



Synthèse des matériaux nanoporeux pour la décontamination moléculaire et le stockage d'énergie

Ihab Kabalan

► To cite this version:

Ihab Kabalan. Synthèse des matériaux nanoporeux pour la décontamination moléculaire et le stockage d'énergie. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse; Université Libanaise. Faculté des Sciences (Beyrouth, Liban), 2016. Français. NNT: 2016MULH9073 . tel-01591930

HAL Id: tel-01591930

<https://theses.hal.science/tel-01591930>

Submitted on 22 Sep 2017

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.

THESE EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de Docteur délivré par

L'Université de Haute Alsace

Ecole doctorale Physique et Chimie-Physique (ED 182)

Et

L'Université Libanaise

Ecole Doctorale des Sciences et Technologie

Spécialité : Chimie des matériaux

Présentée et soutenue publiquement par

Ihab KABALAN

5 janvier 2016

**Synthèse de matériaux nanoporeux pour la décontamination
moléculaire et le stockage d'énergie**

Membre du Jury

Dr. Philip Ilewellyn , Université d'Aix Marseille, Marseille	Rapporteur
Dr. Mohamad Hmadeh , Université Américaine de Beirut, Liban	Rapporteur
Pr. Jean-Pierre Bellat , Université de Bourgogne, Dijon	Examineur
Dr. Jean Daou , Université de Haute Alsace, Mulhouse	Directeur de thèse
Dr. Bénédicte Lebeau , Université de Haute Alsace, Mulhouse	Codirecteur de thèse
Pr. Joumana Toufaily , Université Libanaise, Liban	Codirecteur de thèse
Pr. Tayssir Hamieh , Université Libanaise, Liban	Membre invité
Pr. Fawaz El Omar , Université Libanaise, Liban	Membre invité

À ceux sans qui je ne suis rien :

Mon père, Ma mère, Mes frères et ma sœur

À tous mes proches amis

*En reconnaissance de leurs aides, gentillesse,
et leurs agréables compagnies*

*Je vous dédie ce travail avec tous mes vœux de
bonheur, de santé et de réussite.*

Le secret du changement consiste à ne pas concentrer toute ton énergie pour lutter contre le passé, mais pour construire le future.

Socrate

Remerciement

Je fais partie des personnes qui croient mordicus qu'il n'y a de force ni de puissance que par Dieu. Cela étant, je commence par Le remercier d'avoir eu la bonté de m'entourer de personnes formidables qui ont, chacune à leur façon, et ce, à différentes étapes de mon cheminement, contribué, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de cette thèse de doctorat.

*Tout d'abord, je tiens à remercier tous les membres du jury pour avoir accepté de juger mon travail de thèse : monsieur **Philip Llewellyn** et Monsieur **Mohamad Hmadeh** en temps que rapporteurs et Monsieur **Jean-Pierre Bellat** en temps qu'examineur.*

Ce travail a été effectué au sein de l'Institut de Sciences de Matériaux de Mulhouse (IS2M) à l'Université de Haute Alsace (UHA) dans l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC). Cette thèse est réalisée en cotutelle avec l'Université Libanaise(UL) – Liban, au sein du laboratoire des Matériaux, Catalyse, Environnement et Méthode Analytique (MCEMA).

*Mes remerciements vont à Dr. **Cathie VIX**, directrice de l'IS2M, pour m'avoir permis de travailler au sein du laboratoire IS2M, côté France. Un grand merci pour professeur **Tayssir Hamieh**, directeur du laboratoire MCEMA, d'avoir m'accueillir au sein de son laboratoire, côté Liban.*

*Je remercie très chaleureusement **Jean Daou** et **Bénédicte Lebeau** d'avoir dirigé et orienté mon travail tout au long de ma thèse. Je leur suis également reconnaissant de m'avoir assuré un encadrement rigoureux tout au long de ces années, tout en me donnant toutefois la possibilité de trouver par moi-même mon cheminement personnel. Vous avez été des très grands conseils, tant au niveau scientifique qu'au niveau personnel et vous avez toujours aidé à faire avancer au mieux mon travail. Mes respect et remerciements vont aussi au professeur **Joumana Toufaily** ma directrice au Liban, pour son encadrement. Merci pour la confiance que tu m'as accordée dans mes débuts au laboratoire.*

*Je tiens à remercier de nouveaux le professeur **jean pierre Bellat** d'avoir m'accueillir au sein de leur équipe au laboratoire ICB, ainsi que **Guy, Igor, Jean-Marc, Aurélie**...*

Je remercie toutes les personnes formidables que j'ai rencontrées par le biais du MPC. Merci pour votre support et vos encouragements. Qu'ils trouvent ici toute ma reconnaissance pour leur précieuse aide. Je pense à tous les doctorants, les post-doctorants et les membres du

*laboratoire avec qui j'ai partagé de très bons moments : **Magali, Lionel, Gerald, Gaétan, Audrey, Guillaume R., Dante, Jacques, Laura, Maeva, Jessica, Brice, Atika, Pierrick, Amir, Ismail,...** Une merci particulier est adressée à **Lætitia** ma collègue de Bureau pour les bons moments qu'on a passé ensemble, mais aussi pour son encouragement répété au cours de la rédaction de ce manuscrit. Grand merci également à **Habiba Nouali, Laure Michelin, Séverine Rigolet** et **Ludovic Josien** pour leur aide dans la partie caractérisation.*

*J'adresse mes vifs remerciements l'ensemble de l'équipe MCEMA, **Mohamad Baker Fadelallah, Mohamad R., Bashar, Nada, Chaden, Houssam, Nabil, Enaam, Zeinab S....***

*Merci aussi à Sébastien, **Emel, Marie-Paule, Mariam** et **Lydie** pour les agréables moments que nous avons passés ensemble à Mulhouse.*

*Je voudrais remercier toutes les personnes extérieures qui ont su rendre ma vie de thèse très agréable et qui l'ont enjolivée à travers de nombreuses soirées, week-end et vacances: **Bilal, Ahmad I., Mohamad T., Fatima H., Pierre, Fadel, Ibrahim, Marwan, Marc, Georges, Bandar, Marcel, Assi, Rached, Ali B.M., Rachad, Ali K., Zaher, Nadine, Ola, Joelle Mag, Zeinab, Batoul, Joelle M., Ali M., Enzo, Roy, Nicole, Mohamad Ch, Hassan S., Hussein Y.,** à la famille **Tissot** et tous ceux que j'oublie ici... Un remerciement très spécial à **Haifaa** et **Ali S.** pour leurs présences, leur accompagnement et leurs supports pendant les moments difficiles...*

*Mention spéciale à **Wahib** qui m'a supporté et m'a permis de me lever motivé, le cœur léger et l'esprit tranquille pendant ma thèse. Très humblement, je voudrais te dire merci pour ton soutien pendant mes périodes de doutes et pour tes multiples encouragements répétés. Merci pour les beaux moments. Tu as su mettre en musique les paroles de ma composition scientifique.*

Enfin, les mots les plus simples étant les plus forts, j'adresse toute mon affection à ma famille, et en particulier à mes parents qui m'ont fait comprendre que la vie n'est pas faite que de problèmes qu'on pourrait résoudre grâce à des formules mathématiques et des algorithmes. Malgré mon éloignement, leurs intelligences, leurs confiances, leurs tendresses, leurs amour me portent et me guident tous les jours.

*Je remercie mes frère **Hassan** et **Hadi**, ma soeur **Jana** et ma grande famille, dont mes cousins **Hussein F., Hassan F., Ali A., Suha, Hicham, Hiba, Zeinab S.** ... d'avoir cru en moi, de m'avoir encouragé et d'être à coté de moi pendant toutes ces années. Je leur dédie donc cette thèse.*



Sommaire

Introduction

Introduction.....	1
--------------------------	----------

Chapitre I : Etat de l'art

A. Généralités sur les polluants	10
A.1. Polluants de l'effluent gazeux	11
A.1.1. Composés organiques volatils (COVs).....	12
B. Généralités sur les zéolithes.....	14
B.1. Propriétés et applications des zéolithes	16
B.1.1. Echange ionique.....	16
B.1.2. Séparation par adsorption sélective	17
B.1.3. Catalyse hétérogène	17
B.2. Synthèse par voie hydrothermale	18
B.3. Synthèse en solution claire	21
B.4. Zéolithe de type structural FAU	22
B.5. Zéolithe de type structural MFI	23
B.5.1. Zéolithes brutes de synthèse	25
B.5.2. Zéolithes calcinées.....	25
B.6. Zéolithe de type structural *BEA	28
B.7. Zéolithes hiérarchisées	32
B.7.1. Démétallation post-synthèse de la charpente zéolithique	33
B.7.2. Méthodes utilisant une empreinte de carbone (hard- template).....	36
B.7.3. Utilisation de gabarits sacrificiels (soft-template)	37
B.7.4. Utilisation de composés bifonctionnels	39
C. Adsorption	42
C.1. Phénomène d'adsorption.....	42
C.1.1. Principe général de l'adsorption	42
C.2. Aspect énergétique	43
C.2.1. Interactions adsorbant/adsorbat	43
C.2.2. Interactions adsorbat/adsorbat	44
C.3. Aspect thermodynamique.....	44

C.3.1. Définition du système thermodynamique	45
C.3.2. Isothermes d'adsorption	46
C.4. Adsorption d'effluents gazeux dans les zéolithes.....	47
C.4.1. Adsorption dans les zéolithes de type structural FAU	47
C.4.2. Adsorption dans les zéolithes de type structural MFI	50
C.4.3. Adsorption dans les zéolithes de type structural *BEA	53
D. Etude de la capacité de stockage d'énergie mécanique par intrusion/extrusion de liquides non mouillants au sein de la porosité	56
D.1. Tension de surface.....	57
D.1.1. Loi de Laplace	58
D.2. Energie de surface	59
D.3. Origine du phénomène d'hystérésis	60
D.3.1. Architecture du réseau poreux	60
D.3.2. Angle de contact	60
D.4. Etat de l'art	61
Conclusion	66
Référence	67

Chapitre II : Techniques expérimentales

A. Techniques de caractérisation des zéolithes	79
A.1. Diffraction de rayons X (DRX).....	79
A.2. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	80
A.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	80
A.4. Spectrométrie de fluorescence X.....	81
A.5. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG et ATD)	81
A.6. Adsorption diazote	82
A.7. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	84
A.8. Détermination des cinétiques et des capacités de piégeage de COV dans les zéolithes	86
A.8.1. Thermobalance de type TG 92 (étude cinétique d'adsorption).....	86
A.8.2. Thermobalance de type McBain (isothermes d'adsorption-desorption)	88

<i>A.8.2.1. Description de l'appareillage</i>	<i>88</i>
<i>A.8.2.2. Préparation de la source de fluide.....</i>	<i>90</i>
<i>A.8.2.3. Mise en oeuvre des expériences d'adsorption/désorption</i>	<i>90</i>
A.9. Intrusion d'eau et de solutions salines dans les zéolithes.....	90
<i>A.9.1. Principe et appareillage.....</i>	<i>90</i>
<i>A.9.2. Préparation de l'échantillon.....</i>	<i>91</i>
<i>A.9.3. Traitement des données</i>	<i>91</i>
Références.....	93

Chapitre III : Synthèses et Caractérisations

A. Synthèse des zéolithes de type structural FAU.....	97
<i>A.1. Protocoles des synthèses de la zéolithe faujasite.....</i>	<i>97</i>
<i>A.1.a. Synthèse des microcristaux de faujasite</i>	<i>97</i>
<i>A.1.b. Synthèse des nanofeuillets de faujasite.....</i>	<i>97</i>
<i>A.1.c. Synthèse des nanocristaux de faujasite</i>	<i>98</i>
<i>A.2. Caractérisations</i>	<i>98</i>
B. Synthèse des zéolithes de type structurale MFI.....	103
<i>B.1. Protocoles de synthèse de la silicalite-1</i>	<i>104</i>
<i>B.1.a. Synthèse des microcristaux de silicalite-1</i>	<i>104</i>
<i>B.1.b. Synthèse des nanofeuillets de silicalite-1</i>	<i>104</i>
<i>B.1.c. Synthèse des nanocristaux de silicalité-1</i>	<i>106</i>
<i>B.1.d. Synthèse des honeycombs (nids d'abeilles) de silicalite-1</i>	<i>106</i>
<i>B.2. Caractérisations des zéosils silicalite-1</i>	<i>108</i>
<i>B.3. Les différents protocoles de synthèse de la zéolithe ZSM-5</i>	<i>115</i>
<i>B.3.a. Synthèse des nanofeuillets de ZSM-5</i>	<i>115</i>
<i>B.3.b. Synthèse des microcristaux.....</i>	<i>116</i>
<i>B.3.c. Synthèse des nanoéponges de ZSM-5.....</i>	<i>116</i>
<i>B.4. Caractérisations des zéolithes ZSM-5</i>	<i>117</i>

C. Synthèse des zéolithes de type structural *BEA.....	124
C.1. Les différents protocoles de synthèse de la zéolithe *BEA	124
C.1.a. Synthèse des microcristaux de *BEA.....	124
C.1.b. Synthèse des nanoéponges de *BEA.....	124
C.1.c. Synthèse des nanocristaux de *BEA.....	126
C.2. Caractérisations	126
Références.....	132

Chapitre IV : Etude de l'adsorption d'une molécule sonde au sein des zéolithes synthétisées

A. Publication accepté au journal RSC advance : Synthesis of purely silica MFI-type nanosheets for molecular decontamination.....	139
B. Publication accepté au journal of Nanoscience and Nanotechnology : Hierarchical FAU-type zeolite for molecular decontamination.....	146
C. Publication soumise au journal of Physical Chemistry C : New generation of nanoporous materials for environmental applications.....	158

Chapitre V : Influence de la taille des particules sur la performance énergétique des zéolithes de type MFI

A. Publication accepté au journal of Physical Chemistry C : Influence of the Particle Sizes on the Energetic Performances of MFI-type Zeolites	175
Référence	186

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale et perspectives.....	187
---	------------

Liste des figures et liste des tableaux

Liste des figure	193
Liste des tableaux	199



Liste des abréviations

MFI :	Mobil Five
FAU :	Faujasite
ZSM-5 :	Zeolite Socony Mobil-5
LTA :	Linde type A
*BEA :	Beta
FER :	Ferrierite
CHA :	Chabazite
IZA :	International Zeolite Association
MEB :	Microscopie électronique à balayage
MET :	Microscopie électronique à transmission
DRX :	Diffraction de rayon X
IUPAC :	International Union of Pure and Applied Chemistry
SOD :	Sodalite
LTL :	Linde Type L
MEL :	Mobil ELEven
AFI :	Aluminophosphate-Five
MTW :	Mobil TWelve
MTT :	Mobil Twenty-Three
TON :	Theta ONE
STT :	Standard Twenty-Three
RRO :	Ruhr foRty-One
ISV :	Instituto de tecnologia quimica valencia - SeVen
ITW :	Instituto de tecnologia quimica valencia- TWelve
S_{BET}	Surface spécifique des matériaux (méthode Brunauer, Emmett et Teller)
V_{tot}	Volume poreux totale
V_{micro}	Volume microporeux
V_{meso}	Volume mesoporeux
BJH	Barett-Joyner-Halenda



Introduction

Introduction

Depuis plusieurs années, de nombreux efforts sont réalisés afin de réduire la pollution atmosphérique et stocker l'énergie. La réduction des émissions de Composés Organiques Volatils (COVs) sont des enjeux importants pour notre société. En effet, les COVs, émis entre autre par le secteur des transports, les mobiliers présents dans nos habitations ou les industries pétrolière par exemple, sont dangereuses pour la santé et l'environnement. Certains d'entre eux, comme le formaldéhyde ou le benzène, sont cancérogènes et d'autres contribuent à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone. Différente technique sont possible pour lutter contre la pollution de COVs. Parmi elle, l'utilisation des adsorbants moléculaires tels que les zéolithes. Les zéolithes sont des solides microporeux cristallisés appartenant au groupe des tectosilicates. La présence de systèmes de canaux et de cavités de dimensions moléculaires et de cations de compensation des charges négatives induites par l'aluminium de la charpente, confère aux zéolithes des propriétés remarquables. Ces propriétés conduisent à de nombreuses applications, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de l'échange cationique.

L'utilisation des zéolithes apparaît alors comme une alternative potentielle pour le contrôle de la contamination. Elles présentent de nombreux avantages du fait de leur faible coût, leurs caractéristiques physiques et leurs propriétés intéressantes liées à leur structure et à leur grande surface spécifique.

Les synthèses des zéolithes conventionnelles et de matériaux mésoporeux aboutissent généralement à des tailles de cristaux de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètre. La taille de ces cristaux n'est généralement pas pénalisante pour un grand nombre d'applications industrielles. Cependant, les capacités et les cinétiques de piégeages, sensibles aux phénomènes de diffusion et de surface pourraient potentiellement être améliorées par l'utilisation de nanocristaux ou de produits zéolithiques hiérarchisés (micro/mesoporeux ou micro/macroporeux) tels que les nanofeuillets et les nanoéponges.

L'introduction des mesopores peut être réalisée en utilisant la démétallisation post-synthétique de la charpente des zéolithes : stratégie « hard templates », stratégie « soft-templates », et l'utilisation d'agents structurants bifonctionnels qui permet le contrôle simultané de la taille du matériau sur une dimension et sa structure.

Dans cette optique, ces nanomatériaux ont un fort potentiel du fait de leur petite taille et de leur surface externe exaltée favorisant ainsi l'accès des polluants et l'améliorant leur capacité de piégeage. Ainsi la réduction de la taille des cristaux par l'utilisation de nanofeuillets zéolithiques modifiés de type **MFI**, a permis de multiplier par quatre la capacité de piégeage des ions nitrates.

En plus de la décontamination moléculaire, une nouvelle application dans le domaine énergétique est exploitée dans le cas des zéolithes purement siliciques « hydrophobes » tels que la Silicalite-1. Dans ces zéosils, l'adsorption d'un liquide non mouillant tel que l'eau ou une solution saline à l'état vapeur est extrêmement faible. La pénétration des molécules des liquides dans la microporosité est obtenue pour des pressions élevées sur les liquides, on parle d'intrusion. L'extrusion se produit en abaissant la pression avec ou sans hystérèse. Selon la réversibilité du phénomène le système « matériau hydrophobe –liquide non mouillant » est capable de restituer, d'absorber ou dissiper l'énergie mécanique fournie lors de la compression. Selon les cas, trois types de comportements peuvent être observés, un comportement de ressort, d'amortisseur ou de pare-chocs.

L'objectif de ce projet de thèse s'inscrit dans le cadre de la protection de l'environnement et s'intéresse spécifiquement à deux thématiques : la dépollution d'effluents gazeux en vue de piéger les COVs, ainsi que l'étude de performances énergétiques des zéolithes hydrophobes par l'intrusion d'un liquide non mouillant tels que l'eau et/ou des solutions salines. Dans un premier temps, nous avons synthétisés des zéolithes aluminosiliciques ayant un caractère hydrophile de types structuraux **FAU**, **MFI** (la zéolithe ZSM-5) et ***BEA**. Ces derniers sont synthétisées avec différentes morphologies et taille de particules telles que les nanocristaux et les zéolithes hiérarchisées (nanofeuillets et/ou nanoéponges en utilisant des agents structurants bifonctionnels). Ces derniers sont comparés aux zéolithes conventionnelle, afin d'étudier l'influence de la morphologie sur la cinétique et la capacité de piégeage de COVs. Dans un deuxième temps, nous avons synthétisé des zéolithes purement siliciques ayant un caractère hydrophobe, avec différentes morphologies. Ces zéosils ont l'avantage de piéger les COVs tout en évitant la co-adsorption d'eau (humidité) présente en grande quantité dans l'air. L'intrusion d'un liquide non mouillant a été ensuite réalisée pour étudier leurs performances énergétiques.

Cette thèse est structurée en cinq chapitres, Le premier chapitre sera consacré à une étude bibliographique divisée en quatre parties. La première partie décrit des généralités

sur la pollution et les polluants de l'effluent gazeux et leurs effets sur l'environnement et la santé humaine. La deuxième partie décrit des généralités sur les zéolithes, représentant un adsorbant de choix pour lutter contre la pollution. Les zéolithes de types structuraux **FAU**, **MFI** et ***BEA** sélectionnées pour les synthèses avec différentes tailles et morphologies (microcristaux, nanocristaux et zéolithes hiérarchisées) sont décrites. Dans la troisième partie on abordera le thème de l'adsorption, en décrivant les résultats importants trouvés dans la littérature sur les zéolithes sélectionnées. La dernière partie sera consacrée au domaine énergétique, en décrivant le phénomène d'intrusion d'un liquide non mouillant dans une zéolithe hydrophobe et l'exploitation des résultats de la littérature.

Le deuxième chapitre présente les différentes techniques de caractérisation structurale et texturale tels que la DRX, le MEB, le MET, la fluo X, l'ATG-ATD, la manométrie d'adsorption-désorption de diazote, la thermobalance TG-92 et McBain.

Le troisième chapitre se focalisera sur la description des procédures de synthèse des zéolithes de types structuraux **FAU**, **MFI** et ***BEA**, et les agents structurant de certains d'entre elles, ainsi que leurs caractérisations. Chaque zéolithe est synthétisée avec différentes morphologie et sera comparée à la zéolithe conventionnelle.

Le quatrième chapitre regroupera les résultats obtenue pour l'adsorption d'une molécule sonde (n-hexane) dans les zeolithes de types **FAU**, **MFI** et ***BEA**, afin d'étudier l'influence de la taille et la morphologie des cristaux sur les capacités et cinétiques de piégeage de ces zéolithes. L'élaboration des isothermes et des cinétiques d'adsorption-désorption du n-hexane ont été effectués sur des thermobalances de type McBain ou TG-92 (SETARAM). Ce travail a été effectué en collaboration avec le laboratoire ICB à Dijon sous la direction du professeur Jean-Pierre BELLAT. Les résultats sont commentés dans trois articles (dont 2 acceptés et le troisième soumis) intégrés dans ce chapitre.

Le cinquième chapitre portera sur l'étude d'intrusion d'eau et de solutions salines dans la Silicalite-1 présentant différentes morphologies et taille de particules, dans le but d'étudier leurs performances énergétiques. Les résultats obtenus seront commentés dans un article accepté et intégré dans ce chapitre.

Nous finirons par une conclusion générale sur les principaux résultats de ce travail ainsi que les perspectives envisageables.

Chapitre I

Etat de l'art

Sommaire

A. Généralités sur les polluants.....	10
A.1. Polluants de l'effluent gazeux.....	11
A.1.1. Composés organiques volatils (COVs)	12
B. Généralités sur les zéolithes	14
B.1. Propriétés et applications des zéolithes.....	16
B.1.1. Echange ionique	16
B.1.2. Séparation par adsorption sélective	17
B.1.3. Catalyse hétérogène.....	17
B.2. Synthèse par voie hydrothermale	18
B.3. Synthèse en solution claire.....	21
B.4. Zéolithe de type structural FAU	22
B.5. Zéolithe de type structural MFI	23
B.5.1. Zéolithes brutes de synthèse	25
B.5.2. Zéolithes calcinées	25
B.6. Zéolithe de type structural *BEA	28
B.7. Zéolithes hiérarchisées.....	32
B.7.1. Démétallation post-synthèse de la charpente zéolithique.....	33
B.7.2. Méthodes utilisant une empreinte de carbone (hard- template)	36
B.7.3. Utilisation de gabarits sacrificiels (soft-template)	37
B.7.4. Utilisation de composés bifonctionnels.....	39
C. Adsorption.....	42
C.1. Phénomène d'adsorption	42
C.1.1. Principe général de l'adsorption	42
C.2. Aspect énergétique	43
C.2.1. Interactions adsorbant/adsorbat	43
C.2.2. Interactions adsorbat/adsorbat	44
C.3. Aspect thermodynamique	44
C.3.1. Définition du système thermodynamique.....	45
C.3.2. Isothermes d'adsorption.....	46
C.4. Adsorption d'effluents gazeux dans les zéolithes	47

C.4.1. Adsorption dans les zéolithes de type structural FAU	47
C.4.2. Adsorption dans les zéolithes de type structural MFI	50
C.4.3. Adsorption dans les zéolithes de type structural *BEA	53
D. Etude de la capacité de stockage d'énergie mécanique par intrusion/extrusion de liquides non mouillants au sein de la porosité	56
D.1. Tension de surface	57
D.1.1. Loi de Laplace	58
D.2. Energie de surface	59
D.3. Origine du phénomène d'hystérésis	60
D.3.1. Architecture du réseau poreux	60
D.3.2. Angle de contact	60
D.4. Etat de l'art	61
Conclusion	66
Référence	67

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé une stratégie pour lutter contre les polluants gazeux en utilisant des adsorbants poreux tels que les zéolithes. Les synthèses classiques de zéolithes aboutissent généralement à des tailles de cristaux de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètre. La taille de ces cristaux peut générer des problèmes de diffusion et peut être pénalisante pour certaines applications industrielles. Pour améliorer la diffusion au sein des zéolithes de nombreux travaux ont été orientés sur la génération de mésoporosité dans ces solides. Deux voies majeures ont été développées, à savoir des traitements post-synthèse tels que la démétallation et la synthèse directe en présence de tensioactif. Cette thèse a pour objectif de synthétiser des zéolithes hiérarchisées micro/mésoporeuses de type structural **FAU**, **MFI** et ***BEA** pour l'adsorption de composés organiques volatils (COVs). Ces matériaux ont fait l'objet d'une étude de l'adsorption de n-hexane comme molécule modèle afin de déterminer les capacités et les cinétiques de piégeages de cette dernière. Une deuxième étude a été réalisée pour évaluer la performance énergétique des zéolithes hydrophobes (zéosils) à porosité hiérarchisée par intrusion de liquides non mouillants (eau et solutions salines) au sein de leur porosité.

La première partie de ce chapitre bibliographique est consacrée à des généralités sur les polluants de l'effluent gazeux, la seconde présentera les différents matériaux utilisés pour lutter contre ces polluants. Ensuite sera décrit, dans une troisième partie, le phénomène d'adsorption dans sa généralité puis plus précisément seront présentés les travaux effectués sur l'adsorption de n-hexane sur les zéolithes sélectionnées. Enfin, la dernière partie sera consacrée au phénomène d'intrusion de liquide non mouillants au sein de matériaux poreux.

A. Généralité sur les polluants

Le polluant a pour définition la plus souvent retenue : un altéragène biologique, physique ou chimique, qui au-delà d'un certain seuil, et parfois dans certaines conditions (potentialisation), développe des impacts négatifs sur tout ou une partie d'un écosystème ou de l'environnement en général.

Ceci revient à définir le polluant comme un contaminant d'un ou plusieurs compartiments des écosystèmes (air, eau, sol) et/ou d'un organisme (qui peut être l'Homme) ou ayant une incidence sur l'écosystème, au-delà d'un seuil ou d'une norme.

Pour étudier la pollution de l'environnement, il faut tenir compte de trois types de pollution : la pollution de l'air, la pollution du sol et la pollution de l'eau. La nature d'une pollution peut

être chimique ou biologique. La majorité des polluants chimiques peut se distribuer entre les trois compartiments environnementaux majeurs (atmosphère, sol et eau) et générer des impacts sur les êtres vivants. Ils passent d'un compartiment à l'autre par différents processus : lessivage, diffusion, convection, dissolution, vaporisation, adsorption, désorption (Figure I-1). Ces processus sont influencés par les caractéristiques chimiques du polluant.

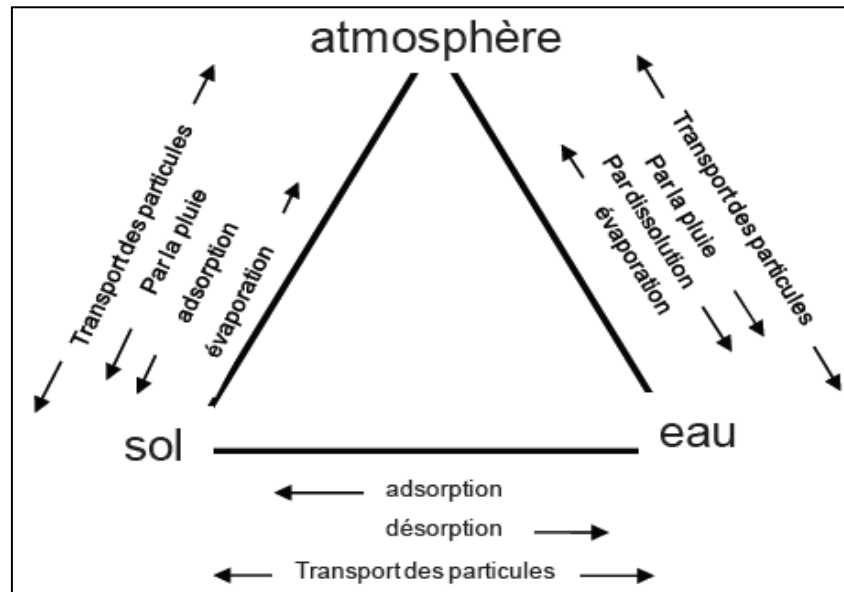


Figure I-1 : Modèle simple concernant la répartition d'une substance entre les trois compartiments de l'environnement ^[1].

A.1. Polluants de l'effluent gazeux

La pollution atmosphérique est l'introduction par l'homme, directement ou indirectement, dans l'atmosphère et les espaces clos, de substances ayant des conséquences préjudiciables de nature à mettre en danger la santé humaine, à nuire aux ressources biologiques et aux écosystèmes, à influencer sur les changements climatiques, à détériorer les biens matériels, à provoquer des nuisances olfactives excessives.

Les activités humaines de production industrielle et énergétique sont, avec les transports, les principales sources de polluants primaires parmi lesquels : le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO₂), le dioxyde de soufre (SO₂), les oxydes d'azote (NO_x), les hydrocarbures imbrulés (HC) dont les composés organiques volatils (COVs), les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP), les métaux lourds, le chlore et les poussières, sont émis dans les plus grandes quantités et, surtout sont les mieux connus.

D'autres polluants nommés polluants secondaires comme l'ozone (O₃) résultent de

la transformation par photochimie de plusieurs polluants dont principalement les oxydes d'azote et les hydrocarbures (COVs en particulier).

A.1.1. Composés organiques volatils (COV)

Un composé organique volatil (COV) est un composé organique ayant une pression de vapeur de 0,01 KPa ou plus à une température de 20,15 °C ou ayant une volatilité correspondante dans les conditions d'utilisation particulières. Les COVs rassemblent sous le même nom une grande quantité de molécules de familles différentes, présentées ^[2] ici:

- alcanes linéaires, ramifiés ou cycliques,
- alcènes linéaires ou ramifiés présentant une ou plusieurs insaturations,
- alcynes linéaires ou ramifiés présentant une ou plusieurs triples liaisons,
- composés aromatiques mono ou poly aromatiques,
- composés carbonylés.

A.1.1.a. Les aromatiques, alcanes et alcènes

Dans la gamme des composés formés de deux carbones aux composés formés de quinze carbones (C₂-C₁₅), 75 composés principaux ont été identifiés ^[3]. Le cis-2-butène et le 1-pentène sont les alcènes émis en plus grande quantité par les véhicules. Dans la famille des aromatiques, les composés les plus abondants sont les 2-, 3- et 4-éthyltoluène et les méta-, paraxylènes. Les principales sources naturelles de composés monoaromatiques dans l'environnement sont la dégradation de la lignine ^[4] et le pétrole brut. La conséquence de la présence de ces composés dans l'environnement est la pollution des sols et des eaux souterraines engendrée par l'activité humaine en plus de celle dans l'air et dans les eaux de surface.

A.1.1.b. Les composés carbonylés

Les composés carbonylés présentent une fonction C=O que l'on retrouve dans les aldéhydes et les cétones. Treize composés carbonylés ont été mis en évidence dans les gaz d'échappements ^[5]: le formaldéhyde, l'acétaldéhyde, l'acroléine, l'acétone, le propionaldéhyde, le crotonaldéhyde, la méthacroleine, le 2-butanone, le butyraldéhyde, le benzaldéhyde, le valéraldéhyde, la p-tolualdéhyde et l'hexanaldéhyde. Les aldéhydes proviennent de la combustion incomplète des hydrocarbures ^[5] et sont présents dans les

gaz d'échappement Diesel en plus grande quantité que les cétones.^[2]Caplain et al.,^[3] lors d'une étude sur différents véhicules Diesel, ont montré que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et les cétones représentent plus de 73% des émissions totales de carbonyles. Sawant et al.^[6] ont étudié les émissions des carbonyles émis par la combustion de gazole conventionnel dans différents groupes électrogènes. Ils ont observé que le formaldéhyde représente environ 50% des émissions totales des composés carbonylés.

Les composés carbonylés, comme les hydrocarbures sont des composés nocifs pour l'Homme. Ces molécules peuvent avoir différents effets sur la santé tels que l'altération des fonctions respiratoires ou des troubles nerveux.^[7] Ces composés contribuent également à la formation de polluants photochimiques comme l'ozone.

Plusieurs méthodes sont mises en jeu pour lutter contre ces polluants, une de ces méthodes consiste à piéger ces polluants dans des matériaux poreux.

Les matériaux poreux présentent de nombreux avantages du fait de leur faible coût, leurs caractéristiques physico-chimiques liées à leur structure, leur composition et à leur grande surface spécifique, et leur stabilité thermique et mécanique élevée.

Les matériaux poreux peuvent être de différentes natures et ceux d'origine minérale sont d'un grand intérêt dans l'industrie. Selon la taille de leurs pores et d'après la nomenclature IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), on distingue:

- les solides microporeux dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm ;
- les solides mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm ;
- les solides macroporeux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Des exemples de familles de matériaux poreux ainsi que leur distribution en taille de pores sont représentés sur la Figure I-2.

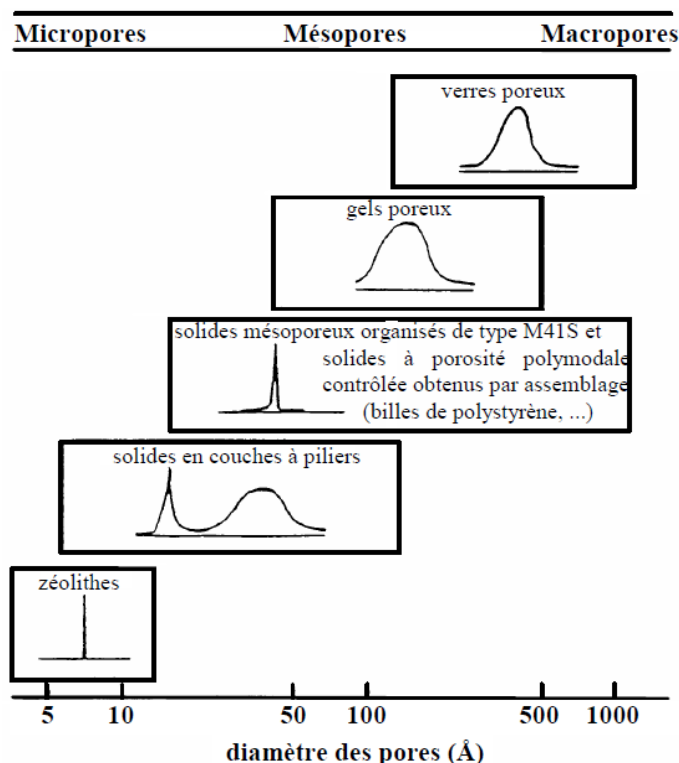


Figure I-2: Classification des matériaux poreux selon la taille de leurs pores.^[8]

Dans notre travail nous sommes intéressés par les matériaux microporeux appelés « zéolithes ».

B. Généralités sur les zéolithes

Les zéolithes sont des minéraux poreux cristallins. Ce sont généralement des aluminosilicates que l'on trouve dans les bassins sédimentaires et dans des régions volcaniques. Elles furent découvertes pour la première fois par le minéralogiste suédois Cronstedt.^[9] Les zéolithes appartiennent à la famille des tectosilicates. Leur structure cristalline tridimensionnelle résulte de l'agencement de tétraèdres TO_4 (« T » étant un atome à coordinence tétraédrique représentant généralement les éléments Si et Al) deux tétraèdres adjacents partageant un même atome d'oxygène (Figure I-3). Le rapport Si/Al des zéolithes peut varier de 1 jusqu'à l'infini. Dans les matériaux purement siliciques ($T = Si$), le silicium étant tétravalent, la charpente minérale est neutre. La substitution partielle du silicium par l'aluminium (trivalent) crée une charge négative au sein de la charpente minérale qui implique également la présence de cations de compensation occlus dans les cavités de celle-ci. Typiquement, les cations de compensation sont des métaux alcalins (e.g. Na^+ , K^+ ...) ou alcalino-terreux (e.g. Ca^{2+} , Ba^{2+} ...) auxquels s'ajoutent, dans le cas des zéolithes synthétiques,

des cations ammonium (NH_4^+), alkyl- ou aryl-ammonium (R_4N^+ avec R= méthyl, éthyl, propyl...). Il convient de noter également que le terme « zéolithe » n'est pas restreint aux aluminosilicates mais désigne également tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents ($\text{T} = \text{Al}, \text{Ga},^{[10]} \text{B},^{[11]} \text{Fe}^{[12]} \dots$), et tétravalents ($\text{T} = \text{Ge},^{[13]} \text{Ti}^{[14]} \dots$). La synthèse de ces matériaux est maintenant bien maîtrisée et l'introduction dans le milieu réactionnel d'entités moléculaires du type cations ammonium quaternaire, amines,..., servant d'empreintes autour desquelles se construit l'édifice minéral, a permis l'élaboration de nombreux matériaux microporeux apparentés aux zéolithes comme les aluminophosphates ou les gallophosphates.

A ce jour, 229 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 est attribué à chaque topologie de charpente. Ces codes sont mnémoniques et font référence à un solide existant, naturel ou synthétique.

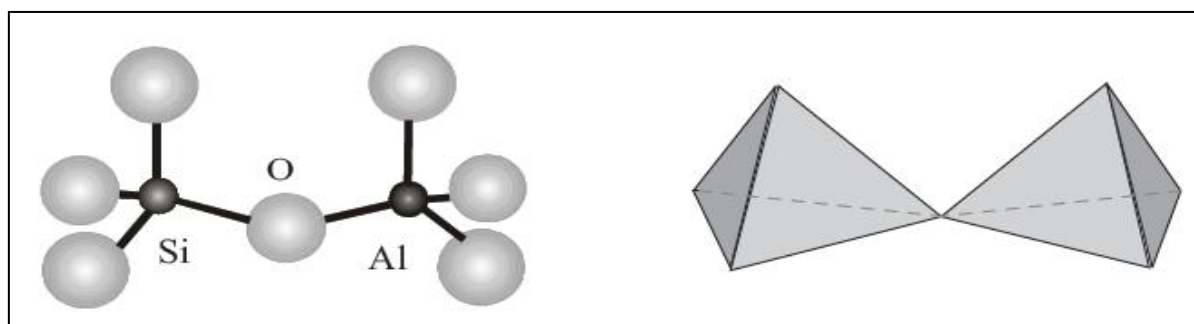


Figure I-3 : Schéma de l'assemblage des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- .

La première synthèse hydrothermale (de la lévynite) a été réalisée en 1862 par St Claire Deville.^[16] Dans les années 1940, Barrer^[17] synthétisa une grande partie des zéolithes naturelles en utilisant une température supérieure à 200 °C et des pressions supérieures à 100 bars. Ce n'est qu'en 1953 que Milton^[18], travaillant à la « Linde Division of Union Carbide Corporation » breveta la synthèse de la première phase zéolithique sans équivalent naturel : la zéolithe A de type structural **LTA**, qu'il nomma « Linde type A ». La synthèse de cette zéolithe a été effectuée à faible température (100°C). Une avancée importante fut réalisée par Barrer et Denny^[19] lorsqu'ils introduisirent dans le milieu de synthèse des bases organiques azotées comme les amines ou les cations ammonium quaternaires. Ces derniers agissent comme de véritables empreintes (agents structurants) autour desquelles se construit l'édifice

minéral. Cela a eu pour conséquence, d'une part, l'obtention de zéolithes existantes ayant des rapports Si/Al plus élevés (par exemple : la zéolithe beta $6 < \text{Si/Al} < \infty$)^[20] et, d'autre part, la découverte de nouvelles structures zéolithiques.

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 supérieure à celle des zéolithes à fort rapport Si/Al. 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. 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.

B.1. Propriétés et applications des zéolithes

La structure poreuse particulière des zéolithes avec des pores et des canaux de taille à l'échelle moléculaire, est à l'origine de leurs propriétés (tamis moléculaires, grande surface spécifique...). De plus, la plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et mécanique intéressante compatible avec des applications industrielles dans divers domaines. Les zéolithes sont donc utilisées dans de nombreuses applications classées essentiellement en trois groupes :

B.1.1. Echange ionique

Les cations de compensation des charges négatives induites par la présence de l'aluminium dans la charpente zéolithique, peuvent être échangés par d'autres cations. La capacité d'échange d'une zéolithe peut être définie comme étant la quantité de cations que celle-ci peut retenir par gramme de zéolithe. Plus la zéolithe est riche en aluminium, plus sa

capacité d'échange est grande. Les zéolithes sont alors largement utilisées comme échangeurs de cations dans plusieurs applications telles que :

- la détergence en tant qu'adoucisseurs d'eau (l'échange dans les solutions aqueuses, des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par des ions Na^+ de la zéolithe).^[25] Les zéolithes remplacent également les polyphosphates qui étaient utilisés dans les lessives et qui s'avéraient néfastes pour l'environnement,
- le traitement d'effluents radioactifs par rétention du césium (Cs^+) ou du strontium (Sr^{2+}),^[26]
- l'élimination des ions NH_4^+ dans les eaux usées.

B.1.2. Séparation par adsorption sélective

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont très intéressantes. En effet, la présence de pores de taille fixe induit une certaine sélectivité et la présence de cations de compensation peut conduire à la rétention de certaines molécules. Les zéolithes ont été utilisées dans une variété de procédés d'adsorption et de séparation tels que l'élimination du CO_2 de l'air et du gaz naturel, la désulfuration de gaz naturel, et la séparation des isomères du xylène, les alcènes, et la séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air. Les propriétés de séparation sont également exploitées en pétrochimie, notamment pour séparer différentes fractions pétrolières. Parmi les procédés les plus utilisés, le plus important est la séparation des n-paraffines des iso-paraffines sur la zéolithe 5A (Ca-A, **LTA**).

B.1.3. La catalyse hétérogène

L'utilisation de zéolithes en catalyse est liée à la présence de sites acides dans la charpente : la présence d'atomes d'aluminium dans la structure induit des charges négatives compensées par des cations, ou des protons, ce qui génère des sites acide de Bronsted. Les propriétés acides des zéolithes sont essentiellement utilisées en pétrochimie. Par exemple, la zéolithe Y (de type structural **FAU**) est très employée dans le craquage d'hydrocarbures^[27] et la zéolithe ZSM-5 (de type structural **MFI**) est utilisée pour la dépollution automobile (dé NO_x).^[28] La taille des pores est également un facteur important car elle induit une sélectivité stérique.^[29] Le pouvoir catalytique peut être modifié par l'ajout de métaux nobles (palladium ou platine) au sein des pores, conduisant à des catalyseurs bifonctionnels. Les zéolithes naturelles étant très rarement pures, elles sont exclues de nombreuses applications

industrielles où la pureté est essentielle et sont remplacées par des zéolithes synthétiques. La voie de synthèse la plus répandue pour la synthèse de zéolithes est la voie hydrothermale.

Au cours de cette thèse nous avons travaillé sur des zéolithes hydrophiles de type structural **FAU**, ***BEA** et **MFI** qui présentent des grandes taille d'ouverture de pores vue de et des zéolithes hydrophobe de type structural **MFI** pour éviter la co-adsorption d'eau. Ces zéolithes sont synthétisées sous différentes morphologies (Figure I-4).

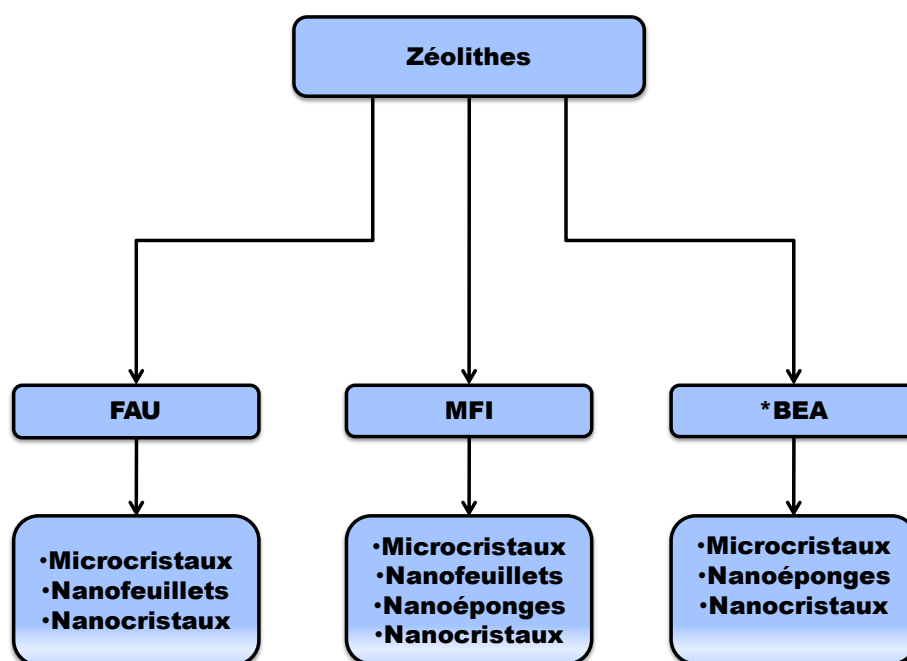


Figure I-4 : Type et morphologie des zéolithes choisies pour ce travail.

Au cours de ce travail, plusieurs méthodes de synthèse de zéolithe ont été utilisées, notamment les synthèses par voie hydrothermale et en solution claire.

B.2. Synthèse par voie hydrothermale

Les synthèses par voie hydrothermale se font à une température généralement inférieure à 220 °C et supérieure à 100 °C et à une pression autogène inférieure à 20 bars, pendant une durée allant de quelques heures à quelques jours (Figure I-5). Le mélange réactionnel appelé communément « gel », doit contenir :

- une source d'élément T (Si, Al...) formant la charpente zéolithique,
- un agent minéralisateur (ions OH⁻ ou F⁻),

- un agent structurant qui peut être un cation alcalin, alcalino-terreux, un cation ou une molécule organique (ex cations alkyl- ou aryl-ammonium, amines, alcools...)
- un solvant (le plus souvent l'eau).

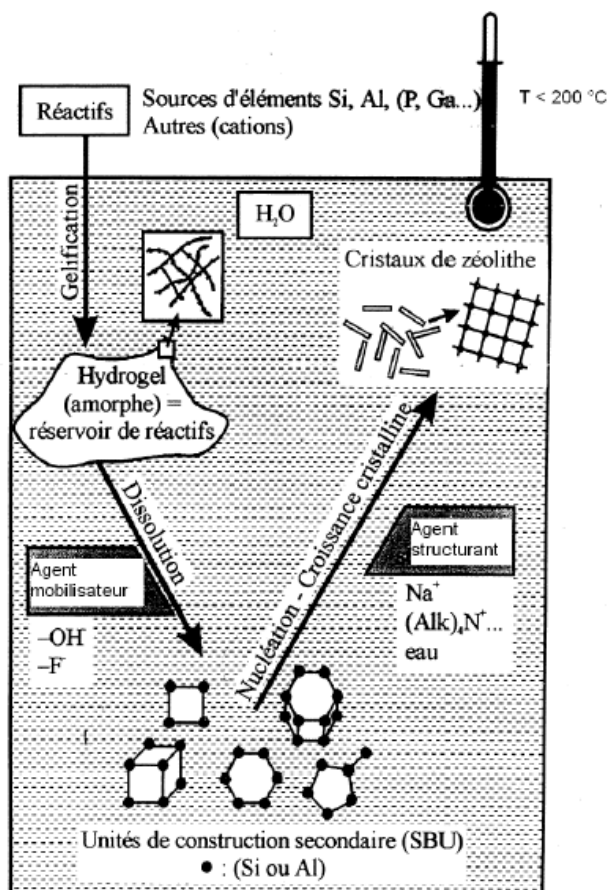


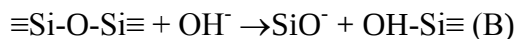
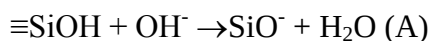
Figure I-5: Représentation schématique du mécanisme réactionnel durant la synthèse hydrothermale.^[30]

Initialement, il s'agit de former un gel ou hydrogel à partir d'espèces solubles. Ce gel constitue un réservoir de réactifs, qui se dissout pour former des unités constructives de la charpente zéolitique. Le transport des espèces siliciques ou aluminiques de la phase solide du gel vers la solution est assuré par l'agent minéralisateur (OH^- ou F^-). Le mécanisme de nucléation a lieu directement en solution et la croissance des nucléi s'effectue par l'incorporation d'espèces solubles présentes en solution.

- **Rôle de l'agent minéralisateur**

D'une manière générale, le rôle de l'agent minéralisateur est de solubiliser les espèces

aluminosiliciques. En milieu hydroxyde, les éléments Si et Al se trouvent sous forme d'anions silicates et aluminosilicates.^[31,32] Les ions OH⁻ augmentent la solubilité des espèces siliciques en ionisant les groupes silanol (équation A) et en rompant les liaisons siloxane (équation B):



Ces anions sont généralement en équilibre avec des anions plus complexes (oligomères) avec des cycles à 4, 5, 6 et 8 tétraèdres de Si. Par contre, l'aluminium reste sous forme Al(OH)⁴⁻ monomérique, la fonction Al-OH étant très difficilement ionisable. Lorsque les réactifs sont mélangés, un processus de polymérisation conduit à la formation d'un réseau d'espèces aluminosiliciques. Sous l'action des ions OH⁻ et des cations (organiques ou alcalins), et surtout lorsque la concentration des ions OH⁻ augmente, l'habilité des silicates à se condenser diminue (le rapport SiO⁻/SiOH augmente) tandis que celle des aluminates reste constante. Par conséquent, des zéolithes riches en aluminium se forment à pH élevé alors qu'à faible pH la formation de zéolithes riches en silicium est favorisée. De plus, quand la concentration en ions OH⁻ est très élevée, des défauts de type ($\equiv\text{SiO}^- \text{ M}^+$) peuvent être présents dans la charpente. En milieu fluorure, l'aluminium et le silicium se trouvent sous forme de complexes fluorés. La stabilité de ces complexes augmente selon l'ordre suivant : Al³⁺ > Fe³⁺ > Ga³⁺ > Si⁴⁺.^[33,34] La synthèse en milieu fluorure présente les particularités suivantes :

- la formation de zéolithes riches en silicium,
- la possibilité d'incorporation d'éléments peu ou pas stables ou peu solubles à pH élevé,
- l'utilisation de plusieurs structurants organiques moins stables en milieu fortement basique,
- des cinétiques de nucléation et de cristallisation plus lentes ; la sursaturation de la solution est atteinte plus rapidement en milieu OH⁻,
- la formation de cristaux avec moins de défauts (quasi absence de défauts de type $\equiv\text{SiO}^- \text{ M}^+$).

- **Rôle de l'agent structurant**

Les agents structurants interviennent comme de véritables empreintes moléculaires autour desquelles vient cristalliser ou polycondenser la matière minérale.^[35] Ils prédéfinissent la taille et la forme des pores zéolithiques en imposant une préorganisation des espèces minérales autour d'eux et/ou une orientation de la cristallisation par adaptation à la forme et la symétrie de ces derniers. Après synthèse, les agents structurants se retrouvent occlus dans la porosité qui se libère après leur extraction ou leur élimination par calcination (pour les agents structurants de nature organique). Les cations alcalins ou alcalino-terreux restent par ailleurs dans les pores de la charpente zéolithique et agissent, la plupart du temps, comme cations de compensation de la charge négative de la charpente minérale.

B.3. Synthèse en solution claire

La plupart des synthèses de nanocristaux de zéolithe ont été réalisées à partir de solutions. Cette méthode est basée sur le principe qu'en absence de gel la rencontre des nuclei entre eux est défavorisée, inhibant leur condensation. Afin d'obtenir de telles solutions, de grandes quantités d'hydroxyde d'alkylammonium et d'eau sont nécessaires.^[36,37] De plus, de faibles températures de synthèse sont utilisées, celles-ci étant généralement défavorables à la croissance cristalline dont l'énergie d'activation est relativement élevée.^[38,39] Ainsi, la synthèse de différents types de zéolithe (**LTA**,^[40] **FAU**,^[41] ***BEA**,^[42] **MFI**^[43]...) à partir de solutions contenant de grandes quantités d'hydroxyde d'alkylammonium (tétraméthylammonium (TMA^+),^[44] tétraéthylammonium (TEA^+),^[43] tétrapropylammonium (TPA^+)^[42]) a été rapportée à des températures allant de 22 à 170°C.^[45,46]

Il convient également de noter que plusieurs groupes sont parvenus à synthétiser des nanocristaux à partir de systèmes sans structurant organique ; méthode plus économique et plus écologique. Des cristaux de zéolithe NaX (type structural **FAU**) de taille comprise entre 20 et 100 nm ont été préparés en absence de tout structurant organique à 60 °C^[47]. De même Zabala Ruiz et al.^[48] ont décrit la synthèse de cristaux de zéolithe L (de type structural **LTL**) de taille allant de 30 à 6000 nm en optimisant la composition du système ($\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{K}_2\text{O}$) et en variant la durée et la température de synthèse, tout cela en absence de structurant organique. Récemment, l'équipe de Mintova ont réussi à synthétiser des nanocristaux d'EMT sans la présence d'ether couronne (agent structurant).^[49]

B.4. Zéolithe de type structural FAU

Les zéolithes Y et X appartiennent à la famille des faujasites. La formule d'une maille de **FAU** se présente sous la forme : $[M_x/m_y H_2O] [Al_x Si_{192-x} O_{384}]$ avec $0 \leq x \leq 96$; M^{m+} étant des cations de compensation, généralement le sodium. Pour les faujasites de type Y, le rapport Si/Al est supérieur à 1,5 tandis que pour celles de type X, il est inférieur à cette valeur ($1 < X < 1,5$). La structure de la faujasite a été résolue par Bergerhoff et al.^[50] sur un monocristal naturel en provenance de Sasbach (Allemagne).

Comme le montre la Figure I-6, la structure de la faujasite consiste en un assemblage d'octaèdres tronqués réguliers (24 tétraèdres TO_4) appelés cages sodalites ou β (Figure I-7).

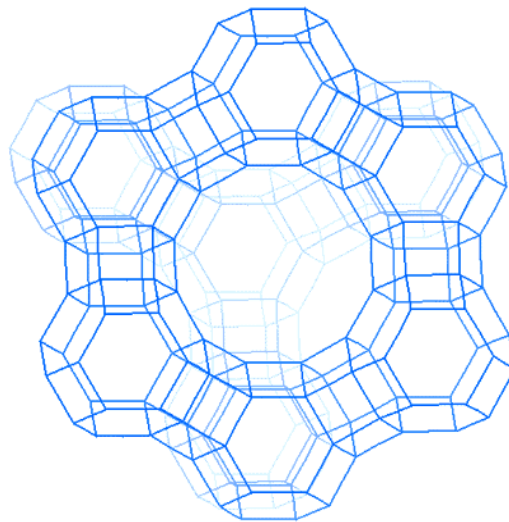


Figure I-6 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural **FAU** selon l'axe $[111]$.

Chacune de ces cages est reliée à 4 cages sodalites voisines par l'intermédiaire de doubles cycles à 6 tétraèdres (prismes droits à base hexagonale, D6R). Cet agencement délimite un système de canaux dont les ouvertures sont délimitées par des cycles à 12 atomes T. La porosité de la **FAU** est tridimensionnelle.

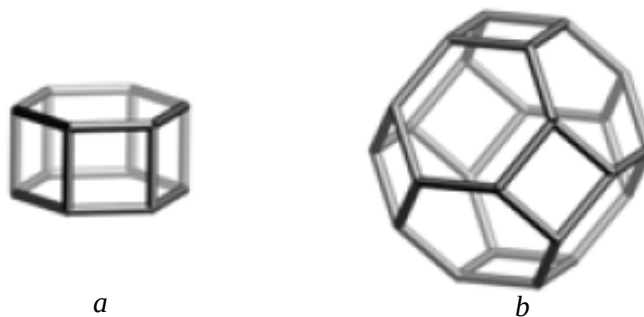


Figure I-7 : Représentation d'un double cycle D6R (a) et d'une cage sodalite (b).

A l'intersection entre plusieurs canaux est formée une cavité plus grande, appelée supercage ou cage α . Ce polyèdre est constitué de 18 cycles à 4 tétraèdres TO_4 (single four ring ou S_4R), de 4 cycles à 6 tétraèdres (S_6R) et de 4 cycles de 12 tétraèdres (S_{12}R). La supercage constitue l'unité de base de la microporosité de la charpente de type faujasite. Elle peut s'inscrire dans une sphère d'environ 13 Å de diamètre et communique avec ses voisines par l'intermédiaire de fenêtres circulaires, formées de cycles à 12 tétraèdres (S_{12}R) de 7,4 Å de diamètre. La faujasite ainsi décrite présente une structure cubique à faces centrées (groupe d'espace $\text{Fd}3\text{m}$), dont la maille élémentaire, contenant huit supercages, comprend 192 tétraèdres TO_4 . Son paramètre de maille 'a' augmente avec le nombre d'atomes d'aluminium de la charpente et est généralement compris entre 24 et 26 Å.

B.5. Zéolithe de type structural MFI

La structure de la **MFI** est basée sur une unité structurale appelée unité pentasil (Figure I-8).

L'association de ces unités pentasil conduit à la formation de chaînes, qui sont disposées symétriquement par rapport à un plan et génèrent des feuillets. Si l'opération qui relie ces différents feuillets entre eux est un centre d'inversion, la structure de type **MFI** est alors obtenue.



Figure I-8 : Représentation d'une unité pentasil

L'arrangement spatial de ces réseaux de couches génère au sein du matériau une microporosité (Figure I-9). Elle est composée de canaux droits parallèles à l'axe $[010]$ interconnectés entre eux par des canaux sinusoïdaux orientés selon l'axe $[100]$. Dans le cas de la zéolithe ZSM-5, les canaux droits et sinusoïdaux ont une ouverture elliptique

respectivement de l'ordre de $0,53 \times 0,56 \text{ nm}^2$ et $0,51 \times 0,55 \text{ nm}^2$.^[51] En revanche pour la silicalite-1, les canaux sinusoïdaux deviennent quasiment cylindriques avec un diamètre d'ouverture de l'ordre de $0,53 \text{ nm}$. Les longueurs des canaux droits et sinusoïdaux, estimées à partir des données de Flanigen,^[52] sont respectivement de l'ordre de $3,96$ et $2,66 \text{ nm}$.

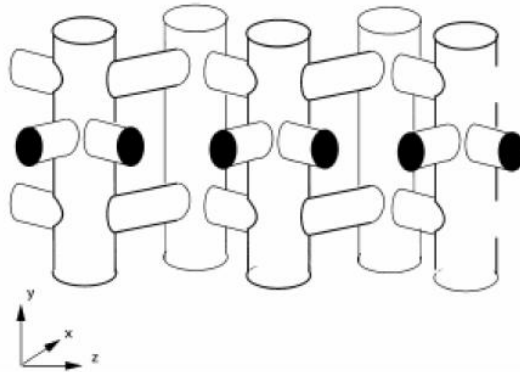


Figure I-9 : Représentation schématique du système de canaux droit et zig-zag de la structure **MFI**.

L'intersection entre ces deux types de canaux donne naissance à une cavité quasi-sphérique dont le diamètre est de l'ordre de $0,8$ à $0,9 \text{ nm}$. Il y a quatre cavités de ce type par maille élémentaire.

Les zéolithes de type structural **MFI**, dans leur forme brute de synthèse (contenant le structurant organique), cristallisent dans le système orthorhombique (groupe d'espace $Pnma$). La maille élémentaire de cette structure contient 96 tétraèdres TO_4 répartis sur 12 sites cristallographiques non équivalents, chaque site ayant une multiplicité de 8 . La structure cristalline d'une zéolithe de type structural **MFI** est présentée en Figure I-10.

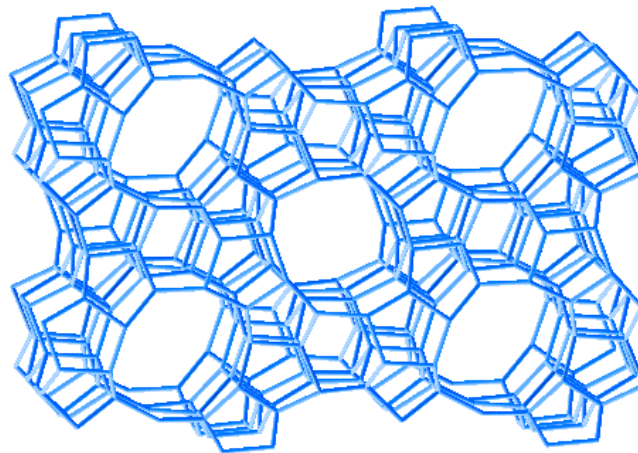


Figure I-10 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural **MFI** selon l'axe $[010]$.

B.5.1. Zéolithes brutes de synthèse

Les zéolithes brutes de synthèse présentent une structure orthorhombique (ORTHO) à température ambiante ^[53] mais sont susceptibles de changer de structure à basse température.

En effet, Chezeau et al. ^[54] ont montré qu'une zéolithe ZSM-5 brute de synthèse de rapport Si/Al supérieur à 2000 subissait un changement de structure ORTHO/MONO (monoclinique) à une température de l'ordre de 175 K. (Figure I-11)

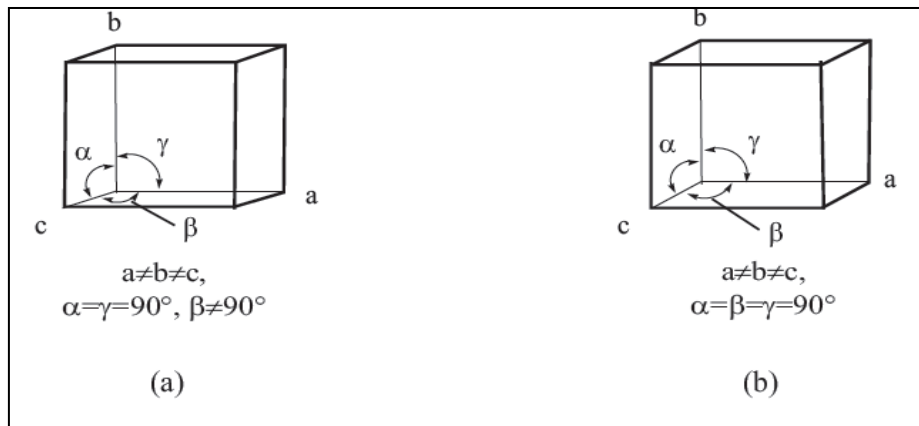


Figure I-11 : Schéma (a) d'une maille monoclinique et (b) orthorhombique.

B.5.2. Zéolithes calcinées

Après calcination les zéolithes dont le rapport Si/Al est supérieur à 70, ^[55] adoptent une structure monoclinique sous air à température ambiante alors que les matériaux les moins siliciques conservent à température ambiante une structure orthorhombique (ORTHO) ^[56]. D'après l'étude menée par Hay et al., ^[57] une diminution du rapport Si/Al entraîne un abaissement de la température de transition MONO/ORTHO (Figure I-12). Ainsi pour des zéolithes ZSM-5 de rapport Si/Al de 230, 99 et 55 les températures de transition sont respectivement de 317, 295 et 272 K. D'autres études confirment cette tendance. Certains auteurs ont montré que lorsque le rapport Si/Al diminuait de 5000 à 1000, ^[58,59] la température de transition passait de 356 K à 340 K. Cette transition a également été caractérisée à une température de 322 K ^[59] dans le cas d'une zéolithe ZSM-5 de rapport Si/Al de 263.

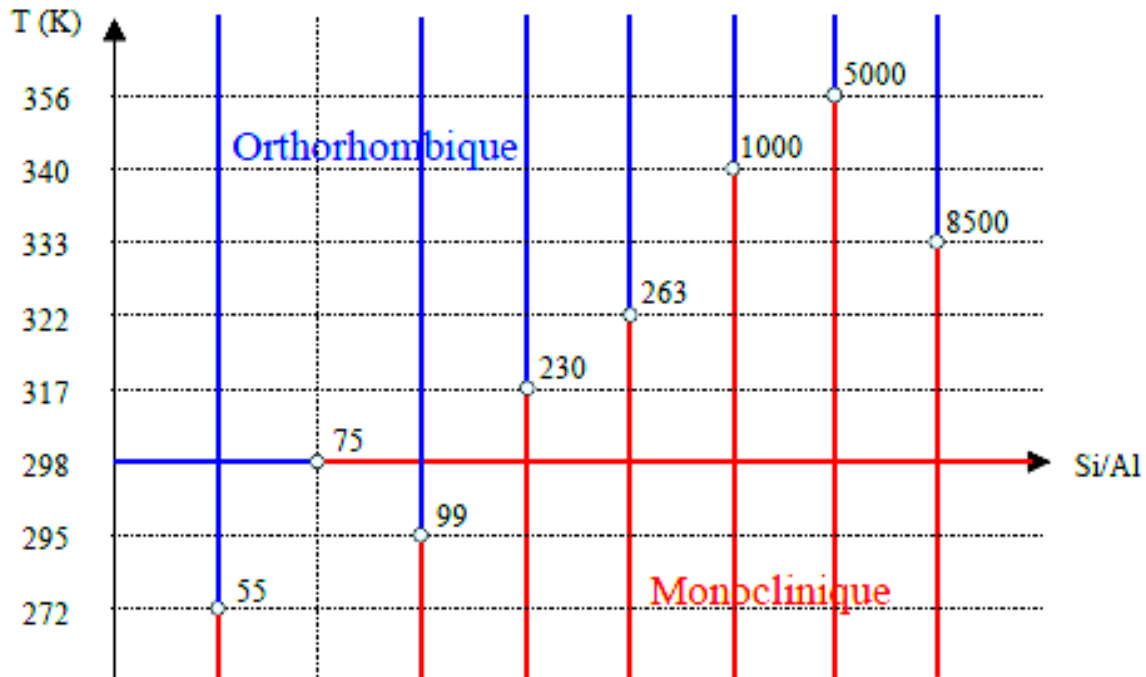


Figure I-12 : Tendance générale de l'évolution de la structure des zéolithes **MFI** en fonction du rapport Si/Al et de la température.

Les zéolithes calcinées dont la structure est monoclinique à température ambiante peuvent subir un changement de structure MONO/ORTHO (Figure I-12) sous l'effet d'une élévation de température. Un tel changement de structure, qui est réversible, se traduit par :

- une modification des diffractogrammes de rayon X ^[55,58,60,61] via l'apparition de singulets (hkl), à la place des doublets (hk-l) et (hkl) dans des domaines angulaires spécifiques. ^[55] Ainsi, la température de transition a été localisée dans le domaine 328-333 K (Figure I-13) dans le cas d'une silicalite-1 de rapport Si/Al > 8500 ^[60] et entre 350-363 K pour une silicalite-1 de rapport Si/Al > 5000. ^[58]

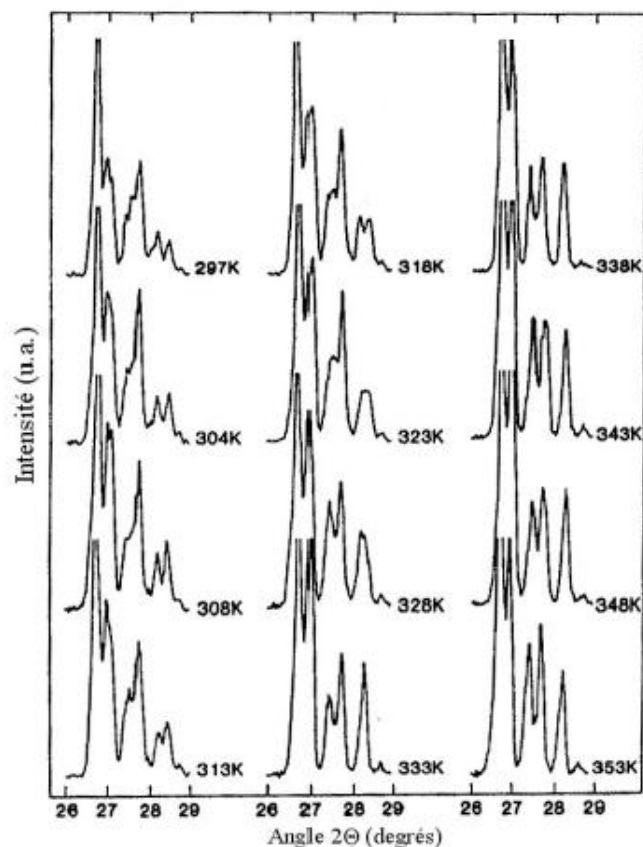


Figure I-13 : Evolution de l'allure des diffractogrammes d'une silicalite en fonction de la température.^[60]

- une évolution des spectres RMN du silicium ^{29}Si avec un déplacement et une diminution du nombre de pics localisés dans le domaine -108/-120 ppm^[59,60,61] (Figure I-14). A titre d'illustration, Hay et al.^[60] ont montré que dans le cas d'une zéolithe ZSM-5 de rapport $\text{Si/Al} > 8500$, le pic situé à -109,8 ppm à 297 K subissait un déplacement continu avec une augmentation de la température pour atteindre la valeur de -110,6 ppm à 326 K. De plus, le spectre comporte sept pics à 298 K lorsque la zéolithe est monoclinique alors qu'à 353 K, lorsque la zéolithe est orthorhombique, il n'en comprend que cinq.

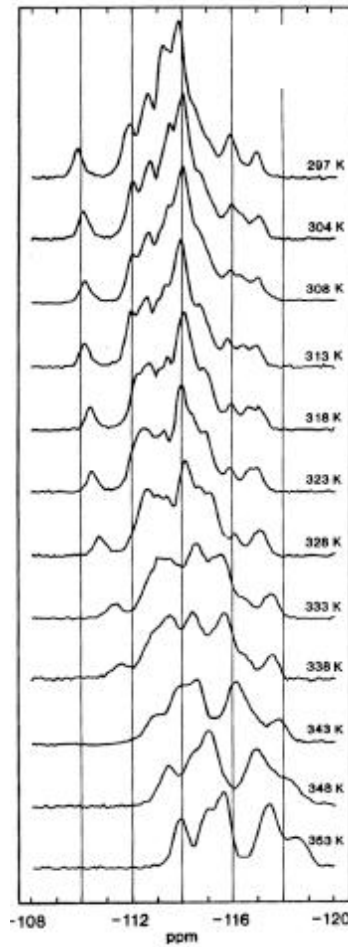


Figure I-14: Evolution de l'allure des spectres RMN d'une silicalite en fonction de la température.^[60]

B.6. Zéolithe de type structural *BEA

La structure de la zéolithe bêta a été étudiée par Newsam et al.^[62] Ils ont rapporté que dans cette structure zéolithique co-existent des zones ordonnées et des zones désordonnées. La structure consiste en une intercroissance de deux polymorphes principaux structurellement très proches : le polymorphe A (Figure I-15) de symétrie quadratique (groupe d'espace $P4_122$) et le polymorphe B de symétrie monoclinique (groupe d'espace $P4_2/mmc$). La présence d'un troisième polymorphe hypothétique C (de groupe d'espace $P4_2/mmc$) a été suggérée par Slater et al.^[63]

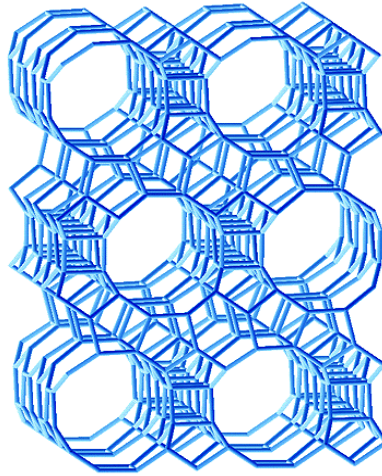


Figure I-15 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural *BEA, polymorphe A, selon l'axe [100]

L'édification de la charpente de la zéolithe bêta, aussi bien du polymorphe A que du polymorphe B, peut être décrite à partir d'une unité structurale centrosymétrique (Figure I-16 (a)). Cette unité structurale est composée d'un double cycle à 6 tétraèdres, reliés entre eux par 2 cycles à 4 tétraèdres, et de 4 cycles à 5 tétraèdres. Ces unités s'assemblent pour former une hélice (Figure I-16 (b)), par rotation de 90° et translation. Selon que cette rotation s'effectue toujours dans le même sens (droite ou gauche) ou bien alternativement dans un sens puis dans l'autre, la structure obtenue par assemblage de ces hélices sera celle du polymorphe A ou du polymorphe B (Figure I-16 (c)).

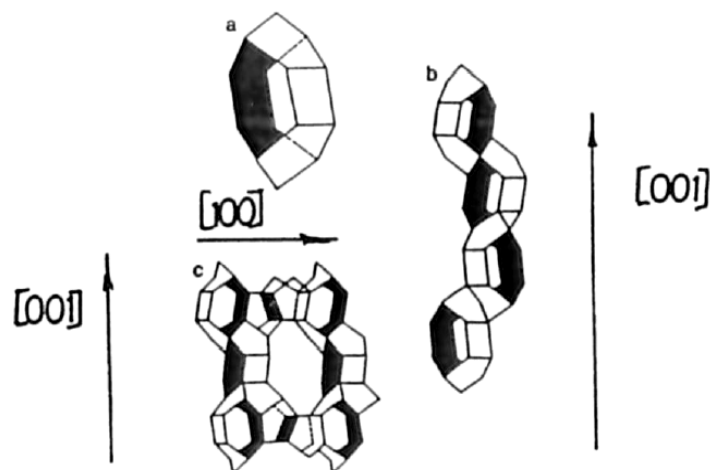
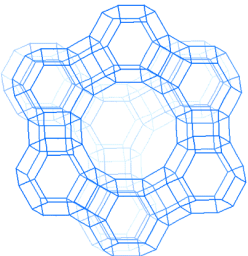
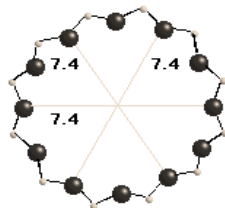
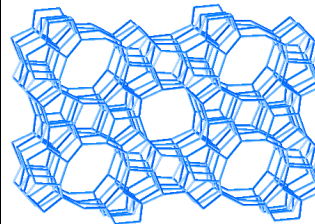
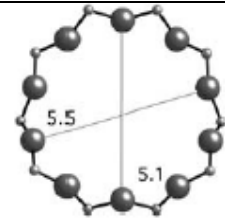
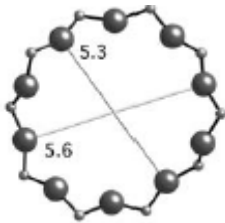
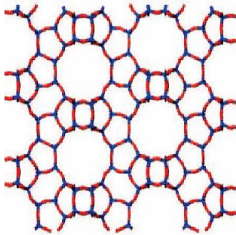
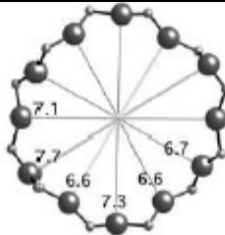
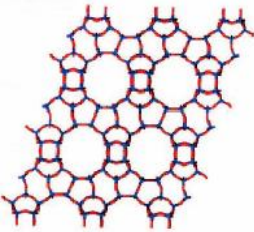
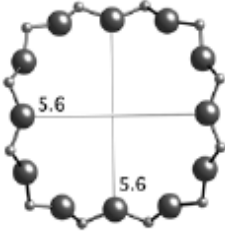


Figure I-16 : Construction de la charpente du polymorphe A.
(a) Unité structurale centrosymétrique (b) Hélice parallèle à [001] (c) Deux hélices connectées par des cycles à 4 tétraèdres.

Le tableau I-1 récapitule les caractéristiques des zéolithes sélectionnées et décrits ci-dessus

Le Tableau I-1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des zéolithes utilisées lors de cette étude.

Type structural	Formule générale	Hydrophobe /hydrophile	Structure	Ouverture de pore	Paramètre des mailles et groupe d'espace	Densité de charpente
FAU	$\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}$	Hydrophile		 <111> 12,7,4 x 7,4	Cubique $a = 24,74 \text{ \AA}$ $b = 24,74 \text{ \AA}$ $c = 24,74 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Fd-3m	12,7 T/1000 $\text{\AA}^3$
MFI	$\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192}$	• Silicalite-1 Hydrophobe (forme purement silicique) • ZSM-5 Hydrophile (forme aluminosilicique)		 [100] 10 5,1 x 5,5  [010] 10 5,3 x 5,6	Ortorhombique $a = 20,05 \text{ \AA}$, $b = 19,95 \text{ \AA}$, $c = 13,38 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ Pnma Monoclinique (calcinée) Pour les rapports Si/Al > 70 $a = 20,07 \text{ \AA}$, $b = 19,89 \text{ \AA}$, $c = 13,38 \text{ \AA}$, $\beta = 90,68^\circ$ P21/n	17,9 T / 1000 $\text{\AA}^3$

*BEA	$\text{Al}_7\text{Si}_{57}\text{O}_{128}$	Hydrophobe ou hydrophile en fonction du rapport Si/Al			tetragonale $a = 12,661 \text{ \AA}$, $c = 24,606 \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$ / P4122 et P4322 (2 énantiomorphes)	15,1 T / 1000 $\text{\AA}^3$
						
			Polymorphe A	[100] 12 6,6 x 6,7		
			Polymorphe B	[001] 12 5,6 x 5,6	Monoclinique $a=b=17,634 \text{ \AA}$, $c=14,416 \text{ \AA}$, $\beta=114,04^\circ$ / C2/c	

B.7. Les zéolithes hiérarchisées

Les zéolithes hiérarchisées constituent une classe d'adsorbants et catalyseurs microporeux qui contiennent également des mésopores et parfois des macropores. L'introduction des mésopores dans les zéolithes présentent plusieurs avantages tels que l'augmentation de la diffusion ainsi que leur surface et volume poreux, ce qui devrait favoriser l'accès des polluants et améliorer leurs capacités de piégeage. De plus, l'incorporation des mésopores (par le processus désalumination) offre une meilleure stabilité mécanique et thermique.^[64]

Un nombre considérable de travaux sur l'introduction des mésopores dans les zéolithes sont référencés dans la littérature.^[65,66] Cette introduction de mésopores peut être réalisée en utilisant la démétallation post-synthétique de la charpente des zéolithes,^[67,68,69,70] la stratégie « hard templates », ^[71,72,73,74] la stratégie « soft-templates » (génération des mésopore par auto-assemblage supramoléculaire)^[75,76,77,78,79,80] et l'utilisation d'agents structurants bifonctionnels.^[81,82,83] Ces différentes voies de synthèse sont schématisées sur la Figure I-17. Les zéolithes hiérarchisées synthétisées à partir d'agents structurants bifonctionnels, présentent différentes morphologies telles que les nanofeuillets et les nanoéponges. Dans notre travail nous avons synthétisé des zéolithes hiérarchisées de type structural **FAU**, **MFI** et ***BEA**.

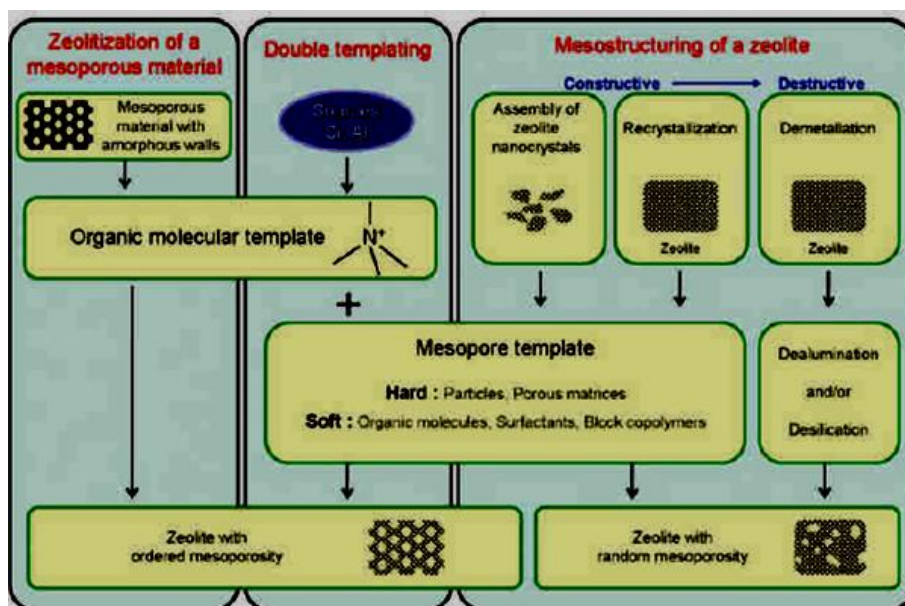


Figure I-17 : Récapitulatif des méthodes étudiées dans le cadre de formation des zéolithes micro/mésoporeuses.^[84]

B.7.1. Démétallation post-synthétique de charpente zéolithique

Dans ce procédé, les constituants de la charpente zéolithiques (aluminium et silicium) sont partiellement extraits du cristal zéolithique à travers la dégradation chimique dans des acides ou bases (Figure I-18). Selon l'élément extrait on peut les classer en désalumination ou désilication. Dans un cas idéal, l'extraction sélective peut générer des mésopores à l'intérieur du cristal de zéolithe sans détruire la cristallinité.

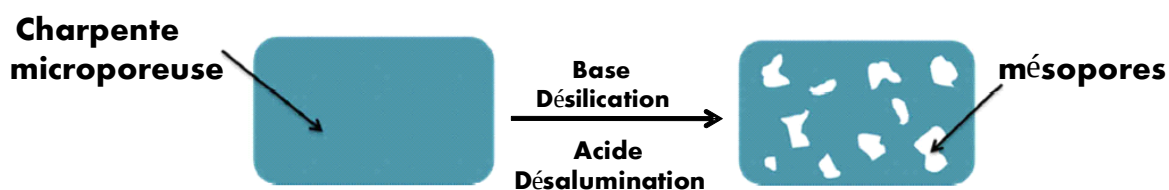


Figure I-18 : Représentation des mésopores après traitement post-synthèse acide ou basique.

B.7.1.1. Désilication

L'introduction des mésopores par traitement alcalin est devenue une méthode attractive en raison de la combinaison de la simplicité expérimentale et de l'efficacité des zéolithes hiérarchisées obtenues.^[85] Les mésopores générés par cette approche sont interconnectés et accessibles à partir de la surface externe du cristal de zéolithe. La première description de modifications post-synthétiques par traitement alcalin a été rapportée par Young and Yorba dans les années 60.^[86] ils ont affirmé que la mordénite a préservé sa cristallinité après traitement alcalin et ils ont remarqué une augmentation de ses performances dans l'adsorption du benzène. Le traitement des zéolithes par lixiviation alcaline est la méthode la plus étudiée de désilication pour concevoir des matériaux hiérarchisés. Différents paramètres post-synthèse ont été étudiés: la nature de la base, la concentration de base, la durée de post-traitement et la présence d'additifs organiques pour mieux contrôler la désilication. Groen et al.^[87] ont établi les conditions optimales de désilication pour le traitement alcalin de la zéolite ZSM-5 en présence de NaOH. En particulier, ils ont identifié que la présence d'aluminium dans la charpente joue un rôle important dans le mécanisme de formation des mésopores en milieu alcalin (Figure I-19). Ils signalent qu'une quantité optimale d'aluminium dans la zéolithe ZSM-5, par exemple, rapport Si / Al entre 25 et 50, pour cette méthode génère des mésopores dans l'ordre de 5 à 20 nm. D'autre part, les zéolithes ayant un rapport Si / Al > 50

ont montré une dissolution sélective et non excessive, conduisant à la génération de larges mésopores.

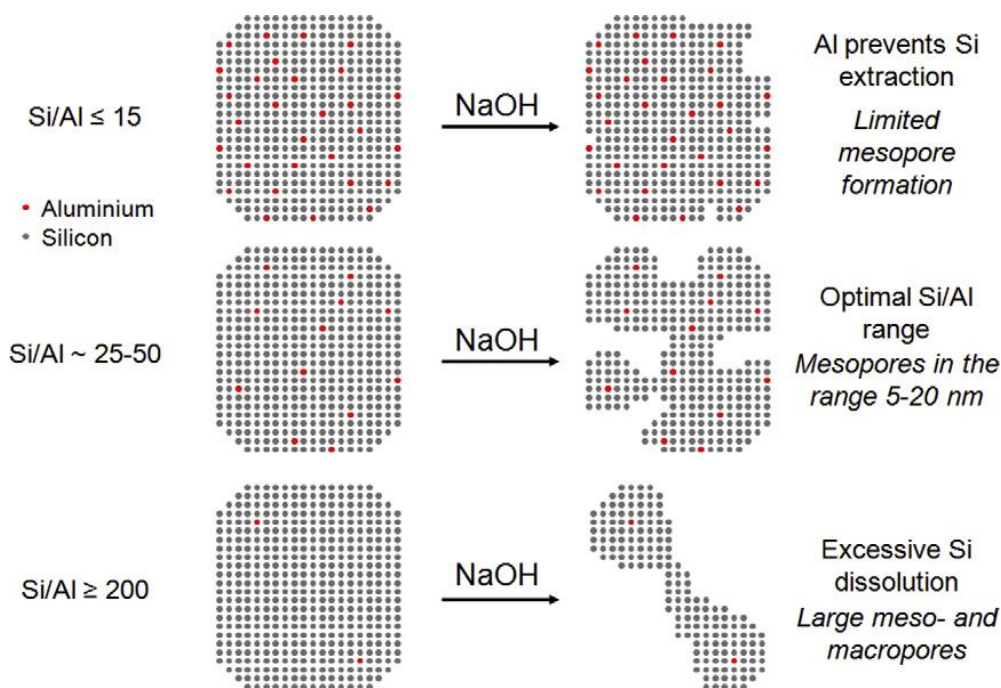


Figure I-19: Représentation schématique de l'influence de la teneur en Al sur le traitement de désilication des zéolithes MFI dans une solution alcaline.^[88]

Récemment, les zéolithes hiérarchisées ont été préparées par désilication en utilisant une solution aqueuse de base organique telle que tétrapropylammonium (TPAOH) ou hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH). Ces traitements doivent être effectués à une température plus élevée et avec une durée plus longue pour obtenir une mésoporosité importante.^[89]

B.7.1.2. Désalumination

Cette méthode de démétallation est la stratégie la plus utilisée dans l'industrie. Cette approche de désalumination conduit à l'élimination partielle des atomes d'aluminium de la charpente zéolithique.

Différents procédés ont été étudiés pour réaliser l'hydrolyse des liaisons Si-O-Al, par exemple : calcination, lixiviation acide et un traitement chimique. Plusieurs études ont été

publiées concernant la désalumination et son effet relatif sur les propriétés intrinsèques et sur l'activité catalytique des zéolithes modifiées.

La méthode la plus connue pour créer des mésopores au sein des zéolithes est un traitement hydrothermique en présence de vapeur, même si le traitement thermique sans l'addition de vapeur peut être utilisé. Il convient de noter que la présence des molécules d'eau pendant le traitement thermique facilite largement la mobilité des atomes de silicium et d'aluminium. Différents types de zéolithe, tels que la mordenite et la ZSM-5 ont été modifiés par le processus de désalumination mais la FAU Y est la plus étudiée. Le processus de traitement hydrothermique en présence de vapeur est généralement effectué sur la forme ammonium ou acide de la zéolithe à des températures élevées (≥ 500 °C). L'hydrolyse des liaisons Si-O-Al se produit lors du contact avec de la vapeur et provoque l'extraction d'atomes d'Al de la structure de la zéolithe, conduisant à la formation de défauts et de domaines riches en silanol, et/ou l'amorphisation partielle de la structure. Ceci correspond à la première étape du mécanisme bien établi proposé par Marcilly dans les années 80.^[30] Dans la deuxième étape, les nouveaux défauts créés dans la charpente zéolithiques peuvent être cicatrisés partiellement par les débris amorphes contenant des espèces mobiles de silice et d'alumine. Ainsi, une partie de ces fragments mobiles peut remplir certains postes vacants, tandis que d'autres postes vacants s'agrandissent pour former des mésopores, comme indiqué dans la Figure I-20.

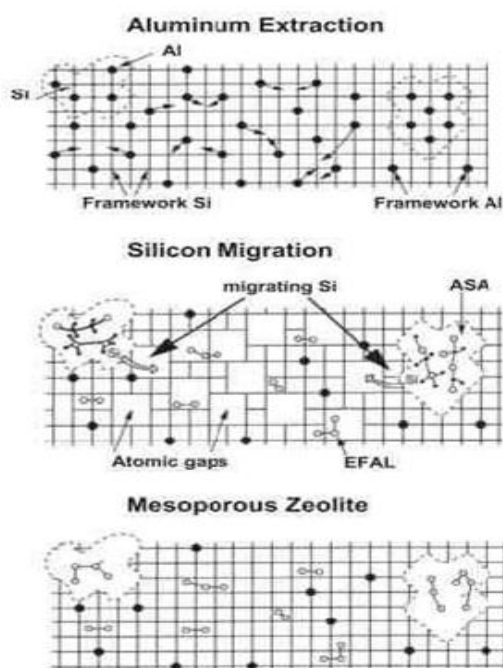


Figure I-20: Mécanisme proposé par Marcilly pour le processus de désalumination.^[30]

La désalumination peut également se produire par lixiviation acide ou traitement chimique. Ces techniques sont généralement utilisées après calcination ou traitement à la vapeur afin d'éliminer les matières amorphes présentes dans le volume vide des micropores. Les atomes d'aluminium de la charpente peuvent être extraits par une solution d'acide concentrée qui rompt les liaisons Si-O-Al.^[90] Des acides inorganiques tels que l'acide nitrique, l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, ou des acides organiques sont capables de désaluminer les zéolithes.^[91,92] La préparation de zéolithes hiérarchisées peut être encore effectuée via post-modification chimique en utilisant de forts agents chélatants tels que l'acide ethylenediaminetetraacétique (EDTA),^[93,94] l'hexafluorosilicate d'ammonium^[95,96] ou le tetrachlorure de silicium.^[97]

B.7.2. Méthodes utilisant une empreinte de carbone (hard- template)

Bien que différentes stratégies pour concevoir des zéolithes avec des mésopores aient été proposées, la synthèse utilisant une empreinte quelconque (hard-template) est employée en raison de sa polyvalence. Jacobsen et al.^[98] ont montré que lorsqu'un excès de gel de synthèse (conduisant à une zéolithe), par rapport à la matrice carbone (noir de carbone), est utilisé, il est possible que les cristaux de zéolithe se développent autour de particules de carbone. La matrice de carbone est alors éliminée par combustion menant à des cristaux avec un système de mésopores. Le choix de matrice de carbone permet de contrôler le système mésoporeux. De grands cristaux de zéolithe ZSM-5 avec une distribution poreuse de 10-100 nm ont été préparés. Cette stratégie a été étendue à d'autres zéolithes comme les TS-1, TS-2, silicalites-2 et ZSM-11,^[99,100] mais aussi aux zéolithes de type **MFI**, **MEL**, ***BEA**, **AFI** et **CHA** préparées en milieu fluorure.^[101]

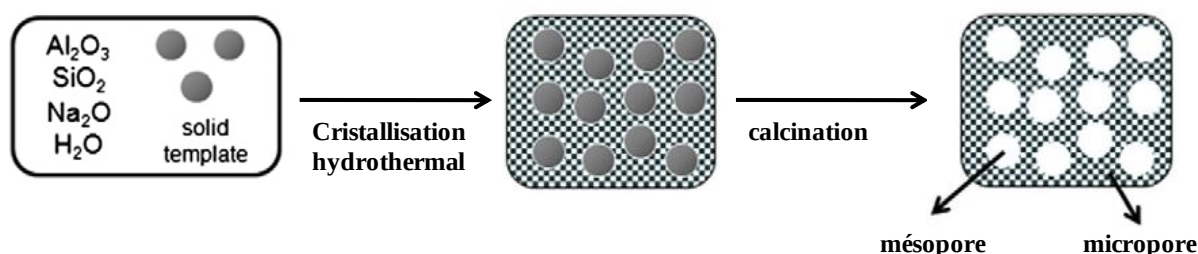


Figure I-21 : Représentation schématique de la stratégie « hard-template ». ^[66]

La synthèse de cristaux de zéolithes mésoporeuses, montrée précédemment, utilise des particules de carbone de différentes dimensions. Cependant, il est possible d'utiliser comme

empreinte d'autres matériaux carbonés comme les nanotubes de carbone,^[102,103] les nanofibres de carbone,^[104,105] les carbones mésoporeux de type CMK,^[106,107] les aérogels de carbone,^[108,109] ou encore le sucre.^[110]

B.7.3. Utilisation de gabarits sacrificiels (soft-template)

Il est très difficile d'obtenir des zéolithes possédant des mésopores et des micropores à partir d'un gel de synthèse préparé en présence d'un structurant spécifique d'une zéolithe et de tensioactifs organiques conventionnels conduisant aux matériaux mésoporeux organisés. En effet, ces agents tensio-actifs seraient expulsés du gel « aluminosilicate » pendant le processus de cristallisation de la zéolithe, ce qui empêcherait les tensio-actifs de contribuer à la formation d'une structure mésoporeuse lors de la croissance des cristaux de zéolithes.

Choi et al. ont alors étudié la synthèse directe de méso-zéolithes en utilisant des organosilanes amphiphiles (surfactant) comme template.^[111] Ils ont utilisé le chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propylhexadécyldiméthylammonium ($[(\text{CH}_3\text{O})_3\text{SiC}_3\text{H}_6\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_n\text{H}_{2n+1}]\text{Cl}^-$, TPHAC avec $n=12, 16$ et 18). Ces composés possèdent un groupe hydrolysable ($-\text{OCH}_3$) pouvant interagir lors de la croissance des cristaux de zéolithes ainsi qu'une longue chaîne linéaire attachée par une liaison Si-C qui est stable dans les conditions de synthèse des zéolithes et qui peut générer des micelles créant ainsi des mésopores. En introduisant le TPHAC dans un gel classique de synthèse de zéolithe, des mésopores ont été obtenus après un traitement hydrothermal en autoclave pour des zéolithes ZSM-5 et A. La porosité est libérée par combustion (calcination) du tensioactif et du structurant organique de la zéolithe. Par exemple, une zéolithe ZSM-5 bien cristallisée avec des mésopores étroitement distribués (centrés à 3,1 nm) a été obtenue après 5 jours à 130 °C avec le TPHAC ($n=16$). Choi et al.^[112] ont montré que le diamètre des pores était plus important lorsque la longueur de la chaîne alcane $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}$ et la température de synthèse augmentaient. L'utilisation de tensioactifs pour synthétiser des méso-zéolithes présente l'avantage de pouvoir contrôler efficacement la dimension des mésopores (de 2 à 20 nm) en fonction de la nature et des propriétés du tensioactif employé.

En 2012, l'équipe de Schwieger a mis en place un protocole simple pour la synthèse de nanofeuillets hiérarchisés (mésoporosité intercristalline) de zéolithes X en ajoutant un seul tensioactif de type organosilane (chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyl

hexadecyldimethylammonium) dans un gel conduisant habituellement à la synthèse de gros cristaux de zéolithe X.^[113]

On peut penser que dans les conditions basiques de synthèse de la zéolithe X, les groupements méthoxy $[(CH_3O)_3Si-]$ du tensioactif s'hydrolysent pour donner lieu à des groupements hydroxyle $[HO-Si-]$. Ces derniers groupements sont responsables des liaisons $-Si-O-Si-$ et $Si-O-Al-$ qui se créent entre le tensioactif et les cristallites de zéolithe X. Ces liaisons et la formation de micelles par la chaîne alkyle $-C_nH_{2n+1}$ du tensioactif conduisent à la formation d'une mésoporosité, à l'inhibition de la croissance des cristallites NaX et à la formation de nanofeuillets hiérarchisés de type FAU.

En s'inspirant de ces travaux, notre équipe a pu synthétiser et tester 5 organosilanes du même type que celui utilisé par l'équipe de Schwieger, en modifiant la longueur de la chaîne carbonée ($R=4, 8, 12, 16, 18$). L'influence de deux paramètres importants sur la synthèse de nanofeuillets hiérarchisés de type FAU a été mise en évidence : la longueur de la chaîne alkyle des organosilanes et leur concentration dans le milieu de synthèse. Une longueur de chaîne de 12 carbones minimum et une concentration de 0,011 M de l'organosilane dans le gel réactionnel se sont avérées nécessaires pour l'obtention de nanofeuillets hiérarchisés de type FAU.^[114]

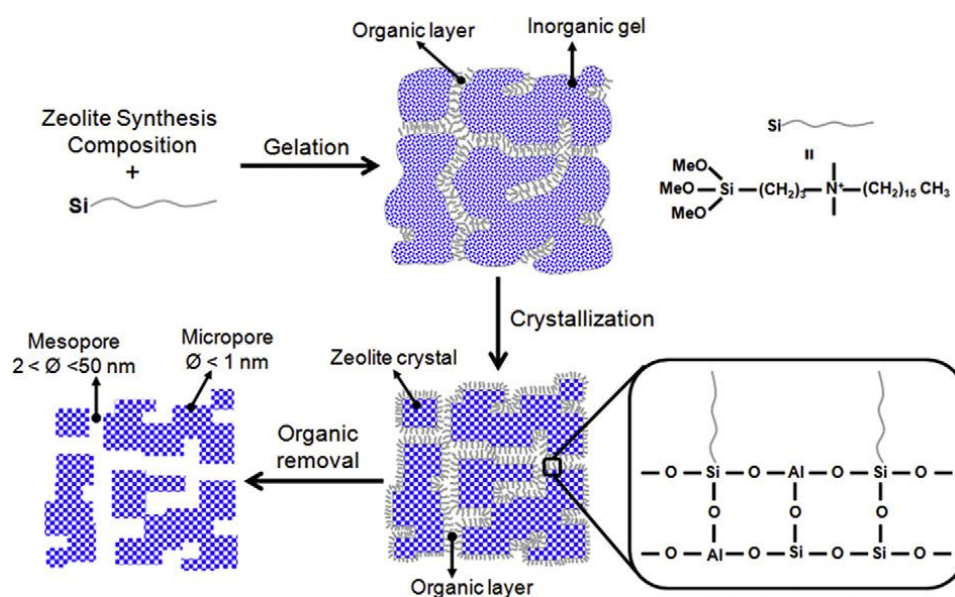


Figure I-22 : Représentation schématique des processus de cristallisation des zéolithes mésoporeuse en utilisant les tensioactifs organosilane comme agent structurant.^[66]

B.7.4. Utilisation des composés bifonctionnels

Les agents structurants sont des molécules organiques dont la conception s'articule autour d'un atome d'azote et pouvant former jusqu'à quatre liaisons. Les travaux de Jansen,^[115] repris ensuite par Beck et Davis,^[116] puis Lee et al.,^[117,118] ont cependant démontré qu'il est possible d'utiliser des composés polycationiques afin de structurer diverses zéolithes possédant des canaux linéaires, dont la zéolithes ZSM-5. Les fonctions structurantes, de la forme di et tri-(tetraalkylammonium), sont reliées par une chaîne hydrogénocarbonée linéaire (avec 6 carbones : hexane) dont la longueur correspond exactement à la distance entre deux sites occupés par l'agent structurant conventionnel.

L'équipe Ryoo et al.^[81,82,83] a réalisé plusieurs composés bifonctionnels appliqués à la synthèse des zéolithes. Ceux-ci sont composés d'au moins deux fonctions structurantes reliées entre elles par des chaînes hydrogénocarbonées linéaires (avec 6 carbones : hexyl), ainsi que d'une chaîne hydrogénocarbonée comportant 10 à 30 atomes de carbones, possédant des propriétés hydrophobes (Figure I-23).

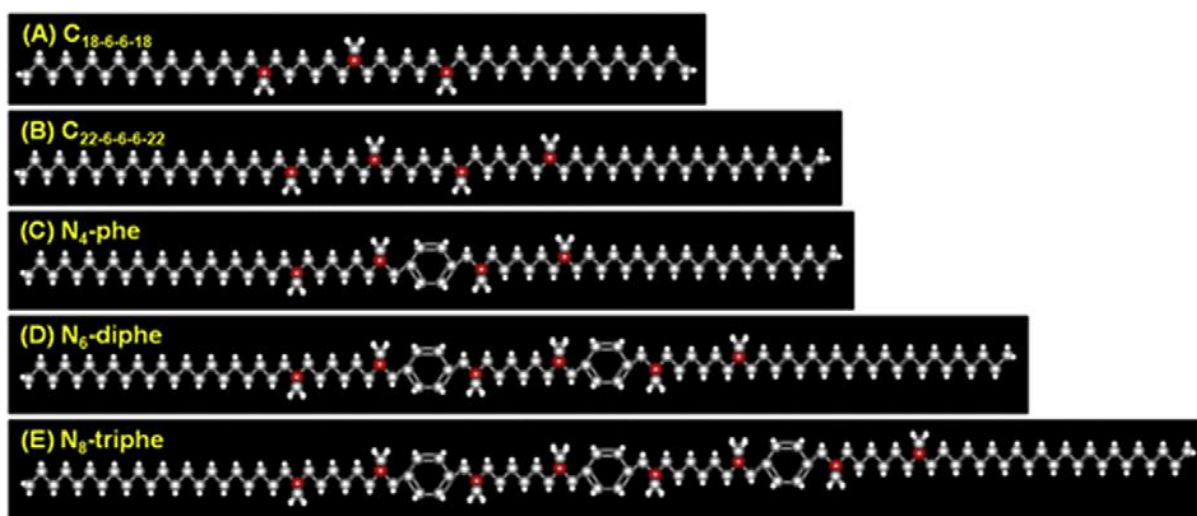


Figure I-23 : Représentation en 3 D des différents agents structurants bifonctionnels générant des zéolithes hiérarchisés.^[66] Les sphères rouges représentent les atomes d'azote.

Ils sont ainsi parvenus à synthétiser des nanofeuillets ou des nanoéponges zéolithiques de types structuraux **MFI**, ***BEA**, et **MTW** dont l'épaisseur est contrôlée par le nombre de fonctions structurantes du composé bifonctionnel. En particulier, Ryoo et al.^[81] ont démontré que le composé $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}Br_2$ permet d'obtenir des nanofeuillets de zéolithe de type ZSM-5 (**MFI**) d'une épaisseur de 2 nm selon l'axe

cristallographique *b*. Cette morphologie spécifique est induite par l'organisation à l'échelle supramoléculaire des composés bifonctionnels, la chaîne alkyle hydrophobe (C_{22} -) entraînant la micellisation du système réactionnel et bloquant ainsi toute croissance selon l'axe *b*, (Figure I-24). Il en résulte une morphologie de type rose de sable, dont l'épaisseur des lamelles est composée d'une alternance de nanofeuillets zéolithiques et de couches micellaires. Comme dans le cas des précurseurs lamellaires, il est possible de désaluminer ces matériaux ou d'incorporer des piliers de silice entre les nanofeuillets, permettant d'exalter ses caractéristiques texturales.

L'utilisation de ces matériaux à grandes échelles se heurte néanmoins à la complexité des composés bifonctionnels utilisés.

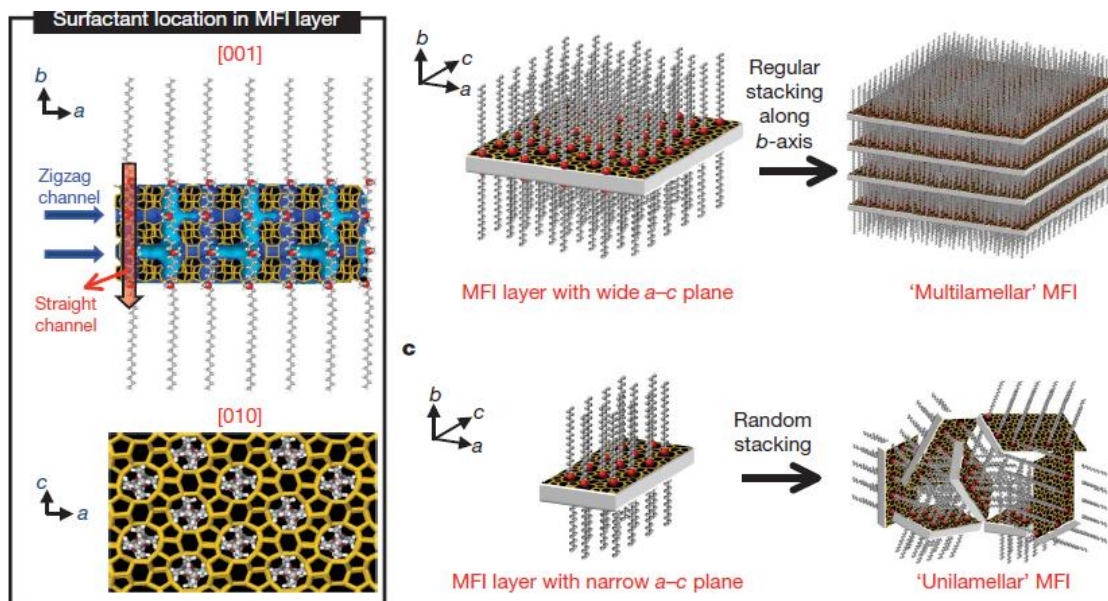


Figure I-24 : Représentation schématique de la cristallisation des nanofeuillets **MFI** structuré par le composé $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}Br_2$.^[81]

Une autre méthode a été développée par l'équipe japonaise Okubo et al.^[119] pour obtenir des nanofeuillets de type **MFI** auto-assemblés par inter-croissance séquentielle, en utilisant un agent structurant organique simple de type « ammonium di-quaternaire ».

Cet agent structurant réagit avec les nanoparticules amorphes pour former des zéolithes en forme de plaquettes ensuite il renforce l'inter-croissance rotationnelle de 90° qui se développe pendant la croissance des cristaux. Les nanoparticules et les espèces solubles dans la solution

fournissent ensemble les précurseurs pour la croissance des cristaux, et enfin, les cristaux de zéolithe évoluent dans la structure hiérarchique (Figure I-25)

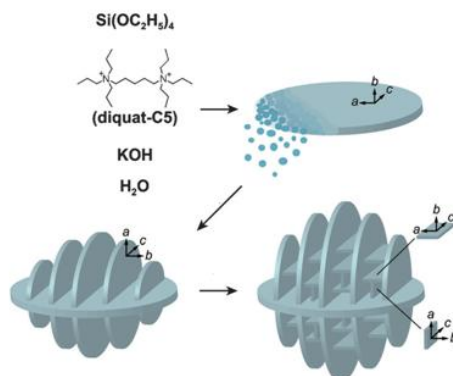


Figure I-25 : Schéma représentatif de la formation des zéolithes hiérarchisées de type structural **MFI**.^[119]

C. Adsorption

C.1. Phénomène d'adsorption

Bien que connu depuis l'antiquité, le phénomène d'adsorption a été mis en évidence en 1777 par Fontana^[120] qui observa qu'un charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable de stocker de grandes quantités de gaz. Les premières études systématiques du phénomène furent engagées en 1814 par les travaux de Saussure^[121] qui a montré que tout gaz pouvait être stocké dans des matériaux poreux (charbon, liège ...) et que le processus d'adsorption s'accompagnait d'une variation de température. Il émit également l'hypothèse que la capacité de stockage du solide dépendait de la surface spécifique de l'échantillon. En 1843, Mitscherlich^[122] a mis en valeur le rôle des pores et introduisit ainsi la notion de volume poreux, qui, avec la surface spécifique, sont des facteurs qui jouent un rôle déterminant dans le processus d'adsorption. Mais ce n'est qu'en 1881 que le terme "adsorption" fut utilisé pour la première fois par Kayser^[123] pour rendre compte de la « fixation » des molécules d'un gaz ou d'un liquide (espèce adsorbable) à la surface d'un solide (adsorbant).

C.1.1. Principe général de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène exothermique qui met en jeu deux types d'interaction que sont les interactions adsorbant/adsorbat (entre le solide et les molécules adsorbées) et les interactions adsorbat/adsorbat (entre les différentes molécules adsorbées).

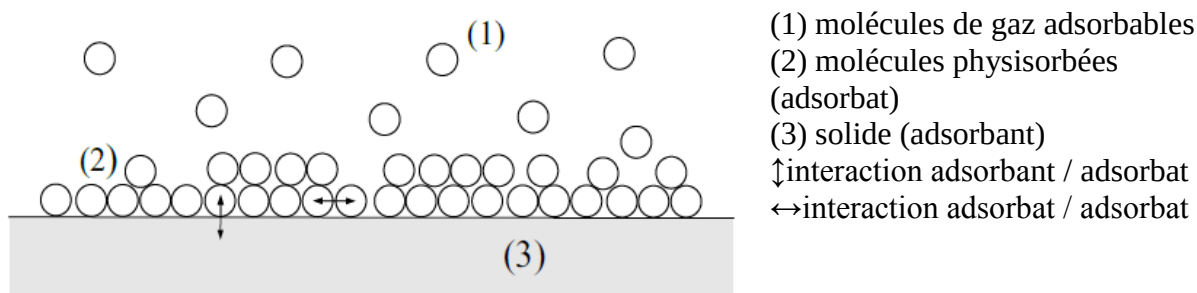


Figure I-26 : Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide.

Suivant la nature et l'intensité des forces de liaison mises en jeu, on distingue l'adsorption chimique (chimisorption) et l'adsorption physique (physisorption).^[124,125] L'adsorption chimique s'effectue par la formation de liaisons chimiques (covalentes ou ioniques) entre l'adsorbat et l'adsorbant et met en jeu des énergies de l'ordre de 100 à 400 kJ.mol⁻¹. La

chimisorption est spécifique : la formation de liaisons chimiques a lieu entre une molécule d'adsorbat et un site spécifique de la surface. Ce processus est irréversible. L'adsorption physique s'effectue sans formation de liaisons chimiques. Les interactions entre les molécules et le solide sont de nature purement physique (de type van der Waals) et les énergies mises en jeu sont plus faibles que celles observées dans le cas de la chimisorption ($<100 \text{ kJ.mol}^{-1}$). Ce phénomène est celui qui se produit le plus couramment dans les procédés de séparation par adsorption. Il est réversible et peut être multicouche.

C.2. Aspect énergétique

Différents types d'interaction sont susceptibles d'avoir lieu au cours du processus d'adsorption. Elles peuvent être intermoléculaires ou intramoléculaires, spécifiques ou non spécifiques.

C.2.1. Interactions adsorbant/adsorbat

Les interactions intermoléculaires ^[126,127,128] adsorbant/adsorbat sont toujours de type non-spécifique (quelles que soient la nature des molécules adsorbables et celle du solide). Elles peuvent présenter en plus un caractère spécifique dès lors que l'adsorbant et l'espèce adsorbable présentent une répartition particulière de charges.

C.2.1.1. Interactions non-spécifiques

L'énergie globale des interactions non-spécifiques est la somme de trois contributions :

- Le *potentiel de dispersion* (Φ_D). ^[129,130,131] La fluctuation très rapide des électrons au sein des atomes de l'adsorbant et de l'adsorbat entraîne la formation de moments dipolaires qui interagissent entre eux. Ce type d'interaction est appelé interaction de dispersion ou bien interaction de LONDON,
- Le *potentiel de répulsion* (Φ_R) (interaction à courte distance). ^[132,133,134] Cette force découle du principe d'exclusion de PAULI et empêche les nuages électroniques des atomes i de l'adsorbat et j de l'adsorbant de s'interpénétrer lorsqu'ils se rapprochent. Cet effet répulsif s'oppose à l'effet attractif de dispersion évoqué ci-dessus,

La résultante de ces deux forces de dispersion et de répulsion précitées conduit au potentiel de LENNARD-JONES. ^[135] Il traduit la variation de l'énergie potentielle en fonction de la distance r_{ij} entre les atomes i de l'adsorbat et j de l'adsorbant,

- Le *potentiel de polarisation* (Φ_P). Si l'adsorbant est polaire ou contient des groupes polaires ou des électrons π , il donne lieu à un champ électrique qui induit un dipôle dans les molécules de gaz.

C.2.1.2. Interactions spécifiques

Les interactions spécifiques sont principalement d'origine électrostatique et l'énergie résultante est la somme de deux composantes :

- Le potentiel de dipôle permanent ($\Phi_{F\mu}$). Le champ électrique induit par un solide polaire a toujours pour conséquence des interactions de polarisation mais peut également induire des interactions supplémentaires quand les molécules de gaz possèdent un dipôle permanent μ .
- Le moment quadripolaire (Φ_{FQ}).^[136] Cette contribution n'existe que si les molécules adsorbées présentent un moment quadripolaire Q (CO, CO₂, N₂, ...).

C.2.2. Interactions adsorbant/adsorbant

Contrairement au cas précédent, les interactions adsorbant/adsorbant (Φ_{SP}) sont de nature purement spécifique. Trois composantes sont prises en compte dans de telles interactions :

- Une contribution associée aux forces attractives de type *van der Waals*,
- Une contribution associée aux forces de *répulsion*,
- Et une contribution coulombienne d'origine *électrostatique*.

En conclusion, l'énergie totale d'interaction, $\Phi(r)$, d'une molécule située à une distance "r" de la surface d'un solide, rend compte de la somme des contributions dues aux interactions adsorbant/adsorbant et adsorbant/adsorbant :

$$\Phi(r) = \underbrace{\Phi_D + \Phi_R + \Phi_P}_{\text{Interactions non-spécifiques}} + \underbrace{\Phi_{Fm} + \Phi_{FQ} + \Phi_{SP}}_{\text{Interactions spécifiques}}$$

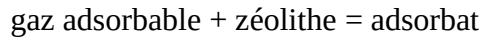
C.3. Aspect thermodynamique

Cette étude procure des renseignements au niveau macroscopique qui permettent de remonter aux différentes interactions intervenant dans le phénomène de physisorption. Les résultats sont obtenus à l'aide de diverses méthodes, à l'équilibre thermodynamique.

C.3.1. Définition du système thermodynamique

Les travaux présentés dans ce mémoire abordent la thématique générale de la compréhension des interactions entre un solide poreux et un gaz. Le système thermodynamique est constitué par une zéolithe (l'adsorbant), un gaz (l'espèce adsorbable) et le fluide adsorbé (l'adsorbat).

Les paramètres intensifs de ce système sont la pression du gaz (P), la température (T) et la pression d'étalement (π). D'un point de vue thermodynamique, tout se passe comme si la zéolithe était une solution, le solvant étant la structure zéolithique et le soluté l'adsorbat. L'équilibre thermodynamique résultant de l'adsorption d'un gaz sur un solide est donc le suivant :



La variance V de cet équilibre est calculée à partir de la relation suivante :

$$V = N - R + \pi - \Phi$$

Où,

N : nombre de constituants indépendants = 3 (gaz adsorbable, zéolithe, adsorbat)

R : nombre de relations indépendantes = 1 (un équilibre thermodynamique)

π : nombre de grandeurs intensives autres que la composition = 3 (température T , pression P , pression d'étalement π)

Φ : nombre de phases = 3 (la phase gazeuse, l'adsorbant et la phase adsorbée)

Ainsi $V = 2$, le système est divariant. Il suffit de fixer deux paramètres intensifs pour connaître le troisième. Cette étude thermodynamique peut-être réalisée à partir de trois types de tracés :

- des isothermes : elles reportent la quantité de matière adsorbée n en fonction de la pression P à température constante T , $n = f(P)T$,
- des isobares : elles représentent la quantité de matière adsorbée n en fonction de la température de l'adsorbant T à pression constante, $n = f(T)P$,
- des isostères : elles expriment la pression du gaz en fonction de la température à quantité de matière adsorbée constante n , $P = f(T)n$,

C.3.2. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption/désorption fournissent des informations sur l'affinité d'adsorption à basse pression et la capacité d'adsorption à pression élevée (interactions adsorbant/adsorbat et adsorbat/adsorbat). Elles fournissent des informations sur la nature du matériau (solide poreux ou non, volume poreux, taille des pores...). Elles sont répertoriées en fonction de leur forme en six catégories selon la classification IUPAC ^[137] (International Union of Pure and Applied Chemistry) (Figure I-27) :

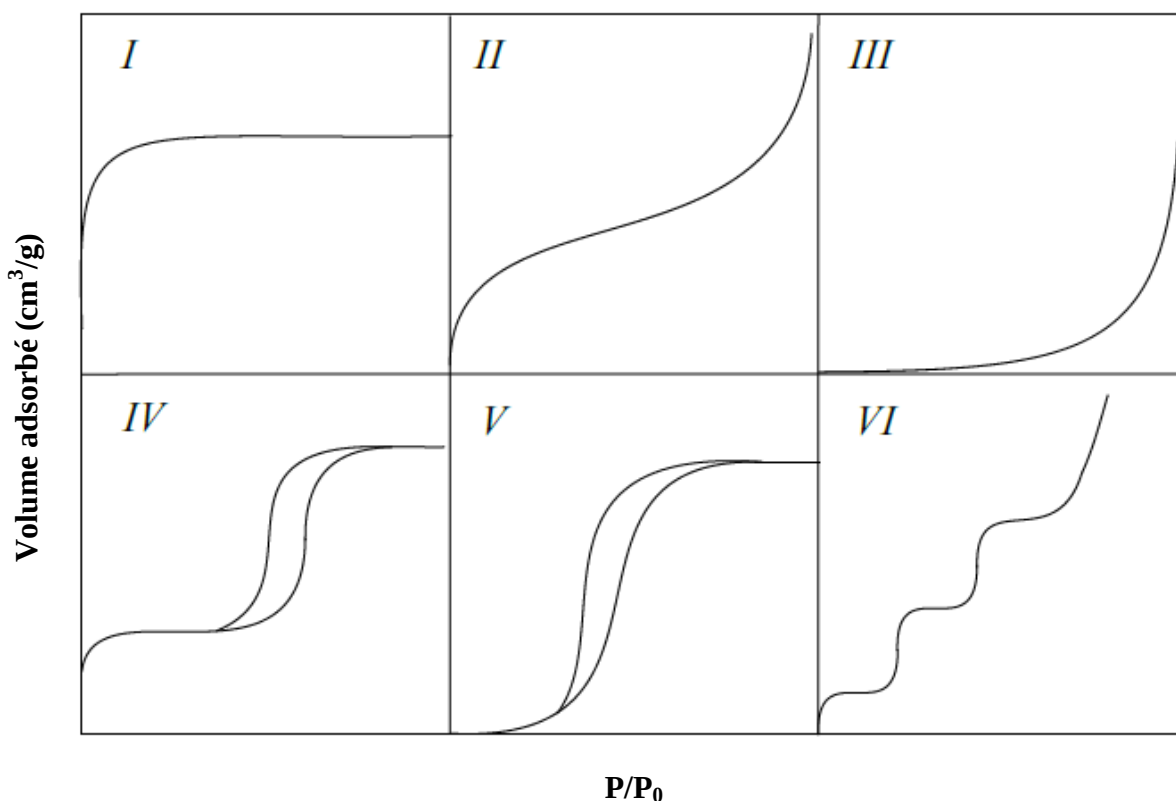


Figure I-27 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC. ^[137]

- Les isothermes de type I sont caractéristiques d'une adsorption sur des matériaux microporeux (diamètre des pores inférieurs à 2 nm). A basse pression, la partie concave de la courbe rend compte d'interactions adsorbant/adsorbat fortes. La quantité maximale absorbée dépend du volume microporeux disponible.
- Les isothermes de type II et III sont représentatives de l'adsorption sur des solides non poreux ou macroporeux (diamètre des pores supérieurs à 50 nm). Elles sont caractérisées par une adsorption monocouche / multicouche illimitée à saturation. Dans le cas de l'isotherme de type II, le point d'inflexion de l'isotherme à basse

pression relative correspond au remplissage de la monocouche. L'isotherme de type III (peu répandue) caractérise des interactions faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat.

- Les isothermes de type IV rendent compte de l'adsorption sur des solides mésoporeux (diamètre des pores compris entre 2 et 50 nm). A saturation, le processus d'adsorption est limité. Elles présentent une boucle d'hystérèse, associée à un phénomène de condensation capillaire de l'adsorbat dans les mésopores. Dans le domaine des basses pressions, l'allure des isothermes de type IV se rapproche de celle des isothermes de type II.
- Les isothermes de type V sont assez peu communes, elles sont représentatives de l'adsorption sur certains solides poreux. Dans le domaine des basses pressions, l'allure des isothermes de type V se rapproche de celle des isothermes de type III avec des interactions faibles entre l'adsorbant et l'adsorbat.
- Les isothermes de type VI sont caractéristiques d'une adsorption multicouche par paliers sur une surface uniforme non-poreuse. La hauteur des différents paliers représente la capacité de chacune des couches adsorbées.

C.4. Adsorption d'effluent gazeux dans les zéolithes

C.4.1. Adsorption dans les zéolithes de type structural FAU

Dans les zéolithes de type structurale **FAU** quatre sites cristallographiques des cations compensateurs de charge sont définis (Figure I-28) :

- Le site I, situé au centre d'un prisme droit à base hexagonale reliant deux cages sodalites ;^[138]
- Le site I', situé à l'intérieur d'une cage sodalite et près d'une fenêtre hexagonale, la reliant, via un prisme droit à base hexagonale, à une cage sodalite voisine ;^[139,140]
- Le site II, situé à l'intérieur d'une supercage et près d'une fenêtre hexagonale d'une cage sodalite ;^[138]
- Le site III, situé dans une supercage près d'une fenêtre carrée d'une cage sodalite reliant deux prismes droits à base hexagonale. Ce site est parfois dégénéré en plusieurs sites désignés par III'.^[138,139]

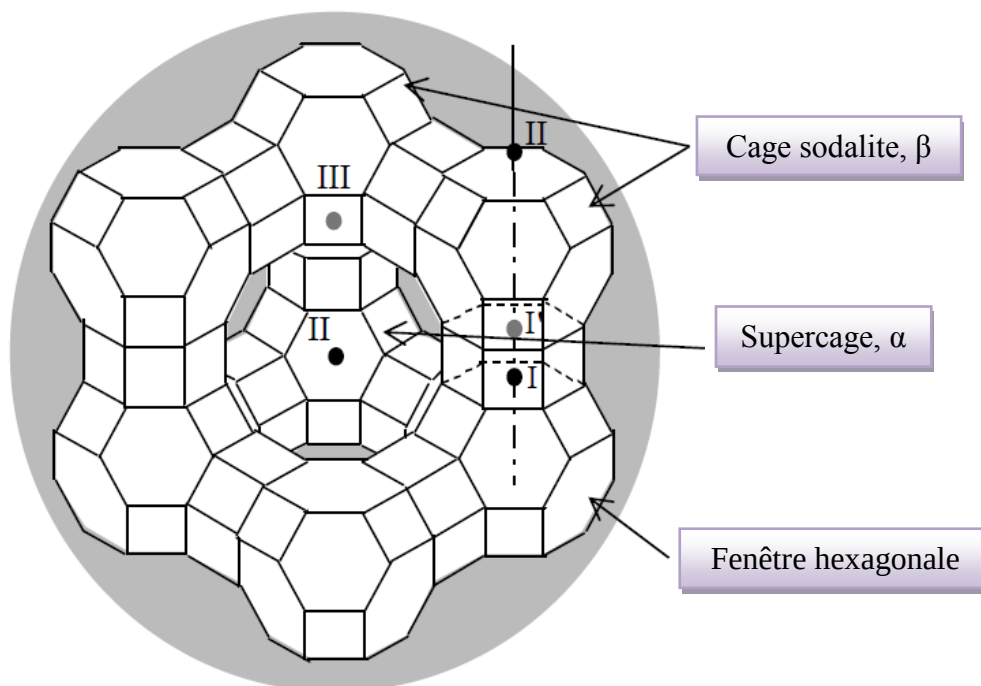


Figure I-28 : structure d'une zéolithe de type **FAU**: représentation d'une supercage et les sites cristalllographiques des cations de compensation.

La distribution cationique, ou la répartition des cations extra-charpente dans les sites cristalllographiques, dépend de la composition chimique (rapport Si/Al) et de la structure de la **FAU**, mais aussi de la présence de molécules organiques adsorbées (comme les hydrocarbures) et de l'état d'hydratation de la **FAU**.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'adsorption de molécules organiques dans les zéolithes de type **FAU** (tableau I-2). Plusieurs techniques (manométriques, gravimétriques, calorimétriques, chromatographiques...) ont été utilisées et ont permis de déterminer des isothermes d'adsorption, des capacités d'adsorption à saturation, ou encore des énergies d'adsorption et des constantes de Henry. Les isothermes d'adsorption d'alcane sur les zéolithes de type **FAU** sont de type I. À des températures inférieures à 100 °C, les alcanes s'adsorbent plutôt sur les sites acides de Brønsted via des liaisons hydrogène entre le dipôle induit de l'alcane et le groupe hydroxyle de la zéolithe.

Dans le cadre de notre étude, nous allons nous intéresser plus particulièrement à l'adsorption de n-hexane dans les **FAU**. Les capacités d'adsorption obtenue pour les zéolithes de type **FAU** sont comprises entre 20,92 et 29 molécules par maille.

Tableau I-2 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de n-hexane dans les zéolithes de type FAU.

Zéolithes	Température (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Capacité d'adsorption (molécules par maille)	Technique	Référence
FAU-Y (Si/Al=3,4)	25 °C	148	23,12	Thermobalance	Le Van Mao et al. ^[141]
FAU-Y (Si/Al=2,7)	22 °C	158	24,72	Thermobalance	H.Kirsch et al. ^[142]
EMC-1 (Si/Al=3,17)	22 °C	133	20,92	Thermobalance	H.Kirsch et al. ^[142]
FAU-X (Si/Al=1,25)	Température ambiante	143	22,34	Chromatographique	Makowski et al. ^[143]
FAU-Y (Si/Al=17)	Température ambiante	150	23,43	Chromatographique	Makowski et al. ^[143]
FAU-Y (Si/Al=100)	Température ambiante	135	21	Chromatographique	Makowski et al. ^[143]
FAU-Y	25 °C	148	23,1	Thermobalance	Cosseron et al. ^[144]
EMC-1	25 °C	176	27,5	Thermobalance	Cosseron et al. ^[144]
FAU-X	25 °C	185,6	29	Balance McBain	Joshi et al. ^[145]

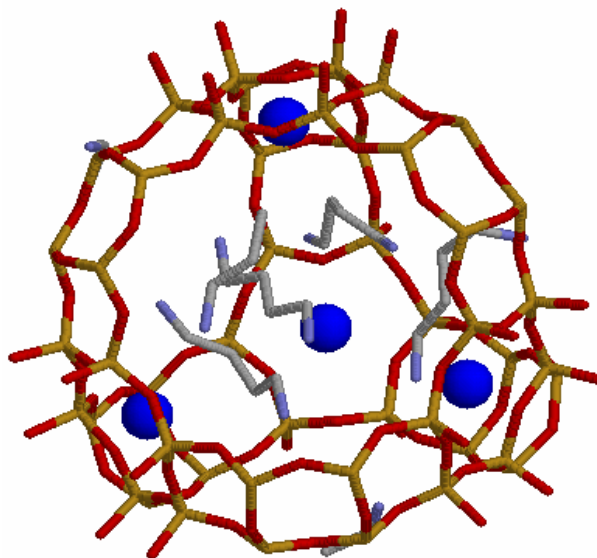


Figure I-29 : Molécules de n-hexane adsorbé dans une supercage de **FAU**.^[142]

Les molécules de n-hexane sont volumineuses pour entrer dans la cage de sodalite. Elles sont localisées dans la supercage (Figure I-29). Ces molécules sont de plus réparties de façon aléatoire dans la supercage.^[142]

C.4.2. Adsorption dans les zéolithes de type structural MFI

Dans les zéolithes de type **MFI** trois sites géométriques d'adsorption distincts sont définis (Figure I-30) :

- les sites I, dans les canaux sinusoïdaux, de l'ordre de $0,51 \times 0,55 \times 0,66 \text{ nm}^3$,^[146,147]
- les sites II, dans les canaux droits, de l'ordre de $0,54 \times 0,56 \times 0,45 \text{ nm}^3$,^[147,148]
- les sites III, aux intersections des canaux droits et sinusoïdaux, d'un diamètre de l'ordre de $0,9 \text{ nm}$.^[149]

Une maille de zéolithe **MFI** contient quatre sites I, quatre sites II et quatre sites III.

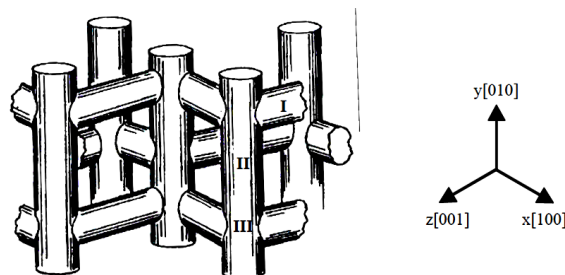


Figure I-30 : Représentation de la microporosité de la zéolithe **MFI** avec les différents sites géométriques d'adsorption.

De nombreuses études ont été réalisées sur l'adsorption de molécules dans les zéolithes de type **MFI**. Le Tableau I-3 présente les résultats des capacités d'adsorption de la zéolithe silicalite-1 pour les molécules de n-hexane.

Tableau I-3 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de n-hexane dans les zéolithes de type **MFI**.

Zéolithes	Température (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Capacité d'adsorption (molécules par maille)	Technique	Référence
MFI	20 °C	122,36	8	Thermobalance	Wu et al. ^[150]
MFI	Température ambiante	116	8	Thermobalance	Long et al. ^[151]
MFI	25 °C	107,7	7,2	Thermobalance	Beschmann et al. ^[152]
MFI	100 °C	105	7,02	Thermobalance	Eder et al. ^[153]
MFI	22 °C	115	7,7	Thermobalance	H. Kirsch et al. ^[142]
MFI	25 °C	110,3	7,3	Thermobalance	Cosseron et al. ^[144]
MFI	90 °C	80	5,34	Thermobalance	Xu et al. ^[154]
MFI	90 °C	100	6,7	Thermobalance	Xu et al. ^[154]

La plupart des isothermes d'adsorption d'alcane dans les zéolithes de type **MFI** sont de type I selon la classification de l'IUPAC. Cependant, une marche a été observée sur l'isotherme d'adsorption^[155] de n-hexane lorsque la quantité adsorbée atteint environ la moitié de la capacité d'adsorption totale, c'est-à-dire, 3,7 molécules de n-hexane par maille. Ce nombre, proche de 4, correspond au nombre d'intersections entre les canaux droits et les canaux sinusoïdaux dans une maille de zéolithe **MFI**. À faible taux de remplissage, il est généralement admis que les molécules de n-hexane s'adsorbent dans les canaux sinusoïdaux, mais à fort remplissage, la localisation des molécules est déterminée par le remplissage

complet des pores (Figure I-31). Cette marche a également été observée par Sun et al.^[156], Van Well et al.^[157] et Eder et al..^[153] Ce comportement a été prédit par une étude menée par simulation par Smit et al..^[158] Cette simulation indique que la déviation par rapport à une isotherme de type I se produit lorsque la longueur de l'hydrocarbure considéré est de la même taille que les canaux sinusoïdaux.

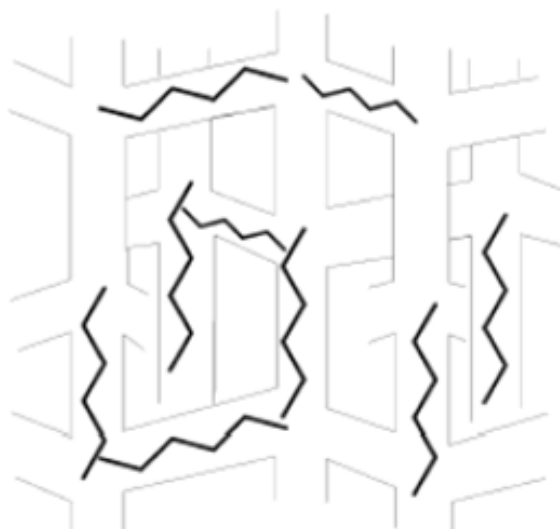


Figure I-31 : Vue schématique des molécules de *n*-hexane situées indifféremment dans les canaux droits, sinusoïdaux ou les intersections de la silicalite-1.

L'adsorption d'alcane linéaires dans les pores étroits des zéolithes de type **MFI** est très forte^[159,160]. Le compactage des molécules de *n*-hexane est presque parfait. Le remplissage total des pores est atteint pour une pression relative de 0,5. Ceci n'est pas le cas des molécules branchées qui ne profitent pas d'un empilement favorable dans les pores du fait d'un encombrement stérique important. Baron et al.^[161] passent en revue la littérature et citent tous les travaux traitant de l'adsorption d'alcane linéaires sur la zéolithe ZSM-5, et notamment les enthalpies d'adsorption. Il existe une relation linéaire entre les énergies d'adsorption et le nombre de carbones des alcanes. Cette relation peut s'expliquer par le caractère additif des forces de dispersion mises à contribution lors de l'adsorption. Eder et al.^[29] prétendent qu'aux faibles taux de recouvrement, les hydrocarbures sont adsorbés à proximité des sites acides de Brønsted des zéolithes. Avec les interactions de dispersion, les liaisons hydrogènes contribuent à l'enthalpie totale d'adsorption. La force de la liaison hydrogène augmente avec la taille de l'alcane en raison de l'augmentation de la polarisabilité moyenne de l'alcane avec la longueur de la chaîne. Les capacités d'adsorption de *n*-hexane obtenue pour les zéolithes de type **MFI** sont comprises entre 7 et 8 molécules par maille.

C.4.3. Adsorption dans les zéolithes de type structural *BEA

La zéolithe bêta, possède un système tridimensionnel de canaux avec une ouverture de canaux à douze atomes T. Deux types de canaux sont interconnectés. Le premier type est constitué par deux systèmes de canaux linéaires et perpendiculaires à l'axe [001], d'ouverture ellipsoïdale de taille 6,4 x 7,6 Å. Le deuxième type correspond à un système de canaux tortueux, suivant l'axe [001], d'ouverture 5,5 x 5,5 Å (Figure I-32).

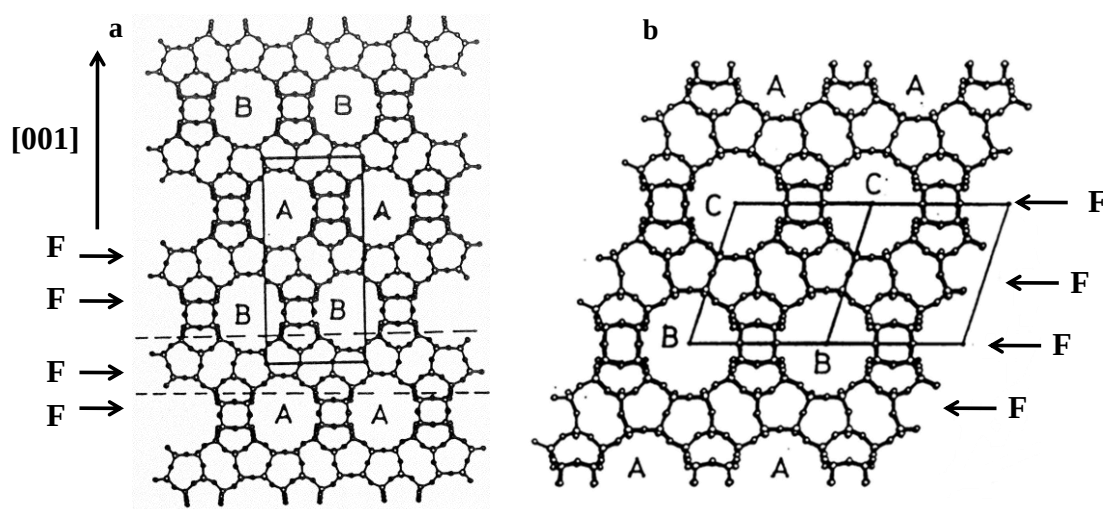


Figure I-32 : Représentation schématique des deux polymorphes principaux de la zéolithe *BEA. (a) projection du polytype A selon la direction [010]. (b) projection du polytype B selon la direction [110].

Contrairement aux zéolithes de type **MFI**, peu d'études ont été réalisées sur l'adsorption dans les zéolithes de type *BEA (tableau I-4). Reddy et al.^[162] ont étudié les capacités d'adsorption à l'équilibre de zéolithes bêta échangée par des cations H^+ , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} et La^{3+} . Différentes molécules ont été testées comme l'eau, le n-hexane, le cyclohexane et le benzène. Les auteurs ont montré que les capacités d'adsorption de n-hexane sont indépendantes de la nature du cation, mais dépendent fortement de la cristallinité des zéolithes (volume microporeux) et de la température. La capacité de piégeage en n-hexane diminue avec l'augmentation de la température surtout au-delà de 75 °C (tableau I-4).

Tableau I-4 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de n-hexane dans les zéolithes de type *BEA.

Zéolithes	Température (°C)	Capacité d'adsorption (mg/g)	Capacité d'adsorption (molécules par maille)	Technique	Reference
*BEA	25 °C	186,5	8,66	Mesure volumétrique	Reddy et al. ^[164]
*BEA	22 °C	134	6,24	Thermobalance	Kirsch et al. ^[142]
*BEA Purement silicique	25 °C	108	5 ^a	Thermobalance	Cosseron et al. ^[144]
*BEA Purement silicique	75 °C	98,38	4,5 ^a	Thermobalance	Cosseron et al. ^[144]
*BEA Purement silicique	150 °C	70,3	3,25 ^a	Thermobalance	Cosseron et al. ^[144]
*BEA	150 °C	74	3,2	Thermobalance	Bárcia et al. ^[163]
*BEA	200 °C	53,1	2,3	Thermobalance	Bárcia et al. ^[163]
*BEA	250 °C	29,4	1,3	Thermobalance	Bárcia et al. ^[163]

^a volume poreux de 0,19 cm³/g au lieu de 0,24 cm³/g, ce qui explique cette faible capacité d'adsorption en n-hexane.

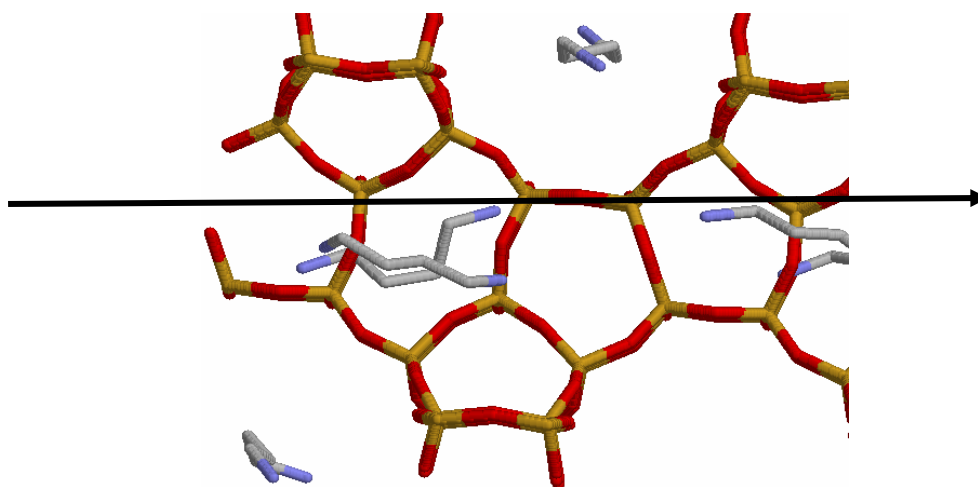


Figure I-33 : Représentation des molécules de n-hexane dans les pores de la zéolithe ***BEA**.^[142]

L'étude d'adsorption de n-hexane dans les zéolithes ***BEA**, montre que ces molécules sont allongées dans les canaux (Figure I-33). La flèche noire représente l'axe du canal selon X, les canaux selon Y sont perpendiculaire au plan du feuille.^[142]

D. Etude de la capacité de stockage d'énergie par intrusion/extrusion de liquide non mouillants au sein de la porosité

Cette partie du travail vise à chercher une solution aux problèmes énergétiques, et notamment la restitution de l'énergie produite par l'intrusion d'un liquide non mouillant (eau ou solutions salines) dans des zéolithes hydrophobes. L'objectif est l'étude des performances énergétiques de la zéolithe de type silicalite-1 présente sous différentes morphologies : microcristaux, nanocristaux, nids d'abeille. Nous démarrerons avec une étude bibliographique concernant l'intrusion et les principaux travaux effectués dans ce domaine.

Un système hétérogène lyophobic est constitué d'un matériau poreux et d'un liquide non mouillant (ou lyophobic) vis-à-vis de ce matériau. Lorsque l'on met en contact un matériau poreux avec un liquide non mouillant, ce dernier ne pénètre pas spontanément dans les pores par effet de capillarité. Pour le forcer à entrer, il est nécessaire d'exercer une pression externe sur le système. Le liquide commence à s'introduire dans les pores lorsque la pression appliquée atteint une valeur critique. La pression est alors augmentée jusqu'à ce que le matériau soit saturé de liquide. Celle-ci est ensuite abaissée et trois types de comportement peuvent être observés :

- le liquide évacue instantanément la matrice poreuse. Ce type de système peut être utilisé en tant qu'actionneur ou pour le stockage d'énergie mécanique (Figure I-34(a)),
- le liquide ressort à une pression inférieure à la pression d'intrusion. Cette hystérésis de pression est caractéristique d'une dissipation d'énergie. Celle-ci peut alors être utilisée pour fabriquer des amortisseurs (Figure I-34(b)),
- il se peut enfin que le liquide reste bloqué dans le matériau. Le système est alors qualifié de totalement dissipatif et peut servir de système pare-choc (Figure I-34(c)).

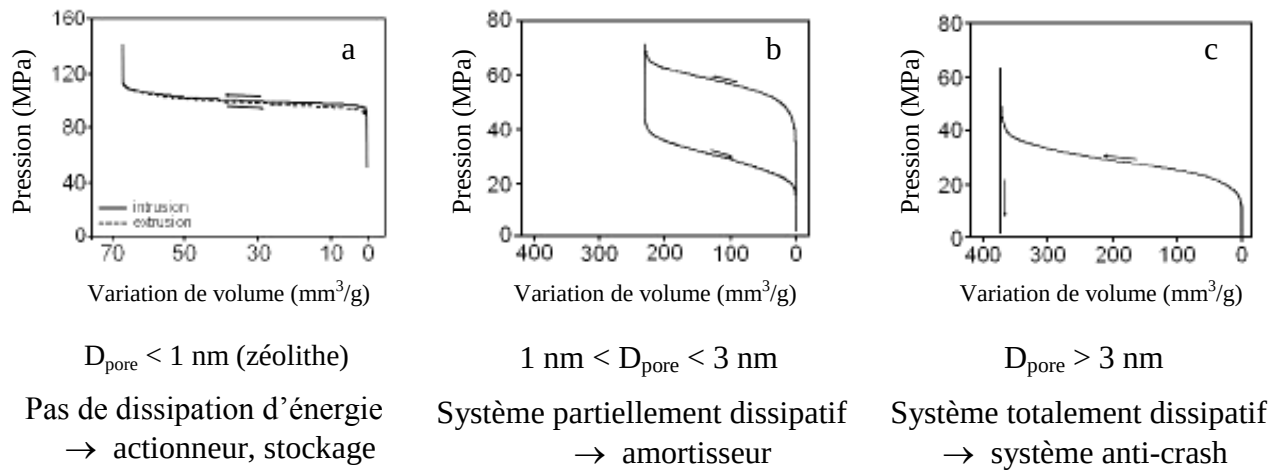


Figure I-34 : Comportements de systèmes hétérogènes hydrophobes.^[164]

Le comportement du système dépend essentiellement de la taille des pores du matériau, de leur structure, de la présence de défauts, du type des pores (cages ou canaux), de la dimensionnalité des canaux (1D, 2D ou 3D) et de leurs propriétés de surface ainsi que du liquide utilisé.

Les systèmes hétérogènes lyophobes sont généralement caractérisés par des courbes $P - \Delta V$ où P est la pression externe appliquée et ΔV , la variation de volume due à l'intrusion et l'éventuelle extrusion du liquide.

D.1. Tension de surface

La présence d'une interface augmente l'énergie du système. Ce dernier cherche donc à minimiser sa taille, ce qui se traduit par l'existence d'une tension dans le plan de l'interface.

Considérons une enceinte de volume V contenant des constituants i (au nombre de N_i), séparés en deux phases I et II, l'aire qui les sépare étant égale à A . La tension superficielle qui existe entre les deux phases est :

$$\gamma_{I-II} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T, V, N_i}$$

Pour augmenter la taille d'une interface, il faut donc appliquer au système une force opposée à cette tension. Une augmentation d'aire de $A \rightarrow A + dA$ produit une variation d'énergie libre dF associée au travail de la force appliquée par l'opérateur.

D.1.1. Loi de Laplace

Les formes géométriques adoptées à l'équilibre par les phases en présence peuvent présenter des surfaces courbes. Le profil géométrique adopté par une interface doit satisfaire un équilibre mécanique entre les pressions exercées par chaque milieu sur la surface de séparation et sa tension superficielle. La loi de Laplace décrit la discontinuité de pression de part et d'autre d'une interface courbe.

Le bilan des forces agissant sur un élément de surface dS dont les deux rayons de courbure principaux sont R_1 et R_2 (Figure I-35) donne l'expression de cette loi :

$$P_{int} - P_{ext} = \gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$$

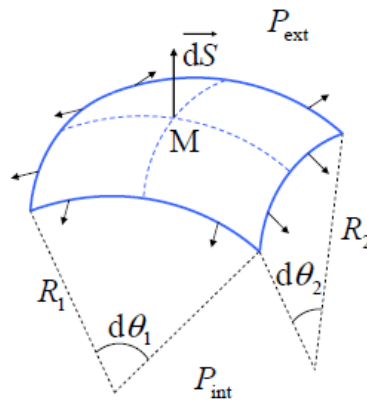


Figure I-35: Loi de Laplace.

On introduit souvent la courbure moyenne $\frac{1}{R} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right)$ et la loi s'écrit alors :

$$P_{int} - P_{ext} = \frac{2\gamma}{R}$$

Avec :

γ : énergie interfaciale de l'interface liquide /vapeur.

R : rayon de courbure.

La loi de Laplace confirme un résultat intuitif important : la pression est plus grande à l'intérieur de la concavité.

Cas d'une géométrie cylindrique

La loi de Laplace permet de définir la pression capillaire pour laquelle un ménisque de courbure constante est en équilibre dans un pore cylindrique. Considérons un capillaire cylindrique de rayon R_{cap} . Le ménisque hémisphérique possède un rayon de courbure tel que $R=R_{cap} / \cos\theta$ (Figure I-36).

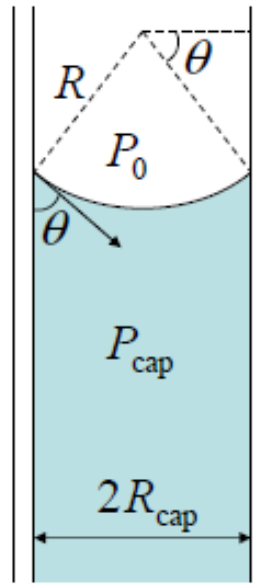


Figure I-36: Capillaire cylindrique.

La loi de Laplace s'écrit alors :

$$P_{cap} = \frac{-2\gamma\cos\theta}{R_{cap}}$$

Cette forme de la loi de Laplace est utilisée pour déterminer la pression d'intrusion d'un liquide non mouillant dans un matériau poreux.

Avec :

γ : énergie interfaciale de l'interface liquide /vapeur.

R_{cap} : rayon du cylindre.

θ : angle de contact.

D.2. Energie de surface

Au cours de l'intrusion d'un liquide non mouillant dans un matériau microporeux, une grande interface Ω transportant l'énergie libre de surface est produite. Le développement de

cette surface ($\Delta\Omega > 0$) conduit à une augmentation de l'énergie de Gibbs ($\Delta G > 0$), qui peut être donnée par la relation suivante :

$$\Delta G = -\gamma_L \cos \theta \Delta\Omega$$

Avec :

γ_L : énergie interfaciale liquide/vapeur.

$\Delta\Omega$: interface de surface solide/liquide.

Lorsque la pression est relâchée, afin de minimiser cette énergie ($\Delta G < 0$), le système réagit spontanément et diminue son interface solide / liquide ($\Delta\Omega < 0$) par extrusion du liquide hors des cavités du solide.

D.3. Origine du phénomène d'hystérésis

Les raisons qui expliquent la différence entre la pression d'intrusion et d'extrusion d'un liquide peuvent trouver leurs origines dans divers processus physico-chimiques.

D.3.1. Architecture du réseau poreux

L'architecture globale du réseau poreux pourrait être une explication de l'origine du phénomène d'hystérésis. En effet, le chemin suivi par le liquide dans la porosité d'un matériau amorphe désordonné s'effectue à travers une succession assez complexe de canaux comportant divers rétrécissements reliant des cavités de plus grandes dimension. Dans ces conditions, l'intrusion se ferait essentiellement à haute pression puisqu'elle est imposée par la taille des canaux plus petits, puis se produirait le remplissage des cavités plus grandes. Par contre, l'extrusion du liquide commence par les petits canaux à haute pression, puis elle se termine à plus basse pression avec la vidange des cavités.^[165]

D.3.2. Angle de contact

Cette mesure statique correspond à la valeur de l'angle de contact à l'équilibre θ_{eq} . Pour mesurer l'angle de contact, on dépose une goutte de liquide sur le substrat solide. Si l'on fait gonfler la goutte en injectant en continu du liquide, la ligne de contact se déplace sur le substrat avec un angle de contact constant supérieur à θ_{eq} . Cet angle est l'angle d'avancée θ_a (Figure I-37). Si, au contraire, on diminue le volume de la goutte en aspirant le liquide, l'angle de contact diminue jusqu'à une valeur inférieure à θ_{eq} et la ligne se déplace à nouveau. C'est l'angle de reculée θ_r . Il existe donc une hystérésis d'angle de contact

$\Delta\theta = \theta_a - \theta_r$ qui implique une dissipation d'énergie. Les hétérogénéités de surface telles les hétérogénéités chimiques ou les rugosités créent des points d'ancrage qui empêchent la ligne de contact d'avancer (ou de reculer) de manière continue. Elles sont, entre autres, la cause de cette hystérésis.

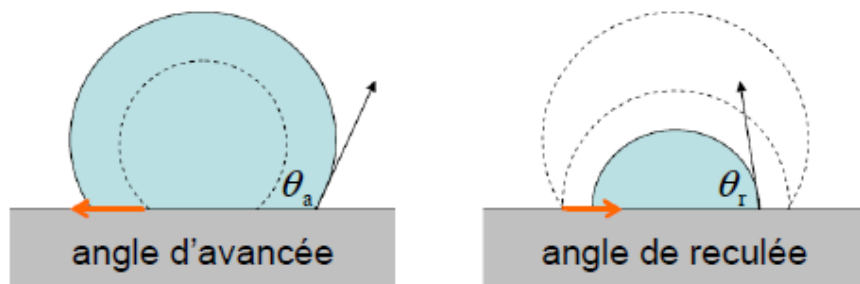


Figure I-37 : Mesures des angles de contact d'avancée et de reculée.

D.4. Etat de l'art

En 1996, Eroshenko a déposé un brevet détaillant une nouvelle technique servant au stockage ou à la dissipation d'énergie et capable de procurer des performances très supérieures à celles obtenues avec les techniques traditionnelles.^[166] Cette nouvelle technique utilise une structure hétérogène constituée d'une matrice mésoporeuse plongée dans un liquide non mouillant. La structure hétérogène est soumise à une compression forcée pour obliger le liquide à entrer dans les mésopores et ainsi augmenter l'interface solide/liquide. L'énergie accumulée lors de la compression peut ensuite être récupérée par une détente spontanée pour effectuer un travail utile, du type actionneur. Il est aussi possible de stocker l'énergie accumulée à l'issue de la phase d'intrusion forcée en refroidissant la structure hétérogène à une température inférieure à la température de fusion du liquide (on parle de verrou thermique). Ces applications utilisent des systèmes sans hystérésis (ou très faible) constitués d'un couple eau / zéolithe.^[167]

Depuis 2001, un nouveau champ d'application des zéosils (zéolithes purement siliciques) dans le domaine de l'énergétique a été mis en place au sein de notre équipe par Joël Patarin et Michel Soulard : il consiste à jouer sur le caractère hydrophobe/hydrophile de ces solides poreux pour le stockage de l'énergie en transformant l'énergie mécanique liée à l'intrusion d'un liquide dans le système poreux en énergie interfaciale et réciproquement.

L'utilisation de matériaux zéolithiques parfaitement hydrophobes a permis d'utiliser l'eau comme liquide non mouillant ; ce qui présente des avantages indiscutables (liquide polaire, non polluant, facile à obtenir pur, bon marché, tension superficielle élevée,...). Lorsque ces matériaux sont mis au contact de l'eau, cette dernière ne pénètre pas spontanément dans les pores. Il est nécessaire d'exercer une pression externe sur le système « matériau poreux hydrophobe-eau » pour forcer l'intrusion d'eau. A la détente, l'extrusion de l'eau se produit avec ou sans hystérèse. Selon la nature du système, celui-ci est capable de restituer, d'absorber ou de dissiper l'énergie mécanique fournie lors de la compression.

Dans un premier temps, l'intrusion et l'extrusion d'eau dans des zéosils de type structural **MFI** et ***BEA** préparées en milieu fluorure (spécificité de l'équipe) ont été étudiées.^[168,169,170] Pour la silicalite-1 (matériau **MFI** parfaitement hydrophobe), la courbe de compressibilité (diagramme pression-volume) est réversible, reproductible sur plusieurs cycles et révèle un comportement de type **ressort**. Dans le cas de la zéolithe β (matériau ***BEA**), dont la structure résulte de l'assemblage de deux polytypes, un comportement de type **pare-chocs** est rencontré (Figure I-38). Dans ce cas, le phénomène de non réversibilité a été expliqué par la présence de défauts de type silanol, situés à l'interface des deux polytypes.

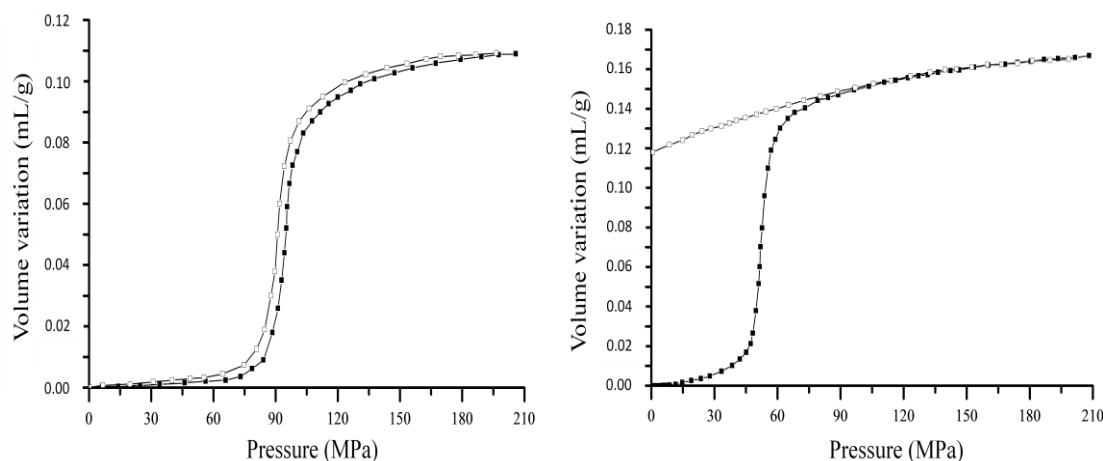


Figure I-38 : Diagramme Pression-Volume de systèmes “zeosil-eau”: à droite) zéosil de type **MFI** et à gauche) zéosil de type ***BEA**. Les courbes expérimentales d'intrusion-extrusion sont obtenues après soustraction de la courbe correspondant à la compressibilité de l'eau (carrés noirs: courbe d'intrusion ; carré blancs: courbe d'extrusion).

Plusieurs zéosils (zéolithes purement siliciques) de type structural **FER**, **CHA**, **MTW**, **AFI**, **MTT**, **TON**, **MEL**, **STT**, **RRO**, **ISV**, **ITW** et clathrasils (**DDR**, **SOD**) ont ensuite été

synthétisés, caractérisés et testés en intrusion d'eau.^[171,172,173,174,175,176,177,178,179] Une étude conjointe « expérimentale-simulation » sur des zéosils de type **MFI** et **FER** (ferrerite) a notamment permis de mieux appréhender les phénomènes de transition du 1^{er} ou du 2nd ordre qui interviennent lors de l'intrusion-extrusion d'eau. Les principaux résultats, concernant le comportement énergétique de ces zéosils, sont regroupés dans le Tableau I-5.

Le comportement ressort permet de restituer jusqu'à 100% de l'énergie stockée et cette restitution se fait à pression constante (91 MPa pour la silicalite-1 par exemple). Par contre, l'énergie stockée est relativement faible et de l'ordre de 10-11 J/g pour la silicalite-1. Une augmentation du volume poreux de ce zéosil devrait permettre d'augmenter la quantité d'énergie stockée. Dans cet objectif, notre équipe a essayé d'introduire une porosité additionnelle en utilisant des agents porogènes (noir de carbone ou 3(triméthoxysilyl)propyl]octadécyltriméthylammonium) dans les milieux de synthèse. Des échantillons de silicalite-1 possédant des mésopores ont donc été préparés, cependant le gain énergétique reste faible (+20 % dans les meilleurs des cas).^[180]

Tableau I-5 : Comportement et caractéristiques énergétiques des différents zéosils.

Type structural des zéosils	Comportement	Pression d'intrusion P_i (MPa)	Pression d'extrusion P_e (MPa)	Volume intrusé V_i (mL/g)	Energie stockée E_a (J/g)	Energie restituée E_r (J/g)	Rendement (%)
*BEA	Pare-chocs	53	/	0,167	8,8	/	/
MFI	Ressort	96	91	0,110	10,6	10,3	97
CHA	Ressort	37	31	0,148	5,5	4,6	84
DDR	Ressort	60	51	0,112	6,7	5,7	85
IFR	Pare-chocs	42	/	0,136	5,7	/	/
AFI	Ressort	57	55	0,102	5,8	5,6	97
MTW	Ressort	132	132	0,114	15,0	14,4	96
TON	Ressort	186	172	0,075	14,0	12,7	92
RRO	Amortisseur	1,2	0,5	0,150	0,3	0,2	67
ISV	Pare-chocs	30	/	0,21	4,3	/	/
ITW	Ressort	172	172	0,047	8,08	8,08	100

Récemment, notre équipe a montré que le remplacement de l'eau pure par des solutions concentrées d'électrolytes telles que LiCl, MgCl₂ ou NaCl, permettait d'augmenter considérablement les performances énergétiques de ces systèmes.^[181,182] Ainsi, l'énergie stockée a été triplée dans le cas du système « silicalite-1-LiCl 20 M » comparé au système « silicalite-1-eau ». L'énergie stockée dans la silicalite-1 (**MFI**) semble augmentée considérablement avec la concentration de la solution aqueuse de LiCl intrusée (0 M, 5 M, 10 M, et 20 M) (Figure I-39 ci-dessous). Ce système « silicalite-1- solution LiCl » présente toujours un comportement de type ressort. La caractérisation physicochimique du solide après intrusion, notamment par RMN du solide du ²⁹Si, a permis de mettre en évidence la présence de défauts (création de défauts de type silanol) provenant de la rupture de ponts siloxane.

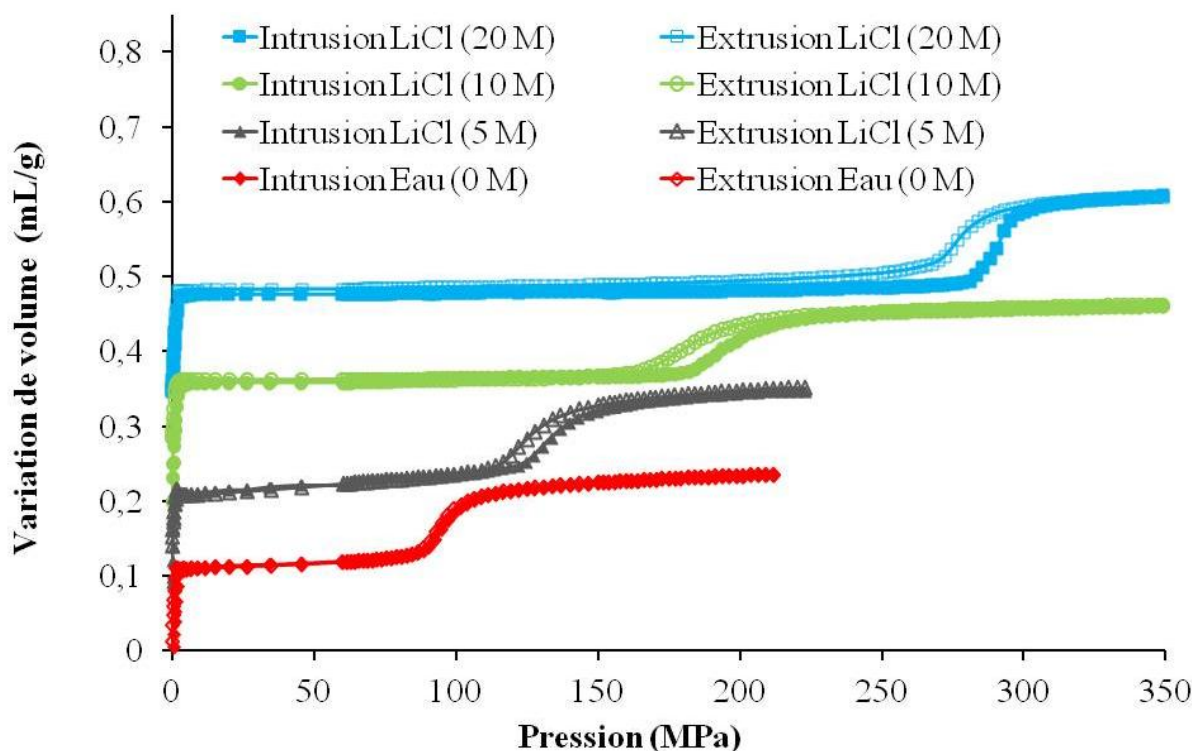


Figure I-39 : Isothermes d'intrusion-extrusion des solutions aqueuses de LiCl dans la zéolithe silicalite-1 : représentation d'un cycle d'intrusion-extrusion. Pour une meilleure visibilité, les isothermes d'intrusion-extrusion sont décalées le long de l'axe des ordonnées.^[182]

Cette même procédure (intrusion de LiCl) a été appliquée au zéosil de type ***BEA**. Ce dernier montre un comportement de type pare-choc lors de l'intrusion d'eau ou de solutions LiCl de concentration inférieure à 10 M, la pression d'intrusion augmentant de 54 MPa (eau) à 95 MPa (LiCl 10 M). D'une manière surprenante, pour les solutions LiCl 15 et 20 M, le

système présente un comportement amortisseur avec une pression d'intrusion proche de 115 MPa (Figure I-40).^[183] Un tel changement de comportement (pare-choc à amortisseur) n'a jamais été observé auparavant. Suite aux différentes caractérisations physico-chimiques et structurales avant et après intrusion-extrusion, il apparaît que l'intrusion d'eau ou de solutions LiCl de faible concentration conduit à la formation de défauts silanol, tandis qu'aucun défaut n'est observé lors de l'intrusion avec les solutions LiCl concentrées (15 et 20 M). Un mécanisme possible d'intrusion de solutions LiCl, basé sur l'intrusion séparée des molécules d'eau ($[\text{LiCl}] < 15 \text{ M}$) et des ions $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_x^+$ ($[\text{LiCl}] > 15 \text{ M}$), est proposé.^[182]

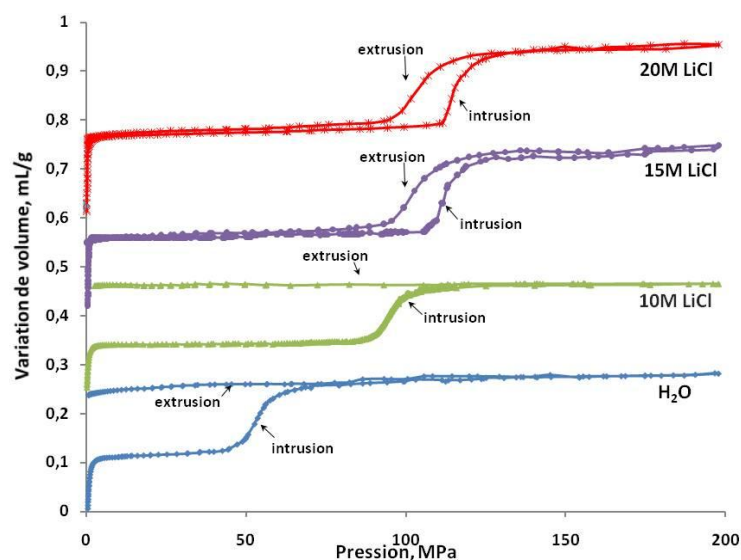


Figure I-40 : Isothermes d'intrusion-extrusion de l'eau et des solutions aqueuses de LiCl dans le zéosil de type *BEA. Pour une meilleure visibilité, les isothermes d'intrusion-extrusion sont décalées le long de l'axe des ordonnées.

Conclusion

Au cours de cette étude bibliographique, nous avons détaillé plusieurs points relatifs à l'objectif de notre travail.

La première partie a décrit des généralités sur la pollution et les polluants de l'effluent gazeux ainsi que leurs effets sur l'environnement et la santé humaine. La deuxième partie a traité des généralités sur les zéolithes, représentant un adsorbant de choix pour lutter contre la pollution. Les zéolithes de types structuraux **FAU**, **MFI** et ***BEA** sélectionnées pour les synthèses avec différentes tailles et morphologies (microcristaux, nanocristaux et zéolithes hiérarchisées) ont été décrites. Dans la troisième partie nous avons abordé le thème de l'adsorption, en décrivant les résultats importants trouvés dans la littérature sur les zéolithes sélectionnées. La dernière partie était consacrée au domaine énergétique, et plus précisément le phénomène d'intrusion d'un liquide non mouillant dans une zéolithe hydrophobe ainsi que l'exploitation des principaux résultats de la littérature.

Références

- ¹ C. Bliefert, R. Perraud "Chimie de l'environnement: Air, Eau, Sols, Dechets". Paris, Deboeck Universite., **2001**, p 477.
- ² ADEME Emissions unitaires de métaux et de polluants non réglementés des voitures particulières équipées ou non de filtre à particules, **2006**.
- ³ I. Caplain, F. Cazier, H. Nouali, A. Mercier, J.-C. Déchaux, V. Nollet, R. Joumard, J.-M. André, R. Vidon, *Atmos. Environ.*, **2006**, 40, 5954-5966.
- ⁴ J-P. Vandecateele, *Microbiologie pétrolière – concepts, implications environnementales, applications industrielles*. Volume 1. Publications de l'institut français du pétrole, Paris. 2005, p 412.
- ⁵ G. Karavalakis, S. Stournas, E. Bakeas, *Atmos. Environ.* **2009**, 43, 1745-1752.
- ⁶ A. A. Sawant, S. D. Shah, X. Zhu, J. W. Miller, D. R. Cocker, *Atmos. Environ.*, **2007**, 41, 4535-4547.
- ⁷ C. Elichegaray, S. Bouallala, A. Maitre, M. Ba, *Rev. Mal. Respir.*, **2009**, 26, 239-239.
- ⁸ P. Behrens, *Adv. Mater.* 1993, 5, 127.
- ⁹ A.F. Cronstedt, Svenska Ventenskaps Akademiens Handlingar Stockholm, **1756**, 18, 120.
- ¹⁰ P.A. Wright, J. M. Thomas, A.K. Cheetham, A.K. Nowak, *Nature.*, **1985**, 318, 611.
- ¹¹ R. Aiello, J. Nagy, G. Giordano, A. Katovic, F. Testa, *C. R. Chim.*, **2005**, 8, 321.
- ¹² J. Patarin, H. Kessler, J.L. Guth, *Zeolites.*, **1990**, 10, 674.
- ¹³ A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, S. Valencia, *Nature.*, **2004**, 431, 287.
- ¹⁴ J.S. Reddy, R. Kumar, *Zeolites.*, **1992**, 12, 95.
- ¹⁵ International Zeolite Association in <http://www.iza-structure.org/databases/>.
- ¹⁶ H. St Claire Deville, *C. R. Acad. Sci.*, **1862**, 54, 324
- ¹⁷ R. M. Barrer, *J. Chem. Soc.*, **1948**, 2158-2163
- ¹⁸ R. M. Milton, *Molecular sieve adsorbents.*, **1953**.
- ¹⁹ R. M. Barrer, P. J. Denny, *J. Chem. Soc.*, **1961**, 971.

- ²⁰ R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. Rosinski, Catalytic composition of a crystalline zeolite, *US Pat. No. 3308069*, **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, *Nature.*, **1978**, 271, 512-516.
- ²² D. M. Bibby et M. P. Dale, *Nature.*, **1985**, 317, 157-158.
- ²³ E. M. Flanigen, R. L. Patton, *Application: US4073865*, **1978**.
- ²⁴ J. L. Guth, H. Kessler, R. Wey, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1986**, 28, 121-128.
- ²⁵ H. Upadek, B. Kottwitz, B. Schreck, *Tenside, Surfactants, Deterg.*, **1996**, 385-392.
- ²⁶ B. Carmon, A. Dyer, D. Keir, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **1988**, 125, 135-142.
- ²⁷ C. Marcilly, *J. Catal.*, **2003**, 216, 47-62.
- ²⁸ G. P. Ansell, A. F. Diwell, S. E. Golunski, J. W. Hayes, R. R. Rajaram, T. J. Truex, A. P. Walker, *Appl. Catal., B.*, **1993**, 2, 81-100.
- ²⁹ F. Eder, M. Stockenhuber, J. A. Lercher, *J. Phys. Chem. B.*, **1997**, 101, 5414-5419.
- ³⁰ C. Marcilly, *Pétrole et Techniques*, **1986**, 328, 12.
- ³¹ A. v. McCormick, A. T. Bell, *Catal. Rev.*, **1989**, 31, 97-127.
- ³² P. Caullet, J. L. Guth, *ACS symposium series*, **1989**, 83-97.
- ³³ J. L. Guth, H. Kessler, J. M. Higel, J. M. Lamblin, J. Patarin, A. Seive, J. M. Chezeau, R. Wey, *ACS symposium series*, **1989**, 176-195.
- ³⁴ A. Corma, M. E. Davis, *ChemPhysChem.*, **2004**, 5, 304-313.
- ³⁵ J.P. Gilson, E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, F. R. Ribeiro, *NATO ASI Series*, **1992**, 19.
- ³⁶ A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, J.E. Otterstedt, *Zeolites.*, **1994**, 14, 557.
- ³⁷ O. Regev, Y. Cohen, E. Kehat, Y. Talmon, *Zeolites.*, **1994**, 14, 314.
- ³⁸ N.N. Feoktistova, S.P. Zhdanov, W. Lutz, M. Bülov, *Zeolites.*, **1989**, 9, 135.
- ³⁹ S. Mintova, V. Valtchev, *Zeolites.*, **1993**, 3, 136.
- ⁴⁰ G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, O. Terasaki, *Chem. Mater.*, **1998**, 10, 1483.
- ⁴¹ B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 59, 13.

- ⁴² B.J. Schoeman, E. Babouchkina, S. Mintova, V. Valtchev, J. Sterte, *J. Porous Mater.*, **2001**, 8, 13.
- ⁴³ S. Yang, A. Navrotsky, D.J. Wesolowski, J.A. Pople, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 210.
- ⁴⁴ B.J. Schoeman, J. Sterte, J.E. Otterstedt, *Zeolites.*, **1994**, 14, 208.
- ⁴⁵ S. Mintova, N.H. Olson, V. Valtchev, T. Bein, *Science.*, **1999**, 283, 958.
- ⁴⁶ M. Vilaseca, S. Mintova, K. Karaghiosoff, T.H. Metzger, T. Bein, *Appl. Surf. Sci.*, **2004**, 226, 1.
- ⁴⁷ B.Z. Zhan, M.A. White, M. Lumsden, J. Mueller-Neuhaus, K.N. Robertson, T.S. Cameron, M. Charghouri, *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 3636.
- ⁴⁸ A. Zabala Ruiz, D. Brühwiler, T. Ban, G. Calzaferri, *Monatsh. Chem.*, **2005**, 136, 77.
- ⁴⁹ H. Awala, J.-P. Gilson, R. Retoux, P. Boullay, J.-M. Goupil, V. Valtchev, S. Mintova, *Nature Materials*, **2015**, 14, 447–451.
- ⁵⁰ G. Bergerhoff, H. Koyama, W. Nowacki, *Experientia.*, **1956**, 12, 418-419.
- ⁵¹ S. T. Wilson, B. M. Lok, E. M. Flanigen, *Application: EP43562*, **1982**.
- ⁵² E. M. Flanigen, R. L. Patton, *Application: US4073865*, **1978**.
- ⁵³ W. M. Meier et D. H. Olson, *Atlas of Zeolite Structure Types*, 2e éd. **1987**.
- ⁵⁴ J. M. Chezeau, L. Delmotte, T. Hasebe, et N. B. Chanh, *Zeolites.*, **1991**, 11, 729-731.
- ⁵⁵ E. Wu, S. Lawton, D. Olson, A. Rohrman, G. Kokotailo, *J. Phys. Chem.*, **1979**, 83, 2777-2781.
- ⁵⁶ B. F. Mentzen, P. Gelin, *The Mater. Res. Bull.*, **1995**, 30, 373-380
- ⁵⁷ D. G. Hay, H. Jaeger, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1984**, 1433-1433.
- ⁵⁸ B. F. Mentzen, M. Sacerdote-Peronnet, *Mater. Res. Bull.*, **1993**, 28, 1017-1024
- ⁵⁹ W. C. Conner, R. Vincent, P. Man, J. Fraissard, *Catal. Lett.*, **1990**, 4, 75-83
- ⁶⁰ D. G. Hay, H. Jaeger, G. West, *J. Phys. Chem.*, **1985**, 89, 1070-1072
- ⁶¹ B. F. Mentzen, J. M. Letoffe, P. Claudy, *Thermochim. Acta.*, **1996**, 288, 1-7.
- ⁶² J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. D. Gruyter, *Proc. R. Soc. A*, **1988**, 420, 375-405.

- ⁶³ B. Slater, C. R. A. Catlow, Z. Liu, T. Ohsuna, O. Terasaki, M. A. Camblor, *Angew. Chem., Int. Ed.*, **2002**, *41*, 1235-1237.
- ⁶⁴ S. Hitz, R. Prins, *J. Catal.*, **1997**, *168*, 194-206.
- ⁶⁵ Z.L. Hua, J. Zhou, J. L. Shi, *Chem. Commun.*, **2011**, *47*, 10536-10547.
- ⁶⁶ K. Na, M. Choi, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, *166*, 10.
- ⁶⁷ A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, *40*, 1102.
- ⁶⁸ R. Dutartre, L.C. de Ménorval, F.D. Renzo, D. McQueen, F. Fajula, P. Schulz, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1996**, *6*, 311.
- ⁶⁹ N.S. Nesterenko, F. Thibault-Starzyk, V. Montouillout, V.V. Yuschenko, C. Fernandez, J.-P. Gilson, F. Fajula, I.I. Ivanova, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2004**, *71*, 157.
- ⁷⁰ J.C. Groen, T. Bach, U. Ziese, A.M.P. Donk, K.P. de Jong, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 10792.
- ⁷¹ E. Bekyarova, K. Kaneko, *Adv. Mater.*, **2000**, *12*, 1625.
- ⁷² R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, **2001**, *13*, 677.
- ⁷³ Y. Fang, H. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, *128*, 10636.
- ⁷⁴ W. Fan, M.A. Snyder, S. Kumar, P.-S. Lee, W.C. Yoo, A.V. McCormick, R.L. Penn, A. Stein, M. Tsapatsis, *Nature Mater.*, **2008**, *7*, 984.
- ⁷⁵ U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, *27*, 131.
- ⁷⁶ A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science*, **1993**, *261*, 1299.
- ⁷⁷ M. Hartmann, *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 4577.
- ⁷⁸ Y.D. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 3427.
- ⁷⁹ P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, *64*, 165.
- ⁸⁰ A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.*, **2003**, *27*, 73.
- ⁸¹ M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*, **2009**, *461*, 246.
- ⁸² J. Kim, M. Choi, R. Ryoo, *J. Catal.*, **2010**, *269*, 219.
- ⁸³ J. Kim, W. Park, R. Ryoo, *ACS Catal.*, **2011**, *1*, 337.

- ⁸⁴ R. Chal, C. Gérardin, M. Bulut, S. Van Donk, *ChemCatChem.*, **2011**, 3, 67-81.
- ⁸⁵ J. Perez-ramirez, C.H.Christensen, K.Egeblad, J.C.Groen, *chem. Soc.rev.*, **2008**,37, 2530-2542.
- ⁸⁶ D.A.Young, L. Yorba, US3326797, **1967**.
- ⁸⁷ J.C. Groen, L.A.A. Pefer, J.A. Moulijn, J. Perez-ramirez, *colloid surf.*, **2004**, 241, 53-58.
- ⁸⁸ J.C. Groen, J.C. Jansen, J.A. Moulijn, J. Perez-Ramirez, *J. Phys. Chem. B*, **2004**, 108 13062.
- ⁸⁹ S.Abello, A. Bonilla, J. Pérez-Ramirez, *Appl.Catal.A*, **2009**, 364,191-198.
- ⁹⁰ H. Najjar, M. S. Zina, A. Ghorbel, *react.kinet.mech. catal.*, **2010**, 385-398.
- ⁹¹ R. Giadici, H.W.Kouwenhoven, R. Prins, *Appl.Catal.A.*, **2000**, 203, 367-377.
- ⁹² M.R. Apelian, A.S. Fung, G.J. Kennedy, T. F. Degnan, *J.Phys.chem.*, **1996**, 100, 16577-16583.
- ⁹³ R. Beaumont, D. Barthomeuf, *J.Catal.*, **1972**, 26, 218-225.
- ⁹⁴ B. Xu, S. Bordiga, R. Prins, J. A. Van Bokhoven, *Appl.Catal.A*, **2007**, 333, 245-253.
- ⁹⁵ C. S. Triantafillidis, A. G. Vlessidis, L. Nalbandian, N. P. Evmiridis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2001**, 47, 369-388.
- ⁹⁶ A. Corma, V. Fornes, F. Rey, *Appl. Catal.*, **1990**, 59, 267-274.
- ⁹⁷ M. Müller, G. Harvey, R. Prins, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2000**, 34, 135-147.
- ⁹⁸ C.J.H. Jacobsen, C. Madsen, J. Houzvicka, I. Schmidt, A. Carlsson, *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**,122,7116.
- ⁹⁹ M.Y. Kustova, P. Hasselsiis, C.H. Christensen, *Catal. Lett.*, **2004**, 96, 205.
- ¹⁰⁰ I. Schmidt, A. Krogh, K. Wienberg, A. Carlsson, M. Brorson, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Commun.*, **2000**, 2157
- ¹⁰¹ K. Egeblad, M.Y. Kustova, S.K. Klitgaard, K. Zhu, C.H. Christensen, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, 101, 214.
- ¹⁰² I. Schmidt, A. Boisen, E. Gustavsson, K. Stahl, S. Pehrson, S. Dahl, A. Carlsson, C.J.H. Jacobsen, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 4416.
- ¹⁰³ A. Boisen, I. Schmidt, A. Carlsson, S. Dahl, M. Brorson, C.J.H. Jacobsen, *Chem.Comm.*, **2003**, 958.

- ¹⁰⁴ A.H. Janssen, I. Schmidt, C.J.H. Jacobsen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 65, 59.
- ¹⁰⁵ K.P. de Jong, J.W. Geus, *Catal. Rev.- Sci. Eng.*, **2000**, 42, 481.
- ¹⁰⁶ A. Sakthivel, S. Huang, W. Chen, Z. Lan, K. Chen, T. Kim, R. Ryoo, A.S.T. Chiang, S. Liu, *Chem. Mater.*, **2004**, 16, 3168.
- ¹⁰⁷ Z. Yang, Y. Xia, R. Mokaya, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 727.
- ¹⁰⁸ Y. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *Adv. Mater.*, **2004**, 16, 727.
- ¹⁰⁹ Y.S. Tao, H. Kanoh, K. Kaneko, *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6044.
- ¹¹⁰ M. Kustova, K. Egeblad, K. Zhu, C.H. Christensen, *Chem. Mater.*, **2007**, 19, 2915.
- ¹¹¹ M. Choi, H.S. Cho, R. Srivastava, C. Venkatesan, D.-H. Choi, R. Ryoo, *Nature Mater.*, **2006**, 5, 718.
- ¹¹² M. Choi, R. Srivastava, R. Ryoo, *Chem. Commun.*, **2006**, 4380.
- ¹¹³ A. Inayat, I. Knoke, E. Spiecker, W. Schwieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2012**, 51, 1962.
- ¹¹⁴ G. Rioland, S. Albrecht, L. Josien, L. Vidal and T.J. Daou, *New J. Chem.*, **2015**, 39, 2675-2681.
- ¹¹⁵ J.C. Jensen, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **1991**, 58, 125.
- ¹¹⁶ L.W. Beck, M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.*, **1998**, 22, 107.
- ¹¹⁷ S.-H. Lee, C.H. Shin, G. J. Choi, T.-J. Park, I. S. Nam, B. Han, S.B. Hong, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, 60, 237.
- ¹¹⁸ B. Han, S.-H. Lee, C.H. Shin, P.A. Cox, S.B. Hong, *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 477.
- ¹¹⁹ W. Chaikittisilp, Y. Suzuki, R. R. Mukti, T. Suzuki, K. Sugita, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2013**, 52, 3355 –3359.
- ¹²⁰ S. T. Gregg, K. W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, 2e éd. **1982**.
- ¹²¹ N. T. de Saussure, *Gilbert's Ann. der Physik*, **1814**, 47, 113.
- ¹²² E. Mitscherlich, *Pogg. Ann.*, **1843**, 59, 94.
- ¹²³ H. Kayser, *Wied. Ann. Der. Phys.*, **1881**, 14, 451.
- ¹²⁴ R. M. Barrer, *J. Colloid Interf. Sci.*, **1966**, 21, 415-434.
- ¹²⁵ A. V. Kiselev, *Disc. Far. Soc.* **1965**, 40, 205-218.

- ¹²⁶ J. B. Nagy, P. Bodart, H. Collette, J. E. l. Hage, A. l. Asswad, Z. Gabelica, R. Aiello. *Zeolites*, **1988**, 8, 587.
- ¹²⁷ C. Baerlacher, R. W. Meier, D. H. Olson. Atlas of zeolite structure types, **1992**
- ¹²⁸ R. Eisenschitz, F. London, *Z. Phys.*, **1930**, 60, 491-527.
- ¹²⁹ F. London, *Z. Phys.* **1930**, 63, 245-279.
- ¹³⁰ R. Ahlrichs, *Theor. Chim. Acta.*, **1976**, 41, 7-15.
- ¹³¹ H. C. Longuet-Higgins, *Proc. R. Soc. A.*, **1956**, 235, 537-543.
- ¹³² J. H. de Boer, *Adv. Catal.*, **1956**, 8, 18-161.
- ¹³³ L. E. Drain, J. A. Morrison, *Trans. Faraday Soc.*, **1953**, 49, 654-673.
- ¹³⁴ R. M. Milton. Rapport in US patent 2, **1959**.
- ¹³⁵ J. E. Lennard-Jones. *Physica*, **1934**, 4, 941,
- ¹³⁶ L. E. Drain, J. A. Morrison, *Trans. Faraday Soc.*, **1953**, 49, 654.
- ¹³⁷ K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, et T. Siemieniowska, *Pure and Appl. Chem.*, **1985**, 57, 603-619.
- ¹³⁸ G. R. Eulemberger, D.P. Shoemaker, J.G. Keil, *J. Phys. Chem.*, **1967**, 71, 1812.
- ¹³⁹ G. Vitale, C.F. Mallot, L.M. Bull, A.H. Cheetham, *J. Phys.Chem B*, **1997**, 101, 4559.
- ¹⁴⁰ T. Gibbs, D.W. Lewis, *Chem. Commun.*, **2002**, 22, 2660.
- ¹⁴¹ R. Le Van Mao, O. Pilati, A. Marzi, G. Leofanti, A. Villa, V. Ragaini, *React. Kinet. Catal. Lett.*, **1980**, 15, 293-302.
- ¹⁴² H. Kirsch-Rodeschini, Contrôle de la contamination moléculaire par adsorption sur des solides poreux, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace: Mulhouse, 2005.
- ¹⁴³ W. Makowski, L. Ogorzalek, *thermochemica acta.*, **2007**, 465, 30-39.
- ¹⁴⁴ A.-C. Cosseron, Évaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biodiesels, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace: Mulhouse, 2012.
- ¹⁴⁵ U. D. Joshi, P. N. Joshi, S. S. Tamhankar, V. V. Joshi, V. P. Shiralkar, *J.Coll. Int. Sci.*, **2001**, 235, 135-143.

- ¹⁴⁶ D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, et W. M. Meier, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2238-2243.
- ¹⁴⁷ H. Thamm, *Zeolites.*, **1987**, *7*, 341-346.
- ¹⁴⁸ R. M. Barrer, *Pure Appl. Chem.*, **1979**, *51*, 1091.
- ¹⁴⁹ Y. Grillet, P. L. Llewellyn, M. B. Kenny, F. Rouquerol, J. Rouquerol, *Pure Appl. Chem.*, **1993**, *65*, 2157.
- ¹⁵⁰ P. Wu, A. Debebe, Y.H. Ma, *Zeolites*, **1983**, *3*, 118.
- ¹⁵¹ Y. Long, H. Jiang, H. Zeng, *Langmuir*, **1997**, *13*, 4094-4101
- ¹⁵² K. Beschmann, S. Fuchs, L. Riekert, *Zeolites*, **1990**, *10*, 798-801.
- ¹⁵³ F. Eder, J. A. Lercher, *Zeolites*, **1997**, *18*, 75-81.
- ¹⁵⁴ D. Xu, G. R. Swindlehurst, H. Wu, D. H. Olson, X. Zhang, M. Tsapatsis, *Adv. Funct. Mater.*, **2014**, *24*, 201-208.
- ¹⁵⁵ D. H. Olson, P. T. Reischman, *Zeolites*, **1996**, *17*, 434-436.
- ¹⁵⁶ M. S. Sun, O. Talu, D. B. Shah, *J. Phys. Chem.*, **1996**, *100*, 17276-17280.
- ¹⁵⁷ W. J. M. Van Well, J. P. Wolthuizen, B. Smit, J. H. C. van Hooff, R. A. van Santen, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **1995**, *34*, 2543-2544.
- ¹⁵⁸ T. J. H. Vlugt, R. Krishna, B. Smit, *J. Phys. Chem. B.*, **1999**, *103*, 1102- 1118.
- ¹⁵⁹ M. S. Sun, D. B. Shah, H. H. Xu, O. Talu, *J. Phys. Chem. B.*, **1998**, *102*, 1466-1473.
- ¹⁶⁰ D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *J. Phys. Chem.*, **1981**, *85*, 2238-2243.
- ¹⁶¹ I. C. Arik, J. F. Denayer, G. V. Baron, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2003**, *60*, 111-124.
- ¹⁶² K. S. N. Reddy, M. J. Eapen, H. S. Soni, V. P. Shiralkar, *J. Phys. Chem.*, **1992**, *96*, 7923-7928.
- ¹⁶³ P. S. Bárcia, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference, **2007**.
- ¹⁶⁴ B. Lefèvre, Étude physico-chimique des mécanismes de dissipation d'énergie dans des systèmes solides poreux/liquides non mouillants, Thèse de doctorat, Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, **2002**.

- ¹⁶⁵ Mickaël Trzpit, synthèse et caractérisations de zéosils pour des applications en énergétique, Thèse de doctorat, Université de Haute Alsace: Mulhouse, **2008**.
- ¹⁶⁶ V. Eroshenko, Heterogeneous structure for accumulating or dissipating energy, methods of using such a structure and associated devices, *US Patent* 6,052, 992, **1996**.
- ¹⁶⁷ V. Eroshenko, R. Regis, M. Soulard, J. Patarin, *J.A.C.S.*, **2001**, 123, 8129–8130.
- ¹⁶⁸ V. Eroshenko, R. Regis, M. Soulard, J. Patarin, *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 8129.
- ¹⁶⁹ M. Soulard, J. Patarin, V. Eroshenko, R. Regis, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **2004**, 154B, 1830.
- ¹⁷⁰ M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, N. Desbiens, F. Cailliez, A. Boutin, I. Demachy, A. Fuchs, *Langmuir*, **2007**, 23, 10131.
- ¹⁷¹ I. Khay, L. Tzanis, T.J. Daou, H. Nouali, A. Ryzhikov, J. Patarin, *Physical Chemistry Chemical Physics*, **2013**, 15, 20320.
- ¹⁷² L. Tzanis, M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 4802.
- ¹⁷³ L. Tzanis, M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C*, **2012**, 116, 20389.
- ¹⁷⁴ M.A. Saada, M. Soulard, B. Marler, H. Gies, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C*, **2011**, 115, 425.
- ¹⁷⁵ L. Tzanis, B. Marler, H. Gies, M. Soulard, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C*, **2013**, 117, 4098.
- ¹⁷⁶ L. Tzanis, M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2011**, 146, 119.
- ¹⁷⁷ M.A. Saada, S. Rigolet, J-L. Paillaud, N. Bats, M. Soulard, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C*, **2010**, 114, 11650.
- ¹⁷⁸ M. Trzpit, S. Rigolet, J-L. Paillaud, C. Marichal, M. Soulard, J. Patarin, *J. Phys. Chem. B*, **2008**, 112, 7257.
- ¹⁷⁹ M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, *J. Chem. Lett.*, **2007**, 36, 980.
- ¹⁸⁰ M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2009**, 117, 627.
- ¹⁸¹ L. Tzanis, H. Nouali, T.J. Daou, M. Soulard, J. Patarin, *Materials Letters*, 2014, 115, 229.
- ¹⁸² I. Khay, T.J. Daou, H. Nouali, A. Ryzhikov, S. Rigolet, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 3935.
- ¹⁸³ A. Ryzhikov, I. Khay, H. Nouali, T.J. Daou, J. Patarin, soumise à *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2014**.

Chapitre II

Techniques expérimentales

Sommaire

A. Techniques de caractérisation des zéolithes.....	79
A.1. Diffraction de rayons X (DRX)	79
A.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	80
A.3. Microscopie électronique en transmission (MET)	80
A.4. Spectrométrie de fluorescence X	81
A.5. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG et ATD).....	81
A.6. Adsorption diazote.....	82
A.7. Résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide	84
A.8. Détermination des cinétiques et des capacités de piégeage de COV dans les zéolithes	86
A.8.1. Thermobalance de type TG 92 (étude cinétique d'adsorption)	86
A.8.2. Thermobalance de type McBain (isothermes d'adsorption-desorption)	88
A.8.2.1. Description de l'appareillage.....	88
A.8.2.2. Préparation de la source de fluide	90
A.8.2.3. Mise en oeuvre des expériences d'adsorption/désorption.....	90
A.9. Intrusion d'eau et de solutions salines dans les zéolithes	90
A.9.1. Principe et appareillage	90
A.9.2. Préparation de l'échantillon	91
A.9.3. Traitement des données.....	91
Références	93

Ce chapitre est consacré à la description des différentes techniques de caractérisation des matériaux utilisés au cours de ce travail de thèse. Ces techniques permettent de mettre en évidence les différentes propriétés structurales et texturales de nos matériaux organiques (agent structurant) et inorganiques (zéolithes) synthétisés, avant d'être utilisés dans les applications citées dans le chapitre 1.

A. Techniques de caractérisation des zéolithes

A.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Un cristal idéal est caractérisé par un ordre à longue distance et peut être décrit comme une répétition tridimensionnelle infinie d'un motif atomique donné, appelé maille élémentaire. Il peut être également décrit par un assemblage de plans d'atomes. Ces plans d'atomes ou plans cristallins sont regroupés en familles de plans et représentés par trois nombres entiers notés (h,k,l), appelés indices de Miller. Tous les plans d'une même famille sont parallèles et espacés d'une distance constante appelée distance interréticulaire (notée d). Pour une famille de plans (h,k,l) soumise à un faisceau de rayons X incident, chaque atome de cette famille va diffuser une onde (dite diffractée). La distance interréticulaire associée à une famille de plans est corrélée à l'angle de diffraction θ par la relation de Bragg :

$$2d_{hkl}\sin\theta = n\lambda$$

Où, « λ » est la longueur d'onde de la cathode utilisée comme source de rayons X, « n » l'ordre de diffraction et « d » la distance interréticulaire du plan cristallographique correspondant. Chaque phase cristallisée a une signature particulière en diffraction de rayons X, puisque chaque famille de plans va conduire à un pic de diffraction pour une valeur donnée de l'angle 2θ .

L'identification des phases cristallines a été réalisée par comparaison du diffractogramme expérimental de l'échantillon avec des diffractogrammes de la base de données de l'ICDD (International Center of Diffraction Data). Les diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés à température ambiante sur un diffractomètre X'pert Pro (PANalytical) à fentes fixes en utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) sous une tension de 50 KV et une intensité de 40 mA. Les mesures ont été effectuées sur un montage en mode Bragg Brentano dans un domaine angulaire 2θ variant de 3 à 50 degrés, par pas de 0,017 degrés et avec un temps de comptage de 1,81 secondes par pas. Les échantillons étudiés ont

été préalablement pressés sous forme de pastilles dans un porte échantillon en acier inoxydable.

Dans le cas d'intrusion, les diffractogrammes de rayons X des différents échantillons ont été enregistrés sur un diffractomètre de type STOE STADI-P opérant avec un rayonnement Cu K α 1 ($\lambda = 0,15406$ nm). Les mesures ont été réalisées pour des valeurs d'angle 2θ dans la gamme 3-50. Les paramètres de maille ont été déterminés à l'aide de la routine d'indexation « Louër DICVOL91 »^[1] du logiciel STOE WinXPOW.^[2] Les échantillons étudiés ont été analysés dans un tube capillaire.

A.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique d'observation de la topographie des surfaces. Son principe repose sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface d'un échantillon sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaie la surface observée. Ces électrons secondaires sont collectés et permettent la reconstitution d'une image agrandie de la surface au terme d'une période de balayage. Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille des particules, leur morphologie ainsi que l'homogénéité de l'échantillon. Les cristaux ont été observés à l'aide d'un microscope Philips XL 30 FEG. Afin de rendre les matériaux à observer conducteurs et permettre la génération d'électrons secondaires, les échantillons à analyser sont déposés sur un adhésif conducteur double face, puis recouverts d'une fine couche d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique. Les échantillons sont ensuite placés dans la chambre du MEB. Le vide y est inférieur à 2.10^{-5} bars, la tension du faisceau d'électrons varie de 5 à 15kV et l'intensité est d'environ 130 μ A.

A.3. Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission, est une technique de microscopie où un faisceau d'électrons est « transmis » à travers un échantillon très mince. Elle consiste à placer un échantillon suffisamment mince sous un faisceau d'électrons, et à utiliser un système de lentilles pour projeter l'image de l'échantillon sur un écran fluorescent qui transforme l'image électronique en image optique.

Les analyses ont été réalisées à température ambiante sur un appareil « Joël Microscope ARM- 200 » avec accélération voltage 200 KV. Les échantillons doivent avoir une épaisseur

inférieure à 100 nm celle ci est obtenue par broyage ou ultramicrotomie. Ils sont dispersés dans un solvant. Une goutte de la suspension obtenue est déposée sur une grille de cuivre revêtue par une couche de carbone.

A.4. Spectrométrie de fluorescence X

La spectrométrie de fluorescence X a été utilisée pour déterminer la concentration des éléments silicium et aluminium présents dans les zéolithes hydrophiles synthétisées afin de pouvoir calculer le rapport Si/Al. Cette technique consiste à bombarder l'échantillon à analyser avec des rayons X.

L'élément excité par l'énergie des rayons X réémet de l'énergie sous la forme, entre autres, de rayons X en revenant à son état fondamental : c'est la fluorescence X, ou émission secondaire de rayons X. Le spectre des rayons X émis est caractéristique de chaque élément dont est composé l'échantillon.

Les analyses ont été effectuées sur un appareil de type PHILIPS MAGIX. Les échantillons ont été préparés en compactant environ 200 mg de poudre de zéolithe à l'aide d'une presse.

A.5. Analyse thermogravimétrique et analyse thermique différentielle (ATG et ATD)

La thermogravimétrie consiste à suivre les variations de masse d'un échantillon au cours d'une montée en température. Cette technique renseigne, par exemple, sur les teneurs en eau et en matière organique éventuellement contenues dans l'échantillon.

L'analyse thermique différentielle permet de déterminer si les transformations physiques ou les réactions chimiques susceptibles de se produire lors de la montée en température sont endo- ou exothermiques.

Les mesures thermogravimétriques des échantillons ont été effectuées sur un thermo-analyseur METTLER-TOLEDO entre 25 et 800 °C sous air reconstitué (mélange O₂ / N₂), à partir d'une masse d'échantillon de l'ordre de 20 mg et avec une vitesse de montée en température de 5 °C / min. Les teneurs en eau et en matière organique des zéolithes ont été ainsi déterminées. Les courbes d'analyse thermique différentielle sont enregistrées simultanément sur le même appareil.

A.6. Adsorption diazote

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2420. Elles représentent le volume diazote adsorbé en fonction de la pression relative en azote à la température de l'azote liquide : 77 K. L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la forme des hystérèses sont caractéristiques de la porosité de l'adsorbant lorsque les interactions adsorbat/adsorbant sont dues à des phénomènes physiques. Selon l'IUPAC.^[3] (International Union of Pure and Applied Chemistry), les isothermes sont réparties selon six types principaux, présentées dans le premier chapitre de ce manuscrit.

Avant les analyses par adsorption d'azote, les échantillons sont dégazés sous vide à 90°C pendant 1 h puis à 300 °C pendant 15 h afin d'éliminer toutes les espèces adsorbées, notamment la vapeur d'eau. Après ce dégazage, l'enregistrement de l'isotherme d'adsorption/désorption est réalisé. La courbe $V = f(p/p_0)$ est ainsi obtenue, avec V correspondant au volume d'azote adsorbé par gramme de produit dans les conditions standards de température et de pression (STP), p_0 étant la pression de vapeur saturante et p la pression d'équilibre à chaque remplissage. Le tracé de l'isotherme d'adsorption consiste à mesurer les volumes d'azote adsorbés pour différentes valeurs croissantes de p/p_0 entre 10^{-7} et 1. L'isotherme de désorption est ensuite obtenue en déterminant les quantités qui restent adsorbées sur le solide pour des valeurs décroissantes de p/p_0 .

La détermination de la surface spécifique, c'est-à-dire l'étendue de la surface interne (les parois des pores) et externe accessible à un adsorbat, s'effectue en utilisant la méthode dite BET (méthode de Brunauer, Emmett et Teller).^[4] Celle-ci est généralement applicable pour des pressions relatives p/p_0 comprises entre 0,05 et 0,35. Il s'agit du domaine de pression correspondant à la formation d'une monocouche d'azote et de couches supplémentaires. Cependant, dans le cas de solides microporeux, le domaine de pression doit être réduit à des valeurs de p/p_0 comprises entre $\sim 0,0001$ et $\sim 0,05$.

Il s'agit tout d'abord de calculer la valeur du volume de la monocouche (V_{mono}) à partir de l'équation 1:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{V(1-\frac{p}{p_0})} = \frac{1}{V_{mono} \cdot C} + \frac{C-1}{V_{mono} \cdot C} \times \frac{p}{p_0} \quad (1)$$

Avec :

- V : volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre p ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP),
- V_{mono} : volume de la monocouche d'azote adsorbée sur le solide ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP)
- P_0 : pression de saturation de la vapeur d'azote
- C : constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote (E_L). De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante C .

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (2)$$

- R : constante des gaz parfaits, $R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$
- T : température en $^{\circ}\text{K}$.

Une fois la valeur de V_{mono} calculée, la surface spécifique du matériau (S_{BET}) est obtenue à partir de l'équation (3) :

$$S_{\text{BET}} = n \times N \times \sigma = \frac{V_{\text{mono}} \times N \times \sigma}{V_{\text{STP}}} = 4,35 \times V_{\text{mono}} \quad (3)$$

- n : nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche et égal à V_{mono}/V_m ($V_m =$ volume molaire du gaz dans les conditions STP = $22,4 \text{ L.mol}^{-1}$)
- N : nombre d'Avogadro ($6,023.1023 \text{ mol}^{-1}$)
- σ : surface occupée par une molécule d'azote adsorbée ($16,2 \text{ \AA}^2$)^[5]

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume d'azote adsorbé dans les pores à l'état liquide, à la pression relative $p/p_0 = 1$. Il peut être exprimé par l'équation (4) :

$$V_{\text{poreux}} = \frac{\rho_{\text{gaz}} \times V}{\rho_{\text{liquide}}} = 1,547 \times 10^{-3} \times V \quad (4)$$

- V_{poreux} : volume poreux total ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP)
- ρ_{gaz} : masse volumique de l'azote à l'état gazeux
- ρ_{liquide} : masse volumique de l'azote à l'état liquide
- V : volume d'azote gazeux adsorbé dans les pores du matériau à $p/p_0 = 1$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP)

Le volume microporeux est estimé par la méthode t-plot^[6] basée sur la relation (5) :

$$V_{\text{ads}} = V_{\text{micro}} + S_{\text{ext}} + t \quad (5)$$

- V_{ads} : volume d'azote adsorbé à la pression relative p/p_0 ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ STP)

- S_{ext} : surface spécifique non relative aux micropores (surface externe)
- t : épaisseur de la couche d'azote adsorbée sur le matériau à la pression relative p/p_0 .

« t » peut être déterminée à l'aide de l'équation de Harkins-Jura (6) :

$$t = \sqrt{\frac{13,99}{0,034 - \log \frac{p}{p_0}}} \quad (6)$$

Le volume microporeux est alors estimé en traçant la courbe $V_{\text{ads}}=f(t)$ dans le domaine de p/p_0 relative au remplissage des méso- et macropores.

La détermination de la distribution de tailles de micropores a été réalisée par la méthode de Horvath-Kawazoe^[7] et la méthode de Saito-Foley, adaptée aux pores de forme cylindrique. Cette méthode repose sur le fait que la pression p/p_0 nécessaire pour remplir un pore de taille et de forme donnée est directement reliée à l'énergie d'interaction adsorbat/adsorbant :

$$RT \ln \left(\frac{p}{p_0} \right) = f(\Phi(r)_{\text{pore}})$$

- $\Phi(r)_{\text{pore}}$: potentiel d'interaction type Lennard-Jones d'une molécule de gaz adsorbé à une distance r de la surface solide, fonction des caractéristiques du solide et du gaz.

La détermination du diamètre des pores, dans le cas des matériaux hiérarchisés, a été effectuée en utilisant la méthode BJH (Barett-Joyner-Halenda), qui est basée sur l'analyse pas à pas de la branche de désorption. Pour une distribution étroite de mésopores, on peut retrouver la taille moyenne des pores en utilisant la relation de gurvich :

$$D = \frac{4V_{\text{poreux}}}{S_{\text{BET}}}$$

Où :

D est le diamètre moyen des pores (cm)

V_{poreux} est le volume poreux total (cm³/g)

S_{BET} est la surface spécifique déterminée par la méthode BET (cm²/g)

A.7. 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 de 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 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.^[8]

Pour des noyaux atomiques possédant un moment magnétique (de spin non nul), le champ magnétique B_0 lève la dégénérescence des niveaux énergétiques. Cet effet Zeeman se traduit par un hamiltonien :

$$H_Z = -\gamma B_0 I_Z$$

Où I_Z est l'opérateur de spin en projection sur l'axe z , par définition confondu avec l'axe du champ magnétique. Toutes les autres interactions que peut subir le noyau considéré se traduisent par un Hamiltonien qui est une perturbation au premier ordre de l'Hamiltonien Zeeman. Ces interactions sont intéressantes puisqu'elles expliquent la forme des raies d'absorption, leur déplacement leur dédoublement ou encore leur élargissement. Elles se traduisent localement par des fluctuations du champ magnétique ressenti par le noyau.

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.

Les spectres de RMN ^{29}Si MAS (Magic Angle Spinning) et ^1H - ^{29}Si CPMAS (polarisation croisée) ont été enregistrés à température ambiante sur un spectromètre Bruker Advance II 300 MHz (tableau II-1).

Tableau II-1 : récapitulatifs des conditions d'enregistrement des spectres RMN.

	²⁹ Si	
	MAS	CP MAS
Référence	TMS ^a	TMS ^a
Fréquence (MHz)	59.6	59.6
Duré d'impulsion (µs)	1.87	4
Angle d'impulsion	$\pi/6$	$\pi/2$
Temps de contact (ms)	/	1
Temps de recyclage (s)	80	10 ^b
Vitesse de rotation (kHz)	4	4
Nombre de scans	1070	8000

^a TMS : TetraMethylSilane
^b Le temps de relaxation T1 a été optimisé

En phase liquide

Les spectres de RMN ¹H (400,1MHz) ont été réalisés sur un spectromètre Bruker Avance 400 à température ambiante dans le chloroforme deutéré, (référéncé par rapport au solvant résiduel du chloroforme à 7,26ppm). Ces mesures ont été effectuées à l'aide d'une sonde 5mm QNP à gradient-Z (sonde directe, 1H, 13C, 31P, 19F). Le signal a été accumulé 32 fois avec un angle de pulse de 30°. La durée de l'angle de pulse, le temps d'acquisition et le délai de recyclage sont respectivement de 6,5 µs, 4s et 12s. Le temps de recyclage est suffisamment long pour atténuer les effets dus à la relaxation spin-réseau des protons de la molécule.

A.8. Détermination des cinétiques et des capacités de piégeage de COV dans les zéolithes

A.8.1. Thermobalance de type TG 92^[9] (étude cinétique d'adsorption)

Les cinétiques d'adsorption d'une molécule organique volatile sonde (n-hexane) dans les zéolithes sont été effectuées en mode dynamique sur un appareil de type TGA 92 de SETARAM modifié par M. Soulard (figure II-1). Cette méthode consiste à opérer sous deux courants de gaz inerte. Le gaz utilisé est de l'azote. Le premier courant de gaz circule au

travers d'une cellule contenant le liquide organique dont on souhaite étudier l'adsorption. La tension de vapeur en adsorbat est fixée grâce à la technique du point froid.^[10] La cellule plonge dans un bain thermostaté, fixé à 25 °C, ce qui génère une pression connue p_0 en adsorbat. Le second courant gazeux permet de diluer le premier courant et de fixer la valeur du rapport p/p_0 , où p_0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température fixée par le bain thermostaté, et p est la pression en adsorbat.

Dans la cadre de notre étude, les cinétiques ont été réalisées à $p/p_0 = 0,5$ sur un échantillon d'environ 100 mg de poudre de zéolithe. Le schéma de l'appareillage est présenté Figure II-1. L'expérience d'adsorption consiste à suivre en fonction du temps, à 25 °C, l'évolution de la masse de l'échantillon sur lequel viennent s'adsorber le n-hexane.

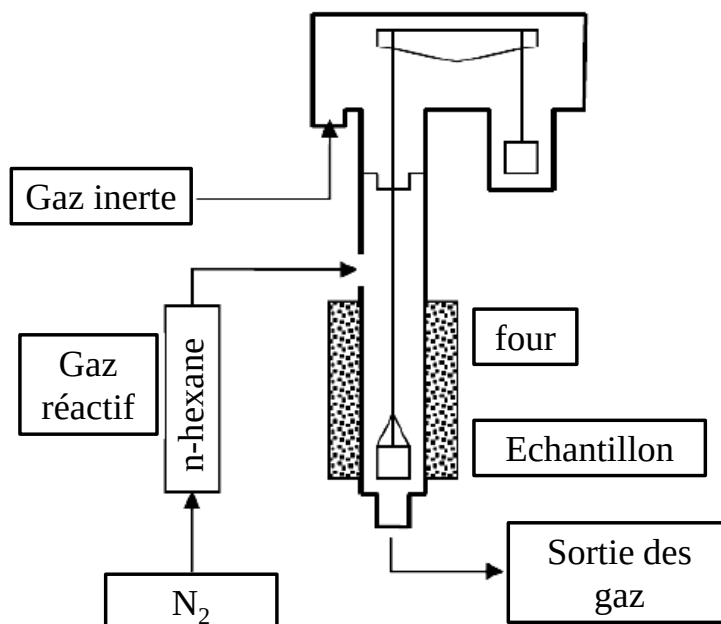


Figure II-1 : Schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures d'adsorption en mode dynamique TGA 92 de SETARAM.

Le profil de température (Figure II-2) utilisé pour ces expériences est similaire pour chacun des tests. Seul le temps de contact entre le gaz réactif et le matériau a évolué en fonction de la zéolithe utilisée afin de pouvoir observer le plateau de saturation.

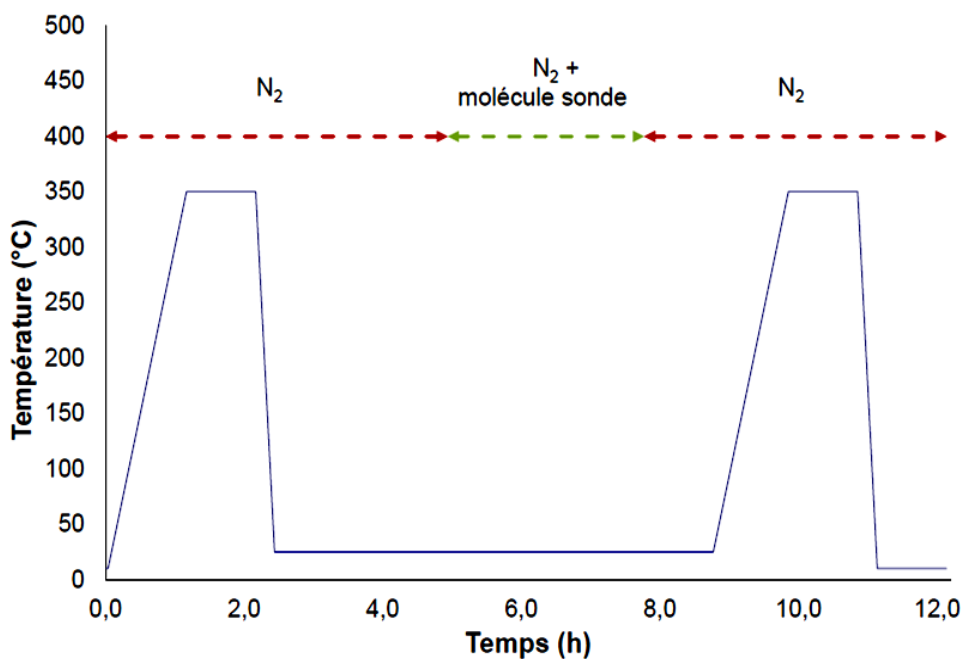


Figure II-2 : Profil de température à 25°C.

Chaque analyse commence par une phase d'activation à 350 °C pendant une heure avec une montée en température de 5 °C/min sous flux d'azote. Puis la température est abaissée à la température d'analyse 25 °C. Lorsque la température voulue est atteinte, le gaz réactif est introduit jusqu'à ce que la zéolithe soit saturée et que l'on n'observe plus de variation de masse. La zéolithe est ensuite régénérée à 350 °C sous flux d'azote.

A.8.2. Thermobalance de type McBain (isothermes d'adsorption-desorption)

La thermogravimétrie McBain^[11] est utilisée dans ce travail pour étudier les équilibres d'adsorption et de désorption à 25 °C, dans des conditions isothermes.

A.8.2.1. Description de l'appareillage

La thermobalance McBain,^[12] entièrement réalisée au sein du Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, à Dijon en collaboration avec le professeur Jean-Pierre BELLAT, permet de mesurer la variation de masse que subit l'échantillon au cours du processus d'adsorption (ou de désorption) d'un gaz (figure II-3).

L'ensemble du dispositif expérimental est schématisé sur la Figure II-3, est constitué des éléments suivants :

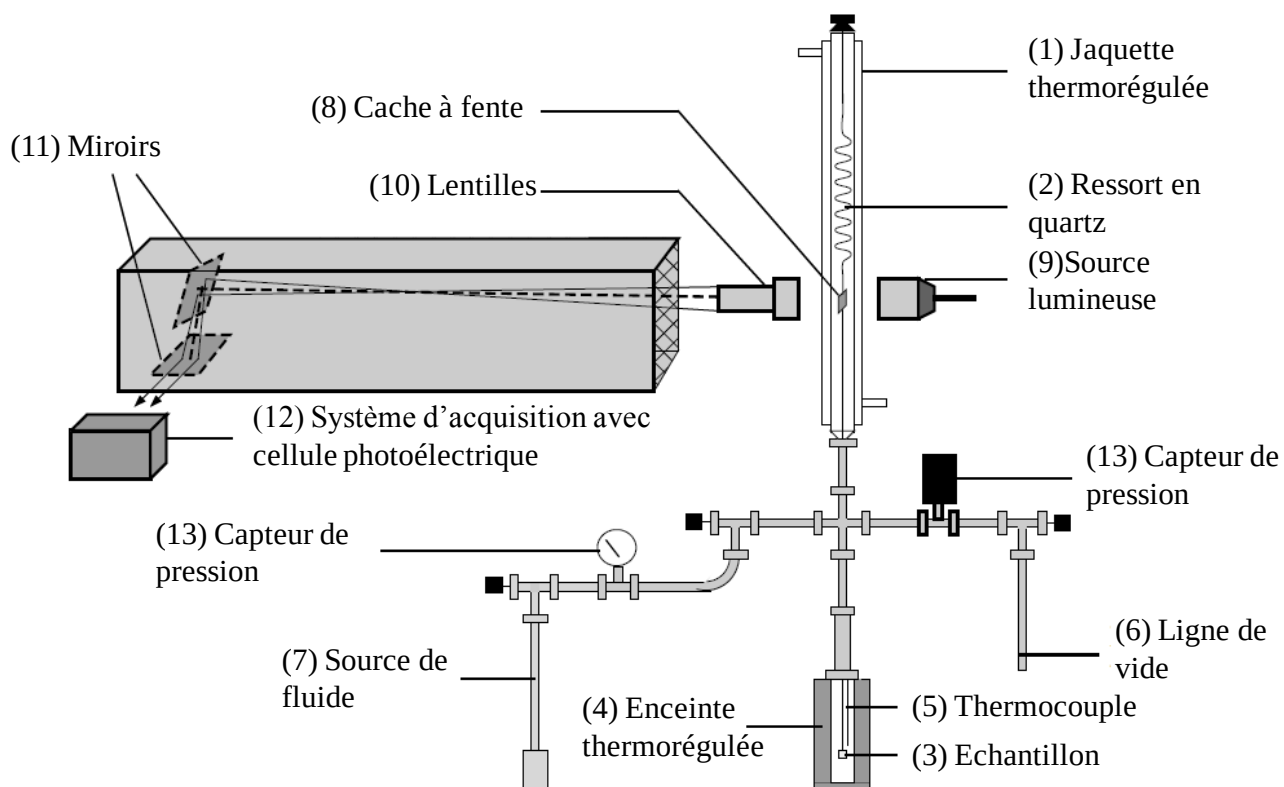


Figure II-3 : Représentation schématique d'une thermobalance McBain.

- Jaquette à double paroi thermorégulée (1) à 50 °C dans laquelle est fixé un ressort en quartz (2) solidaire d'une nacelle en aluminium où est déposé l'échantillon à analyser (3),
- Enceinte thermorégulée (4) (four ou bain glacé) permettant d'explorer un domaine de température compris entre -50 à 400 °C. La température est mesurée au moyen d'un thermocouple (5) localisé au voisinage immédiat de l'échantillon (3),
- Ligne de vide constituée d'une pompe sèche et d'une pompe turbomoléculaire (6) permettant d'atteindre une pression résiduelle dans l'enceinte réactionnelle de l'ordre de 10^{-4} hPa,
- Source de fluide (7) permettant d'imposer au sein du réacteur des pressions de gaz pur contrôlées,^[13]
- Système optique, constitué d'un cache solidaire (8) du ressort en quartz (2), d'une source lumineuse (9), de lentilles (10), d'un système de miroirs (11) et d'une cellule photoélectrique (12) qui permet de détecter les variations de masse avec une sensibilité de l'ordre de 0,02 mg,
- Capteurs de pression à membrane de type Baratron (13).

A.8.2.2. Préparation de la source de fluide

Dans le cas du n-hexane qui est un gaz “permanent” de grande pureté, aucune préparation n’est nécessaire.

Le n-hexane, qui est liquide dans les conditions ambiantes, doit être prétraité pour éliminer toute trace d’eau résiduelle. Pour ce faire, le fluide est dégazé sous vide à une température de 68 °C (température d’ébullition) puis transféré dans des conditions in situ par évaporation/condensation dans un réservoir maintenu à la température de -196 °C, contenant une zéolithe 5A hydrophile “activée”, c’est-à-dire exempte de toute trace de gaz adsorbé.

A.8.2.3. Mise en oeuvre des expériences d’adsorption/désorption

La première étape consiste à activer l’échantillon, c’est-à-dire éliminé sous vide dynamique de 10^{-4} hPa, pendant 12 heures à 300 °C, tous les gaz adsorbés, sous air, dans les conditions ambiantes.

La seconde étape consiste à étudier l’évolution que subit la masse de l’échantillon au cours de l’adsorption puis de la désorption du fluide en mode isotherme ou en mode isobare. Le système zéolithe/gaz est considéré à l’équilibre quand la masse de l’échantillon ne varie plus durant au minimum une heure.

L’échantillon est maintenu à température constante. Les branches d’adsorption et de désorption de l’isotherme sont obtenues en effectuant respectivement des incréments et des décréments successifs de pression.

Le tracé des isothermes d’adsorption/désorption reporte la variation de la quantité de matière adsorbée, n , en fonction de la pression p ou de la pression relative p/p_0 (p désigne la pression de vapeur saturante du gaz adsorbable à la température T de l’isotherme).

A.9. Intrusion d’eau et de solutions salines dans les zéolithes

A.9.1. Principe et appareillage¹⁴

Les propriétés d’intrusion d’eau ou de solutions salines d’un matériau soumis à une forte pression ont été déterminées en mesurant le volume d’eau ou de solutions salines qui pénètrent dans la porosité d’un échantillon pour une pression donnée.

Pour effectuer les tests d’intrusion, nous avons utilisé un porosimètre à mercure Micromeritics Autopore IV. Cet appareil permet d’obtenir des pressions comprises entre 0,2 et 400 MPa. Cependant, au lieu de mettre en contact direct, dans une cellule nommée

pénétrömètre (figure II-4), un matériau avec de l'eau ou des solutions salines, nous avons utilisé une cellule cylindrique en de 2 cm³ muni d'un piston mobile.

Cette deuxième cellule est placée dans le pénétromètre, cellule en verre de 15cc munis d'un capillaire de 0,37cc. Le pénétromètre est ensuite rempli de mercure et placé dans la chambre haute pression de l'appareil rempli d'huile. La montée en pression est obtenue par une pompe commandée par un ordinateur.

Le volume du liquide qui pénètre dans les pores est alors déterminé par la mesure de la hauteur de mercure présent dans le capillaire en fonction de la variation de pression. La hauteur de mercure dans le capillaire est déterminée précisément par une mesure de capacité électrique. Il est important de noter que le volume du liquide déterminé prend en considération la densité de ce liquide et que la totalité des expériences intrusion-extrusion d'eau ou de solutions salines ont été réalisées à température ambiante.

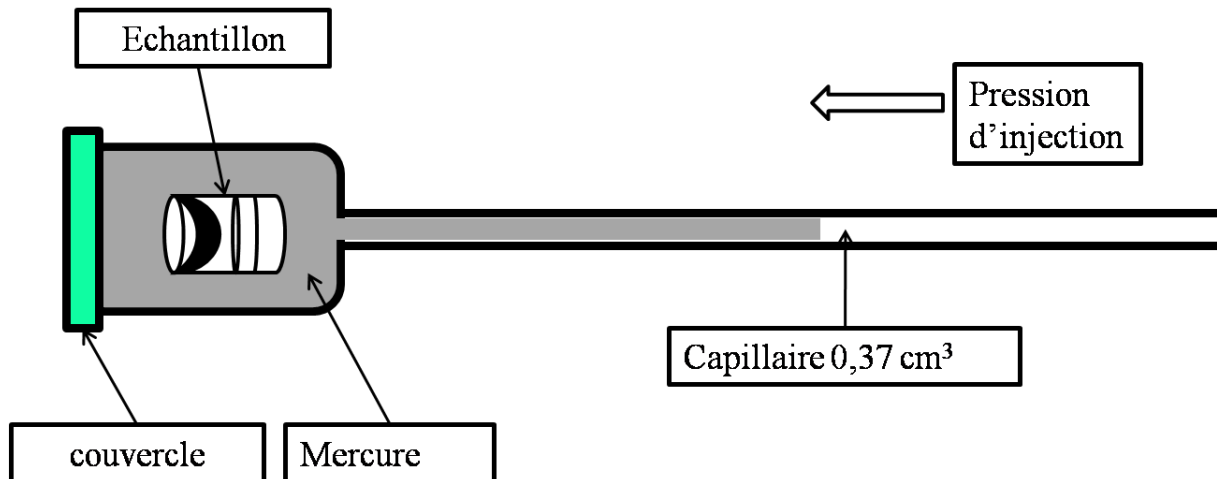


Figure II-4 : Pénétrömètre.

A.9.2. Préparation de l'échantillon

Pour effectuer une mesure, environ 0,4 g de matériau compacté est placé dans la cellule, qui est une seringue adaptée pour les tests. Après avoir inséré la pastille dans la cellule, le liquide que l'on souhaite intruder est à son tour introduit. Enfin, après avoir vérifié qu'il n'y a pas de bulles d'air, le bout de la seringue est fermé. Un programme de montée et de descente en pression est imposé.

A.9.3. Traitement des données

L'analyse des données conduit à l'observation d'une isotherme pression-volume. Une pente est observée avant et après le saut d'intrusion car le volume mesuré correspond au

volume de solution qui pénètre dans la porosité du matériau auquel s'ajoute une variation de volume surtout due à la compressibilité de la solution utilisée et éventuellement à celle du mercure, de l'échantillon et de la cellule. La compressibilité de l'échantillon étant négligeable, une expérience a été réalisée avec uniquement de l'eau ou des solutions salines dans la cellule (blanc). Les isothermes de la compressibilité des liquides et de la cellule, entourée de mercure, sont alors déterminées et seront utilisés pour corriger les diagrammes pression-volume des échantillons.

Références

- ¹ A. Boultif, D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, **1991**, 24, 987–993.
- ² STOE WinXPOW, version 1.06; STOE and Cie: Darmstadt, Germany, 1999.
- ³ K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and applied chemistry.*, **1985**, 57, 603–619.
- ⁴ S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, **1938**, 60, 309–319.
- ⁵ P. H. Emmett, S. Brunauer, *J. Am. Chem. Soc.*, **1937**, 59, 1553–1564.
- ⁶ B. C. Lippens, J. H. de Boer, *J. Catal.*, **1965**, 4, 319–323.
- ⁷ G. Horvath, K. J. Kawazoe, *Chem. Eng. Japan.*, **1983**, 16, 470–475.
- ⁸ C. A. Fyfe, H. Strobl, G. T. Kokotailo, G. J. Kennedy et G. E. Barlow, *J. Am. Chem. Soc.*, **1988**, 110, 3373–3380.
- ⁹ A.-C. Cosseron, Évaluation et traitement des polluants émis par un moteur thermique fonctionnant avec des biodiesels, Université de Haute Alsace: Mulhouse, **2012**.
- ¹⁰ M. H. Simonot-Grange, *Clays Clay Miner.*, **1979**, 27, 423–428.
- ¹¹ J. W. McBain et A. M. Bakr, *J. Am. Chem. Soc.*, **1926**, 48, 690.
- ¹² J. W. McBain, *J. Am. Chem. Soc.*, **1926**, 48, 690.
- ¹³ F. Lavanant, *Chim. min.*, **1964**, 1, 529.
- ¹⁴ M. Trzpit, Synthèse et caractérisation de zeosils pour des applications en énergétique, Université de Haute Alsace: Mulhouse, 2009.

Chapitre III

Synthèses et Caractérisations

Sommaire

A. Synthèse des zéolithes de type structural FAU	97
A.1. Protocoles des synthèses de la zéolithe faujasite	97
A.1.a. Synthèse des microcristaux de faujasite	97
A.1.b. Synthèse des nanofeuillets de faujasite	97
A.1.c. Synthèse des nanocristaux de faujasite.....	98
A.2. Caractérisations	98
B. Synthèse des zéolithes de type structural MFI.....	103
B.1. Protocoles de synthèse de la silicalite-1	104
B.1.a. Synthèse des microcristaux de silicalite-1	104
B.1.b. Synthèse des nanofeuillets de silicalite-1	104
B.1.c. Synthèse des nanocristaux de silicalité-1.....	106
B.1.d. Synthèse des honeycombs (nids d'abeilles) de silicalite-1.....	106
B.2. Caractérisations des zéosils silicalite-1	108
B.3. Les différents protocoles de synthèse de la zéolithe ZSM-5.....	115
B.3.a. Synthèse des nanofeuillets de ZSM-5.....	115
B.3.b. Synthèse des microcristaux	116
B.3.c. Synthèse des nanoéponges de ZSM-5	116
B.4. Caractérisations des zéolithes ZSM-5.....	117
C. Synthèse des zéolithes de type structural *BEA	124
C.1. Les différents protocoles de synthèse de la zéolithe *BEA.....	124
C.1.a. Synthèse des microcristaux de *BEA.....	124
C.1.b. Synthèse des nanoéponges de *BEA	124
C.1.c. Synthèse des nanocristaux de *BEA	126
C.2. Caractérisations	126
Références.....	132

Dans ce chapitre, les synthèses et les caractérisations structurales et texturales des différentes zéolithes sélectionnées sont présentées. Des zéolithes de type structural **FAU**, **MFI** et ***BEA** possédant différentes tailles de particules et morphologies, telles que les microcristaux, nanocristaux, nanofeuillets et nanoéponges ont été synthétisées. Ces dernières ont été choisies en fonction de leur taille de pore, ainsi que leur caractère hydrophile/hydrophobe, en vue de leur utilisation comme adsorbants moléculaires pour le piégeage de composés organiques volatils (COVs), et pour le stockage d'énergie (cas des zéolithes purement silicique).

A. Synthèse des zéolithes de type structural FAU

A.1. Protocoles des synthèses de la zéolithe faujasite

A.1.a. Synthèse des microcristaux de faujasite

Les microcristaux de type structural **FAU** ont été synthétisés en utilisant la méthode de synthèse par voie hydrothermale selon le mode opératoire publié par Inayat et al.^[1] Tout d'abord, dans un flacon de polypropylène, 0,99 g d'aluminate de sodium (Carlo Erba, 56 % en masse de Al_2O_3 , 37 % en masse de Na_2O) ont été ajoutés dans 7,25 g d'eau déminéralisée, l'ensemble a été maintenu sous agitation magnétique. Ensuite, dans un autre flacon en polypropylène 0,53 g d'hydroxyde de sodium (Riedel-de-Haën 98%) et 3,52 g d'une solution aqueuse d'aluminate de sodium (Riedel-de-Haën, 26,5 % en masse de SiO_2 , 8,3 % en masse de Na_2O , 65,2 % en masse de H_2O) ont été homogénéisés dans 7,25 g d'eau déminéralisée. Au bout de quelques minutes, le contenu du premier flacon a été ajouté au second, puis la solution a été agitée magnétiquement pendant une heure. Un gel blanc de composition molaire $1\text{SiO}_2 : 0,3\text{Al}_2\text{O}_3 : 1,2\text{Na}_2\text{O} : 60\text{H}_2\text{O}$ a été obtenu. Le gel a subi une étape de murissement en mode statique de 24 h avant d'être placé dans une étuve à 75 °C pendant 4 jours. A la fin de la synthèse, le produit a été filtré, lavé à l'eau déminéralisée à trois reprises et séché pendant une nuit à 100 °C.

A.1.b. Synthèse des nanofeuillets de faujasite

Les nanofeuillets de type structural **FAU** ont été synthétisés dans les mêmes conditions que les microcristaux de faujasite décrites ci-dessus. La seule différence est que les nanofeuillets ont été obtenus en utilisant 0,185 g d'un organosilane « le chlorure de 3-(triméthoxysilyl)propyldiméthylhexadécylammonium » (TPOAC sigma Aldrich à 42 % en

masse dans le méthanol) comme agent structurant.^[1,2,3] Le gel obtenu avait une composition molaire de 1SiO_2 : $0,3\text{Al}_2\text{O}_3$: $1,2\text{Na}_2\text{O}$: $0,01\text{TPOAC}$: $60\text{H}_2\text{O}$. L'organosilane a été éliminé par calcination à $550\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8 heures sous air (rampe de $1\text{ }^\circ\text{C} / \text{min}$).

A.1.c. Synthèse des nanocristaux de faujasite

Les nanocristaux de type structural **FAU** ont été synthétisés en utilisant la méthode de synthèse en solution claire selon le mode opératoire publié par Tosheva et al.^[4] Dans un flacon en polypropylène, 16,5 g d'isopropoxyde d'aluminium ($\text{Al}(\text{O-i-Pr})_3$, Acros Organic 98%) ont été dissous dans 57,6 g d'eau déminéralisée. Ensuite 24 g d'hydroxyde de tetraméthylammonium (TMAOH, $5\text{H}_2\text{O}$, Sigma Aldrich 97%) ont été ajoutés et le mélange a été agité modérément jusqu'à dissolution complète. Enfin, 24 g de Ludox HS-30 (Aldrich, 30 % en masse dans H_2O) ont été ajoutés pour former une solution homogène limpide de composition molaire 1SiO_2 : $0,3\text{Al}_2\text{O}_3$: 1TMAOH : $40\text{H}_2\text{O}$. Le flacon a été placé dans l'étuve à $100\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 6 jours. Les nanocristaux de zéolithe ont été récupérés par centrifugation à 20000 rpm pendant 20 minutes. Les nanocristaux résultants ont ensuite été lavés et purifiés à 3 reprises par redispersion sous ultrasons dans de l'eau déminéralisée et centrifugation. Le produit ainsi obtenu a été lyophilisé et calciné sous air à $550\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 8 h.

A.2. Caractérisations

La cristallinité et la pureté des zéolithes ainsi synthétisées ont été vérifiées par diffraction de rayons X.

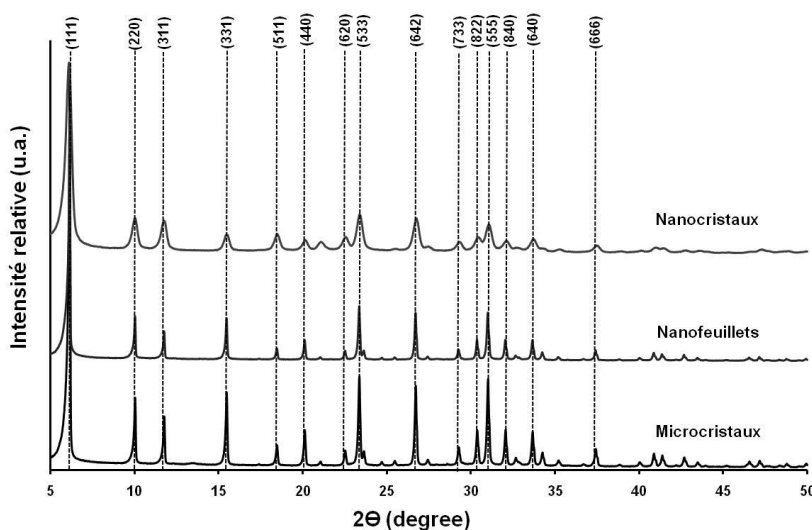


Figure III-1 : Diffractogrammes de rayons X aux « grands angles » de la **FAU** calcinée sous forme de microcristaux, nanofeuillets et nanocristaux.

La Figure III-1 présente les diffractogrammes de rayons X des microcristaux, des nanofeuillets et des nanocristaux de faujasite calcinés. Selon ces diffractogrammes, des zéolithes de type **FAU** pures sont obtenues pour les trois différentes morphologies. Les zéolithes synthétisées en utilisant TPOAC et TMAOH comme agents structurants, présentent un élargissement et une diminution des intensités des pics par rapport à la zéolithe de type **FAU** conventionnelle synthétisée en absence d'agent structurant. Ceci est dû à la diminution de la taille des particules de zéolithe.

En plus, les morphologies et les tailles de particules des zéolithes synthétisées ont été étudiées par microscope électronique à balayage (MEB) et microscopie électronique en transmission (MET). La Figure III-2 présente les images de MEB et MET obtenues.

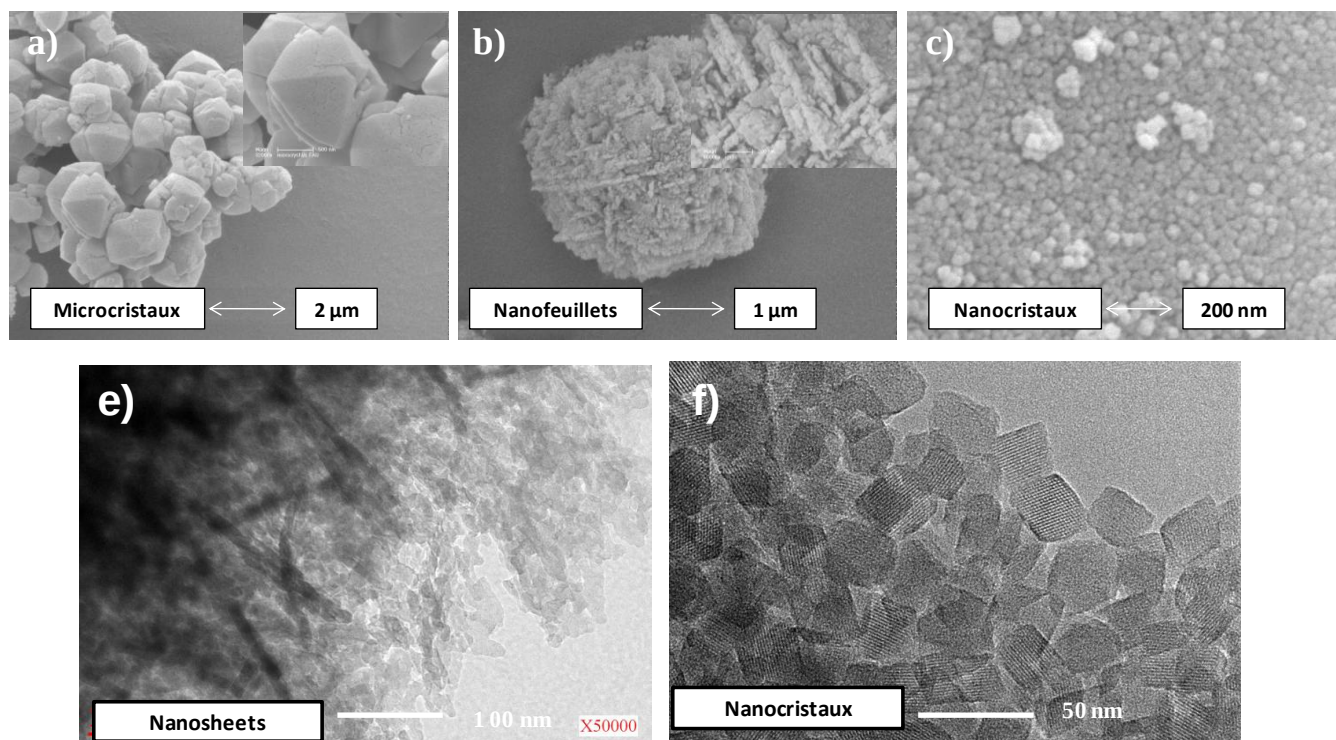


Figure III-2 : Clichés MEB des zéolithes FAU obtenues : a) microcristaux, b) nanofeuillets et c) nanocristaux, et clichés MET des FAU e) nanofeuillets et f) nanocristaux.

Des cristaux micrométriques de forme octaédrique (bipyramidale), caractéristiques des zéolithes de type structural **FAU** sont obtenus en absence de TPOAC. Ces cristaux présentent une taille moyenne de 2 µm. La synthèse effectuée en présence de TPOAC donne lieu à des nanofeuillets avec une épaisseur moyenne de 20 à 40 nm. Ces nanofeuillets micro-mésoporeux s'organisent en « château de cartes » en formant entre eux des interstices macroporeux de 50 à 200 nm. En effet, dans les conditions basiques de synthèse de la zéolithe X, les groupements méthoxy $[(CH_3O)_3Si-]$ de l'organosilane

s'hydrolysent pour donner lieu à des groupements hydroxyle [HO-Si-]. Ces derniers sont responsables des liaisons -Si-O-Si- et -Si-O-Al- qui se créent entre l'organosilane et les cristallites de zéolithes X. Ces liaisons et la formation de micelles par les chaînes alkyle de l'organosilane conduisent à la formation d'une mésoporosité, à l'inhibition de la croissance des cristallites NaX et la formation de nanofeuillets hiérarchisés de type **FAU**. L'utilisation du TMAOH en solution claire aboutit à la formation de nanocristaux ayant une morphologie pseudo-sphérique avec une taille moyenne de 40 nm.

La composition chimique des trois morphologies a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermodifférentielle (ATD) et fluorescence X. Les courbes ATG-ATD sont présentées sur la Figure III-3.

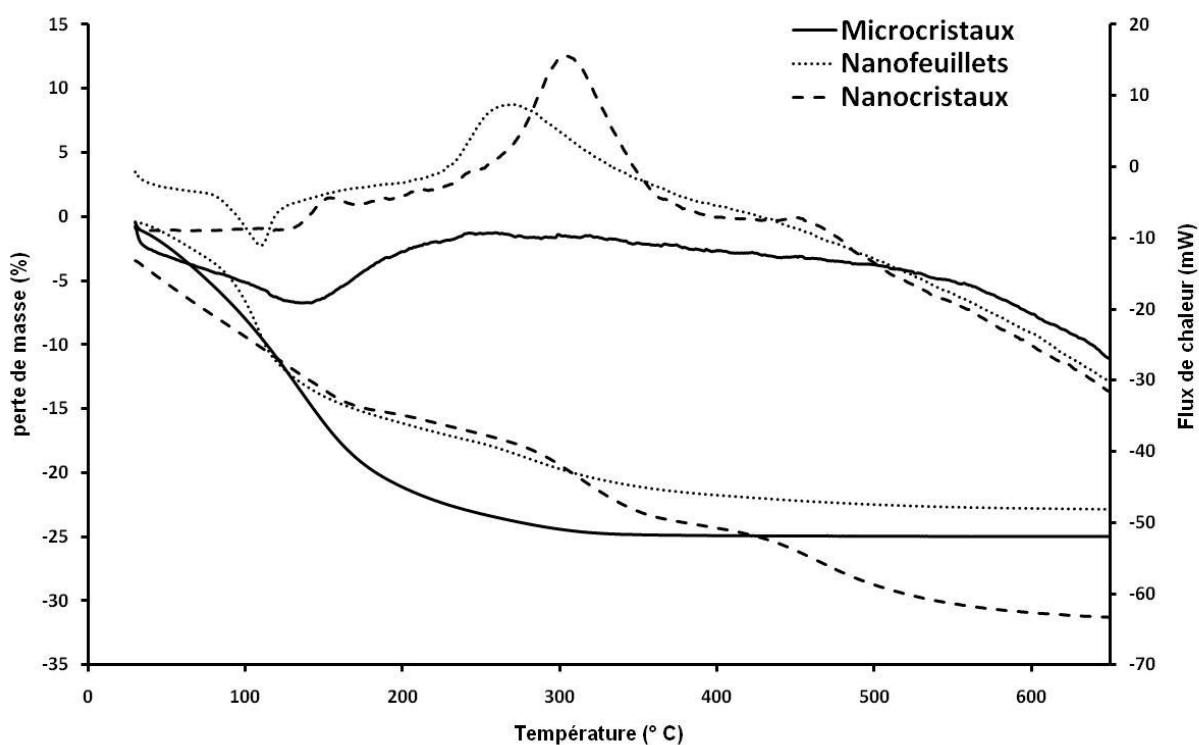


Figure III-3 : Courbes ATG-ATD des zéolithes **FAU** brutes sous forme de microcristaux, nanofeuillets et nanocristaux.

Les microcristaux synthétisés sans agent structurant montrent une seule perte de masse de 25% entre 25 et 350 °C liée à l'élimination de l'eau physisorbée qui s'accompagne d'un signal de flux de chaleur endothermique. Par contre les nanofeuillets présentent une perte d'eau de 16% entre 25 et 150 °C et une perte en matière organique de 7 % entre 150 et 500

°C qui sont respectivement associés à des flux de chaleur endothermique et exothermique . Enfin, les nanocristaux présentent trois pertes de masse : une perte de 12% entre 25 et 200 °C associée au départ de l'eau physisorbée avec un flux de chaleur endothermique et deux autres pertes de masse représentant globalement une variation de 16% entre 150 et 500 °C, dues à la décomposition des cations TEA^+ et à la déshydroxylation. Ces dernières s'accompagnant de flux de chaleur exothermiques.

Les résultats des analyses par fluorescence X (FLUO X) montre des rapports Si/ Al < 1,5 ce qui indique que les zéolithes synthétisées sont des faujasite X (Tableau III-1).

Tableau III-1 : Résultats de FLUO X des différentes zéolithes de type FAU.

Zéolithes	Rapport molaire Si / Al
Microcristaux	1,2
Nanofeuillets	1,2
Nanocristaux	1,2

Les propriétés texturales sont déduites des analyses de manométrie d'adsorption-désorption de diazote (Figure III-4) :

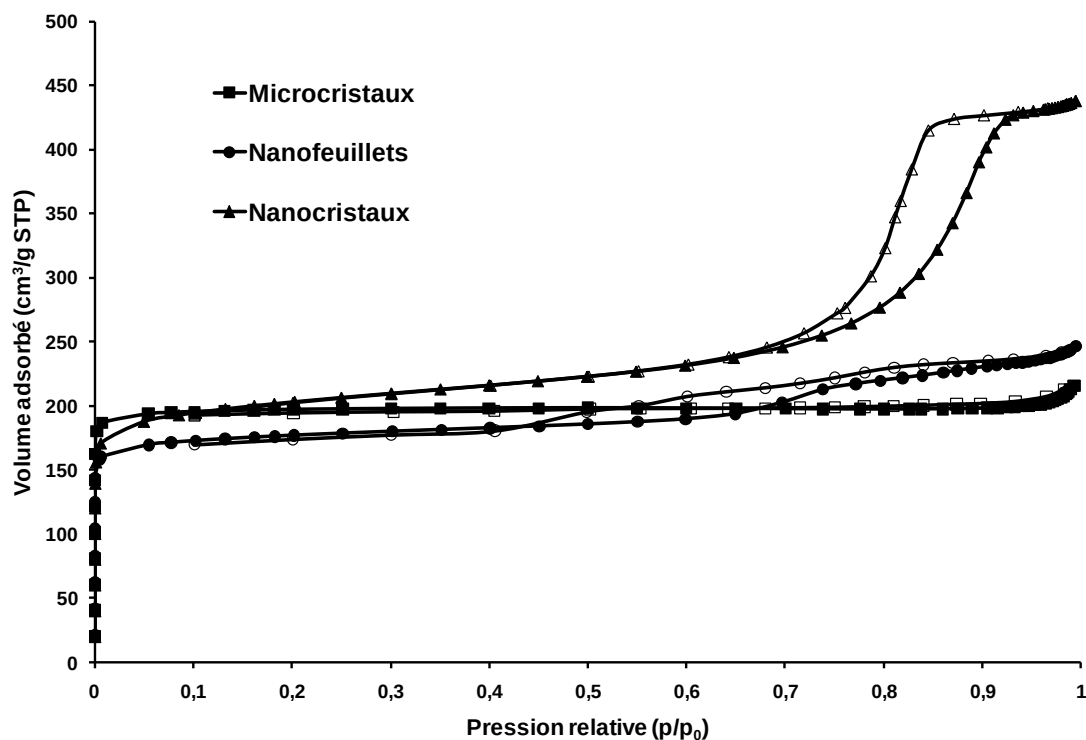


Figure III-4 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de diazote des matériaux calcinés.

L'isotherme d'adsorption-désorption de diazote des microcristaux est de type I qui est caractéristique d'un matériau microporeux. Le volume microporeux est de $0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$ et la surface BET est de $807 \text{ m}^2/\text{g}$. Par contre, l'isotherme d'adsorption-désorption des nanofeuillets est de type I aux faibles pressions relatives $p/p_0 < 0,1$, et il présente un isotherme de type IV et IIb aux pressions relatives plus élevées $0,4 < p/p_0 < 1$. De même, la désorption dans la même gamme de pressions indique que nous avons une distribution hétérogène de la taille des mésopores avec un diamètre moyen de 7 nm. (Figure III-5)

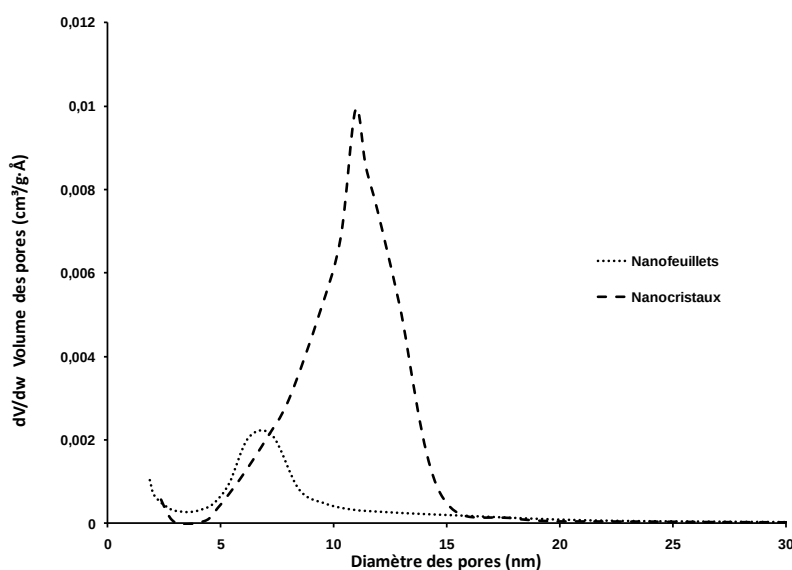


Figure III-5: Distributions en tailles de pores calculées par la méthode BJH pour les nanofeuillets et les nanocristaux.

Les nanocristaux présentent une isotherme de type Ib à faible pression et de type IV à haute pression. L'hystérèse entre $0,7 < p/p_0 < 1$ indique la présence d'une mésoporosité intergrains. La désorption dans cette gamme de pressions indique la présence d'une distribution étroite des mésopores de diamètre centré autour de 11 nm. (Figure III-5)

Toutes les caractéristiques texturales sont présentées dans le tableau III-2

Tableau III-2 : Caractéristiques texturales des trois zéolithes **FAU** synthétisées.

	FAU Microcristaux	FAU Nanofeuillets	FAU Nanocristaux
S_{BET} (m².g⁻¹)	807	698	778
V_{tot} (cm³. g⁻¹)	0,33	0,38	0,67
V_{micro} (cm³. g⁻¹)	0,33	0,24	0,3
V_{meso} (cm³. g⁻¹)	0	0,14	0,37
D_{meso} (nm)	0	7	11
S _{BET} : surface spécifique des matériaux en m ² .g ⁻¹ V _{tot} : volume poreux totale en cm ³ . g ⁻¹ V _{micro} : volume microporeux en cm ³ . g ⁻¹ V _{meso} : volume mesoporeux en cm ³ . g ⁻¹ D _{meso} : diamètre moyen des mésopores en nm			

Nous remarquons une diminution du volume microporeux dans les nanofeuillets et les nanocristaux (0,24 et 0,3 cm³/g, respectivement) par comparaison à celui des microcristaux (0,33 cm³/g). Cette diminution est liée à la présence de défauts et à la diminution du taux de cristallisation. La surface BET diminue dans l'ordre suivant : S_{microcristaux} < S_{nanocristaux} < S_{nanofeuillet}. Par contre, le volume poreux total est supérieur dans le cas des nanocristaux, suivi des nanofeuillets et enfin les microcristaux (0,67, 0,38 et 0,33 cm³/g, respectivement), ceci est dû à la création des mésopores.

B. Synthèse des zéolithes de type structural MFI

Des zéolithes de type structural **MFI** purement siliciques (silicalite-1) ou aluminosiliciques (ZSM-5) avec des particules de différentes tailles et morphologies ont été synthétisées. Le caractère hydrophile/hydrophobie de ces matériaux est directement relié au rapport Si/Al de la charpente minérale et les formes purement siliciques présentent un caractère hydrophobe marqué. De telles structures sont particulièrement intéressantes pour piéger les COVs tels que les aldéhydes en évitant la co-adsorption de l'eau présente en quantité non négligeable dans les émissions et dans l'air d'une manière générale.

B.1. Protocoles de synthèse de la silicalite-1

B.1.a. Synthèse des microcristaux de silicalite-1

Le gel permettant la synthèse des microcristaux de silicalite-1 en milieu fluorure, ^[5,7] a été obtenu en mélangeant 1,5 g du tétraéthylorthosilicate (TEOS, Aldrich, 98%) avec 0,39 g du bromure de tétrapropylammonium (TPABr, Fluka, 100%) et 0,19 g du fluorure d'ammonium (NH₄F, Fluka, 99%) dans 10 g d'eau déminéralisée. La solution a été agitée à température ambiante jusqu'à évaporation totale de l'éthanol produit par hydrolyse du TEOS (cette étape peut durer 24 h). La quantité d'eau a été réajustée si nécessaire. Un gel de composition molaire : 1SiO₂: 0,2NH₄F: 0,05TPABr: 30H₂O a alors été formé. Ce dernier a été introduit dans la chemise en Teflon© d'un autoclave, lequel a été placé dans une étuve chauffée à 220 °C pendant 7 jours. Après synthèse, l'autoclave a été refroidi et le produit a été récupéré par filtration, lavé à l'eau et séché à 100 °C pendant une nuit dans une étuve. Les cations tétrapropylammonium (agent structurant) ont été éliminés par calcination dans un four à 550 °C sous air. Le traitement thermique appliqué comprenait une montée en T° de 1 °C / min et un palier de 8 h à 550 °C, de façon à libérer la porosité.

B.1.b. Synthèse des nanofeuillets de silicalite-1

La synthèse des nanofeuillets de silicalite-1 a été réalisée en 2 étapes selon le protocole de Choi et al.^[6]. Premièrement, l'agent texturant et structurant favorable à la formation de nanofeuillets de zéolithe silicalite-1 a été synthétisé. Ce composé comporte une fonction favorisant la germination de la zéolithe (effet structurant) ainsi qu'une longue chaîne alkyle (effet inhibiteur de croissance).

Dans un deuxième temps, la synthèse des nanofeuillets de silicalite-1 a été réalisée.

Synthèse de l'agent bifonctionnel C₂₂-N(C₁)₂C₆N(C₁)₂C₆ (Figure III-6)^[6]

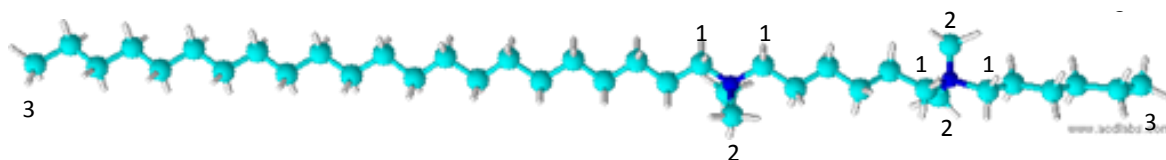


Figure III-6 : Représentation en 3D de l'agent structurant C₂₂-N(C₁)₂C₆N(C₁)₂C₆.

À une solution de 3,9 g de bromodocosane dans 100 ml d'un mélange acétonitrile/toluène (1:1 vol/vol) 17,2 g du N,N,N',N'-tetraméthyle-1,6-diaminohexane ont été ajoutés. Le milieu réactionnel a été placé sous agitation à 70 °C durant 10 h. L'acétonitrile et le toluène

ont été évaporés sous pression réduite. Le précipité a alors été filtré et lavé 3 fois avec 10 ml d'éther anhydre. Le $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ a été obtenu sous la forme d'un solide blanc. Le rendement de la réaction était de 90%.

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): δ (ppm) 0,83 (t, 3H); 1,3 (m, 41H); 1,55 (s, 2H); 1,7 (t, 3H); 2,33 (s, 6H); 2,45 (d, 2H); 3,37 (s, 6H); 3,56 (m, 4H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5Hz, 25 °C); δ (ppm): 63,8; 58,9; 51,2; 44,9; 29,4; 22,5; 14,1.

Ensuite, 5,92 g de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ (précédemment synthétisés) ont été mélangés avec 2,87 g de bromohexane dans 40 ml d'acétonitrile. Le milieu réactionnel a été placé sous agitation à 80 °C durant 12 h. L'acétonitrile a été évaporé sous pression réduite. Le précipité a alors été lavé 3 fois avec 10 ml d'éther anhydre. Le $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ désigné après par C_{22-6-6} a été obtenu sous forme d'un solide blanc. Le rendement de la réaction était de 90%.

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): δ (ppm) [C_3] 0,83 (m, 6 H); 1,3 (m, 41 H); 1,59(s, 4 H); 1,71 (s, 4 H); 2,01 (s, 3 H); [C_2] 3,36 (s, 12 H); [C_1] 3,47(m, 4 H); [C_1] 3,72(m, 4 H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5Hz, 25 °C); δ (ppm): 63,8; 58,9; 51,2; 44,9; 29,4; 22,5; 14,1;

Synthèse des nanofeuillets de silicalite-1

Les nanofeuillets de silicalite-1 ont été synthétisés selon le protocole de Kabalan et al.^[7] Typiquement, dans une chemise en Teflon® de 45 mL 0,24 g d'hydroxyde de sodium (Riedel de Haën, de 99%) ont été dissous dans 7,17 g d'eau déminéralisée. 0,73 g de C_{22-6-6} et 0,18 g d'acide sulfurique (Aldrich), ont alors été ajoutés sous agitation. Après homogénéisation, 2,13 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98%) ont été additionnés. Le gel a été agité magnétiquement pour obtenir une solution visqueuse et laiteuse d'une composition molaire: $1SiO_2$: $0,3Na_2O$: $0,18H_2SO_4$: $0,1C_{22-6-6}$: $40H_2O$. Le gel a ensuite été agité à 1000 tours/min pendant 4 h à 60 °C.

La chemise a été placée dans son autoclave d'origine, lui-même placé en condition hydrothermale à 110 °C pendant 10 jours dans une étuve munie d'un système d'agitation mécanique de type « tourne broche » permettant l'agitation du mélange réactionnel à une vitesse de 30 tours/min. Après la synthèse, le produit a été filtré, lavé à l'eau déminéralisée et séché pendant une nuit à 100 °C. L'agent bifonctionnel a été éliminé par calcination à 550 °C pendant 8 h sous air.

B.1.c. Synthèse des nanocristaux de silicalite-1

Les nanoparticules de type structural **MFI** ont été synthétisées en utilisant la méthode de synthèse en solution claire selon le mode opératoire publié par Lew et al.^[8] 8 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS, Aldrich, 98%), 7,62 g d'éthanol (100%) et 8 g d'eau déminéralisée ont été mélangés dans un flacon de polypropylène. 12,8 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH: 40% en masse) ont été ajoutés goutte à goutte au mélange précédant. Une solution homogène limpide a été formée avec la composition molaire suivante: $1\text{SiO}_2: 8\text{EtOH}: 0,3\text{TPAOH}: 17,5\text{H}_2\text{O}$. La solution résultante a été vieillie à température ambiante pendant 1 jour sous agitation magnétique. Ensuite, le flacon de polypropylène a été placé dans un bain d'huile à 60 °C sous agitation magnétique. Le mélange a ainsi été maintenu dans ces conditions pendant deux jours puis transféré rapidement dans un autoclave comportant une chemise en téflon. L'autoclave a été placée dans un four préchauffé à 100 °C. Les nanocristaux de zéolithe ont été récupérés par centrifugation à 20000 tours/min pendant 1 h. Les nanocristaux résultants ont ensuite été lavés et purifiés à 3 reprises par centrifugation, décantation, et dispersion aux ultrasons dans de l'eau déminéralisée. Le produit ainsi obtenu a été séché à 95 °C et calciné à 550 °C pendant 5 h.

B.1.d. Synthèse des honeycombs (nids d'abeilles) de silicalite-1

La synthèse des silicalite-1 de morphologie « nid d'abeilles » selon le protocole de Chaikittisilp et al.^[9] comporte 2 étapes. Premièrement, l'agent structurant $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}^+-(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ nommé C5-diquat favorable à la formation des nids d'abeilles de zéolithe silicalite-1 a été synthétisé. Deuxièmement, la synthèse des nids d'abeilles de silicalite-1 a été réalisée.

Synthèse de l'agent structurant $(\text{C}_3\text{H}_7)_3\text{N}^+-(\text{CH}_2)_5\text{N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_3$ (Figure III-7)

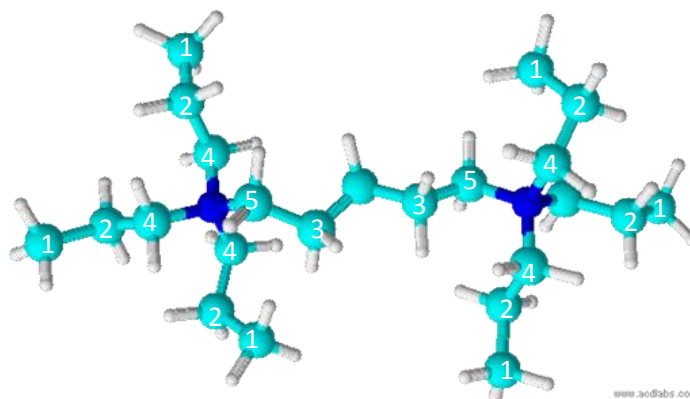


Figure III-7 : Représentation en 3D de l'agent structurant C5-diquat.

A une solution de 3 ml de 1,5-dibromopentane (Alfa Aesar, 98%) dans 44 ml du méthanol anhydre, 16,7 ml de tripropylamine (Alfa Aesar, 98%) ont été ajoutés lentement sous N_2 et à température ambiante. Le mélange réactionnel a été chauffé à 85 °C pendant 3 jours. A la fin de la réaction, la solution a été refroidie à température ambiante et les solvants ont été éliminés sous vide à l'aide d'un évaporateur rotatif. Le résidu a été dissous dans du toluène, et la solution a été concentrée par un évaporateur rotatif jusqu'à l'apparition d'une résine jaune. Cette procédure a été répétée à trois reprises. Puis, de l'acétate d'éthyle a été ajouté jusqu'à précipitation. Ce solide incolore formé par précipitation a été filtré et lavé trois fois avec de l'acétate d'éthyle. Le C5-diquat a été séché sous vide avant son utilisation pour la synthèse des zéolithes. Le rendement de la réaction était de 70%.

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): δ (ppm) [C_1] 0,91 (t, 18 H); [C_2] 1,64 (m, 14H); [C_3] 1,87 (m, 4H); [C_4] 3,2 (m, 12H); [C_5] 3,43 (m, 4H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5Hz, 25 °C); δ (ppm): 60,5; 59,2; 23,2; 21,6; 15,8; 10,8.

Synthèse de nids d'abeilles ou « honeycombs » de silicalite-1

La synthèse des silicalite-1 ayant une morphologie « nid d'abeille » ou « honeycomb » a été réalisée selon le protocole de Chaikittisilp et al.^[9] 1,5 g de C5-diquat ont été dissous dans un mélange de 0,2 g d'hydroxyde de potassium et 30 g d'eau déminéralisée. Ensuite 1,77 g de tétraéthylorthosilicate (TEOS, Aldrich, 98%) ont été ajoutés goutte à goutte en agitant. Le mélange de composition molaire : $1SiO_2$: 0,37KOH: 4EtOH: 0,22diquat- C_5 : $16H_2O$ a été agité à température ambiante pendant 24 h. Cette solution a été transférée dans une chemise en Teflon® d'un autoclave lequel a été placé dans une étuve munie d'un système d'agitation mécanique de type « tourne broche » chauffé à 110 °C pendant 9 jours avec une vitesse de rotation de 30 tours/min. Après la synthèse, le produit a été filtré, lavé

à l'eau déminéralisée et séché pendant une nuit à 60 °C. Les agents structurants ont été éliminés par calcination à 550 °C pendant 8 h sous air.

B.2. Caractérisations des zéolites silicalite-1

La Figure III-8 présente les diffractogrammes de rayons X des microcristaux, des nanocristaux et des nanofeuillets de silicalite-1 calcinés.

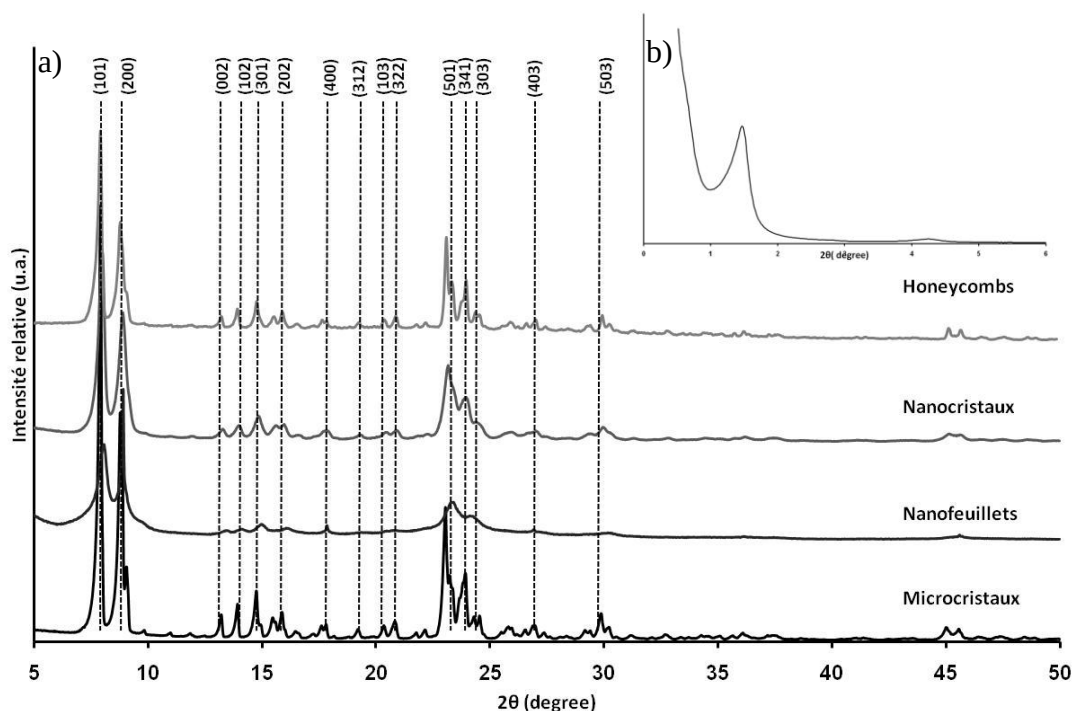


Figure III-8 : a) Diffractogrammes de rayons X aux « grands angles » de la silicalite-1 calcinée sous forme de microcristaux, nanofeuillets, nanocristaux et honeycombs, b) Diffractogramme de rayons X aux « bas angles » de la silicalite-1 non calcinée sous forme de nanofeuillets.

Conformément aux résultats mentionnés dans la littérature, les quatre morphologies présentent une phase pure de silicalite-1 de type structurale **MFI**. Le matériau synthétisé en présence du composé bifonctionnel C₂₂₋₆₋₆, démontrent un certain degré de mésostructuration caractérisé par la présence de larges pics de diffraction aux bas angles ($2\theta = 1,6 ; 4,2$) (Figure III-8-b). Ces pics disparaissent après calcination, signifiant que l'organisation des matériaux à l'échelle mésoscopique est due à la présence du composé bifonctionnel C₂₂₋₆₋₆). Seuls les pics de diffraction relatifs aux plans cristallographiques (h0l) sont suffisamment intenses pour être convenablement indexés dans le système monoclinique de la zéolithe silicalite-1. Cette observation laisse supposer que le composé bifonctionnel inhibe la croissance des cristaux selon l'axe b, comme reporté par Choi et al.

et par notre équipe.^[6,7] Les nanocristaux comme les zéolithes hiérarchisées, présentent un élargissement et une diminution des intensités des pics par rapport à la silicalite-1 conventionnelle (microcristaux) synthétisée en présence de TPABr. Ceci est dû respectivement à la diminution de la taille des particules zéolithiques et au faible taux de cristallisation.

Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées afin de caractériser les matériaux synthétisés. Les dimensions et la morphologie des différents matériaux calcinés ont été évaluées par des techniques de microscopie électronique. La Figure III-9 présente les images de MEB ainsi obtenues. Des cristaux micrométriques de forme prismatique caractéristique de la zéosil silicalite-1 de type structural **MFI** sont obtenus en présence de TPABr. Ces cristaux présentent une longueur moyenne de 20 μm et une largeur moyenne de 5 μm . La synthèse effectuée en solution claire en présence de TPAOH donne lieu à des nanoparticules de silicalite-1 de morphologie pseudo sphérique avec une taille moyenne de 70 nm. Le remplacement du TPABr par le composé bifonctionnel résulte en l'obtention de matériaux lamellaires : nanofeuillets. Ainsi ce composé bifonctionnel inhibe la croissance des cristaux selon l'axe b conformément aux observations réalisées par DRX. Les paquets de feuillets observés ont une épaisseur comprise entre 10 et 40 nm. L'assemblage de ces paquets de nanofeuillets donne lieu à une morphologie « rose de sable ». La morphologie de ces paquets feuillets a été observée plus en détail par MET (Figure III-10). L'épaisseur de ces nanofeuillets est de 2 nm selon l'axe b ce qui correspond à une maille élémentaire.

Par contre l'utilisation de C5-diquat montre une organisation en « château de cartes » due à une rotation de 90° des faces adjacentes qui ont pour conséquence la formation d'un système de pores hiérarchisé. Ce système de pores est construit avec des feuillets zéolithiques (45 à 50 nanomètre d'épaisseur et 1 à 2 μm de longueur) dans un assemblage comme un nid d'abeilles avec des interstices macroporeux larges entre les empilements des feuillets.

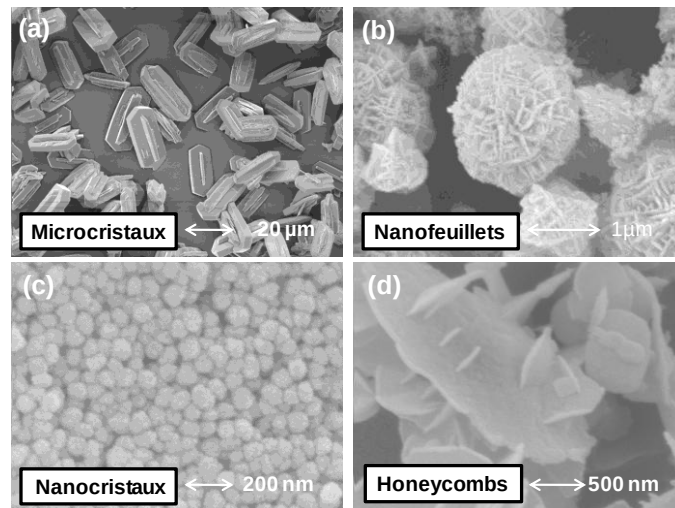


Figure III-9 : Clichés MEB de la silicalite-1 : a) microcristaux, b) nanofeuillets, c) nanocristaux et d) honeycombs.

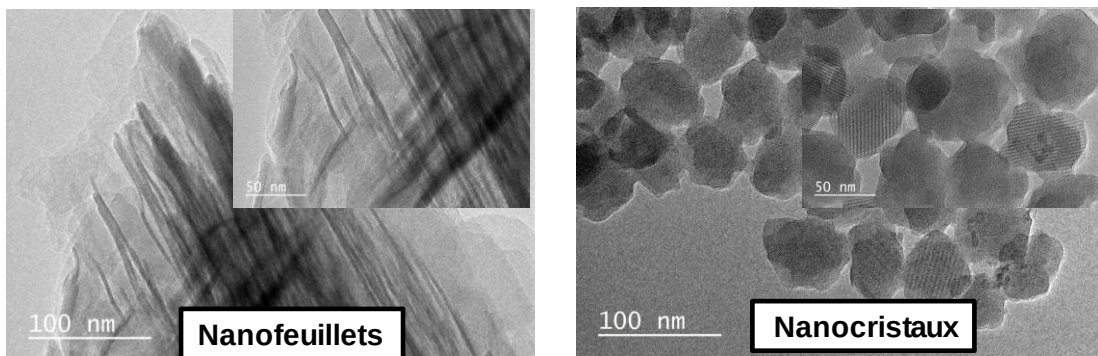


Figure III-10 : Images MET des nanofeuillets et des nanocristaux de Silicalite-1

La composition chimique des quatre morphologies a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée à l'analyse thermodifférentielle (ATD). Les résultats obtenus sont présentés dans la Figure III-11.

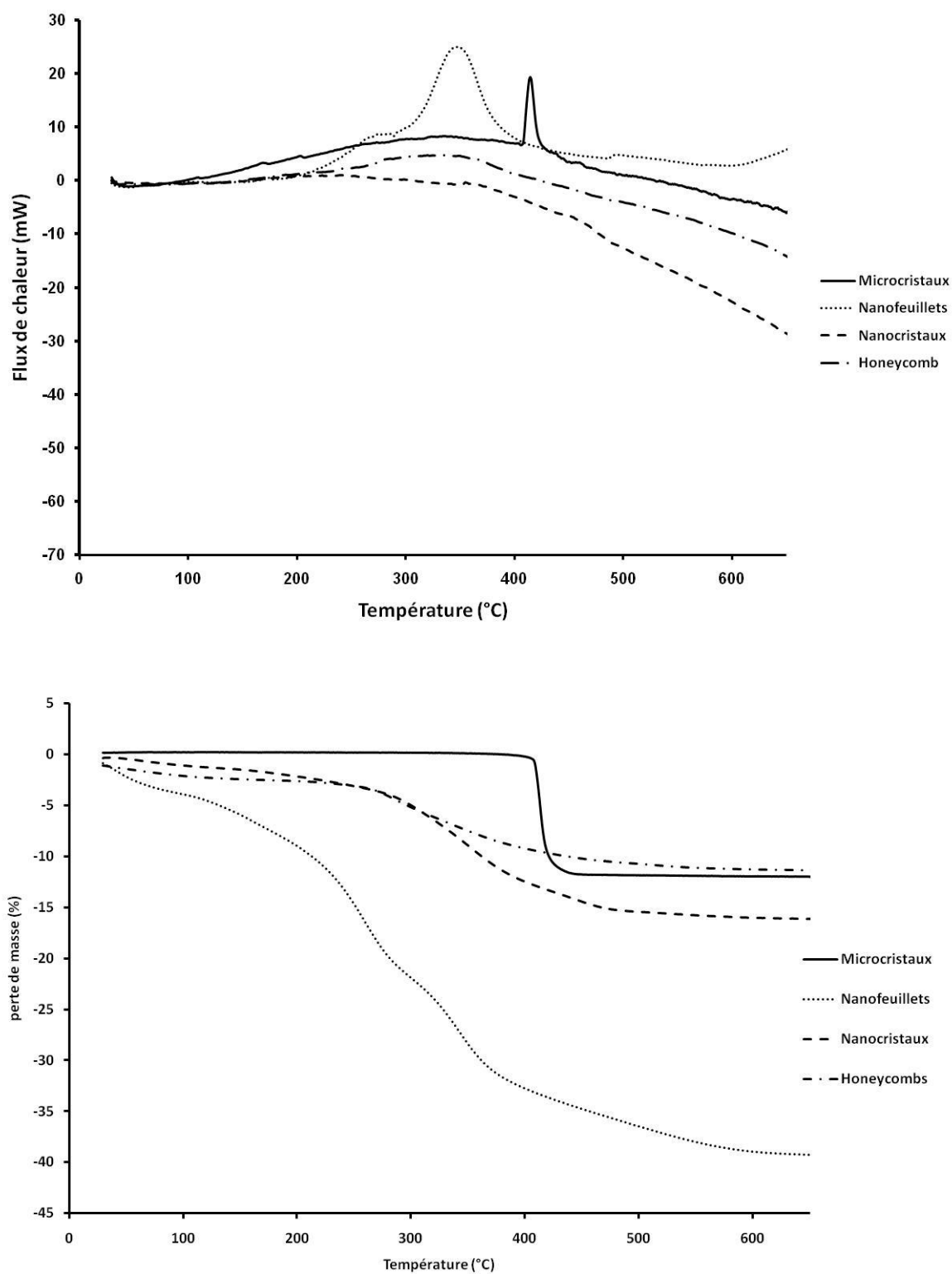


Figure III-11 : Courbes ATG (bas) et ATD (haut) des zéolithes silicalite-1 brutes sous forme de microcristaux, nanofeuillets, nanocristaux et honeycombs.

Les microcristaux hydrophobes et bien cristallisés, présentent une seule perte de masse de 12 % entre 350 et 450 °C correspondant à l'élimination des cations tétrapropylammonium occlus dans la porosité. Cette perte de masse est identique aux prédictions (4 cations par maille ; ~ 11,5 % en masse). A cette perte de masse est associé un signal exothermique. Par contre, les nanofeuillets présentent une perte d'eau physisorbée de 4 % en masse entre 30 et 150 °C, et trois pertes (36 % au total) entre 150 et 650 °C qui sont attribuées à l'élimination de la matière organique et à la déshydroxylation (entre 300 et 400 °C). La déshydroxylation est due aux défauts créés par la diminution de la taille des particules. Pour ce matériau, seuls les flux de chaleur exothermiques correspondant aux pertes de masse comprises entre 150 et 650 °C sont observés. Ces pertes de masse sont largement supérieures aux prédictions, indiquant une contribution de la part des composés organiques non occlus dans la porosité de la zéolithe mais présents au sein de la couche micellaire. Les nanocristaux, quant à eux, présentent une perte en masse de 15 % attribuée à l'eau physisorbée entre 30 et 150 °C (2 %) et à l'élimination de l'agent structurant (13 %). Une autre perte de masse attribuée à la déshydroxylation est également observée entre 300 et 550 °C. Contrairement à ce qui est observé dans le cas des nanofeuillets, le signal de flux de chaleur exothermique (150-550 °C) associé à ce matériau est très faible. Enfin les honeycombs comme les autres structures hiérarchisées, présentent une perte en masse de 1 % attribuée à l'eau physisorbée et une autre de 9 % attribuée comme avant à l'élimination de l'agent structurant et à la déshydroxylation. Cette dernière perte de masse étant couplée à un signal exothermique. Le tableau III-3 regroupe les principales pertes de masse des différentes morphologies.

Tableau III-3 : Pertes de masses déterminées par ATG.

	Eau physisorbée (%)	Perte de masse (%)	Nombre de cation / Maille experimental	Nombre de cation / Maille théorique	Perte de masse théorique (%)
Microcristaux	~	12	~4	4	11,5
Nanofeuillets	4	36 (16,5+19,5*)	2+2,5*	2	16,5
Nanocristaux	2	13	4	4	11,5
Honeycombs	1	9	1,6	2	11

$\frac{n \times M}{M_{\text{zéolithe}} + n \times M} \times 100$ Avec : n= Nombre de cations / Maille
M= Masse molaire du cation (g/mole)
M_{Zéolithe}= Masse molaire de la zéolithe
* matière organique non occluse dans la microporosité

Les propriétés texturales sont déduites à l'aide des analyses de manométrie d'adsorption-désorption de diazote (Figure III-12) :

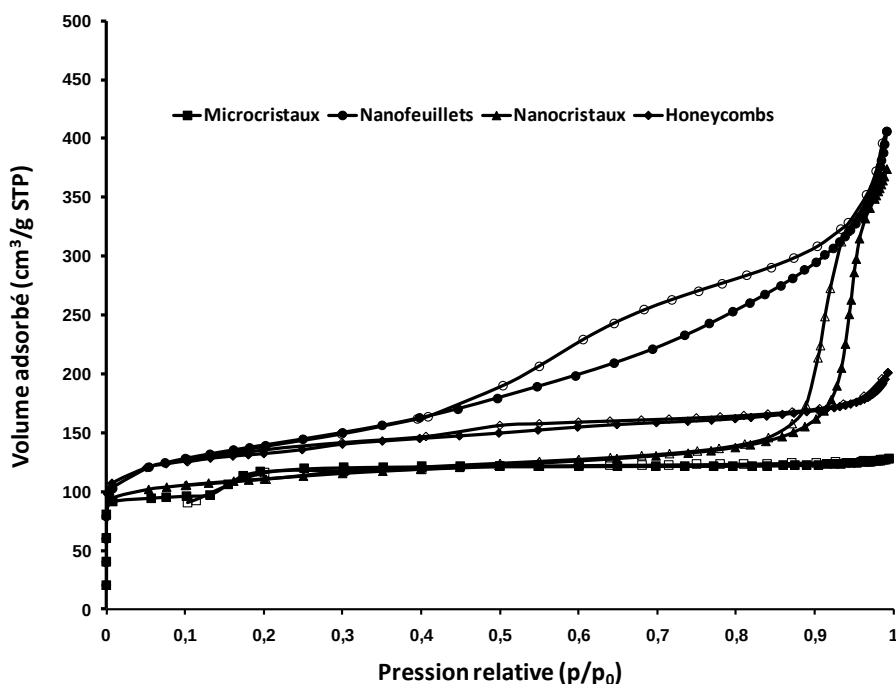


Figure III-12 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de diazote des matériaux calcinés.

L'isotherme d'adsorption-désorption de diazote des microcristaux est de type I et il est caractéristique d'un matériau microporeux. Une phase de transition entre un état quasi-liquide vers un état quasi-cristallin est observé à $0,1 < p/p_0 < 0,2$.^{[10],[11]} La surface

spécifique est estimée à $394 \text{ m}^2/\text{g}$. Le volume microporeux est de $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$. Par contre les nanocristaux présente une isotherme de type I et IV, l'hystérèse montre une mésoporosité intergrains qui est due probablement à l'agglomération des nanoparticules entre elles. Le volume microporeux est de $0,15 \text{ cm}^3/\text{g}$ avec un volume mésoporeux de $0,41 \text{ cm}^3/\text{g}$. La diminution du volume microporeux peut être attribuée à la diminution du taux de cristallisation des nanocristaux. Les nanofeuillets présentent une isotherme de type I et IIb, avec un volume microporeux de $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un volume mésoporeux de $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$. Les honeycombs présente un isotherme de type I et IIb avec une légère hystérèse à $0,4 < p/p_0 < 1$. La surface BET et le volume microporeux estimés par la méthode t-plot sont $496 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,18 \text{ cm}^3/\text{g}$, respectivement. Toutes ces données sont récapitulées dans le tableau III-4. Le volume poreux des silicalite-1 semble augmenté avec la diminution de la taille des particules ; ce qui aura pour conséquence d'augmenter la quantité de COVs piégée dans nos silicalite-1 comme on le verra dans le chapitre suivant.

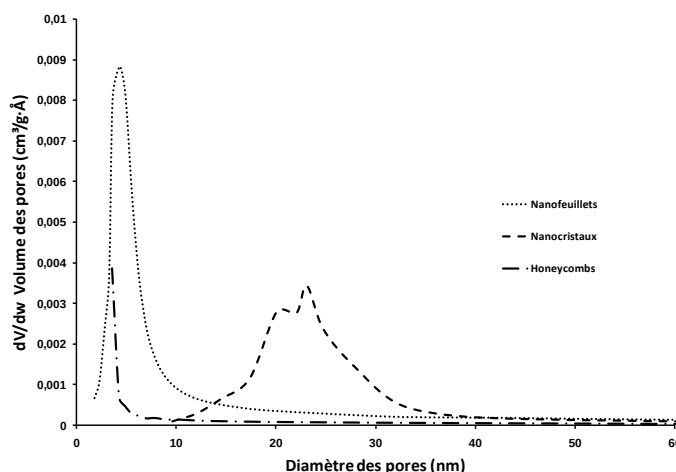


Figure III-13: Distributions en taille de pores calculées par la méthode BJH pour les nanofeuillets et les nanocristaux.

Les nanofeuillets présentent un diamètre moyen des mésopores de 4,3 nm et les nanocristaux présentent une distribution en tailles de pores comprise entre 20-30 nm, comme le montre la figure III-13.

Tableau III-4 : Propriétés texturales des quatre zéolithes silicalite-1 synthétisées.

	Silicalite-1 Microcristaux	Silicalite-1 Nanofeuillets	Silicalite-1 Nanocristaux	Silicalite-1 Honeycombs
S_{BET} (m².g⁻¹)	394	502	417	496
V_{tot} (cm³.g⁻¹)	0,18	0,62	0,56	0,31
V_{micro} (cm³.g⁻¹)	0,18	0,18	0,15	0,18
V_{meso} (cm³.g⁻¹)	-	0,44	0,41	0,13
D_{meso} (nm)	-	4,3	20-30	-

B.3. Les différents protocoles de synthèse de la zéolithe ZSM-5

B.3.a. Synthèse des nanofeuillets de ZSM-5

La synthèse des nanofeuillets a été réalisée selon le protocole de Choi et al.^[6] Typiquement, 0,24 g d'hydroxyde de sodium (Riedel de Haën, de 99%) et 0,062 g de sulfate d'aluminium (rectapur, 99%) ont été ajoutés dans une chemise en Teflon® 45 ml, puis solubilisés dans 7,17 g d'eau déminéralisée. 0,73 g de C₂₂₋₆₋₆ (décrit précédemment) et 0,18 g d'acide sulfurique (Aldrich), ont alors été ajoutées sous agitation magnétique. Après homogénéisation, 2,13 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98%) ont été additionnés. Le gel a été agité magnétiquement pour obtenir une solution visqueuse et laiteuse d'une composition molaire : 1SiO₂: 0,01Al₂O₃: 0,3Na₂O: 0,18H₂SO₄: 0,1C₂₂₋₆₋₆: 40H₂O. Le gel a été agité à 1000 tours/min pendant 4 h à 60 °C.

La chemise a été placée dans son autoclave d'origine, lui-même placé en condition hydrothermale à 150 °C pendant 5 jours dans une étuve munie d'un système d'agitation mécanique de type « tourne broche » permettant l'agitation du mélange réactionnel à une vitesse 30 tours/min. Après la synthèse, le produit a été filtré, lavé à l'eau déminéralisée et séché pendant une nuit à 100 °C. L'agent bifonctionnel a ensuite été éliminé par calcination à 550 °C pendant 8 h sous air.

B.3.b. Synthèse des microcristaux

Une zéolithe ZSM-5 conventionnelle de taille micrométrique et de morphologie prismatique, a également été préparée à partir du même protocole de synthèse décrit ci-dessus pour les nanofeuillets de ZSM-5 en remplaçant le C_{22-6-6} par 1,45 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tetrapropylammonium (TPAOH) 1 M. Le gel obtenu a une composition molaire $1SiO_2: 0,01Al_2O_3: 0,3Na_2O: 0,18H_2SO_4: 0,2TPAOH: 40H_2O$.

B.3.c. Synthèse des nanoéponges de ZSM-5

Avant de commencer à décrire le protocole de synthèse des nanoéponges, on va décrire la synthèse de l'agent texturant et structurant utilisé lors de la synthèse des nanoéponges ZSM-5 : le $C_{18}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_{18}$ désigné par $C_{18-6-6}C_{18}$.

Synthèse de l'agent structurant $C_{18}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_{18}$ ^[12] (Figure III-14)

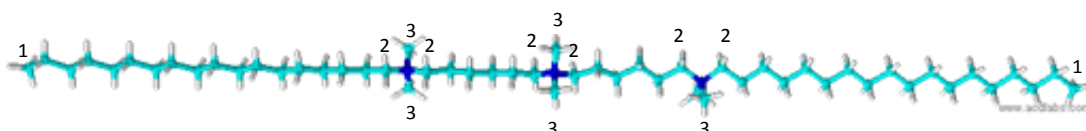


Figure III-14 : Représentation en 3D de l'agent structurant des nanoéponges MFI.

La synthèse de $C_{18-6-6}C_{18}$ nécessite plusieurs étapes :

D'abord, à une solution de 4,3 g de 1,6-bromohexane dans 100 ml d'un mélange acétonitrile/toluène (1:1 vol/vol), 0,55 g du N,N-diméthyl-octadécylamine ont été ajoutés. Le milieu réactionnel a été placé sous agitation à 60 °C durant 12 h. L'acétonitrile et le toluène ont été évaporés sous pression réduite. Le précipité a alors été filtré et lavé 3 fois avec 10 ml d'éther anhydre. Le $C_{18}-N(C_1)_2C_6$ a été obtenu sous la forme d'un solide blanc. RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): δ (ppm) 0,83 (t, 3 H); 1,25 (s, 15 H); 1,5(s, 4 H); 1,67 (s, 2 H); 1,92 (s, 4 H); 3,34 (s, 12 H); 3,63 (s, 4 H). Le rendement de la réaction était 90%.

Ensuite, 0,48 g de 1-bromohexadécane a été mélangé avec 2,58 g de N,N,N',N'-tetraméthyl-1,6-diaminohexane dans 60 ml d'un mélange acétonitrile/toluène (1:1 vol/vol). Le milieu réactionnel a été placé sous agitation à 60 °C durant 12 h. L'acétonitrile et le toluène ont été évaporés sous pression réduite. Le précipité a alors été lavé 3 fois avec 10 ml d'éther anhydre. Le $C_{18}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ a été obtenu sous forme d'un solide blanc. RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): δ (ppm) 0,83 (t, 3 H); 2,3 (m, 12 H); 3,37 (t, 3 H); 3,5 (t, 3 H). Le rendement de la réaction était de 70%.

Enfin, 2,9 g de $C_{18}-N(C_1)_2C_6$ ont été mélangés avec 2,14 g de $C_{18}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ (synthétisés précédemment) dans 60 ml acétonitrile. Le milieu réactionnel a été placé sous agitation à 80 °C durant 12 h. l'acétonitrile a été évaporé sous pression réduite. Le précipité a alors été lavé 3 fois avec 10 ml d'éther anhydre. Le $C_{18}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_{18}$ désigné par $C_{18-6-6}C_{18}$ a été obtenu sous forme d'un solide blanc. Le rendement de la réaction est de 70%.

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): δ (ppm) [C1] 0,83 (t, 6 H); 1,25 (s, 60 H); 1,5(s, 8 H); 1,67 (s, 4 H); 1,92 (s, 8 H); [C3] 3,34 (s, 18 H); [C2] 3,63 (s, 12 H).

Synthèses des nanoéponges de ZSM-5

La synthèse des nanoéponges ZSM-5 a été réalisé selon le protocole de Na et al.^[12] Dans une chemise en Teflon® 45 ml, 0,073 g d'aluminate de sodium (Strem Chemical, 39,5 % en masse de Na_2O ; 56,7 % en masse de Al_2O_3 ; 3,3 % en masse de H_2O), et 0,26 g de NaOH (Riedel de Haën, de 99%) ont été homogénéisés dans 21,31 g d'eau déminéralisée.

Ensuite 3,54 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98%) et 3,06 g d'éthanol ont été ajoutés au milieu réactionnel pour former une solution de composition molaire: $1SiO_2$: $0,025Al_2O_3$: $0,2Na_2O$: $8ETOH$: $0,05C_{18-6-6}C_{18}$: $71H_2O$. La solution a été agitée pendant 6 h à 60° C.

La chemise a été placée dans l'autoclave puis l'ensemble a été chauffé à 150 °C pendant 5 jours dans une étuve munie d'un système d'agitation mécanique de type « tourne broche » permettant l'agitation du mélange réactionnel à une vitesse 30 tours/min. Après la synthèse, le produit a été filtré, lavé à l'eau déminéralisée et séché pendant une nuit à 100 °C. L'agent structurant a été éliminé par calcination à 550 °C pendant 8 h sous air.

B.4. Caractérisations des zéolithes ZSM-5

La Figure III-15 présente les diffractogrammes de rayons X des microcristaux, des nanofeuillets et des nanoéponge ZSM-5 calcinés.

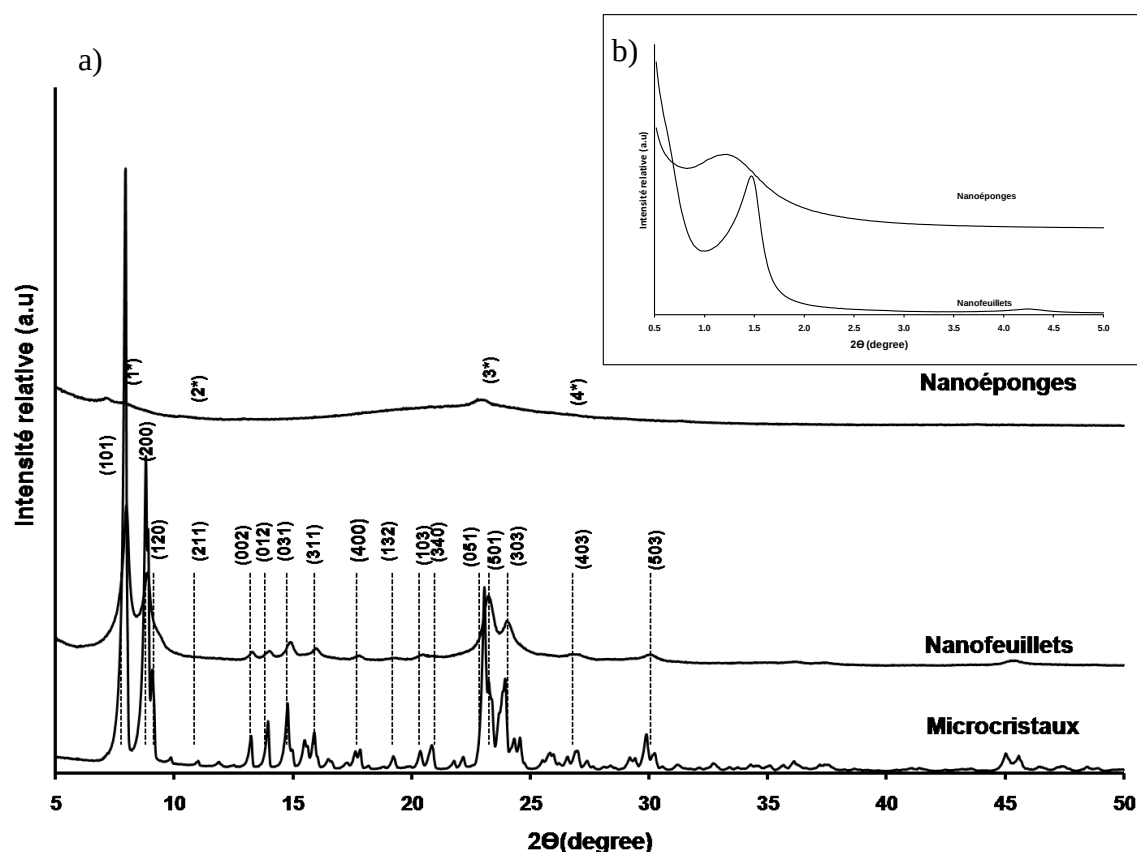


Figure III-15 : (a) Diffractogrammes de rayons X « grands angles » des zéolithes ZSM-5 calcinées sous forme de microcristaux, nanofeuillets, nanoéponge, (b) Diffractogrammes de rayons X « bas angles » des zéolithes ZSM-5 non calcinées sous forme de nanofeuillets et nanoéponges.

Conformément aux résultats de la littérature, le TPAOH semble orienter la formation d'une phase pure de ZSM-5 de type structural MFI indexable dans le système orthorhombique avec un rapport molaire Si/Al = 35. Les nanofeuillets de ZSM-5 synthétisés en présence du composé bifonctionnel C₂₂₋₆₋₆, démontrent un certain degré de mésostructuration caractérisé par la présence de larges pics de diffraction aux bas angles ($2\theta = 1,6 ; 4,2^\circ$) (Figure III-15-b). Ces pics disparaissent après calcination, signifiant que l'organisation des matériaux à l'échelle mésoscopique est due à la présence du composé bifonctionnel C₂₂₋₆₋₆. Seuls les pics de diffraction relatifs aux plans cristallographiques (h0l) sont présents sur le DRX des nanofeuillets indiquant l'inhibition de la croissance selon l'axe-b. Les nanoéponges obtenues en changeant l'agent structurant en C₁₈₋₆₋₆C₁₈ et en optimisant les conditions de synthèse présentent une mésostructuration caractérisée par un large pic aux bas angles qui correspond à $2\theta = 1,3^\circ$ (Figure III-15-b). Selon Na et al. toutes les réflexions observées dans la région des grands angles de diffraction de rayons X pour les nanoéponges calcinées

suggèrent une symétrie hexagonale 2D, similaire à celle de la silice mésoporeuse organisée de type MCM-41. La résolution de DRX ne suffit pas pour distinguer correctement les réflexions des pics, ce qui peut être expliqué par la petite taille des cristaux.

Les dimensions et la morphologie des différents matériaux ont été évaluées par microscopie électronique. La Figure III-16 présente les images de MEB et MET ainsi obtenues. Des cristaux micrométriques de forme prismatique caractéristique de la **MFI** sont obtenus en présence de l'agent structurant classique « TPAOH ». Ces cristaux présentent une taille comprise entre 5 et 7 μm . Le remplacement du TPAOH par le composé bifonctionnel C_{22-6-6} résulte en l'obtention de matériaux lamellaires : nanofeuillets. Ainsi ce composé bifonctionnel inhibe la croissance des cristaux conformément aux observations réalisées par DRX. Les paquets de feuillet observés ont une épaisseur comprise entre 20 et 40 nm. L'assemblage de ces paquets de nanofeuillets donne lieu à une morphologie « rose des sables » (Figure III-6-b). L'épaisseur de chacun de ces nanofeuillets est de 2 nm selon l'axe b ce qui correspond à une maille élémentaire. Cette structure change en utilisant un autre agent structurant le $\text{C}_{18-6-6}\text{C}_{18}$ pour prendre l'aspect des nanoéponges mésostructurées sous forme d'aiguille avec une longueur moyenne qui varie entre 250 et 350 nm.

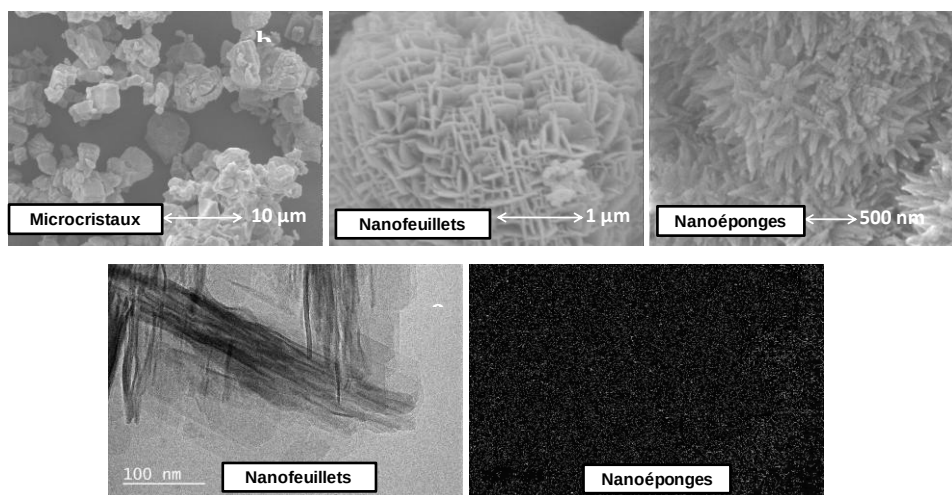


Figure III-16 : Clichés MEB des zéolithes ZSM-5 calcinées sous forme de : a) microcristaux, b) nanofeuillets, c) nanoéponges, et clichés MET des zéolithes ZSM-5 calcinées sous forme de : d) nanofeuillets, e) nanoéponges.

La composition chimique des trois matériaux a été déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) couplée analyse thermodifférentielle (ATD). Les résultats obtenus sont illustrés sur la Figure III-17.

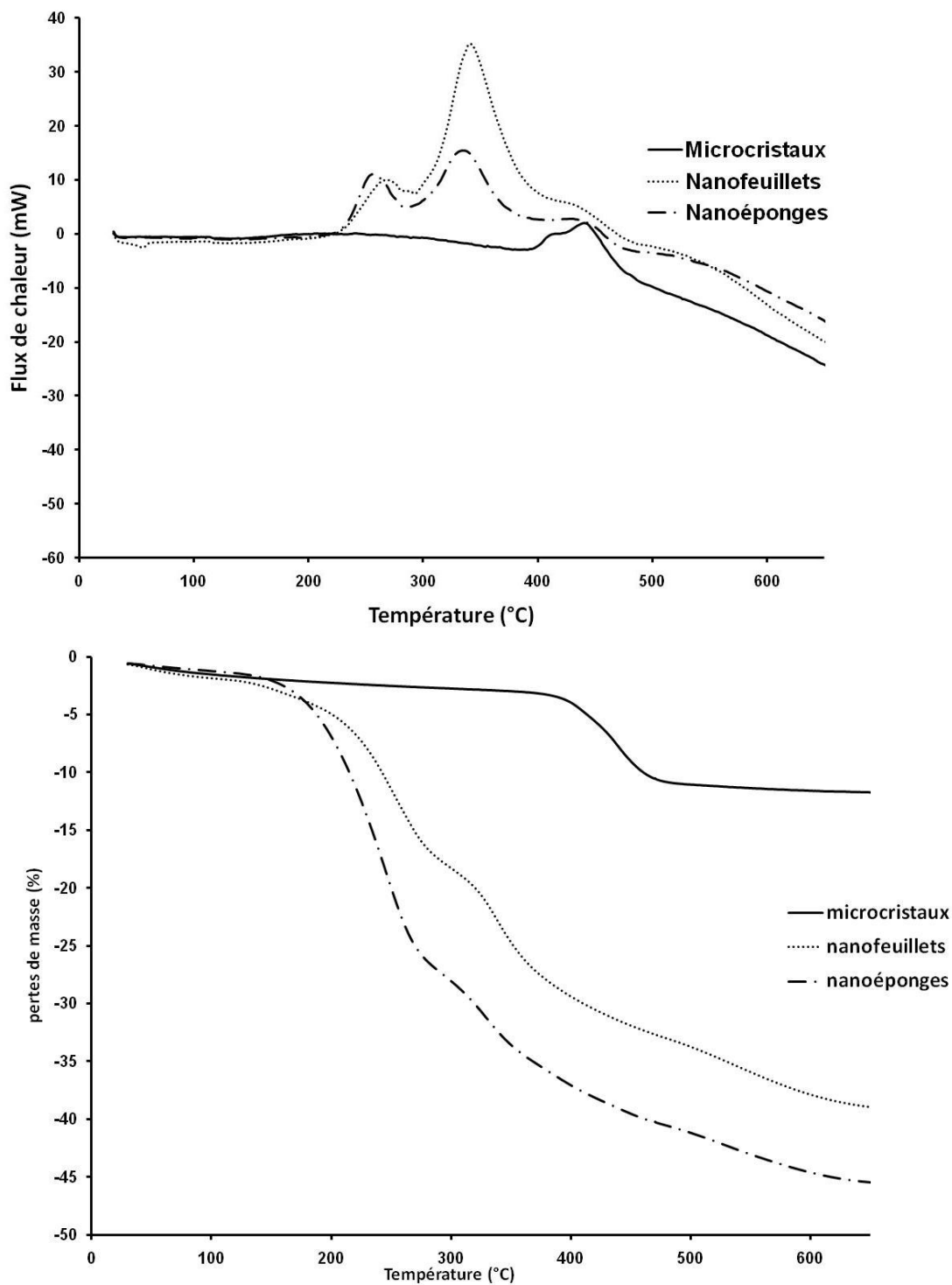


Figure III-17 : Courbes ATG (bas)/ATD (haut) des zéolithes ZSM-5 brutes sous forme de microcristaux, nanofeuillets et nanoéponges.

À une température inférieure à 200 °C, une faible perte de masse correspondant à la désorption de molécules d'eau est observée pour les trois échantillons (Figure III-17). Dans le cas des nanofeuillets un signal de flux de chaleur endothermique est observé. Entre 200 et 650 °C une deuxième perte de masse caractérise la combustion du cation TPA⁺ dans le cas des microcristaux et s'accompagne d'un signal de flux de chaleur exothermique. Cette perte de masse (9 %) est légèrement inférieure aux prédictions (4 cations par maille ; ~ 11,5 % en masse). Pour les nanofeuillets et les nanoéponges plusieurs pertes de masse successives (2 à 3) associées à des flux de chaleur exothermiques sont observées ce qui caractérisent la combustion des composés organiques ainsi que le phénomène de déshydroxylation, Ces pertes de masse sont largement supérieures aux prédictions, indiquant une contribution de la part des composés organiques non occlus dans la porosité de la zéolithe mais présents au sein de la couche micellaire. Les pertes de masse des trois morphologies sont représentées dans le tableau III-5.

Tableau III-5 : Valeurs des pertes de masse déterminées par ATG.

	Eau physisorbée (%)	Perte de masse (%)	Nombre de cation organique / Maille expérimental	Nombre de cation / Maille théorique	Perte de masse théorique (%)
Microcristaux	1,6	9,5	3,2	4	11,5
Nanofeuillets	3	35,7 (16,5+19,2*)	2+2,4*	2	16,5
Nanoéponges	0,8	43,7 (15,7+28*)	1,33+2,8*	1,33	15,7

* matière organique non occluse dans la microporosité

Le rapport Si/Al déterminé par spectroscopie de fluorescence X varie d'une morphologie à l'autre (Tableau III.6).

Tableau III-6 : Rapports Si/Al des différentes zéolithes de type ZSM-5 déterminés par FLUO X

Zéolithes	Rapport molaire Si / Al
Microcristaux	35
Nanofeuillets	37
Nanoéponges	27

Les propriétés texturales des trois morphologies ZSM-5 ont été étudiées par manométrie d'adsorption-désorption de diazote. La Figure III-18 montre les isothermes d'adsorption-désorption de diazote pour les trois structures zéolitiques de type ZSM-5.

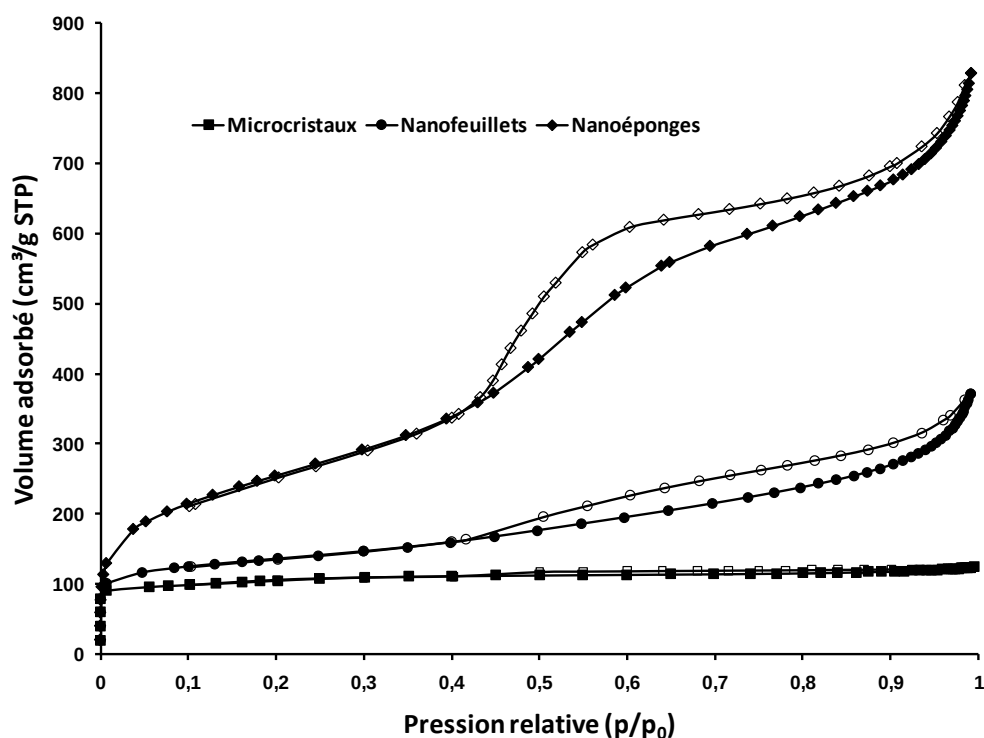


Figure III-18 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de diazote des matériaux calcinés.

Les microcristaux présentent un isotherme de type I, avec un volume microporeux de 0,17 cm³/g. Or, les nanofeuillets présentent des isothermes de type I à faible pression p/p_0 avec un volume microporeux de 0,18 cm³/g, et un isotherme de type IIb à haute pression. L'hystérèse présente entre $0,4 < p/p_0 < 1$ est caractéristique des matériaux lamellaires, due à l'empilement des nanofeuillets. Les nanoéponges présentent une isotherme de type Ib à faible pression p/p_0 avec un volume microporeux de 0,3 cm³/g. A haute pression, les

nanoéponges présentent une isotherme de type II et IV, indiquant la présence de mésoporosité interparticulaire.

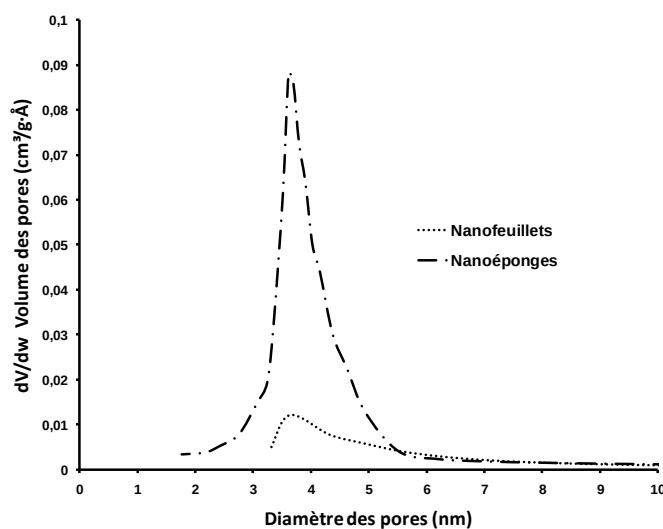


Figure III-19 : Distributions en tailles de pores calculées par la méthode BJH pour les nanofeuillets et les nanoéponges

Les propriétés texturales des trois morphologies sont regroupées dans le tableau III-7.

Tableau III-7 : Propriétés texturales des trois zéolithes ZSM-5 synthétisées

	ZSM-5 Microcristaux	ZSM-5 Nanofeuillets	ZSM-5 Nanoéponges
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	394	492	888
$V_{\text{tot}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,17	0,54	1,28
$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,17	0,18	0,3
$V_{\text{meso}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	-	0,36	0,98
$D_{\text{meso}} (\text{nm})$	-	3,6	3,5-4,5

Les deux morphologies de **MFI**, les microcristaux et les nanofeuillets, présentent presque le même volume microporeux $0,17 \text{ cm}^3 / \text{g}$ et $0,18 \text{ cm}^3 / \text{g}$, respectivement. Par contre, nous avons observé une augmentation du volume microporeux des nanoéponges avec une valeur de $0,3 \text{ cm}^3 / \text{g}$, cela est dû à la présence d'une microporosité secondaire. Le volume

poreux total et la surface BET augmente avec les matériaux hiérarchisés. Les nanofeuillets présentent un diamètre moyen des mésopores de 3,6 nm et les nanoéponges présentent une distribution en tailles de pores comprise entre 3,5- 4,5 nm comme le montre la figure III-19.

C. Synthèse des zéolithes de type structural *BEA

C.1. Les différents protocoles de synthèse de la zéolithe *BEA

C.1.a. Synthèse des microcristaux de *BEA

Les microcristaux beta ont été synthétisés selon le protocole de Corma et al.^[13] 0,035 g d'aluminium (Al, Fluka, 99%) a été dissous dans 4,45 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde tetraethylammonium (TEAOH, Aldrich, 40 % dans H₂O) à température ambiante sous agitation jusqu'à dissolution complète, puis 4 g du tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98 % dans H₂O) ont été ajoutés à la solution et le mélange a été agité à température ambiante pour évaporer l'eau et obtenir un gel sec. Enfin, 2 g d'eau et 0,6 g d'HF (Aldrich, 40 % H₂O) ont été ajoutés au gel sec sous agitation magnétique pendant 4 h à température ambiante pour obtenir un gel blanc. Ce gel de composition molaire 1SiO₂: 0,06Al: 0,6TEAOH: 0,6HF: 7H₂O a été introduit dans une chemise en Téflon adapté pour un autoclave en acier inoxydable, et maintenu à 170 °C pendant 14 jours. Après filtration, le gel a été lavé avec de l'eau déminéralisée, séché une nuit à 100 °C et calciné sous air à 550 °C pendant 5 h.

C.1.b. Synthèse des nanoéponges de *BEA

La synthèse des nanoéponges de *BEA a été réalisée selon le protocole de Na et al.^[12] Avant de commencer à décrire le protocole de synthèse des nanoéponges on va décrire la synthèse de l'agent bifonctionnel utilisé lors de la synthèse des nanoéponges de type *BEA :

$$\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{pC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{pC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{C}_{22}\text{H}_{45}(\text{Br})_2(\text{Cl})_4 \text{ désigné par } \text{N}_6\text{-diPhe}.$$

Synthèse de l'agent structurant N₆-diPhe^[12] (Figure III-20)

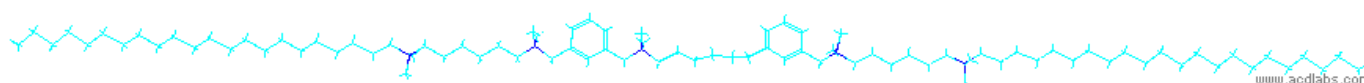


Figure III-20 : Représentation en 3 D de l'agent structurant des nanoéponges *BEA.

La synthèse de N₆-diPhe nécessite plusieurs étapes :

D'abord, à une solution de 4,3 g de 1,6-bromodocosane dans 100 ml d'un mélange acétonitrile / toluène (1:1 vol/vol), 0,55 g du N,N,N,N tetramethyle1,6 diaminohexane a été ajouté. Le milieu réactionnel a été placé sous agitation à 60 °C durant 12 h. l'acétonitrile et le toluène ont été évaporés sous pression réduite. Le précipité a alors été filtré et lavé 3 fois avec 10 ml d'éther anhydre. Le $C_{22}H_{45}N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N(CH_3)_3(Br)^-$ nommé C_{22-6-0} a été obtenu sous la forme d'un solide blanc. Le rendement de la réaction était de 90%.

RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): δ (ppm) 0,83 (t, 3H); 1,3 (m, 41H); 1,55 (s, 2H); 1,7 (t, 3H); 2,33 (s, 6H); 2,45 (d, 2H); 3,37 (s, 6H); 3,56 (m, 4H). ^{13}C NMR ($CDCl_3$, 75.5Hz, 25 °C): δ (ppm): 63,8; 58,9; 51,2; 44,9; 29,4; 22,5; 14,1.

Ensuite, 1,2 g de C_{22-6-0} ont été mélangés avec 3,5 g de $\alpha\alpha$ -dichloro-p-xylene dans 300 ml d'acétonitrile. Le milieu réactionnel a été placé sous agitation à 60 °C durant 48 h. L'acétonitrile a été évaporé sous pression réduite. Le précipité a alors été lavé 3 fois avec 10 ml d'éther anhydre. Le $C_{22}H_{45}N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2CH_2pC_6H_4CH_2Cl(Br)^-(Cl^-)$ nommé $C_{22-6-Ph-Cl}$ a été obtenu sous forme d'un solide blanc.

Enfin, 6,3 g de $C_{22-6-Ph-Cl}$ ont été mélangés avec 0,7 g de N,N,N,N tetramethyle1,6 diaminohexane dans 600 ml chloroforme. Le milieu réactionnel a été placé sous agitation à température ambiante durant 24 h. L'acétonitrile a été évaporé sous pression réduite. Le précipité a alors été lavé 3 fois avec 10 ml d'éther anhydre. Le $C_{22}H_{45}N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2CH_2pC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2CH_2PC_6H_4CH_2N^+(CH_3)_2C_6H_{12}N^+(CH_3)_2C_{22}H_{45}(Br^-)_2(Cl^-)_4$ désigné par N_6 -diPhe a été obtenu sous forme d'un solide blanc. RMN 1H ($CDCl_3$, 300 MHz, 25 °C): δ (ppm) 0,83 (t, 6H); 3,2 (s, 36H); 3,33 (t, 18H); 3,37 (t, 7H); 4,67 (t, 8H) ; 7,7 (s, aromatique). Le rendement de la réaction est de 70%.

Synthèse des nanoéponges *BEA

La synthèse des nanoéponges a été réalisée selon le protocole de Na et al.^[12] Typiquement, 0,2 g d'hydroxyde de sodium (Riedel de Haën, 99%), 0,058 g d'aluminate de sodium (56,7 % en masse de Al_2O_3 , 39,5 % en masse de Na_2O), ont été dissous dans 17 g d'eau déminéralisée dans une chemise en téflon. Ensuite, 2,8 g de tétraéthoxysilane (TEOS, Aldrich, 98%) et 2,5 g d'éthanol (99%) ont été ajoutés au mélange réactionnel. Après homogénéisation, 1 g de N_6 -diPhe a été ajouté pour obtenir un gel de composition molaire : $1SiO_2$: $0,22Na_2O$: $0,025Al_2O_3$: $0,05N_6$ -diPhe: $8EtOH$: $71H_2O$. Le gel a été agité à 1000 tours/min pendant 6 h à 60 °C, puis transféré dans un autoclave en acier inoxydable,

celle-ci a été placée dans une étuve munie d'un système d'agitation mécanique de type « tourne broche » (30 tours/min) à 140 °C pendant 4 jours. Après la synthèse, le produit a été recueilli par filtration, lavé à l'eau déminéralisée et séché une nuit à 100 °C. Le produit organique N₆-diPhe a finalement été éliminé par calcination à 550 °C pendant 6 h sous l'air.

C.1.c. Synthèse des nanocristaux de *BEA

Les nanocristaux de type *BEA ont été synthétisés en utilisant la méthode en solution claire selon le protocole de Lauridant et al.^[14] 8 g de TEAOH (Aldrich, 35 wt % dans H₂O), 0,1 g d'hydroxyde de sodium (Riedel de Haën, 99%), et 1,65 g d'isopropoxyde d'aluminium (Alfa Aesar, 98%) ont été dissous dans 6 g d'eau déminéralisée à température ambiante sous agitation jusqu'à dissolution complète (solution A). 22 g de TEAOH (Aldrich, 35% dans H₂O), et 12 g de Ludox AS-40 lyophilisé (Aldrich) ont été dissous dans 16 g d'eau déminéralisée à température ambiante sous agitation magnétique jusqu'à dissolution complète (solution B). La solution A a été ajoutée à la solution B et le mélange avec la composition molaire suivante 1SiO₂: 0,014Na₂O: 0,20Al₂O₃: 0,18TEAOH: 11,8H₂O a été agité pendant 24 h à température ambiante. Ensuite, le flacon en polypropylène a été maintenu à 95 °C pendant 9 jours. Les nanocristaux de zéolithe ont été récupérés par centrifugation à 18000 rpm pendant 35 minutes. Les nanocristaux résultants ont ensuite été lavés et purifiés à 3 reprises par centrifugation et dispersion aux ultrasons dans de l'eau déminéralisée. Le produit ainsi obtenu a été lyophilisé et calciné à 550 °C pendant 5 h.

C.2. Caractérisations

La Figure III-21 présente les diffractogrammes de rayons X des microcristaux, des nanoéponges et des nanofeuillets de type *BEA calcinés.

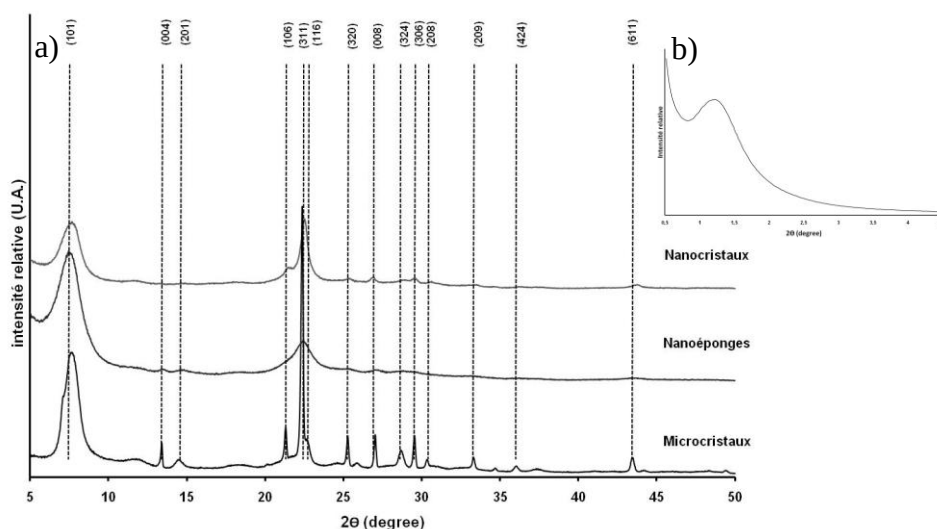


Figure III-21 : a) Diffractogrammes de rayons X aux « grands angles » des zéolithes beta calcinées sous forme de microcristaux, nanoéponge et nanocristaux, b) Diffractogramme de rayons X « bas angles » de la zéolithe *BEA sous forme de nanoéponges non calcinée.

Conformément aux résultats obtenus dans la littérature, nous avons observé clairement une phase pure de type ***BEA** pour tous les échantillons. Les réflexions des nanocristaux et des nanoéponges sont moins intenses et plus larges que ceux des microcristaux. Ceci est dû à la diminution de la taille des particules. En plus, un large pic a été observé aux bas angles pour les nanoéponges indiquant une mésostructuration en raison de la présence de l'agent bifonctionnel.

Les morphologies ont été étudiées par microscope électronique à balayage et en transmission. La Figure III-22 présente les images de MEB et MET obtenues.

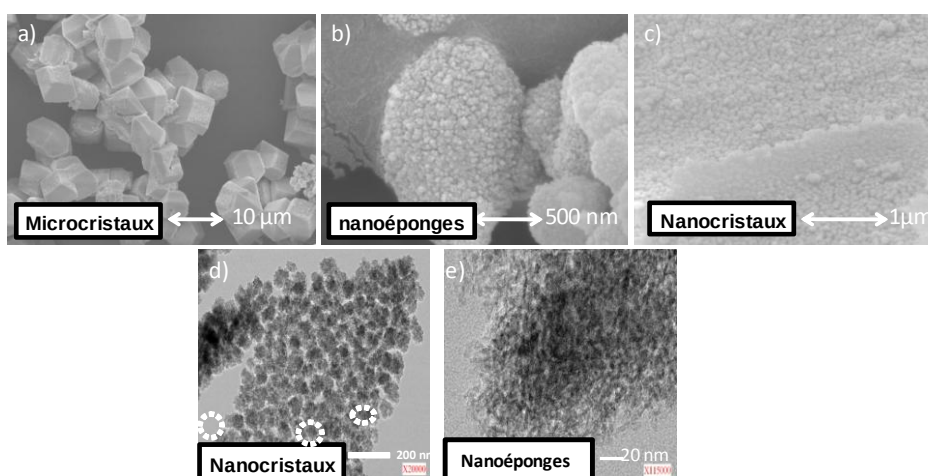


Figure III-22 : Clichés MEB des zéolithes *BEA calcinées sous forme de : a) microcristaux, b) nanoéponges, c) nanocristaux, et clichés MET des zéolithes *BEA calcinées sous forme de : d) nanocristaux, e) nanoéponges.

Le cliché MEB des microcristaux synthétisés en présence du TEAOH présente une forme bipyramidale tronquée avec une taille des cristaux qui varie entre 6 et 10 μm . La synthèse réalisée en solution claire en présence de TEAOH conduit à la formation de nanocristaux avec une morphologie pseudo-sphérique et une taille moyenne de 40 nm. Par contre, la synthèse des zéolithes *BEA en présence du N_6 -diPhe conduit à la formation de nanoéponges. D'après les clichés MET, les nanoéponges sont constituées par des nanoparticules de taille de 4 nm agrégées délimitées par des canaux mésoporeux.

La composition chimique des trois morphologies est déterminée par analyse thermogravimétrique (ATG) et fluorescence X. les résultats ATG obtenus sont illustrés sur la Figure III-23.

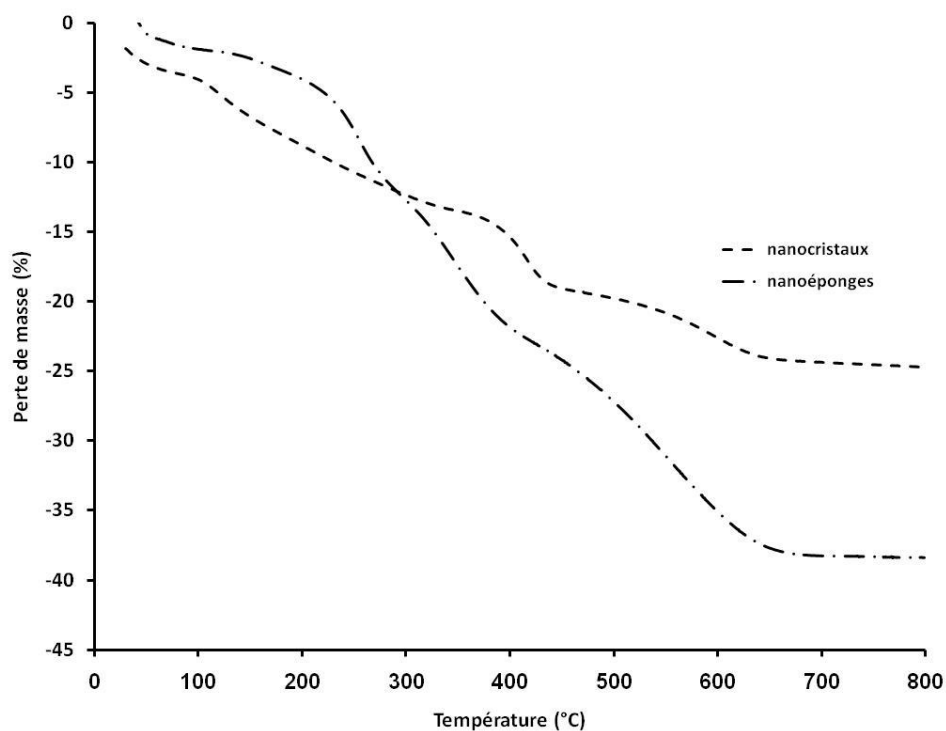


Figure III-23 : Courbes ATG des zéolithes *BEA brutes de synthèse sous forme de nanoéponges et nanocristaux

Les nanocristaux synthétisés en présence de TEAOH présente une perte en eau physisorbée de 1,7% entre 30 et 100 °C et 3 pertes de masse répartie entre 100 et 800 °C de 21% au total, liées à la désydroxylation et à la combustion de la matière organique. Le même phénomène est observé pour les nanoéponges où nous avons remarqué une perte en eau physisorbée de 2 % entre 30 et 100 °C et une perte en matière organique de 36 % entre 150 et 700 °C.

Le rapport Si/Al déterminé à partir des résultats d'analyse par spectroscopie de fluorescence X varie d'une morphologie à l'autre (Tableau III-8)

Tableau III-8 : Rapports Si/Al des zéolithes *BEA de différentes morphologies déterminés par FLUX

Zéolithes	Rapport molaire Si / Al
Microcristaux	13,5
Nanoéponges	24
Nanocristaux	14,5

Les propriétés texturales des trois morphologies des zéolithes *BEA ont été étudiées par manométrie d'adsorption de diazote. La Figure III-17 montre les isothermes d'adsorption-désorption de diazote pour les trois structures zéolitiques de type *BEA

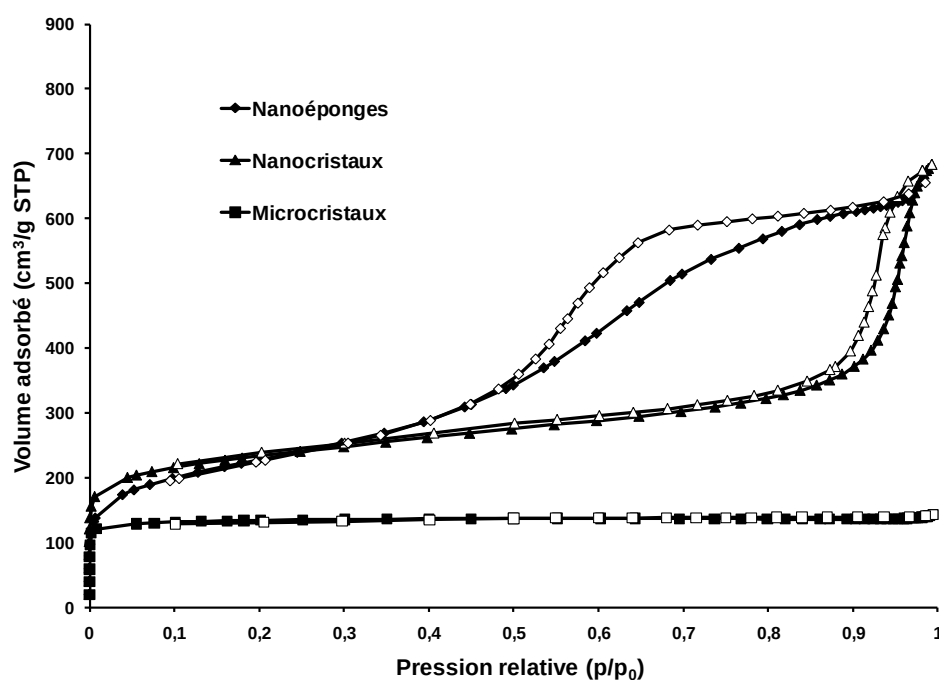


Figure III-24 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de diazote des matériaux calcinés.

Comme pour les solides microporeux, les microcristaux présente un isotherme de type I dans la gamme basses pressions $p/p_0 < 0,1$, avec un volume microporeux de $0,22 \text{ cm}^3/\text{g}$ comme prévue dans la littérature. Les nanocristaux présentent une isotherme de type Ib et IV. Dans le domaine hautes pressions, une hystérèse est formée entre $0,75 < p/p_0 < 0,95$, indiquant la présence d'une mésoporosité qui est due à l'agglomération des nanoparticules

de zéolithe. Les nanoéponges présentent une isotherme de type Ib et IV avec un volume microporeux de $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. l'hystérèse formée dans la gamme de pressions $0,5 < p/p_0 < 0,9$ indique la présence d'une mésoporosité, qui est générée par l'utilisation de l'agent bifonctionnel et qui est caractérisée par un grand volume. D'après la méthode BJH, la distribution des tailles des mésopores des nanoéponges est monomodale et étroite avec un diamètre moyen de 4,8 nm (Figure III-25).

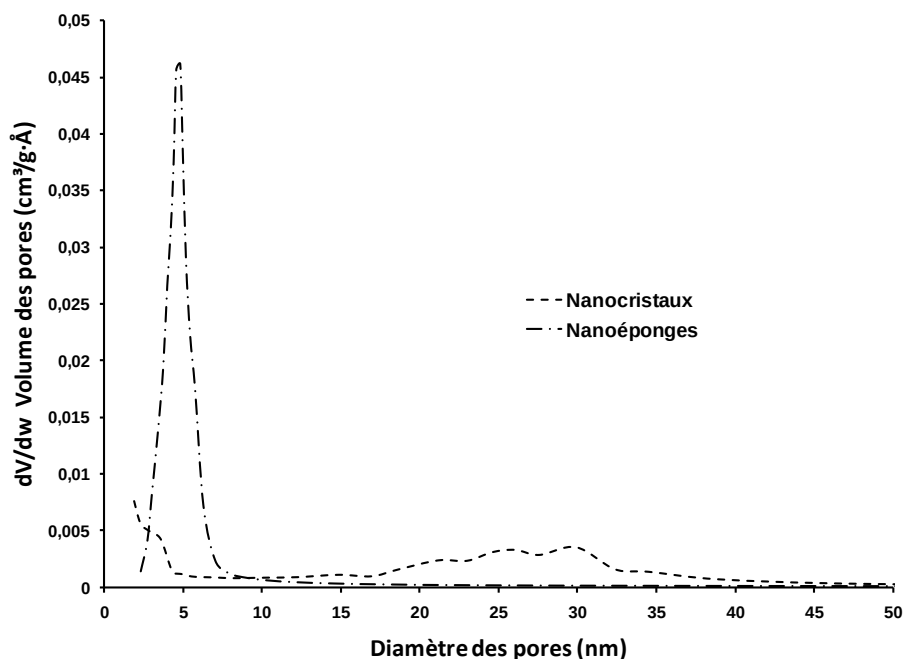


Figure III-25 : Les distributions en tailles de pores calculées par la méthode BJH pour les nanocristaux et les nanoéponges.

Les propriétés texturales des trois morphologies sont groupées dans le tableau suivant :

Tableau III-9 : Propriétés texturales des trois zéolithes *BEA synthétisées

	Microcristaux *BEA	Nanoéponges *BEA	Nanocristaux *BEA
$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	524	807	833
$V_{\text{tot}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,22	1	1
$V_{\text{micro}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	0,22	0,3	0,27
$V_{\text{meso}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	-	0,73	0,7
$D_{\text{meso}} (\text{nm})$	-	4,8	20-35

La présence des mésopores dans les zéolithes hiérarchisées résulte en un volume poreux total plus élevé ($1 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$) pour les nanoéponges et les nanocristaux. En plus, ces deux morphologie présentent une isotherme de type Ib qui est due à la présence d'une microporosité secondaire.

Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les différents protocoles de synthèse des zéolithes de type structural **FAU**, **MFI** et ***BEA** possédant divers morphologies et tailles de particules, tels que les microcristaux, les nanocristaux et les zéolithes hiérarchisées (nanofeuillets et nanoéponges). Ces zéolithes ont été caractérisées par différentes techniques (DRX, MEB, MET, ATG, FLUO X, manométrie d'adsorption/désorption de diazote) afin de déterminer leur propriétés structurales et texturales.

Les zéolithes conventionnelles ont été préparées par voie hydrothermale, et les nanocristaux par la méthode « solution claire ». Or les zéolithes hiérarchisées ont été synthétisés en utilisant un agent structurant bifonctionnel. Ceci a conduit à une augmentation du volume poreux de nos matériaux, et une diminution de la taille des particules.

L'utilisation de ces zéolithes dans le domaine de la contamination moléculaire et le stockage d'énergie seront étudiées dans les chapitres suivants par l'adsorption d'une molécule sonde (n-hexane), et l'intrusion/extrusion de liquides non mouillants (eau et solutions salines) pour celles qui sont hydrophobes (silicalite-1).

Références

- ¹ A. Inayat, I. Knoke, E. Spiecker, W. Schwieger, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2012**, 51, 1962.
- ² G. Rioland, S. Albrecht, L. Josien, L. Vidal and T.J. Daou, *New J. Chem.* **2015**, 39, 2675-2681.
- ³ I. Kabalan, B. Lebeau, M.-B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamieh, J.-P. Bellat and T.J. Daou, *j.nanosci. nanotech.*, accepté en **2015**.
- ⁴ L. Tosheva, V.P. Valtchev, *Chemistry of Materials*, **2005**, 17, 2494-2513.
- ⁵ A.-F. Cosseron, T. J. Daou, L. Tzanis, H. Nouali, I. Deroche, B. Coasne and V. Tschamber, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, 173, 147.
- ⁶ M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki and R. Ryoo, *Nature*, **2009**, 461, 246.
- ⁷ I. Kabalan, G. Rioland, H. Nouali, B. Lebeau, S. Rigolet, M.B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamiyeh, T.J. Daou, *RSC Adv.*, **2014**, 4, 37353-37358.
- ⁸ C.M. Lew, Z. Li, S.I. Zones, M. Sun, Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2007**, 105, 10-14.
- ⁹ W. Chaikittisilp, Y. Suzuki, R.R. Mukti, T. Suzuki, K. Sugita, K. Itabashi, A. Shimojima, T. Okubo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 3355-3359.
- ¹⁰ E. Flanigen, J. Bennett, R. Grose, J. Cohen, R. Patton, R. Kirchner, J. Smith, *Nature.*, **1978**, 271, 512-516.
- ¹¹ P. Llewellyn, J. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir*, **1993**, 9, 1852-1856.
- ¹² K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, R.J. Messinger, B.F. Chmelka, R. Ryoo, *Science*, **2011**, 333, 328.
- ¹³ M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 2137-2145.
- ¹⁴ N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Microporous Mesoporous Mater.*, **2013**, 172, 36.

Chapitre IV

Etude d'adsorption d'une molécule sonde au sein de zéolithes

Sommaire

A. Publication accepté au journal RSC advance : Synthesis of purely silica MFI-type nanosheets for molecular decontamination	139
B. Publication accepté au journal of Nanoscience and Nanotechnology : Hierarchical FAU-type zeolite for molecular decontamination	146
C. Publication soumise au journal of Physical Chemistry C : New generation of nanoporous materials for environmental applications	158

Les zéolithes de différents types structuraux **MFI**, ***BEA** et **FAU** synthétisées avec différentes tailles et morphologies, décrites dans le chapitre précédant, ont fait l'objet d'une étude des cinétiques et des capacités de piégeage d'une molécule sonde, le n-hexane. Ces zéolithes ont été choisies en fonction de leur taille de pore ainsi que leur caractère hydrophile/hydrophobe. Les résultats obtenus ont fait l'objet de trois articles dont deux d'entre eux ont été acceptés dans « *RSC advances* » et « *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* ». Le troisième a été quant à lui soumis dans « *Journal of Physical Chemistry C* ».

A. Adsorption de n-hexane au sein de zéolithes

La réduction de l'émission des composés organiques volatiles (COVs) est un sujet de préoccupation actuel. En effet, ces composés sont toxiques pour la santé humaine et certains d'entre eux, tels que le formaldéhyde et le benzène, sont confirmées comme étant cancérogènes. De plus, ils peuvent conduire à des graves problèmes environnementaux tels que la formation d'espèces oxydantes photochimiques, qui est responsable des pics d'ozone et provoque aussi une acidification des sols et de l'eau

Parmi les supports possibles utilisés pour l'adsorption des COVs, les matériaux poreux semblent être d'excellents candidats. La structure poreuse particulière des zéolithes (pores et canaux de taille moléculaire) leur grande surface interne ainsi que la nature du charpente les rendent intéressantes pour la catalyse, l'échange d'ions, la séparation de gaz et à la décontamination moléculaire. De plus, la plupart de ces matériaux possèdent une stabilité thermique et mécanique adaptée et compatible pour des applications industrielles dans divers domaines.

La synthèse classique des zéolites conduit généralement à la formation de cristaux dont les dimensions sont de l'ordre de quelques micromètres, qui ne sont pas pénalisantes pour un grand nombre d'applications industrielles. Toutefois, la capacité et la cinétique d'adsorption des polluants sont sensibles aux phénomènes de diffusion de surface. Ces capacités pourraient être améliorées par l'utilisation de nanocristaux ou de zéolithes hiérarchisées (micro / mésoporeux ou micro / macroporeux). En effet, les zéolithes hiérarchisées ont un grand potentiel en raison de leur petite taille et leur volume poreux élevé, ce qui va favoriser l'accès des polluants et augmenter la capacité d'adsorption.

Dans le but d'obtenir une bonne rétention des polluants organiques, le choix du type structural des zéolithes dépend de différents critères tels que la taille des pores et le caractère hydrophile ou hydrophobe.

Dans une première partie, nous nous sommes intéressés au caractère hydrophobe des zéolithes avec la synthèse de zéolithes purement siliciques. Ces matériaux ont l'avantage d'être hydrophobes afin d'éviter la co-adsorption des molécules d'eau présentes dans l'air, lors de l'adsorption des COVs. Dans cette étude, nous avons choisi la silicalite-1 de type structural **MFI**, qui offre un fort potentiel dans l'adsorption de COVs.

Des nanofeuillets de type **MFI** purement silicique ont été synthétisés en utilisant le diammonium quaternaire comme agent structurant selon un protocole mis au point par ryoo et *al.* et optimisé dans de ce travail de thèse par notre équipe afin d'obtenir des nanofeuillets silicalite-1 pure.

Par rapport à la silicalite-1 conventionnelle, le volume poreux des nanofeuillets déterminé à partir des isothermes d'adsorption-désorption de diazote est multiplié par 3,5 sans modification du volume microporeux. Ce résultat est également confirmé par l'augmentation de la capacité d'adsorption du n-hexane (molécule sonde) et une cinétique plus rapide dans les nanofeuillets silicalite-1 par rapport à la silicalite-1 classique. Cette approche indique une nouvelle voie pour l'obtention des matériaux purement silicique de tailles et de formes contrôlées pour la décontamination moléculaire.

Ces résultats sont détaillés dans un article publié dans « RSC Advances » sous le titre : «*Synthesis of purely silica **MFI**-type nanosheets for molecular decontamination*».

La deuxième partie de ce chapitre est consacré à l'étude d'adsorption de n-hexane au sein de zéolithes hydrophiles. Dans cet objectif, nous avons sélectionné des zéolithes hydrophiles (aluminosilicate), ayant des tailles de pore différentes, et de type structural différents tels que **FAU**, **MFI** et ***BEA**. Celles-ci ont été synthétisées avec différentes morphologies, afin d'étudier l'influence de la morphologie sur les cinétiques et capacité de piégeage de n-hexane.

Dans un premier temps, des zéolithes de type structural **FAU** (faujasite) ont été synthétisées selon différentes tailles et morphologies (microcristaux et nanofeuillets). Les performances d'adsorption de n-hexane dans ces nanofeuillets de type **FAU** sont ensuite comparées à celle des microcristaux de type **FAU**.

La présence de défauts dans les nanofeuillets ont réduit le volume microporeux et ont donné lieu à une plus faible capacité d'adsorption de molécules de n-hexane dans leurs micropores, comparativement à celle des microcristaux. Cependant, la présence de mésoporosité dans les nanofeuillets a permis d'augmenter la capacité totale d'adsorption de n-hexane pour atteindre une valeur plus élevée que celle observée pour les microcristaux.

Dans un deuxième temps, six zéolithes de type structural **MFI** et ***BEA**, présentant des morphologies distinctes (microcristaux, nanocristaux, nanoéponges et nanofeuillets) ont été synthétisées et caractérisées. L'influence de la morphologie sur la capacité et les cinétiques de piégeage de n-hexane a ensuite été étudiée par méthode thermogravimétrique.

Les microcristaux de type **MFI** et ***BEA** présentent une capacité d'adsorption de n-hexane plus faible en raison de leurs faibles volumes microporeux, mais un temps de diffusion plus élevé que ceux des nanocristaux et des zéolithes hiérarchisées. La quantité adsorbée de n-hexane a été multipliée par 2,2 et 6 dans le cas de nanofeuillets et nanoéponges ZSM-5 respectivement par rapport aux microcristaux ZSM-5 classiques, et par 5,7 et 6,7 dans le cas de nanocristaux et nanoéponges ***BEA** respectivement par rapport aux microcristaux ***BEA** conventionnels. De plus on a constaté une diminution du temps de diffusion dans les zeolithes hiérarchisées qui peut être expliquée par la diminution du taux de cristallinité des matériaux hiérarchisées, en particulier au niveau de la surface externe.

Tous ces résultats sont regroupés dans deux articles : l'un intitulé « *Hierarchical FAU type zeolite for molecular decontamination* » accepté dans Journal of Nanoscience and Nanotechnology et l'autre intitulé « *New generation of nanoporous materials for environmental applications* » soumis à J.Phys. Chem. C..

A. Publication accepté au journal RSC advance : Synthesis of purely silica MFI-type nanosheets for molecular decontamination

Synthesis of purely silica MFI-type nanosheets for molecular decontamination

I. Kabalan, G. Rioland, H. Nouali, B. Lebeau, S. Rigolet, M.-B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamiyeh and T. J. Daou, *RSC Adv.* 2014, 4, 37353-37358.

Cite this: *RSC Adv.*, 2014, 4, 37353

Synthesis of purely silica MFI-type nanosheets for molecular decontamination

I. Kabalan,^{ab} G. Rioland,^a H. Nouali,^a B. Lebeau,^a S. Rigolet,^a M.-B. Fadlallah,^b J. Toufaily,^b T. Hamiyeh^b and T. J. Daou^{*a}

Conventional syntheses of zeolites generally lead to the formation of crystals whose sizes are of the order of several microns which is not detrimental in a large number of industrial applications. However, the capacity and kinetics of pollutant adsorption which are sensitive to diffusion phenomena, surface and porous volume could potentially be improved by the use of nanocrystal or hierarchical zeolites (micro/mesoporous or micro/macroporous). Indeed, zeosil nanosheets hold great potential because of their small size and their high porous volume that promote access of pollutants and increase the adsorption capacity. Herein, silicalite-1 zeosil with a lamellar morphology was successfully synthesized under hydrothermal conditions (110 °C, 10 days) using diquatery ammonium as structuring agent. Compared to the conventional silicalite-1 material, the porous volume of the synthesized nanosheets determined from the N₂ adsorption-desorption isotherms was found to be multiplied by 3.5 (0.62 cm³ g⁻¹) without altering the microporous volume (0.18 cm³ g⁻¹). This result was also confirmed by the increase of the *n*-hexane adsorption capacity and kinetics in the silicalite-1 nanosheets compared to the conventional silicalite-1. This approach indicates a new way for obtaining zeosil materials of controlled sizes and shapes for molecular decontamination.

Received 10th June 2014
Accepted 11th August 2014

DOI: 10.1039/c4ra05567e

www.rsc.org/advances

Introduction

The reduction of volatile organic compounds (VOC) emission is an issue of common concern. Indeed, these compounds are toxic to human health and some of them, such as formaldehyde or benzene, are confirmed carcinogens.¹ Moreover, they can lead to severe environmental problems such as the formation of photochemical oxidant species. Among the possible supports used for VOC adsorption, pure silica zeolites (zeosils) seem to be excellent candidates.^{2,3} In particular, these materials have the supplementary advantage of being hydrophobic so that their VOC sorption properties are not hindered by the significant quantity of water present in the air. The choice of the zeosil-structural type is also of critical influence in order to achieve good retention of organic pollutants. Silicalite-1 (MFI-structure type) offer considerable potential for use in VOC adsorption applications because of their mechanical and thermal stabilities.⁴

The MFI-structure type is characterized by a porous network formed by the interconnection of straight circular channels (5.4 Å × 5.6 Å) with sinusoidal and elliptical channels

(5.1 Å × 5.4 Å). The latter structure is of particular interest for several environmental applications such as the removal and/or remediation of anions in water⁵ and VOC.^{6–11} Depending on the silicon to aluminum molar ratio of the microporous framework, ZSM-5 and silicalite-1 are two zeolites presenting the MFI structure. The latter is the pure silica form whereas zeolite ZSM-5 is an aluminosilicate with Si/Al molar ratios that can vary between 10 and 500.

Conventional syntheses of MFI-type zeolites generally lead to the formation of crystals whose size are of the order of several microns which is not detrimental in a large number of industrial applications. However, the capacity and kinetics of pollutant adsorption which are sensitive to diffusion phenomena, surface and porous volume could be potentially improved by the use of nanocrystals or hierarchical zeolites (micro/mesoporous or micro/macroporous). A considerable number of works have been done to introduce mesopores into zeolite^{12,13} by using post-synthetic demetallation of zeolite framework,^{14–17} hard-templating strategy (zeolite crystallization within confined space),^{18–21} soft-templating strategy (mesopore generation *via* supramolecular self-assembly)^{22–27} and the creation of nanosheets or nanosponges zeolitic materials using bifunctional surfactants including a directing agent function for the formation of zeolite, linked by an alkyl spacer, and an hydrophobic alkyl chain inhibiting a further growth of the material.^{28–36} Unfortunately, most of these studies were focalized on the synthesis of aluminosilicate hierarchical zeolites

^aUniversité de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, 3B rue Alfred Werner, F 68093 Mulhouse, France. E-mail: jean.daou@uha.fr; Fax: +33 3 89 33 68 85; Tel: +33 3 89 33 67 39

^bLaboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences, Section I, Lebanese University Campus RaficHariri, Hadath, Lebanon

and their improved catalytic properties. Among these hierarchical materials, MFI nanosheets hold great potential because of their small size and their exalted porous volume that could promotes access of pollutants and increased the adsorption capacity. To our knowledge, to date, the zeolite nanosheets have never been used for the VOC adsorption.

Herein, we present an optimized synthesis of silicalite-1 nanosheets and their use for molecular decontamination. Silicalite-1 zeosil with a lamellar morphology was successfully synthesized under hydrothermal condition (110 °C, 10 days) using diquaternary ammonium $[(C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13})Br_2]$ as structuring agent. The obtained nanosheets were fully characterized and their *n*-hexane adsorption capacity and kinetics were determined using a gravimetric adsorption method. For comparison, a typical silicalite-1 zeosil (big crystals) was also synthesized in fluoride medium in the presence of tetrapropylammonium cation.

Experimental section

Structure directing agent synthesis

The di-quaternary ammonium-type surfactant used for the MFI-type nanosheet synthesis, $[(C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13})Br_2]$ was obtained in two steps following the procedure reported by Choi *et al.*²⁸ The surfactant was composed of a long-chain alkyl group (C_{22}) and two quaternary ammonium groups spaced by a C_6 alkyl linkage.

Zeolite synthesis

The MFI-type nanosheets were synthesized using the following procedure: 0.24 g of sodium hydroxide (Riedel de Haën, 99%) was dissolved in 7.17 g of distilled water in a 45 ml Teflon-lined stainless steel autoclave. 0.73 g of $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}Br_2$ and 0.18 g of sulfuric acid (Aldrich) were then added, under stirring. After homogenization, 2.13 g of tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich, 98%) were added, dropwise to set the molar composition of the gel to: $100SiO_2 : 30Na_2O : 18H_2SO_4 : 10C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}Br_2 : 4000H_2O$. The gel was stirred at 1000 rpm during 4 h at 60 °C, prior to be placed in a tumbling oven at a 110 °C and 150 °C for 5 to 10 days. The autoclaves were tumbled at 30 rpm. After synthesis, the product was filtered, washed with distilled water and dried overnight at 100 °C. The surfactants were finally removed by calcination in a muffle furnace at 550 °C during 8 h in air. The obtained zeolite samples were denoted C_{x-y} with $x = 110$ or 150 (x is the temperature of the hydrothermal treatment) and $y = 5$ or 10 (y is the number of days of hydrothermal treatment).

For comparison, a purely silica MFI-type zeolite (big crystals) (conventional silicalite-1) was prepared in fluoride medium. This route allows the synthesis of material having a strong hydrophobic character. The synthesis requires the presence of tetrapropylammonium (TPA) cations as structure-directing agents (TPABr, Fluka, purum). Aerosil 130 (Degussa) was used as the silica source. The reaction gel had the following molar composition: $1SiO_2 : 0.1TPABr : 0.1NH_4F : 20H_2O$. The mixture, transferred into PTFE-lined stainless-steel autoclaves, was

heated at 100 °C for 7 days. After synthesis, the solid was calcined at 550 °C during 6 h in order to remove the organic template.

Characterizations

X-ray diffraction patterns of the different materials were recorded using a PANalytical MPD X'Pert Pro diffractometer operating with Cu K α radiation ($\lambda = 0.15418$ nm) equipped with an X'Celerator real-time multiple strip detector (active length = $2.122^\circ 2\theta$).

The morphology and homogeneity of the synthesized samples were investigated with a scanning electron microscope (SEM) (Philips XL30 FEG) working at 7 kV accelerating voltage and a transmission electron microscope (TEM) (Philips model CM200), operating at 200 kV, with a point-to-point resolution of 0.3 nm.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were measured using a Micromeritics ASAP 2420 apparatus. The microporous volume (V_{micro}) were calculated using the *t*-plot method. The sample was out gassed for 1 h at 90 °C then at 300 °C over night under vacuum before the measurement. The pore size distribution in the zeolite sample was calculated using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model.

TG analysis were carried out on a METTLER TOLEDO TG/DSC STARE system with a heating rate of 5 °C min⁻¹ from 20 to 800 °C under air.

²⁹Si MAS and ¹H-²⁹Si CPMAS NMR spectra were recorded on a Bruker Advance II 300 MHz spectrometer at room temperature, with a double-channel 7 mm Bruker MAS probe. The recording conditions are given in Table 1.

Adsorption measurements

Dynamic adsorption measurements were performed under *n*-hexane and controlled value of relative pressure $p/p_0 = 0.5$ (p is the pressure and p_0 the saturation vapor pressure at 25 °C) using a thermogravimetric balance Setaram TG92 instrument. The experiments were done under flow. The relative pressure $p/p_0 = 0.5$ is obtained by setting the pressures of auxiliary gas and carrier gas to 1.5 bar at the inlet of the oven and controlled

Table 1 Recording conditions of the ²⁹Si MAS and ¹H-²⁹Si CPMAS NMR spectra

	²⁹ Si	
	MAS	CPMAS
Chemical shift standard	TMS ^a	TMS ^a
Frequency (MHz)	59.6	59.6
Pulse width (μs)	1.97	4
Flip angle (deg)	30	90
Contact time (ms)	—	4
Recycle time (s)	80	3 ^b
Spinning rate (kHz)	4	4
Scans number	700	8000

^a TMS: tetramethylsilane. ^b The ¹H relaxation time t_1 was optimized.

by measuring the gas flow rate at the outlet of the oven. The gas flow rate is stable (114 ml min^{-1}). The experiment begins with an activation phase. The zeosil is heated up to 350°C to remove all adsorbate traces. Then, the sample is cooled to 25°C and the organic compound is introduced to the system in order to saturate the zeosil. The adsorbed amount is then reported every 20 seconds. Experiments were performed on 100 mg of zeosil.

Results and discussion

First of all, the crystallinity and purity of the synthesized samples were checked by X-ray diffraction. According to the XRD pattern reported in Fig. 1, pure and well crystallized MFI-type zeolite was obtained for the conventional silicalite-1 sample synthesized in fluoride medium in the presence of tetrapropylammonium cation. As expected for the as-synthesized materials obtained after 5 days at 150°C (C_{150-5}) in the presence of the di-quaternary ammonium-type surfactant the XRD reflections are less intense than those of the micron-sized conventional silicalite-1 big crystals. Additional XRD reflection peak attributed to cristobalite was also observed for the as-synthesized C_{150-5} sample (see Fig. 1).

In order to avoid the formation of competing crystalline phases, crystallization was then conducted at a lower temperature, 110°C . Fig. 2b shows the wide-angle powder XRD patterns of as-synthesized materials obtained after 5 and 10 days at 110°C in the presence of the di-quaternary ammonium-type surfactant. In each case, the XRD patterns are characteristic of a MFI-type zeolite. After 5 days of hydrothermal treatment at 110°C , amorphous phase was observed (large reflection at $2\theta = 20\text{--}25^\circ$) along with the first reflections of MFI-type zeolite (Fig. 2b, sample C_{110-5}). While further increasing the hydrothermal treatment at 110°C to 10 days, a pure and well crystallized silicalite-1 zeolite was obtained (C_{110-10}). Moreover, all the reflections observed on the XRD pattern of C_{110-10} sample belong to the crystallographic plane ($h0l$), providing the sign that a one-dimension growth-inhibition is undertaken along

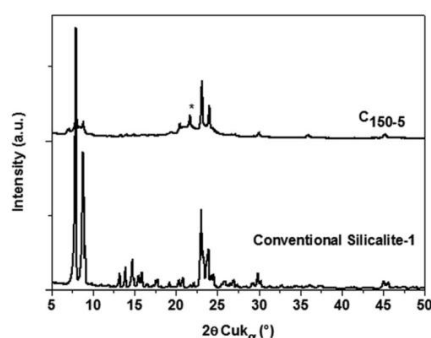


Fig. 1 Wide-angle powder XRD patterns of the as-synthesized silicalite-1 nanosheets materials obtained after 5 days at 150°C (C_{150-5}) and conventional silicalite-1. Impurity reflections attributed to cristobalite is indicated by an asterisk.

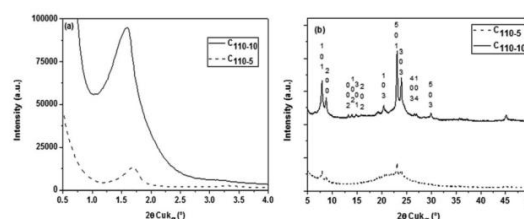


Fig. 2 Low-angle (a) and wide-angle (b) powder XRD patterns of the as-synthesized silicalite-1 nanosheets materials obtained after 5 days (C_{110-5}) or 10 days (C_{110-10}) at 110°C . Main diffraction peaks that belong to the crystallographic plane ($h0l$) are indicated.

the b -axis, thus leading to the formation of nanosheets.^{29,31} In the meantime, one low-angle diffraction peak, was observed in Fig. 2a at $2\theta = 1.7^\circ$ ($d = 5.2 \text{ nm}$) and $2\theta = 1.6^\circ$ ($d = 5.5 \text{ nm}$) for C_{110-5} and C_{110-10} samples respectively. This first order reflection is consistent with the formation of a highly-ordered multi-lamellar MFI-type zeolite nanosheets composed of an alternation of MFI zeolite nanosheets and micellar layers constituted by a part of the hydrophobic alkyl chain of the surfactant. This growth mechanism is similar to what has been reported by our group and Ryoo team for aluminosilicate MFI-type zeolite nanosheets.^{28–32}

The SEM images in Fig. 3 show a morphological comparison between the conventional silicalite-1 zeosil and C_{110-10} sample. Conventional silicalite-1 zeosil presents its characteristic prismatic plate of about 15 to $20 \mu\text{m}$ in length. In contrast, C_{110-10} sample synthesized in the presence of diquaternary ammonium surfactant exhibits a nanosheet morphology. A multi-lamellar stacking of MFI nanosheets that were three-dimensionally intergrown. The overall thickness of the lamellar stacking was normally $10\text{--}40 \text{ nm}$ as shown in Fig. 4.

Thermal analyses shown in Fig. 5 revealed that the surfactant content was about $40 \text{ wt\%}$ of the as-synthesized C_{110-10} sample. The surfactant content could be decreased to $18 \text{ wt\%}$ by extraction under reflux with an $\text{HCl } 0.2 \text{ M}$ /ethanol solution.^{5,28} The non-extractable content corresponds almost to 2 surfactant molecules incorporated per unit cell of silicalite-1 nanosheets.^{5,28} These 2 surfactant molecules acted as a structure-directing agent. The extractable portion is attributed to the surfactant molecules that are located in the surfactant micelle as 'dummy' filler.^{5,28}

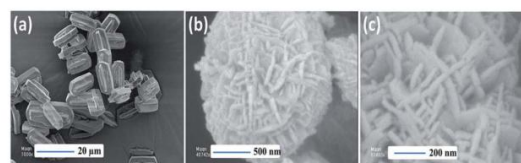


Fig. 3 SEM images of conventional silicalite-1 (a) and the as-synthesized silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110°C (C_{110-10}) (b and c).

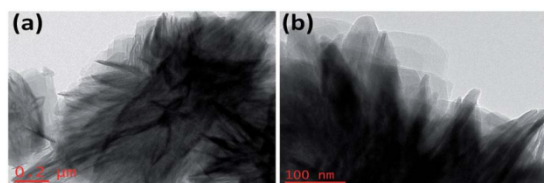


Fig. 4 TEM images of the as-synthesized silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110 °C (C_{110-10}) (a and b).

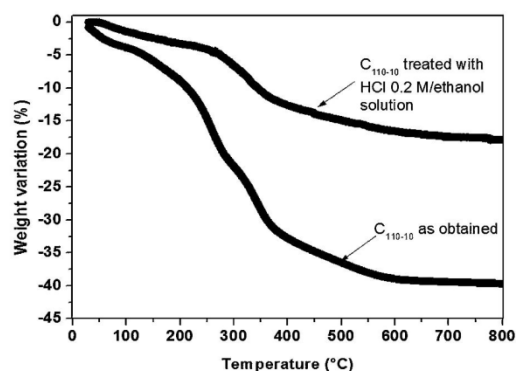


Fig. 5 Thermal analyses of the as-synthesized silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110 °C (C_{110-10}) and after a treatment under reflux in a HCl 0.2 M in EtOH solution.

The N_2 adsorption-desorption isotherms were then used to reveal the porosity of the synthesized zeolites. As expected for microporous solids, typical type I nitrogen isotherms were observed for conventional silicalite-1 sample (Fig. 6a). In the presence of the diquaternary ammonium-type surfactant, the isotherms of C_{110-10} sample were of type I, II and IV. The presence of mesopores generated by the planar stacking of silicalite-1 nanosheets (intercrystalline porosity) is responsible for the higher adsorbed volume. The porous volume was found to be multiplied by 3.5 ($0.62 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) compared to conventional silicalite-1 big crystals, without altering the microporous volume ($0.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$). Accordingly, the pore size distribution

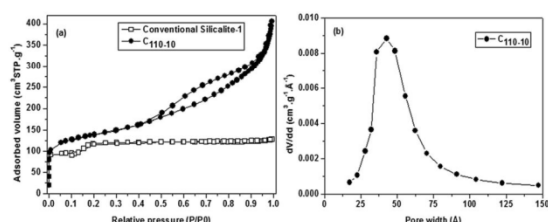


Fig. 6 N_2 adsorption-desorption isotherms (a) of the calcined conventional silicalite-1 (empty squares) and the calcined silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110 °C (C_{110-10}) (full circle). Derived pore size distribution curve (b) the calcined silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110 °C (C_{110-10}).

Table 2 Textural properties of the silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110 °C (C_{110-10}) compared to conventional silicalite-1 zeosil

	Conventional silicalite-1	C_{110-10} silicalite-1 nanosheets
S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	394 ²	502
V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0.18	0.18
V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0.00	0.44
V_{tot} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	0.18	0.62
d_{meso} (Å)	0	~43

curve of C_{110-10} nanosheet sample exhibits mesopores with a pore diameter of around 4.3 nm (see Fig. 6b). The texture data of both samples are summarized in Table 2. A step in the N_2 adsorption-desorption isotherms of the conventional silicalite-1 can be observed between 0.1 and 0.2 p/p_0 which corresponds to a densification of the adsorbate phase.³⁷ This step disappeared in the case of silicalite-1 nanosheet sample (C_{110-10}).

Solid state NMR was employed to investigate the local bonding environment in the calcined C_{110-10} silicalite-1 nanosheets and the calcined conventional silicalite-1 zeosil. Fig. 7a shows the ^{29}Si MAS + DEC NMR spectrum of the C_{110-10} nanosheets material, two resolved signals appear at -112.9 and -101.9 ppm corresponding to Q_4 tetrahedral sites (85%) and Q_3 (15%) respectively. In the case of the conventional silicalite-1 zeosil material (Fig. 7b) no signals assigned to Q_3 groups corresponding to defects such as Si-OH groups are observed. The MAS + DEC NMR spectrum exhibits 8 resonances in the -108 to -118 ppm range ascribed to the 24 non equivalent crystallographic silicon sites.

The ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR spectra of the calcined C_{110-10} sample and the calcined conventional silicalite-1 zeosil are reported in Fig. 8. These spectra were performed in order to enhance the silicon atoms that bear protons and thus to get evidence of the presence of Q_2 groups. The presence of three resonances are clearly detected for C_{110-10} sample at -91.5 ppm corresponding to the $Q_2((\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2)$ groups, at -101.8 ppm corresponding to $Q_3(\text{HO-Si}(\text{OSi})_3)$ groups and at -112.6 ppm corresponding to $Q_4(\text{Si}(\text{OSi})_4)$ groups.

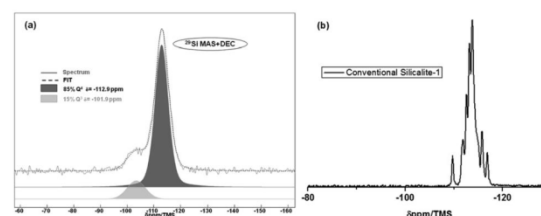


Fig. 7 ^{29}Si MAS NMR spectrum of the calcined silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110 °C (C_{110-10}) (a) (Deconvolution was done using DMfit software³⁹) and the calcined conventional silicalite-1 zeosil (b).

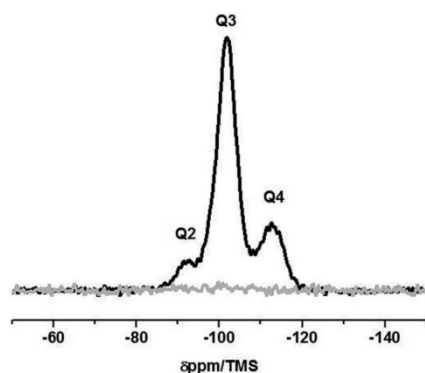


Fig. 8 ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR spectrum of the calcined silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110°C (C_{110-10}) (black line) and the calcined conventional silicalite-1 zeosil (gray line).

The spectrum of the calcined conventional silicalite-1 provides a barely visible signal indicating that no or only very few defect sites are present (the detection limit is 2% of Si sites; about 2 OH per unit cell).

The *n*-hexane sorption capacity of the calcined conventional silicalite-1 zeosil at 25°C was 111 mg g^{-1} which corresponds to 7.4 molecules of *n*-hexane per MFI unit cell (Fig. 9). This result is in good agreement with experimental results reported in the literature and computer simulations where the maximum load varies from 7.4 to 8 molecules per MFI unit cell.^{2,38} In the case of the calcined C_{110-10} nanosheet sample, the *n*-hexane sorption capacity was increased to 193 mg g^{-1} which corresponds to 12.9 molecules of *n*-hexane per MFI unit cell (see Fig. 9). This adsorbed quantity corresponds to the filling of the microporous volume ($0.18\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$) and a part of the mesoporous volume ($0.11\text{ cm}^3\text{ g}^{-1}$). This value should be increased while increasing the relative pressure from 0.5 up to 1. The adsorption curves in Fig. 9 were reproduced three times over the same sample.

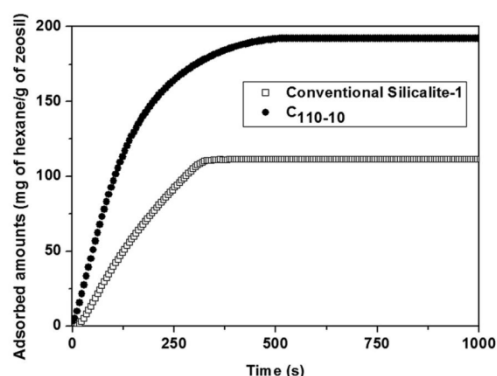


Fig. 9 Adsorption kinetics of *n*-hexane over the calcined conventional silicalite-1 (empty squares) and the calcined silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110°C (C_{110-10}) (full circle).

The enhanced uptake rate of the *n*-hexane in the calcined C_{110-10} nanosheet sample must be attributed to an improved accessibility, to a shorter diffusion path length in the micropores and to the presence of additional mesoporous volume.

Further quantification of the diffusion properties in the two zeolite samples was attained using Fick's second law, which describes the change of the concentration of molecules inside the zeolite crystals as a function of time.⁴⁰

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (1)$$

During the initial stage of uptake in a slab-like crystal, the following appropriate solution applies:⁴⁰

$$\frac{q(t)}{q(\infty)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{tD}{L^2}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{L^2}} \sqrt{t} \quad (2)$$

Where $q(t)/q(\infty)$ is the normalized loading, D is the diffusivity, L is the characteristic diffusion length, and t is time.^{40,41}

Plotting the normalized loading *versus* the square root of time for the 2 calcined samples leads to a straight line, as shown in Fig. 10. These fittings adequately describes the experimental data covering the adsorption curves up to $q(t)/q(\infty) \sim 0.6$ for silicalite-1 nanosheets and 1 for conventional silicalite-1 crystals and lead to the characteristic diffusion time of $L^2/D = 310\text{ s}$ for the silicalite nanosheets and 620 s for the conventional silicalite-1 crystals.

According to these calculated characteristics diffusion times, *n*-hexane adsorption in the microporosity seems to be 4 times faster on the calcined silicalite-1 nanosheets than on the calcined conventional silicalite-1 big crystals. This can be explained by the smaller size of silicalite-1 nanosheets that promotes easiest access of pollutants compared to the biggest silicalite-1 conventional crystals. These results are promising for technological uses of silicalite-1 nanosheets in molecular decontamination.

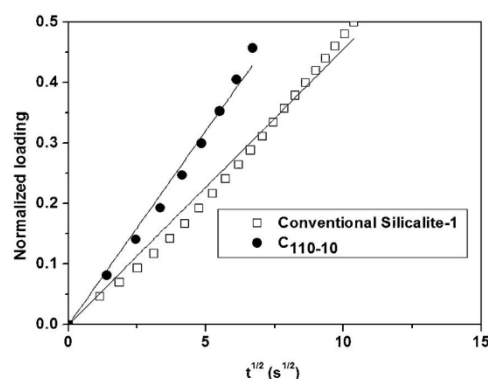


Fig. 10 Normalized uptake profiles in a short time domain of the calcined conventional silicalite-1 (empty squares) and the calcined silicalite-1 nanosheets materials obtained after 10 days at 110°C (C_{110-10}) (full circle). Straight lines correspond to fitting by eqn (2).

Conclusions

Silicalite-1 zeosil with a lamellar morphology was successfully synthesized under optimized hydrothermal conditions (110 °C, 10 days) using diquatery ammonium as structuring agent. Compared to the conventional silicalite-1 material, the porous volume of the synthesized nanosheets determined from the N₂ adsorption-desorption isotherms was found to be multiplied by 3.5 (0.62 cm³ g⁻¹) without altering the microporous volume (0.18 cm³ g⁻¹). As expected, *n*-hexane adsorption capacity and kinetics seem to increase while using silicalite-1 nanosheets compared to the conventional silicalite-1 big crystals. This approach paves a new way for obtaining zeosil materials of controlled size and shape for molecular decontamination.

Acknowledgements

We thank Ludovic Josien and Laure Michelin for their assistance with XRD measurements.

Notes and references

- C. Elichegaray, S. Bouallala, A. Maitre and M. Ba, *Rev. Mal. Respir.*, 2009, **26**, 239.
- A.-F. Cosseron, T. J. Daou, L. Tzanis, H. Nouali, I. Deroche, B. Coasne and V. Tschamber, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **173**, 147.
- K. L. Foster, R. G. Fuerman, J. Economy, S. M. Larson and M. J. Rood, *Chem. Mater.*, 1992, **4**, 1068.
- B. Coasne, J. Haines, C. Levelut, O. Cambon, M. Santoro, F. Gorelli and G. Garbarino, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 20096.
- J. Schick, T. J. Daou, P. Caullet, J.-L. Paillaud, J. Patarin and C. Mangold-Callarec, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 902.
- P. Wu, A. Debebe and Y. H. Ma, *Zeolites*, 1983, **3**, 118.
- P. Jacobs, H. Beyer and J. Valyon, *Zeolites*, 1981, **1**, 161.
- N. Floquet, J. M. Simon, J. P. Coulomb, J. P. Bellat, G. Weber and G. Andre, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2009, **122**, 61.
- N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin and D. Faye, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **152**, 1.
- N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin and D. Faye, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **172**, 36.
- T. J. Daou, N. Lauridant, G. Arnold, L. Josien, J. Patarin and D. Faye, *Chem. Eng. J.*, 2013, **234**, 66.
- Z. L. Hua, J. Zhou and J. L. Shi, *Chem. Commun.*, 2011, **47**, 10536–10547.
- K. Na, M. Choi and R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **166**, 10.
- A. H. Janssen, A. J. Koster and K. P. de Jong, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2001, **40**, 1102.
- R. Dutartre, L. C. de Ménorval, F. D. Renzo, D. McQueen, F. Fajula and P. Schulz, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1996, **6**, 311.
- N. S. Nesterenko, F. Thibault-Starzyk, V. Montouillout, V. V. Yushenko, C. Fernandez, J.-P. Gilson, F. Fajula and I. I. Ivanova, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2004, **71**, 157.
- J. C. Groen, T. Bach, U. Ziese, A. M. P. Donk, K. P. de Jong, J. A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 10792.
- E. Bekyarova and K. Kaneko, *Adv. Mater.*, 2000, **12**, 1625.
- R. Ryoo, S. H. Joo, M. Kruk and M. Jaroniec, *Adv. Mater.*, 2001, **13**, 677.
- Y. Fang and H. Hu, *J. Am. Chem. Soc.*, 2006, **128**, 10636.
- W. Fan, M. A. Snyder, S. Kumar, P.-S. Lee, W. C. Yoo, A. V. McCormick, R. L. Penn, A. Stein and M. Tsapatsis, *Nat. Mater.*, 2008, **7**, 984.
- U. Ciesla and F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1999, **27**, 131.
- A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R. S. Maxwell, G. D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke and B. F. Chmelka, *Science*, 1993, **261**, 1299.
- M. Hartmann, *Chem. Mater.*, 2005, **17**, 4577.
- Y. D. Xia and R. Mokaya, *J. Mater. Chem.*, 2004, **14**, 3427.
- P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka and T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **64**, 165.
- A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F. Fajula, *New J. Chem.*, 2003, **27**, 73.
- M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki and R. Ryoo, *Nature*, 2009, **461**, 246.
- K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki and R. Ryoo, *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, **132**, 4169.
- K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, R. J. Messinger, B. F. Chmelka and R. Ryoo, *Science*, 2011, **333**, 328.
- J. Dhainaut, T. J. Daou, Y. Bidal, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau and J. Patarin, *CrystEngComm*, 2013, **15**, 3009–3015.
- K. Na, W. Park, Y. Seo and R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 1273.
- K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, R. J. Messinger, B. F. Chmelka and R. Ryoo, *Science*, 2011, **333**, 328.
- W. Park, D. Yu, K. Na, E. K. Jelfs, B. Slater, Y. Sakamoto and R. Ryoo, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 5131.
- J. Jung, C. Jo, K. Cho and R. Ryoo, *J. Mater. Chem.*, 2011, **22**, 4637.
- A. G. Machoke, I. Y. Knoke, S. Lopez-Orozco, M. Schmiele, T. Selvam, V. R. R. Marthala, E. Spiecker, T. Unruh, M. Hartmann and W. Schwieger, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **190**, 324.
- P. L. Llewellyn, J.-P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre and J. Rouquerol, *Langmuir*, 1993, **9**, 1852.
- T. J. H. Vlught, R. Krishna and B. Smit, *J. Phys. Chem. B*, 1999, **103**, 1102.
- D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan and G. Hoatson, *Magn. Reson. Chem.*, 2002, **40**, 70.
- J. C. Groen, W. Zhu, S. Brouwer, S. J. Huynink, F. Kapteijn, J. A. Moulijn and J. Pérez-Ramírez, *J. Am. Chem. Soc.*, 2007, **129**, 355.
- J. Kärger and D. M. Ruthven, *Diffusion in Zeolites and Other Mesoporous Solids*, Wiley and Sons, New York, 1992.

**B. Publication accepté au journal of Nanoscience and Nanotechnology :
Hierarchical FAU-type zeolite for molecular decontamination**

Hierarchical FAU-type zeolite for molecular decontamination

I. Kabalan, B. Lebeau, M.-B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamieh, J.-P. Bellat and T.J. Daou
Journal of Nanoscience and Nanotechnology, (acceptée), **2015**.

Hierarchical FAU-type zeolite for molecular decontamination

I. Kabalan^{a,b}, B. Lebeau^a, M.-B. Fadlallah^b, J. Toufaily^b, T. Hamieh^b, J.P. Bellat^c and T.J. Daou^{a,*}

^aUniversité de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France

^bLaboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods,

Faculty of Sciences, Doctorate School of Science and Technology,

Lebanese University, Lebanon

^cLaboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de

Bourgogne, 9 Av. A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex, FRANCE

* Corresponding author: jean.daou@uha.fr, Telephone number: +33 3 89 33 67 39, Fax number: +33 3 89 33 68 85

Submission Date: July 3rd, 2015

Acceptance Date: July 31st, 2015

Abstract :

The applicability of porous material in different fields such as adsorption, is based on the matching between the size of the pore and that of the molecule under consideration. Hierarchical zeolites are advanced materials possessing higher adsorption capacities compared to conventional zeolites due to their highest porous volume.

Herein, the synthesis of faujasite (FAU) type zeolites with nanosheet morphology are reported and their adsorption capacity determined by thermogravimetric using n-hexane as a probe molecule. The adsorption performances of these FAU nanosheets were then compared to those of conventional FAU zeolite microcrystals. The presence of defects in the nanosheet material reduces the microporous volume and resulted in a lower adsorption capacity of n-hexane molecules in the crystalline microporosity compared to the microcrystals (151 vs 181 mg/g). However the presence of mesoporosity in nanosheets allowed to increase the total n-

hexane adsorption capacity to reach a higher value than the one observed for microcrystals (219 vs 181 mg/g).

Keywords : Zeolite, FAU-type zeolite, nanosheets, hierarchical materials, molecular decontamination.

The reduction of volatile organic compounds (VOCs) emission is an issue of common concern. Indeed, these compounds are toxic to the human health and some of them, such as formaldehyde or benzene, are confirmed carcinogens.¹ Moreover, they can lead to severe environmental problems such as the formation of photochemical oxidant species. Trapping these pollutants is therefore necessary using porous materials such as nanoporous carbon, metal-organic frameworks, lamellar nanomaterials, mesoporous materials, zeolites.²⁻⁶ Among these possible supports used for VOCs adsorption, zeolites seem to be excellent candidates.⁵⁻

¹¹ It is the uniformly small pore size, continuity of the pore structures, high internal surface area and controlled chemistry of zeolites that makes them widely used as catalysts, ion-exchange beds, for biomedical applications, for separation of gases and for molecular decontamination.⁶⁻²⁰ However, the well defined micropores can impose severe constraints on mass transfer or present negative adsorption effects.^{21, 22} A proposed solution, to increase adsorption capacity and to preserve the catalytic activity and hydrothermal stability of microporous zeolites, is the introduction of a secondary mesopore network.^{8, 23-26}

The introduction of mesopores into zeolites can be achieved using different strategies which gives to zeolites a hierarchized morphology. This special morphology can give to hierarchical zeolites many advantages (increase of the adsorption capacity and both thermal and mechanical stability) for certain applications in adsorption due to their exalted external surface and porous volume.^{8, 27}

A lot of works have been done to introduce mesopores into zeolite ²⁸⁻²⁹ by using post-synthetic demetallation of zeolite framework,³⁰⁻³³ hard-templating strategy (zeolite crystallization within confined space),³⁴⁻³⁷ soft-templating strategy (mesopore generation via supramolecular self-assembly) ³⁸⁻⁴³ and the creation of nanosheets or nanosponges zeolitic materials using bifunctional surfactants. These latter include a structure directing agent function for the formation of zeolite, linked by an alkyl spacer, and an hydrophobic alkyl chain inhibiting a further growth of the material.^{8, 44-47} Among all zeolites, FAU-type zeolite, presents a large adsorption capacity and its adsorption properties can be tuned with the Si:Al

molar ratio of the framework and the crystal morphologies.^{7, 9, 48, 50} The FAU-type zeolites possess a three dimensional porosity and 12 membered rings windows. They consist of β -cages and hexagonal prisms, connected in such a way that large internal supercages (α -cages) are created, and a silicon to aluminum molar ratio (Z) in the range of $1 \leq Z \leq 4$.^{51, 52} Its pseudo-linear channels facilitate the diffusion of bulk hydrocarbons while its supercages act as nanoreactors adapted for hydrocarbon cracking or volatile organic compounds (VOCs) adsorption.^{7, 9, 48, 49} However, important diffusion limitations motivated both industry and research fields to develop hierarchical porous materials.¹²

Different VOCs molecules such as n-hexane, methyl ethyl ketone, 1,1,1-trichloroethane,... were adsorbed in FAU structural type zeolites in order to study the adsorption kinetics and to determine the adsorption capacity of faujasite toward those VOCs.^{7, 9, 48, 49} According to the literature the adsorption capacity of n-hexane in the FAU structural type zeolites varies from 24 to 29 molecules per unit cell of anhydrous zeolites, (154 mg/g to 186 mg/g).^{9, 48, 53} Herein, the synthesis of mesoporous FAU type zeolites with nanosheet morphology are reported and their adsorption capacity determined by thermogravimetric using n-hexane as a probe molecule.

FAU zeolites with nanosheet morphology (denoted as nanosheets) were synthesized according to previous works.^{54, 55} The hydrothermal syntheses were performed using a polypropylene bottle. First, 0.99 g of sodium aluminate (Carlo Erba, 56 % Al_2O_3 , 37 % Na_2O) was homogenized in 7.25 g of deionised water. Then, 0.53 g of sodium hydroxide (Riedel-de-Haën; 98%) and 3.52 g of a sodium aluminate aqueous solution (Riedel-de-Haën, 26.5 % SiO_2 , 8.3 % Na_2O , 65.2 % H_2O) were homogenised in 7.25 g of deionised water in another polypropylene bottle. After a few minutes, the first solution was added to the second one, and then the final solution was stirred for a hour. Finally, 0.185 g of 3-(trimethoxysilyl)propylhexa-decyldimethyl ammonium chloride designed by TPOAC (sigma Aldrich at 42 wt.% in methanol) was added to the gel under magnetic stirring, giving the following gel molar composition: $3 \text{ SiO}_2:1 \text{ Al}_2\text{O}_3:3.5 \text{ Na}_2\text{O}:0.03 \text{ TPOAC}:180 \text{ H}_2\text{O}$. The gel was left during 24 hours under static condition prior to be heated at 75 °C for 4 days. After synthesis the product was recovered by filtration, washed with deionised water several times and dried overnight at 100 °C. The organic compounds were finally removed by calcination at 550 °C during 8 hours in air (ramp at 1 °C/min).

For comparison, FAU type zeolite conventional microcrystals were synthesized in the same conditions described above for FAU nanosheets. The only difference was that the

microcrystals were obtained without adding the TPOAC organosilane. The composition of the gel was therefore: 3 SiO₂:1 Al₂O₃:3.5 Na₂O:180 H₂O.

X-ray diffraction patterns of the different materials were recorded using a PANalytical MPD X'Pert Pro diffractometer operating with Cu K α radiation (λ = 0.15418 nm) equipped with an X'Celerator real-time multiple strip detector (active length = 2.122 ° 2 θ). The powder pattern was collected at 22 °C in the range 3 < 2 θ < 50° with a 2 θ angle step of 0.017 ° and a time step of 220 s.

The morphology and homogeneity of the synthesized samples were investigated with a scanning electron microscope (SEM) (Philips XL30 FEG) working at 7 kV accelerating voltage and a transmission electron microscope (TEM) (Philips model CM200), operating at 200 kV, with a point-to-point resolution of 0.3 nm. Nitrogen adsorption–desorption isotherms were measured using a Micromeritics ASAP 2420 apparatus. The microporous volume (V_{micro}) were calculated using the t-plot method. The sample was out gassed for 1 h at 90 °C then at 300 °C over night under vacuum before the measurement. The mesopore volume and the pore size distribution in the zeolite samples were calculated using the Barrett– Joyner– Halenda (BJH) model applied on the desorption branch.

Adsorption and desorption isotherms of n-hexane were obtained at 25 °C from thermogravimetric measurements using a McBain balance.⁵⁶ For thermogravimetric measurements, about 15 mg of the sample previously activated at 300 °C for 12 h at 10⁻² Pa pressure was exposed to pure n-hexane vapor under well-controlled pressure conditions. The adsorption and desorption isotherm is obtained by performing successive increments and decrements of the pressure, respectively.

According to the X-ray diffraction patterns shown in Figure 1, pure and well crystallized FAU type zeolite were obtained for both faujasite samples synthesized in the presence or the absence of TPOAC. The crystallization rate seems slightly low compared to the conventional FAU type zeolite microcrystals synthesized in the absence of the organosilane.

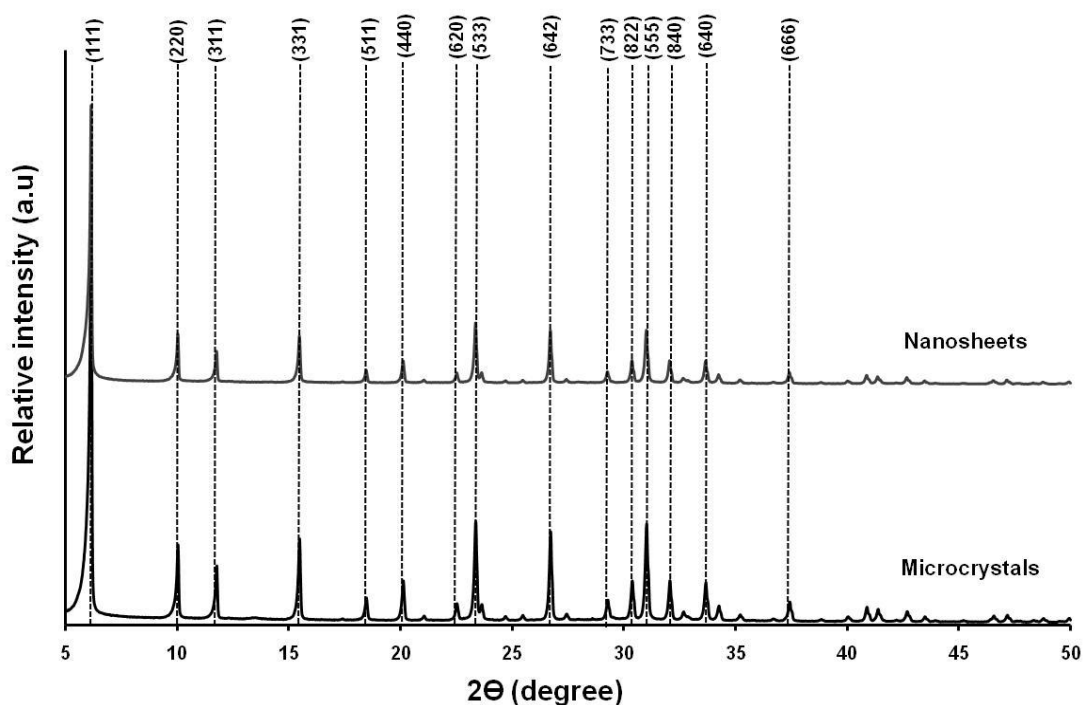


Figure 1. Wide angle powder XRD patterns of the calcined FAU type zeolite microcrystals and nanosheets.

The SEM images in Figure 2 shows a morphological comparison between FAU-type zeolite synthesized in absence or in presence of TPOAC. The SEM image in Figure 2a shows conventional FAU type zeolite microcrystals with an octohedral shape which is typical for zeolite X.⁵⁴ For the material synthesized in the presence of TPOAC a morphology characteristic of nanosheets was observed (Figure 2b). According to the TEM (Figure 2c), the pore system is constructed of zeolitic nanosheets with wide macroporous interstices (50 to 200 nm) between the nanosheet stacks.⁵⁴

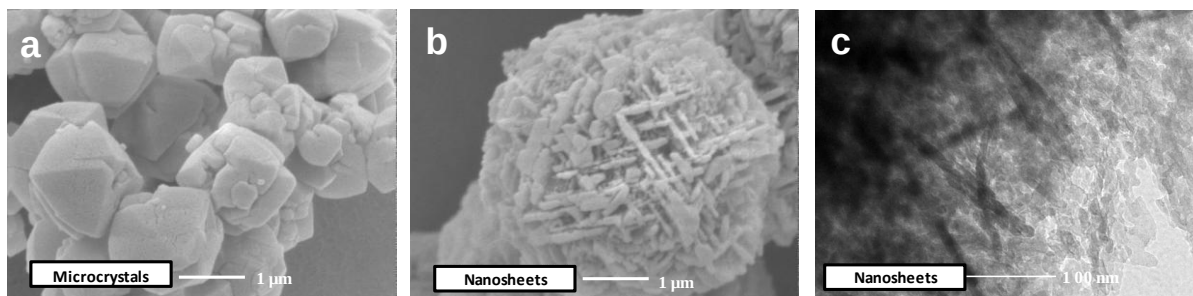


Figure 2: SEM and TEM images of FAU type zeolite microcrystals (a) and nanosheets (b, c).

The nitrogen adsorption/desorption isotherms are shown in figure 3. For the microcrystals they are of type I with a micropore volume of $0.32 \text{ cm}^3 / \text{g}$. The adsorption/desorption isotherms of nanosheets are type I at low p/p^0 , but type IV and type IIb at high p/p^0 . The type IIb between $0.4 < p/p^0 < 1$ is characteristic of lamellar compounds and due in the present case to the stacking of nanosheets. At $p/p^0 = 0.7$ the step in adsorption isotherm corresponds more to type IV isotherm and indicates the presence of a three-dimensional mesoporosity. In the same p/p^0 range, the desorption isotherm is chaotic indicating a heterogeneous pore size distribution with an average diameter of 7 nm. The textural data of the synthesized samples are summarized in Table 1. A lower micropore volume ($0.24 \text{ vs } 0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$) was obtained for nanosheets indicating the presence of defaults. As a consequence the specific surface area is lower ($698 \text{ vs } 800 \text{ m}^2/\text{g}$). However the total pore volume is slightly higher because of the presence of mesopores ($0.38 \text{ vs } 0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$).

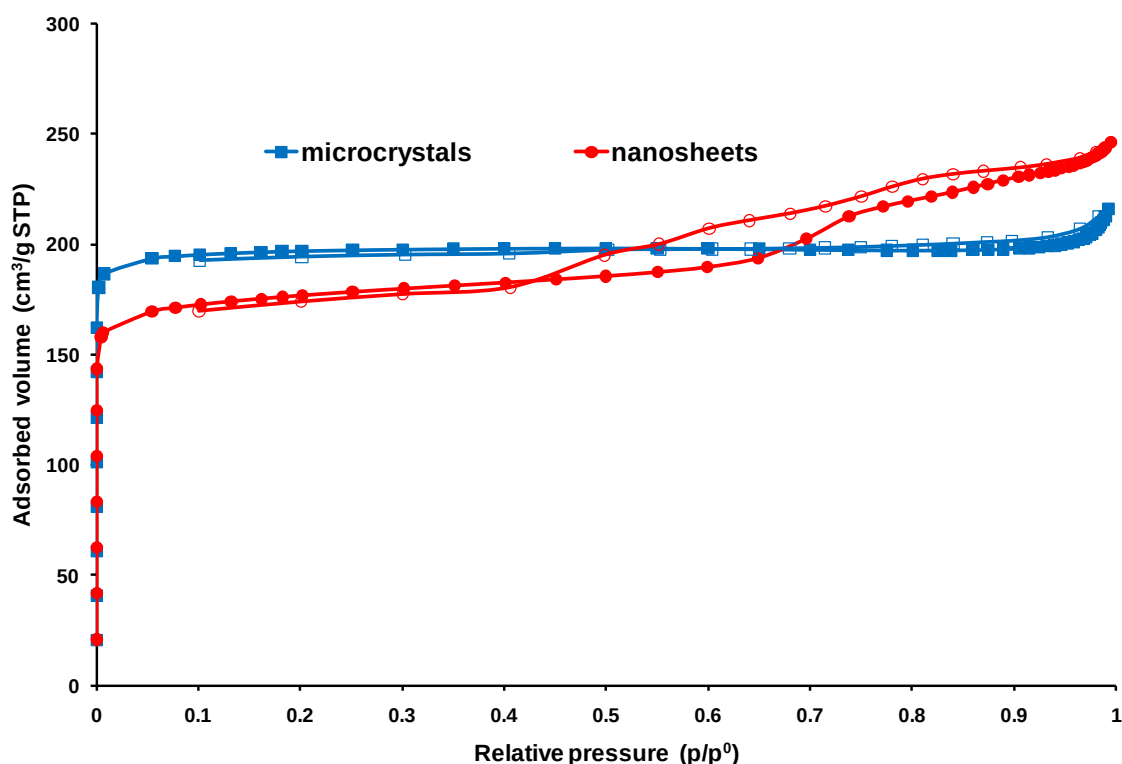


Figure 3. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ of the synthesized FAU type zeolite microcrystals (squares) and nanosheets (circles).

Table 1. Textural properties of FAU type zeolite nanosheets compared to microcrystals (determined from nitrogen adsorption-desorption isotherms).

	FAU Microcrystals	FAU Nanosheets
S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	807	698
V_{tot} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.33	0.38
V_{micro} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0.33	0.24
V_{meso} ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	0	0.14
D_{meso} (nm)	0	7

Adsorption and desorption isotherms of n-hexane in both FAU type zeolites are presented in Figure 4.

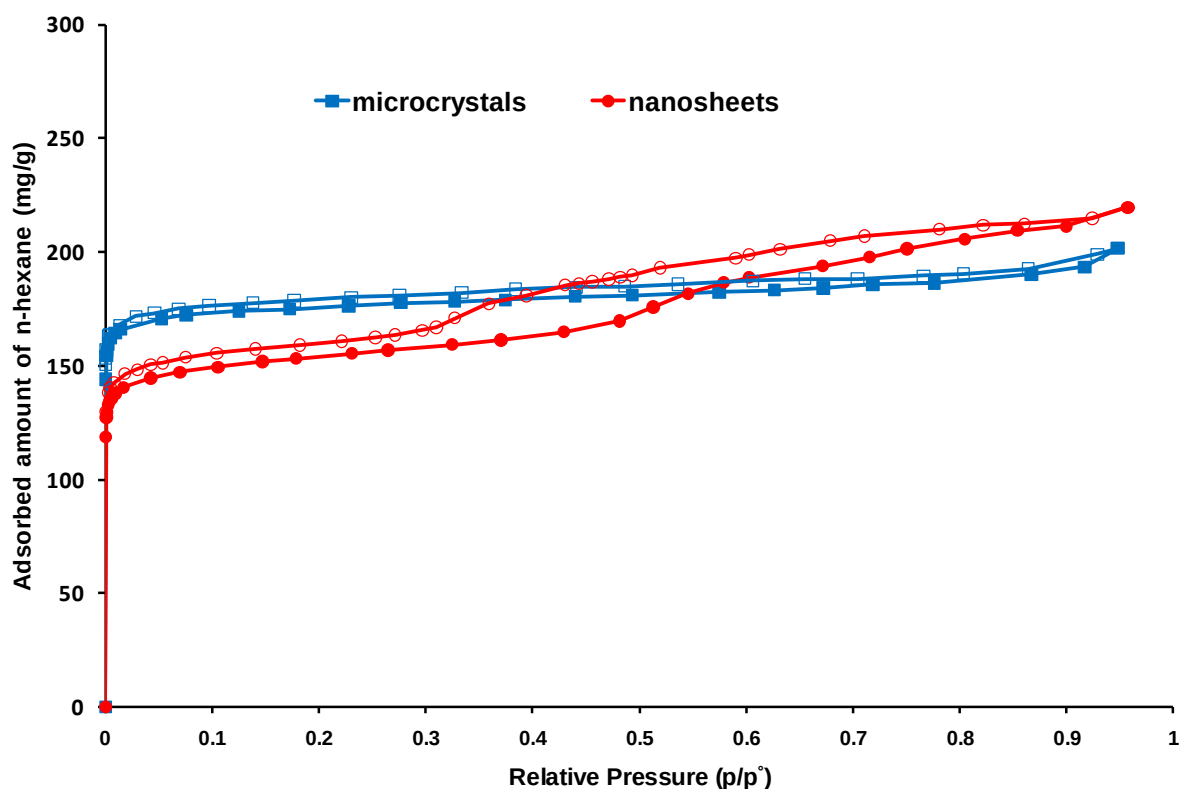


Figure 4. N-hexane adsorption-desorption isotherms at 25 °C of FAU type zeolite microcrystals (squares) and nanosheets (circles).

The FAU microcrystals exhibit a type I isotherm, characteristic of microporous solids. Sorption isotherms at 298 K are reversible and do not show any hysteresis upon desorption. At low-pressure a strong adsorption affinity of the zeolite for n-hexane was observed with a maximum adsorption capacity of 181 mg/g, which corresponds to 28 molecules per unit cell as shown in the literature.^{53, 9, 48} Moreover, the plateau of the isotherms was reached at a low value of pressure, which corresponds to $p/p^0 = 0.1$.

In the case of hierarchical nanosheet zeolites, isotherms of type I, II and IV were obtained (Figure 4), with large hysteresis between $p/p^0 = 0.3$ and 1. The initial adsorption capacity reached 150 mg/g, which is lower than that of conventional microcrystals. This is consistent with N₂ adsorption/desorption experiments that showed a lower micropore volume. However, this value increases when the relative pressure increases, involving the filling of the mesopores to reach an adsorbed amount of 219 mg/g.

FAU zeolites with nanosheet morphology were successfully synthesized by using organosilane agent. Compared to conventional FAU microcrystals, the total porous volume of the synthesized nanosheets determined from the N₂ adsorption–desorption isotherms is slightly higher ($0.38 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$ instead of $0.33 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) due to the presence of mesopores. This hierarchical organisation enables the connection between micropores through the mesopores channels.

As expected, n-hexane adsorption capacity was slightly increased while using FAU nanosheets compared to the conventional FAU microcrystals (219 vs 181 mg/g).

Acknowledgements

We thank Habiba Nouali and Laure Michelin for their assistance with nitrogen adsorption and XRD measurements.

References

- 1 Elichegaray, S. Bouallala, A. Maitre, M. Ba, *Revue des Maladies Respiratoires* 26, 239 (2009).
- 2 J. Tang, J. Liu, N. L. Torad, T. Kimura, Y. Yamauchi, *Nanotoday*, 9, 305-323 (2014).

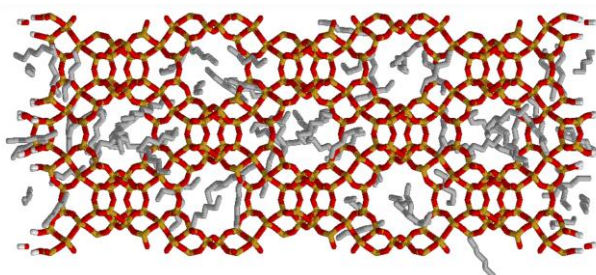
- 3 K. Ariga, Y. Yamauchi, G. Rydzek, Q. Ji, Y. Yonamine, K. C.-W. Wu, J. P. Hill, Chem. Lett. 43, 36-68 (2014).
- 4 N. A. Khan, S. H. Jhung, Coord. Chem. Rev. 285, 11-23 (2015).
- 5 K.L. Foster, R.G. Fuerman, J. Economy, S.M. Larson, M.J. Rood, Chemistry of Materials 4, 1068 (1992).
- 6 A.F. Cosseron, T.J. Daou, L. Tzanis, H. Nouali, I. Deroche, B. Coasne, V. Tschamber, Microporous Mesoporous Mater. 173, 147 (2013).
- 7 B. de Fonseca, J. Rossignol, I. Bezverkhyy, J.P. Bellat, D. Stuerger, P. Pribetich, Sensors and Actuators B 213, 558 (2015).
- 8 I. Kabalan, G. Riolland, H. Nouali, B. Lebeau, S. Rigolet, M.B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamiyeh, T.J. Daou, RSC Adv. 4, 37353 (2014).
- 9 N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, Microporous Mesoporous Mater. 172, 36 (2013).
- 10 T.J. Daou, N. Lauridant, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, Chemical Engineering Journal 234, 66 (2013).
- 11 P. F. Corregidor, D. E. Acosta, H. A. Destéfani, Sci. Adv. Mater. 6, 1203-1214 (2014).
- 12 A. Corma, J. Catal. 216, 298 (2003).
- 13 M.E. Davis, Nature. 417, 813 (2002).
- 14 Y.S. Tao, H. Kanoh, L. Abrams, K. Kaneko, Chem. Rev. 106, 896 (2006).
- 15 S.C. Larsen, J. Phys. Chem. C 111, 18464 (2007).
- 16 C.S. Cundy, P.A. Cox, Chem. Rev. 103, 663 (2003).
- 17 J. Thomas, K. S. Ambili, Sci. Adv. Mater. 6, 1140-1145 (2014).
- 18 T. Fujino, J. Suzuki, R. Yamamoto, Sci. Adv. Mater. 6, 1590-1593 (2014).
- 19 P.Sui, X. Meng, Y. Wu, Y. Zhao, L. Song, Z. Sun, L. Duan, A. Umar, Q. Wang, Sci. Adv. Mater. 5, 1132-1138 (2013).
- 20 A.Said, T. J. Daou, L. Limousy, J. Bikai, J. Halwani, J. Toufaily, T.Hamieh, P.Dutournié, Mater. Express 5, 451-456 (2015).
- 21 D. Xu, G.R. Swindlehurst, H. Wu, D.H. Olson, X. Zhang, M. Tsapatsis, Adv. Func. Mater., 24, 201 (2014).
- 22 P. Bai, D.H. Olson, M. Tsapatsis, J. I. Siepmann, ChemPhysChem, 15, 2225 (2014).
- 23 J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, J.C. Groen, Chem. Soc. Rev., 37, 2530 (2008).

- 24 S. Lopez-Orozco, A. Inayat, A. Schwab, T. Selvam, W. Schwieger, *Adv. Mater.*, 23, 2602 (2011).
- 25 R. Chal, C. Gerardin, M. Bulut, S. Van Donk, *ChemCatChem*, 3, 67 (2011).
- 26 M. Boltz, P. Losch, B. Louis, G. Rioland, L. Tzanis, T.J. Daou, *RSC Advances*, 4, 27242 (2014).
- 27 B. Coasne, J. Haines, C. Levelut, O. Cambon, M. Santoro, F. Gorelli, G. Garbarino, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13, 20096 (2011).
- 28 Z.L. Hua, J. Zhou, J. L. Shi, *Chem. Commun.* 47, 10536 (2011).
- 29 K. Na, M. Choi, R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 166, 10 (2013).
- 30 A.H. Janssen, A.J. Koster, K.P. de Jong, *Angew. Chem. Int. Ed.* 40, 1102 (2001).
- 31 R. Dutartre, L.C. de Ménorval, F.D. Renzo, D. McQueen, F. Fajula, P. Schulz, *Microporous Mesoporous Mater.* 6, 311 (1996).
- 32 N.S. Nesterenko, F. Thibault-Starzyk, V. Montouillout, V.V. Yuschenko, C. Fernandez, J.-P. Gilson, F. Fajula, I.I. Ivanova, *Microporous Mesoporous Mater.* 71, 157 (2004).
- 33 J.C. Groen, T. Bach, U. Ziese, A.M.P. Donk, K.P. de Jong, J.A. Moulijn, J. Pérez-Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.* 127, 10792 (2005).
- 34 E. Bekyarova, K. Kaneko, *Adv. Mater.* 12, 1625 (2000).
- 35 R. Ryoo, S.H. Joo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Adv. Mater.* 13, 677 (2001).
- 36 Y. Fang, H. Hu, *J. Am. Chem. Soc.* 128, 10636 (2006).
- 37 W. Fan, M.A. Snyder, S. Kumar, P.-S. Lee, W.C. Yoo, A.V. McCormick, R.L. Penn, A. Stein, M. Tsapatsis, *Nature Mater.* 7, 984 (2008).
- 38 U. Ciesla, F. Schüth, *Microporous Mesoporous Mater.* 27, 131 (1999).
- 39 A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurty, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, *Science*. 261, 1299 (1993).
- 40 M. Hartmann, *Chem. Mater.* 17, 4577 (2005).
- 41 Y.D. Xia, R. Mokaya, *J. Mater. Chem.* 14, 3427 (2004).
- 42 P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* 64, 165 (2003).
- 43 A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, *New J. Chem.* 27, 73 (2003).
- 44 M. Choi, K. Na, J. Kim, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature*. 461, 246 (2009).

- 45 K. Na, M. Choi, W. Park, Y. Sakamoto, O. Terasaki, R. Ryoo, J. Am. Chem. Soc. 132, 4169 (2010).
- 46 K. Na, C. Jo, J. Kim, K. Cho, J. Jung, Y. Seo, R.J. Messinger, B.F. Chmelka, R. Ryoo, Science. 333, 328 (2011).
- 47 J. Dhainaut, T.J. Daou, Y. Bidal, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A.Defoin, L. Rouleau, J. Patarin, Cryst. Eng. Comm. 15, 3009 (2013).
- 48 W. Makowski, L. Ogorzalek, Thermochemica acta. 465, 30 (2007).
- 49 J. Pires, A. Carvalho, P. Veloso, M. Brotas de Carvalho, Journal of Materials Chemistry, 12, 3100 (2002).
- 50 X. Zhang, F. Ma, C. Wang, R. Yang, X. Li, Nanosci. Nanotechnol. Lett. 6, 1030-1033 (2014).
- 51 J. Dhainaut, T.J. Daou, A. Chappaz, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A.Defoin, L. Rouleau, J. Patarin, Microporous Mesoporous Mater. 174, 117 (2013).
- 52 J. Dhainaut, T.J. Daou, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, L. Rouleau, J. Patarin, Microporous Mesoporous Mater. 170, 346 (2013).
- 53 U. D. Joshi, P. N. Joshi, S. S. Tamhankar, V. V. Joshi, V. P. Shiralkar, J.Coll. Int. Sci. 235, 135 (2001).
- 54 G.Rioland, S. Albrecht, L. Josien, L. Vidal and T.J. Daou, New J. Chem., 39, 2675 (2015).
- 55 A. Inayat, I. Knoke, E. Spiecker, W. Schwieger, Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 51, 1962, (2012).
- 56 J. W. Mc Bain, A. M Bakr., J. Am. Chem. Soc. 48, 690 (1926).

Hierarchical FAU-type zeolite for molecular decontamination
I. Kabalan, B. Lebeau, M.-B. Fadlallah, J. Toufaily,
T. Hamieh, J.P. Bellat, and T.J. Daou

FAU-type zeolites with nanosheet morphology were successfully synthesized by using organosilane agent. Their adsorption performances were then compared to those of conventional FAU-type zeolite microcrystals.



C. Publication soumise au journal of Physical Chemistry C : New generation of nanoporous materials for environmental applications

New generation of nanoporous materials for environmental applications

I. Kabalan, B. Lebeau, J. Toufaily, T. Hamieh, B. Koubaissy, J.P. Bellat and T.J. Daou

New generation of nanoporous materials for environmental applications.

Ihab Kabalan^{a,b}, Benedicte Lebeau^a, Habiba Nouali^a, Joumana Toufaily^b, Taissir Hamieh^b, Bachar Koubaissy^b, Jean-Pierre Bellat^c, T. Jean Daou^{a,*}

a Université de Strasbourg (UDS), Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France

b Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences, Doctorate School of Science and Technology, Lebanese University, Lebanon

c Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Av. A. Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex, FRANCE

ABSTRACT: The influence of the morphology (microcrystals, nanocrystals, nanosponges and nanosheets) of MFI and *BEA-type zeolites on their adsorption capacities and adsorption rate of n-hexane at 25 °C has been investigated. The capacity of n-hexane adsorption sensitive to micro- and mesopore volume is enhanced by the use of zeolite nanocrystals or hierarchized nanoporous materials (nanosheets and nanosponges). In the case of hierarchized zeolites MFI and *BEA nanosponges, the n-hexane adsorption capacities reached values of about 790 and 693 mg/g, respectively, that are much higher than those in the corresponding microcrystals (130 and 103 mg/g, respectively). On the opposite the kinetics of n-hexane adsorption are slower in nanocrystals and hierarchized zeolites compared to big crystals, due to the lower crystallinity of the zeolitic material and the nature of the probe molecule.

KEYWORDS. Zeolites, Zeolite nanosheets, Zeolite nanosponges, Molecular decontamination, Volatile organic compounds.

INTRODUCTION

The reduction of VOCs emission is an issue of common concern, because these compounds are toxic to the human health and some of them, such as formaldehyde or benzene, are confirmed carcinogens.¹ Moreover, they can lead to severe environmental problems such as the formation of photochemical oxidant species.² For this reason, several methods are used to reduce the emission of VOCs such as catalytically-assisted decomposition and trapping in porous material. Nanoporous materials have attracted huge interest among the communities of materials science, chemical engineering, and chemistry due to their excellent properties. Among them, zeolites have attracted increasing interest because of their unique physical and chemical properties, such as high surface area, high chemical resistance, extraordinary mechanical properties, good adsorption and catalytic properties due to specific surface chemistry.³⁻⁶ Zeolites are good candidate for physisorption of small molecules into their micropores. These peculiar properties have highlighted the potential of this material in a variety of applications.⁵⁻¹¹ However, despite their excellent properties, the use of zeolites are limited in many adsorption applications because of their low adsorption capacities and their relatively slow kinetics of adsorption. To overcome

this issue, the ideal solutions are to decrease the particle size beyond the nanometer scale and to create additional mesoporosity inside or between zeolite crystals in order to enhance the diffusion and to increase the adsorption capacities of volatile organic compounds.

To improve the mass transfer, the introduction of mesopores into zeolites has recently been achieved using different strategies which gives zeolites with hierarchized porosity.¹²⁻³⁶ Hierarchized porosity can bring many advantages for applications in adsorption, as the increase of the adsorption capacity and the thermal and mechanical stability.^{11,37}

MFI and *BEA-type zeolites have been often studied for their high potential for VOC adsorption applications because of their large free microporous volume and their sorption properties. Conventional synthesis of MFI-type zeolites generally lead to the formation of crystals whose size are of the order of several microns and which is characterized by a porous network formed by the interconnection of straight quasi circular channels (5.4 Å x 5.6 Å) with sinusoidal elliptical channels (5.1 Å x 5.4 Å). This structure is of particular interest for several environmental applications such as the removal and/or remediation of anions in

water³⁸ and VOCs in air.³⁹⁻⁴⁵ ZSM-5 and Silicalite-1 are two zeolites with MFI structure that differ on the silicon to aluminum molar ratio of the microporous framework. The latter is a pure silica form whereas zeolite ZSM-5 is an aluminosilicate with Si/Al molar ratios that can vary between 10 and 500. In ZSM-5 the electroneutrality of the framework is counterbalanced by the presence of sodium cations, which constitute specific adsorption sites. *BEA structure type zeolite consists of 3D interconnecting channels formed by 12-membered rings. The pore diameters of the structure are approximately 6.6×6.7 Å (linear channels) and 5.6×5.6 Å (sinusoidal channels). As ZSM-5, *BEA contains less or more sodium cations according to its Si/Al ratio. Several sorption tests were led on *BEA-type zeolites, showing excellent affinity for linear alkanes and aromatics such as toluene.⁴⁶⁻⁴⁹

In this paper six MFI and *BEA structure-type zeolites exhibiting distinct crystal morphologies were synthesized: microcrystals, nanocrystals, nanosponges and nanosheets. Their structural and textural properties were characterized using XRD, SEM, TEM and nitrogen adsorption techniques. The evolution of their adsorption properties (kinetics and capacities) were then examined by thermogravimetry at 25 °C using n-hexane as probing molecule.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis of ZSM-5 zeolite (MFI-type structure)

ZSM-5 zeolite large crystals with a coffin shape morphology (denoted as microcrystals) were synthesized in the same condition reported for MFI nanosheets by Dhainaut et al.⁵⁰ Sodium hydroxide (Riedel de Haën, 99 %) and $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ (Rectapur, 99 %) were dissolved in deionized water in a 45 ml Teflon-lined stainless steel autoclave. Tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH) aqueous solution (20 % in weight, Fluka) and sulfuric acid (Aldrich) were then added under stirring. After homogenization, tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich, 98 %) was added dropwise to set the molar composition of the gel to: 100 SiO_2 :30 Na_2O :1 Al_2O_3 :18 H_2SO_4 :20 TPAOH:4000 H_2O . The gel was stirred at 1000 rpm during 4 h at 60 °C prior to be placed in a tumbling oven (30 rpm) at 150 °C for 5 days. The product was recovered by filtration, washed with deionized water and dried overnight at 100 °C. The structuring agent TPAOH was finally removed by calcination in a muffle furnace at 550 °C for 5 h under air.

ZSM-5 zeolites with nanosheet morphology (denoted as nanosheets) were synthesized using $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13}\text{Br}_2$ named (C_{22-6-6}) as organic structure-directing agent as described by Ryoo et al.⁸

A typical ZSM-5 zeolite with a nanosheet morphology (denoted as nanosheets) were synthesized in the same experimental conditions described above for ZSM-5 microcrystals.^{8,50} The only difference relied on the use of 0.7 g of C_{22-6-6} as both structure and shape directing agent instead of the appropriate amount of tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH). The composition of the gel was therefore 100 SiO_2 :30 Na_2O :1 Al_2O_3 :18 H_2SO_4 :10 C_{22-6-6} :4000 H_2O . After synthesis, the product was recovered by filtration,

washed with deionized water and dried overnight at 100 °C. The C_{22-6-6} surfactant was removed by calcination in a muffle furnace at 550 °C for 5 h under air.

ZSM-5 zeolites with nanosponge morphology (denoted nanosponges) were synthesized as described by Na et al.³⁰ using $\text{C}_{18}\text{H}_{37}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_8\text{H}_{37}(\text{Br})_3$ named $\text{C}_{18-6-6}\text{C}_{18}$ as organic structure-directing agent. Sodium hydroxide (Riedel de Haën, 99 %), sodium aluminate (56.7 wt % Al_2O_3 , 39.5 wt % Na_2O), tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich, 98 %) and ethanol (99 %) were dissolved in deionized water in a 45 ml Teflon-lined stainless steel autoclave. After homogenization, $\text{C}_{18-6-6}\text{C}_{18}$ was added to set the molar composition of the gel to: 100 SiO_2 :22 Na_2O :2.5 Al_2O_3 :5 $\text{C}_{18-6-6}\text{C}_{18}$:800 ETOH:7100 H_2O . The gel was stirred at 1000 rpm for 6 h at 60 °C, and then placed in a tumbling oven (30 rpm) at 140 °C for 4 days. After synthesis, the product was recovered by filtration, washed with deionized water and dried overnight at 120 °C. The $\text{C}_{18-6-6}\text{C}_{18}$ surfactant was removed by calcination at 550 °C during 4 h in air.

Synthesis of *BEA structure type zeolites

Microcrystals of *BEA-type zeolite (denoted microcrystals) were synthesized following the protocol of Cambor et al.⁵¹ Aluminium powder (Fluka, 99 %) was dissolved in TEOAH solution (Aldrich, 40 % in H_2O) at room temperature under stirring until complete dissolution, and then tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich, 98 % in H_2O) was added to the solution and stirred at room temperature in order to evaporate water and obtain a dry gel. Water and HF (Aldrich, 40 % H_2O) were then added to the dry gel for 4 h at room temperature under stirring to obtain a white gel. This gel with the following molar composition 100 SiO_2 :6.6 Al :60.6 TEOAH:60.68 HF:706.6 H_2O was kept at 170 °C in a Teflon-lined stainless steel autoclave for 14 days. After filtration the gel was washed with deionized water, dried overnight at 100 °C and calcined at 550 °C for 5 h.

*BEA-type zeolite nanocrystals (denoted nanocrystals) were synthesized using the clear solution method following the protocol of Lauridant et al.⁵² TEOAH (Aldrich, 35 % in H_2O), sodium hydroxide (Riedel de Haën, 99 %), and aluminum isopropoxide (Alfa Aesar, 98 %) were dissolved in deionized water at room temperature under stirring until complete dissolution (solution A).

TEAOH (Aldrich, 35 % in H_2O), and ludox AS-40 lyophilized (Aldrich) were dissolved in deionized water at room temperature under stirring until complete dissolution (solution B).

Solution A was added to solution B in a closed polypropylene bottle and the mixture with the following molar gel composition 100 SiO_2 :4 Na_2O :20 Al_2O_3 :18 TEOAH:1180 H_2O was stirred for 24 h at room temperature. Then the polypropylene bottle was kept at 95 °C for 9 days. The product was recovered by centrifugation at high speed (18000 rpm for 35 min), washed 4 times with deionized water, dried at 100 °C and calcined at 550 °C for 5 h.

beta zeolite with nanosponge morphology (denoted nanosponges) was synthesized as described by Na et al.³⁰ using $\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-CH}_2\text{pC}_6\text{H}_4\text{-CH}_2\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}$

$^{+}(\text{CH}_3)_2\text{CH}_2\text{PC}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{N}^{+}(\text{CH}_3)_2\text{C}_6\text{H}_{12}\text{N}^{+}(\text{CH}_3)_2\text{C}_{22}\text{H}_{45}(\text{Br})_2(\text{Cl})_4$ named N_6 -diPhe as organic structure-directing agent.

Sodium hydroxide (Riedel de Haën, 99 %), sodium aluminate (56.7 wt % Al_2O_3 , 39.5 wt % Na_2O), tetraethoxysilane (TEOS, Aldrich, 98 %) and ethanol (99 %) were dissolved in deionized water in a 45 ml Teflon-lined stainless steel autoclave. After homogenization, N_6 -diPhe was added to set the molar composition of the gel to: 100 SiO_2 :22 Na_2O :2.5 Al_2O_3 :5 N_6 -diPhe:800 ETOH:7100 H_2O . The gel was stirred at 1000 rpm during 6 h at 60 °C, and then placed in a tumbling oven (30 rpm) at 140 °C for 4 days. After synthesis, the product was recovered by filtration, washed with deionized water and dried overnight at 120 °C. The N_6 -diPhe surfactant was finally removed by calcination at 550 °C during 4 h in air.

Characterizations

X-ray diffraction patterns of the different materials were recorded using a PANalytical MPD X'Pert Pro diffractometer operating with Cu $\text{K}\alpha$ radiation ($\lambda = 0.15418$ nm) equipped with an X'Celerator real-time multiple strip detector (active length = $2.122^\circ 2\theta$).

The morphology, homogeneity and particle sizes of the synthesized materials were investigated with a scanning electron microscope (SEM) (Philips XL30 FEG) and a transmission electron microscopy (TEM) using a Philips model CM200, under an acceleration voltage of 200 kV, with a point-to-point resolution of 0.3 nm. Nitrogen adsorption-desorption isotherms were obtained at -196 °C by using a Micromeritics ASAP 2420 apparatus. The samples were out-gassed under vacuum for 1 h at 90 °C then at 300 °C overnight before the measurements. The microporous volumes (V_{micro}) were calculated using the t-plot method. The pore size distribution was determined by using the Barrett-Joyner-Halenda (BJH) model applied on the desorption branch. The total pore volume was calculated at $p/p_0 = 0.9$.

N-hexane adsorption measurements

N-hexane adsorption-desorption isotherms

N-hexane adsorption and desorption isotherms were obtained at 25 °C from thermogravimetric measurements by using a McBain balance.⁵³ About 15 mg of the sample previously activated at 300 °C for 12 h at 10^{-2} Pa pressure were exposed to pure hexane vapor under well-controlled -cold point- conditions. The adsorption-desorption isotherm is obtained by performing successive increments and decrements of pressure once an equilibrium of mass is reached, respectively.

Dynamic n-hexane adsorption measurements

Dynamic adsorption measurements were performed under VOC atmosphere (n-hexane) at 25 °C and controlled value of relative pressure $p/p_0 = 0.5$ (p is the vapor pressure and p_0 is the saturation vapor pressure of n-hexane at 25 °C ($p_0 = 202$ hPa) using a thermogravimetric Setaram TG92 instrument.^{35,45} The experiments were done under N_2 flow.

The relative pressure $p/p_0 = 0.5$ was obtained by setting the pressures of auxiliary gas (N_2 + n-hexane) and carrier gas (N_2) to 1.5 bar at the inlet of the oven and controlled by measuring the gas flow rate at the outlet of the oven. The gas flow rate was stable (114 ml/min). The experiment begun with an activation phase: the zeolites were heated up to 350 °C under dried nitrogen for 2 h at atmospheric pressure to remove all adsorbate traces. Then, the sample was cooled to 25 °C, and the organic compound was introduced to the system. The adsorbed amount was then measured every 20 s.

RESULTS AND DISCUSSION

Characterization of the zeolites

The crystallinity and purity of the zeolite samples were checked by XRD. Figures 1 and 2 show the X-ray diffractograms of ZSM-5 and beta zeolites with different morphologies: microcrystals, nanocrystals, nanosheets and nanosponges. According to the XRD patterns reported in figure 1b, the conventional ZSM-5 sample synthesized in the presence of TPA^+ cation is a pure and well crystallized MFI-type zeolite. The use of C_{22-6-6} as structure directing agent, generates nanosheets with mesostructuration identified by the presence of broad peaks at low diffraction angles as shown in figure 1a ($1.6^\circ < 2\theta < 4.2^\circ$). These peaks disappear after calcination, indicating that the organization of materials at the mesoscopic scale is due to the presence of C_{22-6-6} which acts as structure and shape directing agent. At the wide angles, only the diffraction peaks relative to crystallographic planes (hol) are strong enough to be properly indexed in the orthorhombic system of MFI, thus indicating the growth inhibition along the b-axis. As-made nanosponges obtained after changing the template nature (C_{18-6-6} instead of C_{22-6-6}) and optimizing the synthesis conditions show also a mesostructure characterized by a broad peak at low angle corresponding to $2\theta = 1.3^\circ$ (Figure 1a).

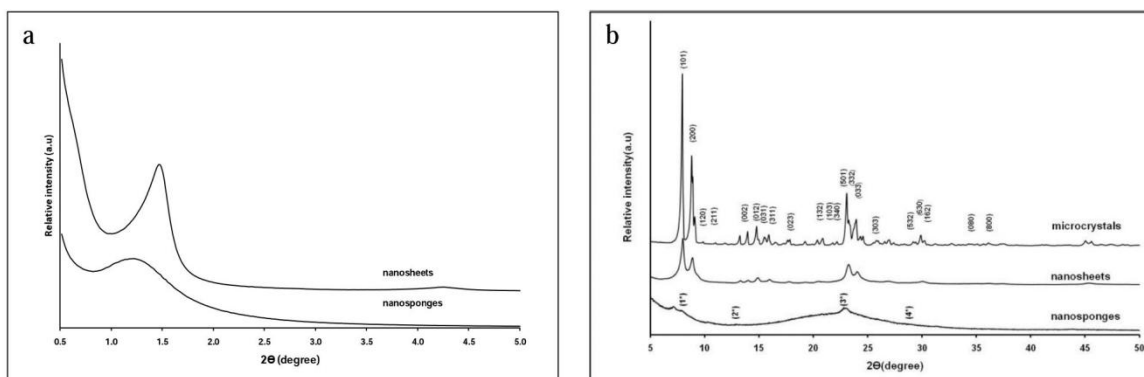


Figure 1. a) Low angle XRD patterns of as-made ZSM-5 nanosheets and nanosponges and b) wide angle XRD patterns of the calcined microcrystals, nanosheets and nanosponges ZSM-5 zeolites.

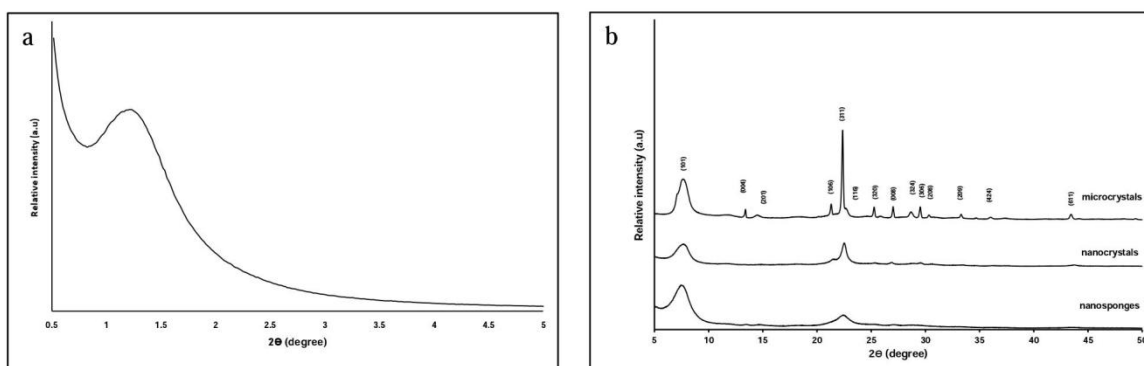


Figure 2. a) Low angle XRD pattern of the calcined beta nanosponges and b) wide angle XRD patterns of the calcined microcrystals, nanocrystals and nanosponges *BEA-type zeolites.

Unlike nanosheets this broad peak remains intact after calcination suggesting a higher mesoporous volume for nanosponge sample as it will be shown below. According to Na et al.³⁰ all reflections observed in the wide angle XRD region for calcined nanosponge MFI-like zeolite suggest a 2D hexagonal symmetry, similar to MCM-41. The XRD resolution is not sufficient to distinguish correctly the reflection peaks, which may be explained by the small crystallite sizes as it will be shown below by SEM and TEM images (Figure 3c, 4b).

The *BEA phase was clearly observed for all beta zeolite samples (figure 2b). The XRD reflections of beta nanocrystals and beta nanosponges are less intense and broader than those of the beta microcrystals. A broad peak was observed at low angles for as-made beta nanosponges indicating a mesostructuration due to the presence of the organic agent.

The SEM and TEM images displayed in figures 3 and 4, respectively, show the different morphologies observed for the ZSM-5 and beta synthesized zeolites. Micrometric crystals with parallelepiped shape were obtained for the ZSM-5

microcrystals (figure 3a), with an average size of 5-7 μm . The replacement of TPAOH by the bifunctional organic compound C_{22-6-6} generates the production of lamellar materials that are called nanosheets (figure 3b, 4a). The overall thickness of the lamellar stacking of nanosheets was about 20-40 nm as shown in figure 4a. The thickness of each nanosheet was 2 nm. The increase of the carbon length chain and the number of quaternary ammonium of the used structuring agent ($\text{C}_{18-6-6-18}$) lead to nanosponge morphology (Figure 3c, 4b). The morphology of nanosponges was spiky nanomaterials that are uniform in size and shape as shown from SEM image.^{14,30}

In the case of beta microcrystals, truncated bipyramidal crystals with an average size of 6-10 μm are observed (figure 3d). The synthesis realized by applying the clear solution method in the presence of TPAOH has led to the formation of beta nanocrystals with pseudo spherical morphology and an average size of 40 nm (figure 3e, 4c).

In contrast, *BEA-type zeolites synthesized in the presence of N_6 -diphe surfactant exhibit a nanosponge morphology (figure 3f, 4d). According to the TEM (figure 4d), the nanosponges are constituted by randomly aggregated nanoparticles delimited by mesoporous channels. Moreover, the presence of nano-sized beta crystals with a size close to 4

nm separated by channels of approximately 4 nm in diameter were observed.

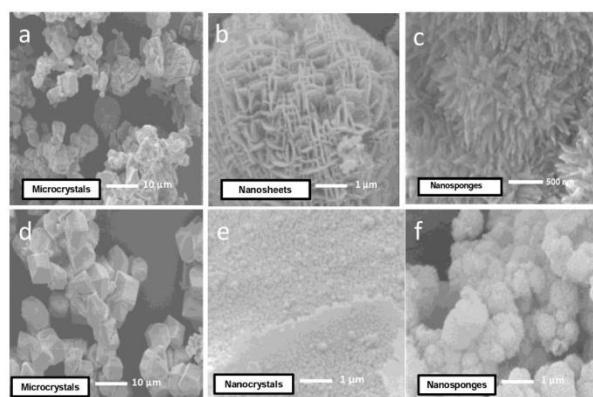


Figure 3. Scanning electron microscopy (SEM) images of MFI (a,b,c) and *BEA (e,f,g) type zeolites with different morphologies.

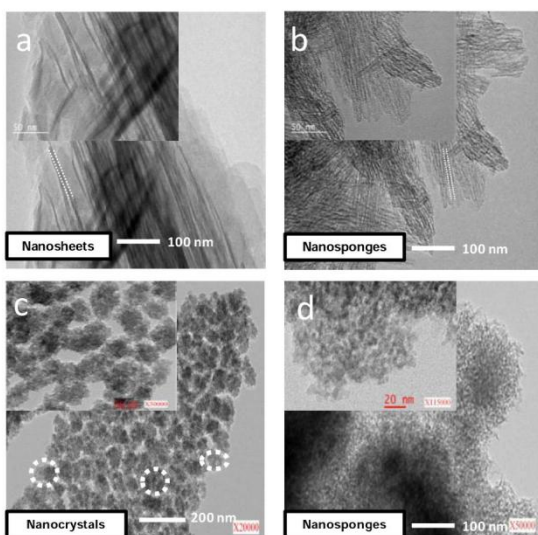


Figure 4. Transmission electron microscopy (TEM) images of MFI (a,b) and *BEA (c,d) type zeolites with different morphologies.

The textural properties of the ZSM-5 and beta zeolites with different morphologies were investigated by adsorption-desorption of nitrogen. Figure 5 shows the N_2 adsorption-desorption isotherms of the calcined ZSM-5 samples. The isotherm of microcrystals is of type I, with a micropore volume of $0.19 \text{ cm}^3/\text{g}$. The adsorption isotherm of nanosheets is of type I at low p/p_0 , and of type IIb at high p/p_0 . The presence of a hysteresis loop in the relative pressure range $0.4 < p/p_0 < 1$ is typical of lamellar materials, due to the stacking of nanosheets. The nanosponges have a type Ib isotherm at low p/p_0 with a micropore volume ($0.3 \text{ cm}^3/\text{g}$) higher than those obtained for the other two morphologies (see table 1). This can be explained by the pres-

ence of secondary micropores in the structure of the material. At high p/p_0 the isotherm is similar to type IV and II indicating the presence of mesopores (adsorption step around $p/p_0 = 0.6$) and textural porosity (interparticle capillary condensation at $p/p_0 > 0.9$). The BJH pore size distribution of nanosponge sample is monomodal, quite narrow with a mean pore diameter of about 3.7 nm. For nanosheet sample, the BJH pore size distribution is much less intense and broader with a maximum at 3.6 nm. The Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, microporous and mesoporous volumes are reported in table 1. The total pore volume and BET surface increase from microcrystals to nanosheets and from nanosheets to nanosponges.

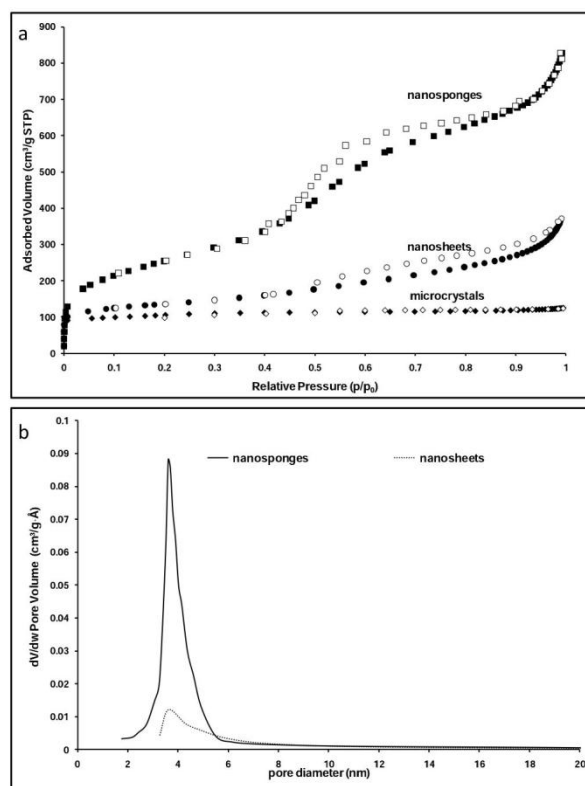


Figure 5. a) Adsorption-desorption isotherms of nitrogen on the calcined MFI-type zeolites (microcrystals, nanosheets and nanosponges) at -196°C [closed symbols: adsorption; open symbols: desorption]. b) BJH pore size distributions determined from the desorption branch.

Figure 6 displays the N_2 adsorption-desorption isotherms of the calcined *BEA zeolites with different morphologies. As expected for microporous solids adsorption-desorption isotherms are of type I in the low p/p_0 range. The nanocrystals present an isotherm of the type Ib and IV. The step at high p/p_0 relative pressures ($0.75-0.95$) indicates the presence of external interparticle mesoporosity which is due to the agglomeration of the zeolite nanoparticles. The isotherm of nanosponges is of type Ib and IV (figure 6). The mesopores revealed by the step in the $p/p_0 = 0.5-0.95$ range

are generated by the use of the N₆-diphe structure and shape directing agent and are characterized by a high adsorbed volume (mesoporous volume). The BJH pore size distributions of nanosponges is monomodal and quite narrow with an average pore diameter of 4.8 nm for nanosponges. The associated Brunauer-Emmett-Teller (BET) surface area, microporous and mesoporous volume of the three morphology of *BEA-type zeolites are reported in table 1. The presence of mesopores in hierarchized zeolites results in higher total pore volumes, 1 cm³/g for nanocrystals and nanosponges, with specific surface areas of 833 and 807 m²/g respectively. For both nanocrystals and nanosponges the type Ib indicates the presence of supermicropores that are due to defaults generating thus additional micropore volume.

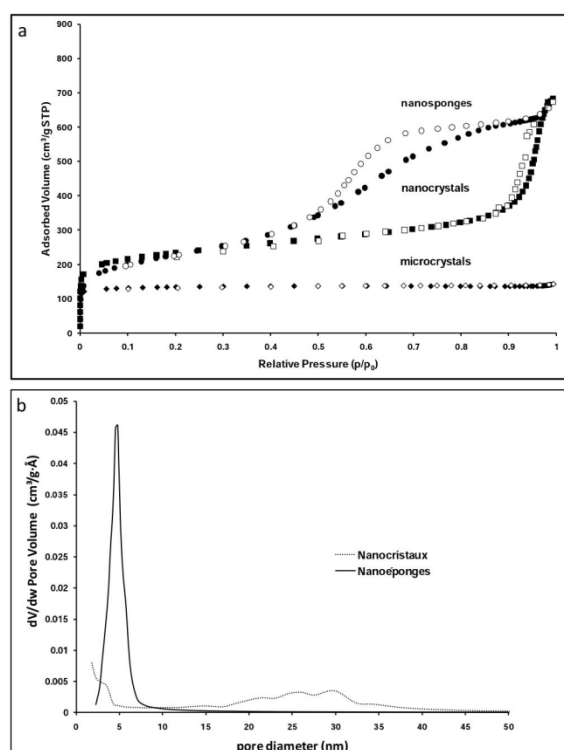


Figure 6. a) Adsorption-desorption isotherms of nitrogen on the synthesized *BEA-type zeolites (microcrystals, nanocrystals and nanosponges) at -196 °C [closed symbols: adsorption; open symbols desorption]. b) BJH pore size distributions determined from the desorption branch.

Table 1. Textural properties of the calcined MFI and *BEA-type zeolites.

Zeolite structure type		S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{tot} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{micro} (cm ³ .g ⁻¹)	V_{meso} (cm ³ .g ⁻¹)
MFI	Microcrystals	394	0.19	0.19	-
	Nanosheets	492	0.54	0.18	0.36
	Nanosponges	888	1.28	0.30	0.98
*BEA	Microcrystals	524	0.22	0.22	-
	Nanocrystals	833	1	0.27	0.73
	Nanosponges	807	1	0.30	0.70

Adsorption-desorption isotherms of n-hexane

Adsorption-desorption isotherms of n-hexane in ZSM-5 zeolites

The adsorption-desorption isotherms of n-hexane in MFI-type zeolites are shown in figure 7. The microcrystals exhibit an isotherm of type I, characteristic of microporous solids. Sorption isotherms at 25 °C are reversible and do not show any hysteresis upon desorption. At low-pressure a sharp slope of the adsorption isotherm is observed indicating a strong adsorption affinity of the MFI zeolite for n-hexane. Moreover, the plateau of the isotherm is reached at a low value of pressure, which corresponds to $p/p_0 = 0.1$. We note that the maximum adsorption capacity reaches 130 mg/g (0.198 cm³/g) which corresponds to 8.68 n-hexane molecules per unit cell. This result is in good agreement with data reported in the literature (see table 2) and with the adsorbed volume of nitrogen observed above (0.19 cm³/g) which means that all the porosity is occupied by n-hexane.³⁹⁻⁴⁵⁻⁵⁴⁻⁵⁷

In the case of hierarchical zeolites, the isotherms are of type I and IIb for nanosheets and of type IV for nanosponges (figure 7). The total n-hexane adsorbed amounts increases with the increasing of the pore volumes due to the presence of mesoporosity. Concerning the nanosheets, the n-hexane adsorption capacity reached 180 mg/g at pressure $p/p_0 = 0.1$ and increased with increasing relative pressure to reach 290 mg/g (0.442 cm³/g) at $p/p_0 = 0.9$ as a consequence of the filling of the mesopores. However, the adsorption-desorption isotherm of n-hexane on nanosponges, show that the adsorption in micropores is low and occurs preferentially in mesopores to reach a value of 790 mg/g (1.205 cm³/g) at $p/p_0 = 0.9$. Taking into account these results, the adsorbed amount of n-hexane was multiplied

by 2.2 and 6 in the case of ZSM-5 nanosheets and nanosponges respectively compared to conventional microcrystals.

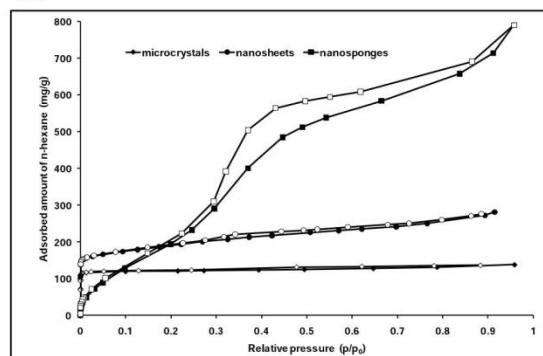


Figure 7. Adsorption-desorption isotherms of n-hexane on MFI-type zeolites (microcrystals, nanosheets and nanosponges) at 25 °C [closed symbols: adsorption; open symbols: desorption].

Adsorption- desorption isotherms of n-hexane in beta zeolites

The adsorption-desorption isotherms of n-hexane in *BEA-type zeolites are shown in figure 8.

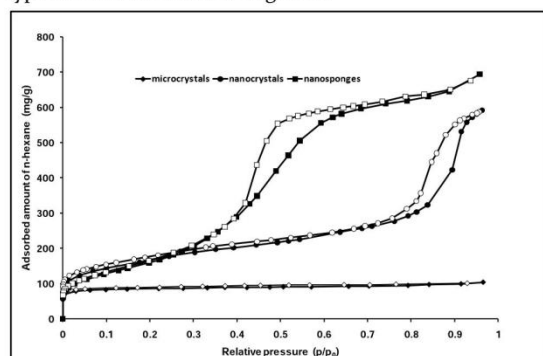


Figure 8. Adsorption-desorption isotherms of n-hexane on *BEA-type zeolites (microcrystals, nanocrystals and nanosponges) at 25 °C [closed symbols: adsorption; open symbols: desorption].

The shapes are similar to those of N₂ adsorption-desorption. Microcrystals shows an isotherm type I which characterize the microporous materials. The formation of a plateau indicating the saturation of micropores is noticed in the p/p_0 range from 0.1 to 1. At $p/p_0 = 0.1$ all micropores are filled with an adsorbed amount of 103 mg/g (0.157 cm³/g) corresponding to 4.6 molecules per unit cell.^{39,45,54-57} Comparable profiles of the adsorption of n-hexane on the nanocrystals and nanosponges were observed at low pressure at $p/p_0 = 0.1$ with adsorption values around 140 and 130 mg/g respectively. At p/p_0 value of 0.9, the adsorption

capacities in nanocrystals and nanosponges reached 591 and 693 mg/g (0.901 and 1.057 cm³/g), respectively. These values are in good agreement with the adsorbed volume of nitrogen observed above (1 cm³/g for both samples) which means that all the porosity is occupied by n-hexane. Taking into account these results, the adsorbed amount of n-hexane was multiplied by 5.7 and 6.7 in the case of beta nanocrystals and nanosponges respectively compared to conventional microcrystals.

Table 2. Adsorption capacity of n-hexane in MFI and *BEA-type zeolites from the literature compared to the results of this study.

Zeolite structure type	Temperature (°C)	Adsorbed amount (mg/g)	Adsorbed volume ^a (cm ³ /g)	Adsorption capacity (molecules per unit cell)	Reference
MFI	20	122.36	0.185	8	Wu et al. ³⁹
MFI	25	116	0.176	8	Long et al. ⁵⁴
MFI	22	115	0.174	7.7	Kirsch ⁵⁵
MFI	25	110.3	0.168	7.3	Cosseron et al. ⁴⁵
MFI	90	80	0.135	5.34	Xu et al. ⁵⁶
MFI	25	138.7	0.211	9.27	Ferreira et al. ⁵⁷
MFI	25	130	0.198	8.68	Our work
MFI	25	290	0.442	18	Our work
MFI	25	790	1.205	52	Our work
*BEA	25	186.5	0.284	8.66	Reddy et al. ⁴⁷
*BEA	22	134	0.202	6.24	Kirsch ⁵⁵
*BEA	25	108	0.164	4.85	Cosseron et al. ⁴⁵
*BEA	200	53.1	0.123	2.7	Bárcia et al. ⁵⁸
*BEA	25	103	0.157	4.6	Our work
*BEA	25	591	0.901	26	Our work
*BEA	25	693	1.057	30	Our work

^a the adsorbed volumes of n-hexane was determined using the following formula : adsorbed amount of n-hexane (mg/g).10⁻³/ρ(cm³/g) ; where ρ is the density of liquid n-hexane at the working temperature.

N-hexane adsorption kinetics

N-hexane adsorption kinetics in ZSM-5 zeolites

Adsorption kinetics of n-hexane in the different morphology of MFI-type zeolites at 25 °C and $p/p_0 = 0.5$ are presented in figure 9.

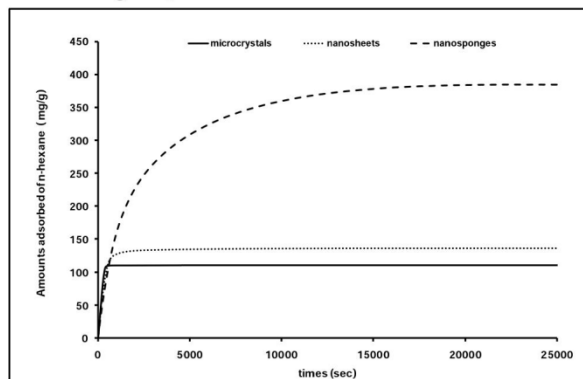


Figure 9. Adsorption kinetics of n-hexane in MFI-type zeolites having different morphologies (at 25 °C and $p/p_0 = 0.5$).

The quantification of the diffusion properties in the ZSM-5 zeolites was achieved using Fick's second law (equation 1), which describes the change of the molecule concentration inside the zeolite crystals as a function of time.⁵⁹

In the case of 3-dimensional space, the diffusion equation is:

$$\frac{\partial n(M,t)}{\partial t} = D \Delta n(M,t) \quad (1)$$

Where $\Delta n(M,t)$ represents the Laplacian of $n(M,t)$.

The solution of the second Fick law for an adsorbent particle of any arbitrary shape placed in a gas phase of constant concentration leads, for short times, to the relation^{59,60}:

$$\frac{q(t)}{q(m)} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{D}{r^2}} \sqrt{t} \quad (2)$$

$q(t)$ is the amount adsorbed at the time t and $q(m)$ is the maximal amount adsorbed at equilibrium i.e when time tends to infinity. The ratio $q(t)/q(m)$ is the extent coefficient of the reaction so-called the normalized loading. D is the diffusion coefficient. r is called the diffusion length and is defined by the ratio of particle volume to external surface area $r = V/S$. Thus the diffusion coefficient can be determined from the slope of the plot normalized loading versus square root of time for the initial stage of uptake.

For all the samples the plot of the normalized loading as a function of the square root of time leads almost to a straight line, as shown in figure 10.

Although the model does not fit very well the experimental data, the fitted data were used to analyze the tendencies. From straight lines the characteristic diffusion times (r^2/D) of 404 s for the microcrystals, 715 s for the nanosheets and 4567 s for the nanosponges were determined. The diffusion

time indicates a much slower diffusion in nanosponges than in nanosheets and microcrystals ($r^2/D_{\text{nanosponges}} \gg r^2/D_{\text{nanosheets}} > r^2/D_{\text{microcrystals}}$). This increase of the diffusion time can be attributed according to Xu et al.⁵⁶ to the low crystallinity and edge effect, where only part of the molecule is confined in micropore opening or to the nature of the crystal surface as mentioned by Gueudré et al.⁶¹ This is consistent with our structural characterization which showed a decrease in the crystallinity of materials when creating the mesopores.

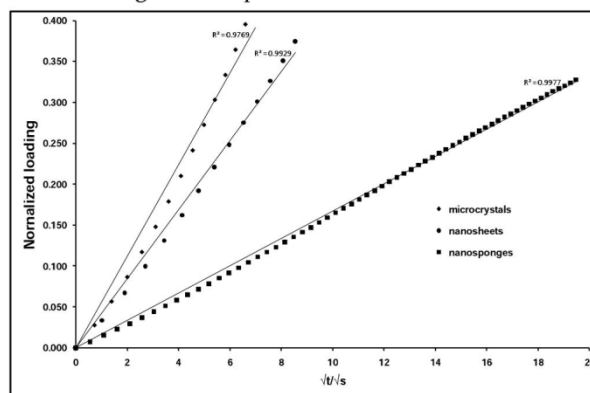


Figure 10. Normalized uptake in short time of MFI-type zeolites having different morphologies (at 25 °C and $p/p_0 = 0.5$). Straight lines correspond to fitted data by equation (2).

Adsorption kinetics in beta zeolite

The kinetics curves of n-hexane adsorption in beta zeolites are presented in figure 11.

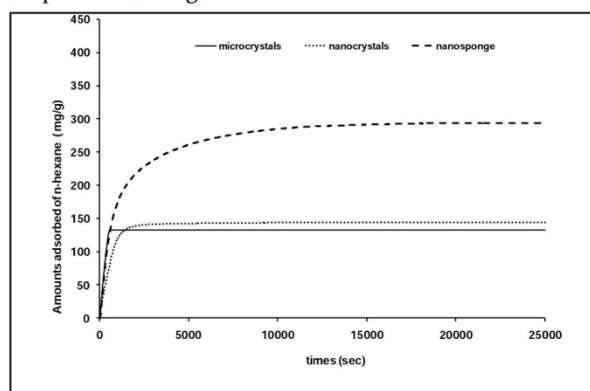


Figure 11. Adsorption kinetics of n-hexane in *BEA-type zeolites having different morphologies (at 25 °C and $p/p_0 = 0.5$).

The diffusion coefficients in the three morphologies are established using the Fick law as shown in figure 12. The correlation coefficients between experimental and fitted data are low but tendencies can be deduced from the used model. From straight lines the characteristic diffusion times (r^2/D) of 812 s for the microcrystals, 2139 s for the nanocrystals and 1834 s for the nanosponges were determined. We can note that the diffusion time is faster in

microcrystals than in nanocrystals and nanosponges. The increase in the diffusion time is related to the lower crystallinity and to the arrangement of the mesopores inside the synthesized samples. We have shown above in the structural characterization part that the crystallization decreases while decreasing the particle size and that the nanosponge material presents an organized mesoporosity at the long range which is not the case of beta nanocrystals. An influence of the nature of the external crystal surface as mentioned by Gueudré et al.⁶¹ is not to be excluded. Beta nanocrystals and nanosponges are micro- and mesoporous with a large fraction of mesopores that slow down the diffusion of probe molecule, while microcrystals presented only micropores.

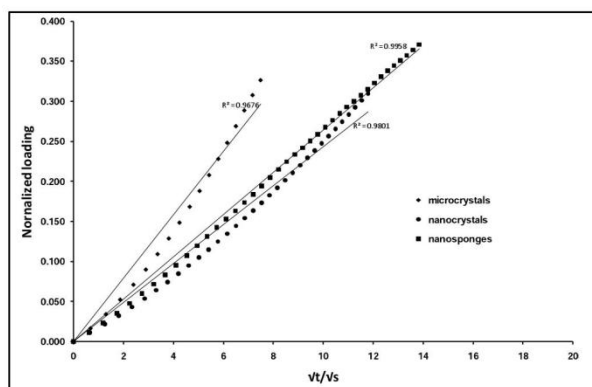


Figure 12. Normalized uptake in short time of *BEA-type zeolites having different morphologies (at 25 °C and $p/p_0 = 0.5$). Straight lines correspond to fitted data by equation (2).

Table 3. Diffusion times of n-hexane in MFI and *BEA-type zeolites at 25 °C and $p/p_0 = 0.5$.

Zeolite structure-type and morphology		Diffusion times r^2/D (s)
MFI	Microcrystals	404
	Nanosheets	715
	Nanosponges	4567
*BEA	Microcrystals	812
	Nanocrystals	2139
	Nanosponges	1834

CONCLUSIONS

Six MFI and *BEA structure-type zeolites exhibiting distinct crystal morphologies were synthesized and fully characterized: microcrystals, nanocrystals, nanosponges and nanosheets. The evolution of their adsorption properties (kinetics and capacities) were then examined by thermogravimetry at 25 °C using n-hexane as probing molecule.

MFI and *BEA microcrystals are microporous materials and exhibit the lowest adsorption capacity for n-hexane due to their lower pore volume but the highest diffusion time compared to hierarchized zeolites (nanocrystals, nanosheets, nanosponges). The adsorbed amount of n-hexane was multiplied by 2.2 and 6 in the case of ZSM-5 nanosheets and nanosponges respectively compared to conventional ZSM-5 microcrystals and by 5.7 and 6.7 in the case of beta nanocrystals and nanosponges respectively compared to conventional microcrystals. The increase of diffusion time in hierarchized zeolites can be explained by the lower crystallinity of the hierarchized material and the nature of external crystal surface.

These hierarchized zeolites are promising adsorbents for technological use in molecular decontamination.

Corresponding Author

* Corresponding author: jean.daou@uha.fr, Telephone number: +33 3 89 33 67 39, Fax number: +33 3 89 33 68 85

Author Contributions

The manuscript was written through contributions of all authors. / All authors have given approval to the final version of the manuscript. / ‡These authors contributed equally. (match statement to author names with a symbol)

ACKNOWLEDGMENT

We thank Laure Michelin, Ludovic Josien and Loic Vidal for their assistance with XRD measurements, SEM and TEM observations.

REFERENCES

- (1) Elichegaray, C.; Bouallala, S.; Maitre, A.; Ba, M. État et Évolution de la Pollution Atmosphérique. *Revue des Maladies Respiratoires*, **2009**, *26*, 239.
- (2) Foster, K.L.; Fuerman, R.G.; Economy, J.; Larson, S.M.; Rood, M.J. Adsorption Characteristics of Trace Volatile Organic Compounds in Gas Streams onto Activated Carbon Fibers, *Chem. Mat.* **1992**, *4*, 1068.
- (3) Foster, K.L.; Fuerman, R.G.; Economy, J.; Larson, S.M.; Rood, M.J. Adsorption Characteristics of Trace Volatile Organic Compounds in Gas Streams onto Activated Carbon Fibers, *Chem. Mat.* **1992**, *4*, 1068.
- (4) Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and their Use in Catalysis, *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373-2419.
- (5) Corma, A. State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts, *J. Catal.* **2003**, *216*, 298-312.
- (6) Choi, M.; Cho, H. S.; Srivastava, R.; Venkatesan, C.; Choi, D.-H.; Ryoo, R. Amphiphilic Organosilane-Directed Synthesis of Crystalline Zeolite with Tunable Mesoporosity, *Nat. Mater.* **2006**, *5*, 718.
- (7) Srivastava, R.; Choi, M.; Ryoo, R. Mesoporous Materials with Zeolite Framework: Remarkable Effect of the Hierarchical Structure for Retardation of Catalyst Deactivation, *Chem. Commun.* **2006**, 4489.
- (8) Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. Stable Single-Unit-Cell Nanosheets of Zeolite MFI as Active and Long Lived Catalysts, *Nature*. **2009**, *461*, 246-249.
- (9) Kim, J.; Choi, M.; Ryoo, R. Effect of Mesoporosity Against the Deactivation of MFI Zeolite Catalyst During

- the Methanol-to-Hydrocarbon Conversion Process, *J. Catal.* **2010**, 269, 219.
- (10) Kim, J.; Park, W.; Ryoo, R. Surfactant-Directed Zeolite Nanosheets: A High-Performance Catalyst for Gas-Phase Beckmann Rearrangement, *ACS Catal.* **2011**, 1, 337.
 - (11) Kabalan, I.; Khay, I.; Nouali, H.; Ryzhikov, A.; Lebeau, B.; Albrecht, S.; Rigolet, S.; Fadlallah, M.-B.; Toufaily, J.; Hamiyeh, T.; Patarin, J.; Daou, T.J. Influence of the Particle Sizes on the Energetic Performances of MFI-type Zeolites, *J. Phys. Chem. C* **2015**, 119, 18074–18083.
 - (12) Coasne, B.; Haines, J.; Levelut, C.; Cambon, O.; Santoro, M.; Gorelli, F.; Garbarino, G. Enhanced Mechanical Strength of Zeolites by Adsorption of Guest Molecules, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13, 20096.
 - (13) Hua, Z.L.; Zhou, J.; Shi, J. L. Recent Advances in Hierarchically Structured Zeolites: Synthesis and Material Performances, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 10536–10547.
 - (14) Na, K.; Choi, M.; Ryoo, R. Recent Advances in the Synthesis of Hierarchically Nanoporous Zeolites, *Micro. Meso. Mater.* **2013**, 166, 3–19.
 - (15) Janssen, A. H.; Koster, A. J.; de Jong, K. P. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 1102–1104.
 - (16) Dutartre, R.; de Menorval, L. C.; Renzo, F. D.; McQueen, D.; Fajula, F.; Schulz, P. Mesopore Formation During Steam Dealumination of Zeolites: Influence of Initial Aluminum Content and Crystal Size, *Micro. Meso. Mater.* **1996**, 6, 311–320.
 - (17) Nesterenko, N. S.; Thibault-Starzyk, F.; Montouillout, V.; Yuschenko, V. V.; Fernandez, C.; Gilson, J. -P.; Fajula, F.; Ivanova, I. I. Accessibility of the Acid Sites in Dealuminated Small-Port Mordenites Studied by FTIR of Coadsorbed Alkylpyridines and CO, *Micro. Meso. Mater.* **2004**, 71, 157–164.
 - (18) Groen, J. C. J.; Bach, T.; Ziese, U.; Donk, A. M. P.; de Jong, K. P.; Moulijn, J. A.; Perez-Ramirez, J. Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, 127, 10792–10793.
 - (19) Bekyarova, E.; Kaneko, K. Structure and Physical Properties of Tailor-Made Ce,Zr-Doped Carbon Aerogels, *Adv. Mater.* **2000**, 12, 1625–1628.
 - (20) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. Ordered Mesoporous Carbons, *Adv. Mater.* **2001**, 13, 677–681.
 - (21) Fang, Y.; Hu, H. An Ordered Mesoporous Aluminosilicate with Completely Crystalline Zeolite Wall Structure, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, 128, 10636–10637.
 - (22) Fan, W.; Snyder, M. A.; Kumar, S.; Lee, P. -S.; Yoo, W.C.; McCormick, A. V.; Penn, R. L.; Stein, A.; Tsapatsis, M. Hierarchical Nanofabrication of Microporous Crystals with Ordered Mesoporosity, *Nature Mater.* **2008**, 7, 984–991.
 - (23) Ciesla, U.; Schuth, F. Ordered Mesoporous Materials, *Micro. Meso. Mater.* **1999**, 27, 131–149.
 - (24) Monnier, A.; Schuth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. Cooperative Formation of Inorganic-Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesostructures, *Science* **1993**, 261, 1299–1303.
 - (25) Hartmann, M. Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4577–4593.
 - (26) Xia, Y. D.; Mokaya, R. On the Synthesis and Characterization of ZSM-5/MCM-48 Aluminosilicate Composite Materials, *J. Mater. Chem.* **2004**, 14, 3427–3435.
 - (27) Prokesova, P.; Mintova, S.; Cejka, J.; Bein, T. Preparation of Nanosized Micro/Mesoporous Composites via Simultaneous Synthesis of Beta/MCM-48 Phases, *Micro. Meso. Mater.* **2003**, 64, 165–174.
 - (28) Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. Microporosity and Connections Between Pores in SBA-15 Mesostructured Silicas as a Function of the Temperature of Synthesis, *New J. Chem.* **2003**, 27, 73–79.
 - (29) Na, K.; Choi, M.; Park, W.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. Pillared MFI Zeolite Nanosheets of a Single-Unit-Cell Thickness, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 4169–4177.
 - (30) Na, K.; Jo, C.; Kim, J.; Cho, K.; Jung, J.; Seo, Y.; Messinger, R. J.; Chmelka, B. F.; Ryoo, R. Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures, *Science* **2011**, 333, 328–332.
 - (31) Machoke, A.G.; Knoke, I.Y.; Lopez-Orozco, S.; Schmiele, M.; Selvam, T.; Marthala, V.R.R.; Spiecker, E.; Unruh, T.; Hartmann, M.; Schwieger, W. Synthesis of Multilamellar MFI-type Zeolites under Static Conditions: The Role of Gel Composition on their Properties, *Micro. Meso. Mater.* **2014**, 190, 324.
 - (32) Na, K.; Park, W.; Seo, Y.; Ryoo, R. Disordered Assembly of MFI Zeolite Nanosheets with a Large Volume of Intersheet Mesopores, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 1273.
 - (33) Park, W.; Yu, D.; Na, K.; Jelfs, E.K.; Slater, B.; Sakamoto, Y.; Ryoo, R. Hierarchically Structure-Directing Effect of Multi-Ammonium Surfactants for the Generation of MFI Zeolite Nanosheets, *Chem. Mater.* **2011**, 23, 5131.
 - (34) Jung, J.; Jo, C.; Cho, K.; Ryoo, R. Zeolite Nanosheet of a Single-Pore Thickness Generated by a Zeolite-Structure-Directing Surfactant, *J. Mater. Chem.* **2011**, 22, 4637.
 - (35) Kabalan, I.; Rioland, G.; Nouali, H.; Lebeau, B.; Rigolet, S.; Fadlallah, M. B.; Toufaily, J.; Hamiyeh, T.; Daou, T. J. Synthesis of Purely Silica MFI-Type Nanosheets for Molecular Decontamination, *RSC Adv.* **2014**, 4, 37353–37358.
 - (36) Rioland, G.; Albrecht, S.; Josien, L.; Vidal, L.; Daou, T.J. Influence of the Organosilane Nature and Concentration on the Formation of Hierarchical FAU-Type Zeolite Nanosheets, *New J. Chem.* **2015**, 39, 2675–2681.
 - (37) Boltz, M.; Losch, P.; Louis, B.; Rioland, G.; Tzanis, L.; Daou, T.J. MFI-type Zeolite Nanosheets for Gas-Phase Aromatics Chlorination: a Strategy to Overcome Mass Transfer Limitations, *RSC Adv.* **2014**, 4, 27242–27249.
 - (38) Schick, J.; Daou, T.J.; Caillet, P.; Paillaud, J.-L.; Patarin, J.; Mangold-Callarec, C. Surfactant-Modified MFI Nanosheets: a High Capacity Anion-Exchanger, *Chem. Commun.* **2011**, 47, 902.
 - (39) Wu, P.; Debebe, A.; Ma, Y.H. Adsorption and Diffusion of C₆ and C₈ Hydrocarbons in Silicalite, *Zeolites* **1983**, 3, 118.
 - (40) Jacobs, P.; Beyer, H.; Valyon, J. Properties of the End Members in the Pentasil-Family of Zeolites: Characterization as Adsorbents, *Zeolites* **1981**, 1, 161.
 - (41) Floquet, N.; Simon, J.M.; Coulomb, J.P.; Bellat, J.P.; Weber, G.; Andre, G. Heptane Adsorption in Silicalite-1: Molecular Dynamics Simulation, *Micro. Meso. Mater.* **2009**, 122, 61.
 - (42) Lauridant, N.; Daou, T. J.; Arnold, G.; Souillard, M.; Nouali, H.; Patarin, J.; Faye, D. MFI/*BEA Hybrid Coating on Aluminum Alloys, *Micro. Meso. Mater.* **2012**, 152, 1–8.
 - (43) Lauridant, N.; Daou, T. J.; Arnold, G.; Nouali, H.; Patarin, J.; Faye, D. Zeolite Hybrid Films for Space Decontamination, *Micro. Meso. Mater.* **2013**, 172, 36–43.

- (44) Daou, T. J.; Lauridant, N.; Arnold, G.; Nouali, H.; Patarin, J.; Faye, D. Synthesis of MFI/EMT Zeolite Bi-Layer Films for Molecular Decontamination, *Chem. Eng. J.* **2013**, *234*, 66–73.
- (45) Cosseron, A. -F.; Daou, T. J.; Tzanis, L.; Nouali, H.; Deroche, I.; Coasne, B.; Tschamber, V. Adsorption of Volatile Organic Compounds in Pure Silica CHA, *BEA, MFI and STT-Type Zeolites, *Micro. Meso. Mater.* **2013**, *173*, 147–154.
- (46) Denayer, J.F.; Baron, G.V.; Martens, J.A.; Jacobs, P.A. Chromatographic Study of Adsorption of n-Alkanes on Zeolites at High Temperatures, *J. Phys. Chem. B.* **1998**, *102*, 3077–3081.
- (47) Reddy, K.S.N.; Eapen, M.J.; Soni, H.S.; Shiralkar, V.P. Sorption Properties of Cation-Exchanged Beta Zeolites, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 7923–7928.
- (48) Lami, E.B.; Fajula, F.; Anglerot, D.; Des Courieres, T. Single Step Dealumination of Zeolite Beta Precursors for the Preparation of Hydrophobic Adsorbents, *Micro. Mater.* **1993**, *1*, 237–245.
- (49) Stelzer, J.; Paulus, M.; Hunger, M.; Weitkamp, J. Hydrophobic Properties of all-Silica Zeolite Beta, *Micro. Meso. Mat.* **1998**, *22*, 1–8.
- (50) Dhainaut, J.; Daou, T. J.; Bidal, Y.; Bats, N.; Harbuzaru, B.; Lapisardi, G.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Rouleau, L.; Patarin, J. One pot structural conversion of magadiite into MFI zeolite nanosheets using mononitrogen surfactants as structure and shape-directing agents, *Cryst. Eng. Comm.* **2013**, *15*, 3009–3015.
- (51) Cambor, M. A.; Corma, A.; Valencia, S. Synthesis in Fluoride Media and Characterisation of Aluminosilicate Zeolite Beta, *J. Mater. Chem.* **1998**, *8*, 2137–2145.
- (52) Lauridant, N.; Daou, T.J.; Arnold, G.; Patarin, J.; Faye, D. MFI/*BEA hybrid coating on aluminum alloys, *Micro. Meso. Mater.* **2013**, *166*, 79–85.
- (53) Mc Bain, J. W.; Bakr, A. M. A New Sorption Balance, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, *48*, 690–695.
- (54) Long, Y.; Jiang, H.; Zeng, H. Sorbate/Framework and Sorbate/Sorbate Interaction of Organics on Siliceous MFI Type Zeolite, *Langmuir*. **1997**, *13*, 4094–4101.
- (55) Kirsch-Rodeschini, H. Contrôle de la Contamination Moléculaire par Adsorption sur des Solides Poreux, Ph.D. of the University of Haute Alsace, **2005**.
- (56) Xu, D.; Swindlehurst, G. R.; Wu, H.; Olson, D. H.; Zhang, X.; Tsapatsis, M. On the Synthesis and Adsorption Properties of Single-Unit-Cell Hierarchical Zeolites Made by Rotational Intergrowths, *Adv. Func. Mater.* **2014**, *24*, 201–208.
- (57) Ferreira, A. F. P.; Mittelmeijer-Hazeleger, M. C.; Bergh, J. v. d.; Aguado, S.; Jansen, J. C.; Rothenberg, G.; Rodrigues, A. E.; Kapteijn, F. Adsorption of Hexane Isomers on MFI Type Zeolites at Ambient Temperature: Understanding the Aluminium Content Effect, *Micro. Meso. Mat.* **2013**, *170*, 26–35.
- (58) Bárcia, P. S.; Silva, J. A. C.; Rodrigues, A. E. Separation of Branched Hexane Isomers Using Zeolite BEA for the Octane Improvement of Gasoline Pool, From Zeolites to Porous MOF Materials – the 40th Anniversary of International Zeolite Conference. **2007**, 955–960.
- (59) Kärger, J.; Ruthven, D.M. *Diffusion in zeolites and other microporous solids*; J. Wiley & sons, Inc. New York, 1992.
- (60) Groen, J. C.; Zhu, W.; Brouwer, S.; Huynink, S. J.; Kapteijn, F.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramírez, J. Direct Demonstration of Enhanced Diffusion in Mesoporous ZSM-5 Zeolite Obtained Via Controlled Desilication, *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 355.
- (61) Gueudré, L.; Bats, N.; Jolimaître, E. Effect of the surface resistance on cyclohexane uptake curves in Sili-calite-1crystals, *Micro. Meso. Mater.* **2012**, *147*, 310–317.

Chapitre V

Influence de la taille des particules sur la performance énergétique des zéolithes de type MFI

Sommaire

A. Publication accepté au journal of Physical Chemistry C : Influence of the Particle Sizes on the Energetic Performances of MFI-type Zeolites.....	175
Référence.....	186

Comme cité dans les chapitres précédents, nous avons synthétisé des zéosils de type structural **MFI** avec différentes tailles et morphologies. Ces dernières ont fait l'objet d'une étude de leur performance énergétique, à travers l'intrusion d'un liquide non mouillant «eau ou solution saline» dans ces matériaux. Les synthèses et les caractérisations de ces matériaux sont détaillées dans le chapitre 3. Ce chapitre 5 se présentera sous forme d'un article publié dans le journal «*Journal of Physical Chemistry C*».

Influence de la taille des particules sur la performance énergétique des zéolithes de type MFI

La production et le stockage de l'énergie font parti des plus grands défis du 21^{ème} siècle. Avec la prise de conscience mondiale de la crise des combustibles fossiles conventionnels et leur impact néfaste sur l'environnement, la recherche de solutions énergétiques alternatives propres et renouvelables avec la possibilité de stocker et de restituer l'énergie utilisée a stimulé l'attention du monde. Les matériaux nanoporeux tels que les zéolithes ont un rôle important dans la lutte pour défendre ces enjeux importants pour notre société. En 2001, notre équipe a été la première à utiliser des zéolithes hydrophobes (zéosils) pour des applications dans le domaine de l'énergie, en faisant des expériences d'intrusion-extrusion d'eau (stockage d'énergie mécanique). Au cours de l'étape d'intrusion, l'énergie mécanique peut être convertie en énergie interfaciale. En réduisant la pression, le système peut provoquer une expulsion du liquide hors des pores de la zéolite (extrusion). Celle-ci se réalise ou non avec la formation d'une hystérèse. Selon la réversibilité du phénomène, le système «zéosil-liquide» est capable de restituer, d'absorber ou dissiper l'énergie mécanique fournie lors de la compression. Selon les cas, trois types de comportements peuvent être observés : un comportement de ressort, d'amortisseur ou de pare-chocs. Parmi les zéolithes hydrophobes, le solide le plus étudié est le zéosil de type structural **MFI** (silicalite-1) : le système "silicalite-1-eau" se comporte comme un ressort. Il est capable de restituer 94% de l'énergie stockée et cela après trois cycles d'intrusion-extrusion d'eau.¹ Afin d'augmenter l'énergie stockée, deux voies peuvent être utilisées, la première vise à augmenter le volume de poreux des matériaux et la seconde vise à augmenter la pression d'intrusion en remplaçant l'eau pure par des solutions salines aqueuses. Ces dernières ont généralement une tension superficielle plus élevée que celle de l'eau pure. Le remplacement de l'eau pure par des solutions salines concentrées telles que LiCl, MgCl₂ ou NaCl, a permis d'augmenter considérablement les performances énergétiques de ces systèmes.^[2,3] L'énergie stockée est plus élevée dans le cas du système "silicalite-1-LiCl" en

raison d'une solubilité plus élevée du sel LiCl dans l'eau par rapport à MgCl_2 et de NaCl et de la plus petite taille du cation lithium par rapport aux cations de sodium et de magnésium.^[1] En plus, l'énergie stockée a été triplée dans le cas du système « silicalite-1-LiCl 20 M » comparé au système « silicalite-1-eau ». L'énergie stockée dans la silicalite-1 (**MFI**) semble augmentée considérablement avec la concentration de la solution aqueuse de LiCl intrusée (0 M, 5 M, 10 M, et 20 M)

Dans ce chapitre, quatre zéosils de type structurale **MFI** avec différente taille de cristaux allant de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique ont été synthétisés (nanofeuillets, nanocristaux, nids d'abeille et microcristaux), ceci dans le but d'établir une relation entre la taille des cristaux et leurs performances énergétiques par intrusion de liquides non-mouillants sous haute pression (expériences de stockage d'énergie mécanique). Les expériences d'intrusion-extrusion de l'eau et de la solution saline LiCl concentré (20 M) dans ces quatre zéosils ont été réalisées à température ambiante.

Quelle que soit la taille des cristaux, les systèmes "silicalite-1-eau" affichent un comportement de ressort, tandis que les systèmes "silicalite-1-LiCl solution aqueuse" montrent un comportement amortisseur avec une augmentation des pressions d'intrusion et d'extrusion par rapport aux systèmes "silicalite-1-eau". En comparant aux microcristaux, les deux échantillons nids d'abeille et nanocristaux ont montré une légère diminution des pressions d'intrusion et d'extrusion. De plus, une diminution des volumes d'intrusion et d'extrusion a été observée dans le cas de l'échantillon nanocristaux par rapport aux deux échantillons microcristaux et nids d'abeille, laquelle est attribuée aux domaines de silice non-cristallisée infusés dans les nanocristaux. Au contraire de ces trois échantillons, l'intrusion de liquide est produite à la pression atmosphérique pour l'échantillon nanofeuillets qui est probablement dû à la fois à la présence d'un nombre élevé de défauts de surface et à la faible épaisseur des nanofeuillets de zéolithe.

Les résultats obtenus sont publiés dans le journal « J. Phys. Chem.C »

A. Publication accepté au journal of Physical Chemistry C : Influence of the Particle Sizes on the Energetic Performances of MFI-type Zeolites

Influence of the Particle Sizes on the Energetic Performances of MFI-type Zeolites

I.Kabalan, I.Khay, H. Nouali, A. Ryzhikov, B. Lebeau, S. Albrecht, S. Rigolet, M.-B. Fadlallah, J. Toufaily, T. Hamiyeh, J. Patarin and J. T. Daou^{*}, *J. Phys. Chem. C*, **2015**, 119 (32), 18074–18083.

Influence of the Particle Sizes on the Energetic Performances of MFI-Type Zeolites

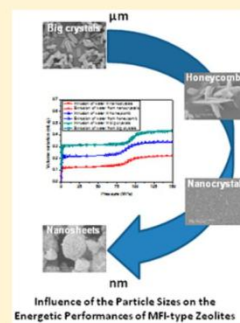
Ihab Kabalan,^{†,‡} Ismail Khay,[†] Habiba Nouali,[†] Andrey Ryzhikov,[†] Benedict Lebeau,[†] Sebastien Albrecht,[§] Severinne Rigolet,[†] Mohammad-B. Fadlallah,[‡] Joumana Toufaily,[‡] Taissir Hamieh,[‡] Joel Patarin,[†] and T. Jean Daou^{*,†}

[†]Université de Strasbourg (UDS), Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, ENSCMu, 3 bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France

[‡]Laboratory of Materials, Catalysis, Environment and Analytical Methods, Faculty of Sciences Section I, Lebanese University, Campus Rafic Hariri, Hadath, Lebanon

[§]Université de Strasbourg (UDS), Université de Haute Alsace (UHA), Laboratoire de Chimie Organique et Bioorganique (COB), EA 4566, ENSCMu, F-68093 Mulhouse, France

ABSTRACT: Nanoporous materials have an important role in addressing some of the major energy and environmental-related problems facing society. Herein, four MFI-type zeosils with crystallite size ranging from nanometer to micrometer were synthesized (nanosheets, nanocrystals, honeycombs, and big crystals) in order to establish a relation between the crystal size of these zeosils and their energetic performances under high-pressure intrusion–extrusion experiments (mechanical energy storage). The intrusion–extrusion behavior of water and concentrated LiCl aqueous solution (20 M) in these four zeosils was evaluated at room temperature. Whatever the crystal size, the “Silicalite-1-water” systems displayed a spring behavior, whereas “Silicalite-1-LiCl aqueous solution” systems moved slightly toward a shock-absorber behavior with an increase in the intrusion and extrusion pressures (273–285 MPa) compared to “Silicalite-1-water” systems (88–96 MPa). Therefore, in the case of the LiCl aqueous solution (20 M), the energetic performance was tripled. Compared to the big crystal sample, both the honeycomb and the nanocrystal samples showed a slight decrease of the intrusion and extrusion pressures. A decrease of the intrusion and extrusion volumes was observed in the case of nanocrystal sample compared to both big crystal and honeycomb samples, which is attributed to the noncrystallized silica regions infused within the nanocrystals. Contrary to these three samples, liquid intrusion occurred at atmospheric pressure for the nanosheet sample, which is likely due to both the presence of a high number of surface defects and the low thickness of the zeolite nanosheets (2 nm). Solid-state NMR spectroscopy and thermogravimetric analyses provided evidence on the presence of local defects on the nonintruded samples and the breaking of some siloxane bridges after the intrusion–extrusion step.



INTRODUCTION

Zeolites have an important role in addressing some of the major problems facing society in the twenty-first century, such as energy storage, water and air decontamination, therapeutics (i.e., drug delivery, etc.), and catalysis.^{1–11} The size of the zeolite pores and their accessibility can directly affect their performance in a particular application.³ For example, zeolites are used as acid catalysts or molecular adsorbents, but their micropores impose severe diffusion limitations.^{3,10,11} To address such issues, great effort is being expended in preparing new zeolites with larger micropores or to improve the diffusion inside existing zeolites.¹² This improvement can be achieved by creating additional porosity in the microporous materials, or by inhibiting their growth beyond a nanometer-scale.^{13,14} Several methods were developed to obtain zeolite nanocrystals,¹⁵ but they were opposed to limitations such as slow reaction kinetics, low yields, or nanocrystal agglomeration, which restricted their use at the industrial scale. A considerable number of works have been done to introduce mesopores into zeolite^{16,17} by using postsynthetic

demetalation of zeolite framework,^{18–21} hard-templating strategy,^{22–25} and soft-templating strategy.^{26–33} The synthesis of zeolitic materials such as nanosheets or nanosponges using bifunctional surfactants is also an alternative route to produce hierarchical micro/mesoporous zeolitic solids.^{11,34–37} Unfortunately, most of these studies focused on the aluminosilicate porous materials and their use as catalysts. Only a few studies have dealt with the synthesis and potential applications of pure silica zeolite nanoparticles or hierarchical materials (nanosheets, nanosponges, etc.).^{11,38,39}

In 2001, our team was the pioneer in using hydrophobic zeolites (zeosils) for applications in the field of energetic, by doing water intrusion–extrusion experiments (mechanical energy storage).⁴ During the intrusion step, mechanical energy can be converted into interfacial energy. By reducing the pressure,

Received: May 10, 2015

Revised: July 15, 2015

Published: July 16, 2015

Table 1. Recording Conditions of the ^{29}Si MAS and ^1H - ^{29}Si CPMAS NMR Spectra

	^{29}Si	
	MAS	CP MAS
chemical shift standard	TMS ^a	TMS ^a
frequency (MHz)	59.6	59.6
pulse width (μs)	1.87	4
flip angle	$\pi/6$	$\pi/2$
contact time (ms)	/	1
recycle time (s)	80	10 ^b
spinning rate (kHz)	4	4
number of scans	1070	8000

^aTMS: tetramethylsilane. ^bThe relaxation time T1 was optimized.

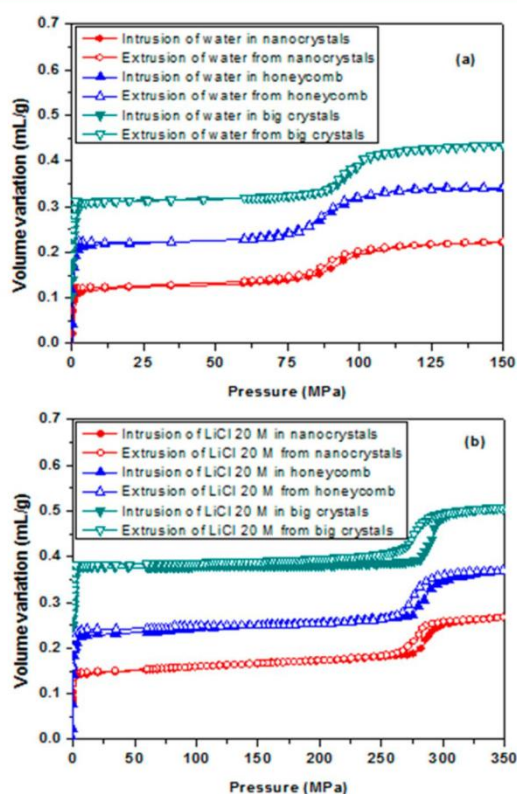


Figure 1. Pressure–volume diagrams after the third intrusion–extrusion cycle with water (a) and LiCl 20 M aqueous solution (b) in the different Silicalite-1 samples. The diagrams are shifted along the Y-axis.

Table 2. Characteristics of the Calcined Samples: Intrusion (P_{int}) and Extrusion (P_{ext}) Pressures; Intruded (V_{int}) and Extruded (V_{ext}) Volumes; Stored (E_s) and Restored (E_r) Energies

system	$P_{\text{int}}^{\text{a},\text{c}}$ (MPa)	$V_{\text{int}}^{\text{c}}$ (mL/g)	$P_{\text{ext}}^{\text{a},\text{c}}$ (MPa)	$V_{\text{ext}}^{\text{c}}$ (mL/g)	E_s^{b} (J/g)	E_r^{c} (J/g)	energy yield ^d (%)
nanocrystals–water (0 M)	91	0.08	90	0.08	7.3	7.2	99
nanocrystals–LiCl (20 M)	281	0.08	276	0.08	22.5	22.1	98
honeycombs–water (0 M)	89	0.10	88	0.10	8.9	8.8	99
honeycombs–LiCl (20 M)	280	0.095	276	0.095	26.6	26.2	98
big crystals–water (0 M)	96	0.10	95	0.10	9.6	9.5	99
big crystals–LiCl (20 M)	285	0.11	273	0.10	31.3	27.3	87

^aThe values correspond to that of the half volume total variation. ^bStored energy: $E_s = V_{\text{int}} \times P_{\text{int}}$. ^cRestored energy: $E_r = V_{\text{ext}} \times P_{\text{ext}}$. ^d% restored energy = $E_r/E_s \times 100$. ^eThe experimental error on the pressure and on the volume is estimated to 1%.

the system can induce an expulsion of the liquid out of the pores of the zeolite (extrusion). Depending on various parameters related to the zeolite framework, three behaviors can be observed as shown in our previous papers: molecular spring, shock-absorber, or bumper.^{40–51} The water intrusion–extrusion in different zeolites was also studied by molecular dynamic simulations.^{40,41,52,53}

Recently, the energetic performances of metal–organic frameworks (MOFs) were also investigated.^{54–59} This process was extended on the nature of the nonwetting liquid, by replacing pure water with aqueous electrolyte solutions. Thus, the addition of salts like NaCl, KCl, or LiCl into the “Silicalite-1–water” system strongly increases the energetic performances.^{60,61} In the present study, four MFI-type zeolites with crystallite size ranging from nanometer to micrometer were synthesized (nanosheets, nanocrystals, honeycomb, and big crystals) in order to establish a relation between the crystal size of these zeolites and their energetic performances. Intrusion–extrusion experiments were done at room temperature using pure water or a concentrated aqueous solution of lithium chloride (20 M). A thorough characterization by multiple structural and physicochemical methods is reported for all the samples before and after the intrusion–extrusion experiments.

EXPERIMENTAL SECTION

Synthesis of the Structure-Directing Agents. The diquatary ammonium-type surfactant used for the synthesis of MFI-type nanosheets, $[(\text{C}_{22}\text{H}_{45}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{12}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_2\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{Br}_2]$ called diquat- $\text{C}_{6}\text{-C}_{22}$ was obtained following the procedure described by Choi et al.³⁴ The diquatary ammonium-type surfactant $[(\text{C}_5\text{H}_{10}\text{-N}^+(\text{C}_3\text{H}_7)_3)_2\text{Br}_2]$ called diquat- C_5 used for the synthesis of honeycomb-like MFI-type zeolite was obtained using the method described below. To a solution of 1,5-dibromopentane (3 mL, 22 mmol) in anhydrous methanol (44 mL) was slowly added tripropylamine (16.7 mL, 88 mmol) under N_2 at room temperature. The reaction mixture was heated at 85 °C for 3 days. The solution was cooled to room temperature, and the solvents were removed under vacuum. The residue was dissolved in toluene, and the solution was concentrated by a rotary evaporator until the yellow resin appeared. This procedure was repeated three times. Then, ethyl acetate was added to induce precipitation. The colorless solid was filtered and washed with ethyl acetate three times. Diquat- C_5 dibromide was dried in vacuum before its use in zeolite synthesis (NMR dosing with 1,2,4,5-tetramethylbenzene, as internal standard, approximately 75 wt %). ^1H NMR (CDCl_3 , 300 MHz, 25 °C): δ (ppm) 3.43 (m, 4H); 3.2 (m, 12H); 1.87 (m, 4H); 1.64 (m, 14H); 0.91 (t, 18 H). ^{13}C NMR (CDCl_3 , 75.5 Hz, 25 °C): δ (ppm): 60.5, 59.2, 23.2, 21.6, 15.8, 10.8.

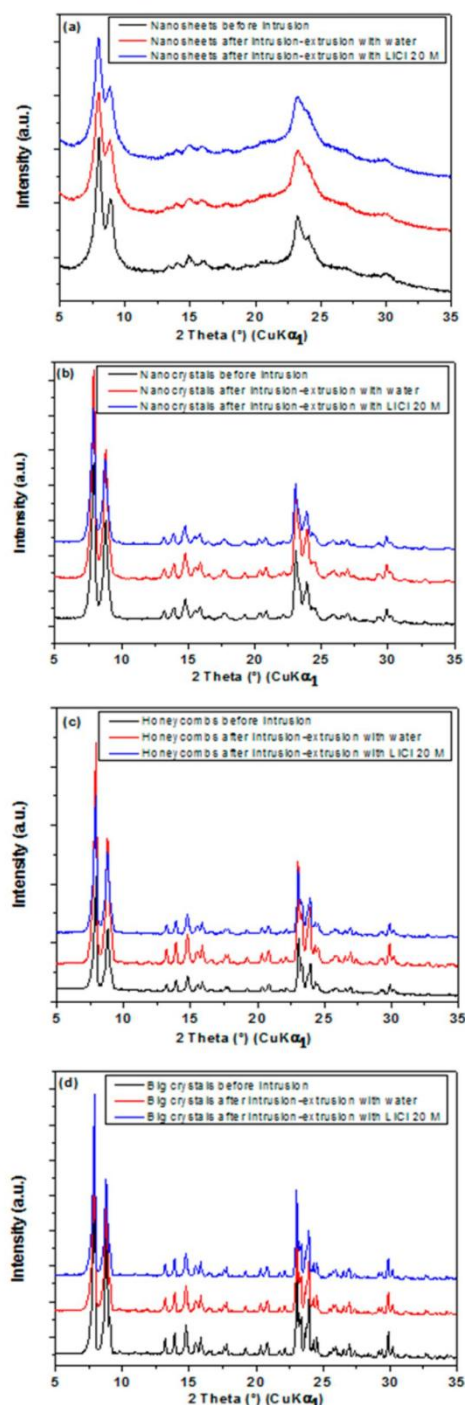


Figure 2. X-ray diffraction patterns of the nanosheet (a), nanocrystal (b), honeycomb (c), and big crystal (d) samples before and after three intrusion–extrusion cycles with water and LiCl 20 M.

Synthesis of the Silicalite-1 Samples (MFI-Structure Type). The MFI zeolite nanoparticles (denoted hereafter nanocrystals) were synthesized according to the procedure described by Lew et al.³⁸ Tetraethylorthosilicate (TEOS, Aldrich, 98%),

ethanol (100%), and distilled water were mixed in a polypropylene flask. After the tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH; 40 wt %) was added dropwise to the mixture, a clear solution was formed with the following molar composition: 1 SiO₂: 0.33TPAOH: 8.36 EtOH: 17.46 H₂O. This solution was aged at room temperature for 1 day under stirring. Then, the polypropylene bottle was placed at 60 °C under magnetic stirring for 2 days. Then, the solution was transferred into a Teflon-lined stainless steel autoclave and heated at 100 °C for 24 h. Zeolite nanocrystals were recovered and washed three times with distilled water using centrifugation at 20 000 rpm for 1 h. It was then dried at 95 °C overnight and calcined at 550 °C for 5 h.

The hierarchically organized honeycomb-like MFI zeolite (called hereafter honeycombs) was synthesized according to the procedure described in ref 62. The synthesis mixture was prepared with a molar composition of 1SiO₂: 0.37KOH: 0.22diqat-C₅: 4EtOH: 16H₂O. TEOS was used as the silica source. In a typical synthesis, first, a specified amount of diquat-C₅ was dissolved in a mixture of potassium hydroxide and distilled water, and then TEOS was added dropwise under stirring. The reaction mixture was stirred at room temperature for 24 h, yielding to a clear solution. This solution was transferred into a Teflon-lined stainless steel autoclave which was heated, under rotation (30 rpm), at 110 °C for 9 days. After synthesis, the solid product was recovered by filtration, washed with distilled water, dried at 60 °C overnight, and then calcined at 500 °C for 5 h.

The MFI zeolite nanosheets (called hereafter nanosheets) were synthesized according to the procedure described in our previous paper.¹¹ Initially, 0.24 g of sodium hydroxide (Riedel de Haën, 99%) was dissolved, at room temperature, in 7.17 g of distilled water in a 45 mL Teflon-lined stainless steel autoclave. Subsequently, 0.73 g of diquat-C₆-C₂₂ and 0.18 g of sulfuric acid (Aldrich) were then added. After homogenization, 2.13 g of TEOS was added, and a white gel with the following molar composition, 1 SiO₂: 0.3 Na₂O: 0.1 diquat-C₆-C₂₂: 0.18 H₂SO₄: 40 H₂O, was then obtained. The gel was stirred at 1000 rpm during 4 h at 60 °C. Then, the mixture was heated at 110 °C for 10 days under rotation (30 rpm). After synthesis, the product was recovered by filtration, washed with distilled water, and dried overnight at 100 °C. The surfactant was finally removed by calcination in a muffle furnace at 550 °C during 8 h in air.

For comparison, a pure silica MFI-type zeolite (conventional Silicalite-1 denoted as big crystals) was prepared in fluoride medium.^{5,60} The mixture with the following molar composition: 1 SiO₂: 0.1 TPABr: 0.1 NH₄F: 20 H₂O was heated at 100 °C for 7 days. After synthesis, the solid was recovered by filtration, washed with distilled water, dried overnight at 100 °C, and calcined at 550 °C during 6 h.

Intrusion–Extrusion Experiments. The intrusion–extrusion experiments of water or a concentrated aqueous solution of LiCl (20 M) in the zeosil samples in the form of compressed and preliminary degassed pellets were performed at 25 °C using a Micromeritics Model Autopore IV, as described in our previous works.⁴⁰ The experimental error on the pressure and on the volume is estimated to 1%.

After experiments, the samples were dried overnight at 60 °C, and then hydrated in order to set the hydration state.⁶¹

Characterization Techniques. X-ray diffraction patterns were recorded on a STOE STADI-P diffractometer operating with Cu Kα1 radiation ($\lambda = 0.15406$ nm). The unit-cell parameters of all the samples were determined using Louër's DICVOL91 indexing routine⁶³ of the STOE WinXPOW program package.⁶⁴

Table 3. Unit-Cell Parameters of Nanocrystal, Honeycomb and Big Crystal Samples before and after Three Intrusion–Extrusion Cycles with Water and LiCl 20 M

sample	<i>a</i> (Å)	<i>b</i> (Å)	<i>c</i> (Å)	β (deg)	<i>V</i> (Å ³)
nonintruded nanocrystals	19.903(9)	20.089(9)	13.396(8)	90.54(5)	5355.9(36)
intruded nanocrystals (in pure water)	19.920(17)	20.094(7)	13.381(10)	90.54(8)	5355.6(51)
intruded nanocrystals (in LiCl, 20 M)	19.854(14)	20.107(10)	13.431(6)	90.56(6)	5361.6(36)
nonintruded honeycombs	19.863(14)	20.094(8)	13.416(4)	90.56(7)	5354.5(40)
intruded honeycombs (in pure water)	19.875(8)	20.130(5)	13.391(4)	90.40(5)	5357.4(25)
intruded honeycombs (in LiCl, 20 M)	19.878(16)	20.127(10)	13.401(10)	90.54(8)	5361.2(45)
nonintruded big crystals	19.887(10)	20.115(9)	13.373(6)	90.66(4)	5349.2(58)
intruded big crystals (in pure water)	19.880(8)	20.113(7)	13.379(6)	90.63(3)	5349.4(52)
intruded big crystals (in LiCl, 20 M)	19.949(8)	20.148(9)	13.385(7)	90.60(4)	5379.8(56)

The size and the morphology of the crystals were determined by scanning electron microscopy (SEM) using a Philips XL 30 FEG microscope.

The textural properties of the samples were determined using a Micromeritics ASAP 2420 apparatus. Prior to each manometric experiment, the nonintruded samples were outgassed to a residual pressure of less than 0.8 Pa at 300 °C overnight. The intruded–extruded samples were outgassed at 90 °C overnight under vacuum to eliminate physisorbed water and to avoid the dehydroxylation process. Thermogravimetric (TG) analyses were carried out under air using a Mettler-Toledo thermoanalyzer between the room temperature and 750 °C, at a heating rate of 5 °C/min.

²⁹Si MAS (Magic Angle Spinning) and ¹H–²⁹Si CPMAS (Cross-polarization) NMR spectra were recorded at room temperature on a Bruker Advance II 300 MHz spectrometer. The recording conditions are given in Table 1.

RESULTS AND DISCUSSION

Intrusion–Extrusion Isotherms: Pressure–Volume Diagrams. The pressure–volume diagrams of the Silicalite-1-water and the Silicalite-1-LiCl aqueous solutions (20 M) systems are illustrated in Figure 1, and the corresponding characteristic data are reported in Table 2. For each system, three intrusion–extrusion cycles were performed, and their behaviors were reproducible. For clarity, only the third intrusion–extrusion cycles are reported in Figure 1.

The volume variation observed at low pressure (<0.1 MPa) corresponds to the compactibility of the pellet and the filling of the interparticular porosity.⁵ Nevertheless, if perfect spring behaviors are observed for the Nanocrystals–water, Honeycombs–water, and Big crystals–water systems (Figure 1a), the intrusion and extrusion curves being completely superimposable, for the Nanocrystals–LiCl (20 M), Honeycombs–LiCl (20 M) and Big crystals–LiCl (20 M) systems (Figure 1b), slight hystereses are observed. Therefore, the perfect spring behavior moves slightly toward a shock-absorber behavior with increased intrusion and extrusion pressures (273–285 MPa) compared to “Silicalite-1-water” systems (88–96 MPa). Therefore, in the case of the LiCl aqueous solution (20 M), the energetic performances are tripled (see Table 2). Compared to big crystals, the honeycomb and the nanocrystal samples show a slight decrease of the intrusion and extrusion pressures with both liquids. Moreover, and particularly for the water-containing system, the condensation transition is less steep revealing, as shown in our previous work, the presence of defect sites in these two samples.⁴¹ Decreases in the intrusion and extrusion volumes (from 0.10 to 0.08 mL·g^{−1}) were observed for the nanocrystal sample compared to big crystal and honeycomb samples, which

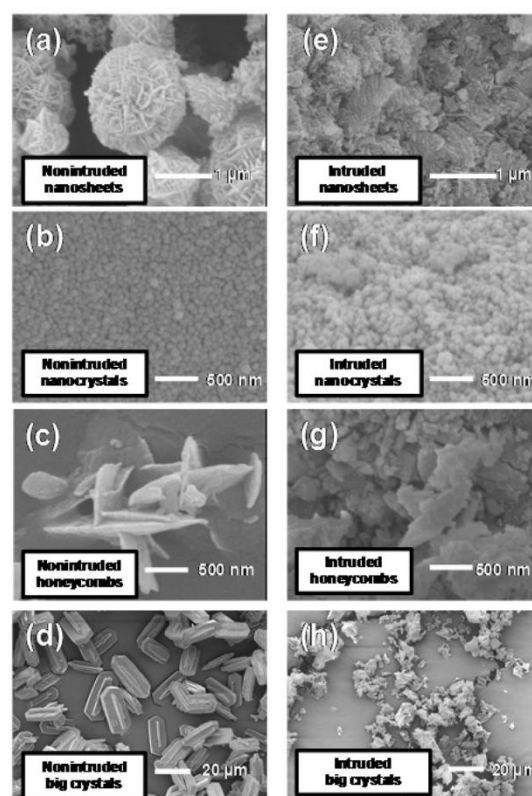


Figure 3. SEM micrographs of the nanosheet (a, e), nanocrystal (b, f), honeycomb (c, g), and big crystal (d, h) samples before and after three intrusion–extrusion cycles with water.

is attributed to the noncrystallized silica regions infused within the nanocrystals as shown by Humplik et al. in their study on the framework water capacity and infiltration pressure of MFI zeolites.⁶⁵ Contrary to these three Silicalite-1 samples, the intrusion of liquid occurs at atmospheric pressure for the nanosheet sample which is likely due to both, the presence of a higher number of local defects compared to the three other Silicalite-1 samples and the low thickness of the zeolite nanosheets (2 nm).

XRD and SEM Characterizations. No changes were observed on the XRD patterns of nanocrystal, honeycomb, and big crystal samples before and after intrusion–extrusion experiments (Figure 2), which means that the zeolite structure is not affected. They can be indexed in the monoclinic symmetry

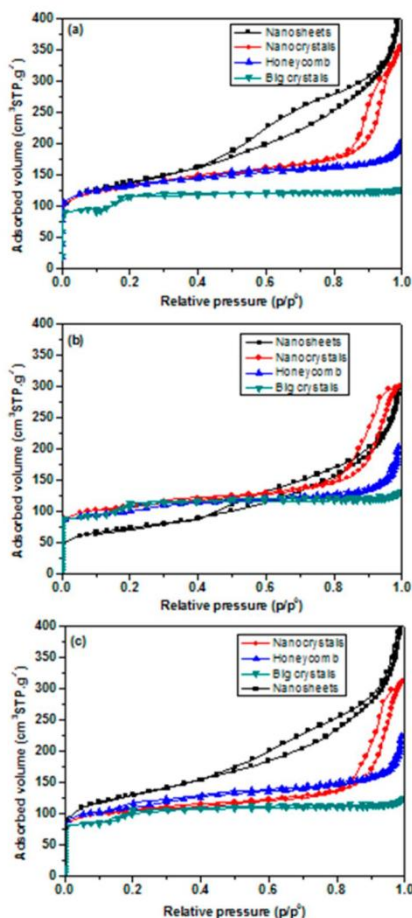


Figure 4. N_2 adsorption–desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ of the calcined nanosheet, nanocrystal, honeycomb, and big crystal samples before (a) and after three intrusion–extrusion cycles with water (b) and LiCl 20 M (c).

(space group $P2_1/n$). The corresponding unit-cell parameters are reported in Table 3. The unit cell volumes of nanocrystals, honeycombs, and big crystals after the LiCl intrusion increase because of the creation of additional defects that partially retain water molecules in the channels as it will be shown below. In the case of the nanosheet sample, all the reflections observed on the XRD pattern belong to the crystallographic plane (h0l), providing the sign that a one-dimension growth inhibition is undertaken, thus leading to the formation of nanosheets. The absence of several XRD reflections and the broadening of the (h0l) reflections make it impossible to determine the unit-cell parameters of the nanosheet samples before and after water intrusion–extrusion experiments.

The crystal morphology of all the zeolite samples was then examined by SEM. A multilamellar stacking of MFI nanosheets (2 nm in thickness and 20 nm in length) that were three-dimensionally intergrown is observed for the nonintruded nanosheet sample (Figure 3a). The overall thickness of the lamellar stacking was normally 10–40 nm.¹¹ For the nonintruded nanocrystal sample, spherical crystals with an average size of about 70 nm are observed (Figure 3b). The nonintruded honeycomb sample presents unusual intergrowth organization due to a 90° rotation of the adjoining faces, which result in a 3-fold hierarchical pore system (Figure 3c).⁶²

This pore system is constructed of zeolitic sheets (45 to 50 nm in thickness and 1 to 2 μm in length) in a house-of-cards-like assembly with wide macroporous interstices between the sheet stacks. In contrast, conventional Silicalite-1 big crystals present their characteristic prismatic plate morphology of about 15 to 25 μm in length (Figure 3d). After the intrusion–extrusion experiments, most of the crystals are broken (Figure 3e, g, h). Only the intruded Silicalite-1 nanocrystals displayed an unchanged spherical morphology with almost the same mean diameter (Figure 3f).

N_2 Adsorption–Desorption Isotherms. The textural properties of the four nonintruded and intruded Silicalite-1 samples were determined using the nitrogen isotherms presented in Figure 4. Type I isotherms characteristics of microporous materials were observed for big crystal and honeycomb samples.

Table 4. Textural Properties of the Calcined Nanosheet, Nanocrystal, Honeycomb, and Big Crystal Samples before (a) and after Three Intrusion–Extrusion Cycles with Water (b) and LiCl 20 M (c)

		nanosheets	nanocrystals	honeycombs	big crystals
(a) nonintruded samples	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	502	416	496	394
	V_{micro}^b (cm^3g^{-1})	0.18	0.15	0.18	0.18
	V_{meso}^c (cm^3g^{-1})	0.44	0.41	0.13	0.00
	V_{tot}^d (cm^3g^{-1})	0.62	0.56	0.31	0.18
	d_{meso}^d (Å)	~43	~230	~33	0
(b) after three intrusion–extrusion cycles in water	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	265	402	380	394
	V_{micro}^b (cm^3g^{-1})	0.10	0.135	0.16	0.17
	V_{meso}^c (cm^3g^{-1})	0.36	0.33	0.14	0.02
	V_{tot}^d (cm^3g^{-1})	0.46	0.46	0.30	0.17
	d_{meso}^d (Å)	35–45	150–250	~35	0
(c) after three intrusion–extrusion cycles in LiCl 20 M	S_{BET}^a (m^2g^{-1})	466	395	408	373
	V_{micro}^b (cm^3g^{-1})	0.18	0.13	0.16	0.17
	V_{meso}^c (cm^3g^{-1})	0.47	0.35	0.13	0.00
	V_{tot}^d (cm^3g^{-1})	0.65	0.48	0.31	0.17
	d_{meso}^d (Å)	35–45	150–250	~35	0

^a S_{BET} : specific surface area. ^b V_{micro} : micropore volume (determined by the t-plot method). ^c V_{meso} : mesopore volume (determined by BJH method). ^d d_{meso} : mesopore diameter (determined by BJH method).

The isotherms of nanosheet sample before and after intrusion–extrusion experiments were of type I and IIb, characteristics of microporous and layered materials such as clays, respectively. The isotherms of nanocrystal samples before and after intrusion–extrusion experiments were of type I and IV.⁶⁶ The textural data of the four nonintruded and intruded samples are given in Table 4.

A step in the nitrogen isotherms of the big crystal sample can be observed between 0.1 and 0.2 p/p^0 , which corresponds to a densification of the adsorbate phase.⁶⁷ This step disappears gradually by decreasing the particle size due to the increase of silanol defects in the samples, as it will be seen below (TG and NMR sections).

A lower microporous volume was observed for the non-intruded nanocrystal sample ($0.15 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$) compared to nanosheet, honeycomb, and big crystal samples ($0.18 \text{ cm}^3 \text{ g}^{-1}$), which can be attributed to the noncrystallized silica regions infused within the nanocrystals.⁶⁵ Whatever the crystal size, after three intrusion–extrusion cycles with water and LiCl 20 M, a decrease of the BET surface area and the microporous volume is observed (except for big crystals), revealing thus the creation of some defects in these samples. The slight decrease of the microporous volume (except for the intruded–extruded nanosheet sample with water) for the intruded samples can be explained by the presence of some water molecules remaining in the pores. Indeed, the intruded–extruded samples were outgassed only at 90 °C overnight (see the Experimental section), and according to the TG curve (see below), the removal of physisorbed molecules occurs between 30 and 350–400 °C.

For the intruded–extruded nanosheet sample with water, the BET surface area and the microporous volume are considerably lower than those of the nonintruded and 20 M LiCl intruded–extruded samples. Such a behavior, which was already observed for the *BEA-type zeosil reveals an alteration of the MFI nanosheets after intrusion of water.⁵⁰ This result is in agreement with the NMR results (see below), where a higher number of defect sites was found for the water intruded–extruded nanosheet sample.

Thermal Analysis. The TG analysis of calcined nanosheet, nanocrystal, honeycomb, and big crystal samples before and after intrusion–extrusion experiments are depicted in Figure 5.

For the nonintruded samples, the total weight loss seems to decrease while increasing the MFI particle size (3.49 wt % for the nanosheet sample, 1.36 wt % for the honeycomb sample, 0.9 wt % for the nanocrystal sample, and 0.48 wt % for the big crystal sample). This phenomena could be explained by the increase of the hydrophilic character of the samples while decreasing the size of the particles, which is probably the consequence of a larger number of silanol defects in these samples, as it will be confirmed below by ^{29}Si solid-state NMR. For all the intruded–extruded samples with water and LiCl 20 M, the total weight loss increases compared to the nonintruded samples as shown in Table 5. In all cases, the weight losses occur in two steps. The first one between 30 and 150 °C (2.29 to 4.51 wt % for nanosheets, 0.89 to 4.59 wt % for honeycombs, 0.58 to 2.46 wt % for nanocrystals, and 0.24 to 1.08 wt % for the big crystals) is attributed to the removal of physisorbed water. The second weight loss, in the temperature range of 150 to 750 °C, can be assigned to strongly physisorbed water retained in the channels and water arising from dehydroxylation reactions (1.20 to 2.86 wt % for nanosheets, 0.47 to 1.48 wt % for honeycombs, 0.32 to 1.20 wt % for nanocrystals, and 0.24 to 0.70 wt % for big crystals).

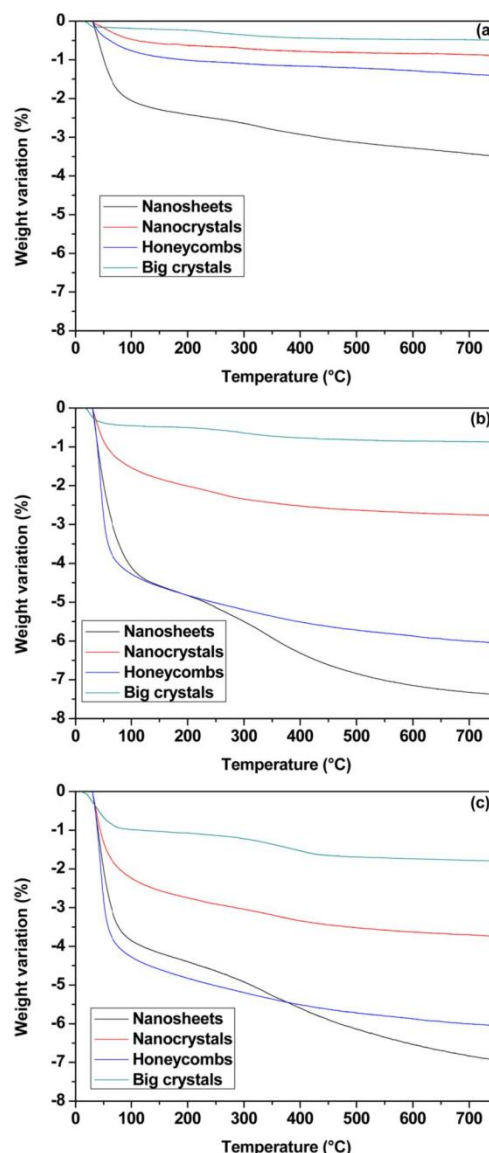
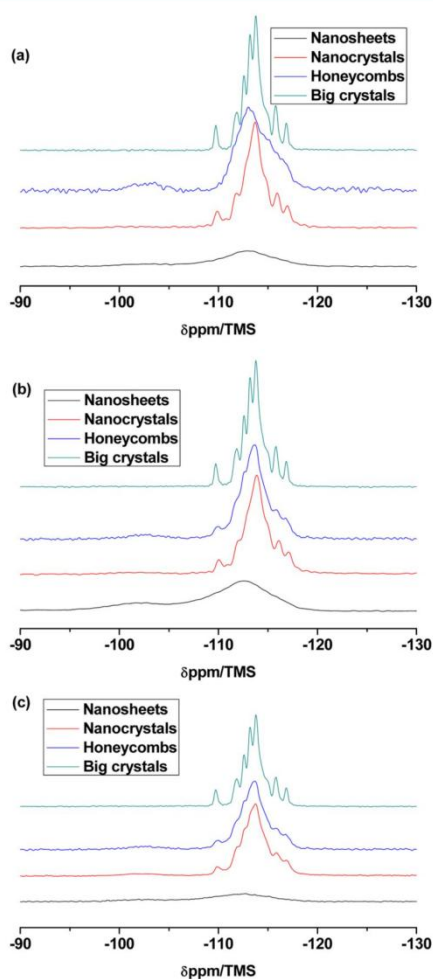


Figure 5. TG curves of the samples before (a) and after three intrusion–extrusion cycles with water (b) and LiCl 20 M (c).

^{29}Si MAS and ^1H – ^{29}Si CPMAS NMR Spectroscopy. ^{29}Si MAS NMR Spectroscopy. The ^{29}Si MAS NMR spectra of the calcined nanosheet, nanocrystal, honeycomb, and big crystal samples are shown in Figure 6. The spectrum of the nonintruded big crystals exhibits 8 resonances characteristic of Q^4 sites, located between -108 and -118 ppm, ascribed to the 24 nonequivalent crystallographic silicon sites. Seven distinguishable signals are also observed on the spectrum of the nonintruded nanocrystals in the Q^4 region, which are stackable to those observed for the big crystals but they are less defined, indicating a lower degree of crystallinity. The spectra of the nonintruded nanosheet and honeycomb samples present 2 broad resonances. The first one located between -107 and -118 ppm and attributed to Q^4 sites and the second one located between

Table 5. Weight Variation of the Nanosheet, Nanocrystal, Honeycomb, and Big Crystal Samples before (a) and after Three Intrusion–Extrusion Cycles in Water (b) and LiCl 20 M (c)

		weight variation between 30 and 150 °C (%)	weight variation between 150 and 750 °C (%)	total weight variation between 30 and 750 °C (%)
(a) nonintruded samples	nanosheets	2.29	1.20	3.49
	nanocrystals	0.58	0.32	0.90
	honeycombs	0.89	0.47	1.36
	big crystals	0.24	0.24	0.48
(b) after three intrusion–extrusion cycles with water	nanosheets	4.51	2.80	7.31
	nanocrystals	1.77	0.94	2.71
	honeycombs	4.59	1.48	6.07
	big crystals	0.50	0.37	0.87
(c) after three intrusion–extrusion cycles with LiCl 20 M	nanosheets	4.16	2.86	7.02
	nanocrystals	2.46	1.20	3.66
	honeycombs	4.59	1.48	6.07
	big crystals	1.08	0.70	1.78

**Figure 6.** ^{29}Si MAS NMR spectra of the nanosheet, nanocrystal, honeycomb, and big crystal samples before (a) and after three intrusion–extrusion cycles with water (b) and LiCl 20 M (c).

–100 and –105 ppm characteristic of Q^3 sites. As confirmed by CPMAS NMR spectroscopy, the presence of these Q^3 sites reveal the presence of silanol ($\text{HO-Si}(\text{-OSi})_3$) groups (defects).

Surprisingly, after the intrusion–extrusion steps, in both pure water and concentrated LiCl aqueous solution, the ^{29}Si MAS NMR resonances of the honeycomb samples in the Q^4 region are more defined and almost stackable with those of the nanocrystal sample. The deconvolution of the resonances of all samples showed that nanosheet, nanocrystal, and honeycomb samples presented a higher proportion of Q^3 , confirming thus the presence of higher defects in the intruded samples compared to the nonintruded samples (see Table 6).

Table 6. Relative Amounts of Q^2 , Q^3 , and Q^4 Units (%) Determined from the ^{29}Si MAS NMR Spectra of the Nanosheet, Nanocrystal, Honeycomb, and Big Crystal before (a) and after Three Intrusion–extrusion Cycles with Water (b) and LiCl 20 M (c)

		Q^2 (%)	Q^3 (%)	Q^4 (%)
(a) nonintruded samples	nanosheets	-	15	85
	nanocrystals	-	1	99
	honeycombs	-	6	94
	big crystals	-	-	~100
(b) after three intrusion–extrusion cycles with water	nanosheets	2	29	69
	nanocrystals	-	3	97
	honeycombs	-	7	93
	big crystals	-	-	~100
(c) after three intrusion–extrusion cycles with LiCl 20 M	nanosheets	-	20	80
	nanocrystals	-	6	94
	honeycombs	-	8	92
	big crystals	-	-	~100

Taking into account the distribution of the Q^n components presented in Table 6, the nonintruded and intruded nanosheet samples present the largest number of Q^3 groups (i.e., largest number of defects). Moreover, for these nanosheet samples, it appears that the intrusion of water leads to a larger number of defects compared to the intrusion of 20 M LiCl. Indeed, with LiCl, the Q^3/Q^4 ratio of the corresponding solid is close to 0.25 but reaches 0.42 after intrusion–extrusion of water. As mentioned above, a similar result was also observed for the *BEA-type zeosil.⁵⁰

^1H – ^{29}Si CPMAS NMR Spectroscopy. The ^1H – ^{29}Si CPMAS NMR spectra of the calcined nanosheet, nanocrystal, honeycomb and big crystal samples before and after intrusion–extrusion experiments are shown in Figure 7. As expected, under these NMR experimental conditions (very short contact time),

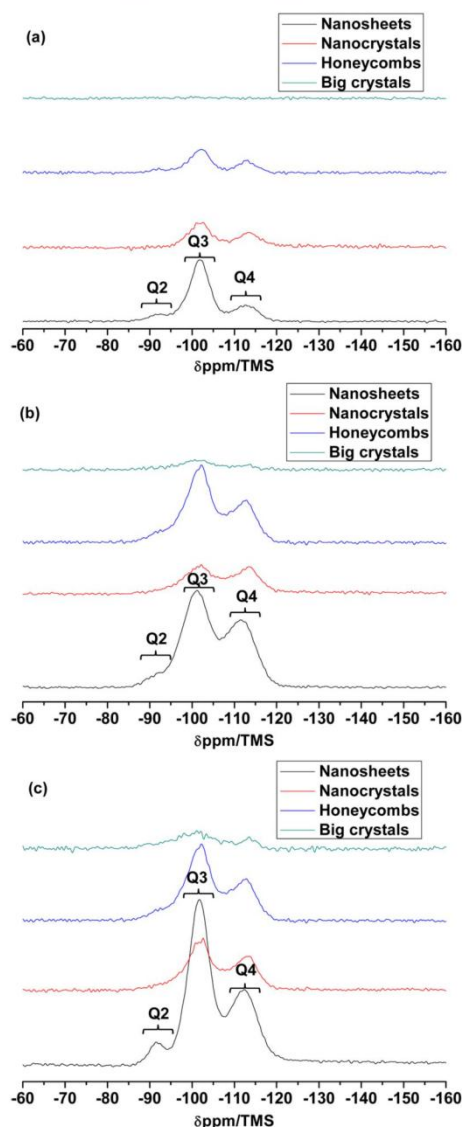


Figure 7. ^1H – ^{29}Si CPMAS NMR spectra of the calcined nanosheet, nanocrystal, honeycomb, and big crystal samples before (a) and after three intrusion–extrusion cycles with water (b) and LiCl 20 M (c).

the spectra of calcined nanosheet, nanocrystal and honeycomb samples before and after intrusion–extrusion experiments show the presence of two to three resonances at around -91.5 , -112 , and -102 ppm corresponding to Q^2 ($(\text{HO})_2\text{Si}(\text{OSi})_2$), Q^3 ($\text{HO-Si}(\text{OSi})_3$) and Q^4 ($\text{Si}(\text{OSi})_4$) sites, respectively.

The spectrum of the nonintruded big crystal sample (Figure 7a) provides a barely visible signal indicating that no or only very few defect sites are present (the detection limit is 2% of Si sites; about 2 OH per unit cell). Conversely, the spectra of the nonintruded nanosheet, nanocrystal and honeycomb samples display Q^3 and Q^2 components revealing the presence of silanol and gemini groups, which is in good agreement with the TG results.

For the big crystal sample, after intrusion–extrusion experiments (water and LiCl 20 M), two small and broad signals corresponding to Q^3 and Q^4 components are detected on the CP

MAS NMR spectra (Figure 7b, c). However, despite a large scan number, these spectra display a low signal-to-noise ratio meaning that a low amount of defects are created under intrusion/extrusion experiments. The same trends are observed for the spectra of the intruded–extruded nanosheet, honeycomb, and nanocrystal samples with two well-defined Q^3 and Q^4 components and clearly the appearance of a Q^2 component at least for the nanosheet and honeycomb samples. The proportion of the Q^3 and Q^2 components increases compared to Q^4 confirming thus the presence of a higher number of defects in the intruded samples compared to the nonintruded ones.

CONCLUSIONS

Four MFI-type zeosils with crystallite size ranging from micrometer to nanometer (nanosheets, nanocrystals, honeycomb, and big crystals) were synthesized in order to establish a relation between the crystal sizes (morphologies) of these zeosils and their energetic performances under high-pressure intrusion–extrusion experiments at room temperature. The Silicalite-1-water systems displayed a spring behavior while the Silicalite-1-LiCl aqueous solution systems moves slightly toward a shock-absorber behavior with an increased intrusion and extrusion pressures (273–285 MPa) compared to the Silicalite-1-water systems (88–96 MPa). Therefore, in the case of the LiCl aqueous solution (20 M), the energetic performances are tripled. Compared to the big crystal sample, the honeycomb and the nanocrystal samples showed a slight decrease of the intrusion and extrusion pressures. A decrease of the intrusion and extrusion volumes was observed for the nanocrystal sample compared to big crystal and honeycomb samples, which is attributed to the non-crystallized silica regions infused within the nanocrystals. However, on the contrary to these three samples, liquid intrusion occurred at atmospheric pressure for the nanosheets sample which is likely due to both the presence of a higher number of surface defects and the lower thickness of the zeolite nanosheets. All these zeosils are promising for technological uses in the energetic field.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: (T.J.D.) jean.daou@uha.fr. Telephone: ++33 (0)3 89 33 67 39. Fax: ++33 (0)3 89 33 68 85.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Laure Michelin and Ludovic Josien for their assistance with XRD measurements and SEM observations.

REFERENCES

- (1) Dyer, D. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Čejka, J., Van Bakkum, H., Corma, A., Schüth, F., Eds.; Elsevier: Amsterdam, 2007; Vol. 168, pp 525–544.
- (2) Corma, A. From Microporous to Mesoporous Molecular Sieve Materials and their Use in Catalysis. *Chem. Rev.* **1997**, *97*, 2373–2419.
- (3) Davis, M. E. Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature* **2002**, *417*, 813–821.
- (4) Eroshenko, V.; Regis, R. C.; Souillard, M.; Patarin, J. Energetics: A New Field of Applications for Hydrophobic Zeolites. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 8129–8130.
- (5) Khay, I.; Daou, T. J.; Nouali, H.; Ryzhikov, A.; Rigolet, S.; Patarin, J. High Pressure Intrusion-Extrusion of LiCl Aqueous Solutions in

Silicalite-1 Zeolite: Influence on Energetic Performances. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3935–3941.

(6) Schick, J.; Daou, T. J.; Caullet, P.; Paillaud, J. L.; Patarin, J.; Mangold-Callarec, C. Surfactant-Modified MFI Nanosheets: a High Capacity Anion-Exchanger. *Chem. Commun.* **2011**, *47* (3), 902–904.

(7) Lauridant, N.; Daou, T. J.; Arnold, G.; Soulard, M.; Nouali, P.; Patarin, J.; Faye, D. MFI/BEA Hybrid Coating on Aluminum Alloys. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *152*, 1–8.

(8) Lauridant, N.; Daou, T. J.; Arnold, G.; Nouali, H.; Patarin, J.; Faye, D. Zeolite Hybrid Films for Space Decontamination. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *172*, 36–43.

(9) Daou, T. J.; Lauridant, N.; Arnold, G.; Josien, L.; Patarin, J.; Faye, D. Synthesis of MFI/EMT Zeolite Bi-Layer Films for Molecular Decontamination. *Chem. Eng. J.* **2013**, *234*, 66–73.

(10) Cosseron, A.-F.; Daou, T. J.; Tzanis, L.; Nouali, H.; Deroche, L.; Coasne, B.; Tchamber, V. Adsorption of Volatile Organic Compounds in Pure Silica CHA, /BEA, MFI and STT-Type Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *173*, 147–154.

(11) Kabalan, L.; Riolland, G.; Nouali, H.; Lebeau, B.; Rigolet, S.; Fadlallah, M. B.; Toufaily, J.; Hamiyeh, T.; Daou, T. J. Synthesis of Purely Silica MFI-Type Nanosheets for Molecular Decontamination. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37353–37358.

(12) Corma, A. State of the Art and Future Challenges of Zeolites as Catalysts. *J. Catal.* **2003**, *216*, 298–312.

(13) Perez-Ramirez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groen, J. C. Hierarchical Zeolites: Enhanced Utilisation of Microporous Crystals in Catalysis by Advances in Materials Design. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2530–2542.

(14) Awala, H.; Gilson, J.-P.; Retoux, R.; Boullay, P.; Goupil, J.-M.; Valtchev, V.; Mintova, S. Template-Free Nanosized Faujasite-Type Zeolites. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 447–451.

(15) Tosheva, L.; Valtchev, V. P. Nanozeolites: Synthesis, Crystallization Mechanism, and Applications. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 2494–2513.

(16) Hua, Z. L.; Zhou, J.; Shi, J. L. Recent Advances in Hierarchically Structured Zeolites: Synthesis and Material Performances. *Chem. Commun.* **2011**, *47*, 10536–10547.

(17) Na, K.; Choi, M.; Ryoo, R. Recent Advances in the Synthesis of Hierarchically Nanoporous Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *166*, 3–19.

(18) Janssen, A. H.; Koster, A. J.; de Jong, K. P. Three-Dimensional Transmission Electron Microscopic Observations of Mesopores in Dealuminated Zeolite Y. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2001**, *40*, 1102–1104.

(19) Dutartre, R.; de Ménorval, L. C.; Di Renzo, F. D.; McQueen, D.; Fajula, F.; Schulz, P. Mesopore Formation During Steam Dealumination of Zeolites: Influence of Initial Aluminum Content and Crystal Size. *Microporous Mater.* **1996**, *6*, 311–320.

(20) Nesterenko, N. S.; Thibault-Starzyk, F.; Montouillout, V.; Yuschenko, V. V.; Fernandez, C.; Gilson, J.-P.; Fajula, F.; Ivanova, I. I. Accessibility of the Acid Sites in Dealuminated Small-Port Mordenites Studied by FTIR of Co-adsorbed Alkylpyridines and CO. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *71*, 157–164.

(21) Groen, J. C.; Bach, T.; Ziese, U.; Paulaime-van Donk, A. M.; de Jong, K. P.; Moulijn, J. A.; Pérez-Ramirez, J. Creation of Hollow Zeolite Architectures by Controlled Desilication of Al-Zoned ZSM-5 Crystals. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 10792–10793.

(22) Bekyarova, E.; Kaneko, K. Structure and Physical Properties of Tailor-Made Ce,Zr-Doped Carbon Aerogels. *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1625–1628.

(23) Ryoo, R.; Joo, S. H.; Kruk, M.; Jaroniec, M. Ordered Mesoporous Carbons. *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 677–681.

(24) Fang, Y.; Hu, H. An Ordered Mesoporous Aluminosilicate with Completely Crystalline Zeolite Wall Structure. *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 10636–10637.

(25) Fan, W.; Snyder, M. A.; Kumar, S.; Lee, P.-S.; Yoo, W. C.; McCormick, A. V.; Penn, R. L.; Stein, A.; Tsapatsis, M. Hierarchical Nanofabrication of Microporous Crystals with Ordered Mesoporosity. *Nat. Mater.* **2008**, *7*, 984–991.

(26) Ciesla, U.; Schüth, F. Ordered Mesoporous Materials. *Microporous Mesoporous Mater.* **1999**, *27*, 131–149.

(27) Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxwell, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnamurthy, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F. Cooperative Formation of Inorganic–Organic Interfaces in the Synthesis of Silicate Mesoporous Structures. *Science* **1993**, *261*, 1299–1303.

(28) Hartmann, M. Ordered Mesoporous Materials for Bioadsorption and Biocatalysis. *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 4577–4593.

(29) Xia, Y. D.; Mokaya, R. On the Synthesis and Characterization of ZSM-5/MCM-48 Aluminosilicate Composite Materials. *J. Mater. Chem.* **2004**, *14*, 3427–3435.

(30) Prokesova, P.; Mintova, S.; Cejka, J.; Bein, T. Preparation of Nanosized Micro/Mesoporous Composites via Simultaneous Synthesis of Beta/MCM-48 Phases. *Microporous Mesoporous Mater.* **2003**, *64*, 165–174.

(31) Galarneau, A.; Cambon, H.; Di Renzo, F.; Ryoo, R.; Choi, M.; Fajula, F. Microporosity and Connections Between Pores in SBA-15 Mesoporous Silicas as a Function of the Temperature of Synthesis. *New J. Chem.* **2003**, *27*, 73–79.

(32) Riolland, G.; Albrecht, S.; Josien, L.; Vidal, L.; Daou, T. J. Influence of the Organosilane Nature and Concentration on the Formation of Hierarchical FAU-Type Zeolite Nanosheets. *New J. Chem.* **2015**, *39*, 2675–2681.

(33) Inayat, A.; Knoke, I.; Spiecker, E.; Schwiager, W. Assemblies of Mesoporous FAU-Type Zeolite Nanosheets. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 1962–1965.

(34) Choi, M.; Na, K.; Kim, J.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. Stable Single-Unit-Cell Nanosheets of Zeolite MFI as Active and Long Lived Catalysts. *Nature* **2009**, *461*, 246–249.

(35) Na, K.; Choi, M.; Park, W.; Sakamoto, Y.; Terasaki, O.; Ryoo, R. Pillared MFI Zeolite Nanosheets of a Single-Unit-Cell Thickness. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 4169–4177.

(36) Na, K.; Jo, C.; Kim, J.; Cho, K.; Jung, J.; Seo, Y.; Messinger, R. J.; Chmelka, B. F.; Ryoo, R. Directing Zeolite Structures into Hierarchically Nanoporous Architectures. *Science* **2011**, *333*, 328–332.

(37) Dhainaut, J.; Daou, T. J.; Bidal, Y.; Bats, N.; Harbuzaru, B.; Lapisardi, G.; Chaumeil, H.; Defoin, A.; Rouleau, L.; Patarin, J. The Influence of L-Lysine and PDADMA on the Crystal Size and Porosity of Zeolite Y Material. *CrystEngComm* **2013**, *15*, 3009–3015.

(38) Lew, C. M.; Li, Z.; Zones, S. I.; Sun, M.; Yan, Y. Control of Size and Yield of Pure-Silica-Zeolite MFI Nanocrystals by Addition of Methylene Blue to the Synthesis Solution. *Microporous Mesoporous Mater.* **2007**, *105*, 10–14.

(39) Machoke, A. G.; Knoke, I. Y.; Lopez-Orozco, S.; Schmieles, M.; Selvam, T.; Marthala, V. R. R.; Spiecker, E.; Unruh, T.; Hartmann, M.; Schwiager, W. Synthesis of Multilamellar MFI-Type Zeolites under Static Conditions: The Role of Gel Composition on their Properties. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *190*, 324–333.

(40) Desbiens, N.; Demachy, I.; Fuchs, A.; Kirsch-Rodeschini, H.; Soulard, M.; Patarin, J. Water Condensation in Hydrophobic Nanopores. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 5310–5313.

(41) Trzpit, M.; Soulard, M.; Patarin, J.; Desbiens, N.; Cailliez, F.; Boutin, A.; Demachy, I.; Fuchs, A. The Effect of Local Defects on Water Adsorption in Silicalite-1 Zeolite: a Joint Experimental and Molecular Simulation Study. *Langmuir* **2007**, *23*, 10131–10139.

(42) Trzpit, M.; Rigolet, S.; Paillaud, J.-L.; Marichal, C.; Soulard, M.; Patarin, J. Pure Silica Chabazite Molecular Spring: a Structural study on Water Intrusion-Extrusion Processes. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 7257–7266.

(43) Saada, M.-A.; Rigolet, S.; Paillaud, J.-L.; Bats, N.; Soulard, M.; Patarin, J. Investigation of the Energetic Performance of Pure Silica ITQ-4 (IFR) Zeolite under High Pressure Water Intrusion. *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 11650–11658.

(44) Saada, M.-A.; Soulard, M.; Marler, B.; Gies, H.; Patarin, J. Pressure Water Intrusion Investigation of Pure Silica RUB-41 and S-SOD Zeolite Materials. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 425–430.

(45) Tzanis, L.; Trzpit, M.; Soulard, M.; Patarin, J. Energetic Performances of STT-Type Zeolites: Influence of the Nature of the

Mineralizing Agent used for the Synthesis. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 4802–4808.

(46) Tzanis, L.; Trzpit, M.; Soulard, M.; Patarin, J. Energetic Performances of Channel and Cage-Type Zeolites. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 20389–20395.

(47) Tzanis, L.; Marler, B.; Gies, H.; Soulard, M.; Patarin, J. High-Pressure Water Intrusion Investigation of Pure Silica ITQ-7 Zeolite. *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 4098–4103.

(48) Bushuev, Y. G.; Sastre, G. Atomistic Simulation of Water Intrusion-Extrusion in ITQ-4 (IFR) and ZSM-22 (TON): The Role of Silanol Defects. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21942–24953.

(49) Khay, I.; Tzanis, L.; Daou, T. J.; Nouali, H.; Ryzhikov, A.; Patarin, J. Energetic Behavior of the Pure Silica ITQ-12 (ITW) Zeolite under High Pressure Water Intrusion. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 20320–20325.

(50) Ryzhikov, A.; Khay, I.; Nouali, H.; Daou, T. J.; Patarin, J. Drastic Change in Energy Storage and Absorption Behavior under Intrusion-Extrusion of Electrolyte Solutions in Pure Silica *BEA-Type Zeolite. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 17893–17899.

(51) Ryzhikov, A.; Khay, I.; Nouali, H.; Daou, T. J.; Patarin, J. Energetic Performances of Pure Silica STF and MTT-Type Zeolites under High Pressure Water Intrusion. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 37655–37661.

(52) Bushuev, Y. G.; Sastre, G.; de Julian-Ortiz, J. V.; Galvez, J. Water–Hydrophobic Zeolite Systems. *J. Phys. Chem. C* **2012**, *116*, 24916–24929.

(53) Cailliez, F.; Trzpit, M.; Soulard, M.; Demachy, I.; Boutin, A.; Patarin, J.; Fuchs, A. H. Thermodynamics of Water Intrusion in Nanoporous Hydrophobic Solids. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4817–4826.

(54) Ortiz, G.; Nouali, H.; Marichal, C.; Chaplais, G.; Patarin, J. The Separation of Xylene Isomers by ZIF-8: a Demonstration of the Extraordinary Flexibility of the ZIF-8 Framework. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 4888–4891.

(55) Khay, I.; Chaplais, G.; Nouali, H.; Marichal, C.; Patarin, J. Water Intrusion-Extrusion Experiments in ZIF-8: Impacts of the Shape and Particle Size on the Energetic Performances. *RSC Adv.* **2015**, *5*, 31514–31518.

(56) Grosu, Ya.; Eroshenko, V.; Nedelec, J. M.; Grolier, J. P. E. A New Working Mode for Molecular Springs: Water Intrusion Induced by Cooling and Associated Isobaric Heat Capacity Change of a {ZIF-8 + Water} System. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 1572–1574.

(57) Grosu, Ya.; Renaudin, G.; Eroshenko, V.; Nedelec, J. M.; Grolier, J. P. E. Synergetic Effect of Temperature and Pressure on Energetic and Structural Characteristics of {ZIF-8 + water} Molecular Spring. *Nanoscale* **2015**, *7*, 8803–8810.

(58) Ortiz, G.; Nouali, H.; Marichal, C.; Chaplais, G.; Patarin, J. Versatile Energetic Behavior of ZIF-8 upon High Pressure Intrusion–Extrusion of Aqueous Electrolyte Solutions. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 7321–7328.

(59) Rodriguez, J.; Beurroies, I.; Loiseau, T.; Denoyel, R.; Llewellyn, P. L. The Direct Heat Measurement of Mechanical Energy Storage Metal–Organic Frameworks. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 4626–4630.

(60) Tzanis, L.; Nouali, H.; Daou, T. J.; Soulard, M.; Patarin, J. Influence of the Aqueous Medium on the Energetic Performances of Silicalite-1. *Mater. Lett.* **2014**, *115*, 229–232.

(61) Khay, I.; Daou, T. J.; Nouali, H.; Ryzhikov, A.; Rigolet, S.; Patarin, J. High Pressure Intrusion-Extrusion of LiCl Aqueous Solutions in Silicalite-1 Zeolite: Influence on Energetic Performances. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 3935–3941.

(62) Chaikittisilp, W.; Suzuki, Y.; Mukti, R. R.; Suzuki, T.; Sugita, K.; Itabashi, K.; Shimojima, A.; Okubo, T. Formation of Hierarchically Organized Zeolites by Sequential Intergrowth. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, *52*, 3355–3359.

(63) Boulton, A.; Louër, D. Indexing of Powder Diffraction Patterns for Low-Symmetry Lattices by the Successive Dichotomy Method. *J. Appl. Crystallogr.* **1991**, *24*, 987–993.

(64) STOE WinXPOW, version 1.06; STOE and Cie: Darmstadt, Germany, 1999.

(65) Humplik, T.; Raj, R.; Maroo, S. C.; Laoui, T.; Wang, E. N. Framework Water Capacity and Infiltration Pressure of MFI Zeolites. *Microporous Mesoporous Mater.* **2014**, *190*, 84–91.

(66) Rouquerol, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. *Adsorption by Powders and Porous Solids*; Academic Press: Oxford, 1999.

(67) Llewellyn, P. L.; Coulomb, J.-P.; Grillet, Y.; Patarin, J.; Andre, G.; Rouquerol, J. Adsorption by MFI-Type Zeolites Examined by Isothermal Microcalorimetry and Neutron Diffraction. 2. Nitrogen and carbon monoxide. *Langmuir* **1993**, *9*, 1852–1856.

Référence

¹ L. Tzanis, M. Trzpit, M. Soulard, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116, 20389–95.

² L. Tzanis, H. Nouali, T.J. Daou, M. Soulard, J. Patarin, *Materials Letters*, **2014**, 115, 229.

³ I. Khay, T.J. Daou, H. Nouali, A. Ryzhikov, S. Rigolet, J. Patarin, *J. Phys. Chem. C*, **2014**, 118, 3935.



Conclusions et perspectives

Conclusion

Ce présent travail porte sur la synthèse de matériaux nanoporeux pour la décontamination moléculaire d'effluents gazeux et le stockage d'énergie mécanique. Depuis plusieurs années, de nombreux efforts sont réalisés afin de réduire la pollution atmosphérique et stocker l'énergie. La réduction des émissions de Composés Organiques Volatils (COVs) est un enjeu important pour notre société. Différentes techniques sont possibles pour lutter contre la pollution par les COVs. Parmi celles-ci, l'utilisation d'adsorbants moléculaires tels que les zéolithes est une voie prometteuse. Toutefois, les synthèses de zéolithes conventionnelles aboutissent généralement à des tailles de cristaux de l'ordre de plusieurs dizaines de micromètres. La taille de ces cristaux n'est généralement pas pénalisante pour un grand nombre d'applications industrielles. Cependant, le volume poreux est limitant pour des applications en adsorption de polluants. L'objectif de ce travail s'inscrit dans le cadre de la protection de l'environnement et s'intéresse spécifiquement à deux thématiques : l'étude des cinétiques et capacités d'adsorption d'un COV modèle au sein de zéolithes de morphologies différentes pour la dépollution d'effluents gazeux et l'étude des performances énergétiques de zéolithes hydrophobes par l'intrusion d'un liquide non mouillant tels que l'eau et/ou des solutions salines.

Grâce à leur structure microporeuse organisée qui leur confèrent de remarquables capacités d'adsorption, les zéolithes s'avèrent être des solides de choix pour minimiser les risques de pollution. Ces zéolithes ont été choisies en fonction de leur taille de pores et de leur caractère hydrophobe/hydrophile. Les zéosils sont particulièrement intéressants pour piéger les composés organiques volatils et éviter la co-adsorption de l'eau présente dans l'air.

Premièrement, nous avons synthétisé des zéolithes aluminosiliciques ayant un caractère hydrophile de types structuraux **FAU**, **MFI** (la zéolithe ZSM-5) et ***BEA**, et des zéosils de caractère hydrophobe et de type structural **MFI** (silicalite-1). Celles-ci ont été synthétisées avec différentes morphologies et tailles de particules telles que les microcristaux, les nanocristaux et les zéolithes hiérarchisées (nanofeuillets et/ou nanoéponges en utilisant des agents structurants bifonctionnels). Les produits obtenus ont fait l'objet de nombreuses caractérisations afin de définir leurs propriétés structurales et texturales (DRX, MEB, Adsorption d'azote,...).

Nous avons remarqué une augmentation du volume poreux et de la surface spécifique dans le cas des nanocristaux et des zéolithes hiérarchisées, qui est due à l'addition d'une

microporosité secondaire (cas des nanoéponges) et d'une mesoporosité (interparticulaire dans le cas des nanoparticules et des nanofeuillets) à la microporosité de la structure zéolithique.

Deuxièmement, les zéolithes synthétisés ont fait l'objet d'adsorption d'une molécule sonde « le n-hexane », afin de déterminer les capacités et les cinétiques de piégeage de COVs de ces zéolithes. Les isothermes d'adsorption et désorption de n-hexane ainsi que les courbes de suivi des cinétiques ont été effectuées respectivement sur des thermobalances McBain et TG92 SETARAM, à 25 °C. Nous avons constaté une augmentation de la capacité d'adsorption dans le cas des nanocristaux et des zéolithes hiérarchisées. De même que pour les zéolithes aluminosiliciques ayant un caractère hydrophile, nous avons observé que les microcristaux de type **MFI** et ***BEA** ont présenté la capacité d'adsorption de n-hexane la plus faible en raison de leur faible volume microporeux. Ils ont toutefois présenté un temps de diffusion plus élevé que celle des nanocristaux et des zéolithes hiérarchisés. La quantité adsorbée de n-hexane a été multipliée par 2,2 et 6 dans le cas des nanofeuillets et des nanoéponges de ZSM-5 (290 et 790 mg/g) respectivement, par rapport aux microcristaux ZSM-5 classiques (130 mg/g). Dans le cas des nanocristaux et des nanoéponges de type structural ***BEA**, la quantité adsorbée de n-hexane a été multipliée par 5,7 et 6,7 (591 et 693 mg/g), respectivement, par rapport aux microcristaux ***BEA** conventionnels (103 mg/g). De plus, nous avons observé une diminution du temps de diffusion dans les zéolithes hiérarchisés qui peut être expliqué par la diminution du taux de cristallinité ainsi que la nature de la surface externe. D'autre part, dans le cas des zéolithes de type structural **FAU**, la présence de défauts dans les nanofeuillets ont réduit le volume microporeux et ont donné lieu à une plus faible capacité d'adsorption de molécules de n-hexane dans leurs micropores, comparativement à celle des microcristaux (151 vs 181 mg/g). Cependant, la présence de mésoporosité dans les nanofeuillets a permis d'augmenter la capacité totale d'adsorption de n-hexane pour atteindre une valeur plus élevée que celle observée pour les microcristaux (219 vs 181 mg/g). Dans le cas des zéolithes purement siliciques, les nanofeuillets silicalite-1 ont été synthétisés en s'inspirant du protocole Ryoo et *al.* avec optimisation des conditions de synthèse par notre équipe. Ces nanofeuillets ont montré un remplissage plus rapide de volume microporeux, ainsi qu'une capacité d'adsorption plus élevée que les microcristaux de silicalite-1 conventionnels en raison de l'augmentation du volume poreux.

Troisièmement, les quatre zéosils synthétisés au cours de la thèse ont eu l'occasion d'être expérimentés dans l'intrusion et l'extrusion d'eau et de solutions salines, afin de voir leurs

performances énergétiques. Les systèmes "silicalite-1-LiCl solution aqueuse" ont montré un comportement de type amortisseur avec une augmentation des pressions d'intrusion et d'extrusion par rapport aux systèmes "silicalite-1-eau". Comparativement aux microcristaux, les deux échantillons nids d'abeille et nanocristaux ont montré une légère diminution des pressions d'intrusion et d'extrusion. De plus, une diminution des volumes d'intrusion et d'extrusion a été observée dans le cas de l'échantillon nanocristaux par rapport aux deux échantillons microcristaux et nids d'abeille, laquelle a été attribuée à la présence de zone non-cristallisée (amorphe) dans les nanocristaux.

Les perspectives de ce travail sont multiples. Après avoir synthétisé des nanofeuillets de type **MFI** purement silicique en optimisant les conditions, il serait intéressant de synthétiser des nanoéponges purement siliciques, en raison de leur grand volume poreux, leur grandes surface spécifique ainsi que leur grandes capacité d'adsorption.

D'un point de vue dépollution, il serait intéressant d'étudier les capacités et les cinétiques d'adsorption d'autres molécules sondes (COVs) telles que les alcanes ramifié et cyclique, les alcènes, les aromatiques au sein de ces zéolithes, en modifiant les paramètres physico-chimiques. Il est aussi possible d'étudier l'influence de la température et la pression sur l'adsorption dans ces zéolithes, en établissant les cinétiques et les isothermes à différentes températures. Il serait également intéressant d'étudier la sélectivité des matériaux adsorbants vis-a-vis de certains COVs, pour cela, il serait judicieux d'utiliser des mélanges de COVs.

D'autres matériaux zéolithiques hiérarchisés associant les propriétés antibactériennes et/ou catalytiques aux propriétés d'adsorption peuvent être envisagés. Les zéolithes aluminosilicates sont particulièrement intéressantes pour les échanges cationiques. En effet, les cations sodium et les protons compensant le déficit de charge dû à la présence de l'aluminium dans les zéolithes aluminosilicates peuvent être avantageusement échangés par d'autres cations (Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ag^+ ...) pour conférer aux zéolithes hiérarchisées des propriétés redox, catalytiques et antibactériennes. Ces propriétés catalytiques auront pour conséquence la destruction in-situ des COVs.

Ces zéolithes peuvent aussi être employées après une modification de leurs surface dans le domaine de la dépollution d'effluents aqueux en vue de piéger d'une part les anions nitrate et/ou phosphate, conjointement responsables du phénomène d'eutrophisation, mais également le toluène, composé faisant partie des hydrocarbures les plus couramment rencontrés dans les effluents aqueux urbains et industriels ou les eaux naturelles (rivière, nappe phréatique...). Ces matériaux hiérarchisés bruts de synthèse peuvent être ainsi modifiés en surface par

réaction avec un tensioactif cationique de manière à former une double couche de tensioactifs cationiques. Les charges cationiques excédentaires résultantes sont compensées par des anions échangeables et les chaînes carbonées sont susceptibles d'adsorber des polluants organiques (comme le toluène).

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Modèle simple concernant la répartition d'une substance entre les trois compartiments de l'environnement.

Figure I-2: Classification des matériaux poreux selon la taille de leurs pores.

Figure I-3 : Schéma de l'assemblage des tétraèdres SiO_4 et AlO_4^- .

Figure I-4 : Type et morphologie des zéolithes choisies pour ce travail.

Figure I-5: Représentation schématique du mécanisme réactionnel durant la synthèse hydrothermale.

Figure I-6 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural **FAU** selon l'axe [111].

Figure I-7 : Représentation d'un double cycle D6R (a) et d'une cage sodalite (b).

Figure I-8 : Représentation d'une unité pentasil

Figure I-9 : Représentation schématique du système de canaux droit et zig-zag de la structure MFI.

Figure I-10 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural **MFI** selon l'axe [010].

Figure I-11 : Schéma (a) d'une maille monoclinique et (b) orthorhombique.

Figure I-12 : Tendance générale de l'évolution de la structure des zéolithes MFI en fonction du rapport Si/Al et de la température.

Figure I-13 : Evolution de l'allure des diffractogrammes d'une silicalite en fonction de la température.

Figure I-14: Evolution de l'allure des spectres RMN d'une silicalite en fonction de la température.

Figure I-15 : Structure cristalline d'une zéolithe de type structural ***BEA**, polymorphe A, selon l'axe [100]

Figure I-16 : Construction de la charpente du polymorphe A.

(a) Unité structurale centrosymétrique (b) Hélice parallèle à [001] (c) Deux hélices connectées par des cycles à 4 tétraèdres.

Figure I-17 : Récapitulation des méthodes étudiées dans le cadre de formation des zéolithes micro/mésoporeuses.

Figure I-18 : Représentation des mésopores après traitement post-synthèse acide ou basique.

Figure I-19: Représentation schématique de l'influence de la teneur en Al sur le traitement de désilication des zéolithes MFI dans une solution alcaline.

Figure I-20: Mécanisme proposé par Marcilly pour le processus de désalumination.

Figure I-21 : Représentation schématique de la stratégie « hard-template ».

Figure I-22 : Représentation schématique des processus de cristallisation des zéolithes mésoporeuse en utilisant les tensioactifs organosilane comme agent structurant.

Figure I-23 : Représentation en 3 D des différents agents structurants bifonctionnels générant des zéolithes hiérarchisés. Les sphères rouges représentent les atomes d'azote.

Figure I-24 : Représentation schématique de la cristallisation des nanofeuillets MFI structuré par le composé $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}Br_2$.

Figure I-25 : Schéma représentatif de la formation des zéolithes hiérarchisées de type structural MFI.

Figure I-26 : Schéma de l'adsorption physique d'un gaz sur un solide.

Figure I-27 : Classification des isothermes d'adsorption selon l'IUPAC.

Figure I-28 : structure d'une zéolithe de type FAU: représentation d'une supercage et les sites cristallographiques des cations de compensation.

Figure I-29 : Molécules de n-hexane adsorbé dans une supercage de FAU.

Figure I-30 : Représentation de la microporosité de la zéolithe MFI avec les différents sites géométriques d'adsorption.

Figure I-31 : Vue schématique des molécules de n-hexane situées indifféremment dans les canaux droits, sinusoïdaux ou les intersections de la silicalite-1.

Figure I-32 : Représentation schématique des deux polymorphes principaux de la zéolithe *BEA. (a) projection du polytype A selon la direction [010]. (b) projection du polytype B selon la direction [110].

Figure I-33 : Représentation des molécules de n-hexane dans les pores de la zéolithe *BEA.

Figure I-34 : Comportements de systèmes hétérogènes hydrophobes.

Figure I-35: Loi de Laplace.

Figure I-36: Capillaire cylindrique.

Figure I-37 : Mesures des angles de contact d'avancée et de reculée.

Figure I-38 : Diagramme Pression-Volume de systèmes "zeosil-eau": à droite) zéosil de type MFI et à gauche) zéosil de type *BEA. Les courbes expérimentales d'intrusion-extrusion sont obtenues après soustraction de la courbe correspondant à la compressibilité de l'eau (carrés noirs: courbe d'intrusion ; carré blancs: courbe d'extrusion).

Figure I-39 : Isothermes d'intrusion-extrusion des solutions aqueuses de LiCl dans la zéolithe silicalite-1 : représentation d'un cycle d'intrusion-extrusion. Pour une meilleure visibilité, les isothermes d'intrusion-extrusion sont décalées le long de l'axe des ordonnées.

Figure I-40 : Isothermes d'intrusion-extrusion de l'eau et des solutions aqueuses de LiCl dans le zéosil de type *BEA. Pour une meilleure visibilité, les isothermes d'intrusion-extrusion sont décalées le long de l'axe des ordonnées.

Chapitre II

Figure II-1 : Schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures d'adsorption en mode dynamique TGA 92 de SETARAM

Figure II-2 : Profil de température à 25°C.

Figure II-3 : Représentation schématique d'une thermobalance McBain.

Figure II-4 : Pénétrromètre.

Chapitre III

Figure III-1 : Diffractogrammes de rayons X aux « grands angles » de la FAU calcinée sous forme de microcristaux, nanofeuillets et nanocristaux.

Figure III-2 : Clichés MEB des zéolithes FAU obtenues : a) microcristaux, b) nanofeuillets et c) nanocristaux, et clichés MET des FAU e) nanofeuillets et f) nanocristaux.

Figure III-3 : Courbes ATG-ATD des zéolithes FAU brutes sous forme de microcristaux, nanofeuillets et nanocristaux.

Figure III-4 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de diazote des matériaux calcinés.

Figure III-5: Distributions en tailles de pores calculées par la méthode BJH pour les nanofeuillets et les nanocristaux.

Figure III-6 : Représentation en 3D de l'agent structurant $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$.

Figure III-7 : Représentation en 3D de l'agent structurant C5-diquat.

Figure III-8 : a) Diffractogrammes de rayons X aux « grands angles » de la silicalite-1 calcinée sous forme de microcristaux, nanofeuillets, nanocristaux et honeycombs, b) Diffractogramme de rayons X aux « bas angles » de la silicalite-1 non calcinée sous forme de nanofeuillets.

Figure III-9 : Clichés MEB de la silicalite-1 : a) microcristaux, b) nanofeuillets, c) nanocristaux et d) honeycombs.

Figure III-10 : Images MET des nanofeuillets et des nanocristaux de Silicalite-1.

Figure III-11 : Courbes ATG (bas) et ATD (haut) des zéolithes silicalite-1 brutes sous forme de microcristaux, nanofeuillets, nanocristaux et honeycombs.

Figure III-12 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de diazote des matériaux calcinés.

Figure III-13: Distributions en taille de pores calculées par la méthode BJH pour les nanofeuillets et les nanocristaux.

Figure III-14 : Représentation en 3D de l'agent structurant des nanoéponges MFI.

Figure III-15 : (a) Diffractogrammes de rayons X « grands angles » des zéolithes ZSM-5 calcinées sous forme de microcristaux, nanofeuillets, nanoéponge, (b) Diffractogrammes de rayons X « bas angles » des zéolithes ZSM-5 non calcinées sous forme de nanofeuillets et nanoéponges.

Figure III-16 : Clichés MEB des zéolithes ZSM-5 calcinées sous forme de : a) microcristaux, b) nanofeuillets, c) nanoéponges, et clichés MET des zéolithes ZSM-5 calcinées sous forme de : d) nanofeuillets, e) nanoéponges.

Figure III-17 : Courbes ATG (bas)/ATD (haut) des zéolithes ZSM-5 brutes sous forme de microcristaux, nanofeuillets et nanoéponges.

Figure III-18 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de diazote des matériaux calcinés.

Figure III-19 : Distributions en tailles de pores calculées par la méthode BJH pour les nanofeuillets et les nanoéponges

Figure III-20 : Représentation en 3 D de l'agent structurant des nanoéponges *BEA.

Figure III-21 : a) Diffractogrammes de rayons X aux « grands angles » des zéolithes beta calcinées sous forme de microcristaux, nanoéponge et nanocristaux, b) Diffractogramme de rayons X « bas angles » de la zéolithe *BEA sous forme de nanoéponges non calcinée.

Figure III-22 : Clichés MEB des zéolithes *BEA calcinées sous forme de : a) microcristaux, b) nanoéponges, c) nanocristaux, et clichés MET des zéolithes *BEA calcinées sous forme de : d) nanocristaux, e) nanoéponges.

Figure III-23 : Courbes ATG des zéolithes *BEA brutes de synthèse sous forme de nanoéponges et nanocristaux.

Figure III-24 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et de désorption (symboles vides) de diazote des matériaux calcinés.

Figure III-25 : Les distributions en tailles de pores calculées par la méthode BJH pour les nanocristaux et les nanoéponges.



Liste des tableaux

Chapitre I

Tableau I-1 : Tableau récapitulatif des caractéristiques des zéolithes utilisées lors de cette étude.

Tableau I-2 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de n-hexane dans les zéolithes de type FAU.

Tableau I-3 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de n-hexane dans les zéolithes de type MFI.

Tableau I-4 : Travaux dans la littérature sur l'adsorption de n-hexane dans les zéolithes de type *BEA.

Tableau I-5 : Comportement et caractéristiques énergétiques des différents zéosils.

Chapitre II

Tableau II-1 : récapitulatifs des conditions d'enregistrement des spectres RMN.

Chapitre III

Tableau III-1 : Résultats de FLUO X des différentes zéolithes de type FAU.

Tableau III-2 : Caractéristiques texturales des trois zéolithes FAU synthétisées.

Tableau III-3 : Pertes de masses déterminées par ATG.

Tableau III-4 : Propriétés texturales des quatre zéolithes silicalite-1 synthétisées.

Tableau III-5 : Valeurs des pertes de masse déterminées par ATG.

Tableau III-6 : Rapports Si/Al des différentes zéolithes de type ZSM-5 déterminés par FLUO X.

Tableau III-7 : Propriétés texturales des trois zéolithes ZSM-5 synthétisées.

Tableau III-8 : Rapports Si/Al des zéolithes *BEA de différentes morphologies déterminés par FLUO X.

Tableau III-9 : Propriétés texturales des trois zéolithes *BEA synthétisées.