

Méthodes et techniques expérimentales

Ce deuxième chapitre s'applique à présenter les différents protocoles et outils de synthèse, ainsi que les techniques de caractérisation utilisées au cours de ce travail de thèse.

II.1 Sources de produits chimiques utilisés

II.1.a Sources de silicium

Une solution colloïdale, commercialisée par Aldrich sous le nom de Ludox AS40, un alcoxy silane liquide, le tétraéthoxysilane (abrégé TEOS), ainsi qu'une poudre, le métasilicate de sodium ($\text{Na}_2\text{SiO}_3, 5 \text{H}_2\text{O}$), ont été utilisés en tant que source de silicium au cours de ce travail. Les caractéristiques de ces produits sont données dans le **Tableau 1**.

Tab.1: Composition massique et densité des différentes sources de silicium utilisées

Source de silicium	Fournisseur	SiO ₂	H ₂ O	Na ₂ O	Si(OCH ₂ CH ₃) ₄	d
Na ₂ SiO ₃ , 5H ₂ O	Riedel de Haën	27 %	55 %	28 %	0 %	(solide)
Ludox AS40	Sigma-Aldrich	40,00 %	59,59 %	0,41 %	0 %	1,295
TEOS	Rectapur	0 %	< 1 %	0 %	> 99 %	0,934

II.1.b Sources d'aluminium

Deux sources d'aluminium, à savoir l'aluminate de sodium (AlNaO_2) et le sulfate de sodium hexadécahydraté ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3, 18 \text{H}_2\text{O}$), ont été utilisées. Les caractéristiques de ces deux solides, sous forme de poudre, sont indiquées dans le **Tableau 2**.

Tab.2: Composition massique des différentes sources d'aluminium utilisées

Source d'aluminium	Fournisseur	Al ₂ O ₃	Na ₂ O	H ₂ O	SO ₃
AlNaO ₂	Carlo Erba	54,0 %	37,0 %	9,0 %	0 %
Al ₂ (SO ₄) ₃ , 18 H ₂ O	Riedel de Haën	15,3 %	0 %	48,6 %	36,1 %

II.1.c Autres sources d'éléments menant à la synthèse de zéolithes

La source d'hydroxyde de sodium et d'acide sulfurique, respectivement agent minéralisateur et modificateur de pH, sont présentés dans le **Tableau 3**. L'eau déionisée utilisée au cours de ce travail de thèse possède une résistivité comprise entre 12 et 16 MΩ.cm.

Tab.3: Autres sources d'éléments menant à la synthèse de zéolithes

Réactif (nom usuel)	Fournisseur	Pureté	M (g/mol)
Hydroxyde de sodium (NaOH)	Prolabo	> 99 %	40
Solution d'acide sulfurique (H ₂ SO ₄)	Alfa Aesar	1 N	98,08

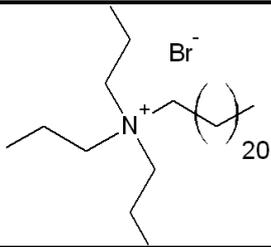
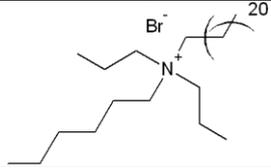
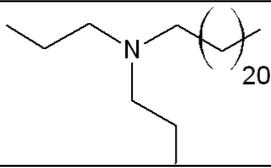
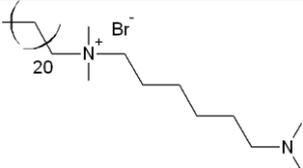
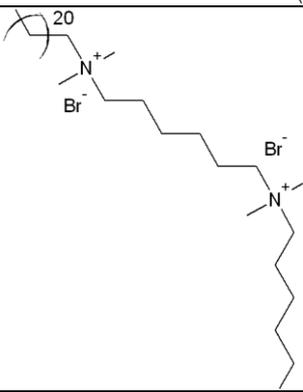
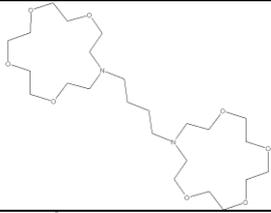
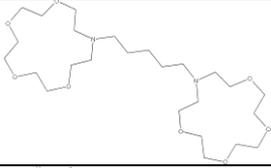
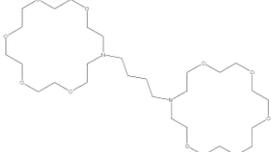
II.1.d Agents structurants

Au cours du chapitre précédent, l'intérêt d'utiliser des agents structurants pour la synthèse de zéolithes a été souligné (voir chapitre I.2.b). En dehors de cinq composés disponibles commercialement, présentés dans le **Tableau 4**, d'autres composés ont dû être synthétisés durant ce travail de thèse. Ces derniers sont indiqués dans le **Tableau 5**.

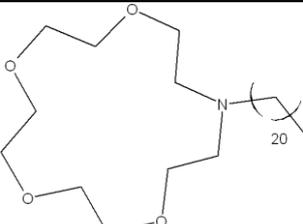
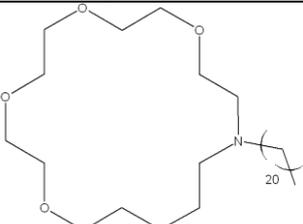
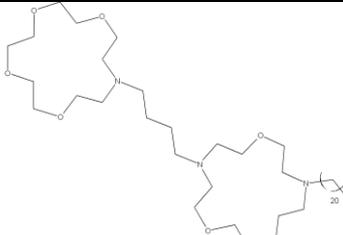
Tab.4: Agents structurants appliqués à la synthèse de zéolithes

Dénomination commerciale (nom usuel)	Formule	Fournisseur	Pureté	M (g/mol)
Hydroxyde de tétrapropylammonium en solution (TPAOH)		Fluka	1 M	203,4
15-éther-couronne-5 (C5)		Alfa Aesar	98 %	220,3
18-éther-couronne-6 (C6)		Alfa Aesar	99 %	264,3
1-aza-15-éther-couronne-5 (AC5)		Alfa Aesar	97 %	219,3
1-aza-18-éther-couronne-6 (AC6)		Alfa Aesar	95 %	263,3

Tab.5: Agents structurants synthétisés au laboratoire et appliqués à la synthèse de zéolithes

Nom usuel	Formule	Pureté	M (g/mol)
C ₂₂ -N(C ₃) ₃		> 95 %	532,8
C ₂₂ -N(C ₃) ₂ C ₆		> 95 %	574,8
C ₂₂ -N(C ₃) ₂		> 95 %	409,8
C ₂₂ -N(C ₁) ₂ C ₆ N(C ₁) ₂		> 95 %	561,8
C ₂₂ -N(C ₁) ₂ C ₆ N(C ₁) ₂ C ₆		> 95 %	726,9
AC5-4		> 95 %	492,6
AC5-5		> 95 %	506,6
AC6-4		> 95 %	580,8

Tab.5 (suite): Agents structurants synthétisés au laboratoire et appliqués à la synthèse de zéolithes

Dénomination commerciale (nom usuel)	Formule	Pureté	M (g/mol)
C ₂₂ -AC5		> 95 %	527,9
C ₂₂ -AC6		> 95 %	571,9
C ₂₂ -AC'5-4		> 95 %	800,3

II.1.e Composés organiques inhibiteurs de croissance

Le **Tableau 6** présente les composés organiques à base azotée sélectionnés dans le cadre de l'étude évaluant leur potentiel inhibiteur de croissance au cours de la formation de cristaux de zéolithes, dont les résultats sont présentés au cours du chapitre III. Le choix s'est porté sur un acide aminé basique, des polycations de différentes masses moléculaires, différents polyaromatiques ainsi que des ammoniums quaternaires linéaires et encombrants.

Tab.6: Composés organiques modificateurs de croissance commerciaux.

Composé organique ⁽¹⁾	Fournisseur	Pureté	M (g/mol)
L-lysine monohydrate	Alfa Aesar	98 %	164,21
Solution de PDADMA ; très faible M ⁽²⁾	Sigma Aldrich	35 %	< 100.000
Solution de PDADMA ; faible M ⁽²⁾	Sigma Aldrich	20 %	100.000-200.000
Solution de PDADMA ; moyen M ⁽²⁾	Sigma Aldrich	20 %	200.000-350.000
Solution de PDADMA ; fort M ⁽²⁾	Sigma Aldrich	20 %	400.000-500.000
Bromure de trioctylméthylammonium	Sigma Aldrich	97 %	448,61
Bromure de tétraoctylammonium	Sigma Aldrich	98 %	546,79
Chlorure de tridodécylméthylammonium	Sigma Aldrich	97 %	572,47
Bromure de tétradodécylammonium	Sigma Aldrich	> 99 %	771,22
Cristal violet	Alfa Aesar	> 90 %	407,99
Acridine	Sigma Aldrich	96 %	259,70
Bromure d'hexaméthonium	Sigma Aldrich	98 %	362,19
Chlorure de benzéthonium	Sigma Aldrich	98 %	448,08
Bromure de cétyltriméthylammonium	Sigma Aldrich	98 %	364,45

⁽¹⁾ Une représentation de ces différents composés est donnée au cours du chapitre III

⁽²⁾ PDADMA = chlorure de poly(diallyldiméthylammonium) ; M = masse molaire

II.1.f Réactifs chimiques et solvants

Les réactifs chimiques utilisés dans le cadre de la synthèse des différents agents structurants présentés dans le **Tableau 5** sont répertoriés dans le **Tableau 7**.

Tab.7: Réactifs chimiques utilisés pour la synthèse des agents structurants au laboratoire

Réactif	Fournisseur	Pureté	M (g/mol)
1,7-diaza-15-éther-couronne-5	VWR Intl	97 %	218,29
Dicarbonate de di- <i>tert</i> -butyl (diBOC)	Alfa Aesar	> 97 %	218,25
<i>N,N'</i> -dicyclohexylcarbodiimide (DCC)	Alfa Aesar	99 %	206,33
Anhydride succinique	Alfa Aesar	99 %	100,07
Dichlorure de glutaryle	Alfa Aesar	97 %	169,01
Dipropylamine (N(C ₃) ₂)	Sigma Aldrich	99 %	101,19
Tripropylamine (N(C ₃) ₃)	Sigma Aldrich	> 98 %	143,27
1-Bromohexane (C ₆ Br)	Alfa Aesar	99 %	165,08
1-Bromodocosane (C ₂₂ Br)	TCI	98,5 %	389,51
<i>N,N,N',N'</i> -tétraméthyl-1,6-diaminohexane	Sigma Aldrich	99 %	172,31
Triéthylamine	Alfa Aesar	99 %	101,19
Sulfate de sodium décahydraté	Alfa Aesar	99 %	322,19
Bicarbonate de sodium anhydre	Sigma Aldrich	> 99 %	105,99
Solution d'acide chlorhydrique	Merck	25 %	36,46
Chlorure d'hydrogène dans du diéthyléther	Alfa Aesar	2 M	36,46
Tétrahydruroaluminat de lithium	Alfa Aesar	97 %	37,95

Les solvants sont, quant à eux, présentés dans le **Tableau 8**. Certains sont purifiés au préalable par le système "Solvent Purification System" (SPS), permettant d'éliminer les traces d'eau et de dioxygène.

Tab.8: Les différents solvants utilisés pour la synthèse des agents structurants au laboratoire

Solvant (nom usuel)	Fournisseur	Pureté	d	T _{éb.} (°C)	Miscibilité ⁽¹⁾
Dichlorométhane (CH ₂ Cl ₂)	Alfa Aesar	SPS	1,30	39,8	εH ₂ O, C ₃ H ₆ O, EtOH, Et ₂ O, Meφ
Acétonitrile (CH ₃ CN)	Alfa Aesar	> 99 %	0,80	82,0	Tout sauf hydrocarbures saturés
Ethanol (EtOH)	Carlo Erba	> 99 %	0,79	79,0	H ₂ O, C ₃ H ₆ O, Et ₂ O, AcEt, CHCl ₃
Acétone (C ₃ H ₆ O)	Carlo Erba	> 99 %	0,78	56,1	H ₂ O, EtOH, Et ₂ O, AcEt, CH ₂ Cl ₂ , CHCl ₃
Propionitrile (C ₂ H ₅ CN)	Alfa Aesar	99 %	0,77	97,2	H ₂ O, EtOH, AcEt, Et ₂ O
Acétate d'éthyle (AcOEt)	VWR Intl	> 99 %	0,92	77,1	H ₂ O, EtOH, Et ₂ O, C ₃ H ₆ O
Tétrahydrofurane (THF)	Alfa Aesar	SPS	0,89	66,0	H ₂ O
Chloroforme (CHCl ₃)	VWR Intl	> 99 %	1,49	62,0	εH ₂ O, EtOH, Et ₂ O
Toluène (Meφ)	Alfa Aesar	SPS	0,87	110,6	AcEt, EtOH, CH ₂ Cl ₂
Diéthyléther (Et ₂ O)	Alfa Aesar	SPS	0,71	35,0	H ₂ O, C ₃ H ₆ O, EtOH, C ₄ H ₈ O ₂ , CHCl ₃

⁽¹⁾ ε = faible miscibilité.

II.2 Protocoles de synthèse de zéolithes

Les protocoles de synthèse comprennent la préparation du milieu réactionnel, le traitement hydrothermal permettant la cristallisation des zéolithes en milieu fermé et les étapes de récupération, lavage, et séchage des solides.

II.2.a Synthèses classiques

II.2.a.1 Réacteurs utilisés

Les réacteurs utilisés sont des autoclaves en acier inoxydable à ouverture rapide fabriqués par Autoclave France, présentés sur la **Figure 1 (gauche)**. Ils possèdent une chemise de polytétrafluorure d'éthylène (PTFE) de volume interne proche de 30 mL (soit 20 mL de volume utile). Ce type d'autoclave est compatible avec les étuves munies d'un système d'agitation de type "tourne-broche", permettant d'agiter ou non le milieu réactionnel.



Fig.1: Photographies d'un autoclave en acier inoxydable Autoclave France et de sa chemise en PTFE (gauche) ainsi que d'une étuve munie d'un système d'agitation de type "tourne-broche" (droite)

II.2.a.2 Préparation des gels de départ

À quelques détails près, le protocole de préparation est identique pour toutes les synthèses. La préparation s'effectue à température ambiante, sous agitation continue du mélange réactionnel. Les masses de réactifs, comprises entre 0,150 g et 10 g, sont pesées sur une balance possédant une précision de $\pm 0,001$ g.

Au vu des quantités de réactifs engagées, le mélange des différents constituants est généralement réalisé au sein même des chemises en PTFE, afin de limiter les pertes de matière. L'agent structurant, seul ou en solution aqueuse, est introduit en premier dans la chemise. La quantité d'eau est ensuite ajustée puis la source d'agent minéralisateur, l'hydroxyde de sodium, est ajoutée. Une fois le milieu homogénéisé, la source d'aluminium est introduite. Cette source d'aluminium dissoute dans le milieu réactionnel, la source de silicium est alors ajoutée. Au besoin, le pH est ajusté par l'ajout d'hydroxyde de sodium ou d'acide sulfurique.

II.2.a.3 Déroulement de la synthèse

Généralement, une période d'homogénéisation du milieu réactionnel précède le traitement hydrothermal. L'agitation du milieu réactionnel est maintenue pour une durée comprise entre 30 minutes et une journée à température ambiante. Une faible vitesse d'agitation pendant plusieurs heures est favorable au mûrissement (voir chapitre I.2.c.4). La chemise en PTFE est alors insérée dans l'autoclave en acier inoxydable.

En condition statique, l'autoclave est placé dans une étuve classique régulée à la température de consigne. En condition agitée, l'autoclave est placé dans une étuve munie d'un système d'agitation de type "tourne-broche", appelé également "tumbling". Une de ces étuves est présentée sur la **Figure 1 (droite)**. La vitesse de rotation est modulable jusqu'à 30 tours par minute, qui est généralement la vitesse fixée. La température peut varier entre 50 et 220°C, mais est classiquement maintenue entre 130 et 150°C. Il convient de noter que les temps de synthèse mentionnés correspondent au temps de chauffe total : ils ne tiennent pas compte de l'inertie du système durant la montée en température. Après réaction, le refroidissement du réacteur a lieu par immersion dans un bain d'eau froide. Chaque réacteur est nettoyé par autoclavage à 150°C d'une solution de soude à 20 % massique pendant une nuit minimum, puis est rincé à l'eau déionisée ensuite autoclavée à 150°C pendant une nuit.

II.2.b Synthèses en système d'expérimentation à haut-débit

II.2.b.1 Réacteurs utilisés

Un outil d'expérimentation à haut-débit a également été utilisé dans le cadre de ce travail de thèse. Composé de deux unités de chauffe permettant chacune d'accueillir 5 barres de 10 réacteurs, il a été développé par Top Industrie au cours de la thèse de Fécant.¹ Les 100 réacteurs, en Monel, comportent un volume interne de 5 mL (soit 3 mL de volume utile). Une unité de chauffe ainsi que les réacteurs utilisés sont présentés sur la **Figure 2 (gauche)**.



Fig.2: Photographies d'une unité de chauffe de l'outil d'expérimentation à haut-débit et des barres de réacteurs utilisées (gauche) ainsi que du robot de préparation des gels de synthèse (droite)

II.2.b.2 Préparation des gels de départ

En synthèse à haut-débit, les gels sont préparés par un robot distributeur de liquide Freedom EVO75, développé par Tecan et présenté sur la **Figure 2 (droite)**. L'utilisation de ce robot nécessite l'emploi de sources de réactifs sous forme liquide. Cependant, il n'est pas toujours possible d'obtenir ces sources à l'état liquide : c'est particulièrement le cas des sources d'aluminium, des germes de zéolithes et de certains agents structurants non solubles dans l'eau. Les poudres sont alors pesées sur une balance de précision ($\pm 0,0001$ g) et ajoutées directement dans les réacteurs.

Le robot est composé de deux seringues de prélèvement/distribution, l'une d'une capacité de 500 μ L et l'autre de 2500 μ L, terminées par deux aiguilles en PTFE. La méthode de prélèvement est adaptée selon la viscosité de la solution, et un rinçage des seringues est réalisé entre deux prélèvements. Les réacteurs sont remplis l'un après l'autre, selon l'ordre d'ajout des sources de réactifs défini (eau, agent minéralisateur, source de silicium), et homogénéisés par agitation magnétique. Il est cependant à noter que les sources à l'état solide sont ajoutées dans les réacteurs en premier. Jusqu'à trois barres de 10 réacteurs peuvent ainsi être préparées simultanément.

II.2.b.3 Déroulement de la synthèse

Au cours de la synthèse, les paramètres suivants peuvent être ajustés : la vitesse d'agitation, la durée et la température de l'étape de mûrissement, l'introduction de germes dans le gel ainsi que la durée et la température de synthèse hydrothermale. Typiquement, après la préparation des gels réactionnels, les réacteurs sont retirés des barres afin de procéder à l'étape de mûrissement. En effet, ces gels sont généralement denses et nécessitent l'utilisation de plaques d'agitation adaptées. L'étape de mûrissement est effectuée à température ambiante et sous une faible vitesse d'agitation, pour une durée allant jusqu'à 24 heures.

Les réacteurs sont alors replacés dans leurs barres respectives, elles-mêmes installées au sein de l'unité de chauffe (voir sur la **Figure 2 (gauche)**). L'étanchéité du système est assurée par un piston maintenu sous une pression de 30 bars d'azote. Chaque barre de 10 réacteurs peut être chauffée à une température maximale de 200°C, indépendamment des autres. Il est également possible d'homogénéiser le milieu réactionnel grâce à un système d'agitation magnétique.

Le refroidissement du milieu réactionnel en fin de synthèse est assuré par un échange de chaleur avec un fluide caloporteur (huile de silicone) circulant entre les barres et refroidi au moyen d'un cryostat. Chaque réacteur est nettoyé de la même manière qu'un autoclave classique, par autoclavage à 150°C d'une solution de soude, puis rinçage et autoclavage à 150°C d'eau déionisée.

II.2.c Récupération des produits

Le produit est récupéré par simple filtration sur une membrane en nylon de porosité 0,22 μm . Le produit est lavé à l'eau déionisée jusqu'à ce que le pH des eaux de lavage soit en-deçà de 8. Il est alors séché pendant une nuit dans une étuve ventilée à 100°C.

II.2.d Calcination des échantillons

Une calcination est généralement réalisée afin d'extraire le composé organique (agent structurant ou composé adsorbé) et l'eau résiduelle, permettant ainsi de libérer la porosité d'un matériau. Le produit à calciner est étalé en fine couche au fond d'un creuset en porcelaine, qui est à son tour placé dans un four à moufle Carbolite AAF1100 équipé d'un régulateur de température Eurotherm 3508. Les calcinations sont effectuées sous air en suivant le profil de température indiqué en **Figure 3**. Un premier palier vise à stabiliser la température, à 25°C. La montée en température comprend un palier à 200°C destiné à déshydrater le produit dans des conditions douces et limiter ainsi les phénomènes éventuels de désalumination par vapeur d'eau. Une seconde montée en température, plus douce (0,5°C/min), permet d'amener l'échantillon à la température de calcination (550°C) tout en minimisant l'impact sur ses propriétés structurales et texturales. Le refroidissement est soumis à l'inertie du four et nécessite jusqu'à 4 heures afin de retomber en-deçà d'une température de 150°C.

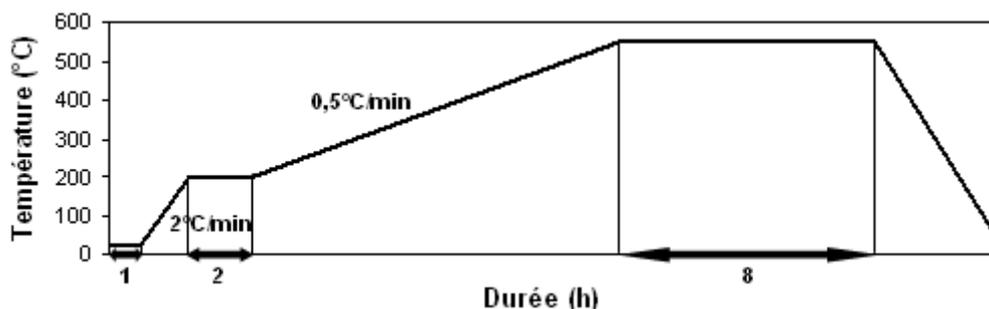


Fig.3: Profil de température utilisé pour la calcination des échantillons

II.3 Techniques de caractérisation

Au cours de ce travail de thèse, plusieurs techniques analytiques ont été utilisées afin de caractériser au mieux les produits de synthèse obtenus. Une courte description de chacune de ces techniques est donnée, ci-après.

II.3.a Diffraction de rayons X (DRX)

À l'issue des synthèses, les solides obtenus sont systématiquement analysés par diffraction de rayons X sur poudre, à température ambiante. Cette technique d'analyse permet l'identification des phases cristallines, l'estimation du taux de cristallisation des échantillons, la semi-quantification de certaines phases cristallines ainsi que l'évaluation du rapport molaire Si/Al des charpentes zéolithiques. L'identification est réalisée à l'aide du logiciel EVA Solid Solutions v.16.0, permettant la comparaison des diffractogrammes obtenus avec les

diffractogrammes de matériaux de référence possédés au laboratoire ou contenus dans des bases de données (fiches de l'International Center for Diffraction Data, ICDD).

II.3.a.1 Principe de la DRX – la loi de Bragg

De manière simple, un cristal est caractérisé par un ordre à longue distance et peut être décrit comme la répétition d'un motif atomique appelé maille élémentaire. Cette maille élémentaire définit un repère spatial de coordonnées (a, b, c). La répétition tridimensionnelle de la maille élémentaire peut également se définir comme un assemblage de plans d'atomes, ou plans cristallins. Tous les plans d'une même famille sont parallèles et espacés d'une distance constante appelée distance interréticulaire, notée d et exprimée en Å. Chaque famille de plan est représentée par trois nombres entiers appelés indices de Miller et notés (h, k, l).²

Au cours de l'acquisition d'un diffractogramme de rayons X, l'échantillon est irradié par un faisceau de rayons X avec un angle d'incidence θ variable. Par souci de simplification, considérons deux rayons X parallèles issus de ce faisceau, à un angle d'incidence θ donné. Ces rayons vont interagir avec deux atomes appartenant aux plans cristallins d'une même famille de plans. Si la différence de distance parcourue par ces deux rayons, égale à $2d \cdot \sin \theta$, est proportionnelle à un nombre entier de fois la longueur d'onde λ , les ondes diffusées vont s'additionner en phase pour produire une diffraction intense : c'est la loi de Bragg, écrite sous la forme $2d_{hkl} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$. Ainsi, un diffractogramme de rayons X représente les intensités diffractées par les familles de plans (h, k, l), de distance interréticulaire d_{hkl} , en fonction de l'angle d'incidence 2θ . Ce principe est schématisé sur la **Figure 4**.

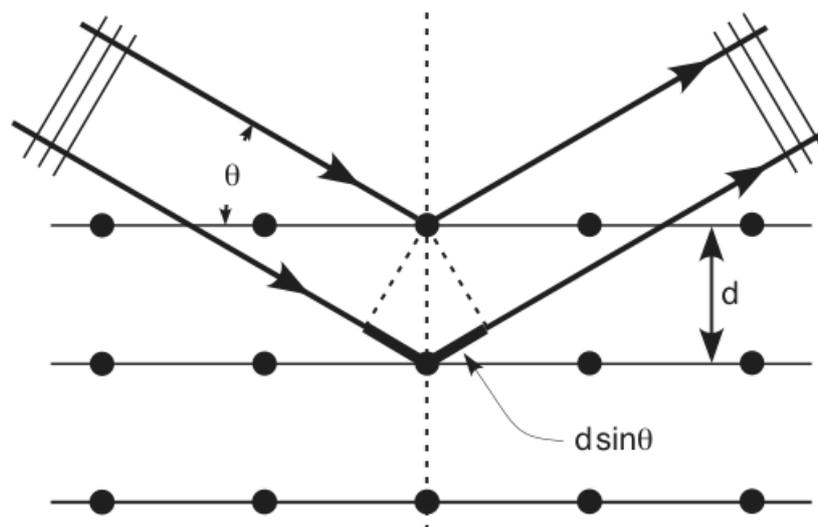


Fig.4: Représentation du principe de la diffraction de rayons X selon la loi de Bragg

II.3.a.2 Diffraction par réflexion, analyse de routine

Les analyses de routine sont effectuées en diffraction par réflexion, sur un diffractomètre Brüker AXS D4 Endeavor à fentes variables. L'échantillon à analyser est broyé puis pressé sur un porte-échantillon en acier, dont une raie de diffraction caractéristique

apparaît à 44,4 degrés. La surface de l'échantillon doit être plane. La source de rayons X est une anticathode au cuivre alimentée sous une tension de 40 kV et une intensité de 40 mA, fournissant une radiation K_{α} ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). Les données sont collectées à l'aide d'un détecteur à dispersion d'énergie "Sol-XE" sur un domaine angulaire en 2θ allant de 3 à 60 degrés par pas de 0,02 degrés. Le temps de comptage est de 1 seconde par pas.

II.3.a.3 Diffraction en transmission

Les solides organisés à l'échelle mésoscopique sont caractérisés par des raies de diffraction supplémentaires apparaissant généralement en-deçà de 3 degrés ($\text{CuK}\alpha$). Ces solides sont analysés en diffraction par transmission, sur un diffractomètre PANalytical MPD X'Pert Pro à fentes variables. L'échantillon à analyser est broyé puis déposé entre 2 feuilles de capton dans un porte-échantillon plan rotatif. La source de rayons X est une anticathode au cuivre alimentée sous une tension de 35 kV et une intensité de 35 mA, fournissant une radiation K_{α} ($\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). Les données sont collectées à l'aide d'un détecteur rapide "Xcelerator" sur un domaine angulaire en 2θ allant de 0,5 à 70 degrés par pas de 0,02 degré. Le temps de comptage est de 1,5 secondes par pas.

II.3.a.4 Détermination du taux de cristallisation

Le taux de cristallisation indique la proportion de phase cristalline au sein d'un échantillon par rapport à la matière totale. Sa détermination est une mesure relative qui nécessite le choix d'un échantillon de référence : durant ce travail de thèse, le taux de cristallisation est évalué dans le cadre d'études comparatives ponctuelles en prenant pour référence l'échantillon de structure identique présentant les intensités de pics de diffraction les plus intenses, à volume diffractant égal. De manière pratique, plusieurs pics de diffraction appartenant au domaine angulaire en 2θ allant de 15 à 35 degrés et parmi les plus intenses sont sélectionnés. Après soustraction du bruit de fond, la somme des surfaces de ces pics de diffraction est rapportée à celle des mêmes pics de l'échantillon de référence.

Il est à noter la possibilité de comparer directement les intensités desdits pics lorsque la taille et la morphologie des cristaux de zéolithes sont similaires. Ce n'est cependant pas le cas lorsque la morphologie (orientation préférentielle, modifiant les intensités relatives des pics de diffraction) ou la taille (écrasement des pics au profit d'une augmentation de leur largeur : la surface totale du pic reste inchangée) de ces cristaux évolue. Le suivi de cette valeur au cours d'une synthèse hydrothermale permet d'établir une cinétique de cristallisation.

II.3.a.5 Semi-quantification des phases cristallines

Dans le cas de certains minéraux, une méthode d'estimation des proportions de phases cristallines est utilisée. Treacy *et al.* ont développé un algorithme informatique simulant les diffractogrammes de rayons X de mélanges de phases cristallines. En particulier, leurs travaux ont porté sur la structure cubique faces centrées (cfc) du carbone diamant et hexagonale de la londsdaleite, aux diffractogrammes analogues à ceux des zéolithes de types structuraux

respectifs **FAU** et **EMT**.³ Ils ont ainsi simulé une série de diffractogrammes de rayons X en fonction d'un coefficient α , représentant le rapport structure cubique/structure hexagonale au sein de l'échantillon. En considérant les intensités relatives de chacun des trois premiers pics de la structure hexagonale (diffractés par les familles de plans (100), (002) et (101)), et en associant l'intensité du pic d'indexation hexagonale (002) à celle du premier pic d'indexation cubique (111), ces deux pics ayant des angles de diffraction extrêmement proches ($2\theta = 6,24^\circ$), il est possible de tracer trois équations de la forme $I_i/\Sigma I_i = f(\alpha)$.⁴ La **Figure 5** présente l'abaque obtenu, permettant par la suite de retrouver la valeur du coefficient α à partir de diffractogrammes expérimentaux. La précision de la mesure est de 5 %.

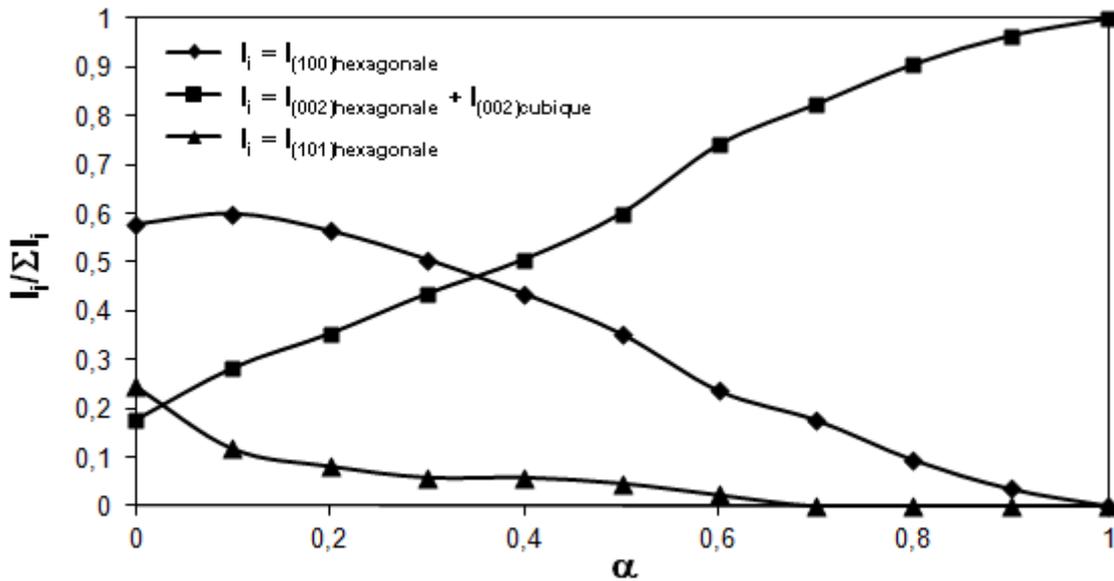


Fig.5: Détermination du coefficient α , représentant le rapport **FAU** (cubique)/**EMT** (hexagonale) d'un échantillon en fonction des intensités des trois premiers pics de diffraction de la structure hexagonale et du premier pic de diffraction de la structure cubique³

II.3.a.6 Paramètres de maille et rapport Si/Al

L'indexation des diffractogrammes de matériaux lavés et séchés est réalisée à l'aide du logiciel EVA Solid Solutions V16.0. Les paramètres de maille (dimensions de la maille élémentaire dans l'espace) des zéolithes synthétisées au cours de ce travail de thèse sont déterminés à partir de 5 pics de diffraction appartenant au domaine angulaire en 2θ compris entre 20 et 40 degrés et en appliquant les formules suivantes :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (\text{cubique (type structural FAU)})$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{4}{3a^2}(h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{hexagonal (type structural EMT)})$$

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (\text{orthorhombique (type structural MFI)})$$

Avec d_{hkl} , distance interréticulaire de la famille de plans d'indices de Miller (hkl),
 a_0 , paramètre de la maille cubique,
 a, b et c, paramètres des mailles hexagonale et orthorhombique.

Il convient de noter que cette méthode, rapide à mettre en œuvre dans le cadre du traitement d'un grand nombre de diffractogrammes, ne permet d'obtenir qu'une valeur moyenne approximative. En toute rigueur, la valeur des paramètres de maille est déterminée à l'issue d'un raffinement des paramètres de maille ou par l'utilisation de logiciels ad-hoc.

Au cours du chapitre I.1.a, la différence de longueur entre les liaisons Al-O et Si-O a été évoquée. Partant de ce constat, différentes équipes se sont attachées à réaliser des corrélations entre le nombre d'atomes d'aluminium contenus dans une maille élémentaire N_{Al} et les paramètres ou le volume de cette même maille élémentaire. Ainsi, dans le cas du type structural **FAU**, deux relations linéaires ont été proposées. Leur domaine de validité dépend du nombre d'atomes d'aluminium.

$$N_{Al} = 115,2 \cdot (a_0 - 24,191) ; N_{Al} \in [48 ; 77] \quad (\text{Breck et Flanigen})^5$$

$$N_{Al} = 112,4 \cdot (a_0 - 24,233) ; N_{Al} < 52 \quad (\text{Fichtner-Schmittler } et al.)^6$$

Il convient de noter que la structure d'une zéolithe peut s'adapter sous l'influence de l'hydratation ou suivant la nature des cations compensateurs de charge ou autres molécules occluses dans la porosité. Ceci a pour effet de modifier la valeur des paramètres de maille, entraînant des déviations dans la validité de ces relations.

Dans le cas du type structural **EMT**, de telles relations empiriques sont difficilement extrapolables. Cependant, il est possible d'utiliser les mêmes relations linéaires en définissant pour cette structure hexagonale, de paramètres (a, b(=a), c) un paramètre cubique équivalent a_0 défini comme l'arête d'une structure cubique de 192 hétéroatomes (Si + Al) qui aurait un volume deux fois supérieur à celui de la structure hexagonale, possédant 96 hétéroatomes.

$$a_{0(\text{équivalent})} = [2 \cdot (a \cdot b \cdot c)]^{(1/3)}$$

Pour le type structural **MFI**, Guth *et al.* ont établi une corrélation simple entre le volume de la maille élémentaire, $V_{u.c.}$, et le nombre d'atomes d'aluminium contribuant à cette maille élémentaire. Cette corrélation est valable uniquement pour les zéolithes dont le rapport molaire Si/Al est supérieur à 13.

$$N_{Al} = \frac{V_{u.c.} - 5341}{11,905} ; N_{Al} \in [0 ; 7] \quad (\text{Guth et al.})^7$$

Le rapport molaire Si/Al est alors défini comme le rapport du nombre total d'hétéroéléments (Si + Al) contribuant à la formation d'une maille élémentaire auquel le nombre d'atomes d'aluminium N_{Al} est soustrait, sur le nombre d'atomes d'aluminium N_{Al} .

II.3.b Microscopies électroniques

Par l'utilisation d'un faisceau d'électrons accélérés qui, en convergeant, vont venir balayer la surface d'un échantillon, les microscopes électroniques permettent d'en obtenir une image agrandie, d'une résolution jusqu'à cent fois supérieure aux microscopes optiques. La résolution limite est imposée par la longueur d'onde du rayonnement utilisé. Les techniques de microscopie électronique sont essentiellement utilisées afin d'analyser la taille et la morphologie d'un échantillon, mais également pour détecter la présence de phases cristallines annexes ou amorphes.

II.3.b.1 Microscopie électronique à balayage (MEB)

De manière courante, les échantillons sont analysés par microscopie électronique à balayage par un microscope JEOL JSM-6340F et sous une tension d'accélération de 1 kV. Les échantillons sont préparés par le simple dépôt d'une goutte de solution contenant le matériau dispersé dans de l'éthanol sur un plot en aluminium, ensuite séchée sous une lampe infrarouge. Dans le cas où une analyse dispersive en énergie est réalisée, cette même goutte de solution est déposée sur un plot en carbone préalablement poli. La distribution de taille des particules cristallines est déterminée en considérant une population de 100 cristaux et en réalisant les mesures par le biais du logiciel LoGraMi, développé en interne.

II.3.b.2 Microscopie électronique en transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission se révèle indispensable afin d'analyser finement les échantillons d'une taille inférieure à 100 nm. Ils sont alors observés par un microscope JEOL JEM-2100F équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie JEOL EX-2300-BU sous une tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons sont broyés, puis dispersés sous irradiation ultrasonore dans de l'éthanol. Une goutte de cette suspension est alors prélevée et déposée sur une grille en cuivre recouverte d'un film mince de carbone, ensuite séchée sous une lampe infrarouge : il s'agit de la méthode d'analyse directe. Lors des analyses dispersives en énergie (EDX), l'échantillon est incliné de 7° pour une durée d'analyse de 30 secondes.

Dans le cas de nanofeuillets de zéolithe, l'analyse est réalisée sur coupe afin d'éviter l'orientation préférentielle des nanofeuillets. 45 mL de médium d'inclusion Epoxy, 32 mL de durcisseur DDSA (anhydride dodécénylsuccinique) et 17 mL de durcisseur MNA (anhydride méthylnadique) sont mélangés à température ambiante, durant 30 minutes. 1 mL de la

solution résultante est alors prélevé, et homogénéisé en présence de 2 % volumique d'accélérateur DMP-30 (2,4,6-tris(diméthylaminométhyl)phénol), durant 15 minutes : la solution résultante est appelée mélange d'inclusion. Une inclusion pour coupe longitudinale est alors réalisée, en ajoutant au sein d'une gélule de 1 mL une pointe de spatule de l'échantillon, et 0,75 mL du mélange d'inclusion. La gélule est ensuite placée dans un four de polymérisation, à 60°C durant 48 heures. Le bloc d'inclusion résultant est alors découpé au moyen d'un appareil d'ultramicrotomie, de manière à obtenir une coupe ultramicrotomique de forme trapézoïdale d'une épaisseur de 70 nm.

II.3.c Manométrie d'adsorption d'azote

À l'interface solide-gaz, les molécules issues de la phase gazeuse peuvent soit rebondir, soit se fixer à la surface du solide selon une interaction de type van der Waals. Ce phénomène, appelé physisorption, entraîne la condensation des molécules à la surface du solide. Généralement, les équilibres de physisorption sont représentés par des courbes isothermes, décrivant la quantité adsorbée en fonction de la pression relative P/P^0 où P est la pression d'équilibre du gaz au-dessus du solide et P^0 est la pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure (77 K dans le cas de l'azote). Ainsi, la manométrie d'adsorption d'azote permet la détermination des caractéristiques texturales de solides préalablement calcinés à l'échelle des micropores (taille de pore < 2 nm) et des mésopores (2 nm < taille de pore < 50 nm).⁸

L'étude est réalisée à l'aide d'un appareil Micromeretics ASAP 2010. Environ 50 mg d'un échantillon sont pesés avec précision dans un tube en verre. Un insert est ajouté, destiné à diminuer le volume mort. Une étape d'activation, permettant de libérer la porosité du matériau des molécules adsorbées, est réalisée dans les conditions typiques suivantes : le tube est d'abord chauffé à 100°C sous vide poussé (10^{-2} Torr) pendant 30 minutes, puis à 500°C pendant 6 heures après une montée en température de 5°C/minute. Le tube est de nouveau pesé pour déterminer précisément la quantité de produit dégazé, avant d'être immergé dans un vase Dewar contenant de l'azote liquide ($T = 77$ K). L'isotherme est déterminée selon une table de 70 points de pression relative. Sa forme est caractéristique de la taille des pores composant l'échantillon. Les données ($P/P^0 = f(V_{\text{adsorbé}})$) de l'isotherme sont ensuite traitées pour extraire ses caractéristiques texturales. La surface spécifique des matériaux est déduite de l'isotherme d'adsorption en utilisant la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET).⁹ Elle est obtenue en appliquant l'équation :

$$S_{BET} = \frac{V_{\text{mono}} \cdot N_A \cdot \sigma}{V_m} \approx 4,35 \cdot V_{\text{mono}}$$

Avec V_{mono} le volume de la monocouche statistique d'azote adsorbée sur le solide (exprimé en cm^3 STP/g et égal à l'inverse de l'origine de la droite $1/(V_{\text{ads}} \cdot (P^0/P - 1)) = f(P/P^0)$ tracée dans un domaine linéaire de pression relative (typiquement à P/P^0 compris entre 0,1 et 0,3)) ; N_A le nombre d'Avogadro (égal à $6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ; σ la surface de projection d'une

molécule d'azote (égale à $16,2 \text{ \AA}^2$) et V_m le volume molaire de l'azote dans les conditions normale de pression et de température ($22,414 \text{ L/mol}$).

Le volume microporeux et la surface externe sont déterminés à l'aide de la méthode "t-plot" (diagramme t) développée par Lippens et de Bauer, dans le domaine P/P^0 compris entre 0,2 et 0,5.¹⁰ La méthode "single point" (point unique) permet également d'estimer le volume microporeux du solide, en lisant la valeur du volume d'azote adsorbé, exprimée en $\text{cm}^3 \text{ STP/g}$, sur une portion rectiligne de l'isotherme d'adsorption dans le domaine P/P^0 compris entre 0,2 et 0,3. Une simple multiplication par le rapport des masses volumiques de l'azote à l'état gazeux et à l'état liquide ($\rho_{\text{gaz}(\text{N}_2)}/\rho_{\text{liquide}(\text{N}_2)} = 1,547 \cdot 10^{-3}$) permet alors d'obtenir la valeur du volume microporeux du solide.

Le volume poreux total adsorbé, exprimé en $\text{cm}^3 \text{ STP/g}$, peut également être directement lu sur l'isotherme d'adsorption à $P/P^0 = 0,99$. En multipliant par le rapport des masse volumiques $\rho_{\text{gaz}(\text{N}_2)}/\rho_{\text{liquide}(\text{N}_2)}$, la valeur du volume poreux total du solide est directement obtenue. Le volume mésoporeux du solide est alors calculé comme la différence entre le volume poreux total du solide et le volume microporeux du solide.

II.3.d Résonance magnétique nucléaire (RMN) en milieu liquide

La spectroscopie de résonance magnétique nucléaire (RMN) est un outil essentiel pour la caractérisation d'un vaste nombre de systèmes à l'échelle atomique. Elle permet de sonder la structure et la dynamique des molécules en étudiant les transitions de spins nucléaires. En l'absence de champ magnétique, ces transitions sont de même énergie (dites également "dégénérées"). Elles acquièrent une énergie différente en présence d'un champ magnétique : c'est l'effet Zeeman. Le signal RMN est proportionnel à la différence d'énergie entre ces niveaux, habituellement très faible dans la gamme des radiofréquences. Ainsi, l'intensité et la résolution du signal augmentent avec la puissance du champ magnétique appliqué.¹¹

Les spectres RMN du proton (^1H) et du carbone (^{13}C) des agents structurants ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre RMN BRUKER Avance 300. Le solvant utilisé est le chloroforme deutéré (CDCl_3). Quelques gouttes de tétraméthylsilane (TMS) sont ajoutées afin de calibrer les spectres. Les conditions d'enregistrement concernant toutes les analyses par RMN liquide sont données dans le **Tableau 9**.

Tab.9: Conditions d'enregistrement des spectres RMN en milieu liquide

Propriété	RMN(^1H)	RMN(^{13}C)
ν (fréquence de résonance, MHz)	300,13	75,47
SW (fenêtre spectrale, ppm)	15,896	258,772
O1P (Centre du spectre, ppm)	6	120
D1 (temps de relaxation longitudinal, s)	2	2
Ns (nombre de scans)	16	512-8.000

L'identification et la vérification de la pureté des agents structurants organiques s'effectuent par RMN_(l) ¹H, la RMN_(l) ¹³C servant principalement à apporter un complément d'information concernant les analyses des espèces organiques lorsque les spectres ¹H ne suffisent pas. Afin de caractériser qualitativement le composé organique occlus dans un matériau, une quantité précise de ce dernier (environ 50 mg) est dissoute au préalable dans 2 mL d'une solution aqueuse d'acide fluorhydrique à 40 % massique. Après dissolution totale, 0,8 mL du mélange résultant sont introduits dans un tube RMN en PTFE en présence de 0,2 mL d'oxyde de deutérium (eau lourde, D₂O). Dans le cas d'analyses quantitatives, 25 µL d'une solution de dioxane de concentration connue sont également ajoutés dans le tube RMN en PTFE. Le rôle du dioxane est celui d'un étalon interne.

II.3.e Analyses thermiques

Les analyses thermiques sont des techniques qui mesurent l'évolution, en fonction de la température, du temps et de l'atmosphère, des événements thermiques survenant au sein d'un matériau inorganique.

II.3.e.1 Analyse thermogravimétrique (ATG)

Cette technique est basée sur la mesure des pertes de masse au cours de la montée progressive en température d'un échantillon et permet, dans le cadre de ce travail de thèse, de quantifier les différents teneurs en eau et en matières organiques des matériaux après les étapes de lavage et de séchage. Les mesures ont été effectuées sur un thermoanalyseur TA Instrument SDT 2960. Environ 30 mg de solide sont placés dans un creuset en alumine. Ce dernier est placé sur une thermobalance sous un courant d'air reconstitué (environ 20 % en O₂ et 80 % en N₂) dont le débit est fixé à 1L/h, avec une montée en température de 5°C/min sur une gamme de température allant de 20 à 800°C. Après un premier cycle de mesure, un second cycle appelé "blanc" est réalisé afin d'éliminer les problèmes liés à la poussée d'Archimède et les dérives dues à la capacité calorifique du matériau. Selon les besoins, cette technique peut être couplée à une analyse thermique différentielle (ATD) des matériaux, ou une analyse en ligne des effluents gazeux par un spectromètre infrarouge ou un spectromètre de masse.

II.3.e.2 Analyse thermique différentielle (ATD)

En enregistrant au cours de la montée en température les variations enthalpiques liées aux réactions de désorption ou de décomposition, l'ATD permet d'étudier la nature thermique de la perte de masse à une température donnée. Elle consiste en un suivi de l'évolution de la différence de température entre l'échantillon étudié et un corps de référence soumis à la même loi de chauffage. Toute transformation cristalline ou tout départ de molécule entraîne une différence de température ΔT entre la référence et le produit analysé, se traduisant par l'apparition d'un pic. La transformation est dite exothermique si $\Delta T > 0$ et endothermique si $\Delta T < 0$. La désorption d'eau d'une structure microporeuse se traduit toujours par un

endotherme et ce, quelle que soit l'atmosphère utilisée. Par contre, dans le cas d'une molécule organique, le départ conduit à un signal endothermique sous argon et exothermique sous atmosphère oxydante (O₂ ou air) en raison de la combustion de l'espèce organique.

II.4 Modélisation moléculaire

Les progrès réalisés dans la modélisation à l'échelle atomique et dans les méthodes de simulation numérique, couplés à l'évolution des ordinateurs, permettent aujourd'hui de réaliser des études numériques réalistes de systèmes hétérogènes complexes tels que les zéolithes.¹² Les travaux de modélisation moléculaire ont été réalisés à l'aide du logiciel MS Modelling 5.5 commercialisé par ACCELERYS. Pour un système zéolithe-composé organique prédéfini, le logiciel procède à de multiples modifications fines de leur géométrie respective afin de minimiser les énergies potentielles du système final. Les valeurs de ces énergies, exprimées en kcal/mol, permettent de prédire jusqu'à un certain degré l'aptitude d'un composé organique à diriger la formation d'une structure zéolithique souhaitée.

II.4.a Champ de force COMPASS

En mécanique moléculaire, un champ de force désigne l'ensemble des équations et de leurs paramètres décrivant la surface d'énergie potentielle d'un modèle à l'échelle atomique. Cette énergie potentielle peut être exprimée comme la somme des énergies de liaison, d'une part, et des énergies non-liées, d'autre part. L'énergie de liaison est le potentiel dû aux liaisons covalentes et contient un terme d'élongation ainsi qu'un terme de déformation angulaire. L'énergie non-liée contient à la fois les interactions de répulsion-dispersion, appelées également interactions de van der Waals, et les interactions électrostatiques, ou Coulombienne, prenant place entre des atomes séparés par plus de trois atomes ou appartenant à des molécules différentes.¹²

Le champ de force COMPASS (Condensed-phase Optimized Molecular Potentials for Atomistic Simulation Studies), implémenté dans le module "Forcite" du logiciel, est le premier champ de force paramétré à partir de courbes de potentiels obtenues par calculs quantiques, permettant la prédiction précise et simultanée des propriétés des phases gazeuses et des phases condensées.¹³⁻¹⁴ Les énergies de couplage, considérant les interdépendances entre les termes de valence et de distorsion, sont ainsi accessibles. Ces énergies sont particulièrement importantes à prendre en compte pour la prédiction des fréquences vibrationnelles et des variations structurales associées aux changements de conformation des composés organiques.

Des méthodes de calcul basées sur l'utilisation du champ de force COMPASS ont été utilisées pour les systèmes étudiés. Ces calculs sont rendus possibles par la validation de l'approximation de Born-Oppenheimer, permettant d'écrire l'énergie comme une fonction de coordonnées nucléaires.¹⁵ En effet, la masse du noyau étant conséquente par rapport à celle

des électrons, seule sa position est prise comme constante et le mouvement des électrons est considéré comme découplé du mouvement du noyau, simplifiant l'équation de Schrödinger.

II.4.b Paramètres de calcul

Les paramètres de calcul utilisés pour l'optimisation de géométrie sont présentés dans le **Tableau 10**. Les charges sont calculées à l'aide du module "Charge Using QEq".¹⁶ Dans la plupart des systèmes étudiés, le nombre d'atomes d'aluminium est très faible voire nul (compensation des charges positives apportées par les composés organiques). Le système est donc très peu chargé, et la réalisation d'un calcul de charges très fin ne prend ainsi pas nécessairement plus de temps. Il convient de noter que l'ensemble des atomes est relaxé : seuls les paramètres et le volume de maille sont fixés.

Tab.10: Paramètres de calcul utilisés pour l'optimisation de géométrie, via le module Forcite

Champ de force	COMPASS
Critères de convergence	Energie : 0,001 kcal/mol
	Force : 0,05 kcal/mol/Å
	Itérations : 5.000
Calcul de charges	Module de calcul : Charge using QEq
	Charge initiale : Formal
	Itérations : 500
	Limite de convergence : $5 \cdot 10^{-4}$ e
Méthode de sommation	Paramètres de réglage : QEq-charged 1.1
	Molécules : atom based
	Systèmes périodiques : Ewald

II.4.c Méthodologie développée

La **Figure 6** résume schématiquement la méthodologie suivie. Avant toute optimisation de géométrie, le module "Sorption" est utilisé. À l'aide d'une méthode de Monte-Carlo développée par Metropolis *et al.*¹⁷ et basée sur l'utilisation du champ de force COMPASS, le logiciel va déterminer les sites d'adsorption préférentiels d'une charge fixe de molécules d'un composé organique potentiellement structurant (appelé simplement "structurant" par la suite) au sein de la microporosité d'une structure zéolithique. Les calculs d'optimisation de géométrie sont réalisés à partir d'une structure cristalline de dimensions ($a=x$, $b=y$, $c=z$) (a , b et c étant les paramètres de maille de la zéolithe considérée), et contenant 0 ou 1 composé organique. Généralement, une maille de zéolithe a été considérée ($a=1$, $b=1$, $c=1$).

Deux critères énergétiques définissent les interactions prenant place entre une charpente inorganique microporeuse et un structurant. Le premier critère correspond à une énergie d'interaction "host-guest", appelé couramment "énergie d'adsorption" dans un souci d'homogénéité avec de précédents travaux réalisés par Casci *et al.*¹⁸ Cette énergie d'adsorption est définie comme la différence entre l'énergie totale du système [zéolithe + structurant] et les

énergies individuelles de la zéolithe ainsi que du structurant pris dans sa conformation la plus stable dans le vide.

$$E_{adsorption} = E_{\{zéolithe/structurant\}} - E_{zéolithe} - E_{structurant}^i$$

Avec $E_{adsorption}$, l'énergie d'interaction "host-guest",
 $E_{(zéolithe/structurant)}$, l'énergie totale du système zéolithe + structurant,
 $E_{zéolithe}$, l'énergie de la structure zéolithique seule,
 $E_{structurant}^i$, l'énergie du structurant pris dans sa conformation la plus stable dans le vide.

Pour qu'un structurant soit favorable à un type structural défini, il a été déterminé empiriquement au cours d'un travail de thèse précédent que la valeur de son énergie d'adsorption devait atteindre, au minimum, 20 % de la valeur de l'énergie d'adsorption du meilleur agent structurant connu pour ce type structural.¹ Plus cette valeur sera négative, plus le composé organique aura d'affinité pour la charpente. Dans le cas du calcul de l'énergie du structurant, il est à noter que la minimisation d'énergie ne permet pas de franchir les barrières énergétiques séparant plusieurs conformations possibles. La valeur obtenue peut donc correspondre à un minimum local, et n'est donc pas nécessairement la plus favorable énergétiquement. Ceci est d'autant plus vrai que le composé organique testé est flexible. Pour tenter de s'affranchir de cette limitation, une optimisation de géométrie est effectuée sur plusieurs conformations de chaque composé organique : la conformation présentant la valeur d'énergie la plus favorable est sélectionnée.

Un deuxième critère énergétique, appelé "énergie de déformation", correspond à l'énergie de contraintes stériques subie par les structurants occlus dans la microporosité des zéolithes. Cette énergie de déformation est définie comme la différence entre l'énergie du structurant dont la géométrie a été optimisée au sein de la porosité de la zéolithe et l'énergie du structurant pris dans sa conformation la plus stable dans le vide. Plus cette valeur sera élevée, plus le composé organique aura du mal à s'adapter à la porosité et moins il sera susceptible d'être un bon agent structurant. Empiriquement toujours, A. Fécant a démontré au cours de son travail de thèse et par modélisation moléculaire que des composés organiques occlus dans la porosité d'une zéolithe étaient rarement de bons agents structurants au-delà d'une valeur d'énergie de contraintes stériques limite de 2 kcal/mol.¹

$$E_{déformation} = E_{structurant}^f - E_{structurant}^i$$

Avec $E_{déformation}$, l'énergie de contraintes stériques,
 $E_{structurant}^f$, l'énergie du structurant dont la géométrie a été optimisée au sein de la porosité de la zéolithe,

$E_{\text{structurant}}^i$, l'énergie du structurant pris dans sa conformation la plus stable dans le vide.

Le champ de forces COMPASS semble adapté à l'étude de systèmes aluminosilicate. Un bon accord avec l'expérimentation sur la localisation d'agents structurants à l'intérieur de la porosité a été observé au cours d'un travail de thèse précédent.¹ Il s'agit d'une approche qualitative se basant sur une relation stérique entre les composés organiques et les structures zéolithiques, permettant ainsi de sélectionner les meilleurs candidats pour diriger la formation spécifique d'un type structural prédéfini. Cette approche sera développée au cours des chapitres IV et V afin d'élaborer de nouveaux composés organiques texturants et structurants.

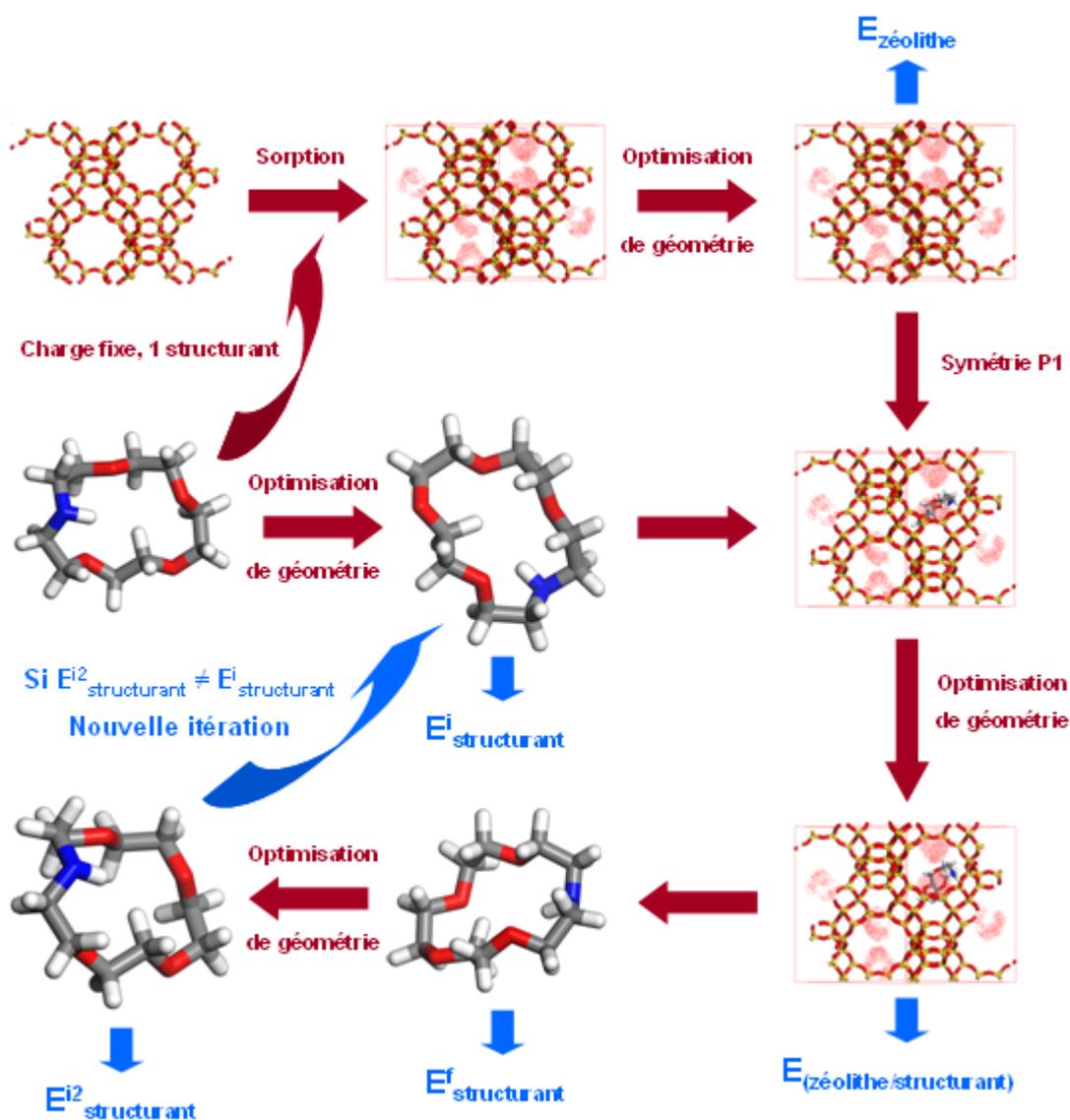


Fig.6: Méthodologie suivie lors de l'étude des interactions entre un composé organique potentiellement structurant et la charpente d'une zéolithe

Références bibliographiques

- ¹ A. Fécant, Thèse de Doctorat, Université de Lyon – École Nationale Supérieure de Lyon (2007)
- ² J. Lynch, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels – Manuel pratique de caractérisation*, Editions Technip, Paris (2001) 199
- ³ M.M.J. Treacy, J.M. Newsam, M.W. Deem, *Proc. Roy. Soc. Ser. A* **433** (1991) 499
- ⁴ F. Delprato, Thèse de Doctorat, Université de Haute-Alsace, Mulhouse (1989)
- ⁵ D.W. Breck, E.M. Flanigen, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London (1968) 47
- ⁶ H. Fichtner-Schmittler, U. Lohse, G. Engelhardt, V. Patzelova, *Cryst. Res. Technol.* **19** (1984) K1
- ⁷ J.-L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, N. Brunard, J.-F. Joly, D. Espinat, *Zeolites* **12** (1992) 929
- ⁸ D. Uzio, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels – Manuel pratique de caractérisation*, Editions Technip, Paris (2001) 6
- ⁹ S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309
- ¹⁰ B.C. Lippens, J.H. de Boer, *J. Catal.* **4** (1965) 319
- ¹¹ J.-C. Roussel, *Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels – Manuel pratique de caractérisation*, Editions Technip, Paris (2001) 281
- ¹² A. Boutin, F. Leroy, K.S. Smirnov, *Les matériaux Micro et Mésoporeux - Caractérisation*, Groupe Français des Zéolithes, EDP Sciences, Les Ulis (2004) 255
- ¹³ H. Sun, *J. Phys. Chem. B.* **102** (1998) 7338
- ¹⁴ H. Sun, P. Ren, J.R. Fried, *Comput. Theor. Polymer Sci.* **8** (1998) 229
- ¹⁵ A.R. Leach, *Molecular Modelling, Principles and Applications*, 2nd Edition, Pearson Education Limited (2001)
- ¹⁶ A.K. Rappe, W.A. Goddard, *J. Phys. Chem.* **95** (1991) 3358
- ¹⁷ N. Metropolis, A.W. Rosenbluth, M.N. Rosenbluth, A.H. Teller, E. Teller, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1087
- ¹⁸ J.L. Casci, P.A. Cox, R.P.G. Henney, S. Maberly, M.D. Shannon, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **154** (2004) 110 Part A-C