous air pour la zéolithe X traitée par la solution de TMA^+ sont présentées sur la Figure III.17. La courbe ATG montre une perte de masse totale de $21,7\%$ entre 20 et $800\text{ }^\circ\text{C}$. Celle-ci peut être dissociée en deux étapes, une première partie associée à un endotherme (courbes ATD) entre 20 et $250\text{ }^\circ\text{C}$ correspond à une perte de masse attribuée à l'élimination des molécules d'eau occluses dans la structure zéolithique. Une seconde partie présentant un exotherme (courbes ATD) compris entre 250 et $600\text{ }^\circ\text{C}$ correspond à l'élimination du structurant organique présent dans les cristaux de type structural FAU. La perte de masse comprise entre 20 et $250\text{ }^\circ\text{C}$ proche de $17,9\%$ est inférieure aux valeurs observées généralement pour la zéolithe X, ceci peut être attribué à la présence de TMA^+ dans les cristaux ou à leur surface. Cette hypothèse

est confirmée par la seconde perte en masse (3,8 %) (pic exothermique sur la courbe ATD). Les pourcentages en masse observés correspondent à un rapport $TMA^+/Al = 0,1$.

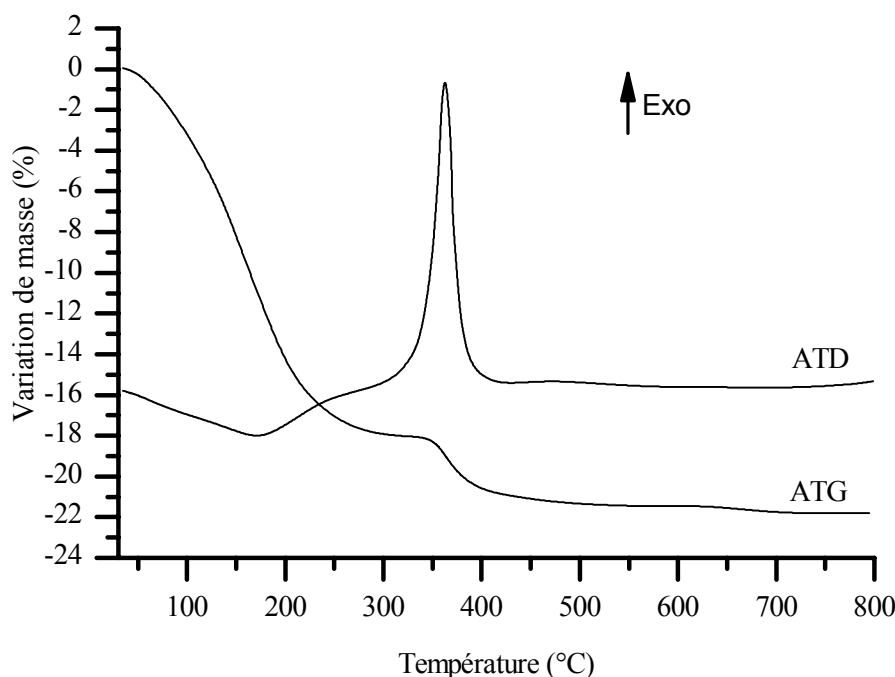


Figure III.17 : Courbes ATG – ATD sous air de la zéolithe X après traitement avec une solution de TMACl.

Les cristaux zéolithes X échangés ont été mélangés à une solution de composition molaire $0,3 Na_2O : 13,8 (TMA)_2O : 1,8 Al_2O_3 : 11,25 SiO_2 : 752 H_2O$ qui conduit normalement à la formation de nanocristaux de zéolithe A. Les conditions de traitement ont été variées pour obtenir sa cristallisation dans le milieu réactionnel. Pour cela, la température a été fixée à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pour favoriser la nucléation et la formation de zéolithe A, les temps de synthèse étaient de 12, 24 h et 12 jours. Les cristaux de zéolithe X, plus gros que les cristaux formés en solution, sont facilement séparés par décantation. La diffraction des rayons X ne révèle aucune altération de la cristallinité de la zéolithe X, de plus, la présence de zéolithe A comme seconde phase est également détectée (Flèches sur la Figure III.18). L'observation par microscopie électronique à balayage confirme la formation de zéolithe A. La Figure III.19a montre un cristal de zéolithe X octaédrique, dont la morphologie est identique après le traitement hydrothermal. On peut aussi voir que les faces $\{111\}$ (toutes équivalentes) sont couvertes de cristallites orientées dont les arrêtes sont parallèles les unes aux autres, ce qui indique que leur croissance a suivi une direction cristallographique bien définie. Le gros plan d'une de

ces faces (Figure III.19b) permet de mieux les distinguer. Un grand nombre de ces cristallites aux faces planes s'interpénètrent, recouvrant ainsi la totalité de la face du cristal de zéolithe X. Cependant, la distinction entre zéolithe X et zéolithe A reste délicate. En effet, l'orientation des cristallites sur la surface ne permet pas de déterminer s'il s'agit de zéolithe A dont le plan (111) est parallèle aux faces $\{111\}$ de la zéolithe X.

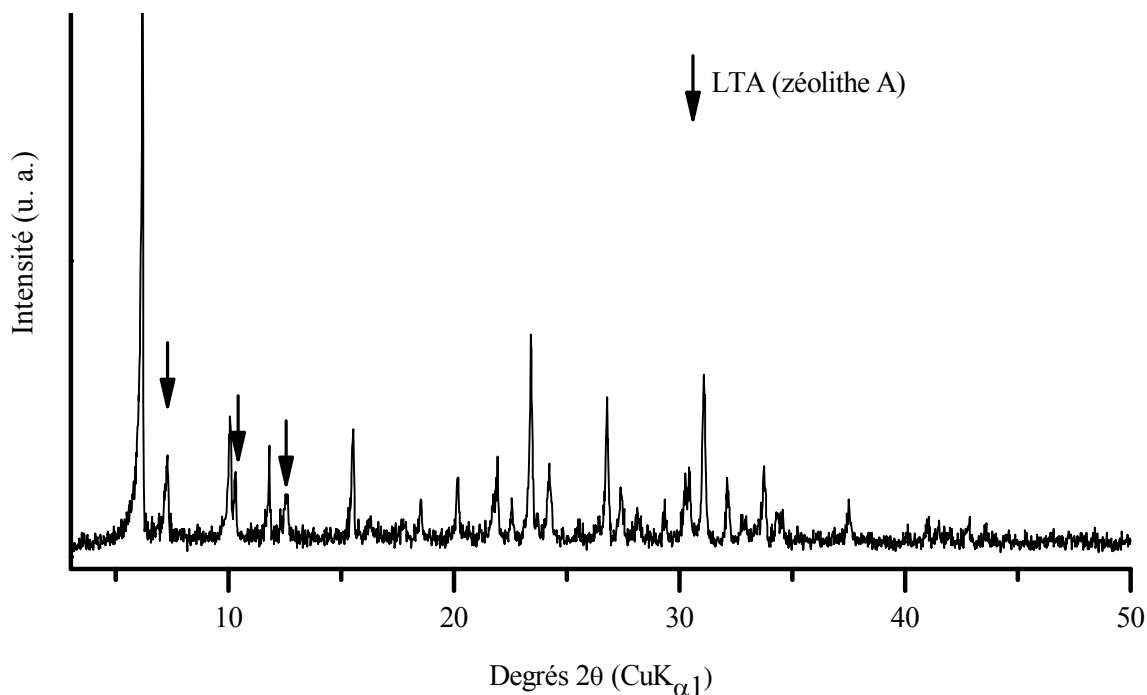


Figure III.18 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de zéolithe X échangée avec le cation TMA^+ après traitement hydrothermal d'une durée de 12 jours à 100 °C.

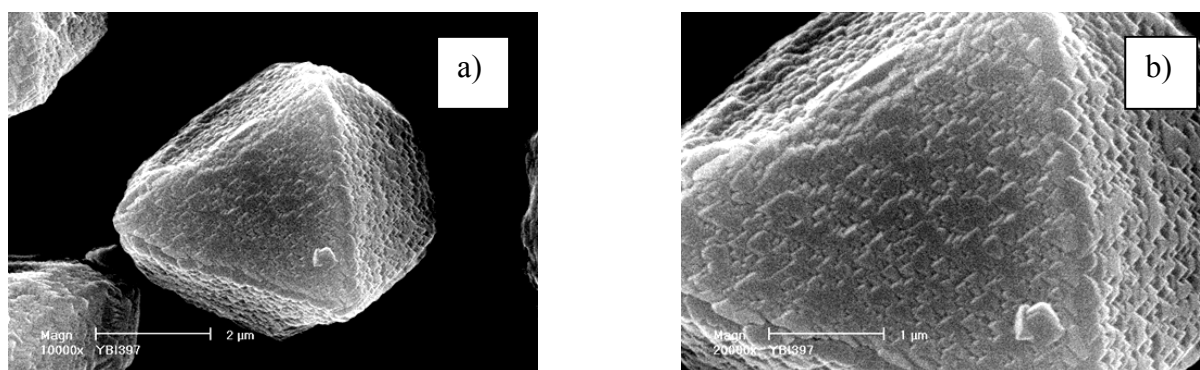


Figure III.19 : Clichés MEB de cristaux de zéolithe X échangée par le cation TMA^+ après traitement hydrothermal d'une durée de 12 jours à 100 °C.; (a) vue d'ensemble de cristaux de zéolithe X et de cubes de zéolithe A (LTA), (b) gros plan de la surface d'un cristal octaédrique.

Une étude par microscopie électronique en transmission a été effectuée de manière à déterminer les relations entre les cristaux présents sur les faces de la zéolithe X. L'observation des cristaux par microscopie électronique en transmission reste délicate car le matériau est instable sous le faisceau d'analyse et s'amorphise rapidement. La Figure III.20 représente la surface d'un cristal de zéolithe X recouvert par des cristallites de forme pyramidale à base carrée. La diffraction électronique (encart de la Figure III.20) a permis de mesurer les distances inter-réticulaires (d_{hkl}). Certaines valeurs sont attribuables à la zéolithe A mais compte tenu des grandes similitudes entre les structures de type FAU et LTA un doute subsiste. L'orientation des cristallites n'est pas claire à ce stade. Toutefois, tous les éléments à notre disposition permettent de dire que les cristallites présentes sur les faces de la zéolithe X sont du type LTA. En effet Porcher *et al.* [181] ont publié des travaux portant sur la croissance épitaxiale de zéolithe X sur un cristal de zéolithe A préparé selon une méthode de Charnell

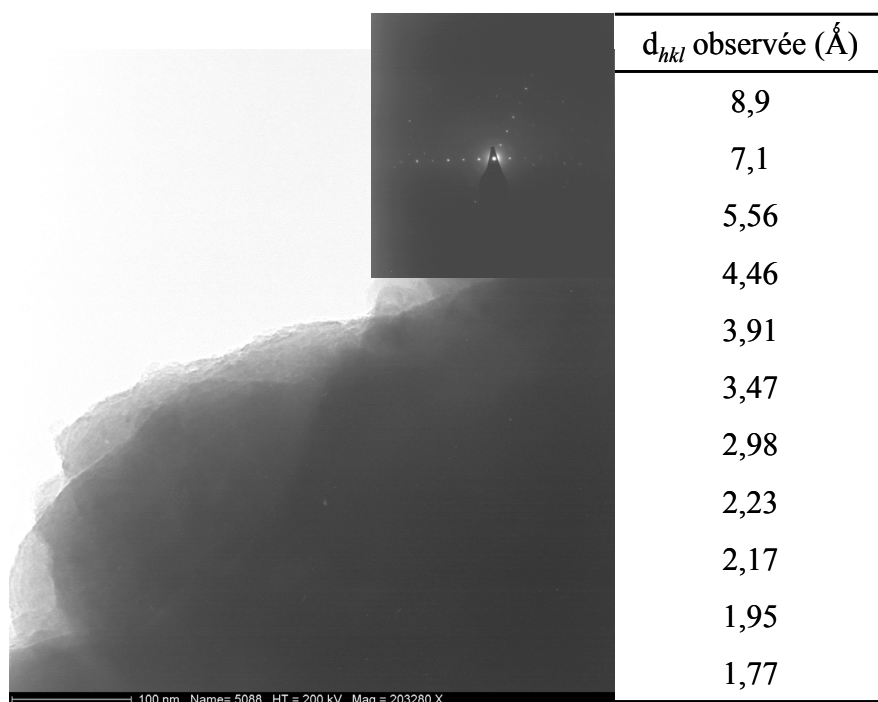


Figure III.20 : Cliché de microscopie électronique à transmission et de diffraction électronique (encart) de la surface de cristaux de zéolithe X échangée avec le cation TMA^+ après traitement hydrothermal. Les cristaux ont été broyés modérément. Les valeurs des distances inter-réticulaires observées sont reportées à droite.

modifiée. Les auteurs expliquent leurs observations par la présence d'un défaut de structure dans le plan (100) de la zéolithe A formant ainsi un prisme hexagonal à la place d'un prisme droit et la périodicité du défaut se fait selon la direction [110]. Dans notre cas, la surcroissance de zéolithe A se fait sur les faces {111} de la zéolithe X, le plan (111) de la zéolithe A leur étant parallèle.

III.3.2 Imprégnation de la mordénite (MOR)

La deuxième zéolithe utilisée pour l'imprégnation avec le cation TMA^+ est la mordénite, l'objectif étant de former le type structural LTA à sa surface. Aucune relation structurale n'existe entre la mordénite et la zéolithe de type LTA.

Les grands cristaux de zéolithe mordénite décrit en II.4.1.4 ont été traités avec le cation TMA^+ selon la même procédure d'échange cationique utilisée pour la zéolithe X. Après l'échange, la quantité de matière organique est déterminée par analyses thermogravimétrique et thermique différentielle sous air (Figure III.21). Les courbes ATG présentent une perte de masse totale de 10,6 % entre 20 et 800 °C. Une première partie (environ 5,6 %) associée à un

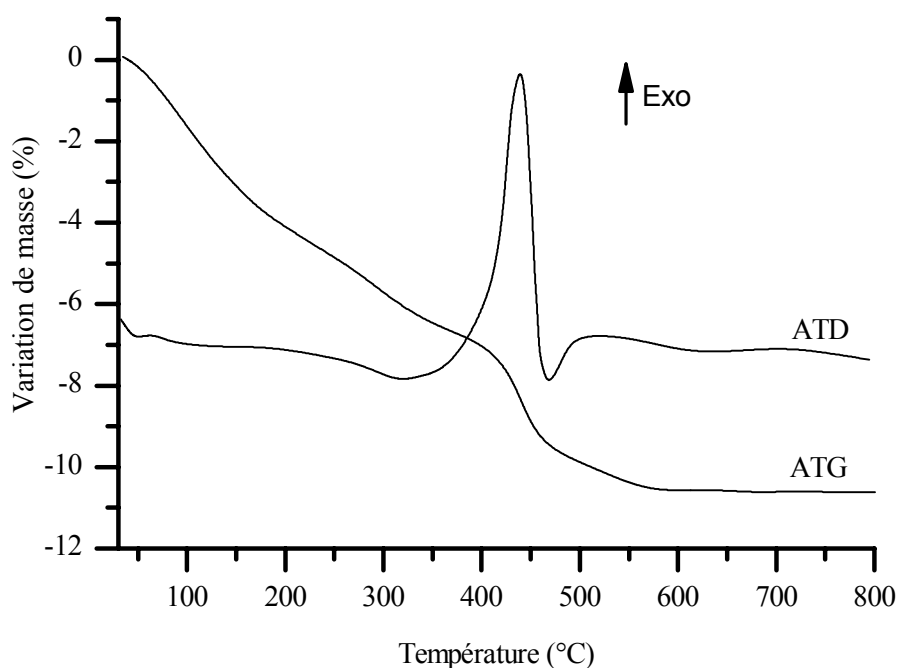


Figure III.21 : Courbes ATG – ATD sous air de mordénite après traitement avec une solution de TMACl.

endotherme large (courbe ATD) entre 20 et 350 °C est attribuée à l'élimination des molécules d'eau occluses dans les structures zéolithiques. L'élimination du structurant organique se faisant entre 350 et 600 °C est associée à un exotherme (courbe ATD) et correspond à la seconde partie. Cette perte en masse (4,5 %) correspond au départ du structurant organique présent dans les cristaux ou à leur surface. La thermogravimétrie et le dosage du cation Na^+ montrent que le rapport TMA^+/Al après échange est de 0,25.

Les cristaux de zéolithes échangées sont ensuite mélangées à une solution de composition molaire 0,3 Na_2O : 13,8 $(\text{TMA})_2\text{O}$: 1,8 Al_2O_3 : 11,25 SiO_2 : 752 H_2O qui comme pour la zéolithe X conduit à la cristallisation de nanocristaux de zéolithe A. Afin de provoquer la cristallisation la zéolithe A sur la mordénite, nous avons varié les températures de synthèse (70, 100, 130, et 150 °C) pour une durée fixe de 24 h. Dans tous les cas la présence de zéolithe de type LTA est confirmée par diffraction de rayons X. Ses pics caractéristiques sont pointés par des flèches sur le diffractogramme de rayons X (Figure III.22). Mais la présence de zéolithe A sur les cristaux de mordénite ne peut être confirmée par cette méthode par suite de la cristallisation du type structural LTA dans le milieu (gros cubes de zéolithe A). L'observation par

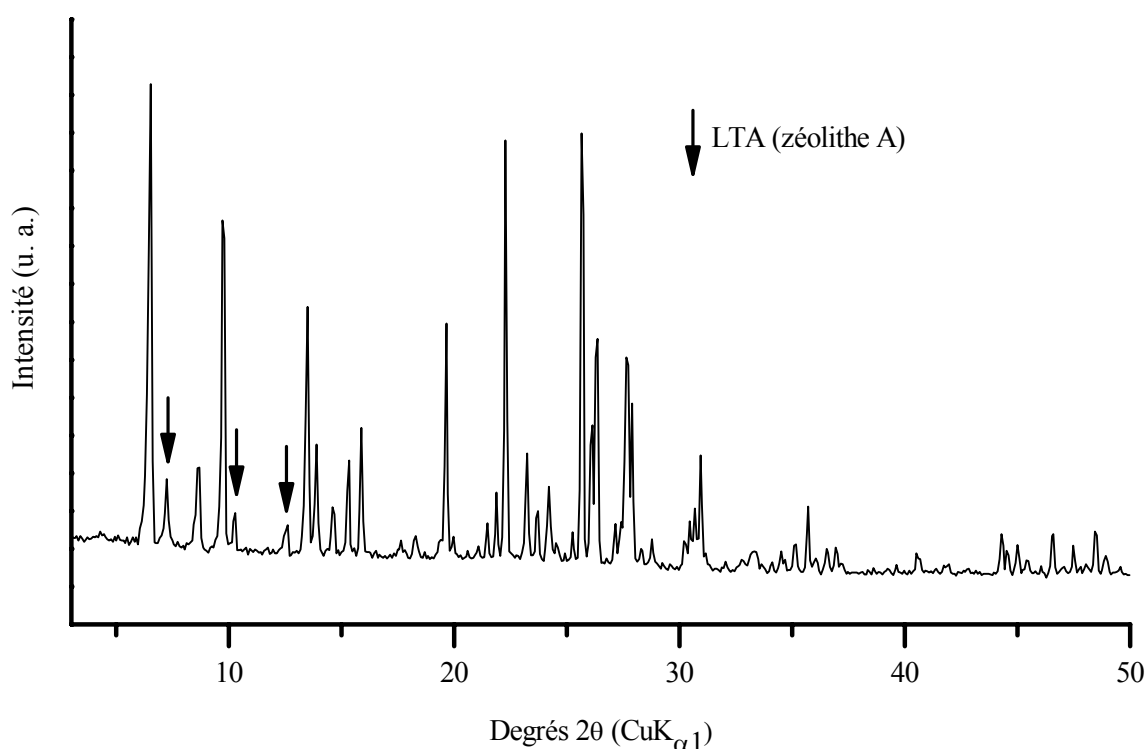


Figure III.22 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de mordénite échangé avec le cation TMA^+ après traitement hydrothermal d'une durée de 24 h à 150 °C.

microscopie électronique à balayage en confirme la formation. La température de synthèse joue un rôle dans la formation des cristallites sur les cristaux de mordénite, son augmentation influençant directement la réactivité de la surface de ces derniers. Pour les synthèses réalisées à 70 et 100 °C, les cristaux de mordénite ne présentent ni traces de dissolution ni surcroissance, seuls des cristaux isolés de zéolithe A cubiques, qui n'ont pas été éliminés lors de l'étape de lavage, sont présents. La nucléation de la zéolithe A est favorisée dans le milieu de synthèse et non sur les cristaux de mordénite, l'adsorption de TMA⁺ ne joue donc aucun rôle. A partir de 130 °C, une quantité plus importante de zéolithe A est observée. Ces cristaux sont présents sur les faces ($h\ 0\ 0$) et ($h\ k\ 0$) des cristaux de mordénite, de plus, des grains de taille nanométrique sont discernables sur ces mêmes faces. Pour une température de 150 °C, la quantité de cristaux de zéolithe A devient importante (on peut noter par ailleurs que cette température marque la limite supérieure des conditions de cristallisation de la zéolithe A) et une couche de cristallite est clairement visible sur les faces ($h\ 0\ 0$) et ($h\ k\ 0$) (Figures III.23c et d). Les Figures III.23a à f montrent l'évolution de la croissance de ces cristallites, pour une température de 150 °C en fonction de la durée de synthèse (12, 24 et 72 h). Après 12 h, des cristaux de zéolithe A cubiques sont présents sur les cristaux de mordénite (Figure III.23a) et des petites cristallites sont observables sur leurs faces ($h\ 0\ 0$) et ($h\ k\ 0$) (Figure III.23b). Le prolongement de la synthèse à 72 h provoque l'apparition d'une quantité plus importante de ces cristallites qui recouvrent même les cristaux cubiques de zéolithe A (Figure III.23e) et provoque ainsi l'agrégation des cristaux entre eux. De plus ces grains sont arrangés de manière compacte (Figure III.23f) de façon à recouvrir les faces ($h\ 0\ 0$) et ($h\ k\ 0$). Seule la face ($0\ 0\ 1$), où débouchent les canaux le plus grand (12 MR), ne présente pas de cristallites. Ces observations montrent que la quantité de cristallites formées et leur taille dépend directement de la durée de synthèse.

Des études complémentaires ont été réalisées par microscopie électronique à transmission sur des échantillons composés d'une couche de cristallites obtenues après 24 h de synthèse à 150 °C. Le cliché correspondant (Figure III.24) montre l'existence de fissures dans la couche traduisant une mauvaise intercroissance entre les cristallites, on peut aussi y distinguer des zones plus claires entre le support et les cristallites, ce qui montre que l'adhésion n'est pas très bonne.

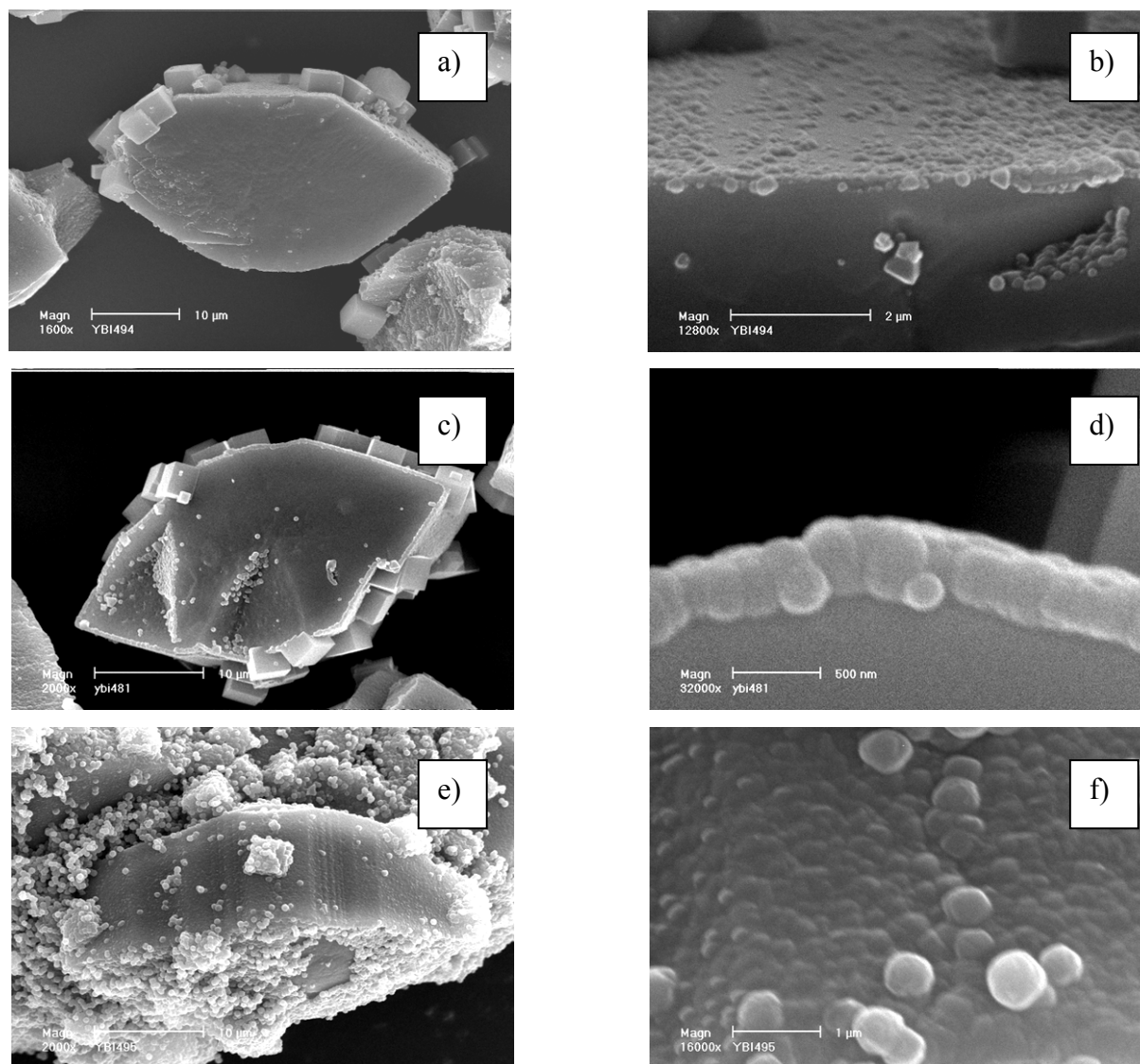


Figure III.23 : Clichés MEB de cristaux de mordenite échangée par le cation TMA^+ après un traitement hydrothermal d'une durée de (a) 12 h à $150^{\circ}C$, vue d'ensemble, (b) gros plan de la surface d'un cristal, (c) 24 h à $150^{\circ}C$, vue d'ensemble, (d) gros plan de la surface d'un cristal et (e) 72 h à $150^{\circ}C$, vue d'ensemble, (f) gros plan de la surface d'un cristal de zéolithe mordenite (MOR).

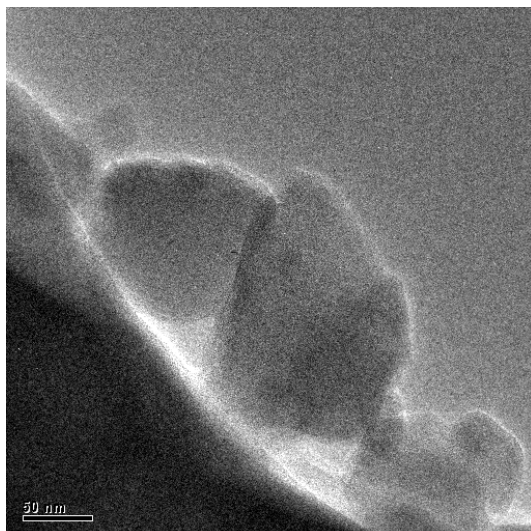


Figure III.24 : Cliché de microscopie électronique à transmission d'un fragment de cristal de mordénite (après un broyage modéré) échangé avec le cation TMA^+ après traitement hydrothermal à 150 °C pendant 24 h.

Nous avons vu dans cette partie que l'imprégnation de la surface avec un agent structurant organique (ici le cation tétraméthylammonium, TMA^+) n'est pas suffisante pour obtenir une surcroissance sur toutes les faces des cristaux de mordénite. Des températures de 130 et 150 °C ont conduit à la formation de cristallites de zéolithe A sur les faces $(h k 0)$ et $(h 0 0)$ de la mordénite. Ceci est une nouvelle preuve que la surface doit être active comme observé sur ces mêmes faces pour le type structural MFI et avec une solution dont la basicité a été modulée. Ce résultat relatif au couple LTA - MOR reste difficile à expliquer car il n'y a pas de similitudes structurales entre ces deux structures contrairement au couple zéolithe X - A. C'est pourquoi, on peut supposer que les cations organiques (TMA^+) sont restés accessibles sur les faces ne possédant pas de canaux, ce qui a favorisé la surcroissance des cristallites observées, car le système de canaux les plus petits (8 MR) accessible à partir des faces $(0 k 0)$ et le système de canaux à 12 tétraédres (12 MR, face $(0 0 1)$) qui permet l'adsorption de TMA^+ se trouve sur la face qui ne présente aucune surcroissance. Il y a alors lieu de supposer que le cation TMA^+ est adsorbé sur les faces contenant le système de petits canaux (8 MR) et que des conditions favorables, c'est-à-dire une activité appropriée de la solution de synthèse, ont permis la croissance des cristaux de zéolithe A.

III.4 Résumé - conclusions

Dans ce chapitre, la possibilité d'obtenir une couche polycristalline continue de zéolithe a été étudiée pour les couples silicalite-1(couche)/ZSM-5 (cœur), silicalite-1/mordénite, zéolithe A/X et mordénite. Les techniques d'activation préalable utilisées ont montré que la réactivité de la surface, la correspondance structurale ainsi que les conditions de synthèse sont des facteurs qui contrôlent ce phénomène de surcroissance (chacun de ces facteurs a une importance primordiale dans chacun des cas étudiés). Ainsi la réactivité de la surface du cristal est le facteur contrôlant la substitution isomorphe de la ZSM-5 par la silicalite-1. En effet l'étude de ce couple a montré qu'il est possible de poursuivre la croissance de silicalite-1 sur des cristaux de zéolithe ZSM-5 dont la surface a été préalablement désaluminée. Dans ce cas, la structure cristalline reste identique, seule la composition de la surface du cristal est modifiée ce qui peut être utile pour la passiver. Mais cette technique ne peut être généralisée pour tous les types de surfaces et aussi elle ne permet pas d'obtenir des composites associant différentes zéolithes.

La correspondance structurale est également un facteur contrôlant la surcroissance de la zéolithe A sur la zéolithe X mais aussi pour la silicalite-1 sur la mordénite. Dans ce second cas, les synthèses réalisées *in situ* ont permis d'obtenir des cristaux de zéolithe de type MFI parfaitement orientés par rapport aux cristaux de mordénite, grâce à la présence d'unités secondaires de construction (SBU) de type 5-3 dans les deux structures. Les structures des zéolithes de type MOR et MFI, projetées selon les axes [001] et [010] respectivement où a été observée la surcroissance, peuvent ainsi être superposées. Cependant la formation de la couche ne se fait pas sur la face (0 0 1) de la mordénite. Il est important de noter que les conditions de synthèse (la basicité de la solution) ont également permis d'activer la surface de la mordénite et favoriser la surcroissance.

Enfin, l'étude portant sur la modification de la surface par un agent structurant organique suivie d'une synthèse hydrothermale a conduit à la croissance d'une couche uniforme de zéolithe A sur la zéolithe X. Le traitement des cristaux de zéolithe X dans une solution de TMACl a permis de couvrir la totalité de sa surface de cristallites (zéolithe A). L'imprégnation de la mordénite par le même structurant organique (cations TMA⁺) pour obtenir une couche de zéolithe A a aussi été réalisée. Le fait qu'aucune correspondance structurale n'existe entre ces deux types structuraux et le fait que la couche de zéolithe A soit présente sur les faces ne possédant pas d'ouverture de canaux laisse supposer que la croissance

observée est contrôlée par un autre facteur que le traitement des cristaux de mordénite par la solution contenant le cation TMA⁺.

Chapitre IV

Synthèse de composites zéolithe - zéolithe par ensemencement et croissance secondaire

Chapitre IV Synthèse de composites zéolithe - zéolithe par ensemencement et croissance secondaire

Dans ce chapitre est décrite la réalisation de composites zéolithe - zéolithe par ensemencement et croissance secondaire. Comme il a été mentionné dans le Chapitre I, l'objectif de notre travail était d'étudier les processus de formation des composites de type « core-shell » qui combinent une couche de zéolithe sur une autre zéolithe. Pour ce faire, plusieurs types structuraux de zéolithe ont été retenus, leur combinaison permettant de couvrir une large gamme de compositions chimiques. Ce choix a également été fait en fonction de la possibilité de synthétiser des nanocristaux de zéolithe, en effet, seul un nombre limité de types structuraux le permet. Le Tableau IV.1 regroupe les types structuraux sélectionnés, leur rapport Si/Al possible et retenu ainsi que leur densité structurale exprimée en nombre d'éléments T/1000 Å³. Enfin, le choix des zéolithes a également été fait suivant leur implication dans les applications industrielles telles que la séparation et la catalyse. Les facteurs tels que la correspondance structurale et la composition chimique déterminant la croissance d'une couche de zéolithe sur une autre zéolithe ont été étudiés.

Tableau IV.1 : Type structural, composition chimique et densité en élément T/1000 Å³ de charpente des zéolithes formant le cœur et la couche des composites.

Type structural	Rapport Si/Al possible	Rapport Si/Al retenu	Nombre d'éléments T/1000 Å ³
BEA	6 - ∞	14 et ∞	15,3
MFI	12 - ∞	17 et ∞	18,4
MOR	4,5 - 10	5,6	17
FAU	1,0 - 4,0	1,3	13,3
LTA	1,0 - 6,0 (∞)	1,2	14,2
SOD	1 - ∞	∞	16,7

Comme il a été mentionné dans le chapitre I, les zéolithes de cœur doivent posséder une grande capacité d'adsorption ou une activité catalytique et les zéolithes de la couche doivent posséder un pouvoir de séparation. Les zéolithes retenues sont données dans le Tableau IV.2 :

Tableau IV.2 : Zéolithes retenues pour former le cœur et la couche des composites de type « core-shell ».

Zéolithes de cœur	Zéolithes de la couche
Zéolithe Bêta silicique (BEA)	Silicalite-1 (MFI)
ZSM-5 (MFI)	Zéolithe A (LTA)
Mordénite (MOR)	Zéolithe Bêta (BEA)
Zéolithe X (FAU)	
Sodalite (SOD)	

Nous utiliserons la sodalite (SOD) car elle possède une structure très dense. Son utilisation en catalyse ou en adsorption reste très limitée mais elle permettra d'affiner notre compréhension de la formation des composés de type « core-shell ». La zéolithe Bêta (BEA) quant à elle, malgré son faible pouvoir de séparation, nous permettra de compléter nos connaissances sur les processus de formation de ce type de matériaux grâce à la variation de la composition chimique entre la zéolithe de cœur et celle de couche.

L'étude de la compatibilité structurale a été effectuée avec des couples de même structure et de structures ayant ou non en commun des unités de construction. Pour cela, le couple silicalite-1 sur zéolithe ZSM-5, le couple zéolithe A sur zéolithe X et sur sodalite toutes deux composées de cages sodalites ont été choisis. Enfin le couple zéolithe A sur la zéolithe Bêta a été retenu pour leurs structures totalement différentes.

La compatibilité chimique d'une couche de zéolithe sur une autre a été étudiée pour des zéolithes de composition chimique identique et différente. Pour cela la silicalite-1 a été associée à la zéolithe Bêta purement silicique pour le cœur et inversement la zéolithe Bêta (couche) à la ZSM-5 (cœur) de rapport Si/Al équivalent. Pour finir, l'étude a porté sur des composites dont la composition chimique de la couche est purement silicique (silicalite-1) et celle du cœur de rapport Si/Al moyen (zéolithe mordénite) ou faible (zéolithe X).

IV.1 Etude sur les couples ayant différents niveaux de compatibilité structurale

IV.1.1 Composite silicalite-1 (MFI) / zéolithe ZSM-5 (MFI) (Même type structural)[‡]

La zéolithe ZSM-5 (MFI) possède le même type structural que la silicalite-1. Comme il a été mentionné dans le chapitre I, ce couple est intéressant pour une future application en catalyse car la formation d'une couche de silicalite-1 passiverait les sites catalytiques non désirables présents à la surface de la zéolithe ZSM-5. Une série de synthèses a été réalisée afin d'obtenir un matériau composite de type silicalite-1 (MFI) sur ZSM-5. Les cristaux de zéolithe ZSM-5 servant de cœur dans le composite ont été calcinés, puis les nanocristaux ou germes de silicalite-1 ont été déposés sur leur surface selon la méthode dite « seed film method » décrite dans le paragraphe II.4. La microscopie électronique à balayage nous montre après adsorption des germes de silicalite-1 (Figure IV.1a) que les cristaux de zéolithe ne sont pas agglomérés. Par ailleurs, les germes sont distribués de manière homogène à la surface des cristaux de ZSM-5 (MFI). Un gros plan sur les germes adsorbés (Figure IV.1b) montre une monocouche uniforme constituée de particules de 60 à 100 nm. Après calcination de l'ensemble, aucun changement notable n'est observé ; les cristaux de zéolithe ZSM-5 restent

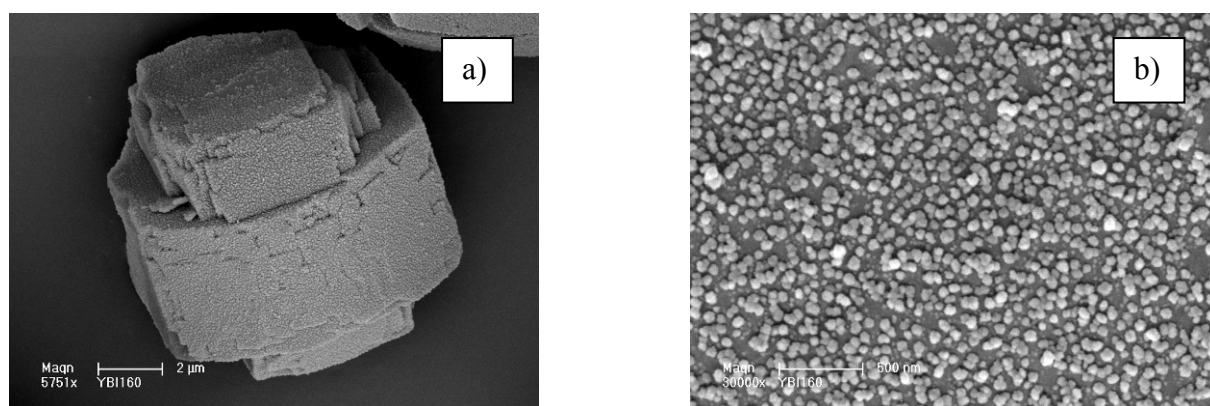


Figure IV.1 : Clichés MEB : (a) Vue d'un cristal de ZSM-5 calciné préalablement recouvert de nanocristaux de silicalite-1 et (b) gros plan des nanocristaux de silicalite-1 adsorbés sur la surface d'un cristal.

[‡] la notation zéolithe I / zéolithe II se lit zéolithe I sur zéolithe II et signifie que la zéolithe I forme la couche et la II le cœur du composite.

bien recouverts et les germes de silicalite-1 sont bien liés à leur surface. La formation de liaison de type T-O-T permet une bonne adhésion des germes de silicalite-1 sur les cristaux de ZSM-5. La croissance des germes de silicalite-1 a été réalisée pour différentes durées et température de chauffage : 140°C, 170 °C et 200 °C pendant 24 h, 12 h et 1 h respectivement. La solution utilisée pour leur croissance avait la composition molaire 3 TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH. Sa préparation est identique à celle employée pour la synthèse des nanocristaux de silicalite-1.

L'étude des composites par microscopie électronique à balayage permet d'évaluer visuellement le recouvrement des cristaux de ZSM-5 servant de cœur en fonction du temps et de la température. Dans les trois conditions retenues, les cristaux de cœur sont recouverts par une couche de silicalite-1 uniforme. Cependant, les composites sont agglomérés entre eux pour les synthèses réalisées à 150 et 170 °C (Figures IV.2a,b,c et d) et des cristaux de silicalite-1 isolés sont présents, l'augmentation de la température de synthèse permet néanmoins d'en diminuer la quantité. Ainsi, les composites sont facilement séparables des cristaux de silicalite-1 qui ont co-cristallisé dans le milieu lorsque la température est fixée à 200 °C pour une durée de 1 h (Figures IV.2e et f).

Une étude cinétique a été effectuée à 200 °C pour des durées comprises entre 0 et 60 min afin d'optimiser l'épaisseur de la couche (Figure IV.3). Après 30 min, l'épaisseur de la couche est d'environ 291 ± 23 nm et semble homogène, de plus, l'orientation des cristaux par rapport à la surface de la zéolithe de cœur n'est pas visible (Figure IV.3a). Pour une durée de 45 min, l'épaisseur de la couche est de 712 ± 68 nm et la morphologie typique des cristaux de MFI est discernable ; leur orientation par rapport à la surface du cristal de cœur se fait selon la direction de leur axe cristallographique *c* (Figure IV.3b). L'augmentation de la durée de synthèse jusqu'à 60 min montre qu'une majorité de cristaux ont leur axe *c* perpendiculaires à la surface du support, de plus l'épaisseur de la couche est de 1150 ± 180 nm (Figure IV.3c). On constate que d'une façon générale, l'épaisseur de la couche augmente linéairement avec la durée de la synthèse (Figure IV.4). Par ailleurs, le chauffage n'a pas été poursuivi car après 60 min les cristaux de la couche ne sont plus jointifs.

L'observation par MEB des coupes de composite a permis de conclure que les germes sont répartis de manière homogène en une couche régulière. De plus, leur disposition et leur morphologie ne permettent pas de distinguer une orientation particulière dans les premiers

stades de leur croissance. Par la suite, la croissance des cristaux de silicalite-1 entraîne un relief plus important en surface qui est liée à l'intercroissance des cristaux de silicalite-1 entre eux. Il est difficile de déterminer leur orientation par les techniques de diffraction de rayons X sur poudre qui ne permettent pas conclure comme pour un film zéolithique plan. Seule une observation attentive des clichés de microscopie électronique à balayage peut renseigner sur leur orientation. Dans la littérature, la formation d'une couche orientée par des germes a été

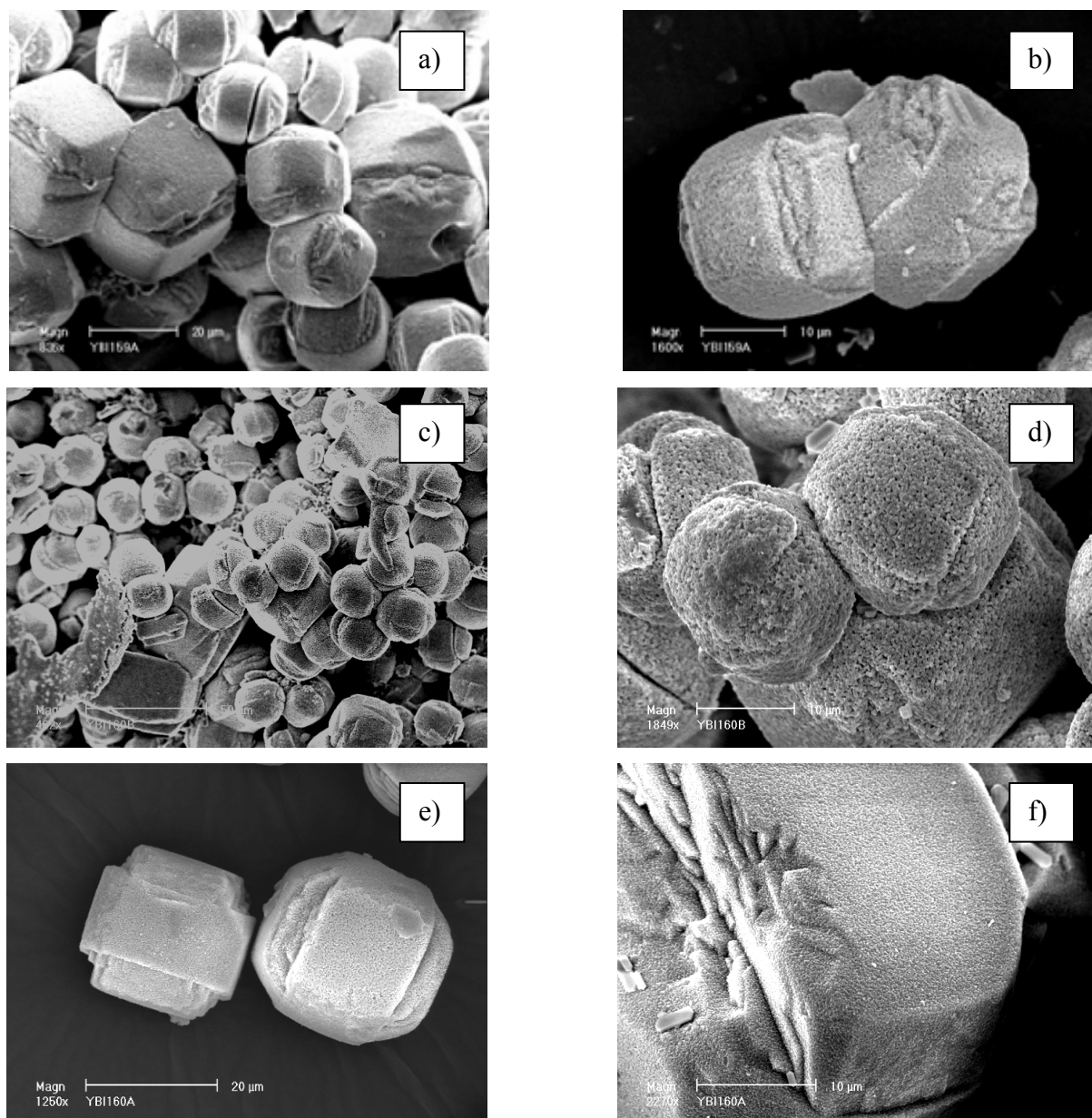


Figure IV.2 : Clichés MEB de composite silicalite-1 / zéolithe ZSM-5 : vue d'ensemble des synthèses (a) à 140 °C durant 24h, (c) 170°C durant 12 h et (e) 200°C durant 1 h, (b,d et f) agrandissement sur un composite, respectivement.

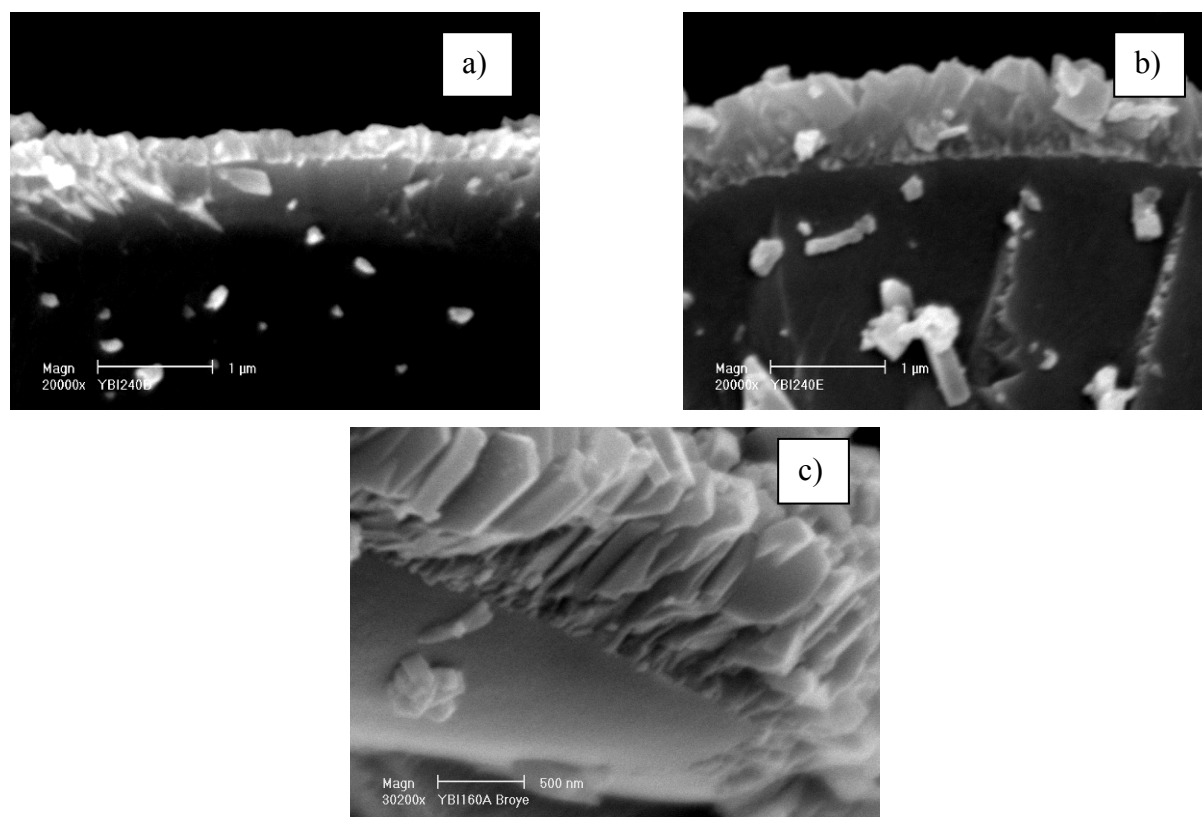


Figure IV.3 : Clichés MEB après un broyage modéré des échantillons montrant l'épaisseur de la couche zéolithique en fonction de la durée de la synthèse à 200°C : (a) 30 min, (b) 45 min et (c) 60 min.

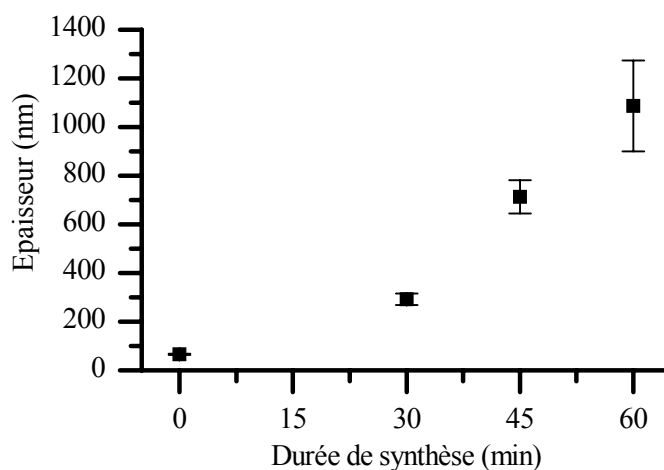


Figure IV.4 : Evolution de l'épaisseur (nm) de la couche de silicalite-1 en fonction du temps de synthèse à 200°C.

observée dans le cas de germes de morphologies bien définies et déposés de façon identique (selon une de leur face) sur la surface d'un disque de silicium [109]. Cependant, il faut noter que les germes contrôlent l'orientation de la couche au début de sa croissance et lorsqu'il n'y

a plus d'effet des germes, l'orientation de la couche est gouvernée par l'encombrement stérique des cristaux [131]. Mais dans notre cas, la morphologie des germes ne permet pas de les déposer de manière orientée, la couche formée n'est alors pas orientée. Bons *et al.* [211] ont développé un modèle numérique [212] permettant de mettre en évidence l'orientation préférentielle de films et de membranes de zéolithe de type MFI. Dans ce modèle, l'orientation des cristaux se fait préférentiellement dans la direction [101]. De telles observations ont déjà été faites pour des films minces de MFI de faibles épaisseurs [213]. Puis, après un temps de croissance plus long et une épaisseur de couche plus importante, les cristaux se trouvent orientés suivant leur axe cristallographique *c*. Nos observations par microscopie électronique à balayage sont en accord avec ces conclusions.

Afin de vérifier la nature purement silicique de la couche, un composite synthétisé à 200 °C durant 1 h a été analysé par microsonde électronique en déterminant la distribution en silicium et en aluminium selon une ligne de profil (de la couche périphérique vers le cœur) dans une coupe du composite (Figure IV.5). Les courbes montrent que la quantité d'aluminium dans la couche est négligeable, il n'y a donc pas de dissolution importante de la surface du cristal de ZSM-5. Cependant l'incertitude de la méthode d'analyse ne permet pas de déterminer avec précision la quantité d'aluminium présente dans la couche de zéolithe. Il faut noter que la quantité relative de silicium diminue sur le bord de l'échantillon, cela est dû à la variation de l'épaisseur de l'échantillon, en effet pour une grande épaisseur la proportion de silicium analysé est plus importante que dans une zone de plus faible épaisseur.

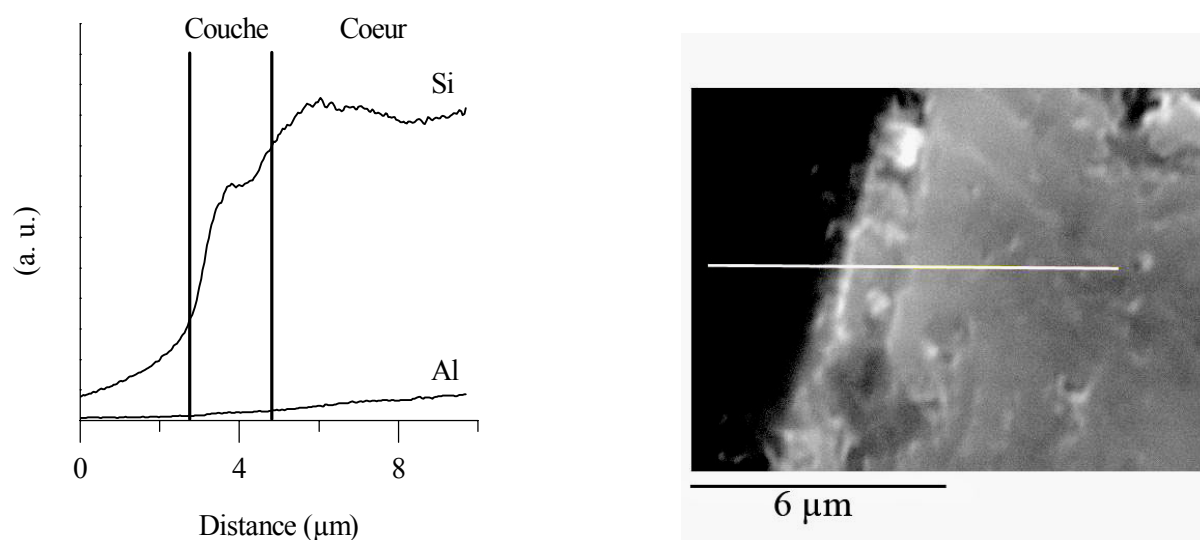


Figure IV.5 : Lignes de profil des concentrations en silicium (Si) et aluminium (Al) de la couche et du cœur du composite silicalite-1 / zéolithe ZSM-5.

La continuité de la couche a été déterminée par la méthode BET sur le composite obtenu après 1 h de synthèse à 200 °C. La surface spécifique calculée est de $120 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ soit un taux de recouvrement de 70 %. Cette valeur n'est pas surprenante, la présence probable de défauts dans la couche fait que sa continuité n'est pas parfaite. Jansen *et al.* [214] ont mis en évidence la présence de «trous d'épingle» (Figure IV.6) dans une couche de type MFI servant de membrane. Ils ont montré qu'elle n'est pas homogène et présente des défauts ne permettant pas à la membrane d'assurer de bonnes propriétés de séparation de la zéolithe de type MFI. Nous avons donc effectué une seconde synthèse pour réaliser une deuxième couche de

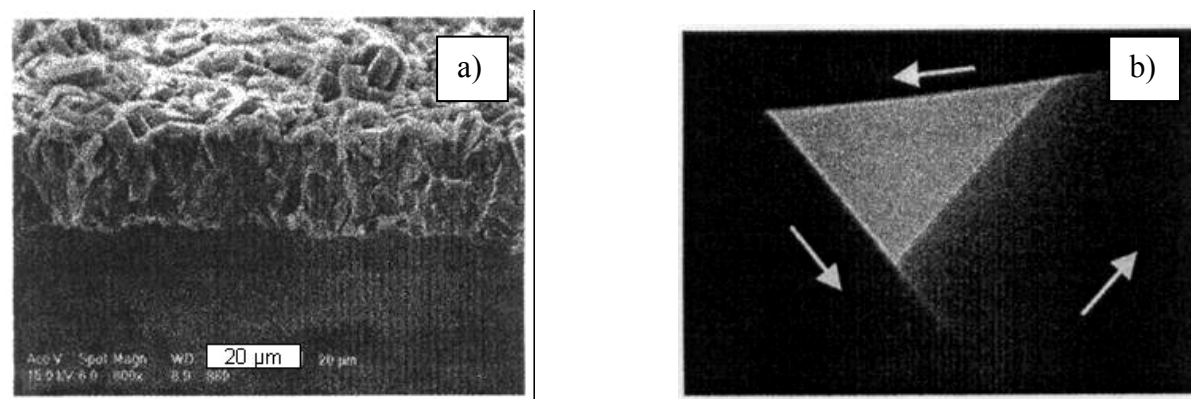


Figure IV.6 : Clichés MEB : (a) vue en coupe d'une couche de zéolithe de type MFI et (b) coupe de la couche de zéolithe de type MFI montrant un orifice formé par 3 cristallites dont la direction cristallographique c est indiquée par les flèches [214].

silicalite-1 en vue d'améliorer le taux de recouvrement des cristaux de ZSM-5. Le protocole de synthèse de la seconde couche était identique à celui utilisé pour la réalisation d'une couche de silicalite-1. Les analyses ont montré que le taux de recouvrement est équivalent à celui de la première couche de silicalite-1 soit 70 %. Il y a lieu de conclure à la présence de défauts dans la seconde couche également.

Des études complémentaires ont été faites par microscopie électronique à transmission sur des échantillons composés d'une seule couche de silicalite-1. Les clichés correspondant (Figures IV.7a et b) montrent clairement l'existence de fractures dans la couche. Par ailleurs, des observations en très haute résolution (HRTEM) ont été réalisées pour caractériser l'interface entre la zéolithe de cœur et celle de couche à l'échelle atomique. Mais en raison de l'épaisseur des échantillons, l'interface entre la couche et le support n'a pas pu être déduite.

Cependant, il est tout de même possible de constater que les cristaux de silicalite-1 s'interpénètrent, cette intercroissance est due à la distribution aléatoire des germes lors de leur adhésion au support. De plus, les vitesses de croissance des faces des cristaux de silicalite-1 (suivant diverses directions cristallographiques) ne sont pas égales, ce qui a eu pour conséquence de former des zones de la surface du support non recouvertes (flèche sur la Figure IV.7b).

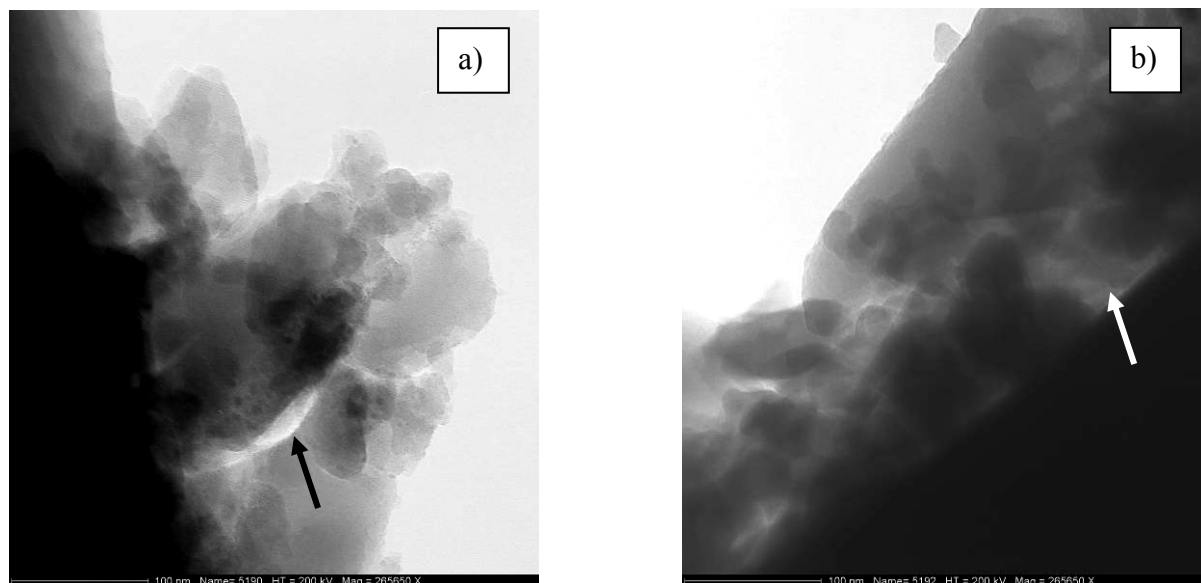


Figure IV.7 : Clichés de microscopie électronique à transmission du composite silicalite-1 / zéolithe ZSM-5 broyé modérément ; (a) la flèche indique la présence d'une fissure dans la couche (b) ainsi qu'une partie de la surface de la zéolithe de cœur non recouverte par les cristaux de silicalite-1.

En conclusion, l'utilisation de germes a donc permis une surcroissance complète sur le matériau de cœur. L'étude de l'évolution de l'épaisseur de la couche en fonction du temps de synthèse a mis en évidence l'interpénétration des cristaux déposés aléatoirement sur le support formant ainsi une zone de bonne intercroissance lors des premiers stades de leur développement ; ensuite les cristaux se trouvent orientés avec leur axe cristallographique c perpendiculaire au support. L'intégrité et la continuité de la couche ont été déterminées par manométrie d'adsorption d'azote (méthode BET) et microscopie électronique en transmission (MET). Le recouvrement estimé à 70 %, n'est cependant pas amélioré après une seconde synthèse par un nouvel ensemencement et croissance secondaire. Les analyses en MET révèlent des zones de bonne intercroissance mais aussi des zones où la croissance des cristaux de sili-

calite-1 n'a pas permis de couvrir totalement le support, montrant qu'une distance minimale entre les germes de zéolithe est requise.

IV.1.2 Composite zéolithe A (LTA) / zéolithe X (FAU) (Elément de structure commun)

Les zéolithes A (LTA) et X (FAU) ne possèdent pas le même type structural, mais leurs structures ont cependant en commun la cage sodalite. Une bonne compatibilité entre ces deux zéolithes semble donc possible avec une bonne intercroissance donc une bonne adhésion. De plus leurs compositions chimiques sont quasiment équivalentes.

Le procédé d'adsorption des germes de zéolithe A sur la surface des cristaux de zéolithe X calcinés faisant appel au polymère cationique est similaire à celui décrit pour les autres couples de zéolithes. La microscopie électronique à balayage montre après adsorption des germes de zéolithe A que les cristaux de zéolithe X ne sont pas agglomérés et que les germes sont distribués de manière homogène sur leur surface en formant une monocouche uniforme constituée de particules mesurant environ 140 nm. Après calcination, la densité de germes ne change pas, les cristaux de zéolithe X restent bien recouverts et les germes de zéolithe A semblent bien liés à la surface des cristaux de zéolithe X (support). Afin de poursuivre la croissance des germes de zéolithe A, des synthèses ont été réalisées à 140 °C pendant 96 h avec la solution de croissance $0,3 \text{ Na}_2\text{O} : 3,45 (\text{TMA})_2\text{O} : 1,8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 11,25 \text{ SiO}_2 : 752 \text{ H}_2\text{O}$. L'usage de solutions contenant plus de cation organique sous forme hydroxyde (TMAOH) provoquerait la dissolution totale des cristaux de zéolithe X. Une quantité moins importante de TMAOH ne permettrait pas de faire cristalliser de la zéolithe A. C'est pourquoi une seule composition est utilisée.

Le diffractogramme de rayons X réalisé avant la synthèse hydrothermale (zéolithe X avec germes adsorbés) ne montre aucune trace de la phase de type structural LTA (Figure IV.8a) ; ceci est attribuable à la trop faible quantité de cristaux de zéolithe A. En revanche, après synthèse hydrothermale, la présence de zéolithe de type LTA est détectée (voir flèches sur la Figure IV.8b) et prouve donc la cristallisation de zéolithe A.

En comparant les cristaux avant et après synthèse par microscopie électronique à balayage, on constate que les germes de zéolithe A sont bien adsorbés à la surface des cristaux de zéolithe X (Figure IV.9a) alors qu'après le traitement hydrothermal, aucune couche de cristaux de zéolithe A n'est visible (Figure IV.9b). La zéolithe A détectée par diffraction de rayons X provient de cristaux s'étant formés dans le milieu de synthèse et non à la surface des cristaux de zéolithe X. De plus, une observation plus attentive des cristaux de la zéolithe de cœur permet de remarquer des traces de dissolution. Ceci est une raison probable de l'absence de cristaux de zéolithe de type LTA. Il semble donc que la solution de synthèse soit trop active et rende la zéolithe X instable, d'autant plus que le temps de synthèse est long.

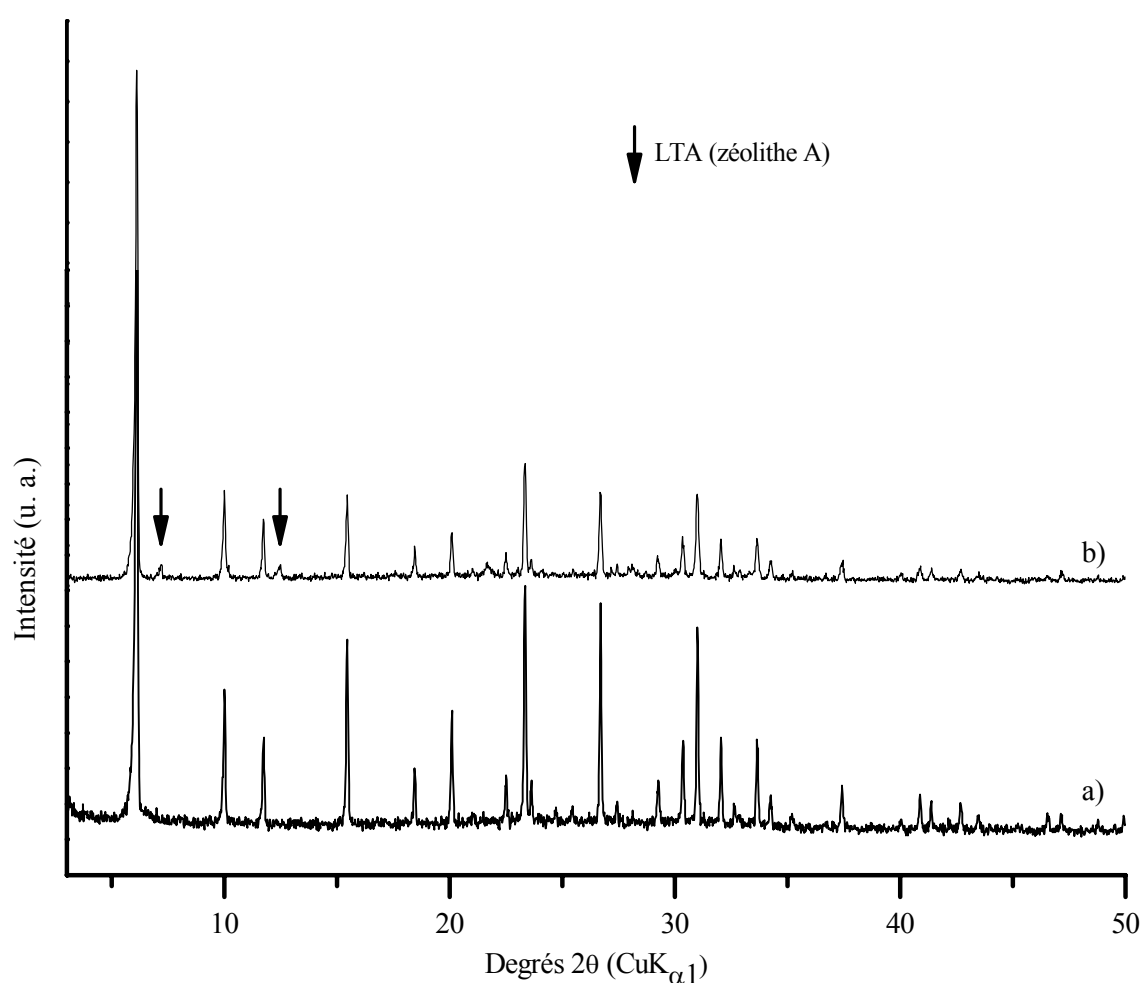


Figure IV.8 : Diffractogrammes de rayons X sur poudre de cristaux de zéolithe X (FAU) avec des germes de zéolithe A adsorbés sur leur surface (a) avant et (b) après synthèse hydrothermale.

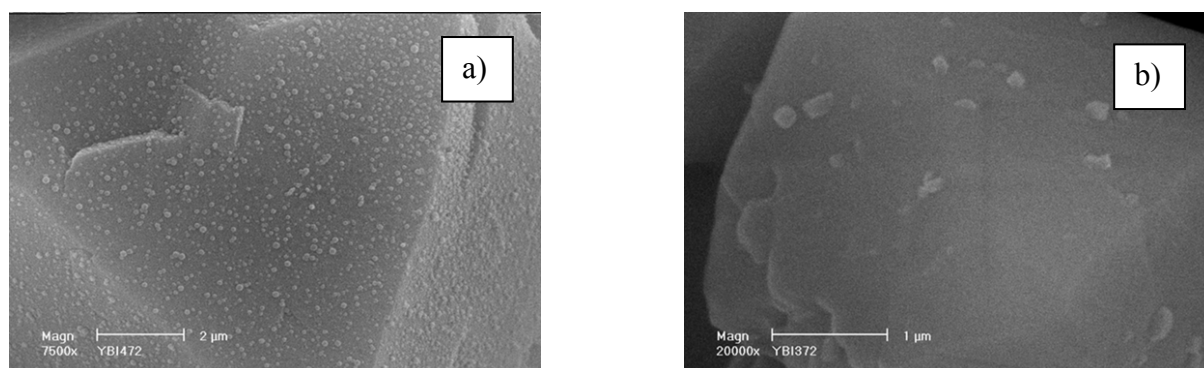


Figure IV.9 : Clichés MEB (a) de germes de zéolithe A adsorbés à la surface de cristaux de zéolithe X, (b) d'un cristal de cœur après synthèse hydrothermale secondaire.

Ces résultats montrent que la correspondance structurale et chimique n'est pas suffisante pour former une couche de zéolithe A sur la zéolithe X malgré la présence d'éléments de structure identiques et l'observation dans la littérature de surcroissance de zéolithe X sur des cristaux de zéolithe A à partir d'un gel de surcroissance [180, 181] qui laissaient supposer que la formation d'une couche de zéolithe A sur des cristaux de zéolithe X était possible. Nos conditions expérimentales pour la formation d'une couche de zéolithe A sur des cristaux de zéolithe X ont conduit à la dissolution de cette dernière. Pour éviter la dissolution partielle des cristaux de zéolithe X, les conditions de synthèse doivent recouvrir leur domaine de stabilité qui est également en relation avec le domaine de cristallisation. Pour cela, il faudrait contrôler l'alcalinité, la teneur en TMA^+ et la température durant la croissance des germes de zéolithe A pour éviter la dissolution des cristaux de cœur.

IV.1.3 Composite zéolithe A (LTA) / sodalite silicique (SOD) (Élément de structure commun)

Les zéolithes A (LTA) et sodalite (SOD) ne possèdent pas le même type structural mais le même élément de structure qu'est la cage sodalite. La composition chimique des matériaux sélectionnés est très différente, en effet la sodalite retenue est purement silicique alors que la zéolithe A a un rapport Si/Al de 1,2.

Les germes de zéolithe A ont été adsorbés avec le polymère cationique sur la surface des cristaux de zéolithe sodalite calcinés, ils sont distribués de manière homogène à la surface de ces derniers et forment une couche uniforme constituée de particules mesurant environ 140

nm. Après calcination, les cristaux de sodalite restent bien recouverts et les germes de zéolithe A semblent bien liés à la surface des cristaux. La croissance des germes de zéolithe A a été réalisée à 100 °C pendant 3 h avec le gel de croissance de composition $6 \text{ Na}_2\text{O} : 0,55 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2 : 150 \text{ H}_2\text{O}$. Cette composition et ces conditions de synthèse permettent normalement une formation rapide de zéolithe A. Cette composition est différente de celle de la solution utilisée pour la synthèse du composite zéolithe A / zéolithe X car dans les mêmes conditions de température et de durée conduit à la dissolution totale des cristaux de sodalite.

Par microscopie électronique à balayage après synthèse hydrothermale, on constate une dissolution très importante des cristaux de sodalite (Figure IV.10a). La zéolithe A observée a cristallisé dans le milieu de synthèse et non à la surface des cristaux de sodalite (Figure IV.10b). Ces derniers ont un rôle de réservoir de silice et ne sont pas stables dans ces conditions. Il semble donc que le gel de synthèse ne soit pas favorable à la formation d'une couche de zéolithe A.

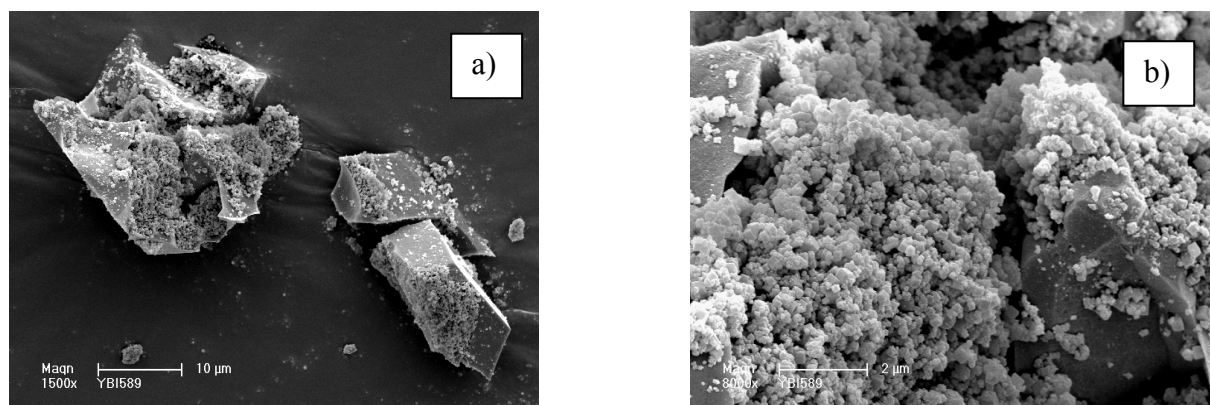


Figure IV.10 : Clichés MEB (a) après synthèse hydrothermale de cristaux de sodalite couverts de nanocristaux de zéolithe A et (b) agrandissement de la zone dissoute.

IV.1.4 Composite zéolithe A (LTA) / zéolithe Bêta (BEA) purement silicique (Structures et composition chimique différentes)

L'étude de la possibilité de réaliser un tel composite a été effectuée en vue de compléter les résultats précédents relatifs à l'importance des différences de type structural et de composition chimique.

Les germes de zéolithe A ont été adsorbés comme précédemment sur la surface des cristaux de zéolithe Bêta calcinés. Après cette opération, les cristaux de zéolithe de cœur ne sont pas agglomérés et les germes sont distribués de manière homogène sur leur surface en formant une couche constituée de particules mesurant environ 140 nm. Après l'étape de calcination et les germes de zéolithe A recouvrent de façon identique les cristaux de zéolithe Bêta.

La croissance secondaire a ensuite fait l'objet d'une étude plus poussée avec variation de la composition du système de croissance et notamment sa basicité car pour les zéolithes de cœur (zéolithe X et sodalite) utilisées de structures proches, une dissolution a été observée. La croissance des germes de zéolithe A a été étudiée avec quatre solutions (Tableau IV.3) où seule la concentration en $(TMA)_2O$ varie (A1 à A4). Une cinquième solution (A5) où la teneur en sodium était plus élevée a également été utilisée pour favoriser la croissance de germes de zéolithe A. La température de synthèse était de 110 °C pour une durée de 48 h. Chaque échantillon a été analysé par diffraction de rayons X et observé par microscopie électronique à balayage afin de déterminer l'effet du traitement hydrothermal. Les échantillons ont également été analysés par adsorption - désorption d'azote.

Tableau IV.3 : Compositions molaires des différents systèmes précurseurs utilisés pour la croissance des germes de zéolithe A dans la synthèse de composite zéolithe A / zéolithe Bêta.

Solution	Composition molaire
A1	0,3 Na ₂ O : 3,45 (TMA) ₂ O : 1,8 Al ₂ O ₃ : 11,25 SiO ₂ : 752 H ₂ O
A2	0,3 Na ₂ O : 3,75 (TMA) ₂ O : 1,8 Al ₂ O ₃ : 11,25 SiO ₂ : 752 H ₂ O
A3	0,3 Na ₂ O : 6,9 (TMA) ₂ O : 1,8 Al ₂ O ₃ : 11,25 SiO ₂ : 752 H ₂ O
A4	0,3 Na ₂ O : 13,8 (TMA) ₂ O : 1,8 Al ₂ O ₃ : 11,25 SiO ₂ : 752 H ₂ O
A5	0,6 Na ₂ O : 3,45 (TMA) ₂ O : 1,8 Al ₂ O ₃ : 11,25 SiO ₂ : 752 H ₂ O

Note : toutes les solutions claires conduisent normalement à la cristallisation de zéolithe A à 110 °C.

L'analyse par diffraction de rayons X des produits de synthèse ne permet pas de mettre en évidence la présence de zéolithe A dans l'échantillon (Figure IV.11). En effet, le pic le plus caractéristique de la zéolithe A (d_{200}) est confondu avec celui de la zéolithe Bêta (d_{100}). Afin de vérifier si une couche uniforme de zéolithe A s'est formée sur les cristaux de zéolithe Bêta,

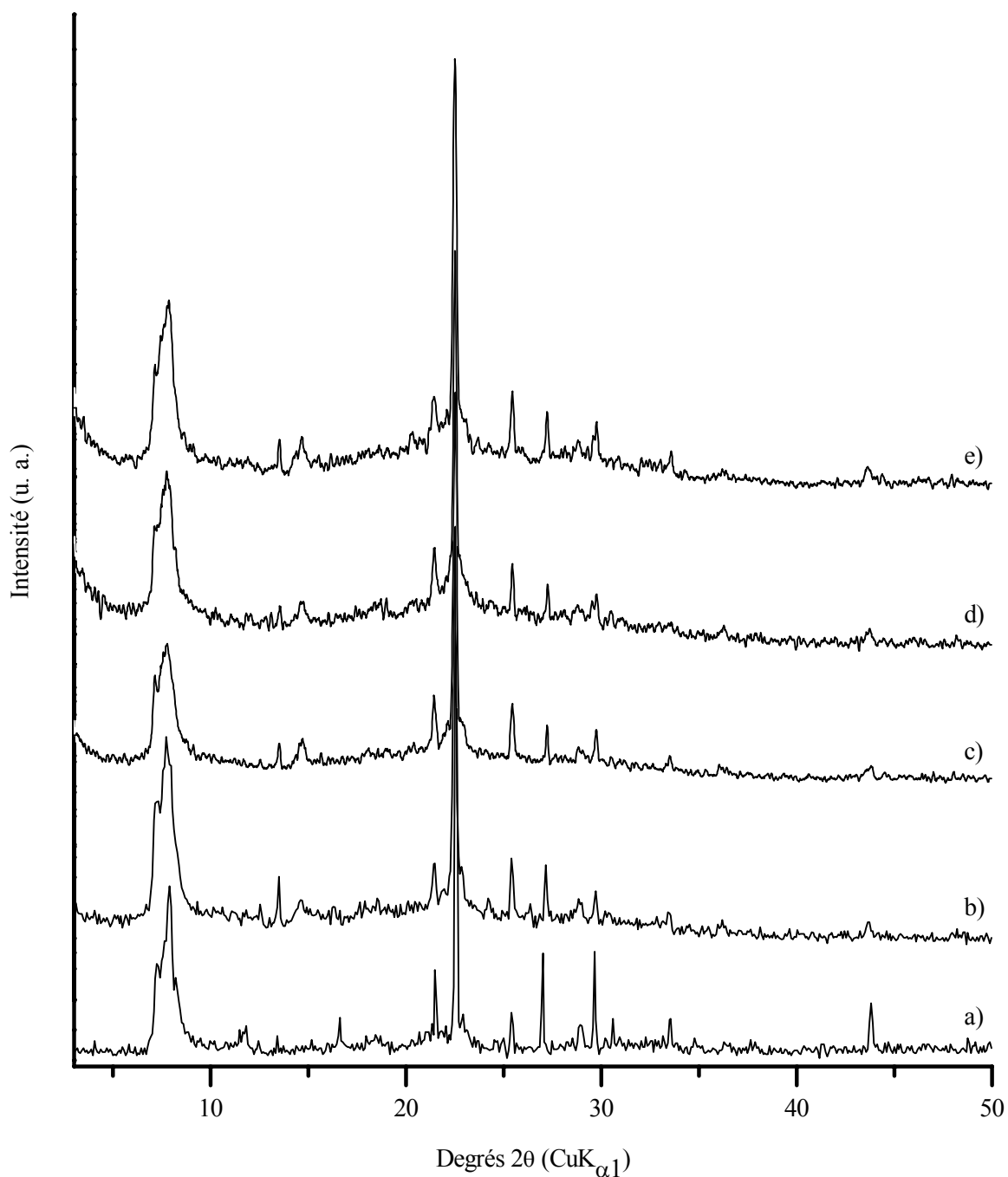


Figure IV.11 : Diffractogrammes de rayons X après traitement hydrothermal de cristaux de zéolithe Bêta calcinée couverts de germes de zéolithe A ; (a) zéolithe Bêta calcinée (référence) ; après traitement hydrothermal à 110 °C pendant 48 h avec la solution (b) A1 ; (c) A2 ; (d) A3 et (e) à 110 °C pendant 14 h avec la solution A5 (voir Tableau IV.3).

les cristaux ont été observés par microscopie électronique à balayage. Les clichés montrent dans le cas de la solution A1 que les cristaux de zéolithe Bêta sont couverts d'une fine couche de zéolithe A. Cependant, certaines zones semblent ne pas être recouvertes (Figure IV.12a). Les mêmes observations ont été faites pour les synthèses avec la solution A2 (Figure IV.12b)

cependant un début de dissolution est observable. La solution de croissance plus basique A3 conduit à une dissolution plus importante des cristaux de zéolithe Bêta, l'attaque se faisant le plus souvent par leur face pinacoïdale (Figure IV.12c). La dissolution est totale lorsque la composition molaire formant les nanocristaux de zéolithe A est utilisée pour la croissance des germes. Quelle que soit la quantité de TMAOH, la croissance de la zéolithe A sur les cristaux de zéolithe Bêta n'est pas favorisée. Sachant que le sodium est le cation structurant de la zéolithe A (LTA) et qu'il permet d'augmenter leur vitesse de croissance, nous avons utilisé la solution A5 plus riche en sodium tout en gardant une faible quantité de TMAOH. Cette solution ayant tout de même un pH élevé (proche de 14) la durée de synthèse est ramenée à 14 h pour éviter la dissolution des cristaux de cœur. La croissance des germes de zéolithe A n'est cependant pas plus importante (Figure IV.12d).

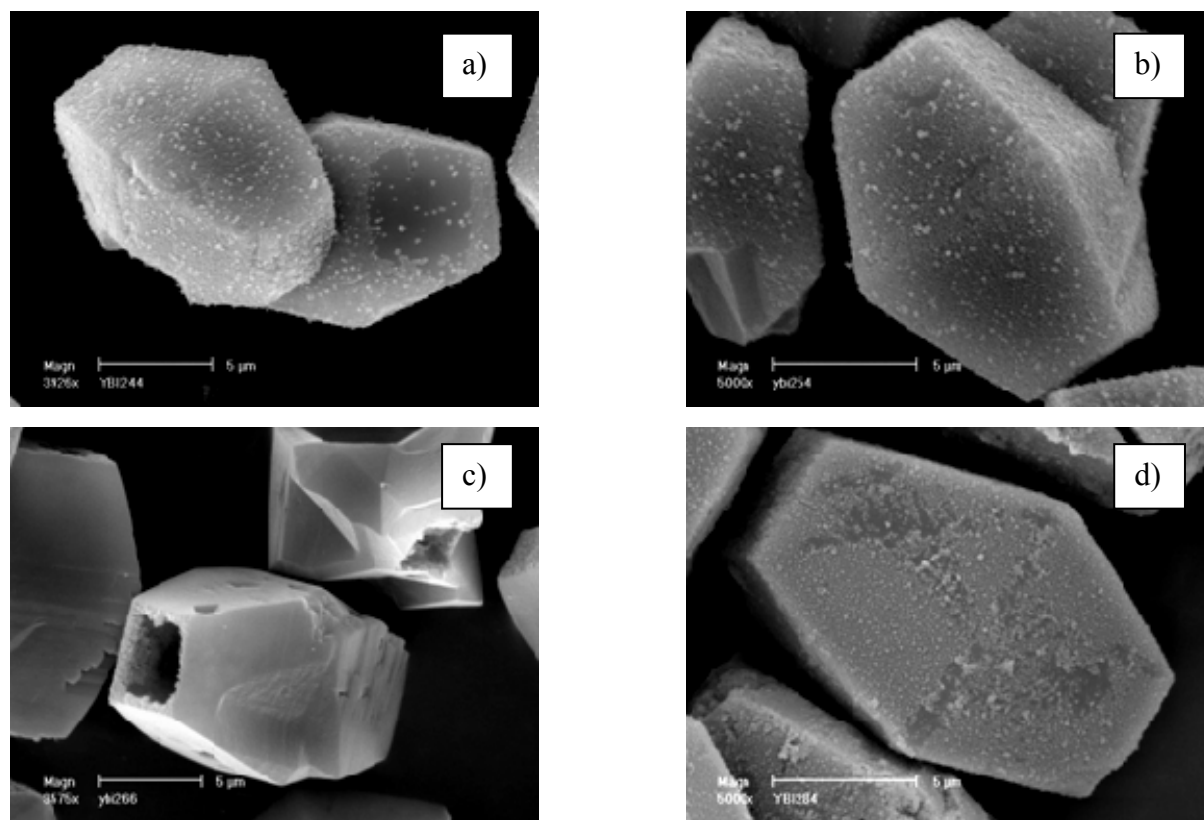


Figure IV.12 : Clichés MEB de composites zéolithe A / zéolithe Bêta : synthèse à 110 °C pendant 48 h avec la solution (a) A1, (b) A2, (c) A3 et (d) 110 °C pendant 14 h avec la solution A5.

Pour vérifier que la croissance de la couche dépend du temps de synthèse, deux durées de synthèse plus courtes (14 et 24 h) ont été choisies pour former la couche de zéolithe A à

partir de la solution de croissance A1. Le Tableau IV.4 regroupe les valeurs de surface spécifique (BET), de volume microporeux et les taux de recouvrement calculés.

Tableau IV.4 : Analyse par adsorption d'azote des composites zéolithiques formés d'une couche de zéolithe A brute de synthèse sur des cristaux de zéolithe Bêta calcinés.

Nombre de synthèses	Conditions de synthèse avec la solution A1	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Taux de recouvrement ^a	
				τ_{BET}	τ_{Vm}
Zéolithe bêta calcinée (référence)		600 ± 5	0,25	-	-
1	110 °C, 14 h	255 ± 3	0,11	57 %	56 %
1	110 °C, 24 h	209 ± 2	0,14	65 %	44 %
1	110 °C, 48 h	332 ± 3	0,10	44 %	60 %

^a voir paragraphe II.1.5.1.

On constate que la diminution du temps de synthèse (réalisée à 110 °C) ne permet pas d'augmenter le taux de recouvrement ni de diminuer le volume microporeux accessible de la zéolithe Bêta. Cela signifie que le recouvrement des cristaux de zéolithe Bêta par les cristaux de zéolithe A n'est pas parfait. Par ailleurs, les isothermes d'adsorption – désorption indiquent la présence d'une mésoporosité due sans doute à l'agencement compact de germes de zéolithe de type LTA et à la dissolution des cristaux de zéolithe Bêta (Figure IV.13). Il y a lieu de conclure que la diminution du volume microporeux et de la surface spécifique est très probablement liée à l'adsorption de TMA⁺ dans les pores de la zéolithe Bêta et non pas à un recouvrement amélioré.

Afin de recouvrir plus efficacement les cristaux de zéolithe Bêta par une couche homogène de zéolithe A, le procédé d'adsorption des germes de zéolithe de type LTA a été répété sur un composite ayant déjà subi un traitement hydrothermal à 110°C durant 48 h. Pour diminuer le temps de contact entre la solution de croissance et le composite « une couche », la synthèse a été effectuée avec la solution de composition 0,3 Na₂O : 3,45 (TMA)₂O : 1,8 Al₂O₃ : 11,25 SiO₂ : 752 H₂O (A1) à 140 °C et durant 24 h. L'analyse par diffraction de rayons X ne permet pas de distinguer la présence de zéolithe A. De plus, on peut noter qu'une phase amorphe est présente (halo entre 13 et 40 ° 2θ). La cristallinité de la zéolithe Bêta semble être altérée malgré les conditions de synthèse choisies.

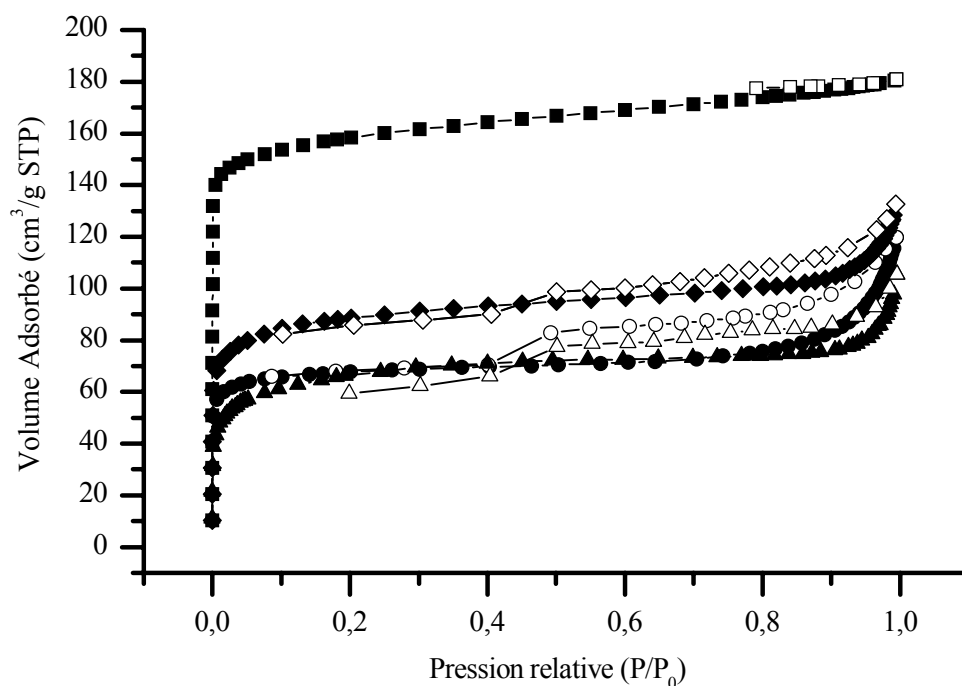


Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) – désorption (symboles ouverts) d'azote de la zéolithe Bêta calcinée de référence (■ et □) et de composites zéolithe A / zéolithe Bêta, où la couche de zéolithe A est brute de synthèse et les cristaux de zéolithe Bêta purement silicique sont calcinés : (● et ○) 14 h ; (▲ et Δ) 24 h et (◆ et ◇) 48 h.

L'observation par microscopie électronique à balayage montre que l'augmentation du nombre d'étapes « adsorption – traitement hydrothermal » ne permet pas l'obtention d'une couche continue de zéolithe A. Seuls quelques cristaux de zéolithe A sont observables sur la surface des cristaux de zéolithe Bêta (BEA).

Les analyses d'adsorption d'azote (Tableau IV.5) montrent qu'une seconde adsorption de germes suivie d'une croissance hydrothermale à 140 °C durant 24 h sur le composite synthétisé à 110 °C durant 48 h, n'améliore pas le taux de recouvrement τ_{BET} (Tableau IV.5) de la zéolithe Bêta. En revanche le volume microporeux de cet échantillon a fortement diminué, le taux de recouvrement τ_{vm} serait de 92 %. Ces analyses indiquent que la couche de zéolithe A ne recouvre pas de façon continue les cristaux de zéolithe Bêta. Les faibles valeurs de volume microporeux obtenues ($0,02 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) pourraient être dues soit à l'amorphisation partielle des cristaux de zéolithe Bêta ou soit à la présence de cation TMA^+ au sein des cristaux de zéolithes Bêta. Par ailleurs, l'isotherme d'adsorption – désorption indique la présence de volume

mésoporeux dû sans doute à l'agencement compact de germes de zéolithe de type LTA (Figure IV.14).

Tableau IV.5 : Analyse par adsorption d'azote du composite obtenu après une seconde étape d'adsorption de germes. La zéolithe A est brute de synthèse sur des cristaux de zéolithe Bêta calcinés.

Nombre de synthèses	Conditions de synthèse avec la solution A1	Surface BET (m ² .g ⁻¹)	Volume microporeux (cm ³ .g ⁻¹)	Taux de recouvrement ^a	
				τ_{BET}	τ_{Vm}
Zéolithe bêta calcinée (référence)		600 ± 5	0,25	-	-
2	1 ^{ère} à 110 °C, 48 h	332 ± 4	0,10	44 %	60 %
	2 ^{ème} à 140 °C, 24 h	294 ± 3	0,02	51 %	92 %

^a voir paragraphe II.1.5.1.

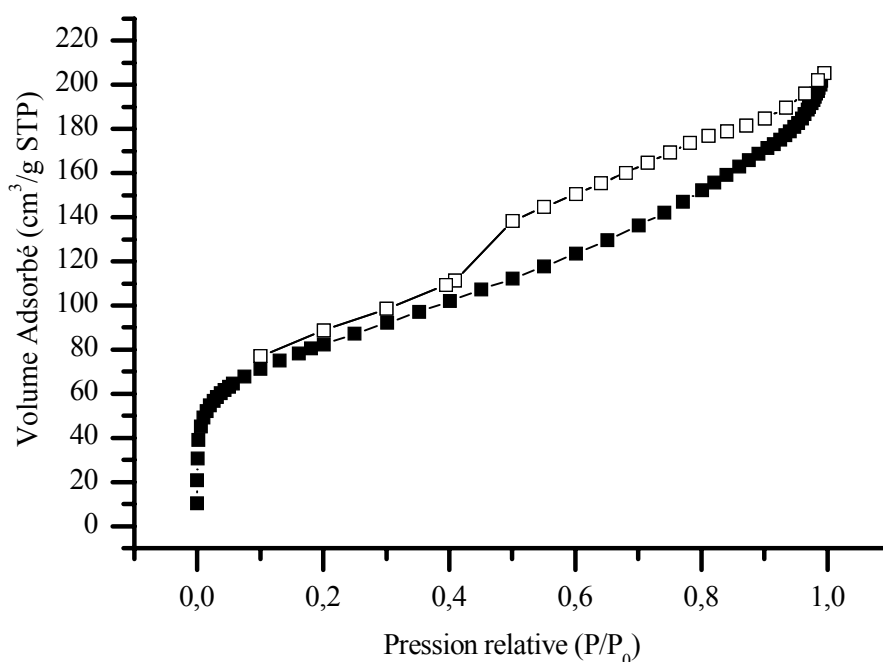


Figure IV.14 : Isothermes d'adsorption (■) – désorption (□) d'azote du composite obtenu après une seconde étape d'adsorption de germes sur le composite synthétisé à 110 °C durant 48 h, la deuxième synthèse hydrothermale a été effectuée à 140 °C durant 24 h.

La difficulté rencontrée pour réaliser une couche de zéolithe A peut provenir de l'instabilité du support ou des germes dans le milieu de synthèse. En effet, avant chaque synthèse secondaire les cristaux de zéolithe Bêta avec germes de zéolithe A adsorbés ont été cal-

cinés. Ceci peut entraîner une diminution de la stabilité des germes dans le milieu de synthèse car ces derniers sont synthétisés en présence du cation TMA^+ qui permet la formation et la stabilisation des cages sodalites.

Pour vérifier cette hypothèse, une nouvelle série de synthèses a été effectuée avec des germes de zéolithe A (LTA) contenant exclusivement du sodium comme cation de compensation. Ces germes de zéolithe A ont été préparés selon le mode opératoire suivant ; un gel réactionnel de composition $6 \text{ Na}_2\text{O} : 0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 1 \text{ SiO}_2 : 150 \text{ H}_2\text{O}$ a été préparé. Pour ce faire, deux solutions ont été préparées, la première contient de l'aluminate de sodium et de l'hydroxyde de sodium et la seconde est une solution de silicate de sodium. Ces deux solutions ont été mélangées et laissées sans agitation durant 72 h à 25 °C. Le mélange est ensuite centrifugé à une vitesse de 5000 rpm pour récupérer les eaux mères de centrifugation contenant les cristaux de zéolithe A en suspension. Une partie de la suspension de nanocristaux est prélevée et après centrifugation, les nanocristaux sont récupérés et soumis à la diffraction de rayons X. Le diffractogramme observé (Figure IV.15) est comparé au diffractogramme simulé du type structural LTA [201]. La structure de la zéolithe de type LTA

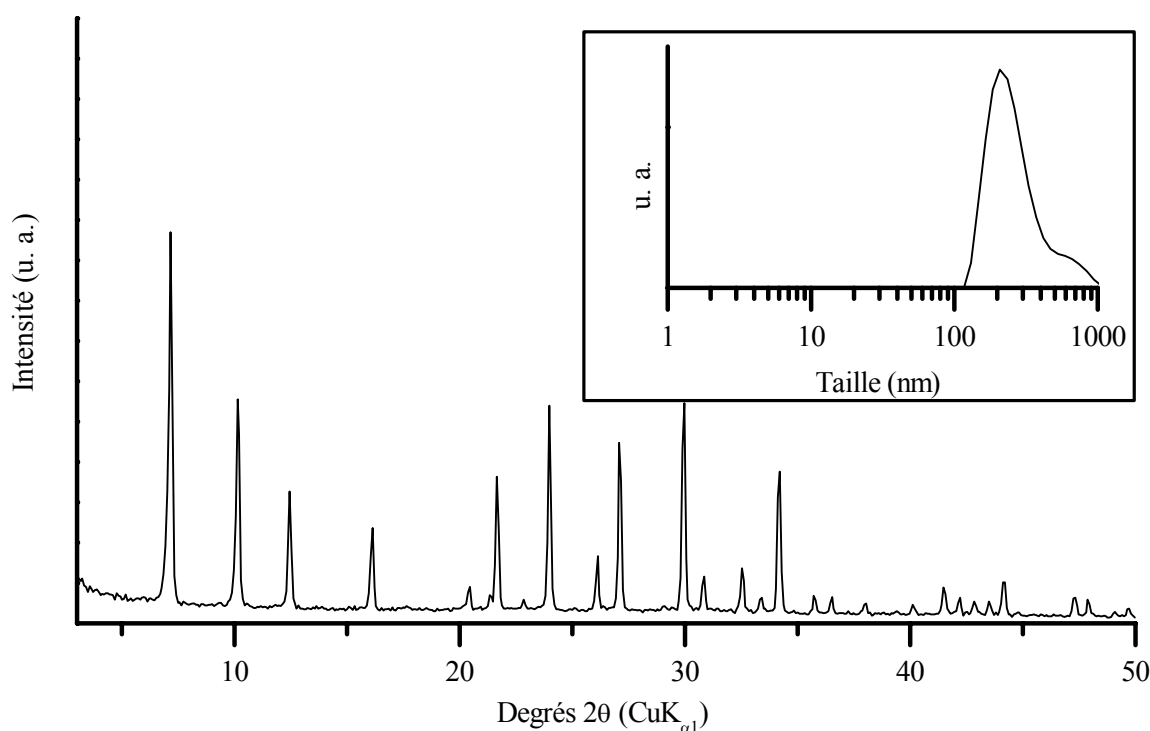


Figure IV.15 : Diffractogramme de rayons X sur poudre des nanocristaux de zéolithe A préparés sans agent structurant organique et leur distribution en taille (nm) déterminée par DLS (encart).

est bien retrouvée. La taille des particules mesurée par diffusion dynamique de la lumière est de 238 ± 12 nm (en encart de la Figure IV.15).

Les germes de zéolithe A ont été adsorbés sur la surface des cristaux de zéolithe Bêta calcinés. La microscopie électronique à balayage montre que les cristaux de zéolithe Bêta sont bien dispersés (Figure IV.16a) et que les germes sont distribués de façon homogène sur leur surface. Un gros plan sur les germes adsorbés (Figure IV.16b) montre une couche uniforme non continue constituée de particules mesurant environ 240 nm. La calcination ne semble pas altérer la quantité de germes adsorbés et les cristaux de zéolithe Bêta restent bien recouverts.

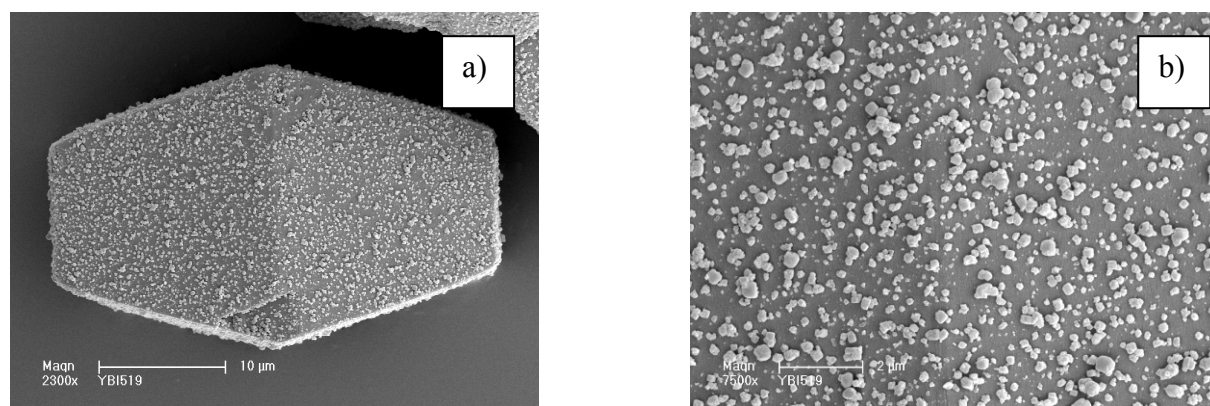


Figure IV.16 : Clichés MEB : (a) vue d'un cristal de zéolithe Bêta recouvert de nanocristaux de zéolithe A après adsorption et (b) gros plan des nanocristaux de zéolithe A adsorbés.

La croissance des germes de zéolithe A a été réalisée sur des cristaux de zéolithe Bêta silicique avec la solution de croissance de composition $0,3 \text{ Na}_2\text{O} : 3,45 (\text{TMA})_2\text{O} : 1,8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 11,25 \text{ SiO}_2 : 752 \text{ H}_2\text{O}$ (A1, Tableau IV.3, page 114) à 140°C pendant 24 h. Le diffractogramme de rayons X montre une faible quantité de zéolithe A (flèches sur la Figure IV.17), de plus, un halo (entre 13 et $40^\circ 2\theta$) caractéristique d'une phase amorphe est présent.

Ces observations sont confirmées par microscopie électronique à balayage, (Figure IV.18a), très peu de cristaux de zéolithe A sont visibles sur la surface des cristaux de zéolithe Bêta qui sont par ailleurs systématiquement dissous (Figure IV.18b).

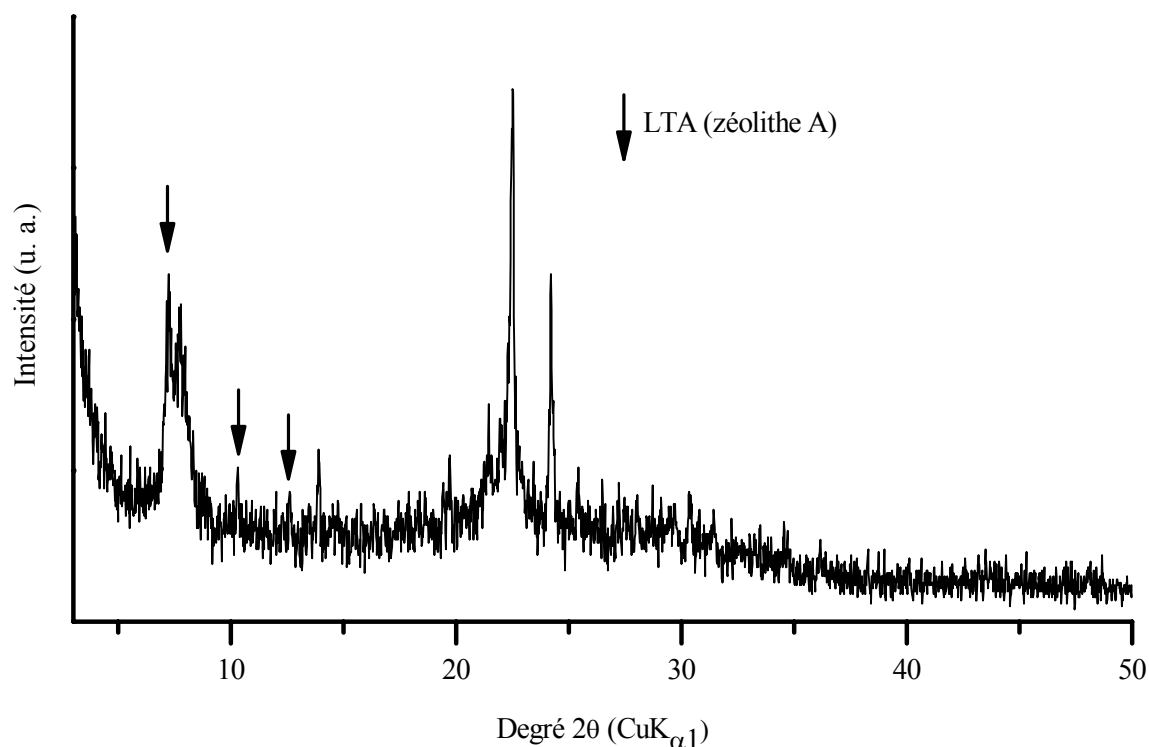


Figure IV.17 : Diffractogramme de rayons X sur poudre du composite zéolithe A / zéolithe Bêta. Synthèse réalisée avec des germes de zéolithe A sans structurant organique.

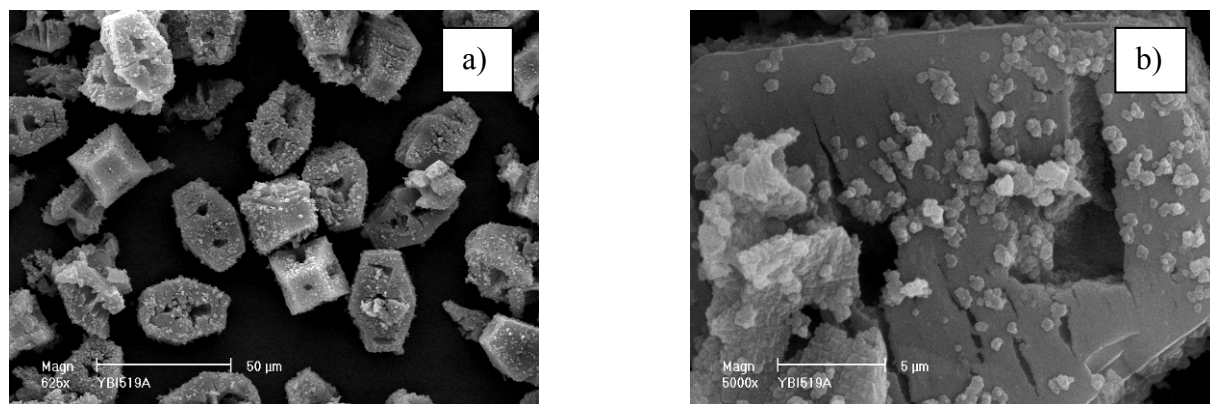


Figure IV.18 : Clichés MEB du composite zéolithe A / zéolithe Bêta synthétisé à 140 °C pendant 24 h (solution A1) : (a) vue d'ensemble et (b) gros plan sur un cristal de zéolithe Bêta montrant une dissolution partielle.

Ces résultats montrent que les germes de zéolithe A contenant du sodium ne sont pas plus stables que ceux qui contenaient le structurant organique TMA^+ . L'utilisation d'un gel de croissance contenant exclusivement du sodium pour la croissance des germes peut être envisagée, mais la récupération des composites risque d'être délicate à cause de la densité de ce

gel. La présence de cet halo est probablement due à la dissolution partielle des cristaux, qui est d'ailleurs confirmée par microscopie électronique à balayage.

En conclusion, la variation des conditions de synthèse, en particulier de la composition des solutions de croissance n'a pas permis un recouvrement des cristaux de zéolithe Bêta silicique par une couche de zéolithe A. La teneur en TMAOH dans la solution de croissance n'a pas d'influence sur la croissance des germes de zéolithe A. De tels germes structurés uniquement par Na^+ et non par $\text{TMA}^+ + \text{Na}^+$ n'ont pas conduit à une couche de zéolithe A continue. Par ailleurs, la dissolution partielle des cristaux de zéolithe Bêta de cœur a également été observée.

Les observations faites sur les couples de zéolithe donnés dans le Tableau IV.2, page 102, indiquent que plus les types structuraux de la zéolithe de couche et celle de cœur sont différents plus il est difficile d'obtenir un matériau de type « core-shell » par adsorption de germes et croissance secondaire. En plus de la compatibilité structurale, la stabilité des zéolithes de cœur dans les conditions de synthèse utilisées est également un facteur important. Ainsi, la suite de notre travail a porté sur la prise en compte de la compatibilité chimique des zéolithes de couche et de cœur.

IV.2 Etude sur la compatibilité chimique (avec des couples présentant des différences structurales)

IV.2.1 Couples avec la même composition chimique

IV.2.1.1 Composite silicalite-1 (MFI) / zéolithe Bêta (BEA)[§]

Dans la synthèse des composites purement siliciques associant une couche de silicalite-1 sur des cristaux de zéolithe Bêta, les nanocristaux de silicalite-1 et les cristaux de zéolithe Bêta décrits dans les paragraphes II.4.1.3 et II.4.2.1 respectivement ont été utilisés. Après l'adsorption des germes de silicalite-1 (MFI), les cristaux de zéolithe Bêta étaient bien dispersés et les germes distribués de manière homogène sur leur surface. Ces derniers forment une couche uniforme constituée de particules mesurant entre 60 et 100 nm. Aucun changement notable n'a été observé après l'étape de calcination : les cristaux de zéolithe Bêta restent bien recouverts, les germes de silicalite-1 (MFI) sont bien liés à la surface des cristaux de zéolithe Bêta (BEA). Par comptage des germes à la surface des cristaux de zéolithes Bêta, il est possible de déterminer une densité moyenne du nombre de germes par unité de surface. Pour des germes ayant un diamètre moyen de 0,1 μm , la valeur moyenne est de 90 germes / μm^2 soit un taux de recouvrement d'environ 70 %.

IV.2.1.1.1 Etude des paramètres de la croissance des germes

La composition de la solution de croissance des germes et sa basicité sont des facteurs importants pour l'obtention d'une couche complète et sans fissures. Trois solutions de compositions différentes notés B1, B2 et B3 ont été utilisées (Tableau IV.6) et les synthèses ont été réalisées à 150 °C durant 24 h, dans des conditions qui évitent l'attaque des cristaux de cœur.

L'épaisseur de la couche augmente avec la teneur en TPAOH, pour une température

[§] la notation zéolithe I / zéolithe II se lit zéolithe I sur zéolithe II et signifie que la zéolithe I forme la couche et la II le cœur du composite.

Tableau IV.6 : Composition molaire des différents systèmes précurseurs utilisés pour la croissance des germes de silicalite-1 sur des cristaux de zéolithe Bêta silicique.

Solution	Composition molaire
B1	1 TPAOH : 25 SiO ₂ : 1500 H ₂ O : 100 EtOH
B2	2 TPAOH : 25 SiO ₂ : 1500 H ₂ O : 100 EtOH
B3	3 TPAOH : 25 SiO ₂ : 1500 H ₂ O : 100 EtOH

et une durée de synthèse déterminées. L'épaisseur de la couche passe de 750 nm avec le système B1 (1 TPAOH) à une couche de pratiquement 1,5 µm avec B3 (3 TPAOH) (Figures IV.19a à c). Ainsi, l'épaisseur de la couche de silicalite-1 (MFI) double quand la teneur en TPAOH croit d'une à trois moles pour 25 moles de SiO₂. Une telle observation est en contradiction avec les résultats publiés par Persson *et al.* [215] qui ont montré que la taille des nanocristaux augmente avec la diminution de la concentration en structurant organique. Cette différence provient du fait que, dans le cas de Persson *et al.*, aucun support et aucun germe ne

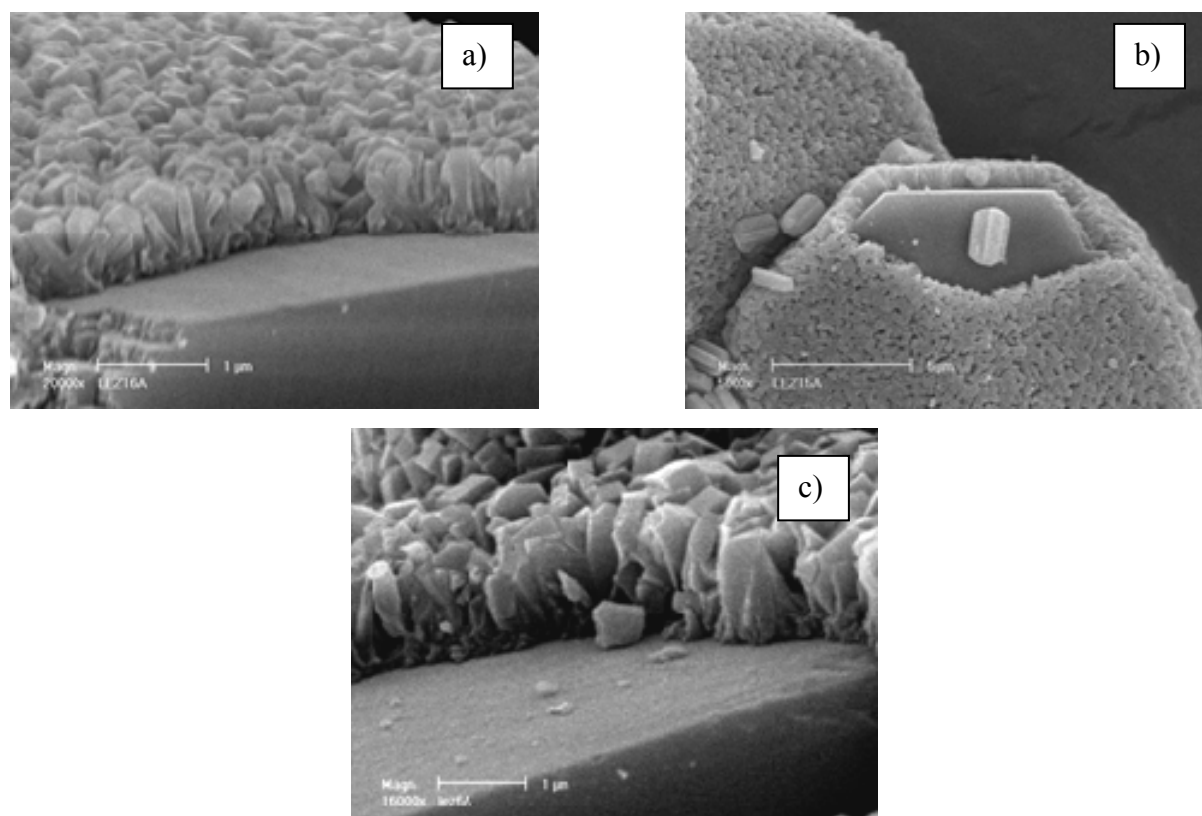


Figure IV.19 : Clichés MEB après un broyage modéré des échantillons représentant l'épaisseur de la couche périphérique en fonction de la teneur en TPAOH : (a) 1 TPAOH, (b) 2 TPAOH et (c) 3 TPAOH (voir Tableau IV.6).

sont utilisés ; en revanche dans notre cas, l'utilisation de germes permet d'amorcer la croissance sur les cristaux de cœur avant l'apparition de germes en solution, de cette manière une couche avec des cristaux de silicalite-1 plus grands peut être obtenue.

Afin de favoriser la croissance des germes par rapport à la germination « parasite » dans le milieu de synthèse, une température de 200 °C a été retenue pour les synthèses ultérieures. La solution B3 étant la plus favorable pour obtenir une couche de silicalite-1 épaisse, cette solution a été utilisée pour étudier à 200 °C la cinétique de croissance des germes adsorbés pour des durées allant de 15 à 120 min. Après 15 min, la surface de la couche périphérique est bien homogène avec une épaisseur de 115 ± 5 nm (Figure IV.20a), ensuite la croissance des cristaux de silicalite-1 entraîne un relief plus important en surface. La croissance des germes se fait d'abord dans des directions aléatoires et permet en conduisant à une couche de 285 ± 12 nm après 30 min (Figure IV.20b) et 365 ± 27 nm après 45 min (Figure IV.20c). Au cours de cette étape, la différence de vitesse de croissance selon certaines directions provoque le recouvrement des cristaux de silicalite-1 déjà formés stoppant ainsi leur croissance au profit des cristaux non couverts restant en contacts avec la solution. L'épaisseur de la couche est de 472 ± 46 nm après 60 min de synthèse (Figure IV.20d). L'orientation des cristaux de silicalite-1 (MFI) est comparable à celle observée pour les composites purement zéolithiques de type silicalite-1 (MFI) / zéolithe ZSM-5 (MFI) (§IV.1.1). On constate donc que l'épaisseur de la couche varie linéairement avec la durée de synthèse (Figure IV.21). Ces observations au microscope électronique à balayage permettent aussi de définir une zone de bonne « intercroissance » caractérisée par une interpénétration des cristaux de silicalite-1. Au-delà de cette zone les cristaux ne sont plus jointifs et ne participent plus à rendre la couche « étanche » (Figure IV.22a). La Figure IV.22b en est une représentation schématique. Pour obtenir un composite dont la couche de silicalite-1 est étanche, il faut limiter la durée de synthèse à 45 ou 60 min à 200 °C. Dans ces conditions, la zone de bonne « intercroissance » de la couche de silicalite-1 à une épaisseur de couche comprise entre 300 et 470 nm.

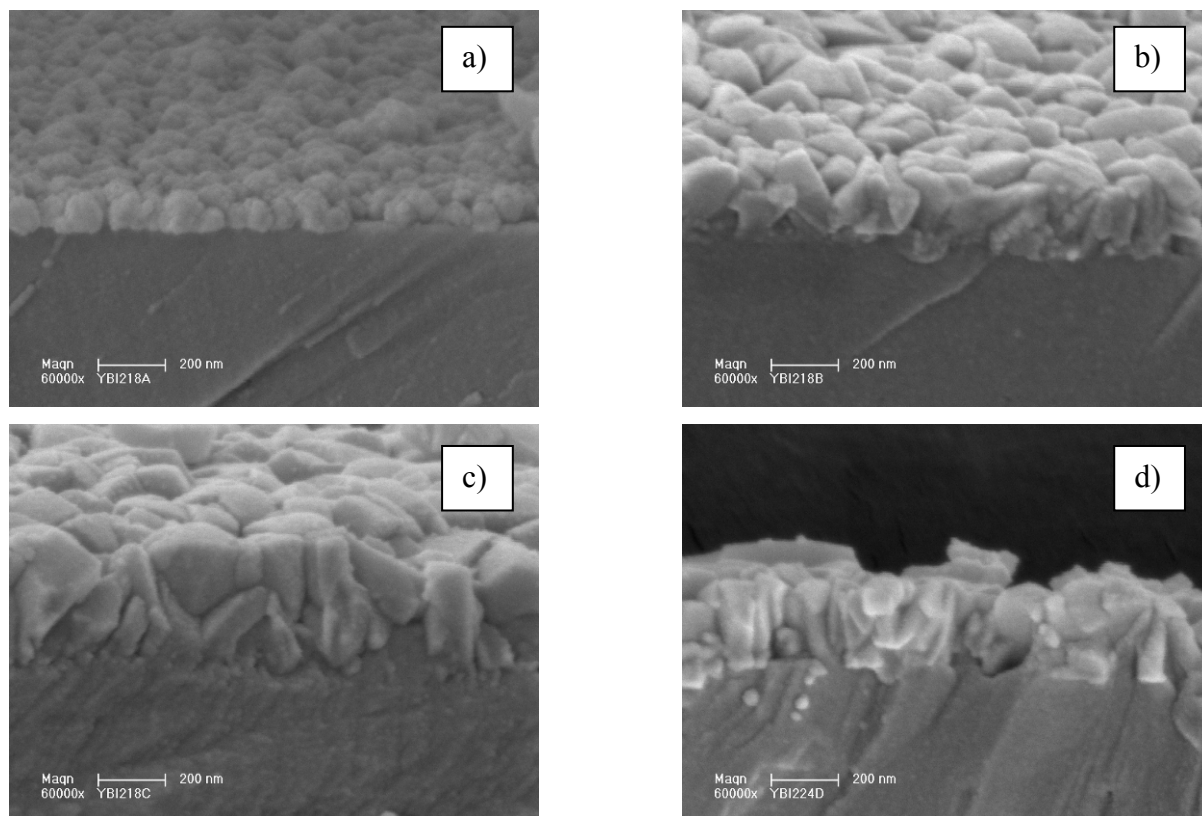


Figure IV.20: Clichés MEB après un broyage modéré des échantillons montrant l'épaisseur de la couche zéolithique en fonction de la durée de la synthèse à 200°C : (a) 15 min, (b) 30 min, (c) 45 min et (d) 60 min (d).

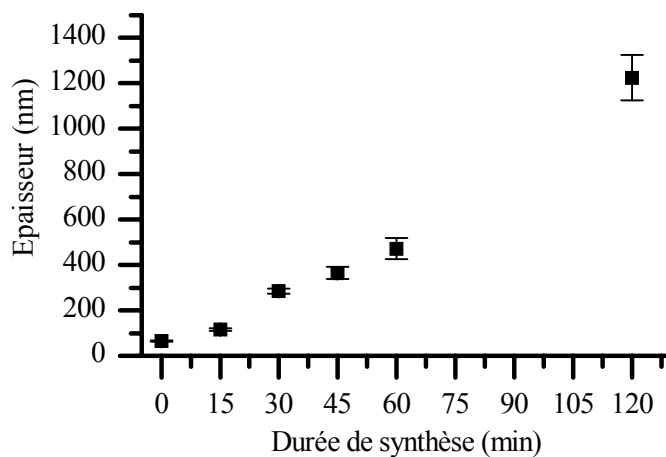


Figure IV.21 : Evolution de l'épaisseur (nm) de la couche de silicalite-1 déterminée par microscopie électronique à balayage en fonction du temps de synthèse à 200 °C.

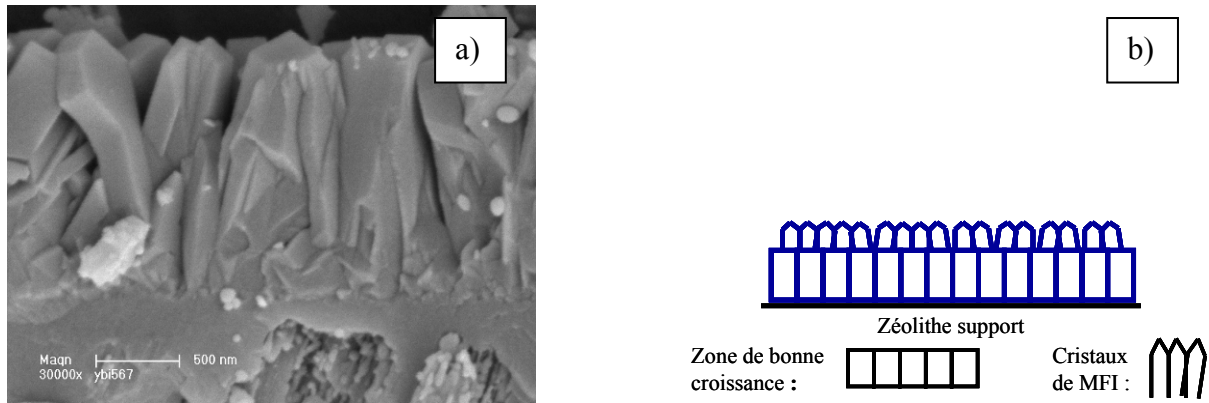


Figure IV.22 : (a) Cliché MEB après un broyage modéré de l'échantillon montrant l'épaisseur de la couche zéolithique pour une synthèse réalisée à 200 °C pendant 120 min, (b) schéma distinguant les différentes zones observées par microscopie électronique à balayage dans une couche de silicalite-1 (MFI).

Comme pour le composite silicalite-1 / zéolithe ZSM-5, l'observation par microscopie électronique en transmission haute résolution de l'interface entre la couche de silicalite-1 et un cristal de zéolithe Bêta permet de conclure à une couche homogène de silicalite-1 sur la zéolithe Bêta (Figure IV.23a). La croissance des germes de silicalite-1 est uniforme et aléatoire (Figure IV.23b), leur intercroissance permet de construire une couche uniforme. De plus les clichés par microscopie électronique haute résolution mettent en évidence la relation intime entre la couche et le support (Figure IV.23c), c'est-à-dire que les systèmes de canaux des deux types de zéolithe peuvent communiquer entre eux. Ces observations mettent en évidence que le cœur du composite (zéolithe Bêta) est accessible par l'intermédiaire de la couche de silicalite-1.

Cependant l'observation par MET d'autres cristaux du composite a montré que le recouvrement n'était pas total pour une petite partie d'entre eux. L'un de ces cristaux non recouvert entièrement a donc été étudié. Il laisse apparaître des zones de dissolution qui se présentent sous forme de fissures se propageant de la surface du cristal de zéolithe Bêta vers son centre (zones claires sur la Figure IV.24). La comparaison des Figures IV.23 et IV.24 permet de juger de la manière dont les cristaux de silicalite-1 protègent le cœur lors de leur croissance, les parties des cristaux de zéolithe Bêta non couvertes étant attaquées par la solution de croissance.

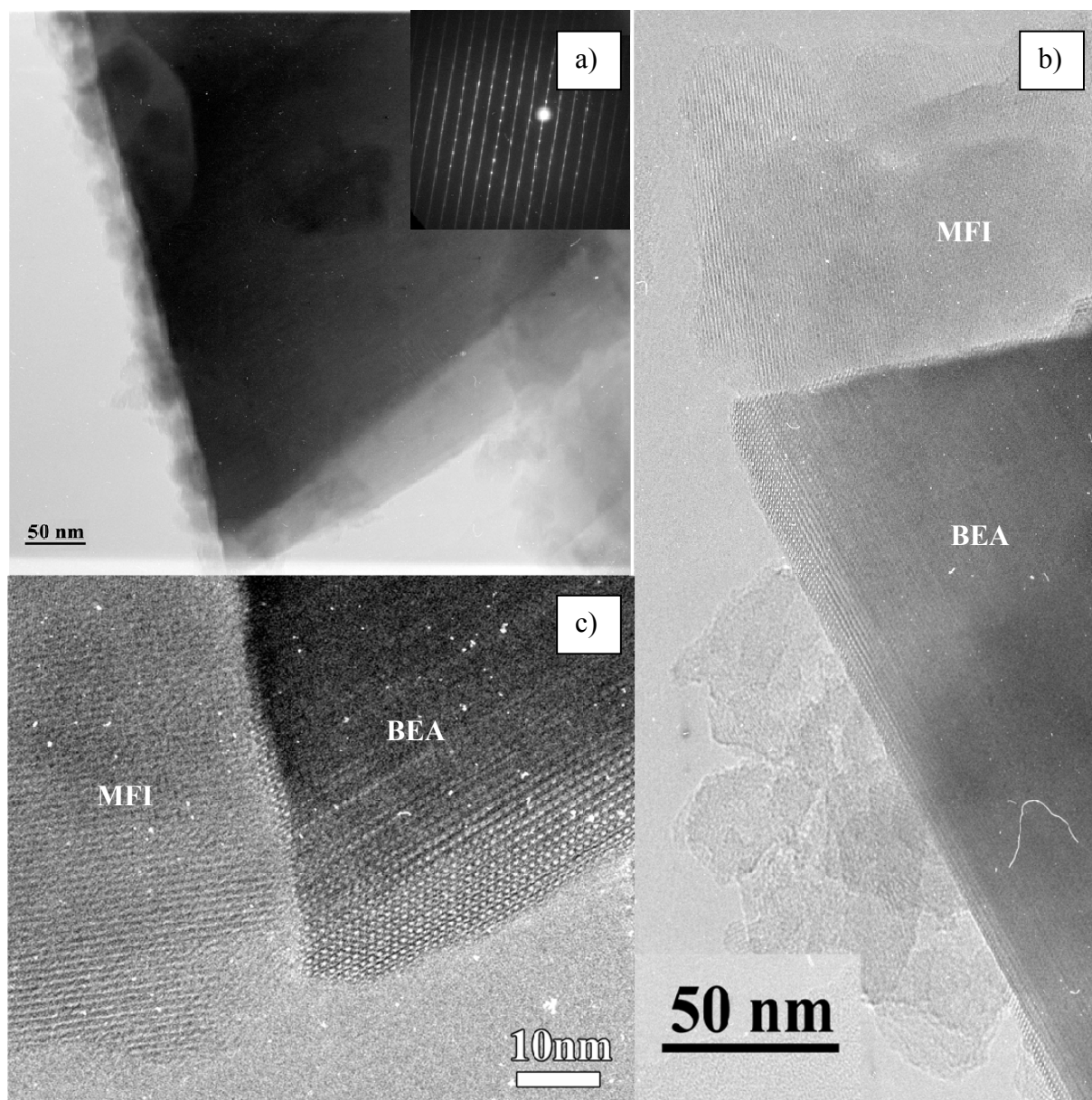


Figure IV.23 : Clichés de microscopie électronique à transmission haute résolution (HRTEM) du composite silicalite-1 / zéolithe Bêta synthétisé à 200 °C durant 15 min (broyé modérément) ; (a) Cliché de diffraction électronique ; (b) Image haute résolution du composite silicalite-1 / zéolithe Bêta, vue selon l'axe [100] du cristal de zéolithe Bêta et (c) gros plan de l'interface zéolithe Bêta – silicalite-1.

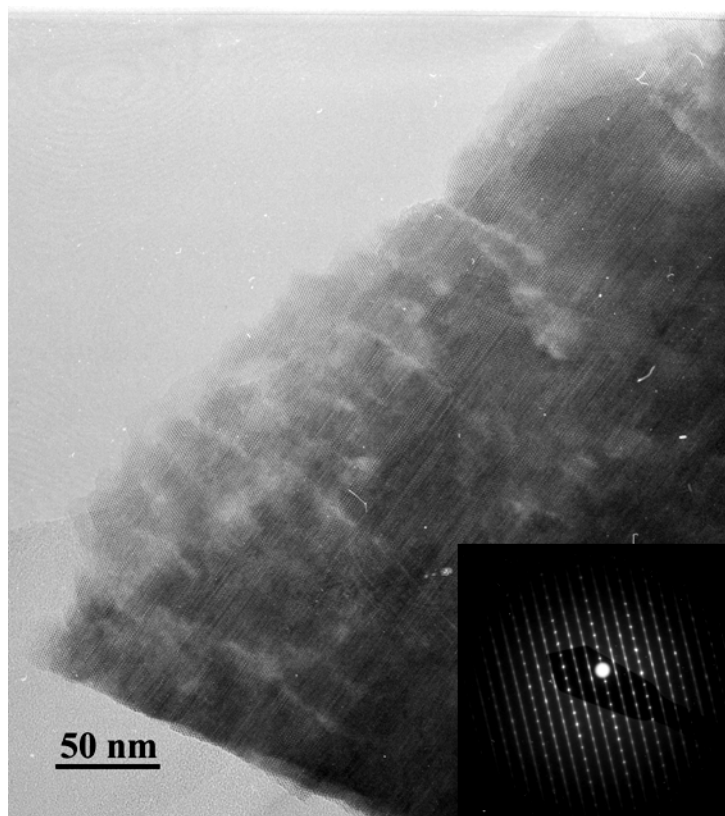


Figure IV.24 : Cliché de microscopie électronique à transmission (TEM) et diffraction électronique d'un cristal de zéolithe Bêta présentant des traces de dissolution après un traitement hydrothermal de 15 min à 200 °C.

Les courbes d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle enregistrées sous air des composites « core-shell » purement silicique de type silicalite-1 / zéolithe Bêta réalisés à 200 °C pour des temps de synthèse allant de 15 à 60 min sont présentées sur les Figures IV.25 à IV.28. Les courbes ATG présentent une perte de masse totale allant de 4 à 6,5 % selon l'échantillon entre 20 et 800 °C. Celle-ci peut être dissociée en deux étapes, une première partie associant un endotherme (courbes ATD) entre 20 et 250 °C est attribuée à l'élimination des molécules d'eau occluses dans les structures zéolithiques. Une seconde partie comprise entre 250 et 600 °C présentant un exotherme (courbes ATD), correspond à l'élimination du structurant organique présent dans les cristaux de silicalite-1. Les valeurs correspondant à la première et la seconde perte de masse sont regroupées dans le Tableau III.1. La synthèse réalisée durant 15 min présente une perte de masse importante entre 20 et 250 °C (3,8 %) ; ce résultat est attendu car le temps de synthèse est très court et est dû à des cations TPA^+ physisorbés ou un produit mal cristallisé. La seconde perte en masse est associée à plusieurs pics exothermiques attribuables à la combustion de divers types de TPA^+ . De

plus, on peut noter que les courbes ATD présentent un pic fin exothermique entre 700 et 750 °C qui pourrait correspondre à une recristallisation, confirmant ainsi la présence d'un produit mal cristallisé. Après 30 min de synthèse, la première perte de masse est moins importante (1,7 %) mais traduit tout de même la présence de cations TPA^+ physisorbés ou un produit mal cristallisé. Le pic exothermique associé à la seconde perte de masse est large et permet de conclure à la présence de structurant organique qui n'aurait pas été éliminé lors du lavage du composite, c'est pourquoi cette seconde perte de masse est si importante (4,5 %) par rapport à l'épaisseur de la couche observée par MEB. Comme pour le composite réalisé durant 15 min, un pic fin (courbe ATD) vers 700 °C montre la recristallisation d'une phase amorphe. Concernant les synthèses de 45 et 60 min, les premières pertes de masse faibles sont caractéristiques de matériaux hydrophobes. Les pourcentages en perte de masse totale observés varient proportionnellement avec la durée de préparation du composite et peuvent être directement reliés à l'épaisseur moyenne de la couche de silicalite-1.

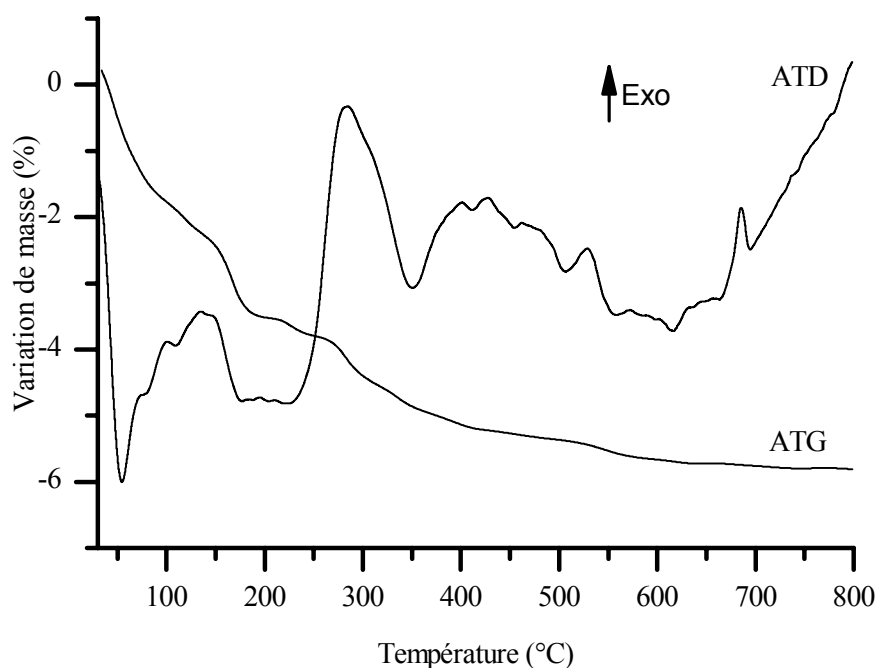


Figure IV.25 : Courbes ATG – ATD sous air du composite « core-shell » purement silicique silicalite-1 / zéolithe Bêta, synthétisé à 200 °C pendant 15 min.

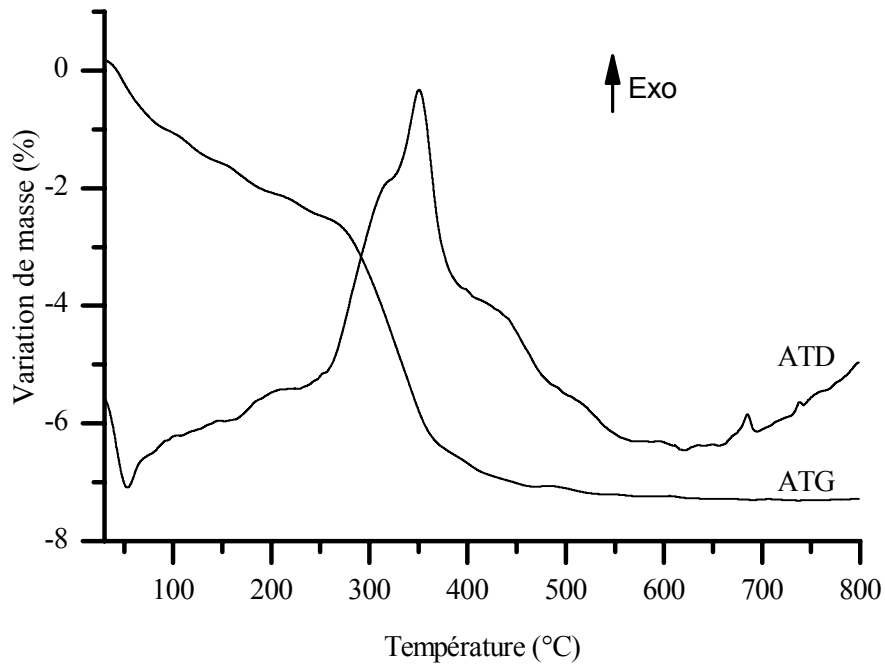


Figure IV.26 : Courbes ATG – ATD sous air du composite « core-shell » purement silicique silicalite-1 / zéolithe Bêta, synthétisé à 200 °C pendant 30 min.

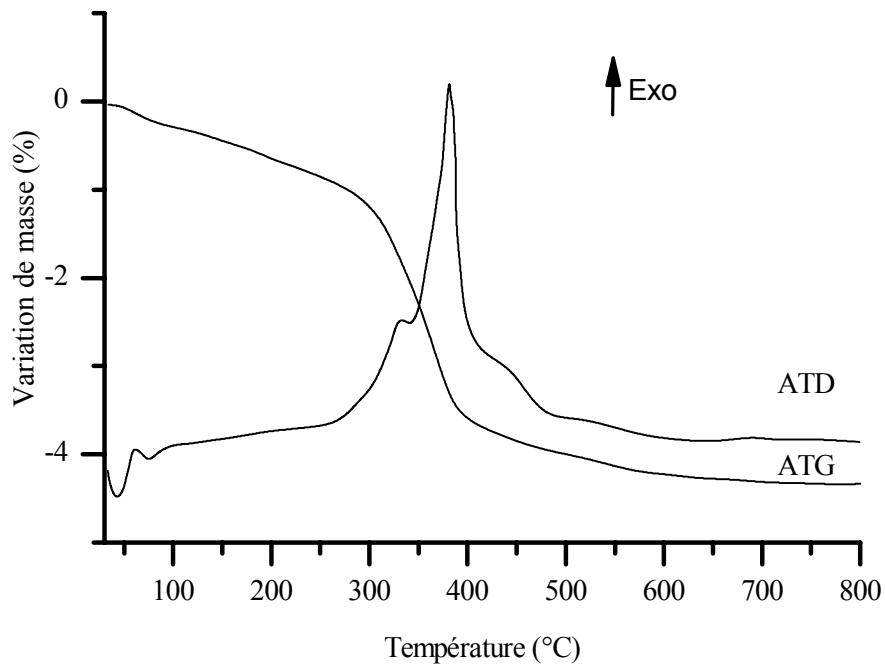


Figure IV.27 : Courbes ATG – ATD sous air du composite « core-shell » purement silicique silicalite-1 / zéolithe Bêta, synthétisé à 200 °C pendant 45 min.

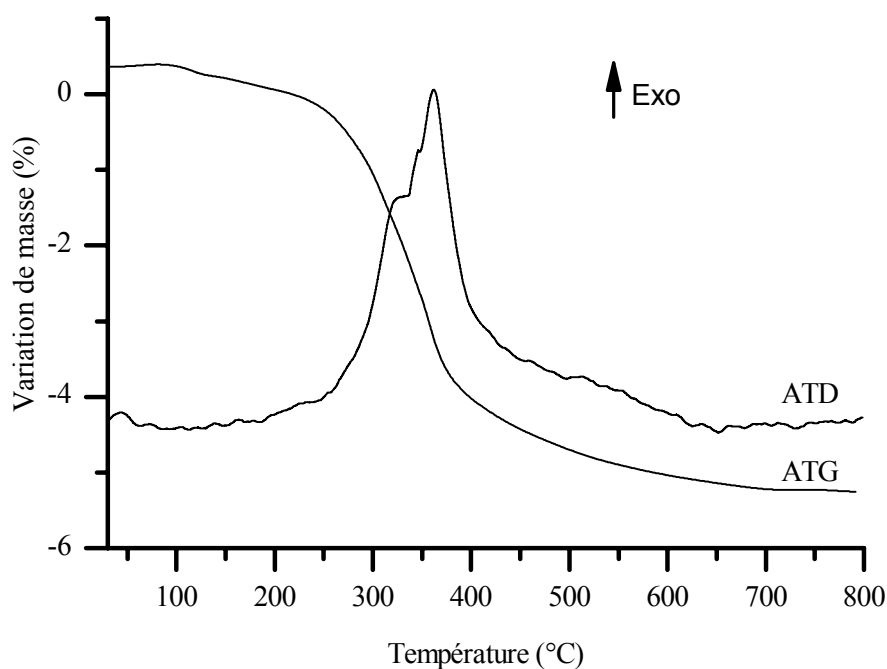


Figure IV.28 : Courbes ATG – ATD sous air du composite « core-shell » purement silicique silicalite-1 / zéolithe Bêta, synthétisé à 200 °C pendant 60 min.

Tableau IV.7 : Evolution des pertes de masse mesurées par ATG sur les composites « core-shell » de type silicalite-1 / zéolithe Bêta synthétisés à 200°C durant 15, 30, 45 et 60 min.

Temps de synthèse en minutes	1 ^{ère} perte de masse (% massique)	2 ^{ème} perte de masse (% massique)	Perte de masse totale (% massique)
15	3,8	1,9	5,7
30	1,7	4,5	6,2
45	0,7	3,4	4,1
60	0,7	5,6	6,3

Adsorption d'azote

L'adsorption d'azote (Tableau IV.8) a été réalisée sur quatre composites préparés à 200 °C pour des durées de 15, 30, 45 et 60 min. Les valeurs de la surface BET et du volume microporeux sont comparées à celles trouvées pour la zéolithe Bêta de départ calcinée. Les composites formés après 15 ou 30 min à 200 °C ne semblent pas avoir de couches continues puisque les taux de recouvrement (ou nombre de cristaux totalement recouverts) sont faibles. En revanche, le composite synthétisé après 1 heure à 200 °C montre des résultats intéressants

et un taux de recouvrement τ_{BET} de 86 %, ce qui correspond bien aux observations faites par MEB et ATG.

Tableau IV.8 : Analyse par adsorption d'azote des composites formés d'une couche de silicalite-1 brute de synthèse sur des cristaux de zéolithe Bêta calcinée au préalable.

Nombre de syn- thèses	Conditions de synthèse	Surface BET ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Volume mi- croporeux ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Taux de recouvre- ment	
				τ_{BET}	τ_{Vm}
Zéolithe bêta calcinée (référence)		600 ± 5	0,250	-	
1	200°C, 15 min	404 ± 3	0,176	33%	30%
1	200°C, 30 min	259 ± 1	0,116	57%	54%
1	200°C, 45 min	197 ± 2	0,090	67%	64%
1	200°C, 60 min	82 ± 0.5	0,039	86%	84%

Pour que les composites soient performants en séparation ou en catalyse, l'épaisseur de la couche de zéolithe ne doit pas être trop importante, sinon des problèmes diffusionnels pourraient être rencontrés. Une diffusion des molécules trop faible au sein de cette couche serait dommageable pour la capacité d'adsorption ou l'activité catalytique du matériau composite. D'après les résultats du Tableau IV.8, la couche de silicalite-1 présentant les meilleures propriétés est obtenue après 60 min de synthèse, néanmoins, le taux de recouvrement de la zéolithe Bêta n'est pas total, c'est pourquoi nous avons augmenté le temps de synthèse. Après 120 min à 200 °C (Figure IV.29a), un produit où le recouvrement des cristaux de cœur est homogène est obtenu. Mais la co-cristallisation de traces de silicalite-1 à côté du composite provoque l'agglomération des cristaux composites entre eux. Pour des durées de synthèse encore plus longues, les cristaux indésirables de silicalite-1 plus nombreux se déposent sur les composites et s'agrègent dans le milieu, faussant ainsi la capacité d'adsorption totale par gramme de composite. Au bout de 180 min de synthèse, les agglomérats de silicalite-1 parasites deviennent très importants et dépassent 60 μm de longueur (Figure IV.29b). Lorsqu'ils sont encore très petits par rapport à la taille des composites, ils sont facilement séparables par décantation puis par filtration. En revanche, lorsque la taille des agrégats de silicalite-1 est proche de celle des cristaux composites, leur séparation est rendue impossible. Pour ne pas diminuer les performances d'adsorption ou catalytique des composites, il faut donc trouver un compromis entre le taux de recouvrement et la taille ou la masse de silicalite-1 qui cristallise.

C'est pourquoi le temps de synthèse a été limité, mais afin d'augmenter le taux de recouvrement, une seconde couche de silicalite-1 a été réalisée.

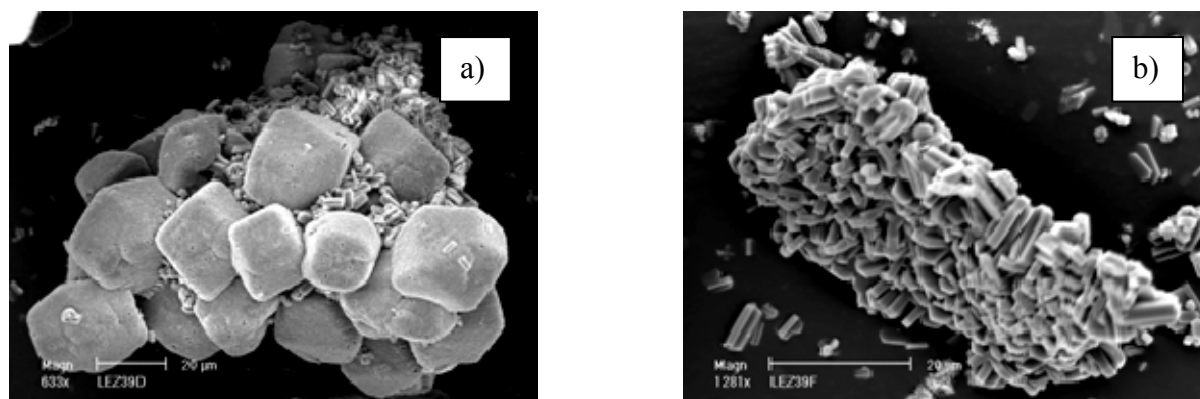


Figure IV.29 : Clichés MEB montrant la cristallisation de silicalite-1 (MFI) et l'agglomération des matériaux composites pour des synthèses à 200 °C pendant (a) 120 min, (b) et 180 min.

IV.2.1.1.2 Croissance d'une deuxième couche de silicalite-1

Comme il a été mentionné pour le couple silicalite-1 / ZSM-5, la couche de silicalite-1 présente des « trous d'épingle ». Afin de les obturer pour augmenter le taux de recouvrement, une deuxième couche a été synthétisée à 200°C pour un composite silicalite-1 / zéolithe Bêta préparé dans des conditions de synthèse optimales, déterminées par l'observation au microscope électronique à balayage et par les valeurs d'adsorption d'azote.

Le broyage modéré d'un composite « deux couches » permet d'observer par microscopie électronique à balayage une coupe comportant 2 couches de silicalite-1 sur un cristal de zéolithe Bêta (Figure IV.30a). La Figure IV.30b permet de distinguer très nettement les deux couches de silicalite-1, par ailleurs le support est légèrement dissous, ce qui crée un espace creux entre lui et la couche, cependant l'adhésion de la couche reste bonne. Le schéma (Figure IV.31) permet de voir comment la seconde couche recouvre la première couche de silicalite-1.

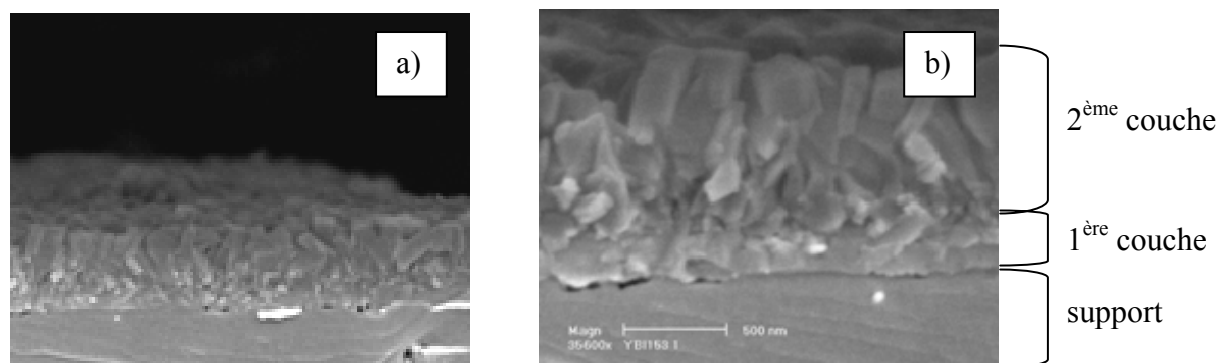


Figure IV.30 : Clichés MEB des matériaux composites silicalite-1 / zéolithe Bêta après un broyage modéré pour permettre l'observation des couches : (a) composite avec 2 couches de silicalite-1, (b) gros plans montrant le support, la 1^{ère} et la 2^{ème} couche.

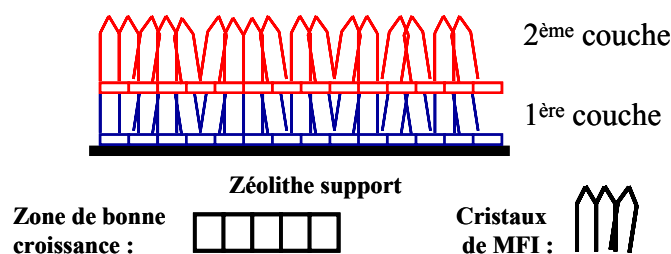


Figure IV.31 : Représentation schématique de l'organisation d'un composite zéolithe / zéolithe bicouche.

L'intégrité de ces couches a été évaluée par des mesures d'adsorption d'azote (Tableau IV.9). Comme précédemment, la surface BET est mesurée sur des cristaux de zéolithe Bêta calcinés qui serviront de référence. Le composite dont les dernières couche de silicalite-1 ne sont pas calcinées montre que le solide possédant 2 couches est bien recouvert. En effet, la surface spécifique mesurée et le faible volume microporeux démontrent l'intégrité de la couche (Figure IV.32a). Les données obtenues montrent que la répétition de l'ensemencement et de la croissance secondaire des germes permet d'atteindre des taux de recouvrement de 96 %. La synthèse d'une troisième couche de silicalite-1 après adsorption préalable de nanocristaux conduit à un taux de recouvrement calculé de 99 % (Tableau IV.9).

Les mesures d'adsorption d'azote (Figure IV.32) sur les cristaux de zéolithe Bêta (BEA) calcinée montrent une isotherme de type I (Figure IV.32c) typique de matériaux microporeux. Alors que le composite calciné a un volume microporeux inférieur et une

Tableau IV.9 : Analyse par adsorption d'azote de zéolithe Bêta calcinée et des composites formés d'une, deux et trois couches de silicalite-1 brute de synthèse sur des cristaux de zéolithe Bêta calcinée.

Nombre de couches de silicalite-1 (MFI)	S _{BET} m ² .g ⁻¹	Volume Microporeux cm ³ .g ⁻¹	Taux de recouvrement %
Zéolithe bêta calcinée (référence)-	600 ± 5	0,250	-
1	82 ± 0,5	0,039	86
2	23 ± 0,5	0,011	96
3	2,5 ± 0,4	-	99

hystérèse due probablement à la présence de failles ou d'espaces interparticulaires dans la couche de silicalite-1 (MFI). La baisse de volume microporeux est cohérente avec la quantité de silicalite-1 (MFI) calculée (23 %) lors des analyses MEB (Figure IV.32b) car la silicalite-1 a un volume microporeux inférieur à celui de la zéolithe Bêta, ce qui abaisse le volume microporeux total du composite.

Adsorption de molécules sondes

La molécule d'azote étant de petite taille (3,2 Å), elle peut pénétrer dans le cœur du composite (zéolithe Bêta) via les pores de la silicalite-1. Des mesures d'adsorption ont été réalisées sur un composite à 3 couches calciné avec des molécules ayant un diamètre cinétique suffisamment grand pour ne pas pénétrer dans la couche mais suffisamment petit pour pénétrer le cœur. Ainsi, les caractéristiques de la couche de silicalite-1 ont été testées par adsorption de 1,3,5-triméthylbenzène (TMB), cette molécule est adsorbée par la zéolithe Bêta mais est trop grande pour entrer dans le système de canaux de la zéolithe silicalite-1. Le résultat obtenu sur ce matériau comparé aux phases pures de type MFI et BEA est donné dans le Tableau IV.10. La silicalite-1 montre une adsorption de 5 mg.g⁻¹ alors que la valeur du composite « core-shell » composé de 3 couches est inférieure. Cette différence est due à la différence de surface externe entre des cristaux de silicalite-1 de 1 µm et des cristaux de zéolithe Bêta de 15 µm recouverts d'une couche de silicalite-1 bien liée. Les mesures d'adsorption de TMB révèlent l'intégrité de la couche calcinée de silicalite-1 qui empêche la pénétration de molécules dans le cœur de la zéolithe Bêta. L'accessibilité du cœur a également été étudiée avec des molécules suffisamment petites pour passer à travers les canaux de la zéolithe de

type MFI (Tableau IV.10). Les valeurs d'adsorption du butane et du toluène sont dans la gamme attendue, en effet, elles sont inférieures à la zéolithe Bêta de référence et supérieures à un matériau de type MFI. Ces mesures d'adsorption montrent qu'il n'y pas d'obstacle à la pénétration de petites molécules dans le cœur de zéolithe Bêta via la couche de silicalite-1.

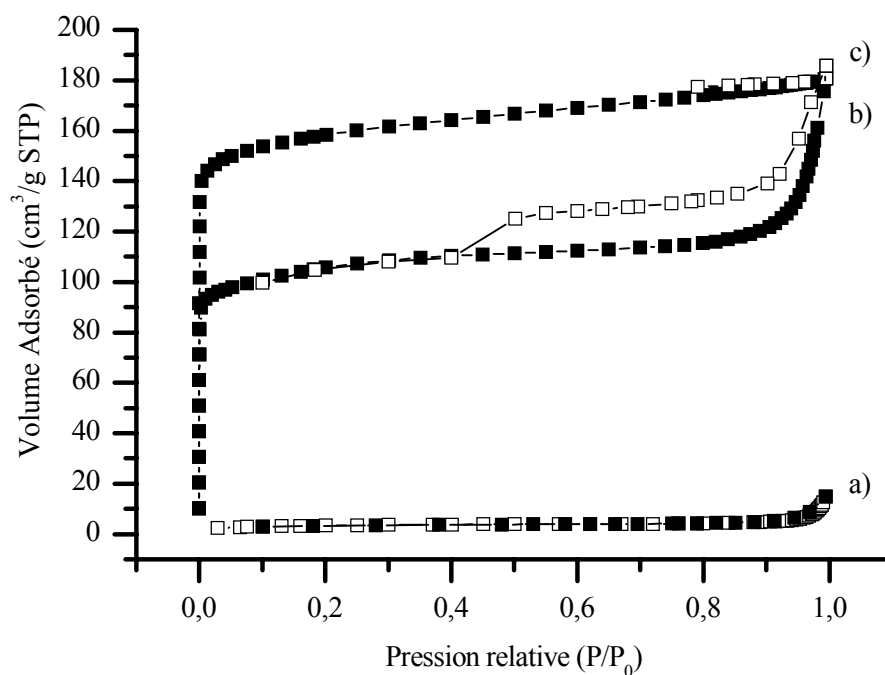


Figure IV.32 : Isotherme d'adsorption (■) – désorption (□) d'azote : (a) d'un composite associant deux couches de silicalite-1 dont la dernière est brute de synthèse sur des cristaux de zéolithe Bêta silicique calcinée, (b) du même composite associant trois couches calcinées et (c) de zéolithe Bêta purement silicique calcinée.

Tableau IV.10 : Adsorption de butane, toluène et 1,3,5-triméthylbenzène sur de la silicalite-1, de la zéolithe Bêta et sur un composite calciné comprenant 3 couches de silicalite-1 sur un cœur de zéolithe Bêta silicique.

Echantillon	Adsorption (mg.g ⁻¹)		
	Butane	Toluène	1,3,5-Triméthylbenzène
Silicalite-1	93,8	75,4	5.3
Zéolithe Bêta	112,2	94,4	99.8
Composite	96,4	80,3	2.6

En conclusion, divers aspects de la formation du composite de type silicalite-1 / zéolithe Bêta ont été étudiés. L'augmentation de la durée de synthèse entraîne :

- l'augmentation de l'épaisseur de la couche de silicalite-1 ;
- une couche périphérique moins homogène ;
- la co-cristallisation parasite de silicalite-1 pour des longues durées.

Des traces de produit mal cristallisé ont été observées pour un temps de synthèse court inférieur ou égal à 30 min après quoi une couche périphérique homogène dans laquelle les cristaux de silicalite-1 présentent une bonne intercroissance est obtenue pour les synthèses de 45 et 60 min à 200 °C, et sans trace de silicalite-1 (MFI) ayant cristallisé dans le milieu. Les mesures d'adsorption d'azote ont montré des taux de recouvrement proches de 86 % pour un composite constitué d'une seule couche de silicalite-1 et des taux de 96 et 99 % dans le cas de deux et trois couches respectivement. Mais l'augmentation du nombre de couches entraîne la diminution de la proportion de masse active du composite dans les tests d'adsorption. L'accessibilité du cristal de cœur à travers la couche a été confirmée par l'adsorption de différentes petites molécules qui ont montré qu'elle n'est pas entravée, de plus cette dernière joue son rôle dans la séparation de molécules ne pouvant la pénétrer.

IV.2.1.2 Composite zéolithe Bêta (BEA) / zéolithe ZSM-5 (MFI)

Les deux zéolithes utilisées (zéolithe ZSM-5 (cœur) et nanocristaux de zéolithe Bêta (couche)) présentent des rapports Si/Al très proches (≈ 14). Bien que la réalisation d'une couche de zéolithe à pore grand sur une zéolithe à pore moyen n'apporte rien pour des applications de séparation, il peut présenter un avantage certain pour des réactions se déroulant à l'interface des deux zéolithes. Mais avant tout, ce composite a été étudié de façon à compléter l'influence de la composition chimique sur sa réalisation. Les cristaux de la zéolithe de cœur étaient identiques à ceux employés pour la préparation du composite silicalite-1 / zéolithe ZSM-5.

L'adsorption des nanocristaux de zéolithe Bêta sur les cristaux de zéolithe ZSM-5 a été effectuée comme précédemment. Les germes adsorbés forment une couche uniforme constituée de particules mesurant entre 100 et 250 nm. Après l'étape de calcination, on n'observe pas de changement notable : les cristaux de zéolithe ZSM-5 restent bien recouverts et les ger-

mes de zéolithe Bêta semblent bien liés à la surface des cristaux de zéolithe ZSM-5. Leur croissance a été réalisée avec la solution ayant permis leur obtention (§II.4.2.3) et les conditions de croissance secondaire ont été choisies de manière à obtenir la zéolithe Bêta, la température a donc été fixée à 140 °C et la durée de synthèse à 72 h. Le matériau zéolithique obtenu après synthèse hydrothermale a été analysé par diffraction de rayons X (Figure IV.33). A partir d'un tel diffractogramme, il est difficile de dire que l'on a de la zéolithe Bêta

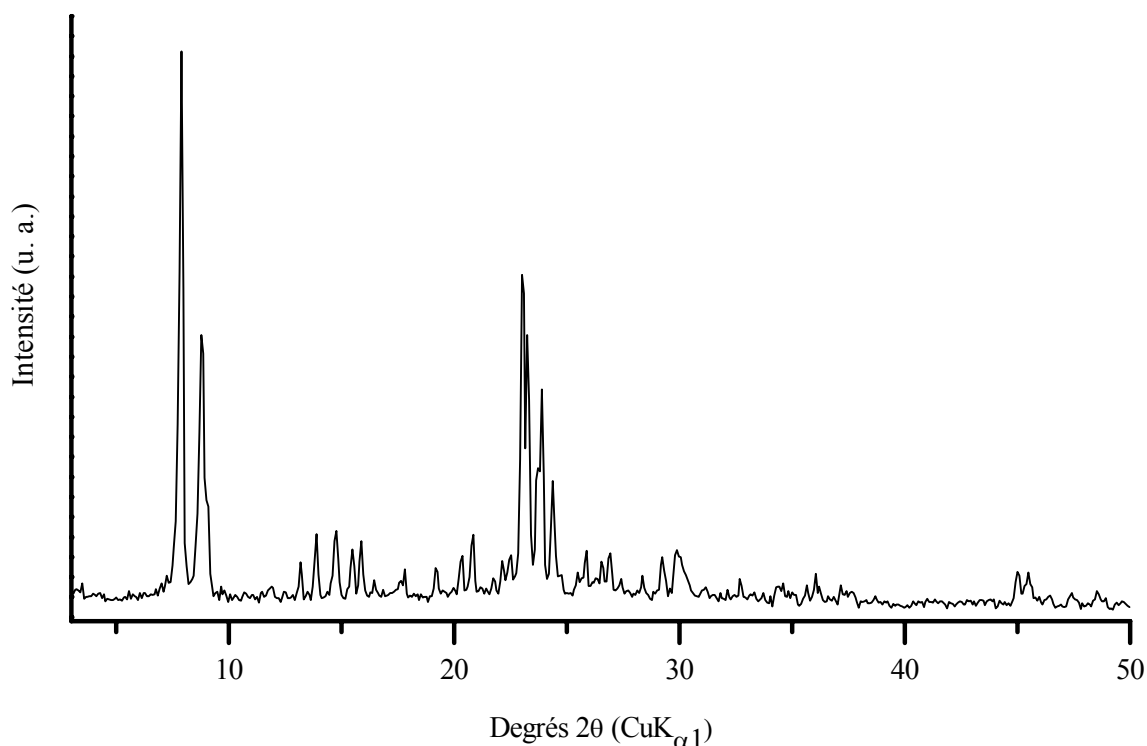


Figure IV.33 : Diffractogramme de rayons X sur poudre de composite « core-shell » zéolithe Bêta / zéolithe ZSM-5 (croissance secondaire à 140 °C, 72 h).

car ses pics les plus caractéristiques coïncident avec ceux de la zéolithe ZSM-5 (entre 6 et 8 ° 2θ). Toutefois un léger élargissement de la base du premier pic ($7,8^\circ 2\theta$) est visible sur le diffractogramme de rayons X. Il pourrait résulter du chevauchement du premier pic caractéristique de la zéolithe Bêta avec celui de la zéolithe ZSM-5.

En effet, les clichés de microscopie électronique à balayage (Figures IV.34a et b) montrant que la surface des cristaux de zéolithe ZSM-5 est couverte par une couche de petites particules uniformes. La présence de zéolithe Bêta n'étant pas démontré par diffraction de rayons X, l'attribution de ces particules à des cristaux de zéolithe Bêta est basée sur le fait que la phase qui cristallise à partir de la solution de croissance est la zéolithe Bêta. Des fissures

dans la couche sont visibles (Figures IV.34c et d) néanmoins leur profondeur est difficile à évaluer. Les cristaux de zéolithe ZSM-5 semblent être stables dans ces conditions de synthèse car aucune zone de dissolution n'est observée. Cette étude montre que la surcroissance d'une zéolithe sur une autre de même composition chimique est possible, ce couple se rajoute au couple précédent qui était purement silicique ce qui souligne l'importance des compositions chimiques.

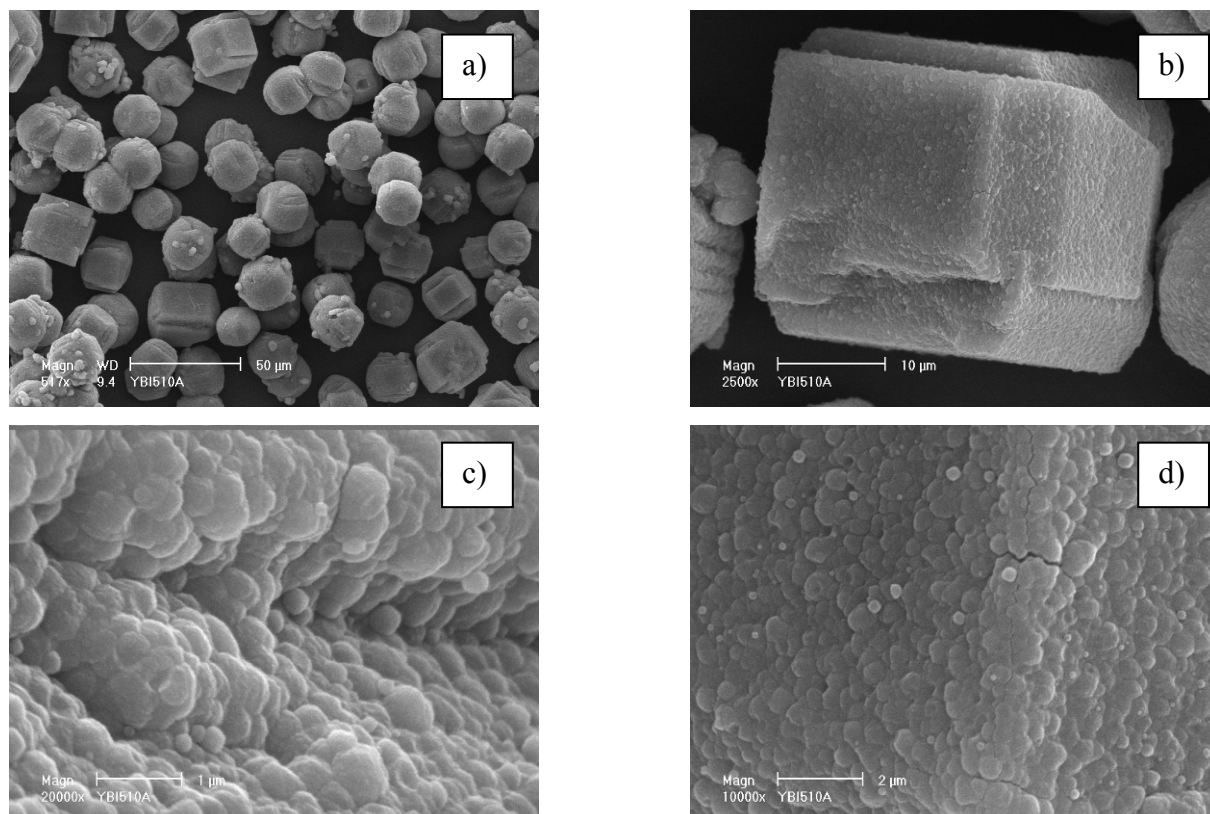


Figure IV.34 : Clichés MEB du composite zéolithe Bêta / zéolithe ZSM-5 synthétisé à 140 °C pendant 72 h : (a) vue d'ensemble, (b) vue d'un cristal composite et (c et d) gros plan de la surface d'un cristal composite.

L'adsorption d'azote (Figure IV.35) met en évidence la non continuité de la couche. En effet, la surface spécifique mesurée est de $140 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ soit un taux de recouvrement calculé de 65 %. On peut noter que cette valeur est tout à fait comparable à celle du couple silicalite-1 / zéolithe ZSM-5. Les composites zéolithe Bêta / zéolithe ZSM-5 contiennent très vraisemblablement des défauts nanométriques, mais les fissures observées à l'échelle macroscopique sur les arrêtes et les angles formés par les cristaux de zéolithe ZSM-5 maclés (Figure IV.34c) peuvent aussi en être la cause. L'isotherme d'adsorption – désorption d'azote présente une hystérèse, ce qui indique la présence d'une porosité texturale due sans doute aux espaces inter

cristallins de la couche. Une seconde croissance serait nécessaire pour augmenter l'étanchéité de la couche. Il convient de noter que ce faible taux de recouvrement (65 %) n'est pas lié à une non homogénéité dans le recouvrement car les observations MEB à faible grandissement montrent que l'ensemble des cristaux de zéolithe de cœur sont recouverts.

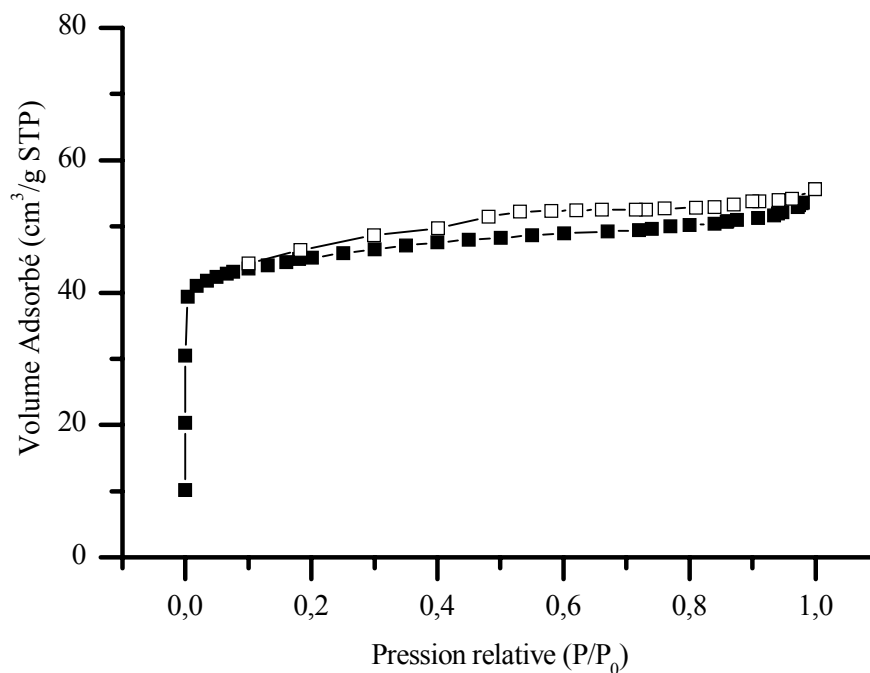


Figure IV.35 : Isotherme d'adsorption (■) – désorption (□) d'azote du composite associant une couche de zéolithe Bêta brute de synthèse sur des cristaux de zéolithe ZSM-5 calcinés (croissance secondaire à 140 °C, 72 h).

En conclusion, la réalisation d'une couche zéolithe Bêta sur des cristaux de zéolithe ZSM-5 de rapports Si/Al équivalents est possible. La compatibilité chimique entre ces deux zéolithes est bonne mais les tests d'adsorption d'azote ont montré que la couche de zéolithe Bêta ne couvre pas totalement le cristal support, ceci est dû la présence de défauts à l'échelle macroscopique dans la couche. Afin de remédier à ce problème, il serait nécessaire d'optimiser la croissance des germes de zéolithe Bêta.

IV.2.2 Couple avec des rapports Si/Al différents

Dans cette partie sont décrits les résultats relatifs à la formation de composite « core-shell » à partir de zéolithes dont la différence de rapport Si/Al est moyenne et grande. Les

couples choisis sont les suivants : silicalite-1 / mordénite (pour une différence de leur rapport Si/Al moyenne) et silicalite-1 / zéolithe X (pour une différence de leur rapport Si/Al grande).

IV.2.2.1 Composite silicalite-1 (MFI) / mordénite (MOR)

L'adsorption des germes de silicalite-1 sur la surface des cristaux de zéolithe mordénite a été faite de manière similaire à celle du composite silicalite-1 / zéolithe Bêta. La microscopie électronique à balayage montre que les germes adsorbés forment une couche uniforme constituée de particules mesurant entre 60 et 100 nm, on n'observe pas de changement notable après la calcination : les cristaux de mordénite restent bien recouverts et les germes de silicalite-1 semblent bien liés à la surface des cristaux de mordénite. Leur croissance a été réalisée dans les meilleures conditions établies pour le couple silicalite-1 / zéolithe Bêta silicique, c'est-à-dire que la synthèse a été effectuée à 200 °C pendant une heure.

La présence de zéolithe de type MFI est clairement mise en évidence par diffraction de rayons X (Figure IV.36). Les pics caractéristiques de cette zéolithe sont pointés par des flèches sur le diffractogramme de rayons X (entre 7 et 9 °2 θ) et leur intensité montre que sa teneur est importante. Les analyses par MEB (Figures IV.37a et b) montrent que les cristaux de mordénite (MOR) sont recouverts d'une couche homogène de silicalite-1, de plus, tous les cristaux de silicalite-1 ayant co-cristallisé dans la solution de synthèse ont été éliminés lors de l'étape de lavage du composite. Un broyage modéré du composite permet d'observer des zones où l'épaisseur de la couche est mesurable, elle est d'environ 750 nm (Figures IV.37c et d).

Les courbes d'analyse thermogravimétrique et d'analyse thermique différentielle d'un composite de type silicalite-1 / mordénite enregistrées sous air sont présentées sur la Figure IV.38. Sur la courbe ATG, la perte de masse totale est de 9,7 %. Elle peut être dissociée en deux étapes, une première perte de masse de 6,8 % (avec un endotherme sur la courbe ATD) entre 20 et 350 °C pourrait être attribuée à l'élimination des molécules d'eau occluses dans les structures zéolithiques. Une seconde perte de masse de 2,85 % (avec un exotherme sur la

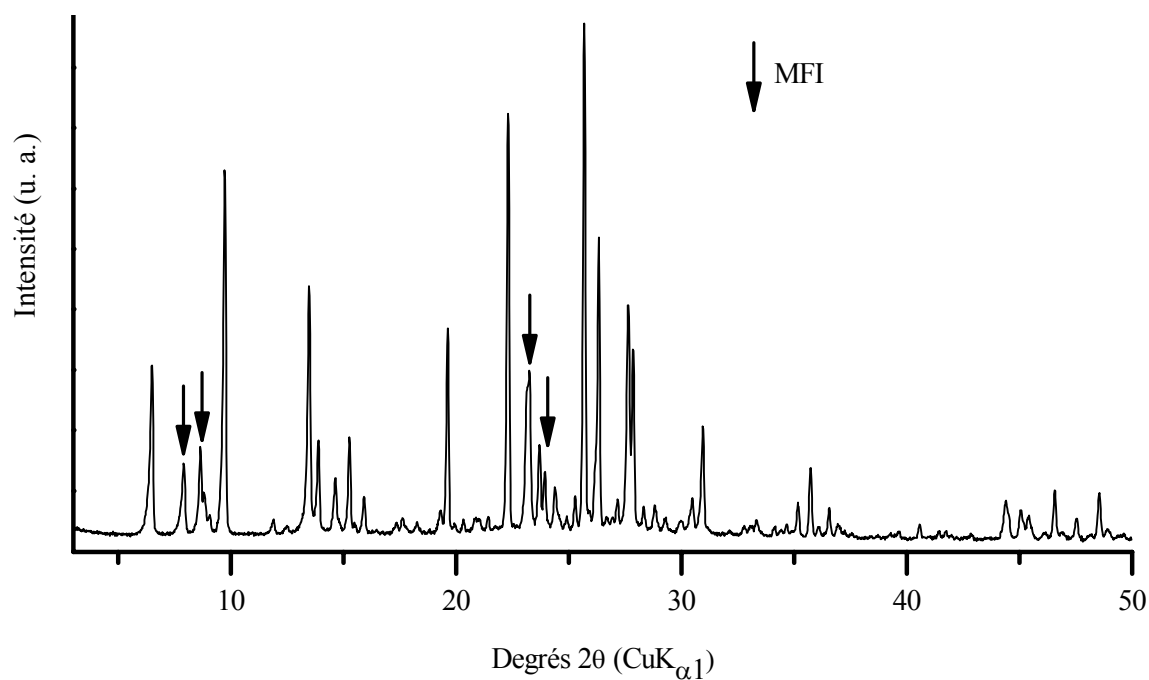


Figure IV.36 : Diffractogramme de rayons X sur poudre du composite silicalite-1 / mordenite après la croissance des germes de silicalite-1.

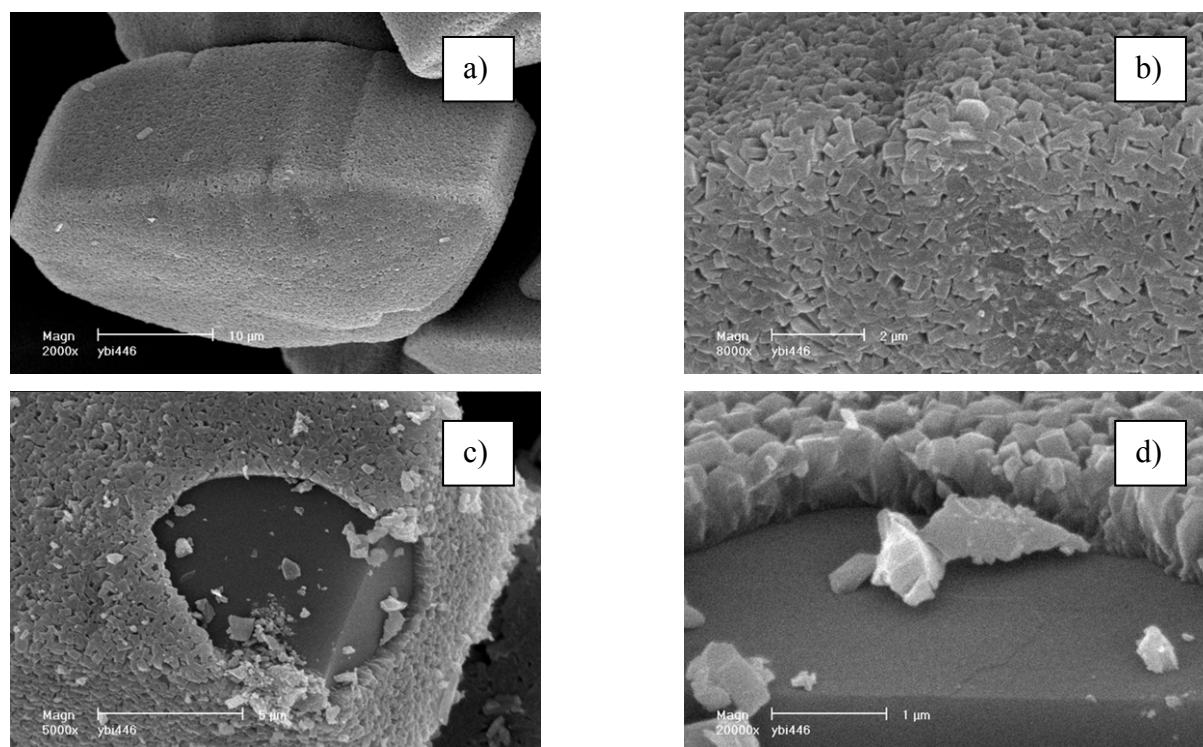


Figure IV.37 : Clichés MEB du composite silicalite-1 / mordenite synthétisé à 200 °C pendant 1 heure : (a) vue d'un composite silicalite-1 / mordenite, (b) gros plan de la surface d'un cristal composite et (c et d) observation de l'épaisseur de la couche de silicalite-1 grâce à un broyage modéré.

courbe ATD) comprise entre 350 et 600 °C pourrait correspondre à l'élimination du structurant organique présent dans les cristaux de silicalite-1. Ce résultat est en accord avec la diffraction de rayons X sur la présence zéolithe de type MFI.

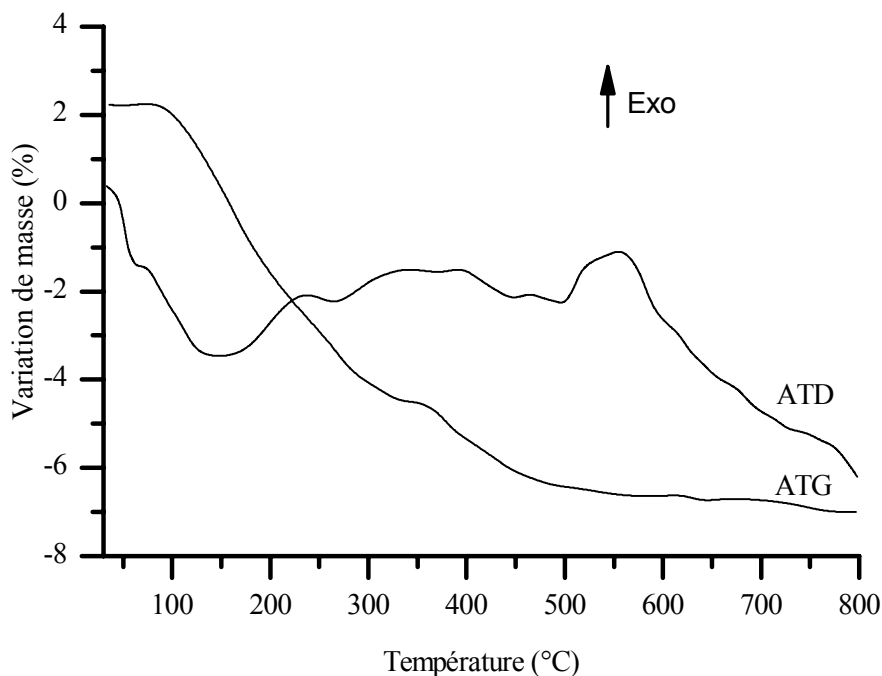


Figure IV.38 : Courbes ATG – ATD sous air du composite silicalite-1 / mordénite.

Les images MEB précédentes (Figure IV.37) n'apportent pas d'information quant à l'uniformité de la couche. C'est pourquoi des sections de cristaux sont préparées après enrobage des composites avec une résine de type époxy. Les clichés MEB obtenus sont visibles sur la Figure IV.39, on constate sur la Figure IV.39a que la couche est uniforme et enrobe parfaitement le cristal de mordénite et ceci malgré la morphologie complexe qu'ils peuvent adopter sous la forme de cristaux maclés avec un angle de 120° (Figure IV.39b). Une inspection attentive de l'interface cœur – couche révèle des zones de bonne (Figure IV.39c) et mauvaise (Figure IV.39d) adhésion entre le cœur et la couche. Ceci peut être expliqué par le fait que la résine se contracte durant sa polymérisation et altère l'adhésion de la couche. Par ailleurs, la contraction de la résine provoque vraisemblablement une contrainte dépendant de la quantité de résine autour du composite. Une autre explication de ce phénomène est que certaines parties des cristaux de mordénite présentent une faible densité de germes de silicalite-1 ou que les tensions dans la couche sur les différentes faces du cristal de cœur ne sont pas uniformes lors de sa croissance.

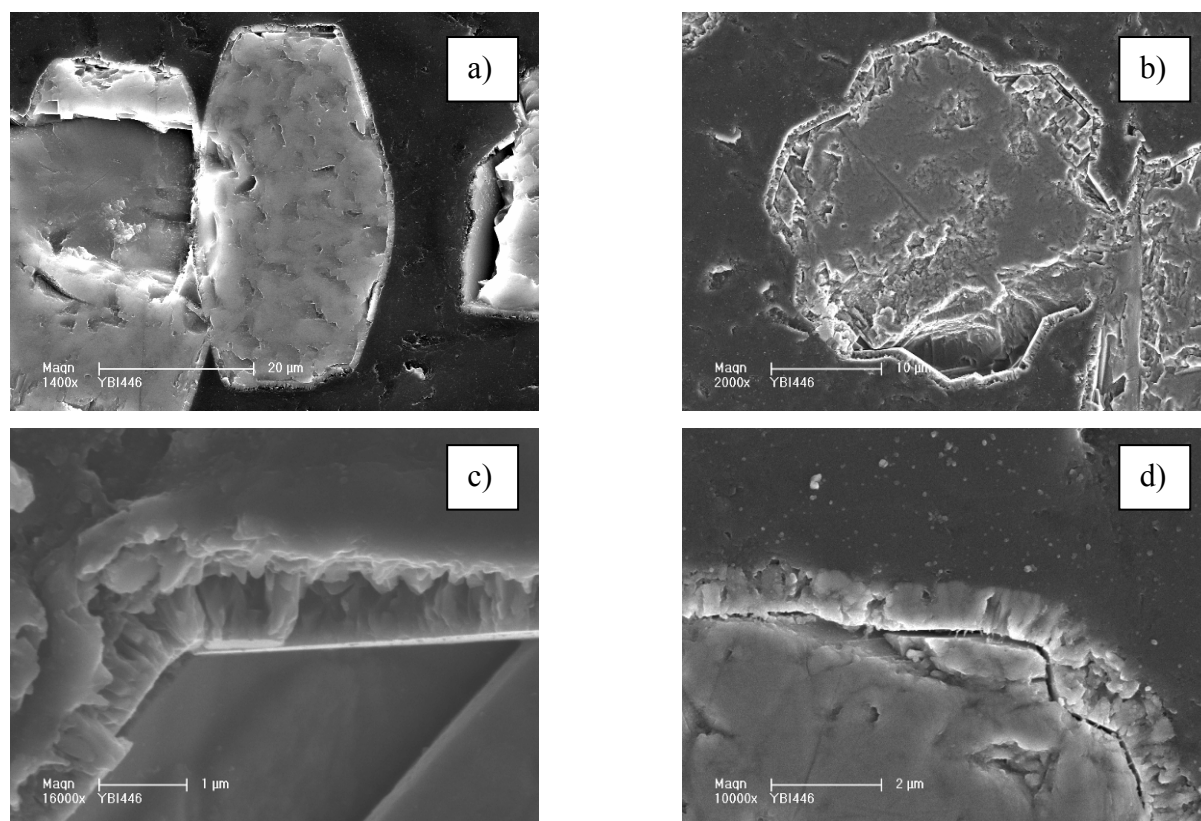
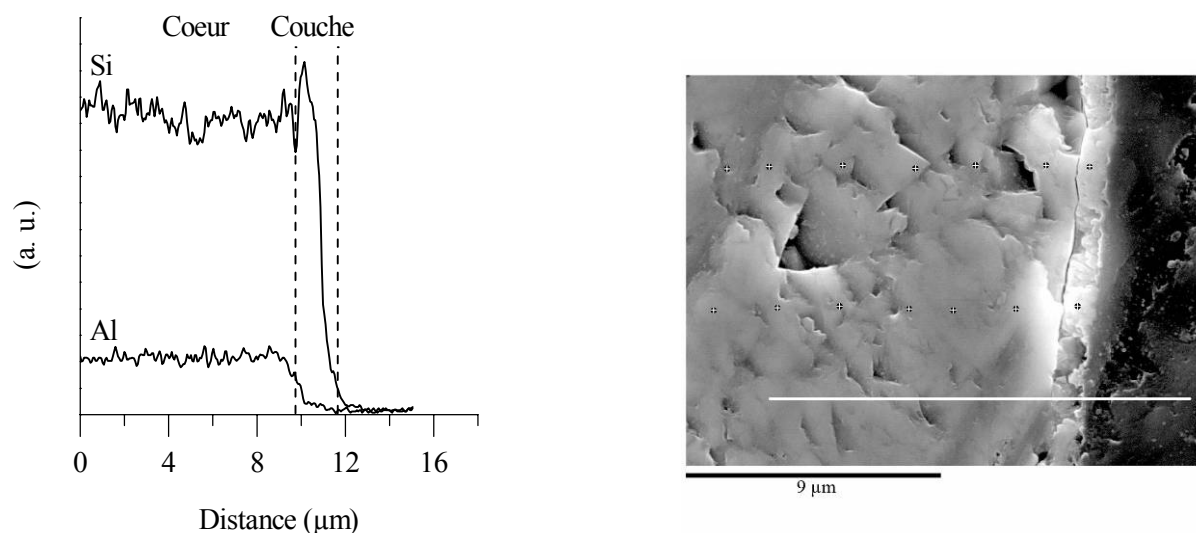


Figure IV.39 : Clichés MEB de section de composite enrobé dans de la résine époxy. Vue d'un composite silicalite-1 / mordénite dont le cœur est : (a) un monocristal et (b) un cristal de zéolithe mordénite maclé. Gros plans de l'interface couche – cœur (c) avec une bonne et (d) mauvaise adhésion.

Durant l'étape de cristallisation (croissance des germes de silicalite-1 adsorbés), la solution peut réagir avec le cristal de mordénite et l'extraction de certains éléments peut avoir lieu. Une dissolution partielle et une migration des éléments du cœur vers la couche n'est pas à exclure. Des analyses par microsonde électronique ont été réalisées sur une section de composite enrobé dans de la résine époxy (Figure IV.40, droite). Les profils de concentration en Si et Al à travers le composite sont reportés dans la Figure IV.40 (gauche). La concentration en sodium n'a pas été déterminée car elle ne peut pas être connue avec précision par cette technique alors que la concentration en Si et Al a été déterminée avec assez bonne précision à l'aide de standards. La distribution en Si et Al dans la zéolithe de cœur est uniforme. De petites fluctuations de leur concentration sont observables à l'interface avec la couche de silicalite-1, elles sont suivies par une brusque décroissance de la concentration en silicium, celle-ci augmente pour décroître à nouveau marquant la fin de la couche. La première décroissance en Si correspond à l'interface silicalite-1 – mordénite et suggère la présence d'une fissure comme

cela à déjà été observé. L'augmentation de la concentration en Si associée à la décroissance de celle en Al montre la nature purement silicique de la couche. Cette analyse a été complétée par des analyses ponctuelles avec des standards qui sont plus précises. Elles montrent une concentration uniforme en Si et Al à travers tout le matériau de cœur mais légèrement supérieure à celle mesuré par fluorescence X pour la mordénite brute de synthèse. L'analyse dans la couche donne un rapport Si / Al = 95, ce qui laisse supposer que une très faible quantité d'aluminium y est incorporé. Mais l'analyse EDAX se faisant sur une surface plus large que l'épaisseur de la couche, les valeurs mesurées sont certainement influencées par le matériau de cœur. En conclusion, les éventuels phénomènes de dissolution et transport d'aluminium du cœur vers la couche ont été vraisemblablement très limités.



Une mesure de la surface spécifique (Figure IV.41) est faite par adsorption d'azote (méthode BET). Le solide étudié est composé d'une couche de silicalite-1 (MFI) brute de synthèse et d'un cœur dont la surface spécifique est supérieure à $200 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ (valeur référence). La surface spécifique BET du composite silicalite-1 / mordénite déterminée par adsorption d'azote (isotherme reportée dans la Figure IV.41) est de $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, ce qui montre que la couche recouvre sans défauts la totalité de la surface du cristal de zéolithe de cœur.

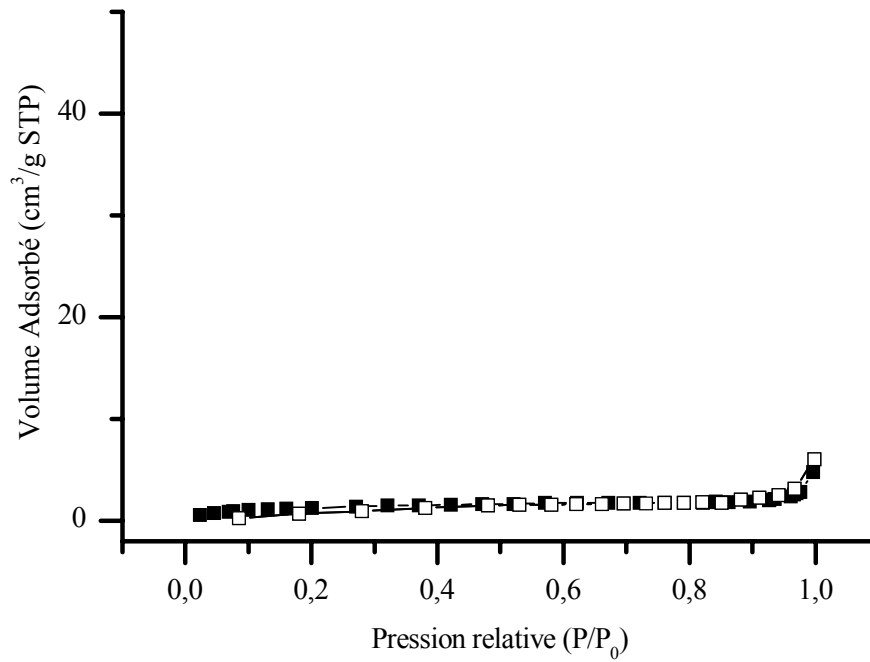


Figure IV.41 : Isotherme d’adsorption (■) – désorption (□) d’azote du composite associant une couche de silicalite-1 brute de synthèse et des cristaux de mordénite de cœur.

En conclusion, la réalisation d’une couche de silicalite-1 sur des cristaux de mordénite de rapport Si/Al = 5,6 a été possible. La différence de leurs compositions chimiques est moyenne et ne perturbe pas la croissance des germes de silicalite-1. Les cristaux de mordénite sont stables dans les conditions de synthèse choisies, ceci peut être relié à la nature de la structure de la zéolithe mordénite qui est relativement dense par rapport à la silicalite-1 (17 contre 18,4 éléments T/1000 Å³ respectivement). La silicalite-1 forme une couche d’épaisseur homogène et recouvre la totalité de la surface du cristal de cœur. Cependant, l’adhésion entre les deux types de zéolithes reste faible dans certaines parties du composite.

IV.2.2.2 Composite silicalite-1 (MFI) / zéolithe X (FAU)

Il s’agit d’un exemple de structures, compositions chimiques (Si/Al = ∞ et 1,3 respectivement) et densités de charpente (13,3 pour la zéolithe X contre 18,4 éléments T/1000 Å³ pour la silicalite-1), très différente.

La méthode d’adsorption des germes de silicalite-1 (§II.4.2.1) sur la surface des cristaux de zéolithe X (Si/Al = 1,3, § II.4.1.2) est similaire à celle décrite pour les couples de zéolithes étudiés précédemment. Les germes sont distribués de manière homogène à la surface

des cristaux de zéolithe X et forment une couche uniforme constituée de particules mesurant entre 60 et 100 nm dont la calcination ne change pas la distribution sur la surface.

Pour la croissance des germes, la solution utilisée avait pour composition molaire 3 TPAOH : 25 SiO₂ : 1500 H₂O : 100 EtOH, les températures et durées retenues étaient de 140 °C pendant 24 h (condition douce), 170 °C pendant 12 h (condition moyenne) et 200 °C pendant 1 h (condition pour une croissance rapide des germes). Les diffractogrammes de rayons X réalisés sur les composites correspondants sont représentés sur les Figures IV.42 à IV.44. Les synthèses à 140 et 200 °C durant 24 et 1 h respectivement, n'altèrent pas la structure des cristaux de zéolithe X. Des traces de zéolithe de type MFI sont discernables sur les diffractogrammes, la quantité peut être estimée à environ 10 %. En revanche, pour une température de 170 °C et une durée de 12 h, la quantité de zéolithe de type MFI estimée par l'intensité des pics caractéristiques est supérieure à celle de la faujasite.

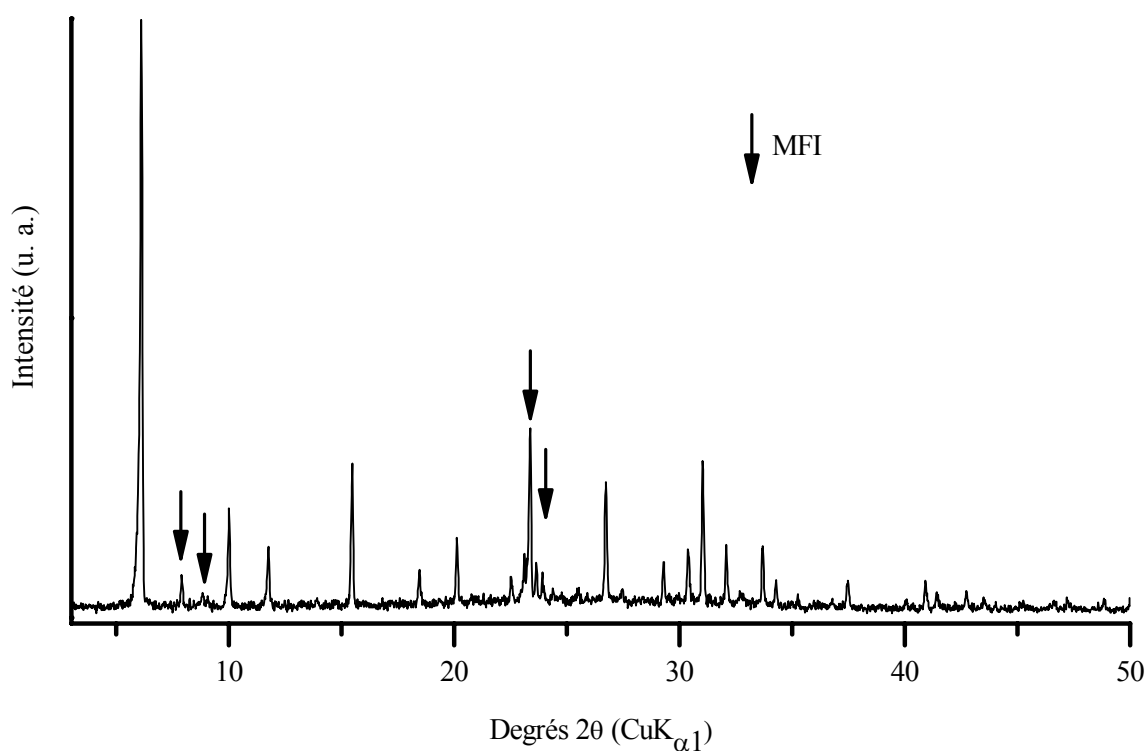


Figure IV.42 : Diffractogramme de rayons X sur poudre du composite silicalite-1 / zéolithe X, synthèse à 140°C pendant 24 h.

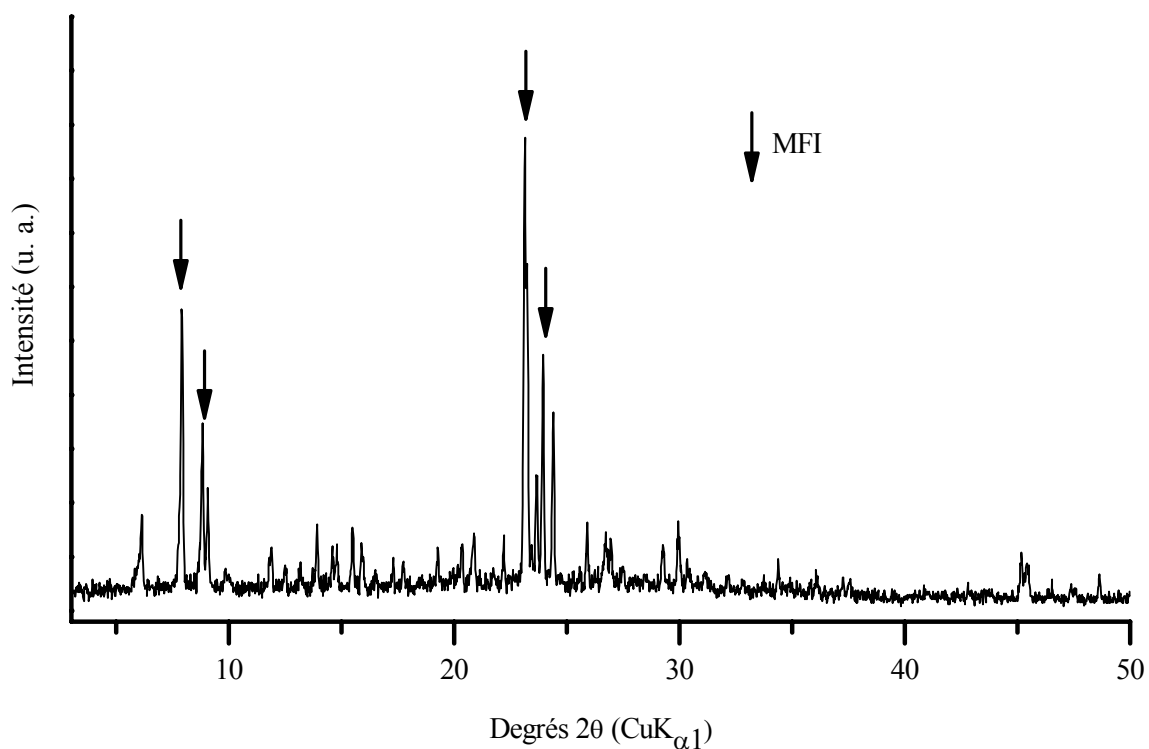


Figure IV.43 : Diffractogramme de rayons X sur poudre du composite silicalite-1 / zéolithe X, synthèse à 170°C pendant 12 h.

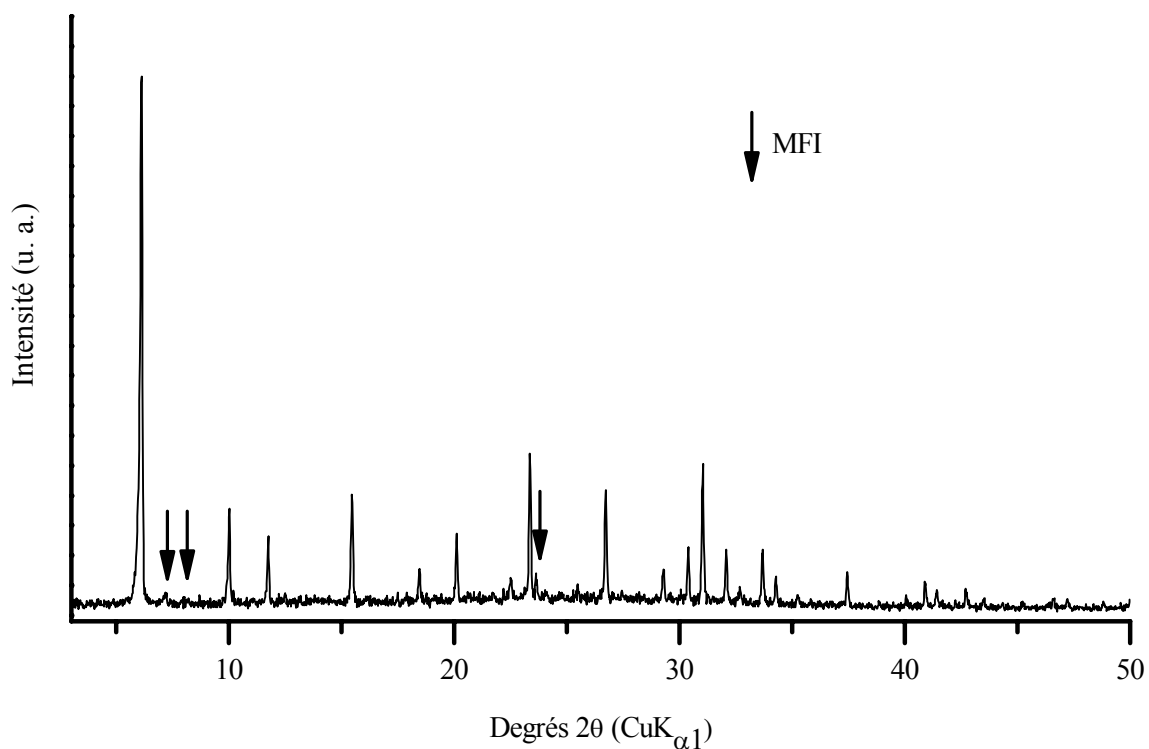


Figure IV.44 : Diffractogramme de rayons X sur poudre du composite silicalite-1 / zéolithe X, synthèse à 200°C pendant 1 h.

Les observations effectuées par microscopie électronique à balayage indiquent que les cristaux de silicalite-1 ne couvrent pas totalement la surface des cristaux de zéolithe X. Les synthèses réalisées à 140 °C durant 24 h n'ont pas conduit à la formation d'une couche de silicalite-1. Les germes de silicalite-1 sont toujours présents sur la surface du support mais la croissance de ces derniers n'a pas eu lieu. Pour une température de 170 °C et un temps de synthèse de 12 h, certaines zones n'ont pas conduit à la croissance des germes de silicalite-1. La diffraction des rayons X semblait cependant indiquer la présence d'une grande quantité de la phase MFI. Cette observation n'est pas validée par microscopie électronique à balayage ce qui peut laisser supposer que les cristaux de zéolithe X ont subi une transformation vers la silicalite-1 mais tout en conservant leur forme d'ensemble.

Pour une température de 200°C et une durée de synthèse de 1 h, la couche de silicalite-1 n'est pas continue (Figure IV.45a) et un début de dissolution de la surface des cristaux de zéolithe X est observé (Figure IV.45b). Ceci est probablement dû à la température plus élevée combinée à une solution de croissance basique.

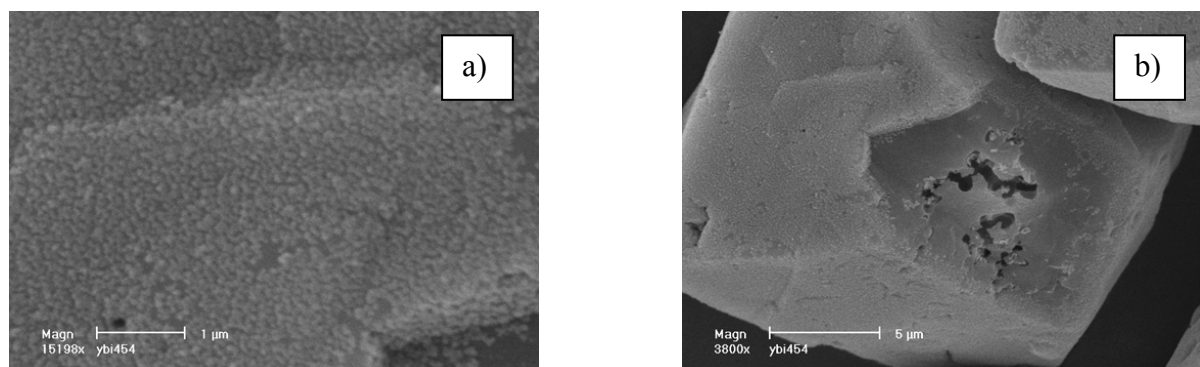


Figure IV.45 : Clichés MEB de composite silicalite-1 / zéolithe X synthétisé à 200 °C pendant 1 h : (a) vue d'ensemble et (b) gros plan sur un cristal composite.

Nous avons vu pour les autres couples (silicalite-1 sur ZSM-5, zéolithe Bêta et mordénite) qu'aucune trace de dissolution n'est mise en évidence, mais on peut supposer que s'il y en a dissolution, elle est faible. Par contre, pour le couple silicalite-1 / zéolithe X, cette dissolution semble être le paramètre clé de l'absence de croissance des germes car la présence d'une zone très riche en aluminium à l'interface couche-cœur la rend incompatible avec les conditions de cristallisation de la phase de type MFI avec le cation TPA⁺. Afin de compléter les observations MEB relatives à cette dissolution partielle, une analyse des eaux mères par RMN du liquide et par absorption atomique de l'aluminium a été effectuée. Aucune de ces

deux techniques ne montre la présence d'aluminium en solution. L'aluminium extrait de la zéolithe X pourrait être occlus dans la phase de type MFI cristallisée et serait donc indétectable dans les eaux mères. En effet, Il est bien connu que l'aluminium est incorporé en premier dans les structures zéolithiques, de même la solubilité de la silice est plus élevée que celle de l'aluminium. Cet aluminium pourrait également être présent au sein de la structure FAU sous forme d'espèces extra-réseau. Dans ce dernier cas, celui-ci devrait être détecté par RMN du solide. Là encore les spectres RMN (acquis dans les mêmes conditions, Figure IV.46) ne montrent pas la présence de ce type d'aluminium dont le déplacement chimique serait attendu vers 0 ppm. Ce résultat permettrait de conclure à l'intégration de l'aluminium au sein de la structure de type MFI.

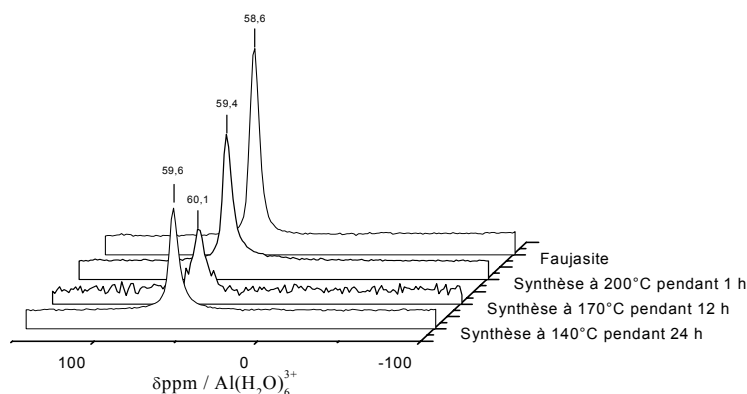


Figure IV.46 : Spectres RMN RAM de l'aluminium 27 de la zéolithe X brute de synthèse et des échantillons composites associant une couche de silicalite-1 sur des cristaux de zéolithe X pour des synthèses de 1 h à 200 °C, 12 h à 170 °C et 24 h à 140°C.

La réalisation du composite « core-shell » de type silicalite-1 sur zéolithe X (de rapport Si/Al = 1,3) n'est donc pas possible dans ces conditions de synthèse de la silicalite-1. Une attaque des cristaux de zéolithe X est clairement mise en évidence par MEB. Nous avons émis l'hypothèse que l'extraction de l'aluminium qui en résulte inhiberait la croissance des germes de silicalite-1.

IV.3 Résumé - conclusions

L'étude réalisée pour la compréhension des processus de formation de composites zéolithiques de type « core-shell » par la croissance secondaire de germes de zéolithe adsor-

bés sur des cristaux de zéolithe de cœur a été effectué sur plusieurs couples. L'ensemble de cette étude montre que la formation de composite dépend de l'équilibre entre le milieu de synthèse, la surface du matériau de cœur et les germes. Cet équilibre est notamment contrôlé par l'activité de la solution de synthèse qui doit être suffisante pour induire une croissance des germes mais pas trop active pour ne pas provoquer leur dissolution ou celle de la zéolithe de cœur. Il faut donc trouver un équilibre entre la basicité, la température et la durée de synthèse pour obtenir la surcroissance et éviter une dissolution importante. Dans le cas où la composition du cœur et des germes est identique à celle de la couche, une dissolution partielle n'entraîne qu'une concentration locale plus grande des espèces sans induire de changement dans leur composition (Si/Al équivalent par exemple). Il en est ainsi pour le couple silicalite-1 / zéolithe Bêta silicique dont des composites de bonne qualité ont été obtenus. De bons résultats ont également été obtenus pour le couple silicalite-1 / mordénite. Dans ce cas les structures sont différentes mais avec des éléments communs comme les cycles à 5 éléments T, la composition chimique est différente et la dissolution de la mordénite modérée du fait de la stabilité de cette zéolithe, ce qui n'entrave pas la formation de la silicalite-1. Dans ces deux cas, la formation de la couche ne dépend qu'indirectement de la structure et de la composition chimique des zéolithes.

Les résultats des synthèses de composite « core-shell » par ensemencement et croissance secondaire seront discutés au chapitre V avec les résultats obtenus pour les systèmes n'utilisant pas de germes pour donner une vue d'ensemble sur les facteurs qui contrôlent la formation des matériaux zéolithiques de type « core-shell ».

Chapitre V

Discussion

Chapitre V Discussion

Notre étude a porté sur la compréhension des facteurs contrôlant la formation de composites zéolithiques de type « core – shell ». Parmi ces facteurs, les plus importants semblent être la compatibilité chimique et structurale entre la zéolithe de cœur et celle formant la couche. Afin de comprendre le rôle joué par ces facteurs, un ensemble de couples de zéolithes couvrant une gamme de compositions chimiques et de structures a été choisi. Cependant, la complexité des matériaux zéolithiques ne permet pas de sélectionner des couples mettant en évidence le rôle particulier joué par l'un de ces deux facteurs. En effet, ces deux variables sont interdépendantes et le plus souvent, les couples choisis présentent à la fois une similarité structurale ou de composition chimique. Il faut noter que des facteurs comme le recouvrement des champs de cristallisation (température de synthèse, cations alcalins ou organiques, composition chimique du gel...) de la zéolithe de cœur et de la zéolithe de couche, la vitesse de croissance des germes et la stabilité de la zéolithe de cœur et des germes dans le milieu de synthèse interviennent aussi pendant la formation de ce type de composites.

Concernant la compatibilité structurale, son effet sur la synthèse de composites est mis en évidence de manière plus marquée pour les synthèses réalisées sans germes, car ces derniers contrôlent la formation de la couche et masquent ainsi le rôle joué par la zéolithe de cœur. **En l'absence de germes**, un effet très clair de l'importance du facteur de compatibilité structurale a été observé entre les structure zéolithiques de type MFI et MOR par la surcroissance de silicalite-1 sur certaines faces des cristaux de mordénite. De même, l'importance de la réactivité de la surface de la zéolithe de cœur a été mise en évidence, dans le cas, par exemple, de la surcroissance de silicalite-1 sur des cristaux de ZSM-5 après une désalumination superficielle des cristaux de cœur puis par synthèse hydrothermale avec une solution qui conduisant à la formation de silicalite-1. Ainsi, ce traitement préliminaire a permis de contrôler la réactivité de la surface des cristaux de cœur et de montrer le rôle joué par ce paramètre. Bien évidemment dans ce cas la correspondance structurale permet à la couche de suivre l'orientation du cristal de cœur et de se développer dans toutes les directions. Par contre, dans le cas où les cristaux sont de structure différente (silicalite-1 sur mordénite), une croissance préférentielle de cristallites de type structural MFI a été observée sur les faces $(h\ 0\ 0)$ et $(h\ k\ 0)$ des cristaux de mordénite. La croissance des cristaux de silicalite-1 est ici contrôlée par la

correspondance structurale qui existe selon certaines directions entre les structures de la mor-dénite et de la silicalite-1. La méthode ne faisant pas appel à l'adsorption préalable de germes n'est donc pas appropriée pour la formation de matériaux de type « core-shell ».

Comme il a déjà été mentionné, la structure de la zéolithe de cœur a peu d'influence dans le cas d'**utilisation de germes** qui orientent la croissance des cristaux de la couche durant la synthèse. Même dans le cas de zéolithes de cœur ayant en commun des unités de construction avec les zéolithes de couche, comme par exemple le couple zéolithe A et zéolithe X, l'utilisation de germes n'a pas permis d'aboutir à un composite, les zéolithes de cœur étant très fortement altérées. Dans ce cas, l'utilisation de germes de zéolithe et la correspondance structurale ne suffisent pas pour obtenir une surcroissance complète, d'autres paramètres entrent en jeu dans la formation de la couche. L'altération des cristaux de zéolithe X est vraisemblablement liée aux conditions de cristallisation de la zéolithe A (longue durée de synthèse, présence de cations TMA^+ et la forte basicité du milieu), de surcroît la zéolithe X est une phase instable dans ce milieu de synthèse. Pour éviter l'attaque observée des cristaux de zéolithe X, les conditions de synthèse pour la croissance des germes de zéolithe A doivent se rapprocher de celles de la zéolithe X. Il serait donc nécessaire de contrôler la teneur en cations alcalins et le temps de synthèse durant la croissance des germes de zéolithe A. De la même manière, le couple zéolithe A (LTA) / zéolithe sodalite (SOD) a en commun la cage sodalite, mais à la différence du couple précédant le cristal de cœur est purement silicique. Dans les conditions de synthèse de la zéolithe A, les cristaux de sodalite se trouvent fortement altérés, leur stabilité est très réduite dans un milieu alcalin qui est nécessaire à la formation des cristaux de zéolithe A. Cette étude montre que si l'on n'arrive pas à initier une croissance rapide des germes de zéolithe, alors les correspondances chimique et structurale proches des deux zéolithes ne permettent pas d'obtenir un matériau composite de type « core-shell ». De plus, les observations sur les différents couples de zéolithes indiquent que la stabilité de la charpente zéolithique et la composition du milieu de synthèse jouent également un rôle important. Une manière envisageable de protéger les cristaux de zéolithe de cœur, est de former rapidement une couche de zéolithe A, ce qui n'est pas possible en utilisant un système qui conduit à la formation de nanocristaux de cette zéolithe.

Pour déterminer le rôle joué par le paramètre compatibilité chimique, plusieurs couples de zéolithes avec différents niveaux de correspondance chimique ont été utilisés. Les résultats obtenus sur les couples de silicalite-1 (MFI) / zéolithe Bêta (BEA) (couple purement

silicique), zéolithe Bêta (BEA) / ZSM-5 (MFI) (couple avec un rapport Si/Al = 14), ont montré qu'une couche de zéolithe est réalisable pour des zéolithes de compositions chimiques proches. Dans le cas de compositions chimiques différentes entre la zéolithe de cœur et celle de couche (silicalite-1 (MFI) / mordénite (MOR)), la croissance des germes de silicalite-1 a également conduit à une couche uniforme. Malgré les différences chimiques, les champs de cristallisation proches de ces deux zéolithes et la stabilité de la charpente de la zéolithe de cœur en sont aussi des raisons. De plus, les conditions favorables de formation de la couche ont été choisies pour étudier la cinétique de sa croissance et contrôler son épaisseur. A une échelle macroscopique, les couches obtenues sont homogènes et couvrent la totalité de la surface des cristaux de zéolithe de cœur, mais les mesures de surface spécifique par adsorption d'azote ont mis en évidence la présence de défauts à une échelle nanométrique. Le calcul des taux de recouvrement donne des valeurs inférieures à 95 %. Dans la plupart des cas, la croissance d'une deuxième couche de zéolithe est nécessaire pour atteindre un taux de recouvrement proche de 100%.

Pour compléter l'étude sur l'influence de la composition chimique sur l'obtention de matériaux « core-shell », un dernier couple de zéolithes avec des compositions chimiques très éloignées silicalite-1 (MFI) / zéolithe X (FAU) (rapport Si/Al = 1,3) a été étudié. Malgré le nombre d'expériences dans une large gamme de conditions de synthèse aucun résultat positif n'a été obtenu. L'observation des cristaux montre qu'il n'y a pas de formation d'une couche homogène de silicalite-1 et que les cristaux de cœur sont fortement altérés. Cet écart de composition est une raison de l'attaque des cristaux ce qui modifie la chimie à l'interface. La zéolithe X qui cristallise à basse température et en présence de cations alcalins n'est pas stable dans les conditions de synthèse de la couche de silicalite-1. La silicalite-1 cristallisant en présence de cation organique, les conditions de synthèse utilisées ne rentrent pas dans le champ de cristallisation de la zéolithe X. L'altération des cristaux de zéolithe X se traduit par la présence d'aluminium à l'interface entre les germes et la zéolithe de cœur, ce qui peut perturber localement la croissance des germes de silicalite-1. En effet, le type structural MFI structuré par le cation TPA⁺ a un rapport Si / Al minimum limité à 23. Un milieu de synthèse trop riche en aluminium serait alors en dehors du domaine de cristallisation de cette zéolithe.

Les conditions de synthèse mises à part, il faut également tenir compte des caractéristiques structurales des zéolithes de cœur par rapport aux zéolithes formant la couche. Il est connu que l'énergie de structure d'une zéolithe donne des informations sur sa viabilité. Une structure avec une énergie élevée subira de fortes tensions et respectivement sera chimiquement moins viable et cherchera à diminuer son énergie. Foster *et al.* [216] ont calculé les

énergies de structure par rapport au α -quartz de structures zéolithiques purement siliciques (hypothétiques) et dont tous les sites tétraédriques sont équivalents. La Figure V.1 représente l'énergie de structure, E_f (kJ.mol^{-1}) en fonction de la densité de structure F_d (Nombre d'éléments T/1000 \AA^3) de toutes les zéolithes connues. Toutes les topologies ont été considérées comme étant des polymorphes purement siliciques. Les auteurs ont pu en déduire une courbe de tendance qui a pour équation $E_f = (-1,441 \times F_d + 40,323)$ avec un coefficient de corrélation $R^2 = 0,3351$. Elle est en accord avec les mesures calorimétriques. Pour avoir un ordre de grandeur de l'énergie de structure des zéolithes utilisées dans ce travail, nous avons

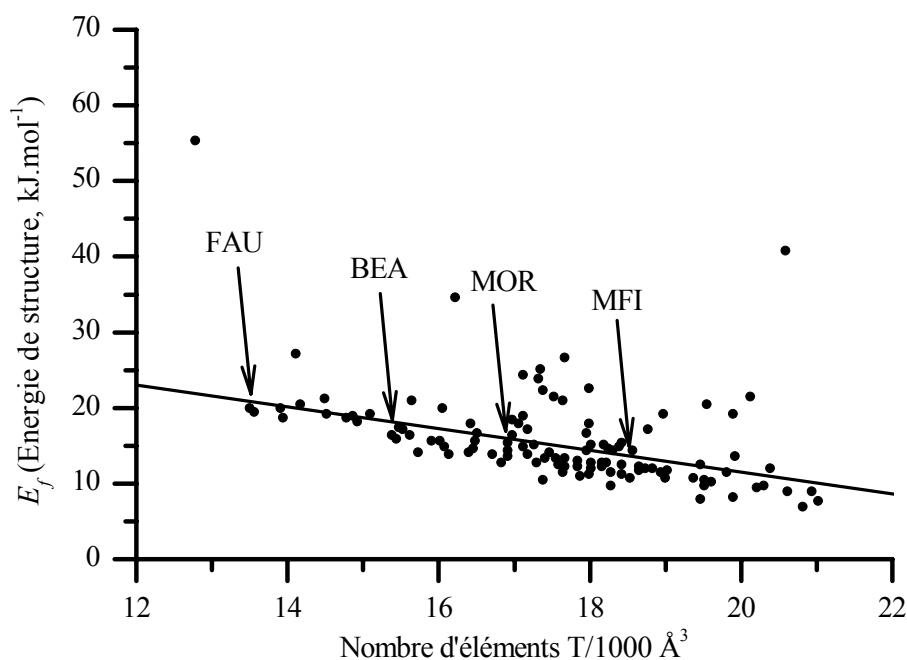


Figure V.1 : Energie de structure, E_f (kJ.mol^{-1}) par rapport au α -quartz en fonction de la densité de structure (Nombre d'éléments T/1000 \AA^3) pour tous les types structuraux zéolithiques connus dans leur forme silicique [216].

reporté les valeurs calculées à partir de l'équation de la courbe de tendance (Tableau V.1). La zéolithe de type FAU est une zéolithe dont la charpente est ouverte (13,3 T/1000 \AA^3), elle a donc une énergie de structure élevée ce qui lui confère une faible stabilité lorsqu'elle est placée dans des conditions de synthèse en dehors de son propre champ de cristallisation. Par ailleurs, il est bien connu que même dans son propre domaine de cristallisation, la zéolithe de type FAU se transforme en une zéolithe dont la charpente est plus dense, par exemple en zéolithe P (GIS), 15,3 T/1000 \AA^3 puis en zéolithe de type SOD, 16,7 T/1000 \AA^3 . Cependant, la

Tableau V.1 : Energie de structure calculée ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) par rapport au α -quartz en fonction du nombre d'élément T/1000 \AA^3 pour les types structuraux utilisés dans ce travail.

Type structural	Nombre d'élément T/1000 \AA^3	Energie de structure calculée ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)
FAU	13,3	21,1
LTA	14,2	19,9
BEA	15,3	18,3
SOD	16,7	16,2
MOR	17	15,8
MFI	18,4	13,8

zéolithe Bêta (silicique) possède également une structure peu dense (15,3 T/1000 \AA^3) et donc très ouverte, mais la couche de silicalite-1 a été facilement obtenue. Dans ce cas, la composition chimique (silicique dans les deux cas) n'empêche pas la croissance des germes de silicalite-1 et même s'il y a une faible dissolution de la zéolithe de cœur, la croissance rapide de la zéolithe de couche permet de protéger le support d'une dissolution sévère. La couche de silicalite-1 n'est donc pas perturbée par la dissolution partielle de son support. A titre de comparaison, les zéolithes de type MOR et MFI ont des structures moins ouvertes mais sont plus stables, ce qui a été confirmé dans la synthèse de composite de type « core-shell » correspondant, en effet aucune trace de dissolution n'est observable dans les conditions de synthèse utilisées.

L'analyse de tous les résultats montre que la surcroissance de deux phases zéolithiques pour former des composites zéolithiques de type « core-shell » est un phénomène très complexe où interviennent plusieurs paramètres dont l'importance varie d'un cas à l'autre. L'utilisation de germes est indispensable pour former un composite avec des zéolithes de couche et de cœur aux chimies et aux structures complètement différentes. Une représentation schématique des différentes étapes de la synthèse de composite et des facteurs la contrôlant est donnée sur la Figure V.2. En l'absence de germes préalablement adsorbés, la synthèse de matériaux « core-shell » est limitée au même type structural pour le cœur et la couche c'est-à-dire que le changement de la composition dans la zone périphérique du cristal de cœur est basé sur la substitution isomorphe des différents éléments T (Si ou Al) de la structure zéolithique. Dans le cas de structures présentant des similitudes, la surcroissance est limitée à quelques faces du cristal de cœur.

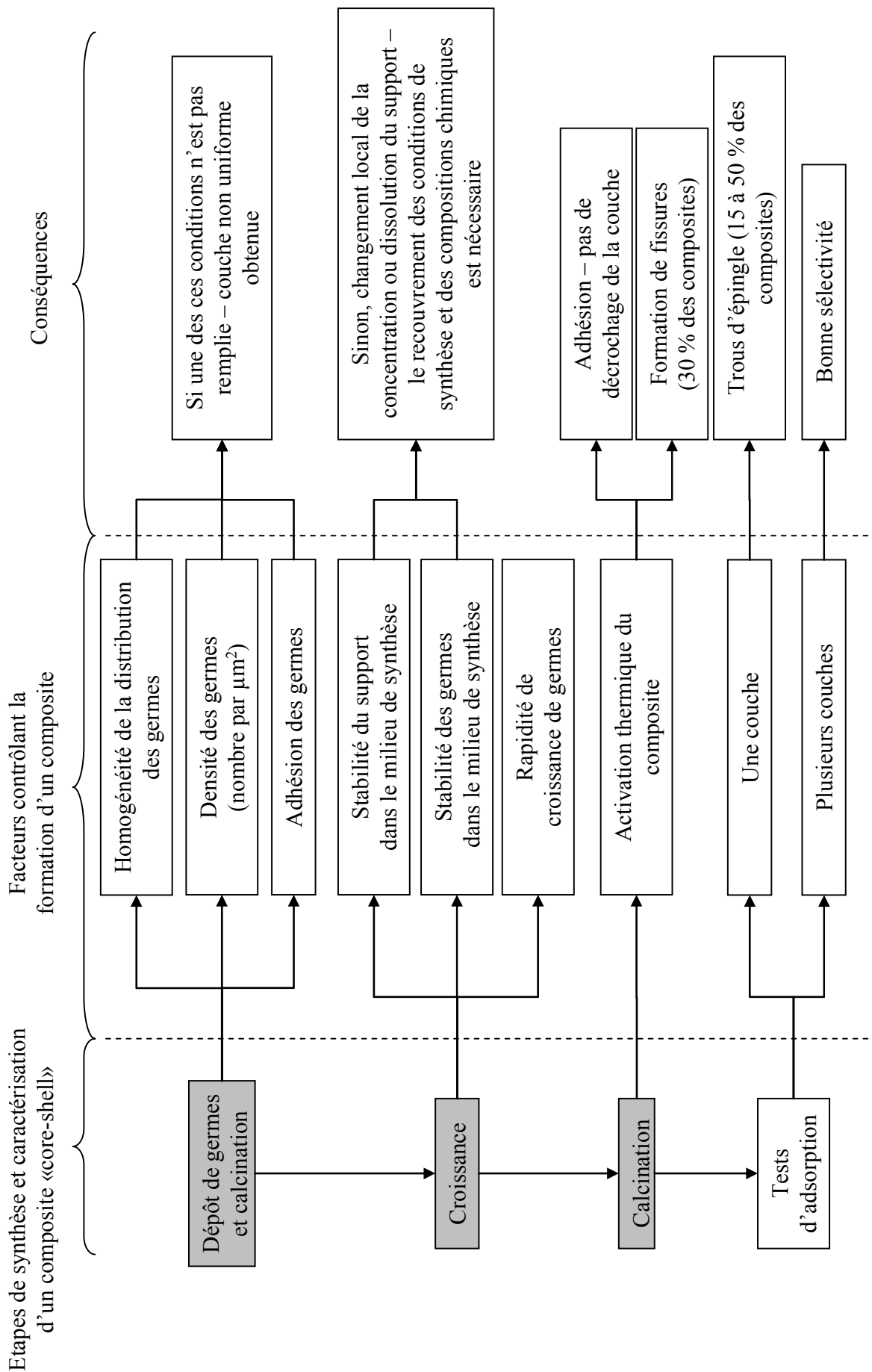


Figure V.2 : Représentation schématique des facteurs contrôlant la formation des composites « core-shell » par ensemencement-croissance ainsi que leurs conséquences.

Chapitre VI

Conclusions générales

Chapitre VI Conclusions générales

Les résultats principaux ont été présentés en fin de chaque chapitre. Les points les plus marquants de l'ensemble de notre étude portant sur la compréhension du mécanisme de formation de matériaux de type « core-shell » ont été discutés et sont maintenant regroupés dans cette dernière partie.

A) Synthèse de composite zéolithe - zéolithe sans ensemencement

Le chapitre III est relatif à la surcroissance d'une couche de zéolithe sur une autre sans ensemencement. Trois couples présentant des caractéristiques différentes ont été utilisés pour réaliser ce type de surcroissance. Les stratégies de synthèse des composites utilisées étaient au nombre de trois et nous ont permis de faire ressortir les points clés suivants :

I) Le contrôle de la réactivité de la surface est un facteur de première importance pour obtenir la croissance d'une zéolithe sur une autre. Au cours de cette étude, la réactivité de la surface de la zéolithe de cœur a été contrôlée par :

- une attaque acide de la surface de la zéolithe de cœur qui a permis l'extraction d'aluminium et la formation de sites actifs (couple silicalite-1 / zéolithe ZSM-5) ;
- l'activation *in situ* de la zéolithe de cœur par l'utilisation d'un système très actif (couple silicalite-1 / mordénite) ;
- la modification de la surface par un agent structurant organique TMA⁺ qui oriente la croissance de la zéolithe de couche. Malgré certains résultats positifs (couple zéolithe A / zéolithe X), le rôle du structurant organique pour induire la surcroissance reste à vérifier.

II) La correspondance structurale :

- pour un même type structural (silicalite-1 / ZSM-5), la formation de la couche suit l'orientation du cristal de cœur et se développe dans toutes les directions,

- pour des structures avec des éléments communs (silicalite-1 / mordénite), la croissance se fait selon les directions bien précises où les deux structures ont des éléments identiques.

B) Synthèse de composite zéolithe – zéolithe par ensemencement et croissance secondaire

L'étude réalisée pour la compréhension des processus de formation de composites zéolithiques de type « core-shell » à partir de la croissance secondaire de germes de zéolithe préalablement adsorbés sur la zéolithe de cœur a montré que la formation de composite « core-shell » dépend de l'équilibre entre différents paramètres comme :

I) La correspondance chimique de la zéolithe de cœur et de couche :

- les zéolithes avec une composition identique forment des composites par ensemencement et croissance secondaire ;
- les zéolithes avec une composition proche permettent également la surcroissance d'une couche de zéolithe en présence de germes. Toutefois, pour le couple zéolithe A / zéolithe X la formation de la couche étant lente, la zéolithe de cœur est attaquée ce qui ne conduit pas au composite désiré ;
- les zéolithes avec de grandes différences dans leur composition chimique ne permettent pas la formation de composite « core-shell ».

II) La stabilité chimique de la zéolithe de cœur dans le milieu de synthèse définie entre autres par la composition chimique ainsi que par le recouvrement des domaines de stabilité des différentes zéolithes utilisées.

III) La stabilité structurale définie entre autre par le critère de densité de charpente, nombre d'éléments T pour 1000 \AA^3 ;

IV) L'ajustement des paramètres de synthèse (Température, durée, ...) pour assurer une croissance rapide des germes et être dans des conditions les moins agressives possibles (activité de la solution (basicité)).

Il faut noter que la structure de la zéolithe de cœur n'influence pas la croissance de la couche en présence de germes car contrôlée par les germes eux mêmes.

C) Propriétés physico-chimiques des matériaux composites de type « core-shell » silicalite-1 / zéolithe Bêta silicique et silicalite-1 / mordenite obtenus par ensemencement et croissance secondaire

I) Effet des traitements thermiques :

- A l'échelle macroscopique, la couche de silicalite-1 ne se détache pas du support après un traitement thermique ;
- A l'échelle microscopique, le traitement thermique a un effet négatif sur l'étanchéité de la couche ce qui nécessite la formation de plusieurs couches.

II) Propriétés d'adsorption et de séparation :

- la présence de couche n'empêche pas l'accès de molécules organiques vers la zéolithe de cœur grâce à l'utilisation de cristaux (de cœur et de couche) ayant des systèmes de canaux bi- et tridimensionnelles ;
- Une sélectivité élevée est obtenue pour des matériaux composites avec plusieurs couches.

III) Propriétés morphologiques :

- la morphologie du composite est contrôlée par celle des cristaux de cœur ;
- le rapport cœur / couche peut être modulé par le choix de la taille des cristaux de cœur et l'épaisseur de la couche protectrice.

Cette étude a montré la possibilité de créer des composites de type « core-shell » en associant des matériaux zéolithiques ayant différentes propriétés. Les résultats obtenus par la méthode ensemencement-croissance secondaire sont résumés dans le Tableau VI.1. Selon la nature des zéolithes, des matériaux présentant à la fois des propriétés hydrophiles et hydrophobes ou une grande capacité d'adsorption et une grande sélectivité ont été obtenus. Ces derniers présentent un intérêt potentiel dans la séparation des gaz et des liquides ainsi qu'en catalyse hétérogène.

Tableau VI.1 : Récapitulatif des résultats relatifs aux couples étudiés par la méthode ensemencement-croissance secondaire ainsi que les applications potentielles des composites « core-shell » correspondants.

Couple	Similitude		Application potentielle	Résultat
	Structurale	Chimique		
Silicalite-1 (MFI) / ZSM-5 (MFI)	OUI	NON	Catalyse	Formation d'une couche non étanche
Zéolithe A (LTA) / zéolithe X (FAU)	OUI	OUI	Séparation - adsorption	Pas de couche ; dissolution de la zéolithe de cœur
Zéolithe A (LTA) / sodalite silicique (SOD)	OUI	NON	Aucune	Pas de couche ; dissolution de la zéolithe de cœur
Zéolithe A (LTA) / zéolithe Bêta (BEA)	NON	NON	Séparation - adsorption	Pas de couche ; dissolution de la zéolithe de cœur
Silicalite-1 (MFI) / zéolithe Bêta (BEA)	NON	OUI	Séparation - adsorption	Croissance de la couche, étanche après formation d'une seconde couche
Zéolithe Bêta (BEA) / ZSM-5 (MFI)	NON	OUI	Aucune	Formation d'une couche non étanche
Silicalite-1 (MFI) / mordénite (MOR)	OUI	NON	Catalyse et/ou séparation - adsorption	Formation d'une couche étanche
Silicalite-1 (MFI) / zéolithe X (FAU)	NON	NON	Séparation - adsorption	Dissolution de la zéolithe de cœur

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, New York, **1974**, p. 771.
- [2] R. M. Barrer, *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic Press, London, **1982**, p. 360.
- [3] G. Gottardi et E. Galli, *Natural Zeolites*, Springer, Berlin, **1985**, p. 409.
- [4] A. Dyer, *An Introduction to Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley and Sons, Chichester, **1988**, p. 149.
- [5] M. E. Davis, Ordered porous materials for emerging applications, *Nature* **2002**, 813-821.
- [6] C. S. Cundy et P. A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: history and development from the earliest days to the present time, *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 663-701.
- [7] A. Corma et M. E. Davis, Issues in the synthesis of crystalline molecular sieves: towards the crystallization of low framework-density structures, *ChemPhysChem* **2004**, *5*, 304-313.
- [8] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude et W. M. Meier, Hydrothermal chemistry of the silicates. Part VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates, and of some gallium and germanium analogues, *Journal of the Chemical Society* **1959**, 195 - 208.
- [9] A. Corma, F. Rey, J. Rius, M. J. Sabater et S. Valencia, Supramolecular self-assembled molecules as organic directing agent for synthesis of zeolites, *Nature* **2004**, *431*, 287-290.
- [10] P. A. Wright, J. M. Thomas, A. K. Cheetham et A. K. Nowak, Localizing active sites in zeolitic catalysts: neutron powder profile analysis and computer simulation of deuteropyridine bound to gallozeolite-L, *Nature* **1985**, *318*, 611-614.
- [11] J. M. Newsam, D. E. W. Vaughan et K. G. Strohmaier, Synthesis and structure determination of ECR-10. A gallosilicate zeolite with the RHO-framework, *Journal of Physical Chemistry* **1995**, *99*, 9924 - 9932.
- [12] J. S. Reddy et R. Kumar, Crystallization kinetics of a new titanium silicate with MEL structure (TS-2), *Zeolites* **1992**, *12*, 95-100.
- [13] R. Aiello, J. B. Nagy, G. Giordano, A. Katovic et F. Testa, Isomorphous substitution in zeolites, *Comptes Rendus de Chimie* **2005**, *8*, 321-329.
- [14] J. Patarin, H. Kessler et J. L. Guth, Iron distribution in iron MFI-type zeolite samples synthesized in fluoride medium: Influence of the synthesis procedure, *Zeolites* **1990**, *10*, 674-679.
- [15] International Zeolite Association in <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- [16] A. F. Cronstedt, Observation and description on an unknown mineral-species called zeolites, *Svenska Ventenskaps Akademiens Handlingar Stockholm* **1756**, *18*, 120-123.

- [17] H. St Claire Deville, *Comptes Rendus de l'Academie des Sciences* **1862**, 54, 324.
- [18] R. M. Barrer, Syntheses and reactions of mordenite, *Journal of the Chemical Society, Abstracts* **1948**, 2158-2163.
- [19] T. B. Reed et D. W. Breck, Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A, *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78, 5972-5977.
- [20] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr et E. J. Rosinski, Application: US3308069, **1967**.
- [21] E. M. Flanigen, J. M. Bennett, R. W. Grose, J. P. Cohen, R. L. Patton, R. M. Kirchner et J. V. Smith, Silicalite, a new hydrophobic crystalline silica molecular sieve, *Nature* **1978**, 271, 512-516.
- [22] D. M. Bibby et M. P. Dale, Synthesis of silica-sodalite from nonaqueous systems, *Nature* **1985**, 317, 157-158.
- [23] E. M. Flanigen et R. L. Patton, Application: US4073865, **1978**.
- [24] J. L. Guth, H. Kessler et R. Wey, New route to pentasil-type zeolites using a nonalkaline medium in the presence of fluoride ions, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1986**, 28, 121-128.
- [25] S. T. Wilson, B. M. Lok et E. M. Flanigen, Application: EP43562, **1982**.
- [26] S. T. Wilson, B. M. Lok, C. A. Messina, T. R. Cannan et E. M. Flanigen, Aluminophosphate molecular sieves: a new class of microporous crystalline inorganic solids, *Journal of the American Chemical Society* **1982**, 104, 1146-1147.
- [27] B. M. Lok, C. A. Messina, R. L. Patton, R. T. Gajek, T. R. Cannan et E. M. Flanigen, Silicoaluminophosphate molecular sieves: another new class of microporous crystalline inorganic solids, *Journal of the American Chemical Society* **1984**, 106, 6092-6093.
- [28] E. M. Flanigen, B. M. Lok, R. L. Patton et S. T. Wilson, Aluminophosphate molecular sieves and the Periodic Table, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1986**, 28, 103-112.
- [29] P. M. M. Blauwhoff, J. W. Gosselink, E. P. Kieffer, S. T. Sie et W. H. J. Stork, *Catalysis and Zeolite: Fundamentals and Applications*, Weitkamp, J. and Puppe, L. (Eds.), Springer, Berlin, **1999**, p. 564.
- [30] J. B. Nagy, P. Bodart, I. Hannus et I. Kiricsi, *Synthesis, Characterization and Use of Zeolitic Microporous Materials*, Z. Konza and V. Tubac (Technical editors), DecaGen Ltd, Zseged, **1998**, p. 192.
- [31] H. Upadek, B. Kottwitz et B. Schreck, Zeolites and novel silicates as raw materials for detergents, *Tenside, Surfactants, Detergents* **1996**, 33, 385-392.

- [32] O. Talu, J. Li, R. Kumar, P. M. Mathias, J. D. Moyer, Jr. et J. M. Schork, Measurement and analysis of oxygen/nitrogen/5A-zeolite adsorption equilibria for air separation, *Gas Separation and Purification* **1996**, *10*, 149-159.
- [33] S. C. Stem et W. E. Evans, Application: EP0384540, **1990**.
- [34] E. Jolimaitre, K. Ragil, M. Tayakout-Fayolle et C. Jallut, Separation of mono- and di-branched hydrocarbons on silicalite, *AIChE Journal* **2002**, *48*, 1927-1937.
- [35] R. Meusinger et R. Moros, Determination of octane numbers of gasoline compounds from their chemical structure by ¹³C NMR spectroscopy and neural networks, *Fuel* **2001**, *80*, 613-621.
- [36] W. K. Volles, Application: US5055634, **1990**.
- [37] D. G. Nolte, Application: US4982052, **1991**.
- [38] E. Jolimaitre et O. Ducreux, Application: EP1182246, **2002**.
- [39] P. Espeel, R. Parton, H. Toufar, J. Martens, W. Hölderich et P. Jacobs, *Catalysis and Zeolite: Fundamentals and Applications*, Weitkamp, J. and Puppe, L. (Eds.), Springer, Berlin, **1999**, p. 564.
- [40] J. Weitkamp, Zeolites and catalysis, *Solid State Ionics* **2000**, *131*, 175-188.
- [41] M. E. Davis, Zeolite-based catalysts for chemicals synthesis, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *21*, 173-182.
- [42] P. B. Venuto, Organic catalysis over zeolites: a perspective on reaction paths within micropores, *Microporous Materials* **1994**, *2*, 297-411.
- [43] C. Marcilly, Present status and future trends in catalysis for refining and petrochemicals, *Journal of Catalysis* **2003**, *216*, 47-62.
- [44] B. Notari, Microporous crystalline titanium silicates, *Advances in Catalysis* **1996**, *41*, 253-334.
- [45] A. A. G. Tomlinson, Modern zeolites structure and function in detergents and petrochemicals, *Materials Science Foundations* **1998**, *3*, 1-82.
- [46] P. J. Kunkeler, D. Moeskops et H. van Bekkum, Zeolite Beta: characterization and passivation of the external surface acidity, *Microporous Materials* **1997**, *11*, 313-323.
- [47] C. S. Cundy et P. A. Cox, The hydrothermal synthesis of zeolites: precursors, intermediates and reaction mechanism, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *82*, 1-78.
- [48] I. Petrovic, A. Navrotsky, M. E. Davis et S. I. Zones, Thermochemical study of the stability of frameworks in high silica zeolites, *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 1805 - 1813.

- [49] P. M. Piccione, C. Laberty, S. Yang, M. A. Cambor, A. Navrotsky et M. E. Davis, Thermochemistry of Pure-Silica Zeolites, *Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104*, 10001 - 10011.
- [50] P. M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky et M. E. Davis, Thermodynamics of pure-silica molecular sieve synthesis, *Journal of Physical Chemistry B* **2002**, *106*, 3629 - 3638.
- [51] M. M. Helmkamp et M. E. Davis, Synthesis of porous silicates, *Annual Review of Materials Science* **1995**, *25*, 161-192.
- [52] S. Yang et A. Navrotsky, *In situ* calorimetric study of the growth of silica TPA-MFI crystals from an initially clear solution, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 2803-2811.
- [53] S. Yang, A. Navrotsky, D. J. Wesolowski et J. A. Pople, Study on synthesis of TPA-silicalite-1 from initially clear solutions of various base concentrations by *in situ* calorimetry, potentiometry, and SAXS, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 210-219.
- [54] R. M. Barrer, J. W. Baynham, F. W. Bultitude et W. M. Meier, Hydrothermal chemistry of the silicates. VIII. Low-temperature crystal growth of aluminosilicates and of some gallium and germanium analogs, *Journal of the Chemical Society, Abstracts* **1959**, 195-208.
- [55] E. M. Flanigen, Review and new perspectives in zeolite crystallization, *Advances in Chemistry Series* **1973**, *121*, 119-139.
- [56] S. Mintova, N. H. Olson, V. Valtchev et T. Bein, Mechanism of zeolite A nanocrystal growth from colloids at room temperature, *Science* **1999**, *283*, 958-960.
- [57] S. L. Burkett et M. E. Davis, Mechanism of structure direction in the synthesis of Si-ZSM-5: an investigation by intermolecular ^1H - ^{29}Si CP MAS NMR, *Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98*, 4647-4653.
- [58] P.-P. E. A. d. Moor, T. P. M. Beelen, B. U. Komanschek, L. W. Beck, P. Wagner, M. E. Davis et R. A. v. Santen, Imaging the assembly process of the organic-mediated synthesis of a zeolite, *Chemistry - A European Journal* **1999**, *5*, 2083-2088.
- [59] A. V. Goretsky, L. W. Beck, S. I. Zones et M. E. Davis, Influence of the hydrophobic character of structure-directing agents for the synthesis of pure-silica zeolites, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *28*, 387-393.
- [60] C. E. A. Kirschhock, R. Ravishankar, L. Van Looveren, P. A. Jacobs et J. A. Martens, Mechanism of transformation of precursors into nanoslabs in the early stages of MFI and MEL zeolite formation from TPAOH-TEOS- H_2O and TBAOH-TEOS- H_2O mixtures, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 4972-4978.

- [61] D. D. Kragten, J. M. Fedeyko, K. R. Sawant, J. D. Rimer, D. G. Vlachos, R. F. Lobo et M. Tsapatsis, Structure of the silica phase extracted from silica/(TPA)OH solutions containing nanoparticles, *Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 10006-10016.
- [62] D. M. Ginter, A. T. Bell et C. J. Radke, The effects of gel aging on the synthesis of NaY zeolite from colloidal silica, *Zeolites* **1992**, *12*, 742-749.
- [63] J. Bronic, B. Subotic, I. Smit et L. A. Despotovic, Influence of gel aging on zeolite nucleation processes, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1988**, *37*, 107-114.
- [64] H. Lechert, New routes in zeolite synthesis, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1984**, *18*, 107-123.
- [65] L. Gora et R. W. Thompson, Investigations of secondary nucleation by initial breeding in clear solution zeolite NaA systems, *Zeolites* **1995**, *15*, 526-534.
- [66] R. D. Edelman, D. V. Kudalkar, T. Ong, J. Warzywoda et R. W. Thompson, Crystallization phenomena in seeded zeolite syntheses, *Zeolites* **1989**, *9*, 496-502.
- [67] L. Y. Hou et R. W. Thompson, Stability and growth of silicalite seeds: an observation of initial breeding, *Zeolites* **1989**, *9*, 526-530.
- [68] L. Tosheva et V. P. Valchev, Nanozeolites: synthesis, crystallization mechanism, and applications, *Chemistry of Materials* **2005**, *17*, 2494-2513.
- [69] G. Scott, R. W. Thompson, A. G. Dixon et A. Sacco, Jr., The role of triethanolamine in zeolite crystallization, *Zeolites* **1990**, *10*, 44-50.
- [70] J. Warzywoda, N. Bac et A. Sacco, Jr., Synthesis of large zeolite X crystals, *Journal of Crystal Growth* **1999**, *204*, 539-541.
- [71] S. Ferchiche, M. Valcheva-Traykova, D. E. W. Vaughan, J. Warzywoda et A. Sacco, Synthesis of large single crystals of templated Y faujasite, *Journal of Crystal Growth* **2001**, *222*, 801-805.
- [72] S. Ferchiche, J. Warzywoda et A. Sacco, Jr., Direct synthesis of zeolite Y with large particle size, *International Journal of Inorganic Materials* **2001**, *3*, 773-780.
- [73] J. Warzywoda, A. G. Dixon, R. W. Thompson et A. Sacco, Jr., Synthesis and control of the size of large mordenite crystals using porous silica substrates, *Journal of Materials Chemistry* **1995**, *5*, 1019-1025.
- [74] H. P. Hsieh, *Inorganic Membranes for Separation and Reaction*, Elsevier Science B. V., Amsterdam, **1996**, p. 591.
- [75] F. Schüth, K. S. W. Sing et J. Weitkamp, *Handbook of Porous Solids*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, **2002**, p. 3191.
- [76] W. O. Haag, E. W. Valyocsik et J. G. Tsikoyiannis, Application: US5019263, **1991**.

- [77] M. Kimimasa, Application: JP60129119, **1985**.
- [78] J. Caro, M. Noack, P. Kolsch et R. Schafer, Zeolite membranes - state of their development and perspective, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 38, 3-24.
- [79] H. Suzuki, Application: JP60028826, **1985**.
- [80] H. van Bekkum, E. R. Geus et H. W. Kouwenhoven, Supported zeolite systems and applications, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, 85, 509-542.
- [81] G. Wang, H. Guo et Y. Li, The preparation of zeolite 4A membrane reactor and its use in dehydration of diethylene glycol, *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998* **1999**, 3, 1795-1802.
- [82] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. Raja, H. P. Rao, M. Nomura et E. Kikuchi, Conversion of dry gel to microporous crystals in gas phase, *Topics in Catalysis* **1999**, 9, 77-92.
- [83] M. Matsukata, N. Nishiyama et K. Ueyama, Preparation of a thin zeolitic membrane, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, 84, 1183-1190.
- [84] N. Nishiyama, K. Ueyama et M. Matsukata, Synthesis of defect-free zeolite-alumina composite membranes by a vapor-phase transport method, *Microporous Materials* **1996**, 7, 299-308.
- [85] S. Alfaro, M. Arruebo, J. Coronas, M. Menendez et J. Santamaria, Preparation of MFI type tubular membranes by steam-assisted crystallization, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 50, 195-200.
- [86] M. Matsukata, J. D. Wang, N. Nishiyama, M. Nomura et K. Ueyama, Effect of pinholes on permselectivities of MFI membranes, *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998* **1999**, 1, 613-620.
- [87] N. B. Milestone, F. Mizukami, Y. Kiyozumi, K. Maeda et S. Niwa, Preparation of thin films of ZSM-5 on ceramic supports, *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998* **1999**, 3, 1833-1839.
- [88] S. Mintova, S. Mo et T. Bein, Nanosized AlPO₄-5 molecular sieves and ultrathin films prepared by microwave synthesis, *Chemistry of Materials* **1998**, 10, 4030-4036.
- [89] S. Mintova, S. Mo et T. Bein, Nanoscale films of AlPO₄-5 prepared by microwave synthesis, *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998* **1999**, 3, 1787-1794.
- [90] T. Sano, A. Hayashi, K. Yamada, Z. B. Wang, K. Soga et H. Yanagishita, Control of intercrystalline regions of silicalite membrane by pressurized sol-gel technique, *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998* **1999**, 3, 1841-1848.

- [91] Z. Wang, H. Wang, A. Mitra, L. Huang et Y. Yan, Pure-silica zeolite low-k dielectric thin films by spin-on process, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 3217-3224.
- [92] N. Petkov, S. Mintova et T. Bein, Spin-coating induced self-assembly of pure silica and Fe-containing mesoporous films, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2002**, *142B*, 1465-1472.
- [93] J. C. Jansen, D. Kashchiev et A. Erdem-Senatalar, Preparation of coatings of molecular sieve crystals for catalysis and separation, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, *85*, 215-250.
- [94] N. Van der Puil, F. M. Dautzenberg, H. Van Bekkum et J. C. Jansen, Preparation and catalytic testing of zeolite coatings on preshaped alumina supports, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 95-106.
- [95] Y. Zhang, Z. Xu et Q. Chen, Synthesis of small crystal polycrystalline mordenite membrane, *Journal of Membrane Science* **2002**, *210*, 361-368.
- [96] A. Julbe, J. Motuzas, F. Cazevielle, G. Volle et C. Guizard, Synthesis of sodalite/ α - Al_2O_3 composite membranes by microwave heating, *Separation and Purification Technology* **2003**, *32*, 139-149.
- [97] E. I. Basaldella, A. Kikot, J. F. Bengoa et J. C. Tara, Factors affecting film thickness in the preparation of supported ZSM-5 zeolite, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 3233-3240.
- [98] X. Li et S. Xiang, Preparation of silicalite-1 and beta zeolite/ceramic composite membranes and removal of trace phenol and benzene from water through them, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 3225-3232.
- [99] C. Algieri, G. Golemme, S. Kallus et J. D. F. Ramsay, Preparation of thin supported MFI membranes by in situ nucleation and secondary growth, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *47*, 127-134.
- [100] F. Scheffler et W. Schwieger, In situ synthesis of ZSM-5 on aluminum surfaces, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 3265-3272.
- [101] E. I. Basaldella, A. Kikot, J. O. Zerbino et J. C. Tara, Growing zeolite films onto gold surfaces, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 3241-3248.
- [102] V. A. Tuan, J. L. Falconer et R. D. Noble, Isomorphous substitution of Al, Fe, B, and Ge into MFI-zeolite membranes, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *41*, 269-280.
- [103] T. Bein, Synthesis and applications of molecular sieve layers and membranes, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1636-1653.
- [104] A. Tavolaro et E. Drioli, Zeolite membranes, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 975-996.

- [105] M. C. Lovallo, L. Boudreau et M. Tsapatsis, Preparation of supported zeolite films and layers: processing of zeolite suspensions and in situ growth from homogeneous solutions, *Materials Research Society Proceedings* **1996**, 431, 225-236.
- [106] L. C. Boudreau et M. Tsapatsis, A highly oriented thin film of zeolite A, *Chemistry of Materials* **1997**, 9, 1705-1709.
- [107] G. Xomeritakis, S. Nair et M. Tsapatsis, Transport properties of alumina-supported MFI membranes made by secondary (seeded) growth, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 38, 61-73.
- [108] L. Tosheva, V. Valtchev et J. Sterte, Bilayered hollow zeolite tubes, *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998* **1999**, 1, 629-635.
- [109] J. Hedlund, S. Mintova et J. Sterte, Controlling the preferred orientation in silicalite-1 films synthesized by seeding, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, 28, 185-194.
- [110] J. Hedlund, E. Babouchkina et J. Sterte, Thin zeolite NaA films by the seed film method, *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998* **1999**, 3, 1857-1862.
- [111] X. Xu, W. Yang, J. Liu et L. Lin, Synthesis of NaA zeolite membrane by microwave heating, *Separation and Purification Technology* **2001**, 25, 241-249.
- [112] K. Ha, Y. S. Chun, A. Kulak, Y. S. Park, Y. J. Lee et K. B. Yoon, Polyamines as strong covalent linkers for the assembly of mono and double layers of zeolite crystals on glass, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 135, 3137-3144.
- [113] L. Gora, G. Clet, J. C. Jansen et T. Maschmeyer, The use of seeds in the synthesis of mono-and bi-layered zeolite membranes, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 135, 3145-3152.
- [114] G. Li, X. Lin, E. Kikuchi et M. Matsukata, Growth of oriented mordenite membranes on porous α -Al₂O₃ supports, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 135, 3153-3159.
- [115] Z. Wang, J. Hedlund et J. Sterte, Synthesis of FAU type films on steel supports using a seeding method, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 135, 3191-3199.
- [116] O. Oehrman, U. Nordgren, J. Hedlund, D. Creaser et J. Sterte, Structured zeolite ZSM-5 coatings on ceramic packing materials, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 135, 3200-3207.
- [117] M. Lassinantti, J. Hedlund et J. Sterte, Effects of synthesis parameters on intra-pore zeolite formation in zeolite A membranes, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 135, 3208-3216.

- [118] I. Kumakiri, Y. Sasaki, W. Shimidzu, T. Yamaguchi et S.-i. Nakao, Crystal growth mechanism of LTA and FAU and densification process of zeolite film by seed growth, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 3257-3264.
- [119] Y. Tang, Y. J. Wang, X. D. Wang, W. L. Yang et Z. Gao, Fabrication of hollow fibers and spheres composed of zeolites by layer-by-layer adsorption method, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 3325-3332.
- [120] V. Valtchev et S. Sferdjella, Preparation of zeolite beta/polystyrene beads and the corresponding hollow spheres, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 3371-3378.
- [121] V. Valtchev, S. Sferdjella et H. Kessler, Zeolite beta ordered macroporous structures with improved mechanical strength and controlled mesoporosity, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 3394-3401.
- [122] A. Gouzinis, L. C. Boudreau, G. Xomeritakis et M. Tsapatsis, On the role of renucleation and crystal incorporation during secondary growth of precursor (seed) zeolite layers, *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998* **1999**, *1*, 621-628.
- [123] S. M. Holmes, C. Markert, R. J. Plaisted, J. O. Forrest, J. R. Agger, M. W. Anderson, C. S. Cundy et J. Dwyer, A novel method for the growth of silicalite membranes on stainless steel supports, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 3329 - 3332.
- [124] C. Ke, Z. Ni, Y. J. Wang, Y. Tang, Y. Gu et Z. G. W. L. Yang, Electrophoretic assembly of nanozeolites: zeolite coated fibers and hollow zeolite fibers, *Chemical Communications* **2001**, *8*, 783-784.
- [125] W. Shan, Y. Zhang, W. Yang, C. Ke, Z. Gao, Y. Ye et Y. Tang, Electrophoretic deposition of nanosized zeolites in non-aqueous medium and its application in fabricating thin zeolite membranes, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *69*, 35-42.
- [126] A. Kulak, Y.-J. Lee, Y. S. Park et K. B. Yoon, Orientation-controlled monolayer assembly of zeolite crystals on glass and mica by covalent linkage of surface-bound epoxide and amine groups, *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, *39*, 950-953.
- [127] K. Ha, Y.-J. Lee, H. J. Lee et K. B. Yoon, Facile assembly of zeolite monolayers on glass, silica, alumina, and other zeolites using 3-Halopropylsilyl reagents as covalent linkers, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1114-1117.
- [128] G. Cho, J.-S. Lee, D. T. Glatzhofer, B. M. Fung, W. L. Yuan et E. A. O'Rear, Ultra-thin zeolite films through simple self-assembled processes, *Advanced Materials* **1999**, *11*, 497-499.

- [129] W. F. Lai, H. W. Deckman, J. A. McHenry et J. P. Verduijn, Application: WO9601687, **1996**.
- [130] J. Hedlund, B. J. Schoeman et P. J. Sterte, Application: WO97/33684, **1997**.
- [131] S. Mintova, J. Hedlund, V. Valtchev, B. J. Schoeman et J. Sterte, ZSM-5 films prepared from template free precursors, *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2217-2221.
- [132] S. Mintova, B. Schoeman, V. Valtchev, J. Sterte, S. Mo et T. Bein, Growth of silicalite films on pre-assembled layers of nanoscale seed crystals on piezoelectric chemical sensors, *Advanced Materials* **1997**, *9*, 585-589.
- [133] S. Mintova, V. Valtchev, V. Engstrom, B. J. Schoeman et J. Sterte, Growth of silicalite-1 films on gold substrates, *Microporous Materials* **1997**, *11*, 149-160.
- [134] X. D. Wang, Y. Tang, Y. J. Wang, Z. Gao, W. L. Yang et S. K. Fu, Fabrication of hollow zeolite spheres, *Chemical Communications* **2000**, *21*, 2161-2162.
- [135] V. Valtchev et S. Mintova, Layer-by-layer preparation of zeolite coatings of nanosized crystals, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *43*, 41-49.
- [136] B. T. Holland, L. Abrams et A. Stein, Dual templating of macroporous silicates with zeolitic microporous frameworks, *Journal of the American Chemical Society* **1999**, *121*, 4308-4309.
- [137] Y. J. Wang, Y. Tang, Z. Ni, W. M. Hua, W. L. Yang, X. D. Wang, W. C. Tao et Z. Gao, Synthesis of macroporous materials with zeolitic microporous frameworks by self-assembly of colloidal zeolites, *Chemistry Letters* **2000**, *29*, 510-511.
- [138] K. H. Rhodes, S. A. Davis, F. C. B. Zhang et S. Mann, Hierarchical assembly of zeolite nanoparticles into ordered macroporous monoliths using core-shell building blocks, *Chemistry of Materials* **2000**, *12*, 2832 - 2834.
- [139] V. Valtchev, Core-shell polystyrene/zeolite A microbeads, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 956 - 958.
- [140] V. Valtchev, Silicalite-1 hollow spheres and bodies with a regular system of macrocavities, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 4371 - 4377.
- [141] V. Valtchev, Preparation of regular macroporous structures built of intergrown silicalite-1 nanocrystals, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1914-1918.
- [142] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, Y. Zhang, N. Ren et Z. Gao, Mechanically stable zeolite monoliths with three-dimensional ordered macropores by the transformation of mesoporous silica spheres, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 1506-1510.

- [143] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, N. Ren, Y. Zhang et Z. Gao, Hollow zeolite capsules: a novel approach for fabrication and guest encapsulation, *Chemistry of Materials* **2002**, *14*, 3217 - 3219.
- [144] A. Dong, Y. Wang, D. Wang, W. Yang, Y. Zhang, N. Ren, Z. Gao et Y. Tang, Fabrication of hollow zeolite microcapsules with tailored shapes and functionalized interiors, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *64*, 69-81.
- [145] A. Dong, N. Ren, W. Yang, Y. Wang, Y. Zhang, D. Wang, J. Hu, Z. Gao et Y. Tang, Preparation of hollow zeolite spheres and three-dimensionally ordered macroporous zeolite monoliths with functionalized interiors, *Advanced Functional Materials* **2003**, *13*, 943-948.
- [146] W. Song, R. Kanthasamy, V. H. Grassian et S. C. Larsen, Hexagonal, hollow, aluminum-containing ZSM-5 tubes prepared from mesoporous silica templates, *Chemical Communications* **2004**, *17*, 1920-1921.
- [147] Y. Wang et F. Caruso, Macroporous zeolitic membrane bioreactors, *Advanced Functional Materials* **2004**, *14*, 1012-1018.
- [148] B. Zhang, S. A. Davis, S. Mann et N. H. Mendelson, Bacterial templating of zeolite fibres with hierarchical structure, *Chemical Communications* **2000**, *9*, 781 - 782.
- [149] M. W. Anderson, S. M. Holmes, N. Hanif et C. S. Cundy, Hierarchical pore structures through diatom zeolitization, *Angewandte Chemie, International Edition* **2000**, *39*, 2707-2710.
- [150] Y. Wang, Y. Tang, A. Dong, X. Wang, N. Ren et Z. Gao, Zeolitization of diatomite to prepare hierarchical porous zeolite materials through a vapor-phase transport process, *Journal of Materials Chemistry* **2002**, *12*, 1812 - 1818.
- [151] F. Xu, Y. Wang, X. Wang, Y. Zhang, Y. Tang et P. Yang, A novel hierarchical nanozeolite composite as sorbent for protein separation in immobilized metal-ion affinity chromatography, *Advanced Materials* **2003**, *15*, 1751-1753.
- [152] A. Dong, Y. Wang, Y. Tang, N. Ren, Y. Zhang, Y. Yue et Z. Gao, Zeolitic tissue through wood cell templating, *Advanced Materials* **2002**, *14*, 926-929.
- [153] V. Valtchev, M. Smaihi, A.-C. Faust et L. Vidal, Biomineral-silica-induced zeolitization of *equisetum Arvense*, *Angewandte Chemie, International Edition* **2003**, *42*, 2782-2785.
- [154] V. P. Valtchev, M. Smaihi, A.-C. Faust et a. L. Vidal, *Equisetum arvense* templating of zeolite beta macrostructures with hierarchical porosity, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 1350 - 1355.

- [155] L. Tosheva, V. Valtchev et J. Sterte, Silicalite-1 containing microspheres prepared using shape-directing macro-templates, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, 35-36, 621-629.
- [156] L. Tosheva, B. Mihailova, V. Valtchev et J. Sterte, Zeolite beta spheres, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, 48, 31-37.
- [157] B. Zhang, S. A. Davis et S. Mann, Starch gel templating of spongelike macroporous silicalite monoliths and mesoporous films, *Chemistry of Materials* **2002**, 14, 1369 -1375.
- [158] Y. Wang, Y. Tang, A. Dong, X. Wang, N. R. W. Shan et Z. Gao, Self-supporting porous zeolite membranes with sponge-like architecture and zeolitic microtubes, *Advanced Materials* **2002**, 14, 994-997.
- [159] L. Tosheva et V. Valtchev, Silicalite-1 crystallization on glass fiber filter discs, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 81, 11-18.
- [160] N. van der Puil, E. J. Creighton, E. C. Rodenburg, T. S. Sie, H. van Bekkum et J. C. Jansen, Catalytic testing of TiO₂/platinum/silicalite-1 composites, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, 92, 4609 - 4615.
- [161] N. Nishiyama, K. Ichioka, D.-H. Park, Y. Egashira, K. Ueyama, L. Gora, W. Zhu, F. Kapteijn et J. A. Moulijn, Reactant-selective hydrogenation over composite silicalite-1-coated Pt/TiO₂ particles, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, 43, 1211 -1215.
- [162] R. Von Ballmoos, R. Gubser et W. M. Meier, Three-dimensional mapping of the zoned aluminum distribution in ZSM-5, *Proc. Int. Zeolite Conf., 6th* **1984**, 803-811.
- [163] L. D. Rollmann, Application: US4088605, **1979**.
- [164] R. J. Pellet, P. K. Coughlin, A. R. Springer et R. T. Gajek, Application: EP0293937, **1988**.
- [165] G. D. Mohr, T. J. Chen, K. R. Clem, M. J. G. Janssen, P. A. Ruziska, J. P. Verduijn et J. M. Van den Berge, Application: US5993642, **1999**.
- [166] G. P. Handreck et T. D. Smith, A physicochemical study of the alumination of silicalite and the dealumination of zeolite ZSM-5, *Zeolites* **1990**, 10, 746-752.
- [167] C. S. Lee, T. J. Park et W. Y. Lee, Alkylation of toluene over double structure ZSM-5 type catalysts covered with a silicalite shell, *Applied Catalysis A: General* **1993**, 96, 151.
- [168] R. W. Weber, J. C. Q. Fletcher, K. P. Moller et C. T. O'Connor, The characterization and elimination of the external acidity of ZSM-5, *Microporous Materials* **1996**, 7, 15.
- [169] Q. Li, Z. Wang, J. Hedlund, D. Creaser, H. Zhang, X. Zou et A.-J. Bons, Synthesis and characterization of colloidal zoned MFI crystals, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, 78, 1-10.

- [170] J. B. Higgins, R. B. LaPierre, J. L. Schlenker, A. C. Rohrman, J. D. Wood, G. T. Kerr et W. J. Rohrbaugh, The framework topology of zeolite beta, *Zeolites* **1988**, 8, 446-452.
- [171] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier et C. B. De Gruyter, Structural characterization of zeolite beta, *Proceedings of the Royal Society of London, Series A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **1988**, 420, 375-405.
- [172] T. Ohsuna, O. Terasaki, Y. Nakagawa, S. I. Zones et K. Hiraga, Electron microscopic study of intergrowth of MFI and MEL: crystal faults in B-MEL, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, 101, 9881-9885.
- [173] K. P. Lillerud et J. H. Raeder, On the synthesis of erionite-offretite intergrowth zeolites, *Zeolites* **1986**, 6, 474-483.
- [174] S. Nair, M. Tsapatsis, L. A. Villaescusa et M. A. Cambor, Zeolite- β grown epitaxially on SSZ-31 nanofibers, *Chemical Communications* **1999**, 921-922.
- [175] D. E. W. Vaughan et K. G. Strohmaier, Application: US4657748, **1987**.
- [176] M. E. Leonowicz et D. E. W. Vaughan, Proposed synthetic zeolite ECR-1 structure gives a new zeolite framework topology, *Nature* **1987**, 329, 819-821.
- [177] C. S. Hsia Chen, J. L. Schlenker et S. E. Wentzek, Synthesis and characterization of synthetic zeolite ECR-1, *Zeolites* **1996**, 17, 393-400.
- [178] S. J. Warrender, P. A. Wright, W. Zhou, P. Lightfoot, M. A. Cambor, C.-H. Shin, D. J. Kim et S. B. Hong, TNU-7: a large-pore gallosilicate zeolite constructed of strictly alternating MOR and MAZ layers, *Chemistry of Materials* **2005**, 17, 1272-1274.
- [179] T. Okubo, T. Wakihara, J. Plevert, S. Nair, M. Tsapatsis, Y. Ogawa, H. Komiyama, M. Yoshimura et M. E. Davis, Heteroepitaxial growth of a zeolite, *Angewandte Chemie, International Edition* **2001**, 40, 1069-1071.
- [180] E. De Vos Burchart, J. C. Jansen et H. Van Bekkum, Ordered overgrowth of zeolite X onto crystals of zeolite A, *Zeolites* **1989**, 9, 432-435.
- [181] F. Porcher, Y. Dusausoy, M. Souhassou et C. Lecomte, Epitaxial growth of zeolite X on zeolite A and twinning in zeolite A: structural and topological analysis, *Mineralogical Magazine* **2000**, 64, 1-8.
- [182] A. M. Goossens, V. Buschmann et J. A. Martens, Epitaxial overgrowth of MAZ onto EMT type zeolite crystals, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 135, 176-183.
- [183] A. M. Goossens, B. H. Wouters, V. Buschmann et J. A. Martens, Oriented FAU zeolite films on micrometer-sized EMT crystals, *Advanced Materials* **1999**, 11, 561-564.

- [184] A. M. Goossens, B. H. Wouters, P. J. Grobet, V. Buschmann, L. Fiermans et J. A. Martens, Synthesis and characterization of epitaxial FAU-on-EMT zeolite overgrowth materials, *European Journal of Inorganic Chemistry* **2001**, 1167-1181.
- [185] H.-X. Li, C. G. Coe, T. R. Gaffney, Y. Xiong, J. A. Martens et P. A. Jacobs, Application: EP0685429, **1995**.
- [186] H.-K. Jeong, J. Krohn, K. Sujaoti et M. Tsapatsis, Oriented molecular sieve membranes by heteroepitaxial growth, *Journal of the American Chemical Society* **2002**, *124*, 12966-12968.
- [187] T. Wakihara, S. Yamakita, K. Iezumi et T. Okubo, Heteroepitaxial growth of a zeolite film with a patterned surface-texture, *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125*, 12388-12389.
- [188] K. R. Kloetstra, H. W. Zandbergen, J. C. Jansen et H. van Bekkum, Overgrowth of meso-porous MCM-41 on faujasite, *Microporous Materials* **1996**, *6*, 287-293.
- [189] C. Baerlocher, W. M. Meier et D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Framework Type*, Elsevier, **2001**, p.
- [190] D. P. Serrano, R. Van Grieken, P. Sanchez, R. Sanz et L. Rodriguez, Crystallization mechanism of all-silica zeolite beta in fluoride medium, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *46*, 35-46.
- [191] M. A. Camblor, A. Corma et S. Valencia, Spontaneous nucleation and growth of pure silica zeolite- β free of connectivity defects, *Chemical Communications* **1996**, 2365-2366.
- [192] W. Guo, J. Yao, Y. Luo et Q. Li, Synthesis of pure silica Beta by the conventional hydrothermal method, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 403-410.
- [193] P. Caullet, J. Hazm, J. L. Guth, J. F. Joly, J. Lynch et F. Raatz, Synthesis of zeolite Beta from nonalkaline fluoride aqueous aluminosilicate gels, *Zeolites* **1992**, *12*, 240-250.
- [194] M. A. Camblor, A. Mifsud et J. Perez-Pariente, Influence of the synthesis conditions on the crystallization of zeolite Beta, *Zeolites* **1991**, *11*, 792-797.
- [195] M. J. Eapen, K. S. N. Reddy et V. P. Shiralkar, Hydrothermal crystallization of zeolite beta using tetraethylammonium bromide, *Zeolites* **1994**, *14*, 295-302.
- [196] R. J. Argauer et G. R. Landolt, Application: US3702886, **1972**.
- [197] P. C. Hiemenz et R. Rajagopalan, *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded*, New York, **1997**, p. 688.
- [198] C. A. Fyfe, H. Strobl, G. T. Kokotailo, G. J. Kennedy et G. E. Barlow, Ultrahigh-resolution silicon-29 solid-state MAS NMR investigation of sorbate and temperature-induced

- changes in the lattice structure of zeolite ZSM-5, *Journal of the American Chemical Society* **1988**, *110*, 3373-3380.
- [199] S. Brunauer, P. H. Emmett et E. Teller, Adsorption of gases in multimolecular layers, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309-319.
- [200] F. Rouquerol, J. Rouquerol et K. Sing, *Adsorption by Powders and Porous Solids: Principles, Methodology and Applications*, **1999**, p. 467.
- [201] M. M. J. Treacy et J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolite*, Elsevier, **2001**.
- [202] V. Valtchev, J. Hedlund, B. J. Schoeman, J. Sterte et S. Mintova, Deposition of continuous silicalite-1 films on inorganic fibers, *Microporous Materials* **1997**, *8*, 93-101.
- [203] K. E. Hamilton, E. N. Coker, A. Sacco, Jr., A. G. Dixon et R. W. Thompson, The effects of the silica source on the crystallization of zeolite NaX, *Zeolites* **1993**, *13*, 645-653.
- [204] P. Simoncic et T. Armbruster, Peculiarity and defect structure of the natural and synthetic zeolite mordenite: a single-crystal X-ray study, *American Mineralogist* **2004**, *89*, 421-431.
- [205] B. Lu, T. Tsuda, Y. Oumi, K. Itabashi et T. Sano, Direct synthesis of high-silica mordenite using seed crystals, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *76*, 1-7.
- [206] J. R. Agger, L. I. Meza, C. S. Cundy, R. J. Plaisted et M. W. Anderson, Control of zeolite surface nucleation, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2005**, *158*, 35-42.
- [207] C. W. Jones, K. Tsuji, T. Takewaki, L. W. Beck et M. E. Davis, Tailoring molecular sieve properties during SDA removal via solvent extraction, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *48*, 57-64.
- [208] S. Yoshida, Y. Tokunaga, K. Kamioka, T. Okada et O. Terasaki, Direct observation of a new type imperfection in mordenite: overgrowth of the different structure on MOR {110}, *Chemistry Letters* **1997**, *26*, 371-372.
- [209] G. Calzaferri et D. Brühwiler, Selective functionalization of the external surface of zeolite L, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, *8*, 391-398.
- [210] G. Bonilla, I. Diaz, M. Tsapatsis, H.-K. Jeong, Y. Lee et D. G. Vlachos, Zeolite (MFI) crystal morphology control using organic structure-directing agents, *Chemistry of Materials* **2004**, *16*, 5697-5705.
- [211] A.-J. Bons et P. D. Bons, The development of oblique preferred orientations in zeolite films and membranes, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *62*, 9-16.
- [212] P. D. Bons in *Vein growth 2.1*.

[213] A. Gouzinis et M. Tsapatsis, On the preferred orientation and microstructural manipulation of molecular sieve films prepared by secondary growth, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 2497-2504.

[214] J. C. Jansen, J. M. van der Graff, N. van der Puil, S. B. G. Seijger et S. P. J. Smith, Zeolite coatings - potential use in catalysis and separation, *Proceedings of the International Zeolite Conference, 12th, Baltimore, July 5-10, 1998* **1999**, *1*, 603-611.

[215] A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte et J. E. Otterstedt, The synthesis of discrete colloidal particles of TPA-silicalite-1, *Zeolites* **1994**, *14*, 557-567.

[216] M. D. Foster, O. Delgado Friedrichs, R. G. Bell, F. A. Almeida Paz et J. Klinowski, Chemical evaluation of hypothetical uninodal zeolites, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 9769 - 9775.

Micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un cœur de zéolithe – Etude des processus de formation

Cette thèse traite de la préparation de micro-composites formés d'une couche continue de zéolithe recouvrant un cœur d'une zéolithe différente et de l'étude des processus de leur formation. Plusieurs types structuraux de zéolithe ont été retenus et combinés (BEA, FAU, LTA, MFI, MOR, SOD), couvrant une large gamme de compositions chimiques et de types structuraux pour déterminer les facteurs contrôlant la formation du composite zéolithe-zéolithe. La synthèse d'une couche à été faite sans (**synthèse directe**) et avec (**croissance secondaire**) ensemencement de la zéolithe de cœur par des germes de la zéolithe de couche. La **synthèse directe** de composites a montré que la correspondance structurale entre les deux zéolithes et le contrôle de la réactivité de la surface de la zéolithe de cœur sont des facteurs importants pour obtenir une couche continue de zéolithe sur une autre. Les facteurs contrôlant la formation de composites à partir de la **croissance secondaire** de germes sont les suivants : (i) la correspondance chimique de la zéolithe de cœur et de couche ; (ii) la stabilité des zéolithes de cœur dans le milieu de synthèse ; (iii) et la cinétique de croissance de la couche. Les matériaux synthétisés devraient permettre d'améliorer les performances de procédés de la pétrochimie en particulier et ouvrir de nouvelles applications pour les matériaux zéolithiques.

Mots clés : zéolithes, composites, couche, nanocristaux, synthèse, croissance secondaire

Preparation of core-shell type materials formed with a continuous shell of zeolite covering a core zeolite - Study of the processes of formation

The present thesis deals with the preparation and the mechanism of formation of core-shell zeolite micro-composites comprising a single crystal core and a polycrystalline shell. Several framework types (BEA, FAU, LTA, MFI, MOR, SOD) covering a broad range of chemical compositions were combined in the course of this study in order to determine the factors controlling the formation of the composites. Two approaches, a **direct synthesis** and a **secondary growth** after seeding of the core surface, were employed. The reactivity of the core surface and structural similarities of the zeolites building the composite were found to be of paramount importance for the **direct unseeded synthesis**. The factors controlling the composite formation via **secondary growth** were found to be: (i) the composition of the two counterparts; (ii) the stability of the core crystals in the synthesis media; and (iii) the rapid crystal growth kinetics of the shell. The synthesized core-shell composites are expected to show improved performance in the existing petrochemical processes and to open routes for new applications for zeolite materials.

Key words: zeolite, core-shell, layer, nano-crystals, synthesis, secondary growth
