

Synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI) en présence d'agents texturants et structurants monoazotés

Ce quatrième chapitre relate les travaux portant sur la zéolithe ZSM-5 (MFI) dérivés de la voie de synthèse initiée par l'équipe de Ryoo. Une approche combinant synthèses en parallèle et modélisation moléculaire vise à identifier des agents texturants et structurants monoazotés favorables à la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Ces composés comportent une fonction favorisant la germination de la zéolithe ainsi qu'une longue chaîne alkyle.

IV.1 Introduction

IV.1.a Les polysilicates lamellaires

La plupart du temps, les zéolithes sont obtenues par la transformation solide d'un gel aluminosilicique amorphe sous conditions hydrothermales, mais une autre voie a récemment attiré l'attention de la communauté scientifique. Il s'agit de la recristallisation de polysilicates lamellaires, en présence d'agents structurants venant s'incorporer au sein de l'espace interlamellaire des précurseurs et permettant ainsi de diriger la formation d'une zéolithe de type structural défini sous conditions hydrothermales. Sachant que la production de zéolithes est dépendante du coût des agents structurants, cette méthode de préparation permet de réduire leurs quantités engagées, et ainsi avoir un impact économique positif.¹

La magadiite forme avec la makatite, la kanémite, l'ilérite (octosilicate) et la kenyaite, la famille des polysilicates lamellaires existant à la fois à l'état naturel et synthétique. Sa structure cristallographique exacte est inconnue à ce jour. Cependant, de nombreuses informations structurales ont été obtenues grâce à la combinaison des techniques de diffraction de rayons X sur poudre, de résonance magnétique nucléaire à l'état solide et de spectrométrie infrarouge, permettant de proposer plusieurs modèles cristallographiques.^{2,3} De nombreuses études se sont attachées à étudier la zéolithisation de la magadiite dirigée par un agent structurant, permettant d'obtenir les types structuraux **MFI**,^{4,5} **MOR**,⁵ **OFF**⁵ et **FER**.^{6,7} Les cristaux de zéolithes ainsi synthétisés possèdent une morphologie et une taille comparables aux cristaux classiquement obtenus : la magadiite ne sert ici que de source de silice, et est dépolymérisée au cours de la synthèse hydrothermale. La présence de magadiite peut également être observée dans le cadre de la synthèse directe d'une zéolithe ZSM-5 typique, lorsque des alcanamines sont utilisés comme agents structurants.⁸ Récemment, Ozawa *et al.* ont rapporté une synthèse hydrothermale de la magadiite en milieu sodique. En ajoutant au milieu réactionnel initial du bromure de tétrapropylammonium, une silicalite-1 (MFI) classique est obtenue.⁹

En étudiant l'impact d'un système composé d'un agent structurant (le bromure de triéthylbutylammonium ($C_4-N(C_2)_3$)) et d'un agent émulsifiant (le 1,2,3-benzotriazole ou le monostéarate de sorbitane) sur la morphologie et la taille des cristaux obtenus, Chauhan *et al.* ont mis en évidence une synthèse de cristaux de zéolithe ZSM-5 passant par la formation au préalable de la magadiite.¹⁰ Les agents émulsifiants semblent augmenter la stabilité hydrothermale de la magadiite, qui nécessite alors une durée ou une température de synthèse plus élevée afin d'être convertie en zéolithe, suivant un processus de dissolution-recristallisation. En particulier, le 1,2,3-benzotriazole conduit à la formation de cristaux agglomérés de morphologie plaquettaire et d'une épaisseur d'une centaine de nanomètres. Ainsi, il apparaît possible de préserver la morphologie lamellaire de la magadiite formée au cours d'une synthèse de zéolithe ZSM-5, en utilisant un agent à la fois émulsifiant et structurant.

IV.1.b Zéolithe ZSM-5 et composés bifonctionnels

La zéolithe ZSM-5 (MFI) est communément structurée en présence d'un cation tétraalkylammonium, en particulier le cation tétrapropylammonium (TPA^+) qui offre la meilleure spécificité vis-à-vis de sa structure.¹¹⁻¹³ Sa géométrie, composée de canaux poreux droits et sinusoïdaux interconnectés d'un diamètre compris entre 0,51 et 0,55 nm, démontre une sélectivité de forme unique trouvant intérêt à l'échelle industrielle.^{14,15}

L'utilisation de composés organiques de type poly(hexyldipropylammonium) ont également permis d'obtenir spécifiquement la zéolithe ZSM-5 (MFI).^{16,17} Ces composés polymériques, situés dans les canaux droits de la zéolithe, comportent plusieurs fonctions structurantes de la forme di- ou tri(propylammonium), reliées entre-elles par un espaceur linéaire dont la longueur correspond exactement à la distance entre deux sites occupés par les cations TPA^+ conventionnellement utilisés. Les cristaux obtenus, des aiguilles dont l'épaisseur suivant l'axe cristallographique b est comprise entre 20 et 50 nm, diffèrent des cristaux prismatiques micrométriques observés en présence des cations TPA^+ .¹⁶ Cette variation de taille et de morphologie est illustrée sur la **Figure 1**.

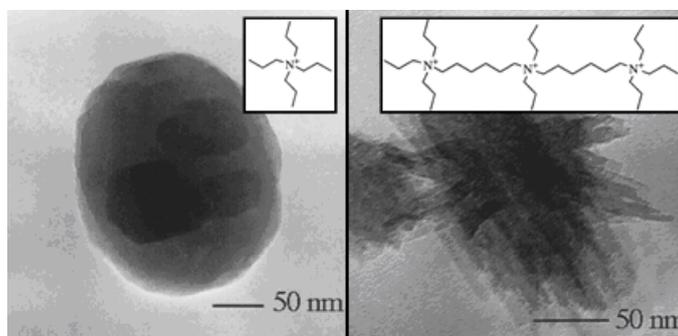


Fig.1: Images de MET montrant les variations de morphologie et de taille d'une même zéolithe ZSM-5 structurée par le cation TPA^+ (gauche) et le tri(hexyldipropylammonium) (droite)¹⁶

En 2009, Choi *et al.* rapportent pour la première fois l'obtention de nanofeuillets zéolithiques d'épaisseur contrôlée de types structuraux **MFI** et **MTW**.¹⁸ Les composés organiques utilisés, appelés bifonctionnels, sont semblables aux composés polymériques cités précédemment à ceci près qu'ils se terminent par une longue chaîne alkyle hydrophobe. Cette chaîne alkyle est responsable de l'inhibition de croissance des cristaux sur une dimension. En particulier, le composé $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$ permet d'obtenir, après 4 jours de synthèse hydrothermale à 150°C, des matériaux multilamellaires composés de 5 à 10 nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) d'une épaisseur de 3 nm selon l'axe cristallographique *b* (soit 1,5 mailles de zéolithe), intercalés de couches micellaires.¹⁹⁻²⁰ Cette organisation à l'échelle supramoléculaire résulte des propriétés tensioactives des composés bifonctionnels : lors du mûrissement d'Ostwald, la zéolithe ne peut croître que selon le plan (a c). Cette croissance provoque une augmentation de la surface hydrophobe des nanofeuillets, stabilisée par un effet de micellisation des chaînes hydrophobes. Cette même micellisation entraîne la superposition des nanofeuillets.²¹

Un suivi cinétique réalisé à 130°C leur a permis de mettre en évidence que ces nanofeuillets zéolithiques sont obtenus par la transformation successive de plusieurs phases.²⁰⁻²¹ Ce mécanisme est illustré sur la **Figure 2** et a été observé en présence du composé $C_{22}H_{45}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{12}-N^+(CH_3)_2-C_6H_{13}$. Tout d'abord, la formation d'une phase amorphe mésostructurée est observée dès l'initiation de la synthèse hydrothermale. Cette phase, de structure hexagonale, est caractérisée par deux pics de diffraction aux bas angles ($2\theta_{100} = 2,0^\circ$ et $2\theta_{110} = 3,5^\circ$ (CuK α)). Après 7 jours à 130°C, les pics de diffraction propres à la structure hexagonale laissent place à deux nouveaux pics attribués à l'apparition d'une phase amorphe lamellaire ($2\theta_1 = 2,9^\circ$ et $2\theta_2 = 5,8^\circ$ (CuK α)). Consécutivement à la formation de cette phase amorphe lamellaire, le matériau cristallise en une zéolithe de type structural **MFI**.

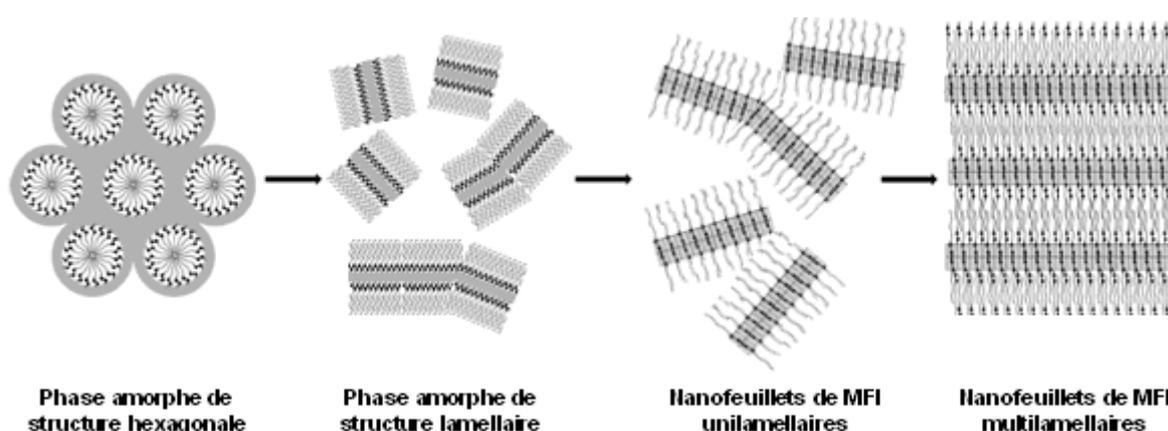


Fig.2: Mécanisme de transformation de phases proposé par l'équipe de Ryoo dans le cas de la synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5, appuyé par l'étude d'une cinétique de cristallisation^{20,21}

L'impact de la composition d'un composé bifonctionnel de type $R-N(R^o)_2-R'-N(R^o)_2-R''$ sur le matériau final obtenu a également été évalué.²² Ainsi, en-deçà de 10 atomes de carbone la chaîne alkyle hydrophobe R n'est plus suffisamment longue et des cristaux de

zéolithe ZSM-5 classiques sont obtenus. Un espaceur R' constitué de moins de 4 atomes de carbone n'est pas stable sous les conditions hydrothermales utilisées, et se dégrade pour donner des molécules de type amine qui vont structurer une zéolithe ZSM-5 classique. À l'inverse, un espaceur R' composé de 8 atomes de carbone va favoriser la stabilisation de nanofeuillets unilamellaires. La modification des chaînes alkyles R° des groupements ammonium, initialement des méthyles (C₁), en propyles (C₃) voire butyles (C₄) résulte en l'obtention d'une phase cristalline unique mais identifiée et que nous attribuons à la présence de magadiite (voir IV.3.d). La formation exclusive de magadiite est également constatée lorsqu'un seul groupement ammonium incluant des chaînes alkyles R° de type méthyle (C₁) constitue la fonction structurante du composé bifonctionnel. Enfin, le nombre de ces groupements ammonium détermine l'épaisseur finale des nanofeuillets obtenus : 2 cations ammonium mènent à une épaisseur de 3 nm, 3 cations ammonium, 4,5 nm, et 4 cations ammonium, 6 nm.

Ces travaux remarquables contribuent à l'essor d'une nouvelle voie de synthèse, permettant d'obtenir des matériaux zéolithiques aux propriétés catalytiques exaltées (voir chapitre I.4.a). Cependant, la complexité du composé bifonctionnel utilisé restreint toute utilisation à l'échelle industrielle. De plus, il est possible d'affirmer que le cation TPA⁺ est de loin l'agent structurant le plus sélectif envers le type structural **MFI**.²³ Dès lors, pourquoi le fait de remplacer les groupements méthyles R° par des groupements propyles entraîne-t-il la cristallisation d'une espèce autre que la zéolithe ZSM-5 ? Enfin, l'utilisation de composés bifonctionnels constitués d'un seul groupement ammonium, dont les chaînes alkyles R° sont des propyles, pourrait potentiellement inhiber complètement la croissance des cristaux de zéolithe ZSM-5 au-delà de 3 nm et n'ont, à notre connaissance, pas été testés à ce jour par l'équipe de Ryoo. Plusieurs composés bifonctionnels monoazotés ont ainsi été élaborés et appliqués à la synthèse de la zéolithe ZSM-5. Cette étude, complémentaire aux travaux de l'équipe de Ryoo, nous est parue opportune afin de mieux cerner les mécanismes mis en jeu au cours de la synthèse, avant de transposer cette voie de synthèse aux zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**).

IV.2 Conception des composés bifonctionnels

IV.2.a Composés bifonctionnels sélectionnés

Les composés bifonctionnels retenus dans le cadre de cette étude, et présentés sur la **Figure 3**, peuvent être considérés comme les intermédiaires entre le cation TPA⁺ (**Figure 3.a**, écrit par la suite C₃-N(C₃)₃) et le composé C₂₂H₄₅-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₂-N⁺(CH₃)₂-C₆H₁₃ (**Figure 3.f**, noté C₂₂-N(C₁)₂C₆N(C₁)₂C₆) développé par Choi *et al.* Il convient de noter que le composé C₂₂-N(C₁)₂C₆N(C₁)₂ (**Figure 3.e**) a également été étudié par l'équipe de Ryoo et résulte en la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. La structure particulière des composés sélectionnés (**Figure 3.b-d**), constituée d'une fonction structurante monoazotée ainsi que d'une longue chaîne hydrophobe, leur confère des propriétés tensioactives susceptibles de favoriser la cristallisation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5.

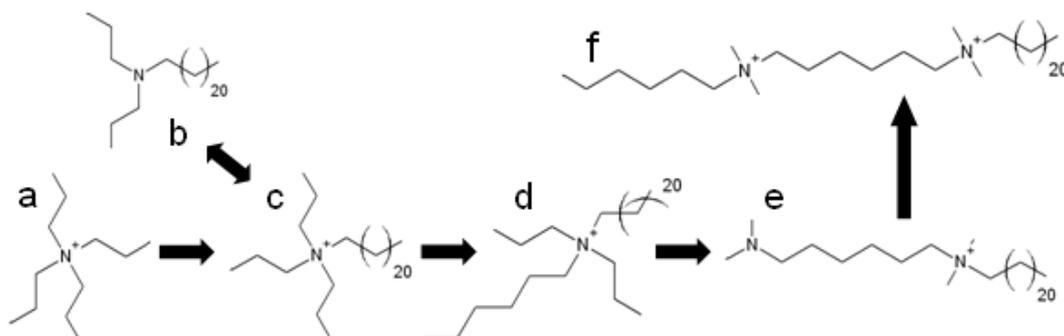


Fig.3: Représentation des composés utilisés au cours de l'étude : $C_3-N(C_3)_3$ (a), $C_{22}-N(C_3)_2$ (b), $C_{22}-N(C_3)_3$ (c), $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (d), $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ (e) et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (f)

Parallèlement à l'expérimentation, l'étude des interactions entre les différents composés bifonctionnels et la charpente de la zéolithe ZSM-5 a été réalisée par modélisation moléculaire, selon l'approche stérique détaillée au cours du chapitre II.4.c. Plus précisément, l'influence de la composition de la fonction structurante, de l'espaceur et de la fonction inhibitrice de croissance a été évaluée en termes d'énergie d'adsorption ($E_{\text{adsorption}}$) et de contraintes stériques ($E_{\text{déformation}}$) au sein d'une maille unique de type structural **MFI**.

IV.2.b Simulation de la fonction structurante

Pour que la synthèse d'un matériau de type structural spécifique soit effective il convient de choisir des composés bifonctionnels dont la fonction structurante est propice à la formation dudit type structural (voir chapitre I.2.b). La **Figure 4** présente les énergies d'interaction des différents composés bifonctionnels retenus pour cette étude. La chaîne hydrophobe à 22 atomes de carbone est ici remplacée par une chaîne à 6 atomes de carbone (C_6 -) favorable à la formation de la structure **MFI**, de manière à ce que seule la fonction structurante puisse avoir une influence sur l'énergie de déformation calculée.

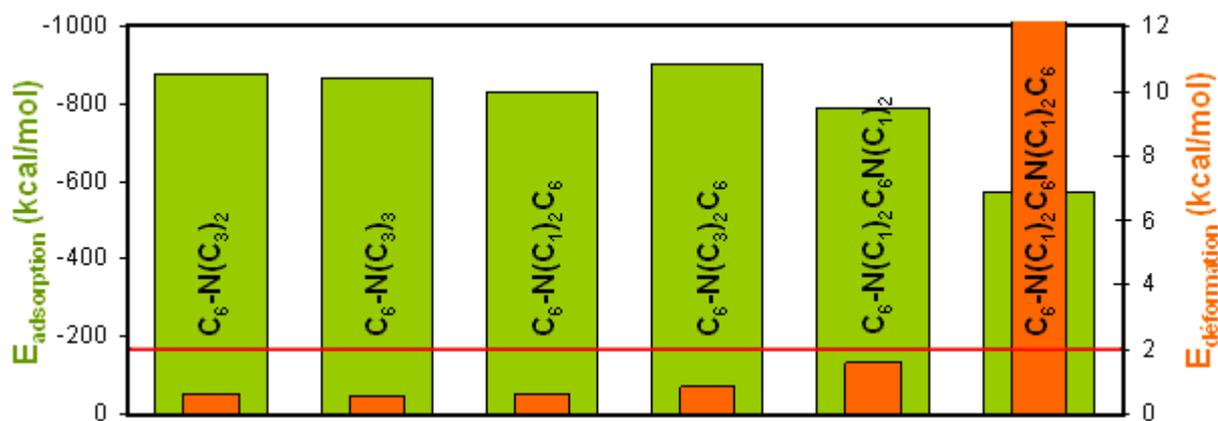


Fig.4: Énergies d'interaction de composés organiques monoazotés $C_6-N(R^\circ)_2R''$ et diazotés $C_6-N(C_1)C_6N(C_1)R''$ avec $R^\circ = C_1$ ou C_3 et $R'' = C_0, C_3$ ou C_6

Les différentes fonctions structurantes monoazotées sélectionnées semblent énergétiquement favorables. Il est à noter que la présence de groupements R° propyles à la place des méthyles ($C_6-N(C_3)_2C_6$ et $C_6-N(C_1)_2C_6$) entraîne une augmentation des énergies de

déformation et d'adsorption, pouvant s'expliquer respectivement par une énergie de répulsion et une énergie de liaison hydrogène plus importantes dans le cas des groupements propyles. Mais la principale observation vient des fonctions structurantes des deux composés bifonctionnels diazotés, possédant à la fois des énergies d'adsorption diminuées et de déformation augmentées. Ces variations d'énergie peuvent expliquer la différence de taille observée selon l'axe cristallographique b lorsque des composés de type poly(hexyldipropylammonium) sont utilisés.^{16,17} Notamment, le composé $C_6N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ possède une énergie de déformation de près de 40 kcal/mol, soit 20 fois plus que le même composé organique sans chaîne hexyle terminale R". Cette même chaîne hexyle terminale est responsable, selon Na *et al.*, d'un grand ordre multilamellaire final et d'un temps de synthèse raccourci.²⁰ Ainsi, une différence de réactivité entre les composés bifonctionnels monoazotés sélectionnés et les composés bifonctionnels diazotés n'est pas à exclure, ces derniers semblant à priori être moins favorables d'un point de vue énergétique à la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5.

IV.2.c Simulation de la longueur de l'espaceur – cas des composés organiques diazotés

La longueur de l'espaceur reliant deux groupements ammonium est un paramètre critique contrôlant la phase cristalline obtenue après synthèse. Ainsi, Casci *et al.* ont montré qu'en utilisant l'héxaméthonium, de composition $(C_1)_3NC_6N(C_1)_3$, au lieu du décáméthonium, agent structurant de la zéolithe ZSM-5 de composition $(C_1)_3NC_{10}N(C_1)_3$, une inhibition complète de la cristallisation était obtenue.²⁴ Il convient de noter que ces composés sont alors situés le long des canaux sinusoïdaux de la zéolithe. Expérimentalement, il a également été démontré qu'un espaceur composé de 5 ou 6 atomes de carbone était favorable à la formation de la zéolithe ZSM-5 lorsque l'agent structurant se situe le long des canaux droits.^{16,17,25-27} Ceci est notamment le cas des composés bifonctionnels diazotés de Choi *et al.*

Les énergies d'interaction de trois composés organiques possédant un espaceur R' à 3, 6 et 8 atomes de carbone sont représentées sur la **Figure 5**. Ces composés sont localisés le long des canaux droits de la structure MFI modélisée.

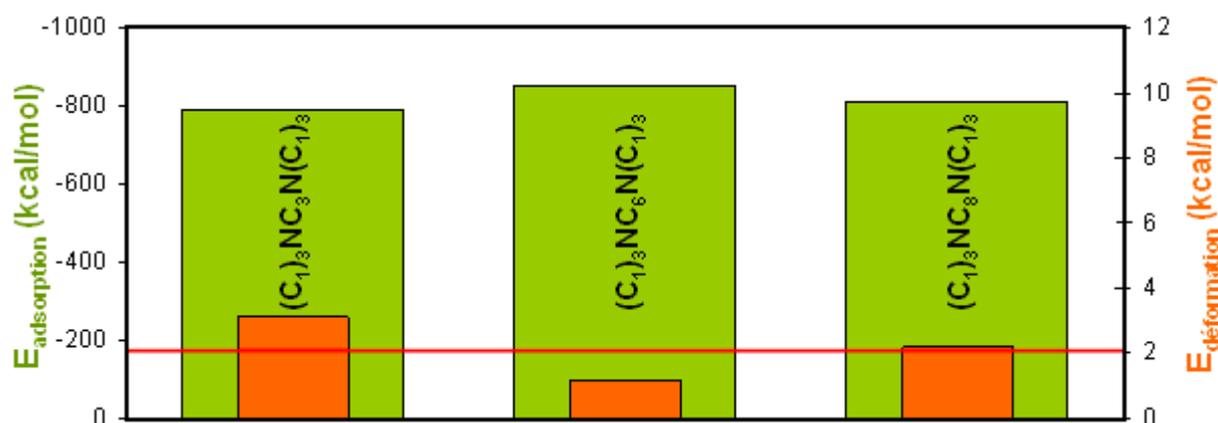


Fig.5: Énergies d'interaction de composés organiques diazotés $(C_1)_3NR'N(C_1)_3$ avec $R' = C_3, C_6$ ou C_8

Des groupements R° méthyles ont été choisis afin que seul l'espaceur puisse avoir une influence sur l'énergie de déformation calculée. En effet, il a été démontré au cours de la partie précédente que les groupements R° propyles induisent à la fois une augmentation des énergies de déformation et d'adsorption. Les valeurs énergétiques obtenues sont conformes aux observations expérimentales, l'espaceur R' à 6 atomes de carbone possédant à la fois la plus haute énergie d'adsorption et la plus basse énergie de déformation. Lorsque 2 autres atomes de carbone sont ajoutés à cet espaceur R', l'énergie de déformation est doublée et atteint 2 kcal/mol. Expérimentalement, Park *et al.* ont constaté qu'un espaceur de cette longueur entraînait la stabilisation de nanofeuillets unilamellaires.²² Par ailleurs, il a été démontré que l'arrangement multilamellaire des nanofeuillets résulte de leur accroissement selon le plan (a c) perpendiculaire à l'axe d'inhibition de croissance au cours du mûrissement d'Ostwald.²¹ Ainsi, la stabilisation des nanofeuillets unilamellaires peut être expliquée du fait des contraintes stériques, défavorables au mûrissement d'Ostwald, générées par le composé diazoté comportant un espaceur R' à 8 atomes de carbone et occlus dans la porosité. L'énergie de déformation défavorable du composé organique incluant un espaceur à 3 atomes de carbone est due à la grande proximité des groupements triméthylammonium avec l'ouverture des pores, générant une énergie de répulsion plus importante. Ainsi, selon le type d'arrangement recherché, il conviendra de choisir entre un espaceur à 6 atomes de carbone (arrangement multilamellaire) ou à 8 atomes de carbone (arrangement unilamellaire).

IV.2.d Simulation de la longueur de la fonction inhibitrice de croissance

Le dernier paramètre à évaluer par modélisation moléculaire est la longueur de la chaîne alkyle R à partir de laquelle une inhibition de croissance est suspectée, c'est-à-dire à partir de combien d'atomes de carbone le composé organique possède une énergie de contraintes stériques défavorable à la formation de la zéolithe. La **Figure 6** présente les énergies d'interaction de composés organiques incluant une chaîne alkyle R à 3, 6, 9 et 12 atomes de carbone.



Fig.6: Énergies d'interaction de composés organiques monoazotés $R-N(C_3)_3$ avec $R=C_3$, C_6 , C_9 ou C_{12}

Jusqu'à 9 atomes de carbone, la chaîne alkyle R semble s'accommoder facilement au sein de la structure. Au-delà, une nette augmentation de l'énergie de déformation est observée.

Cette augmentation peut être corrélée à un effet inhibiteur de croissance, constaté expérimentalement à partir de 10 atomes de carbone.²² Ainsi, pour la synthèse de nanofeuillets d'une zéolithe de type structural **MFI**, il conviendra de choisir une chaîne alkyle R constituée d'au moins 10 atomes de carbone.

IV.2.e Détermination du descripteur LogP

Le descripteur LogP, caractérisant la balance hydrophile/hydrophobe d'un composé organique, a été déterminé par modélisation moléculaire pour les différents composés organiques monoazotés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{R}''$ et diazotés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)\text{R}''$ avec $\text{R}'' = \text{C}_0, \text{C}_3$ ou C_6 . Les valeurs sont regroupées dans le **Tableau 1**.

Tab.1: Balance hydrophile/hydrophobe (LogP) de composés organiques monoazotés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{R}''$ et diazotés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)\text{R}''$ avec $\text{R}'' = \text{C}_0, \text{C}_3$ ou C_6

Composé organique	LogP
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2$	10,1
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$	10,5
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$	11,6
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2$	9,3
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6$	10,8

Il convient de noter que la balance hydrophile/hydrophobe des composés organiques monoazotés est comparable au composé bifonctionnel de l'équipe de Ryoo. Dans tous les cas, sa valeur est nettement supérieure à 6 et semble ainsi peu favorable à une forte interaction entre les composés organiques et le milieu réactionnel. La micellisation des composés organiques monoazotés dans le milieu réactionnel, phénomène à l'origine de la formation de nanofeuillets de zéolithe, est attendue.

IV.2 Conclusion

L'application d'une approche stérique par modélisation moléculaire a permis d'obtenir des résultats en accord avec l'expérimentation. L'outil de modélisation moléculaire semble ainsi adapté à la conception de composés bifonctionnels permettant de contrôler la taille et la morphologie d'un type structural prédéfini. Il convient cependant de noter que cet outil ne permet que d'évaluer le potentiel structurant d'un composé organique : la complexité de la chimie associée aux zéolithes rend la prédiction exacte des résultats impossible en l'état. En l'occurrence, cette approche sera appliquée au cours du chapitre V afin de concevoir des composés bifonctionnels à base d'aza-éther-couronnes, en vue d'obtenir des nanofeuillets de zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**).

IV.3 Synthèse en présence des composés bifonctionnels

IV.3.a Protocole de synthèse

Les protocoles de synthèse des composés bifonctionnels ($C_{22}\text{-SDA}$) sont donnés en Annexe I. Ils sont utilisés tels quels, sous la forme de bromures.

Les matériaux sont préparés suivant un protocole de synthèse classique (voir chapitre II.2.a). Typiquement, une quantité prédéfinie de composé bifonctionnel (C₂₂-SDA) est ajoutée dans une chemise en PTFE de 30 mL, puis homogénéisée dans 5,31 g d'eau déionisée. 0,33 g d'hydroxyde de sodium est alors ajouté, dissous presque instantanément, suivi de 0,09 g de sulfate d'aluminium. Après 5 minutes d'homogénéisation, 2,88 g de TEOS sont additionnés au goutte-à-goutte. Enfin, 4,55 g d'une solution aqueuse d'acide sulfurique à 0,53M sont ajoutés, portant le milieu de synthèse à la composition molaire suivante : 100 SiO₂:1 Al₂O₃:30 Na₂O:16 H₂SO₄:10 C₂₂-SDA:4000 H₂O. Le pH du milieu de synthèse est égal à 12. Le mélange est ensuite homogénéisé à 1.000 tours/minute durant 30 minutes. La chemise est alors remplacée dans son autoclave d'origine, lui-même placé en conditions hydrothermales à une température comprise entre 130 et 150°C dans une étuve munie d'un système de type "tourne-broche", permettant l'agitation de 8 autoclaves simultanément. La vitesse d'agitation est de 30 tours/minute. Après synthèse, le produit est filtré et lavé abondamment à l'eau, puis séché une nuit à 100°C.

Une zéolithe ZSM-5 classique, de taille micrométrique et de morphologie prismatique, a également été préparée à partir du même type de milieu de synthèse en introduisant 1,39 g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) 1 M (au lieu d'un composé bifonctionnel) et 3,93 g d'eau déionisée (au lieu de 5,31 g) de manière à comparer les résultats obtenus. Le milieu de synthèse possède alors la composition suivante : 100 SiO₂:1 Al₂O₃:30 Na₂O:16 H₂SO₄:20 TPA⁺:4000 H₂O.

Au cours de ce travail, l'influence du composé bifonctionnel, de la composition molaire du milieu de synthèse, de l'ajout de germes et des conditions de synthèse hydrothermale a été étudiée.

IV.3.b Rôle structurant des composés bifonctionnels

Pour évaluer le potentiel structurant des différents composés bifonctionnels présentés sur la **Figure 3**, une première série de synthèses a été réalisée à 150°C durant 5 jours. Les matériaux obtenus sont caractérisés par la technique de diffraction de rayons X. Ils sont comparés à une zéolithe ZSM-5 synthétisée en présence de l'agent structurant classique, le cation TPA⁺ (noté C₃-N(C₃)₃). Les diffractogrammes sont représentés sur la **Figure 7**.

Conformément aux résultats de la littérature, le composé C₂₂-N(C₃)₂ (**Fig 7.b**) ne semble pas orienter la cristallisation de la zéolithe. En effet, les espèces organiques de type trialkylamine sont peu favorables à la formation du réseau poreux bidimensionnel de la zéolithe ZSM-5, contrairement aux espèces de type tétraalkylammonium.^{28,29} Les autres matériaux synthétisés en présence de composés bifonctionnels, de type tétraalkylammonium, démontrent un certain degré de mésostructuration caractérisé par la présence de larges pics de diffraction aux bas angles ($2\theta = 4,2, 4,5$ et $5,8^\circ$ (CuK α)). Ces pics disparaissent après calcination, signifiant que l'organisation des matériaux à l'échelle mésoscopique est due à la présence des composés bifonctionnels.

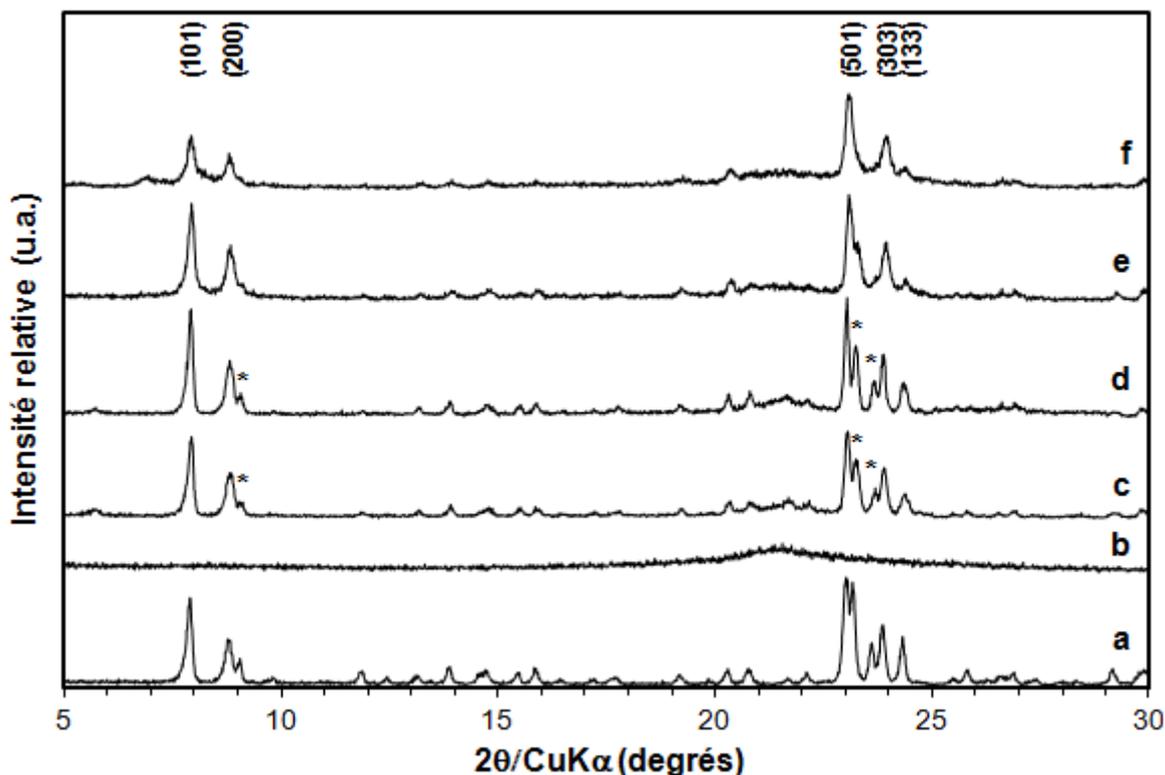


Fig.7: Diffractogrammes de rayons X des matériaux non-calcinés synthétisés en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_2$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (c), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (d), de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ (e) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (f). Les pics de diffraction correspondant à la zéolithe de type structural **MFI** et n'appartenant pas aux plans cristallographiques ($h0l$) sont indiqués par un astérisque. Les indices de Miller des principaux pics de diffraction de la phase cristalline **MFI** sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Dans le cas des diffractogrammes c à f, seuls les pics de diffraction aux grands angles ($2\theta > 6^\circ$) relatifs aux plans cristallographiques ($h0l$) sont suffisamment intenses pour être convenablement indexés dans le système orthorhombique de la zéolithe ZSM-5. Cette observation laisse supposer que les composés bifonctionnels inhibent la croissance des cristaux selon l'axe cristallographique b , comme reporté par Choi *et al.*¹⁸ Quelques pics de diffraction additionnels, correspondant à la zéolithe ZSM-5 mais n'appartenant pas aux plans cristallographiques ($h0l$), sont également observables dans le cas de composés bifonctionnels monoazotés (**Fig 7.c-d**).

Aux bas angles, les diffractogrammes de rayons X des différents matériaux synthétisés en présence de composés bifonctionnels, présentés sur la **Figure 8**, mettent en évidence des pics de diffraction caractéristiques d'une forte corrélation structurale, pouvant résulter de l'organisation lamellaire de feuillets de zéolithe. Seul le composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ conduit à une mésostructure parfaitement organisée, matérialisée par un pic de diffraction intense à $2\theta = 1,45^\circ$. Sa distance interréticulaire, représentant la distance entre deux feuillets zéolithiques, est égale à 6,1 nm. Il est à noter que le pic de diffraction à $2\theta = 5,8^\circ$ peut être attribué à la présence de magadiite résiduelle.

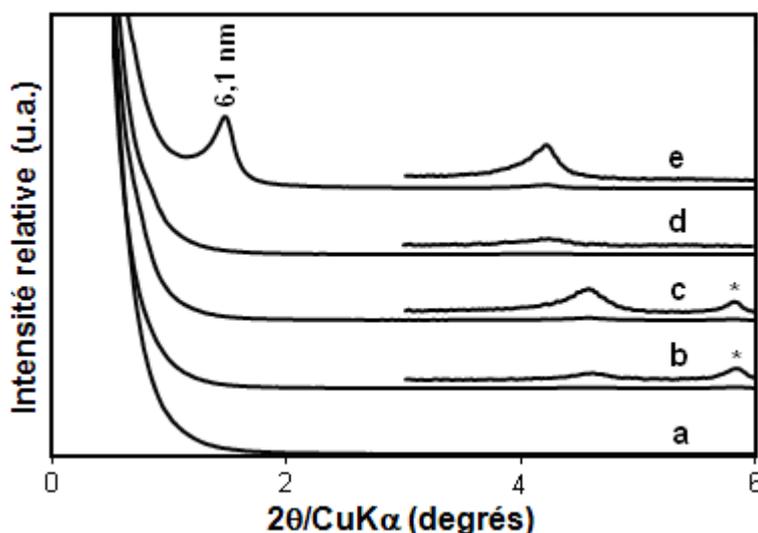


Fig.8: Diffractogrammes de rayons X aux bas angles des matériaux non-calcinés synthétisés en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (c), de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2$ (d) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (e). La section appartenant au domaine angulaire 2θ compris entre $3,5$ et 6° a été agrandie 10 fois. Le pic de diffraction attribué à la magadiite est indiqué par un astérisque. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes fixes

Plusieurs techniques complémentaires ont été utilisées afin de caractériser les matériaux cristallisés synthétisés en présence des deux composés bifonctionnels monoazotés, $C_{22}-N(C_3)_3$ et $C_{22}-N(C_3)_2C_6$, comparativement à une zéolithe ZSM-5 classique synthétisée en présence du cation $C_3-N(C_3)_3$ et à une zéolithe ZSM-5 composée de nanofeuillets et synthétisée en présence du composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$.

IV.3.c Caractérisations complémentaires des matériaux

IV.3.c.1 Morphologie et dimensions

Les dimensions et la morphologie des différents matériaux ont été évaluées par des techniques de microscopie électronique. La **Figure 9** présente des images de MEB ainsi obtenues. Des cristaux micrométriques de forme prismatique, caractéristiques de la zéolithe ZSM-5 de type structural **MFI** sont obtenus en présence de l'agent structurant classique, le cation $C_3-N(C_3)_3$ (**Figure 9.a**). L'épaisseur des cristaux, selon l'axe b , est comprise entre $2,5$ et $3,5 \mu\text{m}$ et correspond à celle couramment décrite dans la littérature.^{16,17} Le remplacement d'une des chaînes propyles du composé $C_3-N(C_3)_3$ par une chaîne alkyle à 22 atomes de carbone résulte en l'obtention de matériaux lamellaires d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm (**Figure 9.b-c**). Ainsi, les composés bifonctionnels monoazotés inhibent la croissance des cristaux conformément aux observations réalisées par DRX. La disposition des feuilletts semble aléatoire. Ils s'étendent de manière irrégulière, selon les directions perpendiculaires à l'axe d'inhibition, sur plusieurs micromètres. En plus des matériaux lamellaires, de la matière sans morphologie définie peut être visualisée. Il s'agit de matière amorphe résiduelle. Ces deux matériaux diffèrent de celui obtenu en présence du composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$. Les feuilletts observés ont une épaisseur comprise entre 30 et 50 nm et forment des agrégats de taille comprise entre 3 et $8 \mu\text{m}$ et de morphologie rose des sables (**Fig 9.d**).

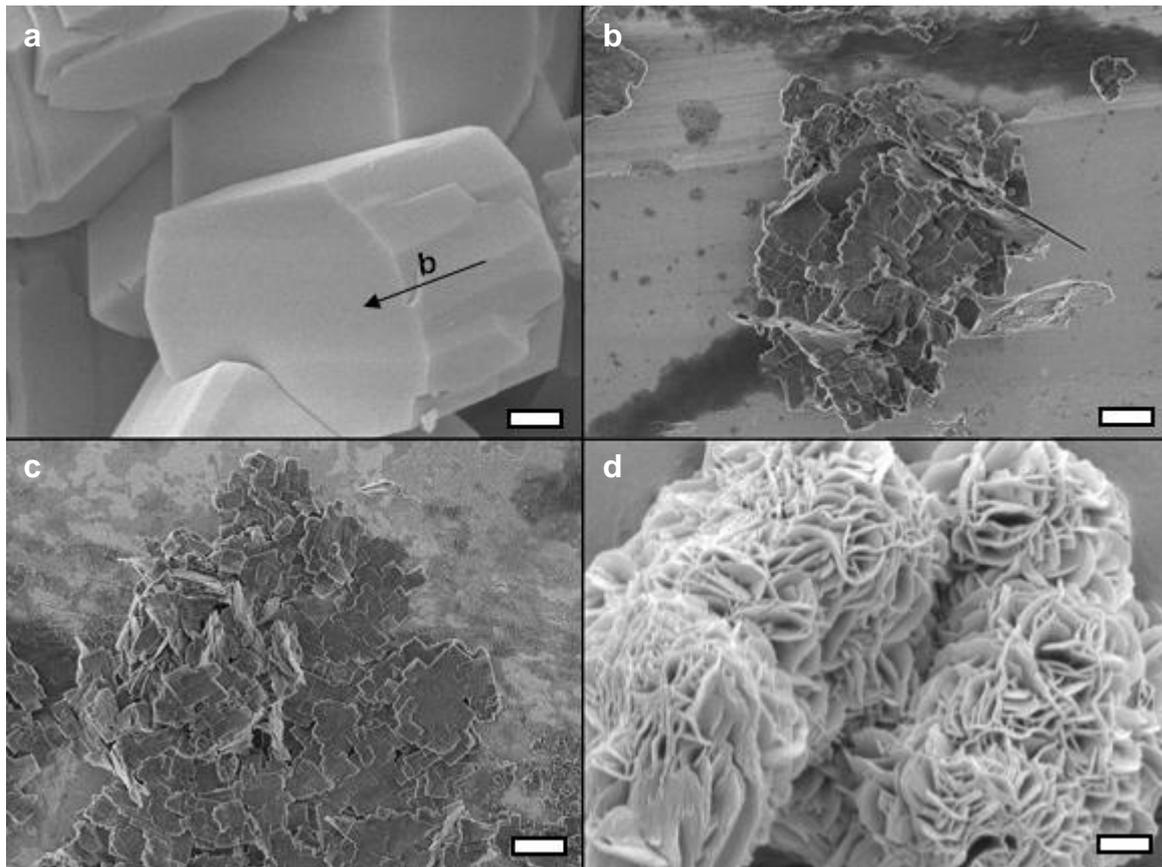


Fig.9 : Images de MEB des matériaux non calcinés obtenus en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (c) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (e). L'échelle représente 1 μm

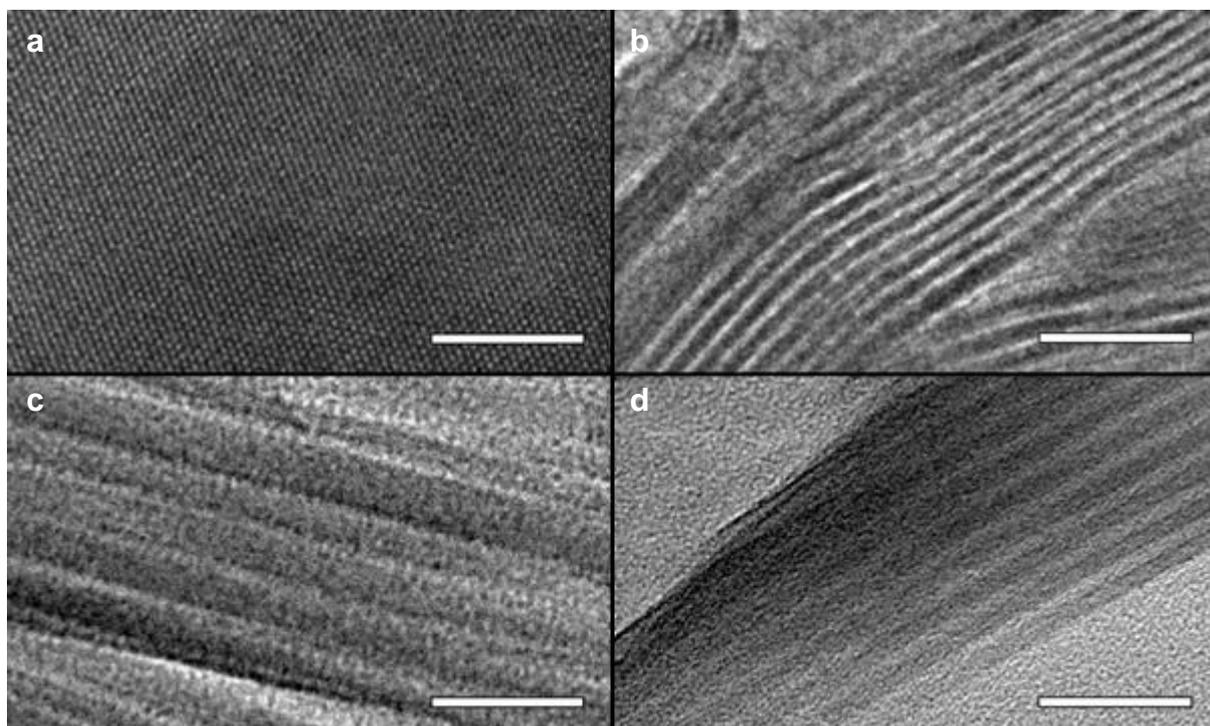


Fig.10 : Images de MET sur coupe des matériaux non calcinés obtenus en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (c) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (e). L'échelle représente 20 nm

La composition de ces feuillettes a été observée plus en détail par microscopie électronique en transmission sur coupe. Des images sont présentées sur la **Figure 10**. À titre de comparaison, l'image d'une zéolithe ZSM-5 synthétisée en présence du cation $C_3-N(C_3)_3$ est également présentée (**Fig 10.a**). Lorsqu'un des deux composés bifonctionnels monoazotés est utilisé, une alternance de nanofeuillets de zéolithe et de couches micellaires est visible (**Fig 10.b-c**). Ces résultats sont comparables aux nanofeuillets multilamellaires obtenus lors de l'utilisation du composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (**Fig 10.d**). Les distances interlamellaires moyennes en présence des composés $C_{22}-N(C_3)_3$, $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$, sont respectivement de 2,9, 6,0 et 5,5 nm. Ces valeurs sont légèrement sous-évaluées. En effet, par DRX une distance interlamellaire égale à 6,1 nm a été déterminée dans le cas du composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$. De plus, l'épaisseur des nanofeuillets observée en présence du composé monoazoté $C_{22}-N(C_3)_3$ est inférieure à celle observée en présence du composé diazoté $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (2 nm, contre 3 nm). Pour la première fois, la croissance des nanofeuillets semble être inhibée au-delà de 2 nm, soit approximativement une maille de la structure MFI selon l'axe cristallographique b et ce grâce à l'utilisation d'un composé bifonctionnel monoazoté spécifique. Cette observation confirme ce qui pouvait être déduit de la littérature, c'est-à-dire que l'épaisseur des nanofeuillets est fonction du nombre de fonctions azotées constituant le composé bifonctionnel. Elle permet également de conforter les observations réalisées par modélisation moléculaire.

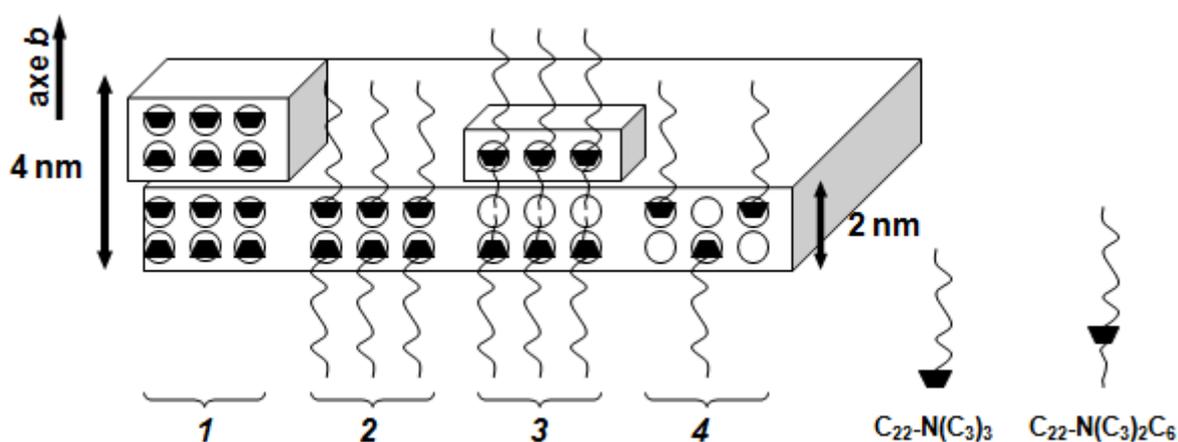


Fig.11 : Représentation schématique des différentes configurations possibles des composés bifonctionnels monoazotés au sein d'un nanofeuillet de zéolithe ZSM-5, comparativement à l'agent structurant classique, le $C_3-N(C_3)_3$ (cas 1)

Les différentes configurations possibles des composés bifonctionnels monoazotés au sein de la zéolithe ZSM-5 sont schématisées sur la **Figure 11**. La variation d'épaisseur des nanofeuillets entre les deux composés bifonctionnels monoazotés peut s'expliquer par la présence de la chaîne alkyle terminale à 6 atomes de carbone, qui se situe préférentiellement le long des canaux linéaires, suivant l'axe b . L'accommodation d'une, voire de deux chaînes alkyle (C_6) au sein d'un même canal semble défavorable, d'autant plus que la longueur de la chaîne alkyle (C_6) représente la distance entre deux sites de structuration. En prenant en compte l'épaisseur des nanofeuillets observée par MET (3 nm), le composé $C_{22}-N(C_3)_2C_6$

semble alors adopter la configuration représentée selon le cas 3. Le composé $C_{22}-N(C_3)_3$ peut quant à lui adopter une des trois configurations représentées, mais les observations réalisées par MET indiquent que ce composé adopte préférentiellement les configurations représentées par les cas 2 ou 4 (épaisseur d'un nanofeuillet égale à 2 nm). L'étude thermogravimétrique présentée à la suite indique que le cas 4 est le plus probable.

Les composés bifonctionnels monoazotés permettent ainsi de synthétiser des matériaux lamellaires d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm, eux-mêmes composés de nanofeuillets zéolithiques, d'une épaisseur comprise entre 2 et 3 nm, en alternance avec des couches micellaires d'une épaisseur comprise entre 1 et 2 nm. Une analyse par microscopie haute-résolution s'avèrerait nécessaire afin de visualiser les feuillet pentasils constituant ces nanofeuillets et permettant de leur attribuer le type structural **MFI**.

IV.3.c.2 Composition chimique

La quantité de matière organique présente au sein des matériaux, permettant de déduire le nombre de composés occlus par maille de zéolithe, a été évaluée par analyse thermogravimétrique sous flux d'air. Une première série d'analyses a été réalisée sur les matériaux bruts de synthèse, lavés abondamment à l'eau déionisée. La **Figure 12** présente la perte de masse observée pour les différents matériaux en fonction de la température.

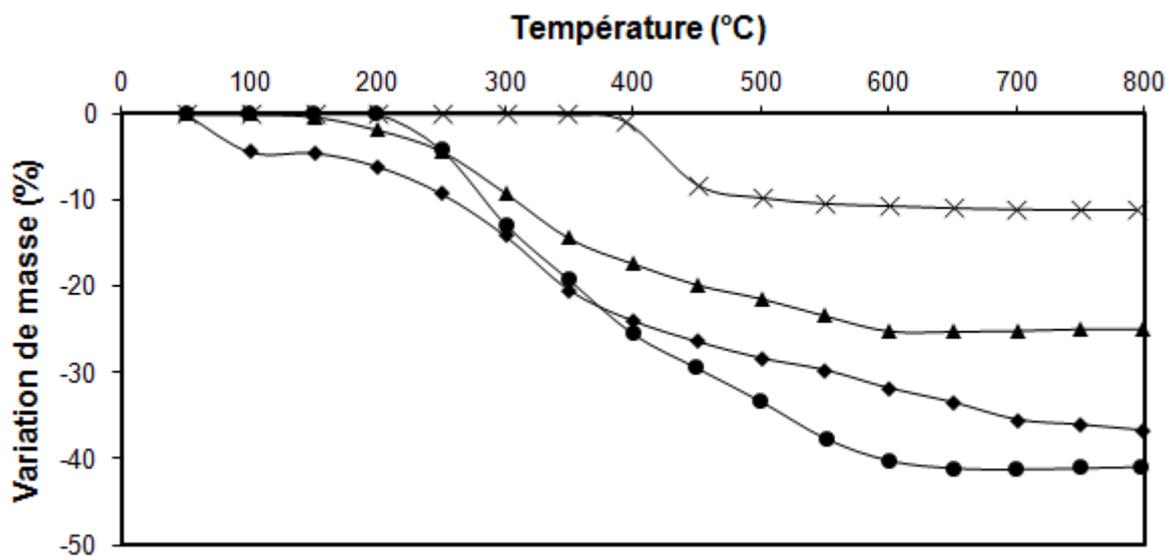


Fig.12 : Courbes ATG des matériaux non calcinés obtenus en présence du $C_3-N(C_3)_3$ (croix), $C_{22}-N(C_3)_3$ (triangle), $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (losange) et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (rond) après lavages à l'eau

À une température inférieure à 200°C, une perte de masse initiale correspondant à la désorption de molécules d'eau, phénomène endothermique caractérisé par ATD (non représentée) est obtenue. Il convient de noter que le matériau synthétisé en présence du $C_3-N(C_3)_3$ présente une perte de masse initiale négligeable. Entre 200°C et 700°C, une deuxième perte de masse caractérise la combustion des composés organiques (phénomène exothermique par ATD). Cette perte de masse est largement supérieure aux prédictions : une contribution de la part de composés bifonctionnels non-occlus dans la porosité de la zéolithe mais présents au

sein de la couche micellaire, voire au niveau de l'espace interlamellaire entre les feuillets résiduels de magadiite, est ainsi suspectée. Afin d'extraire ces composés non-structurants, les échantillons sont traités dans un mélange acide chlorhydrique/éthanol, sous agitation à 80°C durant une nuit. Ils sont alors récupérés par centrifugation, puis lavés plusieurs fois à l'éthanol avant d'être à nouveau analysés. La **Figure 13** présente les nouvelles pertes de masse observées pour les différents matériaux en fonction de la température après l'extraction des composés bifonctionnels non-structurants.

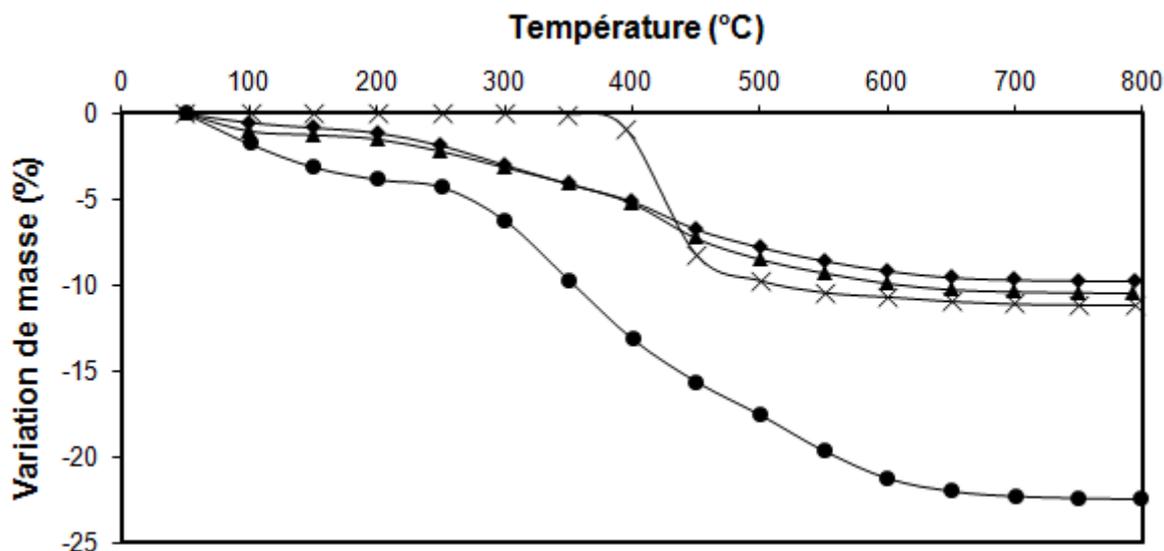


Fig.13: Courbes ATG des matériaux non calcinés obtenus en présence du $C_3-N(C_3)_3$ (croix), $C_{22}-N(C_3)_3$ (triangle), $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (losange) et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (rond) après extraction des composés bifonctionnels non-structurants dans un mélange HCl/éthanol

Le **Tableau 2** permet de comparer les différentes pertes de masse observées, attribuées à la décomposition thermique de la matière organique au sein des matériaux, et la perte de masse théorique calculée en considérant une maille de zéolithe ZSM-5 anhydre de rapport molaire Si/Al = 23. Une bonne adéquation est observée entre la théorie et l'expérimental dans le cas des composés $C_3-N(C_3)_3$ et $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ après extraction des composés non-structurants. Dans le cas des composés bifonctionnels monoazotés, il est avancé qu'une maille ne peut accueillir que jusqu'à deux composés, pour quatre sites de structuration, du fait de l'encombrement stérique généré par la chaîne hydrophobe (voir **Figure 11**, cas 3 et 4). Les pertes de masse expérimentales après extraction observées, bien que du même ordre de grandeur que les pertes de masse théoriques, sont inférieures à celles attendues. Cette différence laisse supposer :

- Que ces deux échantillons contiennent une fraction non-négligeable de matière amorphe ou d'une autre phase cristalline, en particulier la magadiite,
- Ou que les composés sont partiellement dégradés au cours de la synthèse, du fait des conditions réactionnelles utilisées,
- Ou que l'extraction réalisée dans un mélange HCl/éthanol a également extrait une partie des composés organiques structurants.

Tab.2: Comparaison des pertes de masse relevées par ATG et des pertes de masse théoriques et détermination du nombre de composés par maille de zéolithe ZSM-5

Composé	$C_3-N(C_3)_3$	$C_{22}-N(C_3)_3$	$C_{22}-N(C_3)_3C_6$	$C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$
Nombre théorique de composé par maille de MFI	4	2	2	2
Masse molaire des composés (g/mol)	186	452	494	566
Perte de masse théorique anhydre (%) ⁽¹⁾	11,3	13,4	14,4	16,2
Perte de masse avant extraction (%) ⁽²⁾	11,2	23,1	30,7	40,9
Perte de masse après extraction (%) ⁽²⁾	11,0	9,2	8,7	18,2
Rapport quantité occluse après extraction / quantité théorique	1,0	0,7	0,6	1,1
Nombre expérimental de composé par maille de MFI	4,0	1,4	1,2	2,2

⁽¹⁾ Les pertes de masse théoriques ont été déterminées à partir d'une maille de zéolithe ZSM-5 de composition chimique $[Na_4Al_4Si_{92}O_{192}]$ et de masse molaire $M_{MFI} = 5856$ g/mol

⁽²⁾ La décomposition thermique de la matière organique a lieu dans le domaine de température compris entre 200 et 700°C

L'intégrité du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ a été vérifiée par résonance magnétique nucléaire du proton en milieu liquide. La **Figure 14** représente les spectres RMN₍₁₎ ¹H du composé tel qu'initialement ajouté dans le milieu réactionnel (**Fig 14.a**) et après son occlusion dans la porosité de la zéolithe formée (**Fig 14.b**). La zéolithe est alors dissoute au préalable dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique.

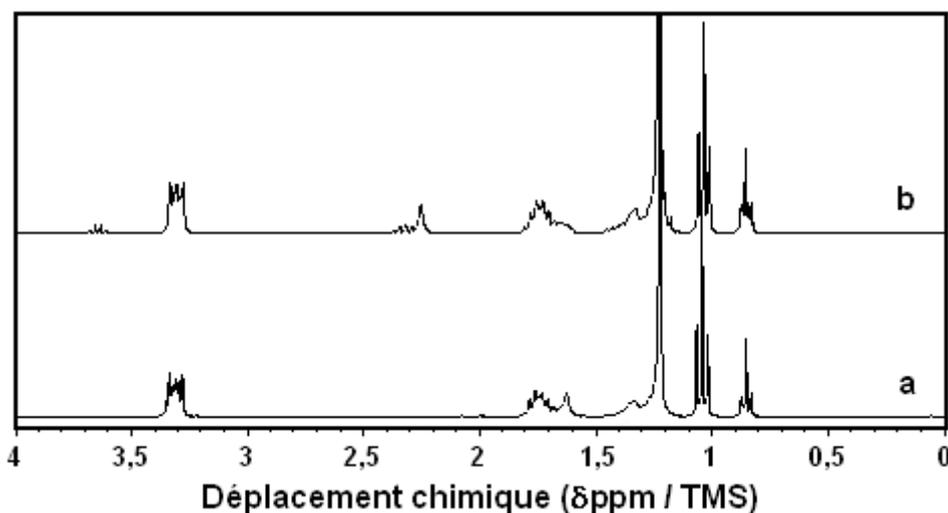


Fig.14: Spectres RMN du proton en milieu liquide du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ tel qu'initialement ajouté dans le milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans la porosité de la zéolithe formée (b)

En se basant sur le rapport d'intégration de la surface des pics, moins de 5 % du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ initial a été dégradé, après 5 jours à 150°C sous les conditions hydrothermales appliquées. Les actions de structuration et de texturation sont donc favorisées par les composés bifonctionnels, et non par des produits de dégradation. L'hypothèse d'une

dégradation partielle des composés bifonctionnels monoazotés, afin d'expliquer l'écart constaté entre les valeurs théoriques et expérimentales dans le **Tableau 2**, est ainsi écartée.

IV.3.c.3 Caractéristiques texturales

Les caractéristiques texturales des échantillons calcinés ont été évaluées par physisorption d'azote. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77 K sont représentées sur la **Figure 15**.

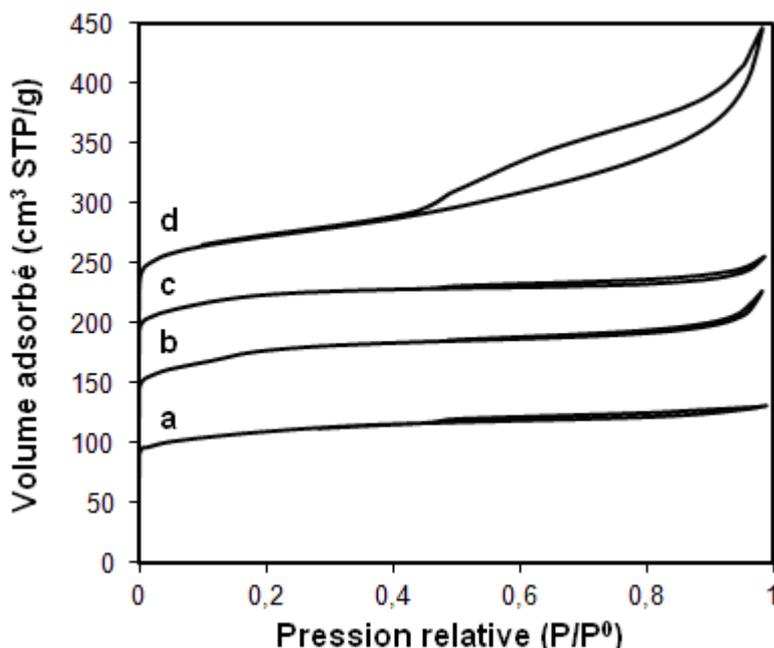


Fig.15 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux calcinés synthétisés en présence de $C_3-N(C_3)_3$ (a), de $C_{22}-N(C_3)_3$ (b), de $C_{22}-N(C_3)_2C_6$ (c) et de $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$ (d). Les isothermes sont décalées verticalement de $50 \times n \text{ cm}^3 \text{ STP/g}$ ($n = 0, 1, 2 \text{ et } 3$)

L'isotherme du matériau obtenu avec le composé $C_3-N(C_3)_3$ est de type I, caractéristique d'un solide purement microporeux (**Fig 15.a**). Pour les autres échantillons, les isothermes obtenues sont de type IV. L'hystérèse, particulièrement prononcée dans le cas du matériau obtenu avec le composé $C_{22}-N(C_1)_2C_6N(C_1)_2C_6$, caractérise la présence de mésopores. À noter cependant que les surfaces microporeuse et externe peuvent difficilement être différenciée pour deux raisons : une transition de phase typique de la zéolithe ZSM-5, ayant lieu à une pression relative $P/P^0 = 0,15$ et qui correspond au passage de l'azote condensé dans les pores d'un état désordonné à un état de plus grand ordre,^{30,31} et le large domaine mésoporeux prenant place à la suite de cette transition.

Les caractéristiques texturales sont relevées dans le **Tableau 3**. La surface spécifique du matériau est nettement augmentée lorsqu'un des composés bifonctionnels est utilisé. Il semble raisonnable de penser que la surface externe, influencée par les dimensions et la morphologie des cristaux, est le principal contributeur de cette augmentation de la surface spécifique.²⁰ En particulier, les composés monoazotés entraînent la formation de matériaux

lamellaires non agrégés, ce qui explique leur haute surface spécifique. En relation avec les observations réalisées par MEB, le matériau obtenu avec le composé $C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6$ possède une mésoporosité exaltée qui s'explique par un important volume intercrystallin défini entre les nanofeuillets zéolithiques.

Les volumes microporeux des matériaux sont semblables à ceux d'une zéolithe ZSM-5 classique, ce qui tend à réfuter l'hypothèse de la présence d'une phase parasite (amorphe ou magadiite). Ainsi, il est avancé que les lavages réalisés afin d'extraire les composés organiques non-structurants ont également pu extraire une partie des composés organiques structurants. Il convient de noter que le volume microporeux observé en présence du composé $C_3\text{-N}(\text{C}_3)_3$ est légèrement plus faible que celui attendu dans le cas d'une zéolithe ZSM-5.

Tab.3: Caractéristiques texturales des matériaux calcinés synthétisés en présence de $C_3\text{-N}(\text{C}_3)_3$, de $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$, de $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$, et de $C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6$

Composé	S_{BET} (m ² /g)	V_{micro} (cm ³ /g)	$V_{\text{més0}}$ (cm ³ /g)
$C_3\text{-N}(\text{C}_3)_3$	317	0,16	0,03
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$	431	0,18	0,08
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$	418	0,18	0,04
$C_{22}\text{-N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6\text{N}(\text{C}_1)_2\text{C}_6$	465	0,18	0,25

La surface spécifique est évaluée à partir de la branche d'adsorption, à une pression relative P/P^0 comprise entre 0,1 et 0,3. Le volume microporeux est déterminé par la méthode "single point", à $P/P^0 = 0,26$. Le volume mésoporeux est alors défini comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux

À la suite de ces caractérisations, il apparait que les deux composés bifonctionnels monoazotés, le $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$ et le $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$, ont permis d'obtenir des matériaux lamellaires d'une épaisseur inférieure à 100 nm. Ces matériaux non-calcinés sont issus d'un empilement de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI) d'une épaisseur comprise entre 2 et 3 nm, en alternance avec des couches organiques formées par la micellisation des chaînes hydrophobes. Ces composés sont intacts au sein de la porosité des matériaux. Les caractéristiques texturales résultantes après calcination sont exaltées par rapport à une zéolithe ZSM-5 classique.

Cette étude, initiée au sein de l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée de l'IS2M, a été transposée à IFP Energies nouvelles. Une synthèse réalisée dans un autoclave de 30 mL permet d'obtenir 1 g de produit brut (soit 0,75 g de produit calciné). Afin d'évaluer les propriétés catalytiques de ces matériaux, au moins 5 g de produit calciné sont nécessaires. La partie suivante s'attache ainsi à étudier la répétabilité de la synthèse du matériau obtenu avec le composé $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$, qui offre les résultats les plus intéressants. L'effet de plusieurs paramètres réactionnels sera également discuté.

IV.3.d Répétabilité

Les premières synthèses se placent dans des conditions strictement identiques à celles décrites dans le protocole de synthèse. La **Figure 16** présente les diffractogrammes obtenus dans le cas de deux d'entre-elles.

Les matériaux synthétisés contiennent, en plus d'une phase cristalline **MFI**, plusieurs espèces cristallines indésirables. En particulier un polysilicate lamellaire, la magadiite, semble prédominer. Le matériau de la **Figure 16.a** contient également de la mordénite (**MOR**), phase cristalline parasite de la phase **MFI** et apparaissant généralement à des rapports molaires de gel Si/Al plus faibles et à de fortes concentrations en cation sodium. À des rapports molaires de gel Si/Al encore plus faibles, la ferriérite (**FER**) cristallise favorablement.³² Ici, à un même rapport molaire Si/Al du gel de synthèse de départ (= 50), de la ferriérite est présente dans le matériau de la **Figure 16.b**.

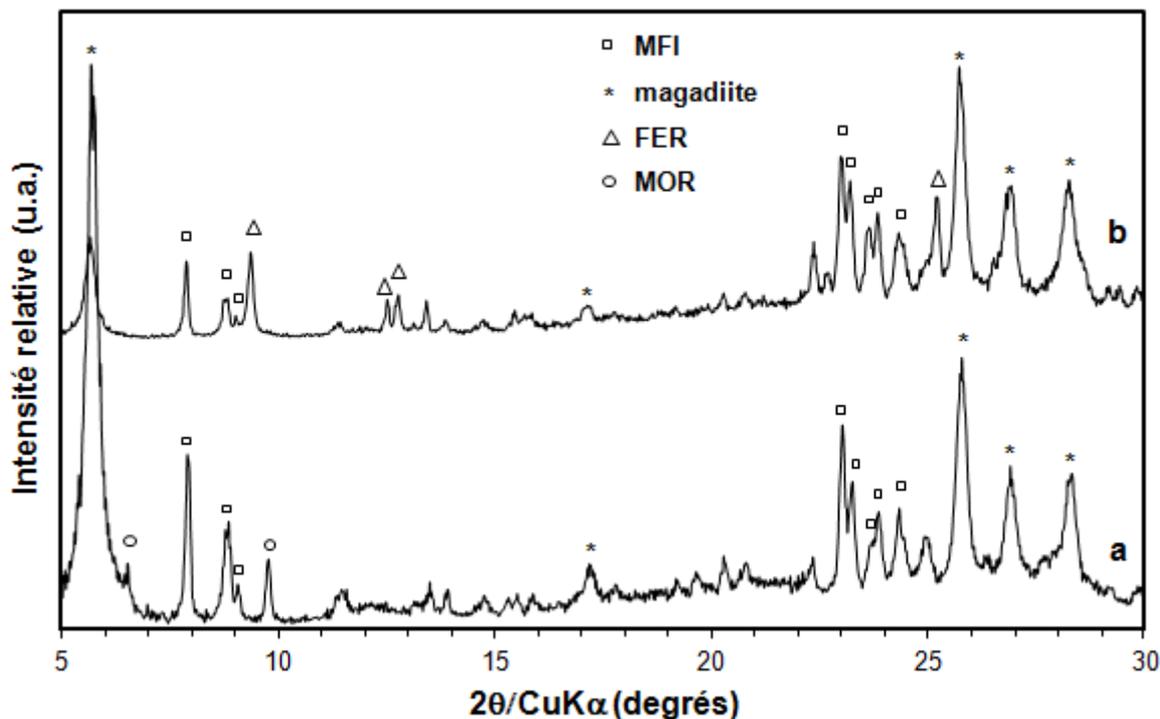


Fig.16: Diffractogrammes de rayons X de matériaux synthétisés en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 5 jours à $150^\circ C$. Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Suite à ces résultats, il apparaît que la répétabilité de cette synthèse est plus complexe qu'escompté : un des paramètres réactionnels semble avoir été sous-estimé au cours de la préparation des premiers matériaux. L'impact de nombreux paramètres a été évalué par la suite, afin d'identifier les paramètres influents et notamment celui affectant la répétabilité des synthèses. Parmi eux, la modification des facteurs suivants n'ont pas permis d'améliorer significativement les résultats de synthèse obtenus :

- Type et volume occupé de l'autoclave,
- Lot de synthèse du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ (de spectres RMN₍₁₎ 1H comparables),
- Source d'aluminium,
- Durée d'homogénéisation avant l'ajout de la source de silice,
- Source d'acide sulfurique,
- Préchauffage de l'étuve.

IV.3.d.1 Effet de la durée de synthèse hydrothermale

Une cinétique de cristallisation, présentée sur la **Figure 17**, a été réalisée à 150°C entre 3 et 14 jours. Initialement, un mélange de magadiite, de zéolithe ZSM-5 et de mordénite est observé après 3 jours. En augmentant la durée de synthèse les phases cristallines magadiite, **MFI** et **MOR** disparaissent progressivement du diffractogramme au profit de l'apparition d'une phase cristalline **FER**. Ainsi, au-delà de 8 jours, la phase **MFI** se retrouve à l'état de traces dans le matériau obtenu. La phase **FER** devient prédominante après 14 jours, en présence d'une phase magadiite minoritaire.

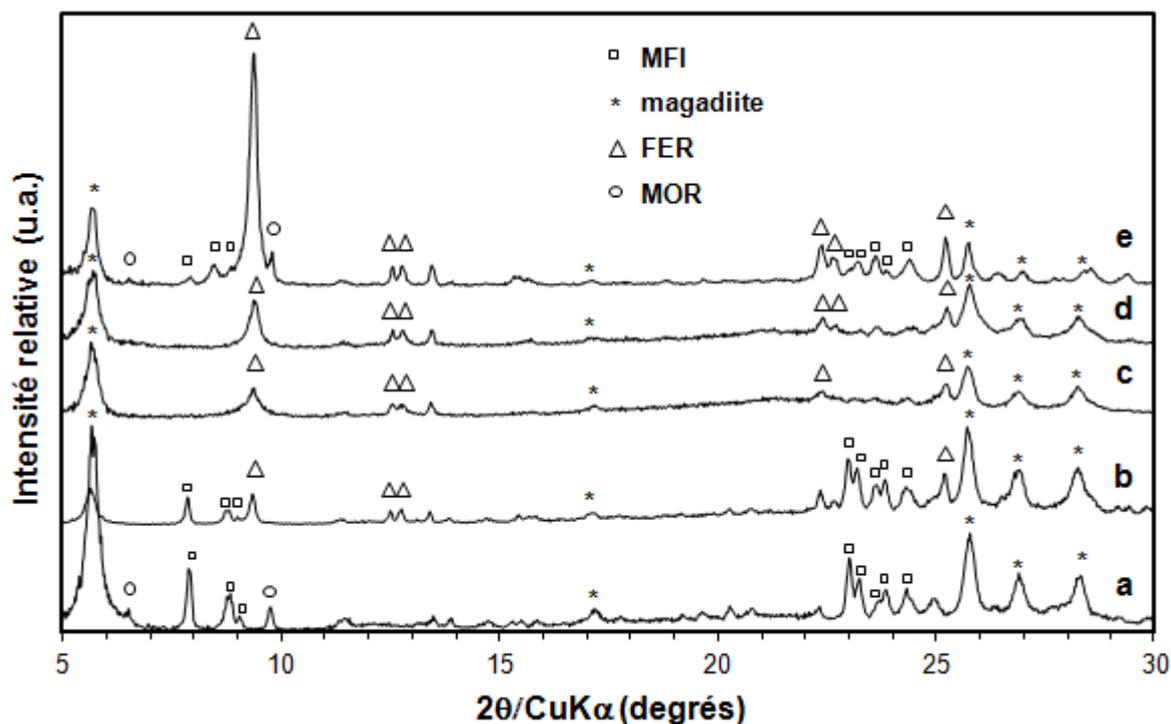


Fig.17: Diffractogrammes de matériaux synthétisés en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 3 jours (a), 5 jours (b), 8 jours (c), 11 jours (d) et 14 jours (e) à 150°C. Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Tout comme les zéolithes de type structuraux **MFI** et **MOR**, la ferriérite présente une structure composée d'unités de construction secondaires 5-1. Classiquement, des zéolithes de type structural **FER** sont obtenues en présence de divers agents structurants tels que la pyrrolidine, la pipéridine, l'éthylènediamine... mais également de plusieurs alkylamines allant du propyl- au pentyl-.³³⁻³⁶ Il est à noter que parmi les ammoniums quaternaires tétrasubstitués de type alkyltriméthylammonium ($R-N(R^\circ)_3$), seuls les composés incluant des groupements R° méthyles ($R-N(C_1)_3$) permettent de favoriser la formation d'une zéolithe de type structural **FER**.³⁷⁻³⁸

Afin d'expliquer l'incapacité des autres ammoniums quaternaires tétrasubstitués à diriger la formation du type structural **FER**, les énergies d'interaction des cations tétraméthyl-, éthyl- et propylammonium ($N(C_1)_4$, $N(C_2)_4$ et $N(C_3)_4$), ainsi que de la tripropylamine ($N(C_3)_3$), ont été comparées à des agents structurants classiques des zéolithes de type structural **FER** : la n-propylamine (C_3-NH_2), l'éthylènediamine ($H_2N-C_2-NH_2$) ainsi que la

pyrrolidine (C_4H_8-NH). Les résultats sont présentés sur la **Figure 18**. Contrairement aux agents structurants classiques, les composés organiques de type trialkylamine et tétraalkylammonium s'accrochent mal au sein des cages de la ferriérite, de dimensions 0,42 x 0,54 nm. Au-delà des groupements méthyles, les chaînes alkyles R° sont fortement contraintes dans la porosité. Dans le cas de chaînes alkyles R° de type propyle, l'énergie d'adsorption est positive, indiquant une répulsion des composés avec la charpente de la zéolithe. Ainsi, ces composés ne semblent pas pouvoir favoriser la formation d'une zéolithe de type structural **FER**.

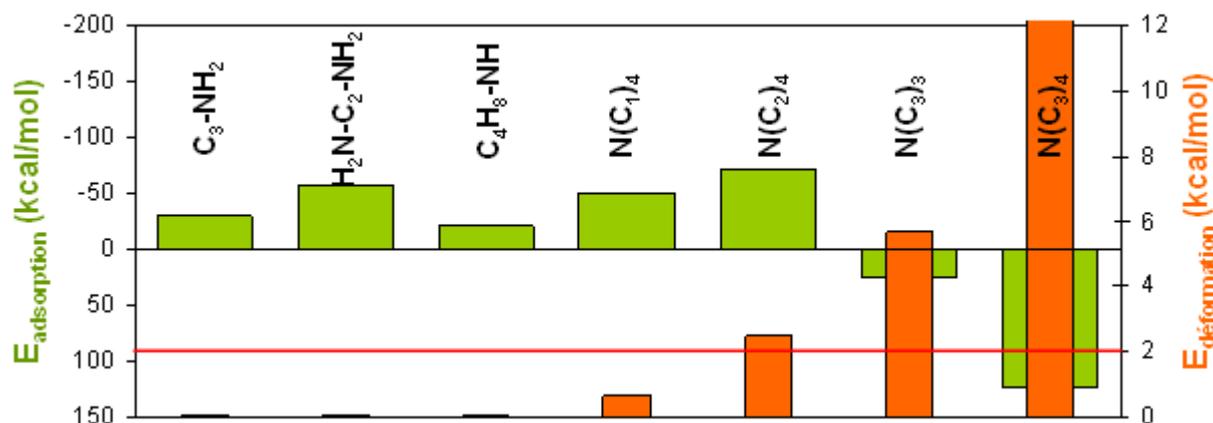


Fig.18: Énergies d'interaction de composés organiques de type $R-N(R^\circ)_3$, avec $R^\circ = C_1, C_2$ ou C_3 et $R = C_0, C_1, C_2$ ou C_3 au sein d'une zéolithe de type structural **FER**, comparativement aux agents structurants classiques conduisant à ce type structural (C_3-NH_2 , $H_2N-C_2-NH_2$ et C_4H_8-NH)

Le matériau obtenu après 14 jours en conditions hydrothermales à 150°C, essentiellement de structure **FER**, est dissous dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique et analysé par RMN du proton en milieu liquide. Le spectre obtenu est comparé à ceux du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel, sur la **Figure 19**.

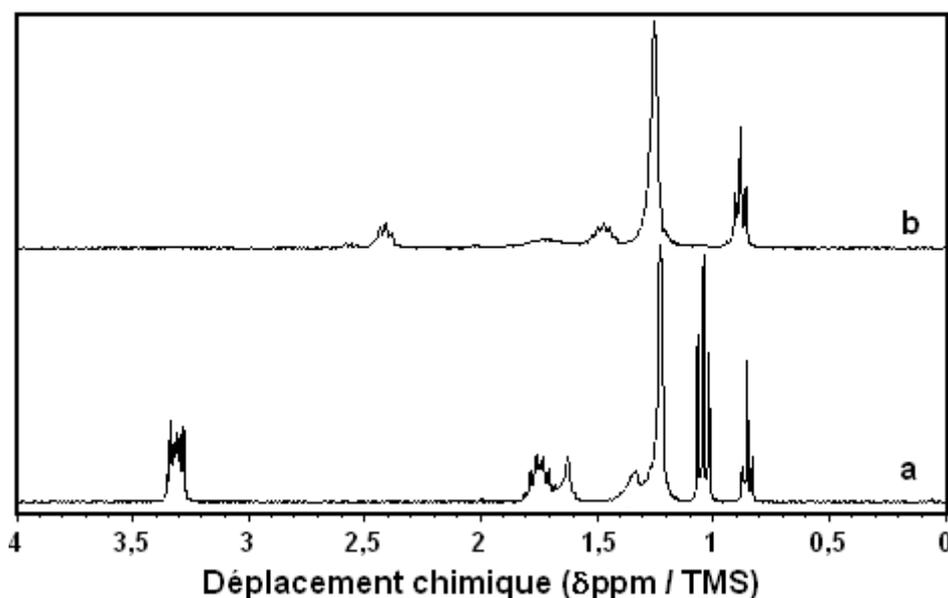


Fig.19: Spectres RMN du proton en milieu liquide du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans le matériau formé après 14 jours à 150°C (b)

Après 14 jours à 150°C en milieu basique, une dégradation complète du composé initial est observée. L'amine tertiaire correspondante, le $C_{22}-N(C_3)_2$, est alors formée *in situ*. La perte de masse attribuée à la teneur en matière organique, évaluée par ATG, est sensiblement égale à 6,5 % (soit 0,4 composé par maille de type structural **FER**). Cette valeur est faible, comparativement aux 4 agents structurants par maille de type structural **FER** typiquement nécessaire pour obtenir une zéolithe bien cristallisée.³⁵⁻³⁷ Il apparaît donc que l'amine $C_{22}-N(C_3)_2$, fortement contrainte au sein de la porosité d'une zéolithe de type structural **FER**, favorise indirectement la formation de cette zéolithe au détriment de la zéolithe ZSM-5.

Nous avons voulu vérifier cette hypothèse au cours d'une nouvelle synthèse, en utilisant initialement le composé $C_{22}-N(C_3)_2$. Cette fois-ci, la synthèse dure 10 jours afin de favoriser l'apparition d'une phase cristalline. Le diffractogramme de rayons X ainsi qu'une image de MEB sont présentés sur la **Figure 20**.

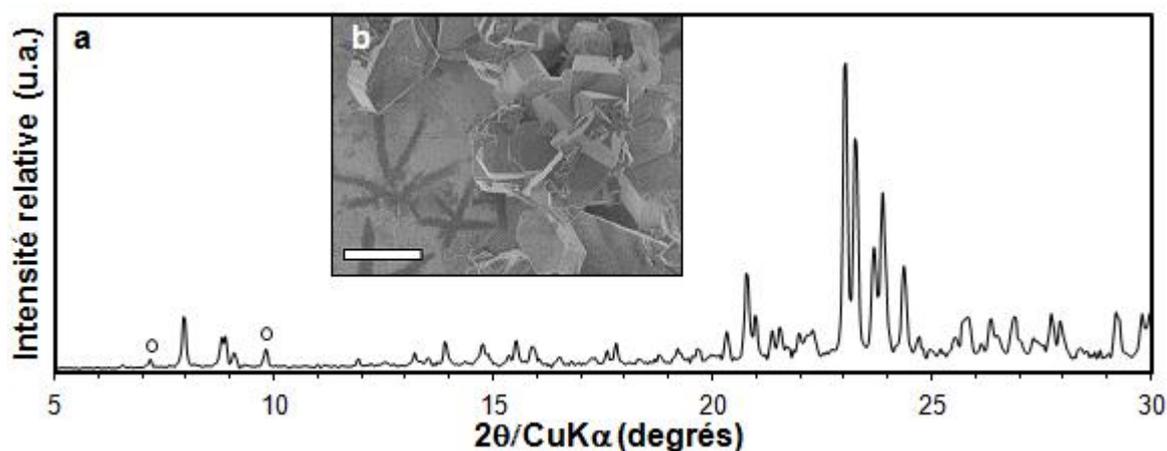


Fig.20: Diffractogramme de rayons X de la zéolithe synthétisée en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_2$ après 10 jours à 150°C (a) et image de MEB de la zéolithe (b). Les pics de diffraction attribués à la présence de mordénite sont indiqués par un cercle. Le diffractogramme a été enregistré en fentes variables. L'échelle représente 5 μ m

Contrairement à ce qui était attendu, aucune trace de ferriérite, ni de magadiite, n'est visible sur le diffractogramme (**Fig 20.a**) : à la place, une zéolithe de type structural **MFI** est obtenue. Le matériau contient également quelques traces de mordénite. Par MEB, des cristaux de morphologie prismatique et de taille micrométrique sont visibles (**Fig 20.b**). Ainsi, le composé $C_{22}-N(C_3)_2$ semble n'avoir aucun effet structurant spécifique. Selon le rapport Na_2O/H_2O du gel réactionnel et à une température de synthèse de 150°C, une zéolithe micrométrique de structure **MFI** peut être obtenue sans ajout d'un agent structurant organique, pour des durées de synthèse cependant plus longues.³⁹

La morphologie ainsi que les dimensions du matériau de type structural **FER** synthétisé en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ ont été analysées par des techniques de microscopie électronique à balayage (**Fig 21.a**) et en transmission (**Fig 21.b**).

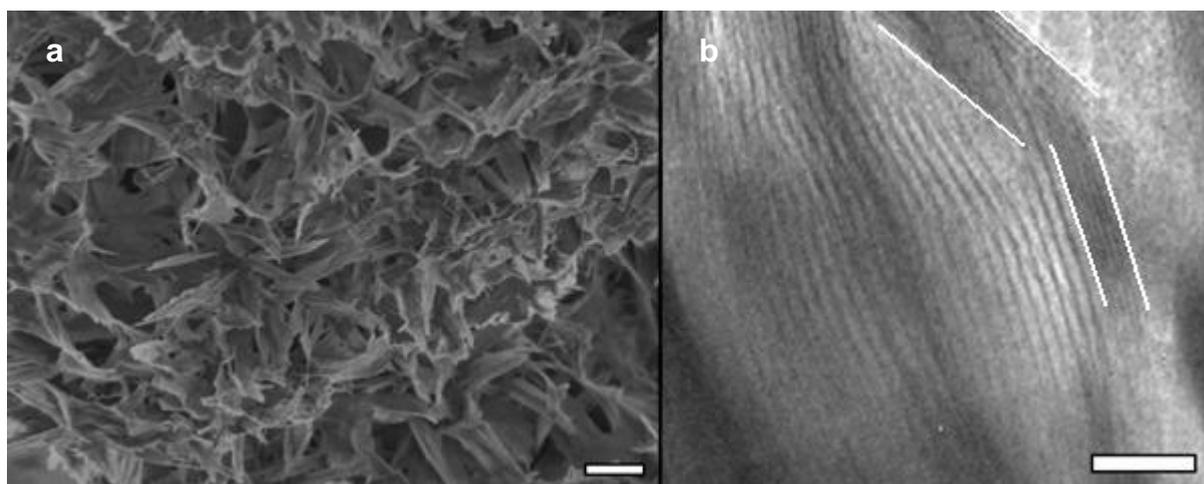


Fig.21 : Images de MEB (a) et de MET (b) de la zéolithe de type structural **FER** synthétisée en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 14 jours à 150 °C. Les échelles représentent respectivement 1 μm et 20 nm. Les feuillets de magadiite, phase minoritaire, sont indiqués entre les traits blancs

Malgré le changement de structure observé par DRX, la morphologie lamellaire des matériaux est préservée. Cependant, au lieu de feuillets planaires répartis de manière aléatoire, ce matériau révèle des aiguilles interconnectées. Ces mêmes aiguilles sont formées de nanofeuillets d'une épaisseur comprise entre 1 et 2 nm, en alternance avec une couche organique. À partir des résultats obtenus par RMN₍₁₎ 1H et ATG, cette couche organique pourrait être formée par le composé $C_{22}-N(C_3)_2$ micellisé.

La durée de synthèse hydrothermale, à 150°C, a un impact fort sur le matériau obtenu. Après 3 jours, le matériau comprend à la fois de la magadiite et des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5. Quelques traces de mordénite sont également observées en DRX. Cependant, sous les conditions hydrothermales utilisées, une dégradation du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ en $C_{22}-N(C_3)_2$ intervient. Ce produit de dégradation permet de former, indirectement, un matériau lamellaire composé de nanofeuillets de type structural **FER**, en alternance avec des couches micellaires, au détriment des phases cristallines initialement formées. En revanche, quand le composé $C_{22}-N(C_3)_2$ est ajouté dès le départ, la formation d'une phase **FER** n'est pas observée. Ainsi, sa formation semble nécessiter la cristallisation au préalable d'une phase **MFI** comme l'illustre la cinétique de cristallisation réalisée et présentée sur la **Figure 17**.

IV.3.d.2 Effet de la composition du gel de départ

La composition du gel de départ est un élément-clé de la synthèse de zéolithes. Durant cette étude, la composition de gel utilisée est favorable à l'obtention d'une zéolithe ZSM-5 et ce, même sans agent structurant. Cependant, l'influence de la quantité molaire de chaque réactif sur le matériau obtenu a été évaluée.

Dans le cas des composés bifonctionnels monoazotés, plusieurs gels de synthèse initiaux comportant un rapport molaire $C_{22}-SDA/Al_2O_3$ de 20 (au lieu de 10) ont abouti à un matériau strictement amorphe. Cette observation amène à penser qu'au delà d'une certaine

quantité introduite dans le milieu réactionnel, ces composés bifonctionnels favorisent une agrégation micellaire qui limite la diffusion des espèces aluminosiliciques et retardent ainsi la cristallisation du matériau. Ainsi, un rapport molaire $C_{22}\text{-SDA}/Al_2O_3$ de 10 a été préservé pour la suite de l'étude.

La cinétique de cristallisation du système réactionnel, mais également la nature des phases cristallisées dépendent de la quantité d'agent minéralisateur présente dans le gel de synthèse initial. Le rôle de l'acide sulfurique est plus complexe à cerner : d'une part, l'ajout d'acide diminue le pH du milieu, ce qui entraîne une concentration inférieure en anions hydroxyde dans le milieu réactionnel, et donc un possible ralentissement de la cinétique de cristallisation. Cependant, certains auteurs ont montré que les anions sulfates pouvaient également agir en tant qu'ion-promoteurs, multipliant par un facteur cinq la cinétique de cristallisation.⁴⁰ Plus précisément, ces ion-promoteurs accélèrent la formation des éléments siliciques $[SiO_2]_n$. La **Figure 22** présente les résultats obtenus en faisant varier les quantités respectives d'hydroxyde de sodium et d'acide sulfurique.

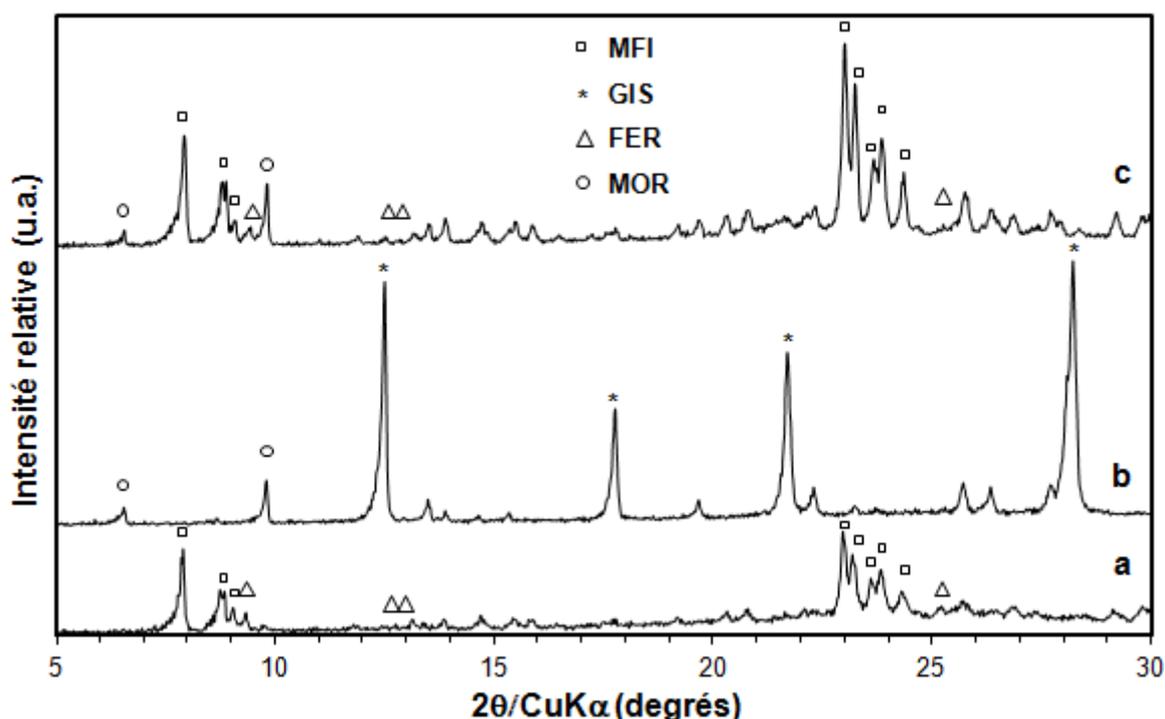


Fig.22: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du $C_{22}\text{-N}(C_3)_3$ après 5 jours à 150°C et à partir de la composition de gel suivante : $1 Al_2O_3:100 SiO_2:x Na_2O:y H_2SO_4:4000 H_2O:10 C_{22}\text{-N}(C_3)_3$ avec $x=30$ et $y=16$ (a, gel standard) ; $x=30$ et $y=0$ (b) et $x=14$ et $y=0$ (c). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

En supprimant l'étape d'ajout de l'acide, tout en conservant la même quantité de soude ajoutée, un mélange de zéolithe P (**GIS**) et de mordénite est obtenu (**Fig 22.b**). Ces deux zéolithes sont classiquement observées pour des rapports molaires Na_2O/SiO_2 nettement supérieurs à ceux permettant d'obtenir la zéolithe ZSM-5.^{41,42} De manière plus précise, c'est donc de faibles rapports molaires OH/SiO_2 qui favorisent la formation de la zéolithe ZSM-5

par rapport aux zéolithes P et mordénite. Cette hypothèse est confirmée par une expérience complémentaire, où la quantité molaire de soude est ajustée en prenant en compte la quantité molaire d'acide normalement présente (**Fig 22.c**). Cette nouvelle composition de gel permet d'obtenir préférentiellement la zéolithe ZSM-5, toutefois en mélange avec de la mordénite. Quelques traces de ferriérite sont présentes. L'addition d'acide sulfurique dans le milieu de synthèse permettrait par conséquent d'accélérer la cinétique de cristallisation de la phase **MFI** au dépend des autres phases cristallines.

Le rapport Si/Al du gel de départ est le dernier paramètre-clé évalué. Les diffractogrammes obtenus sont présentés sur la **Figure 23**. Un rapport molaire de 50 a généralement été utilisé au cours de cette étude, conformément aux travaux de Choi *et al.*¹⁸ Dans ces conditions, un mélange de plusieurs phases cristallines (zéolithe ZSM-5, mordénite et magadiite) est obtenu en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ (**Fig 23.b**). Diminuer la quantité d'aluminium en solution jusqu'à atteindre un rapport molaire de 100 résulte en l'obtention d'un matériau purement magadiite (**Fig 23.a**). À l'inverse, lorsque ce même rapport molaire Si/Al est égal à 25, soit 2 fois plus d'aluminium ajouté au gel réactionnel de départ, la ferriérite cristallise très préférentiellement. Des différentes espèces cristallines composant le matériau (**MFI**, **FER** et **MOR**), il s'agit de celle dont la charpente possède classiquement le rapport Si/Al le plus faible.

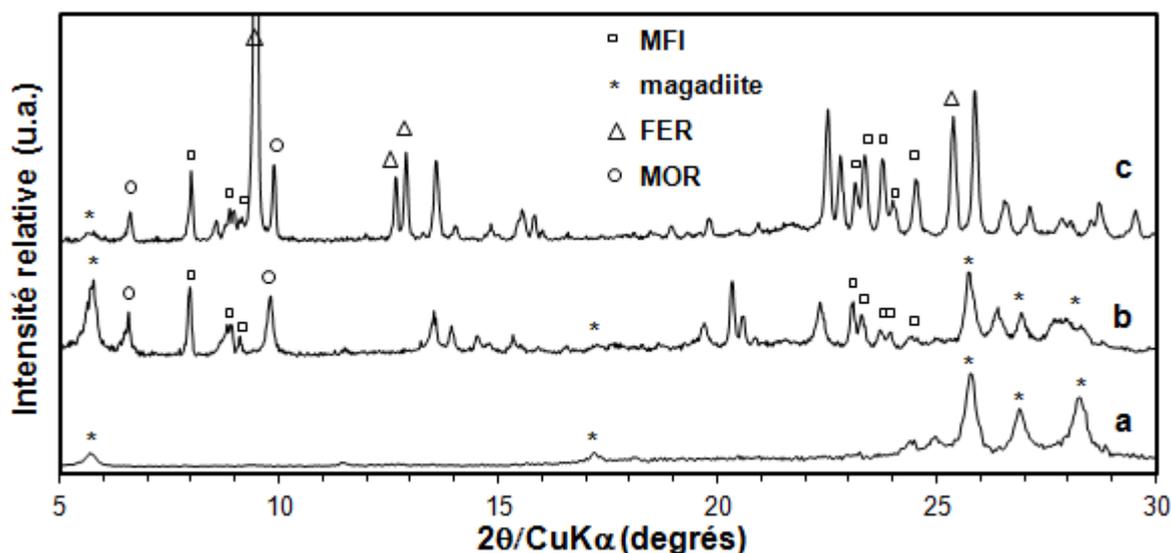


Fig.23: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$ après 5 jours à $150^{\circ}C$ et à partir de la composition de gel suivante : $x Al_2O_3:100 SiO_2:30 Na_2O:16 H_2SO_4:4000 H_2O:10 C_{22}-N(C_3)_3$ avec $x = 0,5$ (a) ; $x = 1$ (b, gel standard) et $x = 2$ (c). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

L'influence de la teneur en soude, acide sulfurique, composé monoazoté et aluminium du gel de départ sur le matériau final obtenu a été évaluée. L'augmentation du rapport Si/Al dans le gel de départ favorise la formation de magadiite, alors que la diminution de ce même rapport Si/Al favorise la formation de la phase cristalline **FER**. L'ajout d'acide sulfurique

dans le gel de départ permet d'inhiber la co-cristallisation d'une phase **MOR** au profit de la phase **MFI**, et en l'absence d'acide sulfurique un rapport OH/SiO₂ supérieur à 0,14 favorise la formation de la phase cristalline **GIS**. Enfin, un rapport C₂₂-SDA/SiO₂ supérieur à 0,10 retarde la cristallisation du matériau. Il apparaît ainsi que la composition de gel initialement utilisée est optimale dans le cas de l'utilisation de composés bifonctionnels monoazotés. La variation seule des quantités de réactifs ajoutées ne permet pas d'obtenir une zéolithe ZSM-5 pure (sans co-cristallisation).

IV.3.d.3 Effet de la température de synthèse hydrothermale

Tout comme la durée de synthèse, la température à laquelle est réalisée la synthèse hydrothermale peut avoir une forte influence sur le matériau final obtenu. Quelquefois, la simple variation de quelques degrés peut mener à la cristallisation de matériaux sensiblement différents. La **Figure 24** compare le diffractogramme de rayons X du matériau synthétisé à 130°C après 20 jours (**Fig 24.b**) avec le matériau synthétisé à 150°C après 5 jours (**Fig 24.a**). Ces deux diffractogrammes sont comparables, tant au niveau des phases cristallisées que de leurs proportions respectives. En l'occurrence, une zéolithe ZSM-5 est obtenue, en mélange avec de la magadiite, à partir d'une température de 130°C. Quelques traces d'une phase **MOR** sont également visibles. Ainsi, réduire de 20°C la température de la synthèse entraîne une cinétique de cristallisation près de quatre fois plus lente, mais n'empêche pas la co-cristallisation d'autres phases.

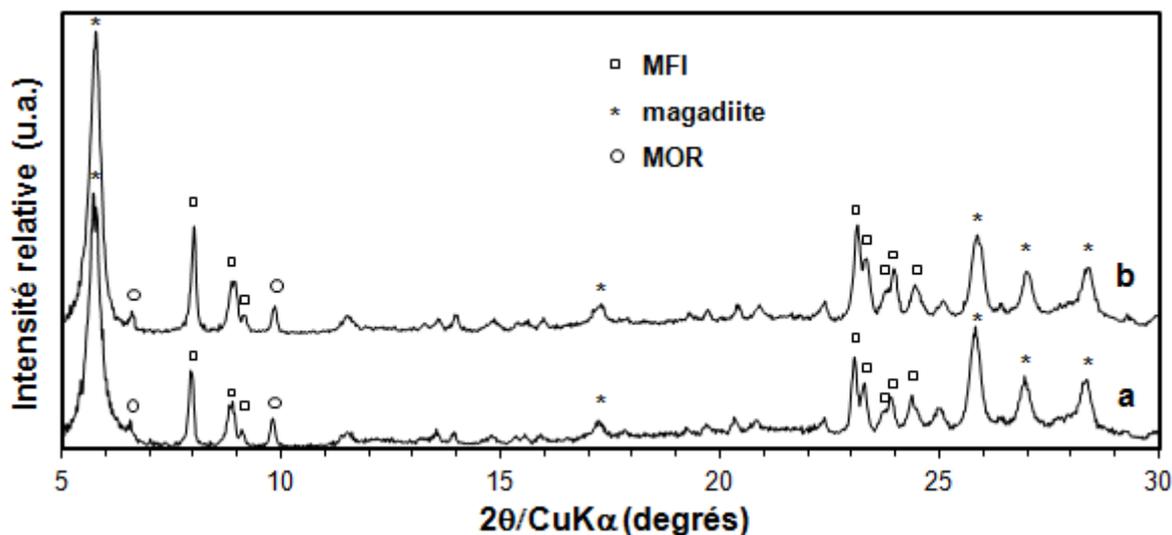


Fig.24: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du C₂₂-N(C₃)₃ après 5 jours à 150°C (a) et après 20 jours à 130°C (b). Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

La suite de cette étude s'attachera à travailler à la température de 130°C, afin de ralentir la cinétique de cristallisation et ainsi de mieux comprendre le système réactionnel. De plus, la dégradation des composés monoazotés semble limitée à cette température.

IV.3.d.4 Effet de l'ensemencement

Le dernier paramètre évalué est l'utilisation de germes cristallisés de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5, obtenus lors des expériences menées dans la partie IV.3.b, afin d'accélérer la cinétique de cristallisation à 130°C et éviter la formation des phases cristallines parasites mordénite et magadiite. La **Figure 25** présente les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus après 15 jours à 130°C en présence de 1 à 5% massique de germes par rapport aux quantités d'oxydes de silicium et d'aluminium introduites dans le gel de départ.

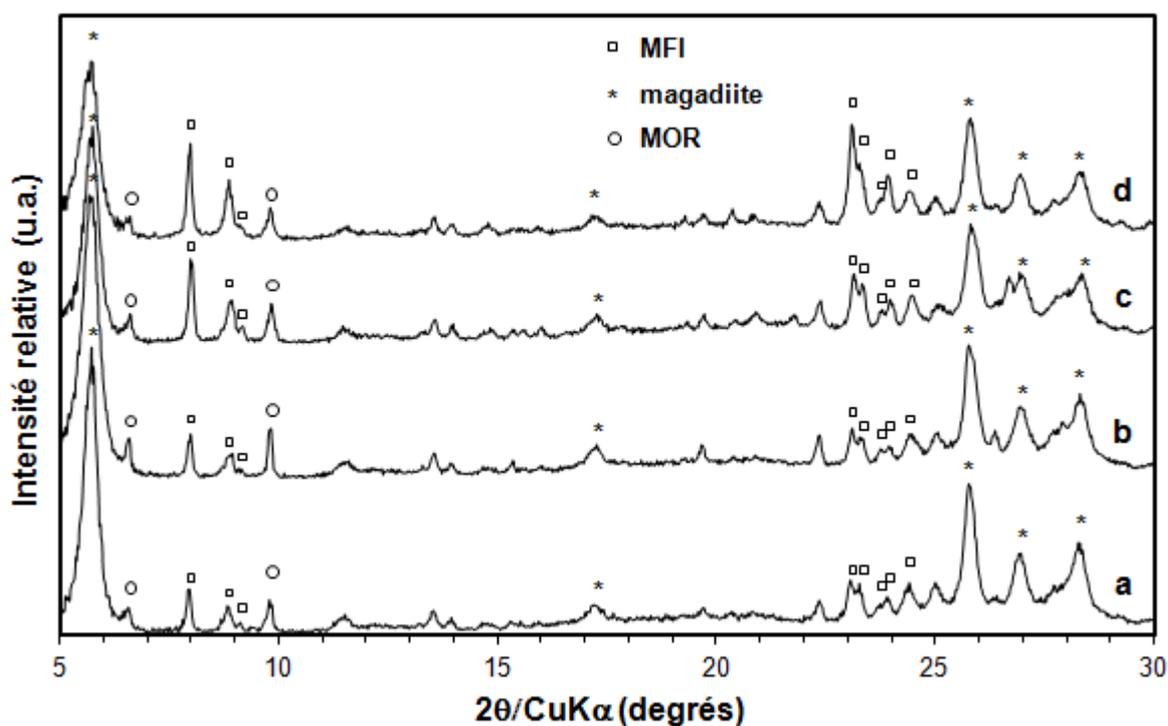


Fig.25: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$ après 15 jours à 130°C sans germe (a), et avec 1% massique (b), 2% massique (c) et 5% massique (d) de germes par rapport aux quantités de SiO_2 et d' Al_2O_3 introduites dans le gel de départ. Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

Un matériau composé d'une phase cristalline **MFI** pure n'a pu être obtenu après 15 jours de synthèse et ce, même en présence de 5% massique de germes cristallisés. Il est toutefois à noter que la présence de germes favorise la cristallisation de la zéolithe ZSM-5, l'intensité des pics indexables dans le système orthorhombique du type structural **MFI** étant augmentée au détriment des phases cristallines magadiite et **MOR**. Ainsi l'ensemencement du milieu réactionnel, jusqu'à l'ajout de 5% massique de germes, n'a pas permis d'obtenir une zéolithe ZSM-5 exempt de co-cristallisation à 130°C, malgré une amélioration du taux de cristallisation constatée. Cette technique ne sera pas retenue par la suite.

IV.4 Compréhension du système réactionnel

Cette dernière partie vise à avancer dans la compréhension des mécanismes de synthèse permettant d'obtenir des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 à partir de composés bifonctionnels monoazotés.

IV.4.a Cinétique de cristallisation à 130°C

Afin de mieux percevoir les premières étapes du mécanisme de synthèse, une cinétique de cristallisation à 130°C a été réalisée en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$. La **Figure 26** présente les diffractogrammes de rayons X obtenus en fonction de la durée de synthèse.

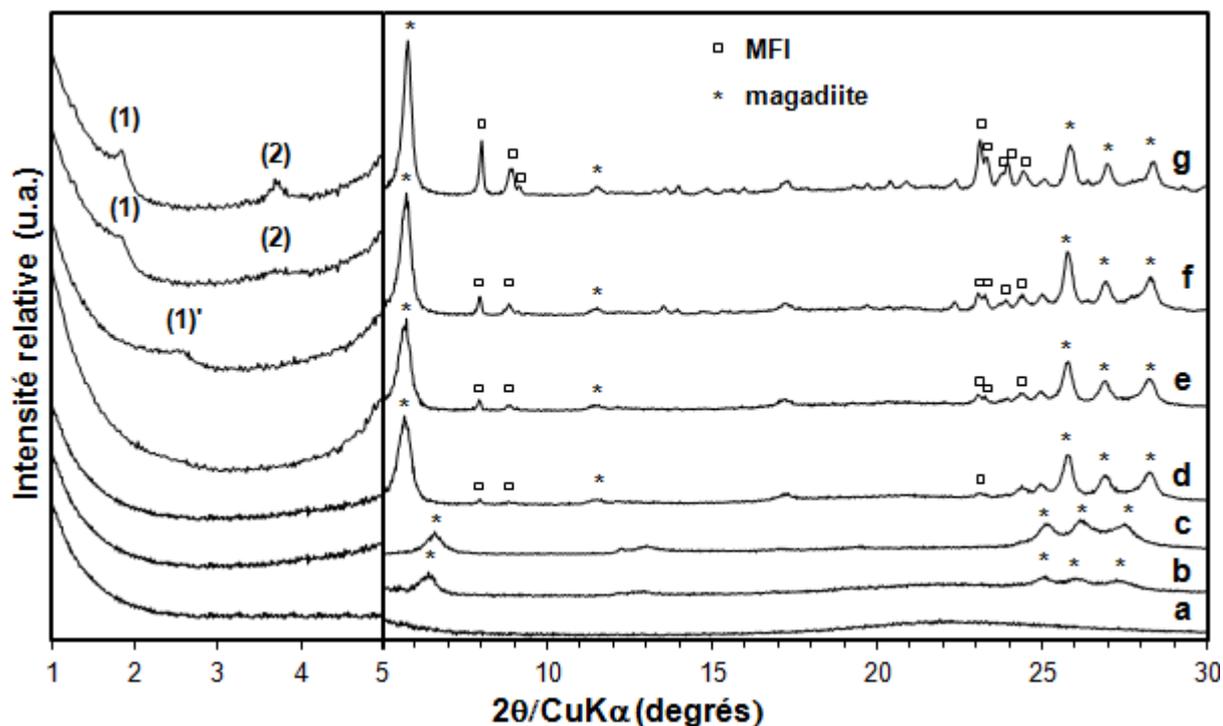


Fig.26: Diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$ après 2 jours (a), 3 jours (b), 5 jours (c), 8 jours (d), 12 jours (e), 15 jours (f) et 20 jours (g) à 130°C. Seuls les principaux pics de diffraction de chaque phase cristalline présente sont indiqués. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

À 130°C, au moins 3 jours sont nécessaires avant que des raies de diffraction apparaissent. Le diffractogramme de rayons X présente alors des pics relativement larges correspondant à de la magadiite. Après 8 jours, la distance interréticulaire entre deux feuillets de magadiite, déterminée à partir du premier pic de diffraction, est égale à 1,54 nm. Cette valeur correspond à l'obtention de nanofeuillets de magadiite intercalés par des cations sodium solvatés : la magadiite est dite sous forme sodique.⁴³⁻⁴⁵ Des raies de diffraction supplémentaires, correspondant au type structural **MFI**, sont observées à partir de 8 jours.

Après 12 jours un pic de diffraction aux bas angles, noté (1)', émerge à $2\theta = 2,5^\circ$ ($d_{(1)} = 3,5$ nm). Ce dernier caractérise l'intercalation du composé bifonctionnel monoazoté au sein de l'espace interlamellaire des feuillets de magadiite, comme l'ont montré Sassi *et al.* et Kooli *et al.* dans le cas du bromure de cétyltriméthylammonium.^{46,47} Lorsque la synthèse hydrothermale est prolongée, la magadiite recristallise en zéolithe ZSM-5. Cette recristallisation s'observe au niveau des aires des pics relatifs à chaque phase cristalline. En parallèle, deux nouveaux pics de diffraction aux bas angles apparaissent, à $2\theta = 1,8^\circ$ ($d_{(1)} =$

4,8 nm) et $3,7^\circ$ ($d_{(2)} = 2,4$ nm). Ces deux pics concordent avec la formation d'un matériau lamellaire ordonné, composé d'une alternance de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 et de couches micellaires. Il convient de noter qu'en cas de présence d'une raie de diffraction du troisième ordre, elle se trouve confondue avec la première raie de diffraction de la magadiite ($d_{(3)} = 1,6$ nm). Malgré la présence de magadiite, ces pics de diffraction aux bas angles indiquent que ces matériaux lamellaires sont plus ordonnés que ceux obtenus à 150°C en présence du même composé bifonctionnel monoazoté (voir partie IV.3.b).

Il convient également de noter qu'en l'absence du composé $\text{C}_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$, une magadiite exempte de co-cristallisation est obtenue à la température de synthèse de 130°C et ce, même après 15 jours. Les diffractogrammes de rayons X sont présentés, sur la **Figure 27**. Cette observation permet d'affirmer que le composé bifonctionnel monoazoté est responsable de la formation de la phase cristalline **MFI** dans ces conditions de synthèse.

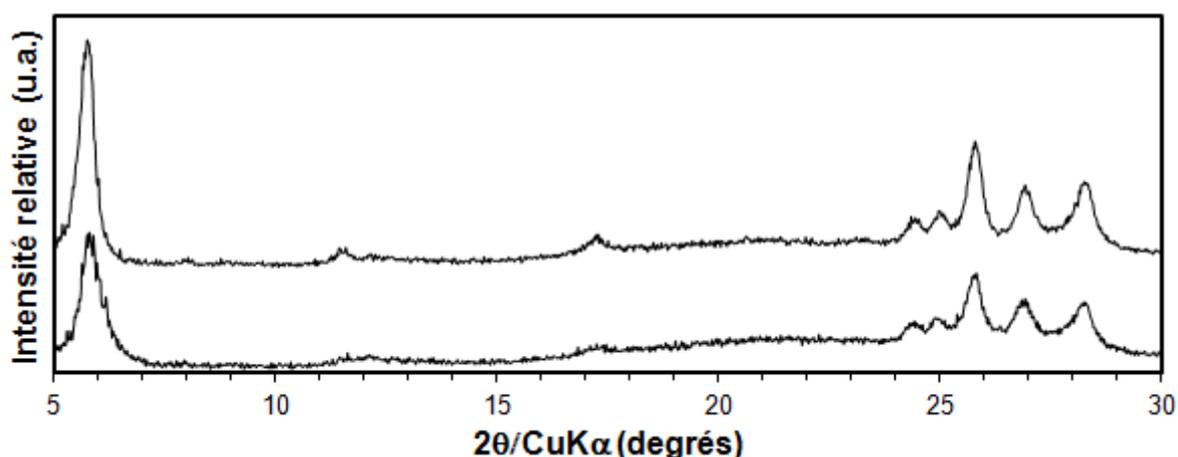


Fig.27: Diffractogrammes de rayons X de magadiite synthétisées sans composé organique après 5 jours (a) et 15 jours (b) à 130°C . Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

IV.4.b Caractérisations complémentaires

IV.4.b.1 Traitement des échantillons

Avant d'analyser les matériaux comportant à la fois de la zéolithe ZSM-5 et de la magadiite, ceux-ci sont traités dans un mélange d'acide chlorhydrique et d'éthanol porté à reflux. Ce traitement à deux intérêts : il permet de retirer les composés qui ne sont pas occlus dans la porosité de la zéolithe ZSM-5, mais également de transformer la magadiite, initialement sous forme sodique, en magadiite acide. Le départ des cations sodium solvatés entraîne une diminution de la distance interréticulaire entre les feuillets de magadiite ($d = 1,4$ nm), caractérisée sur la **Figure 28**. La calcination du matériau précédemment traité à 550°C résulte en la disparition de la phase magadiite, peu stable thermiquement, remplacée par une large raie de diffraction à $2\theta = 27^\circ$. Cette raie de diffraction est couramment observée à la suite de la calcination d'un matériau composé de magadiite.⁴⁴ L'intensité des pics relatifs à la zéolithe ZSM-5 s'en trouve exaltée.

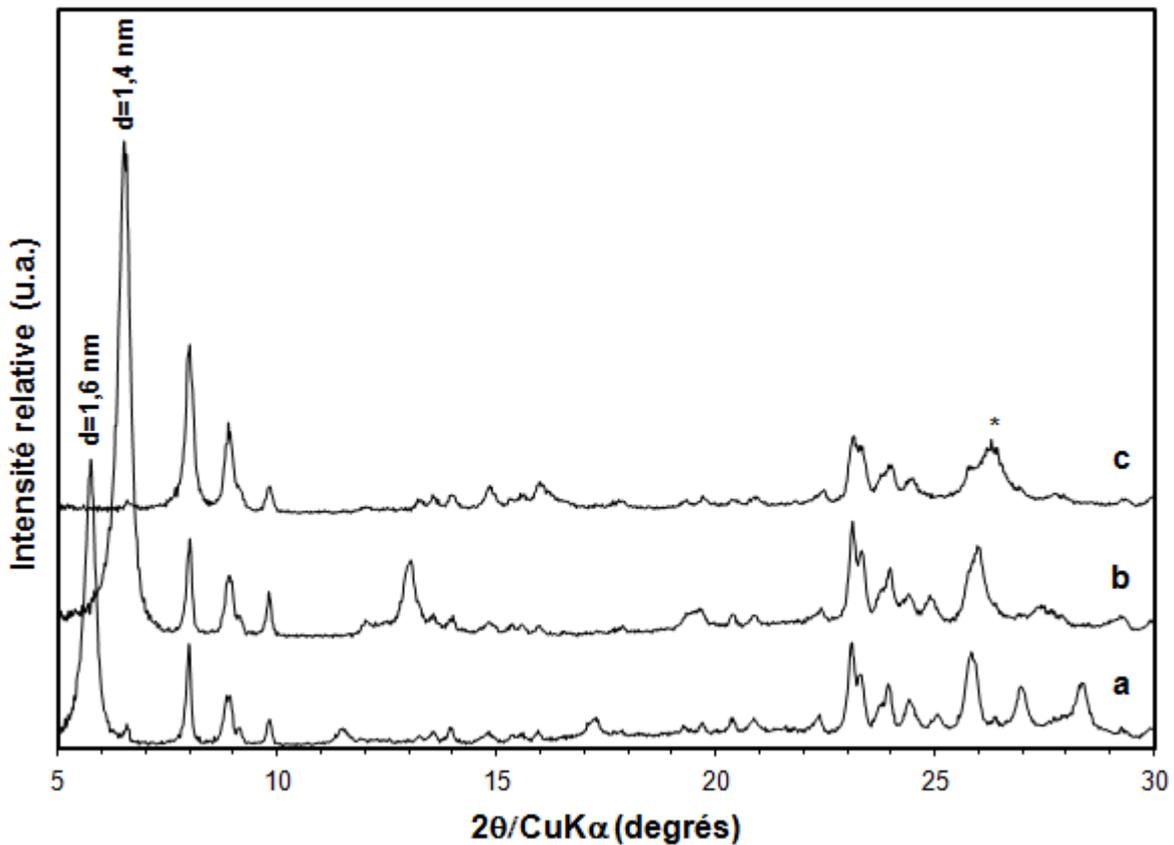


Fig.28 : Diffractogrammes de rayons X d'un matériau synthétisé en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 20 jours à $130^\circ C$ (a), après son traitement dans un mélange HCl/EtOH à reflux (b) et après calcination du matériau précédemment traité (c). Le pic de diffraction à $2\theta=27^\circ$ est indiqué par un astérisque. Les diffractogrammes ont été enregistrés en fentes variables

IV.4.b.2 Morphologie et dimensions

La **Figure 29** présente des images de MEB de matériaux obtenus au cours de la cinétique de cristallisation à $130^\circ C$. Un matériau constitué d'agglomérats de feuillets d'une épaisseur comprise entre 30 et 80 nm est obtenu après 5 jours (**Fig 29.a**). Cette morphologie est typique d'une magadiite sous forme sodique.^{45,48} Lorsque la durée de synthèse hydrothermale est allongée en présence du $C_{22}-N(C_3)_3$, cette morphologie initiale évolue en un empilement planaire de feuillets d'une épaisseur comprise entre 10 et 100 nm (**Fig 29.b**).

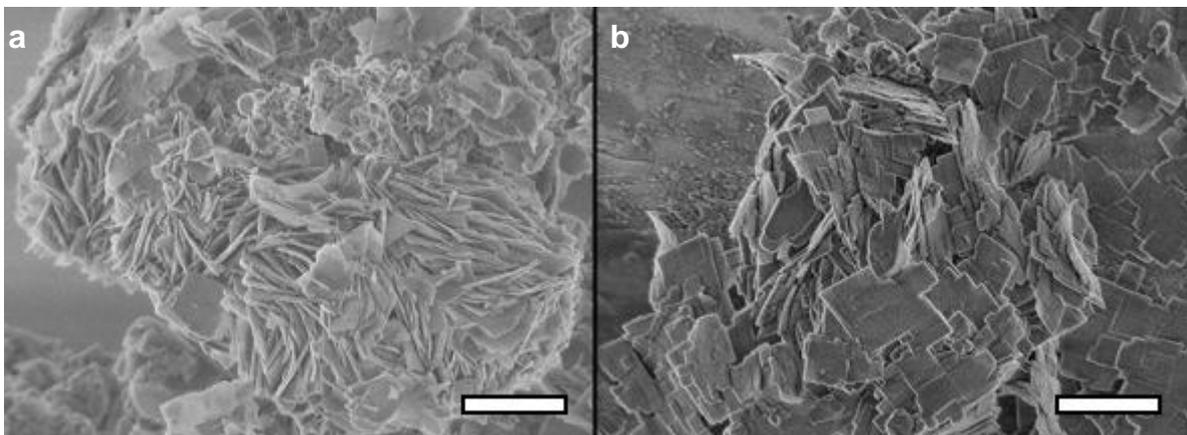


Fig.29: Images de MEB de matériaux non calcinés obtenus en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 5 jours (a) et après 20 jours (b) à $130^\circ C$. L'échelle représente $1 \mu m$

Ces mêmes matériaux ont été observés sur coupe, par MET. Des clichés sont présentés sur la **Figure 30**. Les feuillettes observés après 5 jours sont composés de nanofeuillets d'une épaisseur égale à 0,9 nm (**Fig 30.a**). La distance interréticulaire entre ces feuillettes est évaluée à 1,5 nm. Ces valeurs sont conformes à une magadiite sous forme sodique.^{44,45} Après 20 jours, le matériau est composé d'un mélange de nanofeuillets d'une épaisseur d'environ 0,9 nm et d'une distance interréticulaire de 1,5 nm et de nanofeuillets d'une épaisseur de 2 nm intercalés par des couches micellaires d'une épaisseur de 1 nm (**Fig 30.b**). Il convient de noter que ces deux phases lamellaires ne sont pas en intercroissance. Ce système correspond à un mélange de magadiite sous forme sodique et de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5, dont les dimensions selon l'axe *b* correspondent approximativement à une maille élémentaire.

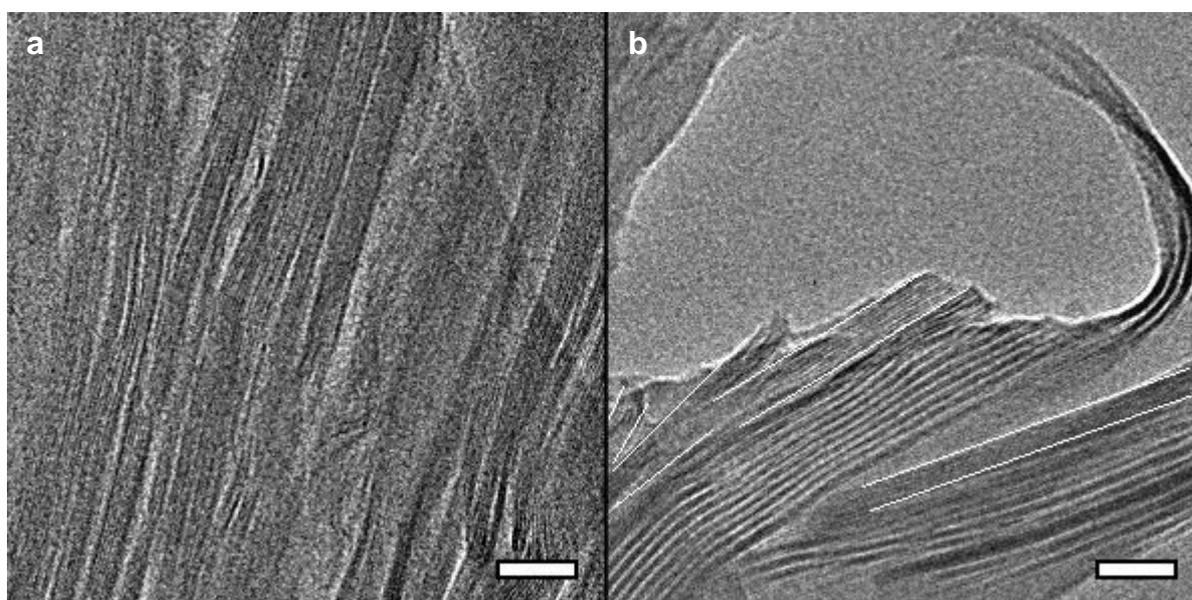


Fig.30: Images de MET de matériaux non calcinés obtenus en présence du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ après 5 jours (a) et après 20 jours (b) à 130°C. L'échelle représente 20 nm. Les feuillettes de magadiite sont indiqués entre les traits blancs

IV.4.b.3 Composition chimique

La quantité de matière organique composant le matériau obtenu après 20 jours à 130°C, préalablement traité dans un mélange acide chlorhydrique/éthanol porté à reflux, a été évaluée par ATG. Les courbes ATG sont présentées sur la **Figure 31**. Un premier pic endothermique, correspondant à la désorption de 2,1 % massique d'eau, apparaît en-deçà de 150°C. Au-delà, la perte de masse observée (8,5 %) est associée à une dérive exothermique, caractérisant la combustion des espèces organiques occluses dans le matériau. Cette perte de masse correspond à 1,2 composés $C_{22}-N(C_3)_3$ par maille de zéolithe. La zéolithe ZSM-5 aurait donc une pureté de 60 %, le reste étant de la magadiite ou de la matière amorphe.

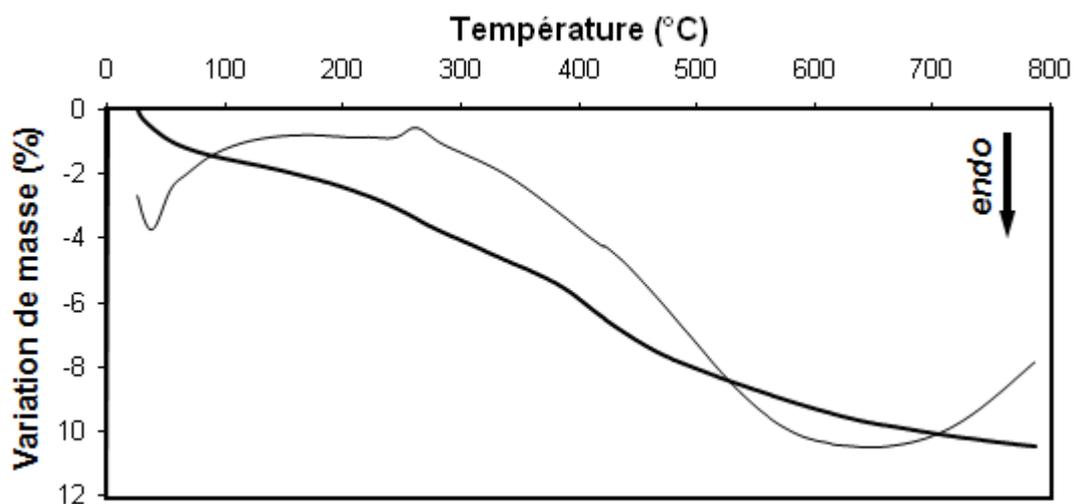


Fig.31: Courbes ATG et ATD du matériau non calciné obtenu en présence du composé $C_3-N(C_3)_3$ après extraction dans un mélange HCl/éthanol à reflux des composés non-structurants

Le composé présent au sein des deux matériaux a été évalué qualitativement par RMN liquide du proton, après que les charpentes inorganiques ont été dissoutes dans une solution aqueuse d'acide fluorhydrique. Les spectres obtenus sont présentés sur le **Figure 32**. En se basant sur le rapport d'intégration des aires des pics, moins de 5 % du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ initial a été dégradé, et ce même après 20 jours à 130°C en milieu basique. Le composé organique semble stable dans les conditions hydrothermales utilisées. Ceci pourrait expliquer l'absence totale de ferriérite observée par DRX.

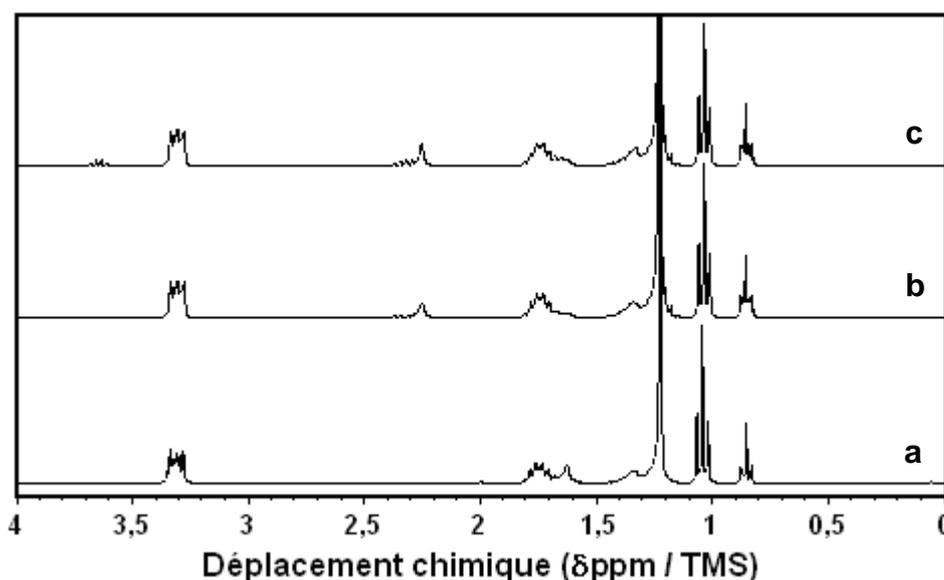


Fig.32: Spectres RMN du proton en milieu liquide du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ tel qu'initialement ajouté au milieu réactionnel (a) et après son occlusion dans le matériau formé après 5 jours à 130°C (b) et après 20 jours à 130°C (c)

IV.4.b.4 Caractéristiques texturales

Dans le cas de matériaux composés d'un mélange de magadiite sous la forme sodique et de zéolithe, seule la zéolithe contribue aux caractéristiques texturales du matériau (voir

Tableau 4). Cependant, la présence de magadiïte contribue au poids de l'échantillon, entraînant une diminution de la surface spécifique et du volume microporeux observés. La **Figure 33** présente les isothermes observées.

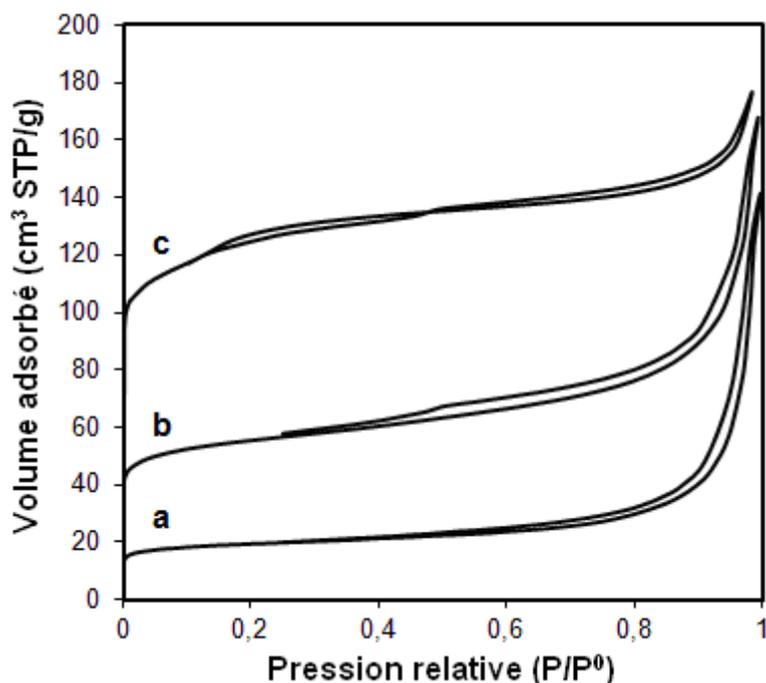


Fig.33: Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de matériaux calcinés synthétisés en présence du composé $C_3-N(C_3)_3$ après 15 jours à $130^\circ C$ (a), après 20 jours à $130^\circ C$ (b), après 5 jours à $150^\circ C$ (c)

Les caractéristiques texturales sont indiquées dans le **Tableau 4**. A titre de comparaison, celles d'une magadiïte sous forme sodique sont également indiquées.

Tab.4: Caractéristiques texturales des différents matériaux calcinés

Composé et conditions	S_{BET} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	$V_{més0}$ (cm^3/g)
$C_{22}-N(C_3)_3$, $130^\circ C$, 15 jours	71	0,02	0,17
$C_{22}-N(C_3)_3$, $130^\circ C$, 20 jours	208	0,06	0,13
$C_3-N(C_3)_3$, $150^\circ C$, 5 jours	317	0,16	0,08
Magadiïte sodique ⁴⁹	27	0,007	0,03

La surface spécifique est évaluée à partir de la branche d'adsorption, à une pression relative P/P^0 comprise entre 0,1 et 0,3. Les volumes microporeux et mésoporeux sont déterminés par la méthode "single point", à $P/P^0 = 0,26$

Le volume microporeux des matériaux obtenus à $130^\circ C$ reste bien en-deçà d'une zéolithe ZSM-5 classique synthétisée en présence du composé $C_3-N(C_3)_3$, même après 20 jours. Par simple rapport des volumes microporeux, les teneurs en zéolithe ZSM-5 des matériaux synthétisés après 15 jours et 20 jours à $130^\circ C$ sont évalués à 12 % et 38 %, respectivement. Cependant, il est à noter que ces matériaux possèdent une contribution majoritairement mésoporeuse, qui semble pouvoir être attribuée à un effet bénéfique de la matière amorphisée issue des nanofeuillets de magadiïte. Lorsque la quantité de magadiïte

diminue au sein du matériau, son volume mésoporeux diminue d'autant. Ainsi, il est avancé que cette matière amorphisée possède un important volume mésoporeux intercrystallin.

Une compréhension complète des mécanismes de recristallisation de la magadiite en nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 ne peut être atteinte tant que la résolution structurale de la magadiite n'a pas été réalisée. Cependant, les observations faites permettent de mieux percevoir ce système réactionnel.

IV.4.c Interprétations et conclusion

Un mécanisme réactionnel est proposé sur la **Figure 34**. Indépendamment de la présence d'un composé bifonctionnel monoazoté, des feuillets de magadiite se forment dès 3 jours. Après 8 jours de synthèse hydrothermale une magadiite sous la forme sodique, caractérisée par une distance interréticulaire de 1,54 nm, est clairement identifiée par DRX. Par la suite, l'intercalation du composé $C_{22}-N(C_3)_3$ entre les feuillets de magadiite conduit à l'apparition d'un pic de diffraction aux bas angles possédant une distance interréticulaire de 3,5 nm.

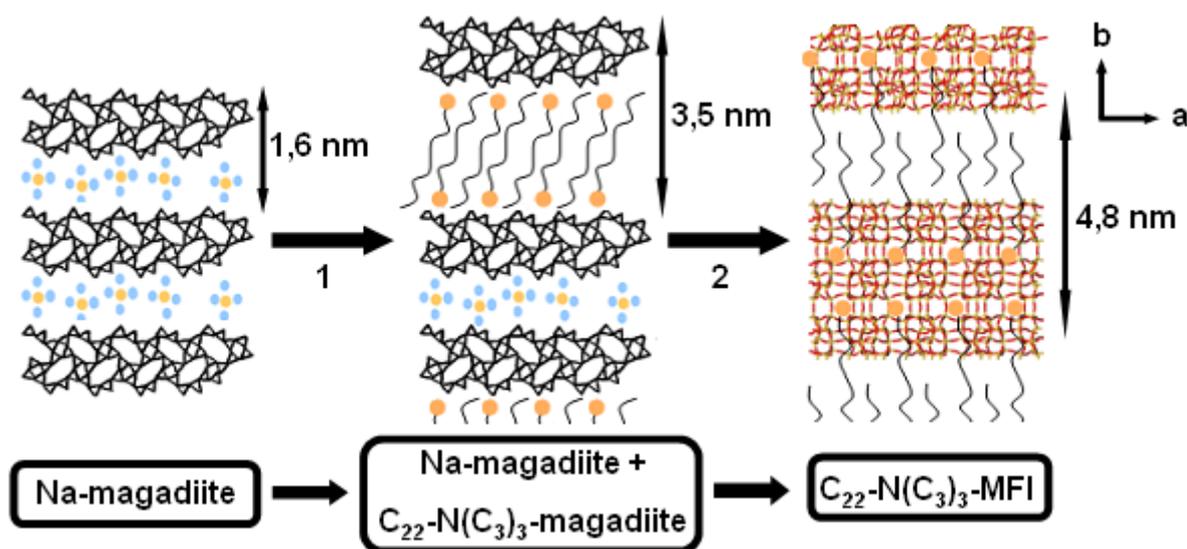


Fig.34: Représentation schématique de la conversion structurale de la magadiite en nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 en présence de composés bifonctionnels monoazotés. 1 indique l'étape d'intercalation du composé au sein de l'espace interlamellaire de la magadiite, et 2, l'étape de dissolution-recristallisation menant à la formation de la zéolithe ZSM-5

Différentes études ont démontré que, pour compenser la forte densité de charge électronique des feuillets de magadiite, les tensioactifs intercalés entre ces feuillets tendent à adopter un arrangement de type monocouche paraffinique.⁴⁶⁻⁴⁷ L'angle formé entre ces tensioactifs et la magadiite est de 65° . En supposant que le composé $C_{22}-N(C_3)_3$ adopte un arrangement similaire, et en évaluant mathématiquement la taille de ce composé à 3,2 nm, une distance interréticulaire de 3,5 nm est en parfaite adéquation avec l'intercalation du composé entre les feuillets de magadiite. À la suite de cette intercalation, les fonctions structurantes des composés monoazotés vont permettre de diriger la recristallisation des feuillets de magadiite

en zéolithe ZSM-5. Parallèlement, les chaînes hydrophobes micellisées de ces composés vont inhiber l'extension des cristaux au-delà de 2 nm suivant l'axe *b*, permettant la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 en alternance avec des couches micellisées.

IV. Conclusion du chapitre

Cette approche couplant modélisation moléculaire et synthèses parallélisées a permis de mettre en évidence la formation de matériaux lamellaires de type structural **MFI**, dirigée par deux composés bifonctionnels monoazotés à 150°C. Ces matériaux lamellaires sont composés d'une alternance de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 d'une épaisseur de 2 nm et 3 nm en présence des composés $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$ et $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_2\text{C}_6$, respectivement, et de couches micellaires formées par les chaînes hydrophobes des composés bifonctionnels monoazotés. La conversion structurale d'un polysilicate lamellaire formé *in situ*, la magadiite, en nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 a été observée en présence du composé $C_{22}\text{-N}(\text{C}_3)_3$ à 130°C.

À la suite des difficultés rencontrées lors de la reproduction des synthèses à IFPEN, l'influence des différents paramètres expérimentaux a été évaluée. Ainsi, l'augmentation du rapport Si/Al dans le gel de départ favorise la formation de magadiite, alors que sa diminution favorise la formation des phases cristallines **FER** et **MOR**. L'ajout d'acide sulfurique dans le gel de départ permet d'inhiber la co-cristallisation d'une phase **MOR** au profit de la phase **MFI** et, en l'absence d'acide sulfurique, un rapport OH/SiO₂ supérieur à 0,14 favorise la formation de la phase cristalline **GIS**. Il convient également de rappeler qu'un rapport $C_{22}\text{-SDA/SiO}_2$ supérieur à 0,10 retarde la cristallisation du matériau. Enfin, l'ajout de germes dans le milieu réactionnel favorise la cristallisation d'une zéolithe ZSM-5, mais ne permet pas d'obtenir une zéolithe exempte de co-cristallisation. Ces résultats soulignent également la dégradation des composés monoazotés à 150°C, au-delà de 5 jours de synthèse, favorisant la formation de nanofeuillets zéolithiques de type structural **FER**. Cette dégradation est évitée en abaissant la température de synthèse à 130°C. La cinétique de cristallisation est alors ralentie d'un facteur quatre.

Un mécanisme réactionnel est proposé, basé sur les différentes observations réalisées au cours de l'étude. Cette nouvelle stratégie de synthèse, permettant d'obtenir des matériaux de taille et de morphologie contrôlées, semble transposable à d'autres types structuraux pouvant être obtenus à partir de polysilicates lamellaires, tels que les zéolithes de type **FER**, **MOR** et **OFF**.

Cette approche, ayant permis d'obtenir des résultats conformes entre la modélisation moléculaire et l'expérimentation dans le cas de la zéolithe ZSM-5, va être appliquée à la synthèse de zéolithes EMC-1 et EMC-2 en présence de nouveaux agents structurants ainsi que de composés bifonctionnels dérivés.