



HAL
open science

Synthèse directe et par nanomoulage de carbones à nanoporosité contrôlée

Claire Ducrot-Boisgontier Boisgontier

► **To cite this version:**

Claire Ducrot-Boisgontier Boisgontier. Synthèse directe et par nanomoulage de carbones à nanoporosité contrôlée. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2009. Français. NNT : 2009MULH2956 . tel-00565268

HAL Id: tel-00565268

<https://theses.hal.science/tel-00565268>

Submitted on 11 Feb 2011

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

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

Université de Haute Alsace

THESE

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Haute Alsace

Discipline : Chimie

Ecole doctorale Jean-Henri Lambert ED 494

Claire DUCROT-BOISGONTIER

Sujet :

Synthèse directe et par nanomoulage de carbones à nanoporosité contrôlée

Soutenue le 26 novembre 2009 devant la commission d'examen :

Dr. Sandrine BERTHON-FABRY

Rapporteur, Mines ParisTech, Sophia-Antipolis

Pr. Guy FURDIN

Rapporteur, Université de Nancy I

Pr. Bao-Lian SU

Président du Jury, Université de Namur (Belgique)

Pr. Jean-Louis GUTH

Examineur, membre invité, Université de Haute Alsace

Dr. Julien PARMENTIER

Co-Directeur de thèse, Université de Haute Alsace

Dr. Joël PATARIN

Directeur de Thèse, Université de Haute Alsace

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de Matériaux à Porosité Contrôlée (anciennement Laboratoire des Matériaux à Porosité Contrôlée) dirigée par Joël Patarin qui maintenant fait partie de l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse dirigée par Cathie Vix. Je les remercie tous deux pour leur accueil et leur soutien.

Je tiens également à remercier Joël Patarin et Julien Parmentier, mes directeurs de thèse, qui m'ont suivie et aidée au cours de ces trois années.

Je remercie aussi Sandrine Berthon-Fabry, Guy Furdin, Bao-Lian Su et Jean-Louis Guth d'avoir accepté de juger ce travail.

Un grand merci à tous ceux qui m'ont aidé à réaliser ce travail : Jean-Louis Guth (compréhension des mécanismes de formation des carbones mésoporeux), Joseph Dentzer (mesures de TPD), Simon Gree (spectres Raman), Luc Delmotte (installation du montage de CVD), Guillaume Colombe, Dimitri Ivanov et Jean-Marc Le Meins (mesures de SAXS), M Baron (diffraction de rayons X), Michel Soulard (adsorption, porosimétrie mercure et diffraction), Ludovic Josien (MEB), Ovidiu Ersen (TEM).

Je remercie aussi Azzam Faour, stagiaire de Master 2 pour le travail réalisé ainsi que son encadrant à l'IFP, Gerhard Pirngruber.

Je remercie l'ensemble des membres du laboratoire et plus particulièrement ceux des équipes MPC et carbone et céramique pour leur accueil et leur soutien.

Un grand merci aux doctorants et post doctorants Alexandra, Mathias, Antoinette, Raphaël, Joachim, Lama, Taissire, Natacha, Bertrand, Laurent, Eng-Poh, Ivan, Ka-Lun, Mickaël, Jean-Christophe, Marion, Yannick, Raphaël, Anca, Yannick, Louwanda, Mohammed-Ali, Gokul, Fei-Fei, Sarah pour leur amitié, leur gentillesse et leur soutien.

Un grand merci à tous ceux qui nous accueillis à Sélestat et qui nous ont permis de nous sentir un peu moins isolés en Alsace.

Merci à ma famille et ma belle-famille pour leur soutien, leur présence et leurs encouragements.

Merci à Hervé d'être à mes côtés.

INTRODUCTION GENERALE.	1
CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.	7
1 INTRODUCTION.	9
2 PROPRIETES DES MATERIAUX CARBONES.	9
2.1 LES PHASES ALLOTROPIQUES DU CARBONE.	9
2.1.1 <i>La structure diamant.</i>	10
2.1.2 <i>La structure du graphite.</i>	10
2.1.3 <i>Les nanotubes.</i>	11
2.1.4 <i>Les fullerènes.</i>	12
2.2 LES PHASES SOLIDES DESORDONNEES.	12
3 GENERALITES SUR LES CARBONES POREUX.	12
4 PROCEDES D'OBTENTION DES CARBONES POREUX.	13
4.1 ACTIVATION.....	13
4.2 CARBONISATION DE MELANGES DE POLYMERES COMPOSES DE POLYMERES CARBONISABLES ET DE POLYMERES PYROLYSABLES.	13
4.3 CARBONISATION D'UN POLYMERE AEROGEL.	14
4.4 SYNTHÈSE PAR AUTO-ASSEMBLAGE.	15
4.4.1 <i>Généralités.</i>	15
4.4.2 <i>Les Tensioactifs.</i>	16
4.4.2.1 Classification générale des tensioactifs.....	17
4.4.2.2 Système micellaire.....	17
4.4.2.3 Copolymères à blocs non ioniques.....	19
4.4.3 <i>Généralités sur les précurseurs de carbone.</i>	20
4.4.4 <i>Les carbones mésostructurés obtenus par auto-assemblage.</i>	22
4.4.5 <i>Mécanismes d'auto-assemblage.</i>	29
4.4.5.1 Mécanismes de formation de silices mésoporeuses.	30
4.4.5.2 Mécanismes de formation de carbones mésostructurés par auto-assemblage de polymères	33
4.5 TECHNIQUE DE NANOMOULAGE.	36
4.5.1 <i>Généralités.</i>	36
4.5.2 <i>Répliques carbonées de zéolithes.</i>	37
4.5.2.1 Les zéolithes utilisées comme moule.	37
4.5.2.1.1 Généralités.....	37
4.5.2.1.2 Zéolithe de type structural FAU.	39
4.5.2.1.3 Zéolithe de type structural EMT.....	40
4.5.2.1.4 Zéolithe de type structural *BEA.	41
4.5.2.1.5 Zéolithe de type structural MTW.....	42
4.5.2.1.6 Zéolithe de type structural MEL.....	43
4.5.2.1.7 Zéolithe de type structural MFI.	44

4.5.2.1.8	Zéolithe de type structural STT.	46
4.5.2.1.9	Zéolithe de type structural MWW.	47
4.5.2.1.10	Zéolithe de type structural MOR.	48
4.5.2.1.11	Zéolithe de type structural UTL.	49
4.5.2.1.12	Zéolithe de type structural IFR.	50
4.5.2.1.13	Zéolithe de type structural AFL.	51
4.5.2.1.14	Zéolithe de type structural OFF.	52
4.5.2.2	Les précurseurs de carbone.	53
4.5.2.3	Les répliques carbonées des zéolithes.	55
5	OBTENTION DE COMPOSITES SILICE/CARBONE.	69
5.1	SYNTHESE DE COMPOSITES SILICE/CARBONE PAR NANOMOULAGE.	69
5.2	SYNTHESE DE COMPOSITE SILICE/CARBONE PAR VOIE DIRECTE.	71
	 CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.	 73
1	PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.	75
1.1	TECHNIQUE DE NANOMOULAGE.	75
1.1.1	<i>Synthèse de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT).</i>	75
1.1.2	<i>Infiltration chimique en phase vapeur (ICPV) de l'acétylène.</i>	75
1.1.3	<i>Infiltration chimique en phase vapeur (ICPV) de l'acétonitrile.</i>	76
1.1.4	<i>Imprégnation liquide de l'alcool furfurylique.</i>	76
1.1.5	<i>Obtention des matériaux carbonés.</i>	76
1.2	METHODE D'ELABORATION DES COMPOSITES SUPERMICROPREUX / CARBONE.	76
1.2.1	<i>Synthèse de silices supermicroporeuses.</i>	76
1.2.2	<i>Tapissage par l'acétylène.</i>	77
1.2.3	<i>Tapissage par le 2,3-dihydroxynaphtalène (DN).</i>	77
1.2.4	<i>Tapissage par l'alcool furfurylique.</i>	78
2	TECHNIQUES DE CARACTERISATION.	78
2.1	ANALYSES THERMIQUES : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIE (ATG) ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD).	78
2.2	DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX).	79
2.3	DIFFUSION DE RAYONS X AUX BAS ANGLES SAXS.	80
2.4	MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE.	80
2.4.1	<i>Principe de la manométrie d'adsorption d'azote.</i>	80
2.4.2	<i>Calcul de la surface spécifique par la méthode BET.</i>	82
2.4.3	<i>Détermination des volumes poreux.</i>	83
2.4.4	<i>Détermination des distributions en taille de pores.</i>	84
2.4.4.1	Méthode DFT.	84
2.4.4.2	Méthode BJH.	84
2.5	EVALUATION DES POTENTIALITES DE SEPARATION DE GAZ.	85

2.6	POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE.	87
2.7	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).	87
2.8	MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.....	88
2.9	DESORPTION CHIMIQUE THERMO PROGRAMMEE.	88
2.10	SPECTROSCOPIE RAMAN.	89
2.11	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.	90
2.12	DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE.	91
 CHAPITRE 3 : REPLIQUES CARBONEES DE ZEOLITHE.		93
1	INTRODUCTION.....	95
2	NOMENCLATURE DES ECHANTILLONS ETUDIES.....	95
3	OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INFILTRATION DE LA ZEOLITHE EMC-2 (TYPE STRUCTURAL EMT).....	96
3.1	INFILTRATION EN PHASE VAPEUR DE L'ACETYLENE.	96
3.1.1	<i>Influence de la masse de zéolithe introduite.</i>	96
3.1.1.1	Diffraction de rayons X.	97
3.1.1.2	Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.....	98
3.1.1.3	Conclusion.	101
3.1.2	<i>Influence de la température d'infiltration.</i>	101
3.1.2.1	Diffraction de rayons X.	102
3.1.2.2	Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.....	103
3.1.2.3	Conclusion.	105
3.1.3	<i>Influence de la durée d'infiltration.</i>	105
3.1.3.1	Diffraction de rayons X.	105
3.1.3.2	Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.....	108
3.1.3.3	Conclusion.	110
3.2	IMPREGNATION PAR VOIE LIQUIDE D'ALCOOL FURFURYLIQUE.	110
3.2.1	<i>Diffraction de rayons X.....</i>	111
3.2.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.</i>	113
3.2.3	<i>Conclusion.</i>	115
3.3	INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE A HAUTE TEMPERATURE (HT).....	115
3.3.1	<i>Diffraction de rayons X.....</i>	116
3.3.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.</i>	117
3.3.3	<i>Porosimétrie par intrusion de mercure.....</i>	118
3.3.4	<i>Spectroscopie Raman.....</i>	119
3.3.5	<i>Analyse chimique</i>	122
3.3.6	<i>Désorption chimique thermo programmée et mesure de l'aire des sites actifs.....</i>	123
3.3.7	<i>Conclusion</i>	127
3.4	INFILTRATION EN PHASE VAPEUR DE L'ACETONITRILE	128

3.4.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	128
3.4.2	<i>Adsorption d'azote à 77K</i>	129
3.4.3	<i>Conclusion</i>	131
3.5	CONCLUSION.....	131
4	REPLICATION D'AUTRES STRUCTURES ZEOLITHIQUES	133
4.1	GRUPE A : ZEOLITHES A POROSITE TRIDIMENSIONNELLE A OUVERTURE DE PORE ELEVEE, GROUPES STRUCTURAUX : EMT, *BEA, FAU.	134
4.1.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	134
4.1.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	135
4.2	GRUPE B : ZEOLITHES A POROSITE MONODIMENSIONNELLE DONT L'OUVERTURE DE PORE EST ELEVEE, GROUPES STRUCTURAUX : AFI, OFF, IFR.	137
4.2.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	137
4.2.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	138
4.2.3	<i>Spectroscopie Raman</i>	140
4.2.4	<i>Microscopie électronique à balayage et en transmission</i>	143
4.3	GRUPE C : ZEOLITHES A OUVERTURE DE PORE REDUITE, GROUPES STRUCTURAUX : MTW, STT, MWW, MOR, MEL, MFI	144
4.3.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	145
4.3.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	145
4.3.3	<i>Spectroscopie Raman</i>	147
4.4	GRUPE D : ZEOLITHE A STABILITE THERMIQUE OU CHIMIQUE REDUITE, GROUPE STRUCTURAL : UTL.	149
4.4.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	149
4.4.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	150
4.5	CONCLUSION.....	151
5	ETUDE DES CAPACITES DE SEPARATION DES GAZ CO₂, N₂ ET CH₄ DE REPLIQUES CARBONEES DE LA ZEOLITHE Y (TYPE STRUCTURAL FAU)	152
5.1	SYNTHESE ET CARACTERISATION DES REPLIQUES CARBONEES.....	152
5.1.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	152
5.1.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote à 77K</i>	153
5.2	ETUDE DES CAPACITES D'ADSORPTION ET DE SEPARATION.	155
5.3	CONCLUSION.....	157
	CHAPITRE 4 : OBTENTION DE NANOCOMPOSITES SILICE/CARBONE	159
1	INTRODUCTION	161
2	NANO COMPOSITES SILICE/CARBONE A PARTIR D'UNE SILICE MESOPOREUSE	162

2.1	TAPISSAGE PAR L'ACETYLENE.....	162
2.1.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	162
2.1.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	164
2.1.3	<i>Conclusion</i>	166
2.2	TAPISSAGE PAR LE DIHYDROXYNAPHTALENE.....	166
2.2.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	166
2.2.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	167
2.2.3	<i>Conclusion</i>	169
2.3	TAPISSAGE PAR L'ALCOOL FURFURYLIQUE.....	170
2.3.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	170
2.3.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	171
2.3.3	<i>Conclusion</i>	172
2.4	CONCLUSION.....	172
3	SYNTHESE DE NANOCOMPOSITES SILICE/CARBONE PAR SYNTHESE DIRECTE..	173
3.1	INTRODUCTION	173
3.2	DIFFRACTION DE RAYONS X.....	174
3.3	MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE (77K).....	177
3.4	SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.....	180
3.5	CONCLUSION.....	182
 CHAPITRE 5 : OBTENTION DE CARBONES MESOPOREUX PAR VOIE DIRECTE.....		183
1	INTRODUCTION.....	185
2	AUTO-ASSEMBLAGE INDUIT PAR EVAPORATION DU SOLVANT.....	185
2.1	SYNTHESES EN MILIEU ACIDE.....	185
2.1.1	<i>Synthèse utilisant le F127 comme tensioactif</i>	185
2.1.1.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	186
2.1.1.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	187
2.1.2	<i>Essais avec d'autres tensioactifs</i>	188
2.1.2.1	<i>Synthèse avec le P123</i>	188
2.1.2.1.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	189
2.1.2.1.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	189
2.1.2.2	<i>Synthèses avec le FSN-100</i>	190
2.1.2.2.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	191
2.1.2.2.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote</i>	191
2.1.3	<i>Conclusion</i>	192
2.2	SYNTHESES EN MILIEU BASIQUE.....	193
2.2.1	<i>Synthèse avec le P123</i>	193
2.2.1.1	<i>Diffraction de rayons X</i>	194

2.2.1.2	Manométrie d'adsorption d'azote.....	194
2.2.2	<i>Synthèses avec le FSN-100.</i>	196
2.2.2.1	Diffraction de rayons X.	196
2.2.2.2	Manométrie d'adsorption d'azote.....	197
2.2.3	<i>Conclusion.</i>	199
2.3	CONCLUSION.....	200
3	SYNTHESE PAR VOIE AQUEUSE.....	200
3.1	SYNTHESE DE LA PHASE FDU-16.....	200
3.2	CARACTERISATIONS DE LA PHASE FDU-16.....	201
3.2.1	<i>Diffraction et diffusion de rayons X.</i>	201
3.2.2	<i>Manométrie d'adsorption d'azote.</i>	202
3.2.3	<i>Microscopie électronique à balayage.</i>	203
3.3	ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DE LA PHASE FDU-16 PAR DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE (DDL).....	204
3.3.1	<i>Généralités sur le mécanisme de nucléation-croissance en phase homogène.</i>	204
3.3.2	<i>Solution de F127 avant mélange (solution F).</i>	206
3.3.3	<i>Solution P (Phénol+formaldéhyde+soude) et F (F27 + eau) après mélange pour différentes températures de mélange (T_{mel}).</i>	207
3.3.4	<i>Suivi de la synthèse de la phase FDU-16 ($T_{mel}=20^{\circ}C$) et proposition d'un mécanisme de formation.</i>	208
3.4	ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN PARAMETRE DE SYNTHESE : LA TEMPERATURE DE MELANGE... 211	
3.4.1	<i>Etude de la réaction lorsque le mélange est réalisé à 5°C.</i>	211
3.4.1.1	Suivi de la réaction par diffusion dynamique de la lumière.....	211
3.4.1.2	Etude par microscopie électronique à balayage.....	212
3.4.1.3	Diffraction de rayons X.....	213
3.4.1.4	Manométrie d'adsorption d'azote.....	214
3.4.2	<i>Etude de la réaction lorsque le mélange est réalisé à 40°C.</i>	215
3.4.2.1	Suivi de la réaction par diffusion dynamique de la lumière.....	215
3.4.2.2	Etude par microscopie électronique à balayage.....	216
3.4.2.3	Diffraction de rayons X.....	216
3.4.2.4	Manométrie d'adsorption d'azote.....	217
3.4.3	<i>Autres expériences.</i>	218
3.5	COMPARAISON DES DIFFERENTS MECANISMES.....	218
3.6	CONCLUSION.....	220
	CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.....	221
	REFERENCES.....	227

ANNEXES.	239
ANNEXE 1 : FIGURES DU PROJET DE PUBLICATION SUR LA SYNTHÈSE DE REPLIQUES CARBONÉES DE DIFFÉRENTES STRUCTURES ZEOLITHIQUES.....	241
ANNEXE 2 : PROJET DE PUBLICATION SUR L'ÉTUDE DES CAPACITÉS DE SÉPARATION DES GAZ CO₂, N₂ ET CH₄ DE REPLIQUES CARBONÉES DE LA ZEOLITHÉ Y (FAU).....	251
ANNEXE 3 : CALCUL DU DIAMÈTRE DES PORES ET DE L'ÉPAISSEUR DES MURS DE LA PHASE FDU-16.	275

INTRODUCTION GENERALE.

Les carbones poreux et tout particulièrement les carbones activés sont d'un grand intérêt dans l'industrie. Ils sont très largement utilisés comme adsorbants dans de très nombreuses applications industrielles telles que la filtration des eaux, la séparation ou la purification des gaz.... Ces matériaux présentent trois avantages :

Leurs procédés de fabrication sont simples et peu coûteux.

Ils peuvent être préparés sous différentes formes macroscopiques : poudre, monolithes...

Leur distribution poreuse peut être large allant des micropores aux macropores.

En effet, les carbones poreux sont généralement obtenus par activation physique ou chimique de précurseurs carbonés naturels ou synthétiques. Cette étape d'activation permet de développer la porosité et donne lieu à des carbones présentant des surfaces spécifiques élevées.

Cependant, la complexité de ces structures carbonées ne permet pas d'obtenir, par des processus d'activation conventionnels, des matériaux carbonés présentant une structure poreuse véritablement contrôlée en taille et en morphologie. En outre, l'augmentation des performances liées aux matériaux carbonés existant et le développement de nouveaux domaines d'application des carbones poreux (stockage et production d'énergie) exigent dans le même temps des matériaux dont la structure poreuse soit parfaitement bien maîtrisée. Pour cela, depuis une quinzaine années, de nouvelles méthodes de synthèse ont été développées afin d'obtenir des carbones présentant des structures poreuses bien définies. C'est dans ce cadre que se situe ce travail de thèse.

Tout d'abord, nous nous sommes intéressés à la technique de nanomoulage permettant d'obtenir la réplique carbonée d'un matériau hôte avec un contrôle (partiel) de la taille et de la morphologie des pores. Le carbone est, tout d'abord, infiltré au sein de la porosité d'un matériau présentant une structure poreuse bien définie (zéolithes, silices mésoporeuses, argiles...). Puis ce dernier est éliminé, permettant la libération de la porosité. Nous nous sommes intéressés tout particulièrement à l'obtention des répliques carbonées de zéolithes qui présentent une microporosité et une surface spécifique élevées sans processus d'activation. Dans un premier temps, nous avons cherché à optimiser les conditions de synthèse de la réplique de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) qui présente une nanoorganisation mise en évidence par un diagramme de diffraction bien résolu avec plus de trois pics de diffraction. Ensuite, nous avons étudié les caractéristiques poreuses nécessaires pour le nanomoulage de structure zéolithique. Pour cela, 13 types structuraux de zéolithes ont été utilisés. Ces matrices présentent des ouvertures de pores comprises entre 8 et 14 tétraèdres et différentes

dimensionnalités de réseau poreux (1D, 2D ou 3D). Nous nous sommes appuyés sur les conditions optimales définies par la première étude. Dans un troisième temps, au cours du stage de master 2 d'Azzam Faour et en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole nous avons évalué les potentialités des répliques carbonées microporeuses de la zéolithe Y (type structural FAU) dans la purification de l'hydrogène issu de l'énergie fossile. En particulier, nous avons étudié leurs capacités d'adsorption et de séparation de gaz (CO₂, N₂, CH₄) à température ambiante.

La technique de nanomoulage est cependant une technique multi-étapes et ne permet pas d'obtenir de grandes quantités de carbones microporeux. Aussi, nous avons cherché à développer d'autres méthodes d'obtention de carbones poreux.

Une deuxième méthode de synthèse de carbone à porosité contrôlée, développée plus récemment, est basée sur l'auto-assemblage de différents constituants. Ce type de synthèse a été fortement étudié pour obtenir des silices mésoporeuses, puis étendu à d'autres types d'oxyde. Récemment, elle a permis d'obtenir des carbones présentant une mésoporosité organisée. Les synthèses reportées dans la littérature sont alors difficilement reproductibles aussi nous avons cherché à comprendre le mécanisme de formation de ces matériaux et étudier l'influence des différents paramètres de synthèse. Ce type de synthèse permet également d'obtenir des composites silice/carbone mésoporeux.

En outre, toujours dans le but de diminuer le nombre d'étapes de synthèse et obtenir des matériaux carbonés à porosité contrôlée, nous avons étudié la synthèse de composites silice/carbone par des procédés d'infiltration proches de ceux utilisés pour le nanomoulage. Le but était ici de « tapisser » uniformément les pores du matériau hôte par une couche de carbone. Les matériaux hôtes siliciques ont été choisis car ils présentent une porosité parfaitement maîtrisée lors de l'étape de synthèse. Les matériaux obtenus présenteraient alors des pores de plus petits diamètres avec une surface qui aurait des caractéristiques proches de celles de matériaux carbonés.

Ce manuscrit est divisé en cinq parties.

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique portant sur les différentes méthodes d'obtention des carbones poreux tout particulièrement la synthèse par auto-assemblage, la technique de nanomoulage et l'obtention de composites silice/carbone.

Le second chapitre présente les différentes techniques expérimentales utilisées au cours de ce travail.

Le troisième chapitre porte sur la synthèse et la caractérisation de répliques carbonées de zéolithes.

Le quatrième chapitre est consacré aux composites silice/carbone. Nous avons dans une première partie, cherché à « tapisser » les pores d'un matériau silicique. Puis dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à la synthèse de composites par auto-assemblage de plusieurs composants.

Enfin, dans le chapitre cinq, nous nous sommes intéressés à l'obtention de carbones mésoporeux par auto-assemblage de polymères.

CHAPITRE 1 : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE.

1 INTRODUCTION.

Les matériaux carbonés dont le composant exclusif est le carbone présentent une grande diversité de structures et de textures ce qui leur confère une large gamme de propriétés. Par exemple, ils ont la particularité de pouvoir être métallique, semi-conducteur ou isolant. Ses propriétés sont modulables en jouant sur les conditions d'élaboration ce qui permet l'adaptation du matériau aux besoins spécifiques d'un domaine d'applications donné. Le matériau carboné est ainsi utilisé dans pratiquement toutes les industries.

Après quelques généralités sur les matériaux carbonés, je m'intéresserai plus en détail aux matériaux carbonés poreux et je décrirai tout particulièrement les différents procédés d'obtention de ces carbonés. Enfin, je présenterai quelques modes de synthèse de composites silice/carbone.

2 PROPRIETES DES MATERIAUX CARBONES.

Le carbone peut adopter trois types de liaisons différentes, appelées orbitales hybrides : sp , sp^2 , sp^3 . Ces trois orbitales sont dues au recouvrement des orbitales atomiques (s, p) de l'atome isolé. Elles sont donc liées au rapprochement des atomes de carbone et sont à l'origine de la géométrie de la molécule (Figure 1). Les deux orbitales sp donnent un caractère linéaire à la liaison. Les trois orbitales sp^2 donnent un alignement coplanaire avec un angle de liaisons proche de 120° . Les quatre orbitales sp^3 donnent un arrangement tétraédrique.

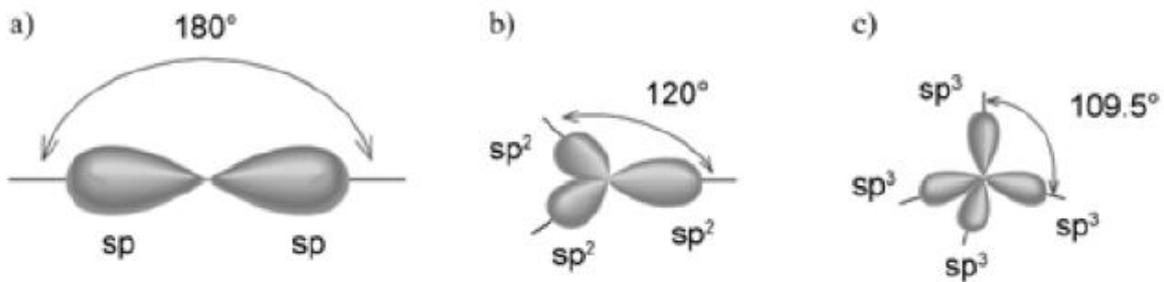


Figure 1 : Orbitales moléculaires des structures carbonées (a) orbitales sp , (b) orbitales sp^2 , (c) orbitales sp^3 .

2.1 LES PHASES ALLOTROPIQUES DU CARBONE.

Le carbone existe sous plusieurs formes cristallines : le diamant, le graphite, les nanotubes et les fullerènes.

2.1.1 La structure diamant.

Le diamant forme une structure compacte qui peut être décrite comme deux structures cubiques faces centrées décalées d'un quart de maille dans la direction [111] (Figure 2). Les atomes de carbone constituant le diamant sont tous tétracoordonnés. La distance entre premiers voisins est de 1,54 Å. Les résistances mécaniques et la conductivité thermique du diamant sont très élevées. Il est métastable à la pression atmosphérique. Mais à température ambiante, la métamorphose en graphite est très lente, le diamant peut donc conserver son aspect durant des durées géologiques.

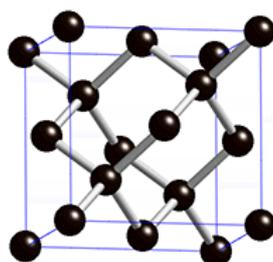


Figure 2 : Maille élémentaire de la structure diamant

2.1.2 La structure du graphite.

Les atomes de carbone sont tricoordonnés et arrangés en hexagones. Ils forment une couche atomique polyaromatique plane appelée graphène. Le graphite hexagonal est formé d'un empilement compact de planes graphènes (Figure 3). Chaque atome forme trois liaisons σ avec ses premiers voisins et le quatrième électron remplira une orbitale π perpendiculaire au plan formé par les trois voisins. Cette orbitale est à l'origine des interactions entre feuillets de graphènes et imposera un empilement de type ABAB plus stable que l'empilement ABCABC. La distance interatomique est de 1,41 Å et la distance interlamellaire est de 3,35 Å. Le graphite est conducteur et a des propriétés élastiques bien supérieures au diamant que ce soit en torsion ou en flexion.

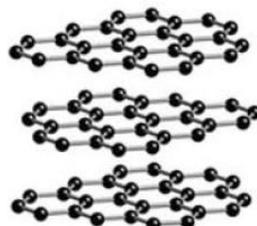


Figure 3 : Structure du graphite

2.1.3 Les nanotubes.

Les nanotubes de carbone sont des feuilles de graphite qui sont enroulées [1]. Il en existe une multitude de structures : nanotubes monofeuillets, multifeuillets, « bambou », « arrête de poisson » (Herringbone), « peapods » [2]... Elles peuvent être divisées en deux classes : les nanotubes monofeuillets et les nanotubes multifeuillets.

Les nanotubes monofeuillets sont constitués d'une feuille enroulée sur elle-même et formant un cylindre dont le diamètre est de l'ordre du nanomètre. Ils sont caractérisés par leur longueur, leur diamètre et leur vecteur de base d'enroulement (donnant la chiralité). Les deux derniers paramètres définiront les propriétés principales du nanotube. Les nanotubes monofeuillets peuvent être classés en deux familles : les chiraux et les achiraux. Les structures chirales correspondent à des structures tubulaires hélicoïdales, s'enroulant autour de l'axe central du tube. Les structures achirales sont de deux sortes : les structures dites « armchair » et les « zig-zag ».

Les structures des nanotubes peuvent être décrites sur la base du vecteur d'enroulement des feuillets graphènes (Figure 4). Deux atomes du plan sont choisis et l'un d'entre eux est utilisé comme origine. Le vecteur d'enroulement \vec{C} est pointé du point origine vers le second et est défini selon la relation : $\vec{C} = n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$ où n et m sont entiers et \vec{a}_1 et \vec{a}_2 sont les vecteurs unité du feuillet graphène. Les nanotubes (n,0) sont des nanotubes zig-zag, les nanotubes (n,n) sont armchair. Si m est non nul et différent de n, le nanotube est chiral.

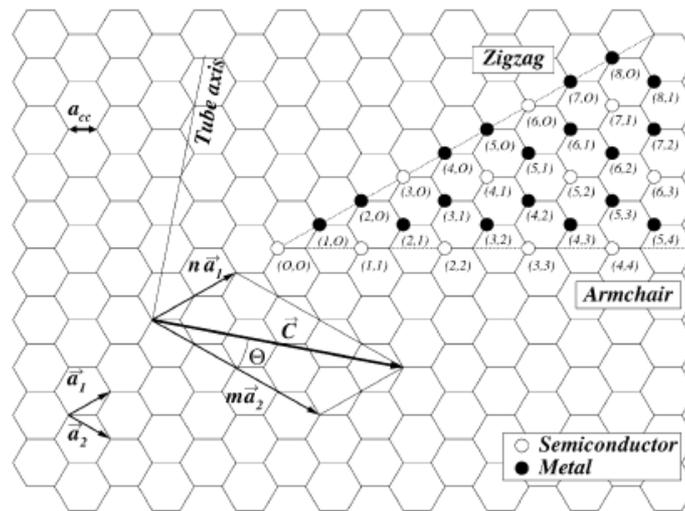


Figure 4 : Définition d'un vecteur d'enroulement \vec{C} d'un feuillet graphène pour un nanotube (2,4) à partir des vecteurs unité \vec{a}_1 et \vec{a}_2 et caractéristiques des nanotubes obtenus en fonction des valeurs de n et de m. [1]

Suivant les valeurs de n et de m , il est ainsi possible de prédire les propriétés de transport électrique des nanotubes (classification de Hamada).

Les nanotubes multifeuillets sont constitués de plusieurs couches de plans graphène enroulés concentriquement ou d'un feuillet graphène enroulé en spirale. Les nanotubes peuvent être ouverts ou fermés aux extrémités.

2.1.4 Les fullerènes.

Les fullerènes C_{2n} sont des molécules de structure fermée. Ils possèdent 12 pentagones isolés afin d'assurer la stabilité de la structure et sont formés de $\frac{n-20}{2}$ hexagones. Le premier composé stable de la série est constitué de 60 atomes de carbones avec 20 cycles hexagonaux.

2.2 LES PHASES SOLIDES DESORDONNEES.

Les phases turbostatiques sont des structures intermédiaires entre phases cristallines et phases désordonnées. Elles sont composées d'Unités Structurales de Base (USB). Ces USB peuvent être décrites comme des couches polyaromatiques planes empilées en séquences aléatoires ou isolées dans des phases amorphes.

Les carbones amorphes sont très faciles à mettre en œuvre, peu onéreux et ont un pouvoir adsorbant très intéressant car souvent microporeux.

3 GENERALITES SUR LES CARBONES POREUX.

Les carbones poreux sont utilisés pour diverses applications en catalyse, en adsorption, séparation de gaz, purification de l'eau, comme matériaux d'électrode pour les batteries ou les supercondensateurs et comme supports de catalyseurs. Leur utilisation pour ces diverses applications est directement liée à leurs propriétés physiques et chimiques : conductivité électrique, conductivité thermique, stabilité chimique, faible densité mais aussi à leur grande disponibilité ainsi qu'à leur porosité importante.

Les carbones poreux peuvent être classés selon la taille de leurs pores. D'après la classification de l'IUPAC [3], trois types de matériaux sont distingués :

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

4 PROCÉDES D'OBTENTION DES CARBONES POREUX.

Les carbones poreux peuvent être synthétisés en utilisant différentes méthodes décrites ci-après.

4.1 ACTIVATION.

La voie de synthèse la plus répandue implique la pyrolyse d'un précurseur organique comme le bois, le charbon, les coques de fruit ou de polymères à haute température [4-6] suivie d'une activation physique (gazéification du matériau carboné sous H_2O ou CO_2) ou chimique (agents chimiques : acide de Lewis ($ZnCl_2$ par exemple), acide phosphorique ou hydroxyde de potassium) du résidu carboné. Ce procédé conduit à la préparation de matériaux à surface spécifique élevée. La distribution poreuse peut être ajustée en fonction des conditions d'activation. Par exemple, l'activation catalytique permet l'obtention de carbones mésoporeux. En effet, Marsh et coll. [7] observent la formation de mésopores en activant sous CO_2 un polymère d'alcool furfurylique contenant du fer et du nickel.

De plus, il est aussi possible de modifier les propriétés texturales des charbons actifs par des traitements post-synthèse.

Py et coll. [8-10] réalisent cette modification par une oxydation du matériau sous air à $250^\circ C$ pendant 8 heures afin de saturer la surface interne en groupement oxygéné. Cette étape est suivie d'une carbonisation à $900^\circ C$ sous azote pendant 2 heures. Tous les groupes fonctionnels précédemment formés sont éliminés, la surface est ainsi « nettoyée ». La taille des pores dépend du nombre de cycles d'oxydation – carbonisation effectués.

Kawabuchi et coll. [11-13] utilisent le dépôt de benzène en phase vapeur à $725^\circ C$ sur les carbones poreux pour modifier leur porosité. Les molécules de benzène peuvent être adsorbées uniquement sur les murs des pores où elles carbonisent. Il en résulte une diminution de la taille des pores sans dépôt à la surface du matériau. Le diamètre des pores diminue lorsque la période de dépôt augmente et le dépôt est spontanément stoppé lorsque le diamètre des pores est inférieur à $0,37\text{ nm}$ ce qui correspond à l'épaisseur de la molécule de benzène. Si le dépôt en phase vapeur est effectué à plus haute température, du carbone se dépose en surface et bloque l'entrée des pores. Une large gamme de porosité est alors obtenue.

4.2 CARBONISATION DE MELANGES DE POLYMERES COMPOSES DE POLYMERES CARBONISABLES ET DE POLYMERES PYROLYSABLES.

Deux types de polymères ont été mélangés simultanément. Le premier, carbonisable, se transforme en matrice carbonée et garde la morphologie de départ même après un

traitement à haute température tandis que le deuxième, pyrolysable, se décompose et crée ainsi la porosité. Ce concept de la méthode de carbonisation d'un mélange de polymères initié par Ozaki et coll.[14] est illustré sur la Figure 5 :

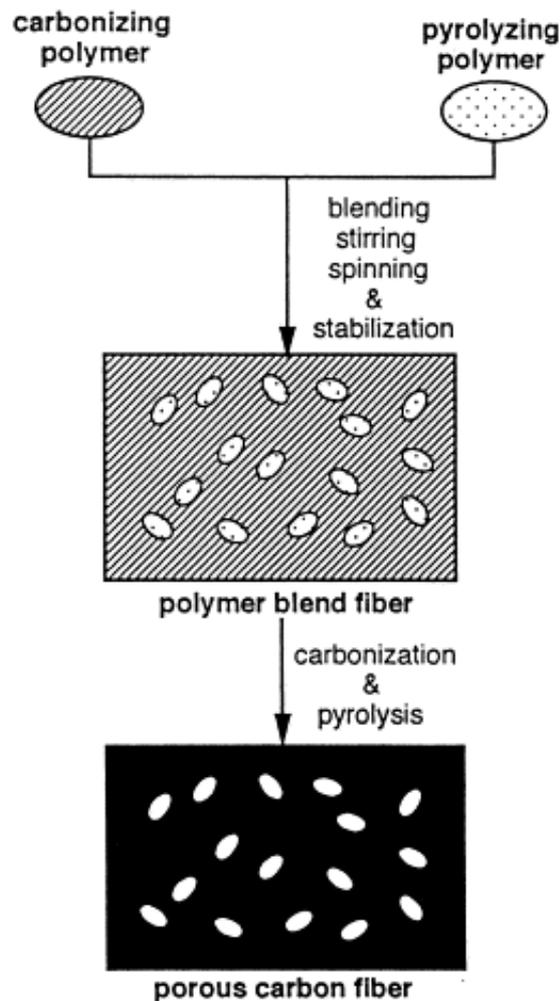


Figure 5 : Concept de formation d'un carbone mésoporeux par carbonisation d'un mélange de polymère [14].

4.3 CARBONISATION D'UN POLYMERE AEROGEL.

La carbonisation d'un gel organique préparé par la méthode sol-gel permet d'obtenir des carbones mésoporeux [15]. Une solution basique de résorcinol et de formaldéhyde est préparée puis placée à 20°C afin de permettre la polycondensation du résorcinol et du formaldéhyde, la formation de clusters et gélification. Pour préserver la structure du réseau du gel aqueux et réduire le retrait durant le séchage, le gel subit un séchage sous CO₂ supercritique. L'aérogel ainsi obtenu est alors carbonisé à 1000°C. Les carbones aérogels présentent des micro-, méso- et macropores. La taille des pores et le volume poreux peuvent être modifiés en changeant les conditions d'élaboration par exemple en modifiant le rapport résorcinol/eau ou les quantités de réactifs introduites au départ.

4.4 SYNTHÈSE PAR AUTO-ASSEMBLAGE.

4.4.1 Généralités.

Cette voie de synthèse a été découverte par la société Mobil dans les années 1990 avec la préparation des phases siliciques mésostructurées de la famille M41S. Elle a, par la suite, été étendue aux compositions d'autres oxydes, de sulfures métalliques, de métaux, de polymère et de carbone. Elle est basée sur l'auto-assemblage de prépolymères organiques ou inorganiques avec un tensioactif structurant. Ceci conduit à des mésostructures organisées ou non dont la composition est déterminée par le précurseur et les conditions opératoires utilisées.

Dans le cas de la préparation de carbones mésostructurés mise au point que très récemment dans les années 2000, le précurseur carboné est un prépolymère de type résine phénolique qui est associé à un tensioactif structurant ayant le rôle d'agent porogène (Figure 6). L'agent structurant va former des micelles en solution qui vont s'associer avec le précurseur de carbone par liaisons faibles (liaison de type hydrogène, liaison de van der Waals, interaction électrostatique entre ions); des composites micellaires tensioactif/précurseur de carbone sont alors obtenus en solution puis ils s'associent ensuite entre eux pour former une structure mésoorganisée. Par thermopolymérisation du précurseur de carbone, on obtient alors un composite tensioactif/polymère. Sa calcination modérée (350°C) sous atmosphère inerte va pyrolyser l'agent structurant, libérant ainsi une porosité mésostructurée au sein du réseau de la résine phénolique. La calcination à plus haute température carbonise la résine, ce qui conduit à un carbone mésostructuré.

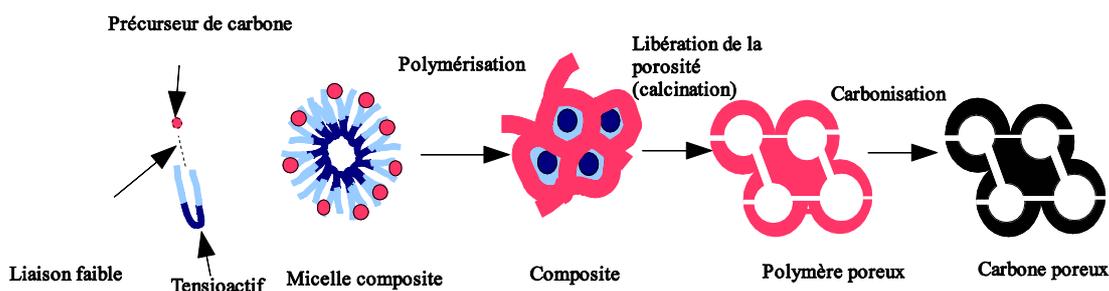


Figure 6 : Principe de la synthèse de carbones mésostructurés par auto-assemblage

Les interactions qui interviennent entre l'agent porogène et les précurseurs de carbones ainsi que lors de l'association des composites micellaires entre eux, jouent un rôle clé dans le succès d'une synthèse par auto-assemblage et sont déterminées par le choix des conditions de synthèse. Ainsi, la structure poreuse est déterminée par des paramètres tels que, la nature du tensioactif, sa concentration, le rapport des mélanges prépolymère/tensioactif, le

solvant, la température. De nombreuses mésostructures ont ainsi pu être obtenues (Figure 7) : structure à deux dimensions hexagonale de groupe d'espace $P6mm$ [16-24], lamellaire [16-17], structure à trois dimensions cubique $Fd\bar{3}m$ [20], $Fm\bar{3}m$ [25-27], $Im\bar{3}m$ [16-17,19-22,24,28] bicontinue $Ia\bar{3}d$ [16,20-21,29].

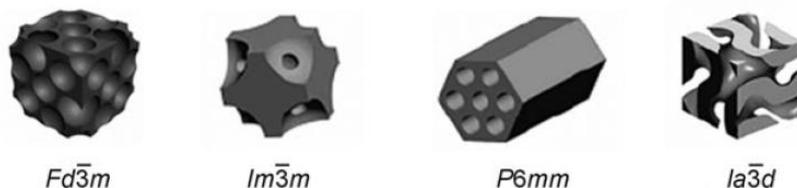


Figure 7 : Différentes structures de carbones mésoporeux [20].

Quatre éléments sont essentiels à ce type de synthèse [30] : 1) la capacité des précurseurs à s'auto-assembler en nanostructures, 2) la présence d'au moins un composé porogène et d'un composé précurseur de carbone, 3) la relativement bonne stabilité du composé porogène à la température, en effet, ce dernier doit résister à la thermoréticulation du prépolymère précurseur de carbone mais aussi se pyrolyser à plus haute température en libérant des produits gazeux afin de créer la mésoporosité, 4) la capacité des précurseurs de carbone à former des matériaux polymères suffisamment interconnectés afin qu'ils retiennent la nanostructure lors de l'élimination de l'agent porogène.

Les tensioactifs et les précurseurs de carbone ont un rôle clé lors de ces synthèses. Je les présenterai donc brièvement avant de faire le point sur les carbones mésostructurés obtenus dans la littérature. Enfin, je ferai un rappel sur les mécanismes de formation par auto-assemblage des silices mésoporeuses qui ont été fortement étudiés puis ceux des carbones mésostructurés.

4.4.2 Les Tensioactifs.

Les tensioactifs sont des molécules organiques amphiphiles, c'est-à-dire composées de deux parties de nature différente, une tête fortement polaire qui est hydrophile (soluble dans l'eau) et une ou plusieurs chaînes carbonées qui sont hydrophobes (insolubles dans l'eau) ou lipophiles (Figure 8). Leur structure moléculaire leur confère une activité aux interfaces air/eau ou huile/eau et une tendance à modifier leurs propriétés, notamment en réduisant les tensions interfaciales. C'est la raison pour laquelle, les tensioactifs sont également appelés agents de surface (ou en anglais, surfactant pour la contraction de "surface active agent").

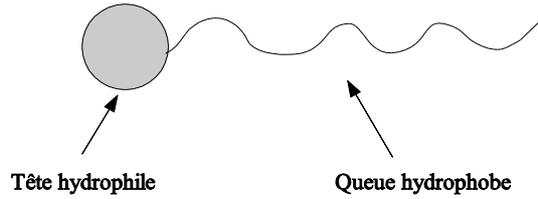


Figure 8 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.

4.4.2.1 Classification générale des tensioactifs.

Les tensioactifs sont généralement classés en fonction de la nature de leur partie hydrophile en quatre grandes classes :

- les anioniques qui portent une charge négative sur leur partie hydrophile (sulfate ($\text{ROSO}_3^- \text{M}^+$), sulfonate ($\text{RSO}_3^- \text{M}^+$), carboxylate ($\text{RCOO}^- \text{M}^+$), phosphate ($\text{ROPO}_3^- \text{M}^+$) avec R = chaîne alkyle et M^+ = contre-ion...)
- les cationiques qui portent une charge positive sur leur partie hydrophile (ammonium quaternaire $\text{RNH}_3^+ \text{X}^-$, ... avec R = chaîne alkyle et $\text{X}^- = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{OH}^-$ = contre-ion...)
- les zwitterioniques (amphotères) qui comportent à la fois un pôle anionique et un pôle cationique (sulfonate de 3-diméthyl dodécylamine propane [$\text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}^+(\text{Me})_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{SO}_3^-$]...).
- les neutres dont la partie hydrophile est constituée d'un groupe polaire non ionisable en solution (poly(oxyde d'éthylène) ($\text{R}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_n\text{OH}$), avec R = chaîne alkyle ...)

4.4.2.2 Système micellaire.

Les zones hydrophobes des tensioactifs ont tendance à s'assembler en solution entraînant la formation de micelles. Celles-ci se forment spontanément à partir d'une certaine concentration appelée "concentration micellaire critique" (CMC). La CMC est une caractéristique propre à chaque tensioactif et dépend des conditions de température et de la présence éventuelle d'additifs dans le système tensioactif-eau. Ainsi, pour les tensioactifs ioniques, il existe une température, dite de Krafft, en dessous de laquelle, ceux-ci ne sont pas solubles dans l'eau et forme une phase cristalline hydratée (Figure 9). Cette température dépend de la longueur et de la structure de la chaîne alkyle et de la nature du contre ion.

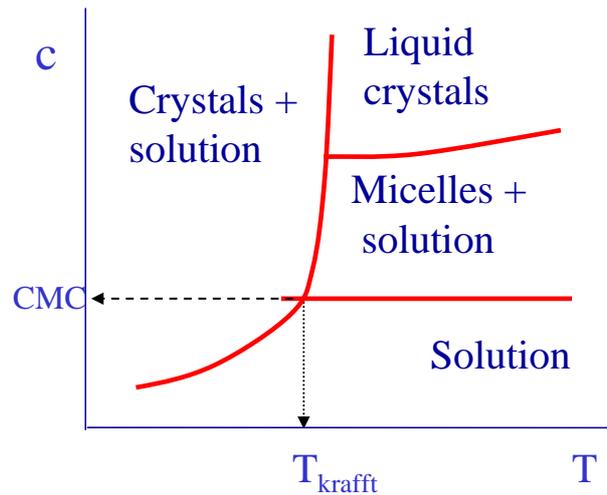


Figure 9 : Diagramme de phases (concentration C en fonction de la température T) d'un tensioactif ionique [31].

Pour les tensioactifs non ioniques, l'augmentation de la température conduit à la déshydratation des groupes hydrophiles constituant la couche externe de la micelle et à l'insolubilité des micelles. Il se forme alors une phase distincte à partir d'une température bien définie appelée point de trouble ("cloud point" en anglais) (Figure 10).

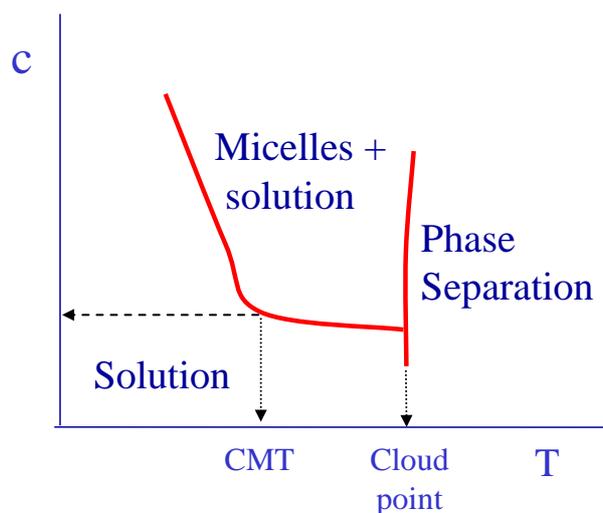


Figure 10 : Diagramme de phase (concentration C en fonction de la température T) d'un tensioactif non ionique [31].

Il faut noter qu'une micelle est une structure dynamique, animée de mouvements de déformation, et sans cesse, des monomères quittent et entrent dans les micelles. Le nombre d'agrégation des micelles va se modifier au cours du temps, mais la cinétique est lente.

En solution aqueuse, les molécules de tensioactifs amphiphiles peuvent donner lieu, selon leur concentration, à différents réarrangements appelés mésophases. Afin de prévoir quelles structures micellaires peuvent être obtenues (Tableau 1), un modèle, basé sur des considérations géométriques, a été développé par Israëlachvili et coll. [32-33]. Une molécule

de tensioactif est alors schématisée par un cône (Figure 11) qui est décrit par trois paramètres :

- v : volume occupé par la chaîne hydrophobe du tensioactif
- l_c : longueur maximale de la chaîne hydrophobe étirée
- a_0 : surface occupée de la tête polaire.

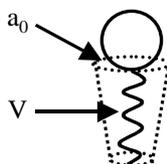


Figure 11 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif sous forme d'un cône [34].

Le paramètre d'empilement g est alors défini comme : $g = \frac{v}{a_0 l_c}$. Ce nombre sans dimension permet de prévoir la géométrie des micelles et donc la symétrie de la mésophase résultante.

Tableau 1 : Structures micellaires formées pour différentes valeurs du facteur g . [35]

Rapport g	Géométrie des micelles	Mésophase
$g < 1/3$	Sphérique	Cubique ($Pm\bar{3}m$)
$1/3 < g < 1/2$	Cylindrique	Hexagonale ($P6m$ ou $P6mm$)
$1/2 < g < 1$	Vésicules ou bicouche	Cubique ($Ia\bar{3}d$)
$g > 1$	Micelles inverses	Lamellaire

Toutefois, la géométrie des micelles dépend aussi de la présence de sels dans le milieu, du pH, de la présence de co-tensioactif, ...

4.4.2.3 Copolymères à blocs non ioniques.

Les copolymères à blocs composés de deux ou trois blocs hydrophiles et hydrophobes sont aussi considérés comme des tensioactifs. Un agent structurant couramment utilisé pour la synthèse de carbones mésostructurés est un copolymère tribloc non ionique amphiphile de nom commercial Pluronic et de formulation $(PEO)_x(PPO)_y(PEO)_x$ avec $0 \leq x \leq 120$ et $0 \leq y \leq 70$, EO et PO représentant :

- PEO = (C_2H_4O) est un bloc d'un polyoxyde d'éthylène, correspondant à une chaîne de polymère neutre et hydrophile

- PPO = (C_3H_6O) est un bloc d'un polyoxyde de propylène, de nature hydrophobe.

Ils ont des propriétés d'auto-organisation semblables aux tensioactifs moléculaires classiques. Selon le nombre de groupements PPO ou PEO, différentes phases peuvent être

obtenues. Nous nous sommes intéressés au cours de ce travail à la synthèse de carbones mésoporeux utilisant le F127 comme structurant aussi nous présentons plus particulièrement ce dernier.

Le copolymère tribloc pluronic F127 a pour formule $(\text{PEO})_{106}(\text{PPO})_{70}(\text{PEO})_{106}$ et sa masse molaire moyenne est de 12600 g/mol. Son diagramme de phases est présenté sur la Figure 12 :

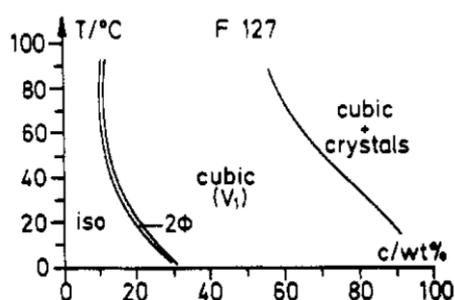


Figure 12 : Diagramme de phases (concentration C en fonction de la température T) du copolymère tribloc F127. [36]

Pour une température donnée, on observe sur ce diagramme trois domaines. Aux faibles concentrations en F127, la solution est isotrope (iso). Si la température est supérieure à la température de micellisation, des micelles sont alors présentes en solution. Lorsque la concentration en F127 augmente, le tensioactif s'arrange de façon à obtenir une mésophase cubique normale bicontinue (V1). Aux plus fortes concentrations, le tensioactif donne une mésophase cubique et une partie est sous forme solide. Le point de trouble du F127 est supérieur à 100°C et n'est pas représenté sur le diagramme [37].

4.4.3 Généralités sur les précurseurs de carbone.

Les précurseurs de carbone généralement utilisés sont le phénol (ou un de ces dérivés phloroglucinol ou résorcinol) et le formaldéhyde (Figure 13).

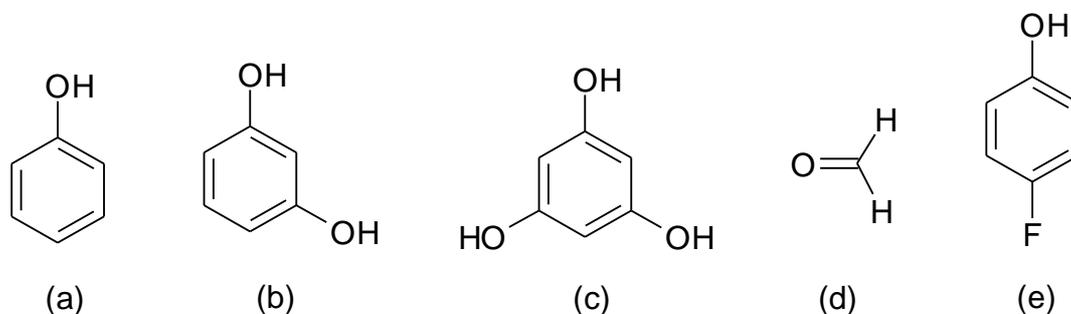


Figure 13 : Représentation des molécules de (a) phénol, (b) résorcinol, (c) phloroglucinol, (d) formaldéhyde et (e) para-fluorophénol

En effet, le phénol et le formaldéhyde peuvent polycondenser, cette réaction entraînant la formation d'un réseau tridimensionnel. La polycondensation peut avoir lieu en milieu acide ou alcalin. La polycondensation en milieu alcalin (Figure 14) se fait sous action de la chaleur et généralement avec un excès de formaldéhyde. Le degré de polymérisation peut être figé par un abaissement de la température mais la polycondensation reprend lorsque la température s'élève. Les résines alors obtenues sont dénommées résols. En milieu acide, la polycondensation se fait avec un excès de phénol et la formation d'un réseau tridimensionnel ne peut être obtenue uniquement par action de la chaleur. Il est généralement nécessaire d'ajouter alors un agent de réticulation [38]. Ces résines ont été nommées novolaques par Baekeland.

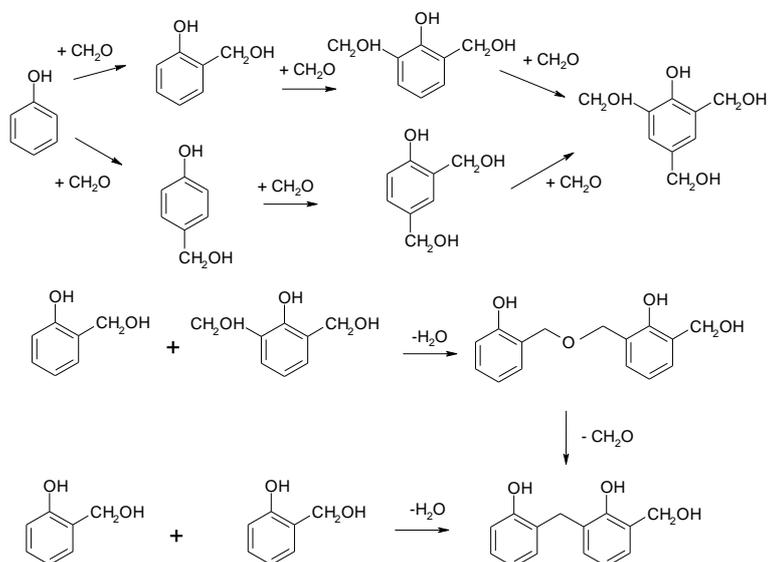


Figure 14 : Mécanisme réactionnel de la polycondensation du phénol et du formaldéhyde en milieu alcalin d'après [38].

Liang et coll.[39] comparent les vitesses de polymérisation des trois précurseurs de carbones (phénol, résorcinol et phloroglucinol) avec le formaldéhyde en milieu acide. Ils remarquent qu'il faut 2 à 3 semaines pour observer la précipitation d'un polymère phénol/formaldéhyde à température ambiante alors qu'il faut une semaine pour le résorcinol et de 40 minutes à quelques heures pour le phloroglucinol. De plus, en milieu acide, la polymérisation du phénol avec le formaldéhyde implique la protonation des formaldéhydes hydratés et une substitution aromatique électrophile des phénols. Aussi, la concentration de l'acide et la réactivité de phénols sont des facteurs déterminant pour la vitesse de polymérisation.

Wan et coll.[19] utilisent un autre dérivé du phénol : le p-fluorophénol (Figure 13) comme précurseur de carbone afin d'obtenir des carbones mésoporeux contenant des liaisons C-F ce qui leur confère des propriétés potentiellement intéressantes comme électrodes pour des réactions électrocatalytiques.

4.4.4 *Les carbones mésostructurés obtenus par auto-assemblage.*

Les caractéristiques et les conditions de synthèse de matériaux carbonés obtenus dans la littérature par ce mode synthèse sont reportées dans le Tableau 2 :

Tableau 2 : Caractéristiques et conditions de synthèse de carbones mésostructurés obtenus par auto-assemblage

Nom	Précurseur de carbone	Tensioactif	Catalyseur	Synthèse	Solvant	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Taille des pores (nm)	Morphologie	Structure	Référence
	Phénol + formaldéhyde	F127 ¹	NaOH	Aérosol	Ethanol	530	0.44	4.5	Sphères	/	[40]
	Phénol + formaldéhyde	P123 ²	NaOH	Aérosol	Ethanol	360-427	0.32-0.47	4.4-5.3	Sphères	/	[40]
	Turanose	PS-P4VP ou PS-PEO ³	/	Hydrothermale	DMF	/	/	/	Particules sphériques	/	[41]
FDU-14	Phénol + formaldéhyde	P123	NaOH	Evaporation	Ethanol	130-690	0.10-0.34	2.0-3.9	Film	Ia $\bar{3} d$	[16]
FDU-15	Phénol + formaldéhyde	F127	NaOH	Evaporation	Ethanol	120-590	0.34-0.66	2.8-7.1	Film	p6m	[16-17]
FDU-15	Phénol + formaldéhyde	P123	NaOH	Evaporation	Ethanol	870	0.47	2.6	Film	p6m	[16,18]
FDU-16	Phénol + formaldéhyde	F108 ⁴	NaOH	Evaporation	Ethanol	610	0.32	2.8	Film	Im $\bar{3} m$	[16]
FDU-16	Phénol + formaldéhyde	F127	NaOH	Evaporation	Ethanol	460-1490	0.34-0.85	3.5-6.6	Film	Im $\bar{3} m$	[16-17]
FDU-17	Phénol + formaldéhyde	PO ₅₃ EO ₁₃₆ PO ₅₃	NaOH	Evaporation	Ethanol	510-870	0,33-0,54	3,2-6,9	Film	Fm $\bar{3} m$	[25]
FDU-18	Phénol + formaldéhyde	PEO-b-PMMA ⁵	NaOH	Evaporation	THF	570-1580	0,367-0,82	9,7-12,8	Film	Fm $\bar{3} m$	[26]

¹ F127 : (Poly(oxyde d'éthylène))₁₀₆(Poly(oxide de propylène))₇₀(Poly(oxyde d'éthylène))₁₀₆ = (PEO)₁₀₆(PPO)₇₀(PEO)₁₀₆

² P123 : (PEO)₂₀(PPO)₇₀(PEO)₂₀

³ PS-P4VP : polystyrène-co-poly(4-vinylpyridine)

⁴ F108 : (PEO)₁₃₂(PPO)₅₀(PEO)₁₃₂

⁵ PEO-b-PMMA : (Poly(oxyde d'éthylène))-b-poly(méthyl méthacrylate)

Nom	Précurseur de carbone	Tensioactif	Catalyseur	Synthèse	Solvant	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Taille des pores (nm)	Morphologie	Structure	Référence
FDU-18	Phénol + formaldéhyde	PEO-b-PS ⁶	NaOH	Evaporation	THF	554-1510	0,45-0,95	22,6-26,0	Film	Fm $\bar{3}$ m	[27]
F-FDU15	Phénol formaldéhyde p-fluorophénol	F127	NaOH	Evaporation	Ethanol	693-998	0,43-0,70	3,0-4,4	Film	P6mm	[19]
F-FDU16	Phénol formaldéhyde p-fluorophénol	F127	NaOH	Evaporation	Ethanol	715-944	0,43-0,60	3,5-3,7	Film	Im $\bar{3}$ m	[19]
	Phénol + formaldéhyde	copolymère inverse R1 ⁷ -F127	NaOH	Evaporation	Ethanol	590-650	0,32-0,39	3,0-3,4	Film	P6mm	[20]
	Phénol + formaldéhyde	copolymère inverse R1-F127	NaOH	Evaporation	Ethanol	620	0,33	2,8	Film	Ia $\bar{3}$ d	[20]
	Phénol + formaldéhyde	copolymère inverse R1 -F127	NaOH	Evaporation	Ethanol	590	0,35	3,2-5,4	Film	Fd $\bar{3}$ m	[20]
	Phénol + formaldéhyde	copolymère inverse R1 -F127	NaOH	Evaporation	Ethanol	580-600	0,35-0,39	3,7-3,8	Film	Im $\bar{3}$ m	[20]
	Résorcinol formaldéhyde	F108	NaOH	Evaporation	Ethanol	413-564	0,25-0,39	4,9-6,3	Film	Im $\bar{3}$ m	[28]
	Phloroglucinol-formaldéhyde	F127	HCl	Evaporation	Ethanol/eau	377-569		5,4-9,5	Film, monolithe, fibre	Hexagonal	[39]
	Phénol + formaldéhyde	P123	NaOH	Evaporation	Ethanol				Film	Lamellaire	[16-17]
	Résine phénolique	P4VP-b-PS	/	Evaporation	THF	24-557	/	/	/	Cylindrique	[42]
	Résine phénolique	PS-P4VP	/	Evaporation	THF	/	/	/	/	Vermiculaire	[43]

⁶ PEO-b-PS : (Poly(oxyde d'éthylène))-b- polystyrène

⁷ copolymère inverse R1 : (PPO)₅₃(PEO)₁₃₆(PPO)₅₃

Nom	Précurseur de carbone	Tensioactif	Catalyseur	Synthèse	Solvant	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Taille des pores (nm)	Morphologie	Structure	Référence
	Pitch amphiphile et oxydé	C ₁₆ TAB ⁸	NaOH	Hydrothermale	Eau	/	/	2,0 - 4,0	Vésicule	Vermiculaire	[44]
	Carbonhydrate (turanose, raffinose, pentose, glucose, sucrose...)	PS-P4VP	/	Evaporation	DMF	530	/	16	Film	/	[41]
	Résorcinol + formaldéhyde	C ₁₆ TAB	Na ₂ CO ₃	Sol-gel	Eau	10-501	0,24-0,51	3,9->60	Monolithe	/	[45]
	Alcool furfurylique	Dodécylbenzène sulfonate de sodium		Solvothermale	Toluène				Nanotubes	1D	[46]
FDU-14	Phénol + formaldéhyde	P123	NaOH	Voie aqueuse	Eau	550-1000	0,40-0,50	3,6-4,4	Boulette	Ia $\bar{3}$ d	[21,29]
FDU-15	Phénol + formaldéhyde	P123	NaOH	Voie aqueuse	Eau-hexadécane ou décane	460-1040	0,40-0,55	2,6-5,0	Boulette	P6m	[21-22]
FDU-16	Phénol + formaldéhyde	F127	NaOH	Voie aqueuse	Eau	670-1030	0,34-0,50	2,8-3,5	Poudre	Im $\bar{3}$ m	[21-22]
COU-1	Résorcinol formaldéhyde triéthyl orthoacétate	F127	HCl	Evaporation	Ethanol/eau	624-1354	0,738-0,813	5,9-7,4	/	Hexagonal	[47]
	Résine phénolique	PMMA ⁹			Méthanol / acétone	460-560					[48]
CKU-F69	Résorcinol phloroglucinol formaldéhyde	F127	HCl	Spin-coating	Ethanol/eau	436	0,39	3,7-4,7	Film	Fmmm	[49]

⁸ C₁₆TAB : bromure de cétyltriméthylammonium

⁹ PMMA : poly(méthyl méthacrylate)

Nom	Précurseur de carbone	Tensioactif	Catalyseur	Synthèse	Solvant	Surface spécifique (m ² /g)	Volume poreux (cm ³ /g)	Taille des pores (nm)	Morphologie	Structure	Référence
	Phloroglucinol formaldéhyde hydroxybenzoïque p-phénolsulfonique 3-aminophénol	F127	HCl	Evaporation	Ethanol/eau	90-389	0,45-0,49	8,0-14,0	Polymère		[50]
	Résorcinol formaldéhyde	PS-P4VP	/	Evaporation	DMF	/	33,7	/	Film	/	[51]
	Résorcinol formaldéhyde	C ₁₆ TAB	Na ₂ CO ₃	Hydrothermale	Ethanol/eau	504	/	0,53	/	Structure s'effondre lors de la pyrolyse	[52]
	Résorcinol formaldéhyde	C ₁₀ TAB ¹⁰	Na ₂ CO ₃	Hydrothermale	Ethanol/eau	353	/	0,53	/	Structure s'effondre lors de la pyrolyse	[52]
	Résorcinol formaldéhyde	TPAB ¹¹	Na ₂ CO ₃	Hydrothermale	Ethanol/eau	465	/	0,53	/	Structure s'effondre lors de la pyrolyse	[52]
C-ORNL-1	Résorcinol formaldéhyde	F127	HCl	Evaporation	Ethanol	230-607	0,3-0,58	6,2-6,6	/	P6mm	[23]
	Phénol + formaldéhyde	F127 P123	Base	Hydrothermale	Eau	620	0,16-0,20	3µm 3nm Micro	Monolithe	P6mm	[24]
	Phénol + formaldéhyde	F127	Base	Hydrothermale	Eau			3,8	Sphère	Im 3 m	[24]

¹⁰ C₁₀TAB : bromure de décyltriméthylammonium

¹¹ TPAB : bromure de tétrapropylammonium

Moriguchi et coll.[53] sont les premiers à synthétiser des carbones mésostructurés en s'inspirant de la synthèse de la silice mésoporeuse MCM-41. Ils utilisent comme agent porogène les bromures de tétradécyltriméthylammonium (chaîne hydrophobe de type C_{14}), cétyltriméthylammonium (C_{16}), octadécyltriméthylammonium (C_{18}), et comme précurseur de carbone la résine phénolique. Les interactions coulombiennes entre les charges positives de la tête de l'agent porogène et les charges négatives de la résine phénolique (Le pH du milieu de synthèse est choisi pour que les groupements fonctionnels soient de type ion phénolate.) semblent être les forces conduisant à l'auto-assemblage du complexe résine phénolique/agent porogène. En faisant varier le rapport phénol/CTAB de 1:1 à 6:1 différentes mésophases (lamellaire, hexagonale, désordonnée) sont obtenues. La distance interréticulaire d varie selon la longueur de la chaîne du tensioactif. Mais les mésophases obtenues ici s'effondrent au dessus de 200°C et aucun carbone poreux n'a pu être obtenu. D'autres essais [44-45,55] ont été réalisés en utilisant toujours le CTAB comme structurant mais en changeant de précurseur de carbone, mais aucun carbone mésoporeux organisé n'a pu être préparé.

Meng et coll.[16] utilise le tensioactif Brij 76 ($C_{18}H_{37}EO_{10}OH$) et la résine phénolique comme source de carbone. Le matériau polymère/tensioactif obtenu est mésostructuré mais sa carbonisation ne conduit pas à une structure mésoporeuse probablement du fait de la forte conversion du tensioactif en carbone.

D'autre part, des essais utilisant des copolymères blocs particuliers ont été réalisés. Dans ce cas le copolymère est à la fois la source de carbone et l'agent porogène. Kowalewski et coll.[54] utilisent le copolymère tribloc $(AN)_{50}-(BA)_{530}-(AN)_{50}$, AN désignant l'acrylonitrile et BA le n-butyl acrylate. Le bloc AN est réticulé par oxydation et permet la stabilisation de la nanostructure tandis que le bloc BA est décomposé lors de la carbonisation. La mise en forme de ce copolymère sous forme de film permet l'obtention d'un réseau de particules carbonées sphérique. D'autres essais [55] ont été réalisés avec un autre tensioactif, le poly(acide acrylique)-b-poly(acrylonitrile) noté PAA-b-PAN qui forme des micelles sphériques en solution. Les groupements PAA qui forment la couronne de la micelle polymérisent avec la diamine 1,2-bis(2-aminoethoxy)éthane permettant la formation d'une micelle composite qui conduit après carbonisation à une nanoparticule stable ne présentant aucune mésoporosité.

En 2004, les premières synthèses basées sur l'auto-assemblage de copolymère bloc et de précurseur de carbone permettant l'obtention de carbones mésoporeux organisés ont été publiées. Le structurant Polystyrène-b-poly(4-vinylpyridine) noté PS-P4VP a été associé à un polymère précurseur de carbone obtenu à partir de résorcinol-formaldéhyde [51]. La synthèse

se déroule en quatre étapes (Figure 15) : la première étape permet l'assemblage macromoléculaire du complexe PS-P4VP / résorcinol et la formation du film. Le résorcinol est alors lié au domaine P4VP par liaisons de type hydrogène. La deuxième étape est l'évaporation contrôlée du solvant qui permet l'orientation de la nanostructure. Lors de la troisième étape, le résorcinol localisé dans le domaine P4VP polymérise par ajout de formaldéhyde gazeux. La quatrième étape est la carbonisation permettant l'obtention d'un film de carbone poreux.

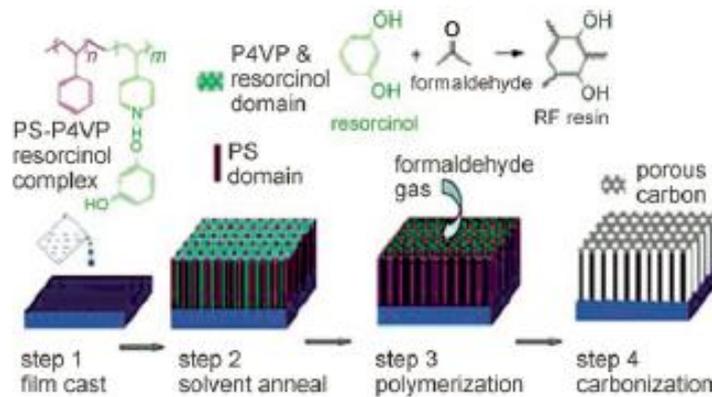


Figure 15 : Représentation schématique de la synthèse de carbones poreux utilisant le système PS-P4VP / résorcinol- formaldéhyde. [51]

Le PS-P4VP permet donc d'obtenir des carbones mésoporeux mais son coût étant important, des recherches ont été menées afin d'obtenir des agents structurants alternatifs et de moindre coût. Tanaka et coll.[47] sont les premiers à publier la synthèse de carbone mésoporeux utilisant un tensioactif Pluronic (F127). Les précurseurs de carbone sont le copolymère résorcinol-formaldéhyde et le triéthyl orthoacétate (EOA), même si le rôle de ce dernier n'a pas été établi clairement. Un carbone de structure hexagonale a été obtenu. Ils montrent aussi que si la carbonisation est faite à 400°C, un film polymère poreux peut être obtenu. En effet, cette température est insuffisante pour carboniser complètement la résine résorcinol-formaldéhyde.

Le groupe de Zhao a tout particulièrement travaillé sur l'auto-assemblage des mélanges de tensioactif PEO-PPO-PEO [16-18,20-22,25,29] (F127, P123, F108, tensioactif inverse) et résol. Le résol est une résine phénolique de faible poids moléculaire décrite dans le paragraphe 4.4.3. Deux voies de synthèse ont été développées :

a) La voie EISA (solvent Evaporation Induced Self-Assembly).

Lors de ces synthèses le résol et le tensioactif sont mélangés dans un solvant comme par exemple l'éthanol qui est ensuite évaporé permettant l'assemblage des complexes résol/tensioactif en mésostructures. Cette méthode permet l'obtention de film.

b) La voie aqueuse.

Lors de ces synthèses, le résol et le tensioactif sont mélangés dans l'eau puis chauffés sous agitation. Un précipité polymérique mésostructuré sous forme de poudre ou de boulette est alors obtenu. Sa calcination ultérieure conduit à un carbone mésostructuré.

Différentes phases ont été ainsi obtenues (P6mm, lamellaire, Im $\bar{3}$ m, Ia $\bar{3}$ d, Fm $\bar{3}$ m). Deux paramètres influencent la symétrie des mésostructures finales :

- Le rapport des volumes des groupements PEO et PPO dans les polymères blocs.
- Le rapport du précurseur de carbone / tensioactif

Une troisième méthode a été proposée par ce groupe de recherche [24] afin d'obtenir des carbones mésoporeux sous forme de monolithe. Par voie hydrothermale à partir d'un mélange de F127 et de P123 d'oligomères de phénol/formaldéhyde, ils obtiennent des monolithes présentant une porosité hiérarchisée.

Dans ces synthèses, le polymère et le tensioactif sont liés par des liaisons de type hydrogène qui semblent jouer un rôle essentiel. Aussi Liang et coll.[39] utilisent un autre précurseur de carbone ayant une plus grande capacité à former des liaisons de type hydrogène. Le phloroglucinol ou 1,3,5-trihydroxybenzène (Figure 13) peut ainsi former trois liaisons de type hydrogène avec les groupements PEO des tensioactifs. Des carbones mésoporeux sous forme de film, monolithe et fibre ont pu être obtenus en utilisant le système F127/phloroglucinol-formaldéhyde.

4.4.5 Mécanismes d'auto-assemblage.

Les mécanismes de formation des carbones mésostructurés sont peu connus. Ceux qui ont été jusqu'à présents proposés sont similaires à ceux proposés pour la synthèse de silices mésoporeuses.

Je commencerai donc par faire un rappel de quelques mécanismes proposés pour la synthèse de silices mésoporeuses. En effet, depuis la découverte des matériaux M41S par la société Mobil Oil, de nombreuses recherches ont été consacrées à la compréhension des mécanismes de formation. La phase MCM-41 a été tout particulièrement étudiée. Il s'agit d'un matériau mésoporeux silicique de symétrie hexagonale préparé en présence d'un tensioactif cationique.

4.4.5.1 Mécanismes de formation de silices mésoporeuses.

Les tensioactifs sont déterminants lors de la synthèse des matériaux mésostructurés. La formation de mésostructure dépend des interactions entre le tensioactif et le précurseur inorganique.

Pour les tensioactifs ioniques, les interactions sont généralement de type électrostatique. On distingue alors deux voies de synthèse dites directes [56] (S^+I^- dans le cas où le tensioactif (S) est chargé positivement et le précurseur inorganique (I) négativement ou S^-I^+ dans le cas inverse) et deux voies de synthèse dites indirectes [57] ($S^+X^-I^+$ généralement en milieu acide et $S^-M^+I^-$ en milieu basique. X^- désigne un anion halogénure et M^+ un cation alcalin.)

Lorsqu'un tensioactif neutre est utilisé d'autres types d'interaction (par exemple des liaisons de type hydrogène) interviennent. Dans ce cas, des voies de synthèse de types S^0I^0 [58] et S^0FI^+ [59] ont été décrites.

Les méthodes de préparation des silices mésoporeuses peuvent être divisées en deux groupes. Tout d'abord, si la concentration en tensioactif est importante c'est-à-dire que le tensioactif peut s'arranger en structure cristal-liquide, la silice peut alors s'infiltrer dans la phase cristal-liquide où elle s'hydrolyse et polycondense (voie I de la Figure 16) [60].

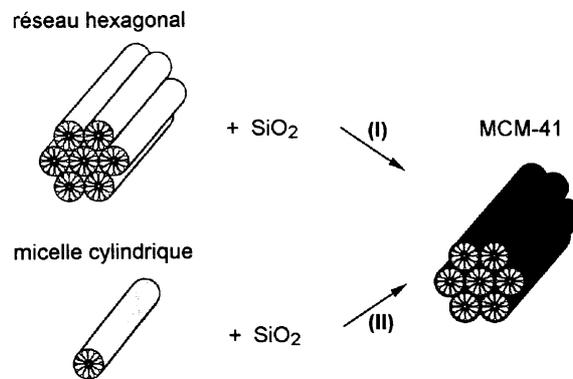


Figure 16 : Représentation des mécanismes proposés par Beck et coll.[61] pour la formation de la phase MCM-41.

Dans le deuxième cas, la concentration en tensioactif est faible et il est alors présent en solution sous forme de micelle et de molécules. Une étude de RMN de l'azote 14 [62] réalisée *in-situ* confirme l'absence d'organisation hexagonale des micelles lors de la formation de la phase MCM-41. Les micelles cylindriques interagiraient avec les espèces silicates conduisant à des espèces hybrides composées de 2 ou 3 couches de silice entourant la surface externe des micelles. Ces espèces s'arrangeraient alors spontanément pour former l'ordre à longue distance caractéristique des MCM-41 (voie II de la Figure 16).

Un troisième mécanisme a été proposé par Monnier et coll.[63]. Ils suggèrent que la phase MCM-41 pourrait dériver d'une phase lamellaire observée par diffraction de rayons X dans les mélanges réactionnels. La formation de cette phase lamellaire pourrait être favorisée par les interactions électrostatiques entre les espèces silicates chargées négativement et les têtes cationiques des tensioactifs. Lorsque les espèces silicates commencent à se condenser, la densité de charge diminue conduisant à une ondulation des feuillettes et à une transformation structurale d'une phase lamellaire en une phase hexagonale.

Firouzi et coll.[64] étudient la formation de la MCM-41 en milieu alcalin. Ils montrent par RMN et diffusion de rayons X qu'il existe un véritable auto-assemblage coopératif des silicates et des tensioactifs (Figure 17). Les anions silicates $[\text{Si}_8\text{O}_{20}]^{8-}$ (D4R) s'échangent avec les anions présents autour des micelles qui s'allongent et s'assemblent. La transformation devient irréversible avec la polycondensation de la silice.

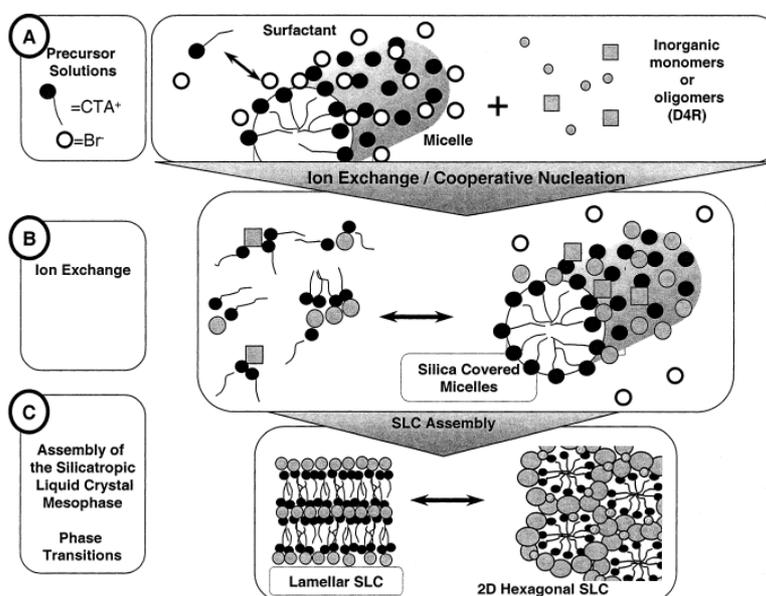


Figure 17 : Représentation schématique de l'organisation coopérative «tensioactif-silice» selon Firouzi et coll. [34].

Mais, Frash et coll. [65-66] ont montré en utilisant des techniques de fluorescence que l'échange de contre-ions situés à la surface des micelles par les anions silicates est très faible et que les micelles restent sphériques. Selon eux, les espèces silicates forment des prépolymères qui interagissent avec les molécules de tensioactif libres (Figure 18). Les agrégats résultants augmentent en taille par addition d'autres molécules de tensioactif et d'espèces silicates jusqu'à former des clusters et précipiter. Les micelles jouent alors le rôle de réservoir de tensioactif.

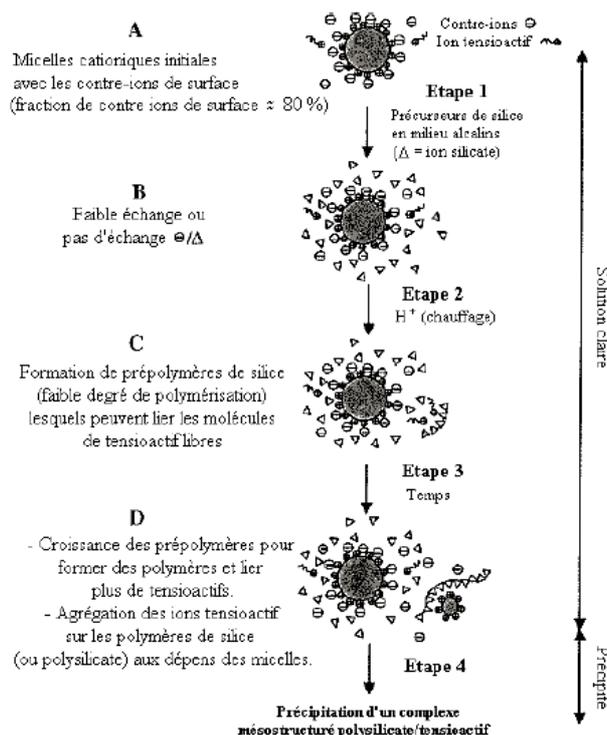


Figure 18 : Mécanisme proposé par Zana et coll. [65] et Frash et coll. [66].

Ces mécanismes impliquent des procédés de nucléation croissance qui peuvent être modifiés par de nombreux facteurs tels que la température, le temps de réaction, la concentration et le pH.

Mesa et coll. [67-68] étudient les mécanismes de formation des silices mésoporeuses SBA-3 (mésoporeux silicique de structure hexagonale formé en présence d'un tensioactif ammonium quaternaire dans des conditions acides), SBA-15 (mésoporeux silicique de symétrie hexagonale préparé en présence de copolymères triblocs) et SBA-16 (mésoporeux de symétrie cubique préparé en présence de copolymères triblocs). Ils suivent leur synthèse par diffusion dynamique de la lumière ce qui leur permet de caractériser et de suivre l'évolution des micelles et des particules en milieu aqueux. Le mécanisme qu'ils proposent peut être divisé en trois étapes (Figure 19). Tout d'abord, les précurseurs siliciques (TEOS) sont adsorbés dans la micelle de tensioactif où elles s'hydrolysent. Ceci conduit l'acide silicique à se placer préférentiellement dans la couronne de la micelle. On obtient alors des particules colloïdales composites silice/tensioactif en solution. La poursuite de l'hydrolyse des précurseurs siliciques et/ou leur polycondensation entraîne un abaissement des énergies répulsives existant entre les micelles. Le système colloïdal devient alors instable et les composites s'agrègent en particules dont la taille est de l'ordre du micron. Ces particules se

comportent alors comme un liquide. La troisième étape consiste alors en la solidification des « particules liquides » par la poursuite de la polycondensation des espèces siliciques.

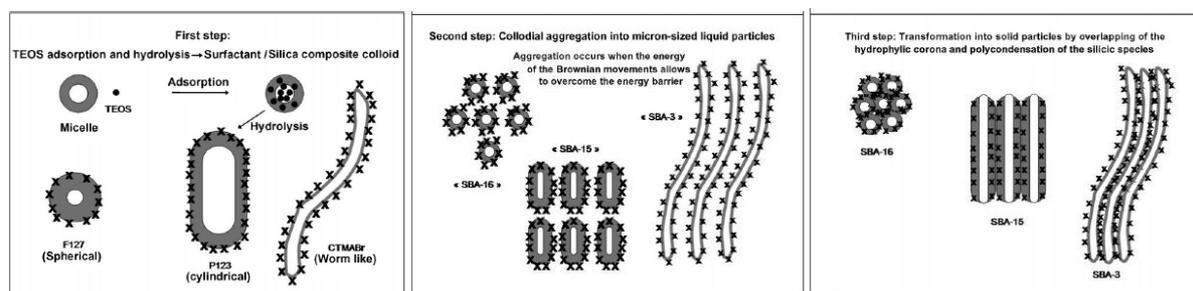


Figure 19 : Mécanisme de formation proposé par Mesa et coll. [68].

Yu et coll. [69] ont eux aussi proposé un mécanisme basé sur la séparation d'une phase colloïdale. Ils étudient le mécanisme de formation de la silice mésoporeuse SBA-15. Ils suggèrent un mécanisme en trois étapes : 1) Auto-assemblage coopératif de composites organiques/inorganiques. 2) Formation d'une nouvelle phase cristal-liquide riche en agrégats tensioactif/espèces siliciques. 3) Séparation de phase et croissance de mésostructures par condensation des espèces siliciques. La morphologie des matériaux mésoporeux se développent après la séparation de phase et est influencée par la compétition entre l'énergie libre de l'auto-assemblage de la mésostructure (ΔG) et l'énergie libre de surface des particules colloïdales (F) mais aussi d'autres forces dues par exemple à l'agitation. Aussi différents paramètres influencent la morphologie finale des particules comme l'ajout de sel inorganique qui modifie la force ionique de la solution.

4.4.5.2 Mécanismes de formation de carbones mésostructurés par auto-assemblage de polymères

Les mécanismes de formation des carbones mésoporeux ont été jusqu'à présent peu étudiés.

Le groupe de Zhao a obtenu trois phases différentes FDU-14, FDU-15 et FDU-16 par deux voies de synthèse (EISA et voie aqueuse) [16-18,21-22,29]. Dans les deux cas, la première étape est la formation du résol, précurseur de carbone. Il s'agit de commencer la polymérisation des molécules de formaldéhyde et de phénol. Les oligomères alors formés peuvent interagir avec les segments PEO des copolymères triblocs par des liaisons de type hydrogène permettant la formation de mésostructures de résols et de copolymère. Pendant, l'assemblage les résols peuvent polymériser autour des micelles de copolymère permettant la formation de particules composite résine phénolique/copolymère.

Dans le cas des synthèses par voie aqueuse, le rapport molaire phénol/NaOH est un paramètre essentiel pour l'assemblage coopératif des mésostructures organisées. S'il est supérieur à 8,4, la polymérisation des résols est trop lente pour former des polymères mésoporeux. S'il est inférieur à 2,1, le milieu est alors fortement basique et les résols forment des anions qui sont défavorables à l'établissement de liaisons de type hydrogène et donc à la formation de particules composites. Dans le cas de la phase FDU-16 obtenue par voie aqueuse, des cristaux de forme rhombododécaédrique sont obtenus. On observe sur les images de microscopie à balayage que la structure est stratifiée (Figure 20). La formation de ces cristaux impliquerait donc, d'après les auteurs, une croissance couche par couche (Figure 21).

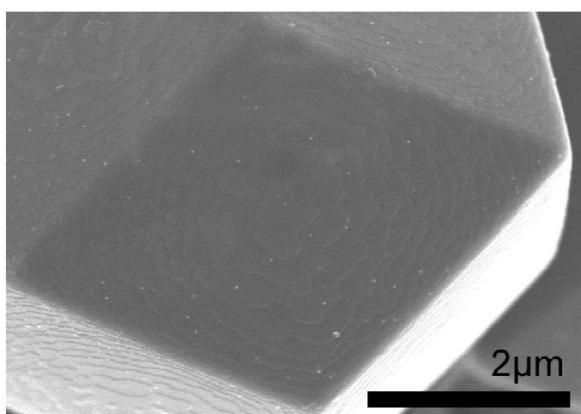


Figure 20 : Image de microscopie à balayage d'un cristal de FDU-16 – vue selon la direction [110] [22].

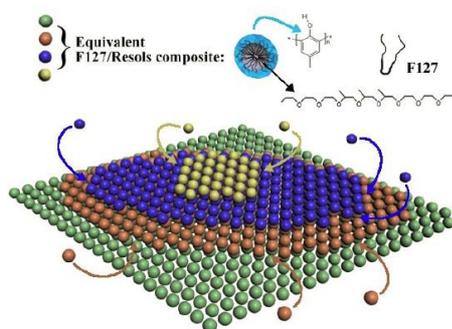


Figure 21 : Représentation schématique de la croissance couche par couche des faces {110} de FDU-16 [22].

Dans le cas de la synthèse (EISA), le résol et le tensioactif sont mélangés dans l'éthanol. L'évaporation du solvant va permettre l'augmentation progressive de la concentration en copolymère et conduire à l'organisation des composites résol-copolymère en une mésophase cristal-liquide organisée (Figure 22). Cette mésophase se rigidifie par la thermopolymérisation des résols. La symétrie de la mésostructure obtenue dépend du rapport phénol/polymère.

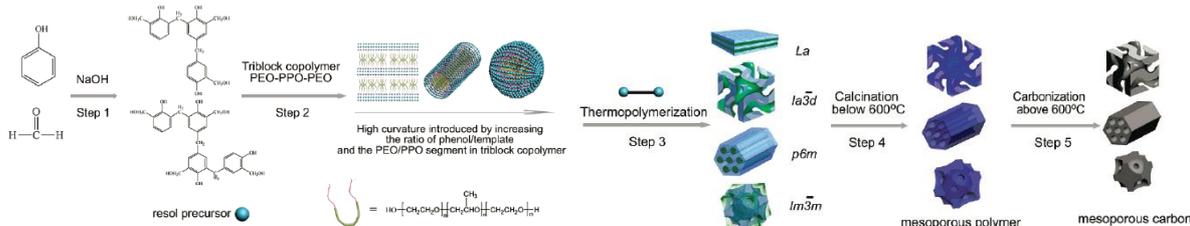


Figure 22 : Représentation schématique de la préparation des carbones et des polymères mésoporeux par voie EISA [16].

Des essais de synthèse EISA ont aussi été réalisés avec des copolymères inversés de type PPO-PEO-PPO [20]. Lors de l'évaporation la concentration en copolymère atteint la concentration micellaire critique et trois configurations (Figure 23) peuvent être observées :

- Un des segments hydrophobes est fortement exposé à la matrice hydrophile ce qui est énergétiquement défavorable. (Dangling configuration)
- La deuxième configuration est très semblable à la formation des micelles PEO-PPO-PEO. Mais il est nécessaire alors d'utiliser des copolymères inverses présentant de longues chaînes PEO afin de faciliter la courbure de ceux-ci. (Loop configuration)
- Les segments hydrophobes participent à la formation de deux micelles conduisant à la formation d'un réseau interconnecté de micelles inverses. (Bridging configuration)

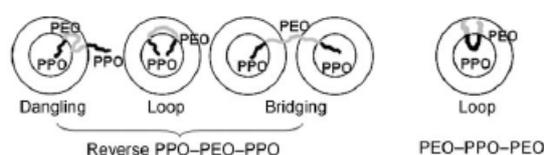


Figure 23 : Représentation schématique des configurations possibles des copolymères triblocs. [20]

L'utilisation d'un mélange de micelle PEO-PPO-PEO et de micelle inverse PPO-PEO-PPO modifie la courbure de surface ce qui permet d'obtenir une variété de mésostructures (Figure 24).

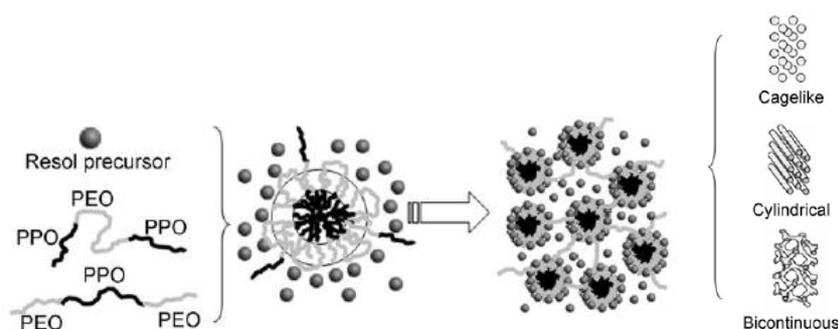


Figure 24 : Représentation schématique de la formation de micelles et de mésostructures à partir d'un mélange de copolymère PEO-PPO-PEO et de copolymère inverse PPO-PEO-PPO.[20]

Liang et coll. [30] utilisent le phloroglucinol comme précurseur de carbone. Ce composé benzénique présente trois groupements -OH et peut donc former plus de liaisons de type hydrogène avec les groupements PEO que le phénol ce qui favoriserait son incorporation au sein des chaînes PEO des micelles (Figure 25). De plus, le phloroglucinol polymérise avec le formaldéhyde en milieu acide plus vite que le phénol ou le résorcinol. Cette synthèse est donc effectuée en milieu acide (0,01M HCl) dans un mélange eau/éthanol. Une séparation de phase est observée au bout d'une heure d'agitation. La phase supérieure est le mélange

eau/éthanol tandis que la phase inférieure, plus dense, est riche en polymère. Après élimination de la phase supérieure, la phase inférieure est chauffée afin de poursuivre la polymérisation et permettre la mésostructuration.

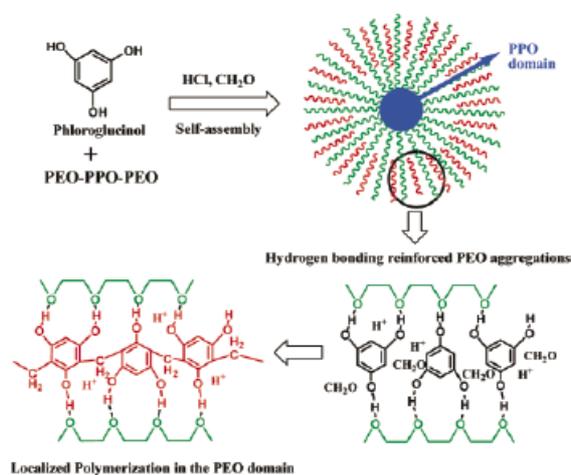


Figure 25 : Représentation schématique de la localisation de la polymérisation. [30]

Dans les différents cas exposés ci-dessus l'auto-assemblage est induit par liaisons de type hydrogène (Mécanisme de type I[°]S[°]). Des essais [44,53] ont été réalisés pour obtenir des carbones via des interactions coulombiennes (I[°]S⁺) mais aucune mésostructure stable et organisée n'a pu être obtenue. Deux raisons à cela : tout d'abord, la coprécipitation des précurseurs de carbone et des micelles de tensioactif est rapide et difficilement contrôlable. De plus, il est difficile d'éliminer les micelles cationiques sans détruire la structure poreuse.

Wang et coll. [23] utilisent le résorcinol et des tensioactifs de type pluronic en milieu acide. Dans ces conditions (0,5-2,0M HCl dans un mélange eau/éthanol) les phénols et les groupements EO des pluronics sont protonés. Ces conditions acides favorisent la polymérisation et l'auto-assemblage via des interactions coulombiennes de type I⁺X⁻S⁺, le médiateur X⁻ serait alors l'ion Cl⁻. Les auteurs réalisent l'analyse thermogravimétrique du produit obtenu avant calcination couplée avec la spectrométrie de masse. Cette analyse montre que le tensioactif (F127) se décompose à partir de 250°C et que les évolutions en H₂O, CO₂ et HCl sont concomitantes ce qui prouverait qu'il existe des interactions entre le tensioactif et l'ion Cl⁻.

4.5 TECHNIQUE DE NANOMOULAGE.

4.5.1 Généralités.

Ce procédé consiste à remplir par du carbone la porosité d'un matériau hôte à porosité organisée. Le moule est alors éliminé par un traitement chimique sélectif. Il en résulte un

matériau carboné présentant une structure poreuse qui est la réplique négative de celle du matériau hôte (Figure 26).

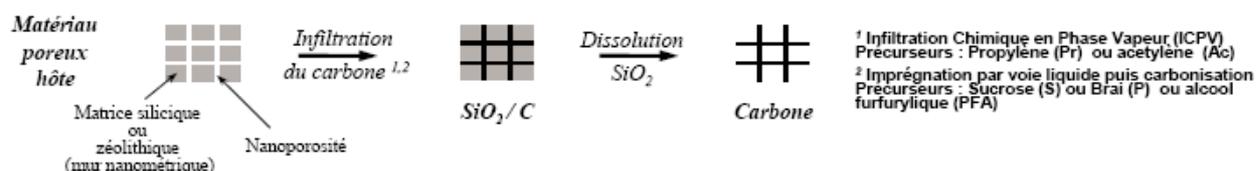


Figure 26 : Méthodologie d'obtention des matériaux carbonés par la technique de réplique.

De nombreux carbones poreux avec des tailles de pores uniformes ont été obtenus en utilisant des moules inorganiques variés. Ces carbones peuvent être macroporeux, mésoporeux ou microporeux.

Ces dernières années, la littérature concernant les matériaux carbonés obtenus par cette technique est abondante. Les différents moules utilisés sont des argiles (préparation de film de graphite par carbonisation d'un polymère) [70-71], des sphères de silice [72], des mousses de silice [73], des silices mésoporeuses à porosité organisée [74], des films d'oxyde d'aluminium (obtention de nanotubes de carbone par déposition pyrolytique) [75-76] et des zéolithes. Par la suite, je m'intéresserai plus particulièrement aux répliques carbonées de zéolithes.

4.5.2 Répliques carbonées de zéolithes.

4.5.2.1 Les zéolithes utilisées comme moule.

4.5.2.1.1 Généralités.

Les zéolithes sont des aluminosilicates naturels ou synthétiques cristallisés appartenant à la famille des tectosilicates. Le suédois Axel Cronstedt [77] qui découvrit la stibite observa un phénomène d'effervescence en chauffant ces minéraux. Il proposa alors de nommer « zéolithe », ce qui signifie « pierre qui bout », les matériaux présentant cette propriété.

Les zéolithes sont formées par l'agencement tridimensionnel de tétraèdres $[SiO_4]^{4-}$ et $[AlO_4]^{5-}$, chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. L'assemblage de ces tétraèdres peut être réalisé de multiples manières, ce qui est à l'origine de la grande diversité de topologies de charpente. Ces matériaux microporeux cristallisés présentent une porosité ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages de dimensions moléculaires. Ce qui est à l'origine de l'appellation « tamis moléculaire ». La porosité des zéolithes peut être évaluée par la densité de la charpente zéolithique qui est définie par le nombre de tétraèdres pour un volume de 1000 \AA^3 . Ces valeurs sont comprises pour les zéolithes entre 12,1 et 20,6

[78]. Au sein de la microporosité sont localisées des molécules d'eau et des cations alcalins ou alcalino-terreux qui compensent la charge négative de la charpente minérale. En effet, la substitution d'une partie des atomes de silicium (de degré d'oxydation IV) par l'aluminium (degré d'oxydation III) crée un déficit de charges positives.

D'une manière générale, la formule chimique de ces aluminosilicates peut s'écrire : $[xM_{n/2}(Si_{1-x}Al_xO_2)] yH_2O$ où M représente un (ou des) cation(s) de valence, $n=1$ pour un cation divalent ou 2 pour un cation monovalent et x est un nombre compris entre 0 et 0,5, y est variable.

Les zéolithes sont généralement préparées par voie hydrothermale à partir d'un gel contenant les espèces silicium et aluminium ainsi qu'un structurant organique ou inorganique. Ainsi dans les années 1950, des zéolithes n'ayant pas d'équivalents naturels ont été synthétisées dans des conditions de synthèses douces (température proche de 100°C et pression autogène), par exemple la zéolithe A (type structural LTA) [79-80]. L'utilisation de nouveaux structurants, notamment, de structurants organiques comme les sels d'ammonium quaternaires et l'étude du rôle des agents minéralisateurs (F^- et OH^-) lors de la synthèse ont permis d'obtenir de nouvelles structures.

De nos jours, Le terme « zéolithe » est étendu à tous matériaux microporeux cristallisés à base de silicium dans lequel une partie de la silice est remplacée par d'autres éléments trivalents (Al, Fe, Ga,...) ou tétravalents (Ge, Ti,...). Le terme « matériau zéolithique » est étendu à tout solide microporeux cristallisé, exempt de silicium mais possédant une structure de type zéolithique, constituée de tétraèdres ou autre polyèdres TO_x (aluminophosphate, gallophosphate,...)

A chaque structure zéolithique est attribuée un code composé de trois lettres majuscules défini par la commission structure de l'IZA (International Zeolite Association) [81]. A titre d'exemple, la zéolithe faujasite et ses équivalents synthétiques X et Y correspondent au type structural FAU.

Ils existent 191 types structuraux différents [82] mais ils ne sont pas tous aptes pour le nanomoulage. En effet, différents paramètres comme la taille des pores, la dimensionnalité du système poreux, le type de pore ainsi que la stabilité thermique et chimique de la zéolithe sont déterminants. De plus, il est peu intéressant d'utiliser comme moule des zéolithes difficiles à obtenir dont la synthèse est peu reproductible ou extrêmement coûteuse. Je décrirai par la suite les différentes zéolithes utilisées au cours de cette thèse comme moule.

4.5.2.1.2 Zéolithe de type structural FAU.

La zéolithe faujasite (type structural FAU) est une zéolithe naturelle, mais elle peut être également obtenue par voie de synthèse [83-84]. La formule générale est $\text{Na}_x\text{Al}_x\text{Si}_{192-x}\text{O}_{384}, y \text{H}_2\text{O}$. La faujasite cristallise dans le système cubique à faces centrées (groupe d'espace $\text{Fd}\bar{3}m$) (Figure 27). Le paramètre de maille de la zéolithe faujasite est variable. Il dépend du taux de substitution du silicium par l'aluminium dans la charpente zéolithique, les liaisons Al-O étant plus longues que les liaisons Si-O, mais il est généralement compris entre 24 et 26 Å. Les faujasites sont scindées en deux grandes familles, selon la proportion d'aluminium dans la charpente : les faujasites X dont le rapport Si/Al est inférieur à 1,5 et les faujasites Y dont le rapport molaire Si/Al est supérieur à cette valeur.

La structure faujasite présente un réseau tridimensionnel de canaux dont les ouvertures sont délimitées par des cycles à 12 tétraèdres (Figure 28). Au croisement de ces canaux se trouvent de grandes cavités, communément appelées supercages, ou cage α . Une supercage peut être apparentée à une sphère d'environ 13 Å de diamètre et chaque supercage communique avec ses voisines par des fenêtres circulaires dont l'ouverture est délimitée par l'enchaînement de 12 tétraèdres et dont le diamètre est de 7,4 Å. La densité de la charpente de la zéolithe est de 12,7 éléments T/1000 Å³.

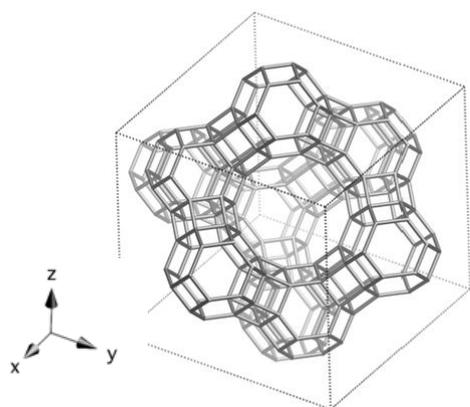


Figure 27 : Structure de la zéolithe de type structural FAU vue suivant l'axe [111]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

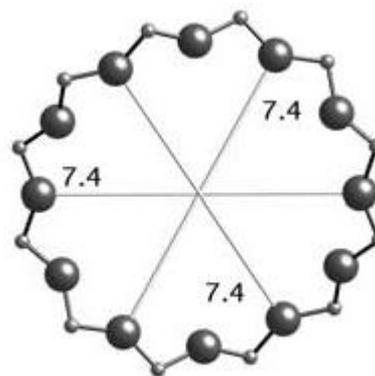


Figure 28 : Ouverture des canaux de la zéolithe de type FAU. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Al).

4.5.2.1.3 Zéolithe de type structural EMT.

La zéolithe EMC-2 de code structural EMT (Elf Mulhouse Two) a pour formule générale, $\text{Na}_{21}[\text{Al}_{21}\text{Si}_{75}\text{O}_{192}] \cdot y \text{H}_2\text{O}$. Elle a été synthétisée pour la première fois par Delprato et coll. [85] en 1990. Elle est structurellement liée au type FAU mais cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace $P6_3/mmc$) avec les paramètres de maille suivants : $a=b=17,2 \text{ \AA}$ et $c=28,1 \text{ \AA}$ (Figure 29). La densité de la charpente de la zéolithe est de 12,9 éléments T/1000 \AA^3 .

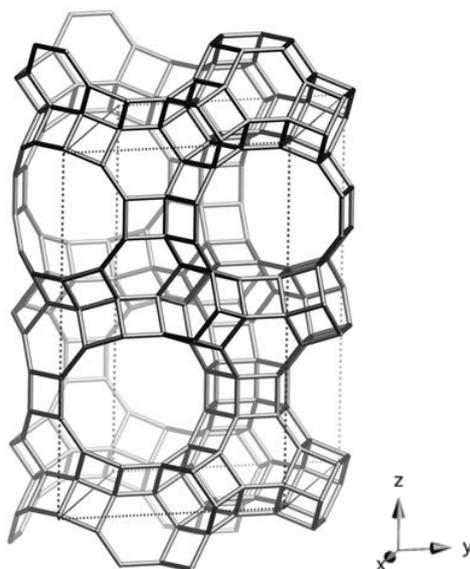
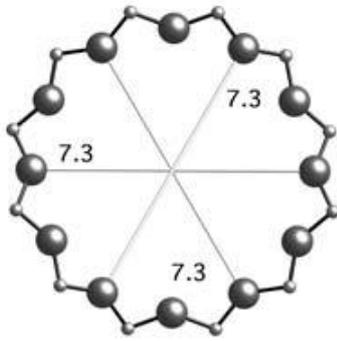


Figure 29 : Structure de la zéolithe de type structural EMT normale à la direction [001]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

Elle présente des ouvertures de pores délimitées également par des cycles à douze tétraèdres (Figure 30). Contrairement à la structure faujasite, selon l'axe [001], la structure EMT présente des canaux droits dont le diamètre d'ouverture des pores est de $7,3 \text{ \AA}$. Ces derniers sont interconnectés par des cages appelées hypo et hypercages qui forment des pseudo-canaux. La zéolithe EMC-2 a donc l'avantage de présenter un système de canaux poreux contrairement à la zéolithe Y qui ne présente que des cages interconnectées. En outre, le rapport Si/Al est de 3,8 dans la zéolithe EMC-2 alors qu'il est de 2,5 dans la zéolithe Y. Ce qui a pour conséquence de diminuer le nombre de cations de compensation (Na^+) et donc d'augmenter l'espace libre dans le réseau poreux.

A



B

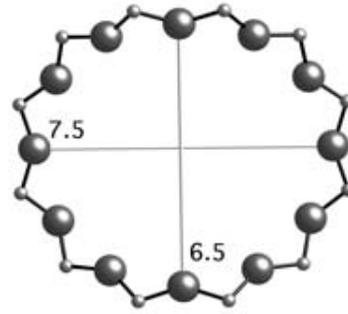


Figure 30 : Ouverture des canaux de la zéolithe de type EMT : (A) canaux parallèles à l'axe [001], (B) canaux perpendiculaires à l'axe [001]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Al).

4.5.2.1.4 Zéolithe de type structural *BEA.

La zéolithe Bêta (de type structural *BEA) a été synthétisée pour la première fois par Waldinger et coll. [86]. Elle a pour formule générale dans sa forme déshydratée : $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{64-n}\text{O}_{128}]$ avec $n < 8$. Elle présente une structure « désordonnée » résultant de la présence de deux polymorphes aux structures ordonnées :

Le polymorphe A (Figure 31) : système quadratique, groupe d'espace $P4_122$ et $P4_322$ (2 énantiomorphes), $a = 12,66 \text{ \AA}$, $c = 26,41 \text{ \AA}$.

Le polymorphe B : système monoclinique, groupe d'espace $C2/c$, $a = 17,63 \text{ \AA}$, $b = 17,64 \text{ \AA}$, $c = 14,42 \text{ \AA}$, $\beta = 114,04^\circ$.

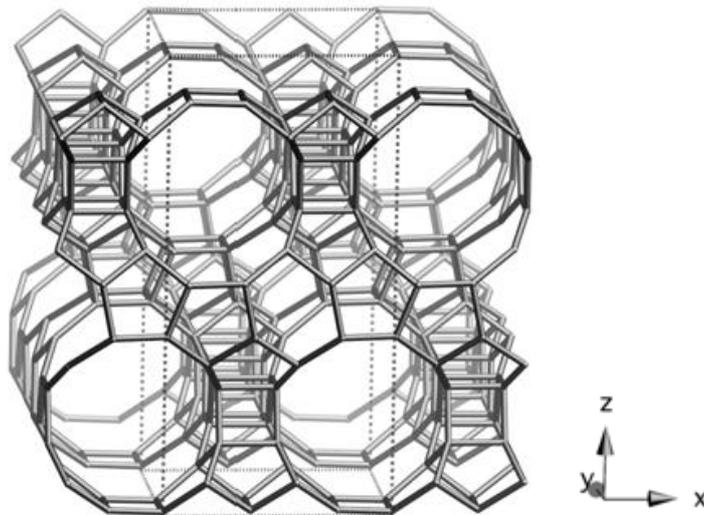


Figure 31 : Structure du polymorphe A de la zéolithe de type structural *BEA vue selon l'axe [010]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

Un troisième polymorphe, dénommé C a aussi été proposé pour la zéolithe Bêta. Ce dernier polymorphe a récemment été obtenu, il correspond au type structural BEC [81] : système monoclinique, groupe d'espace P2, $a = b = 12,47 \text{ \AA}$, $c = 27,61 \text{ \AA}$, $\beta = 107,52^\circ$.

La structure de la zéolithe Bêta (de type structural *BEA) apparaît très ouverte ($15,3 \text{ éléments T}/1000 \text{ \AA}^3$), avec des ouvertures de canaux délimitées par des cycles à douze tétraèdres (Figure 32). Les structures ordonnées des deux polymorphes A et B sont caractérisées par trois systèmes de canaux interconnectés. Deux systèmes de canaux linéaires sont orthogonaux avec des ouvertures de pores d'environ $6,6 \times 7,7 \text{ \AA}$. Le troisième système de canaux est non linéaire et parallèle à l'axe [001] résulte de l'intersection des deux systèmes de canaux linéaires ; les ouvertures de pores correspondantes sont de $5,6 \times 5,6 \text{ \AA}$.

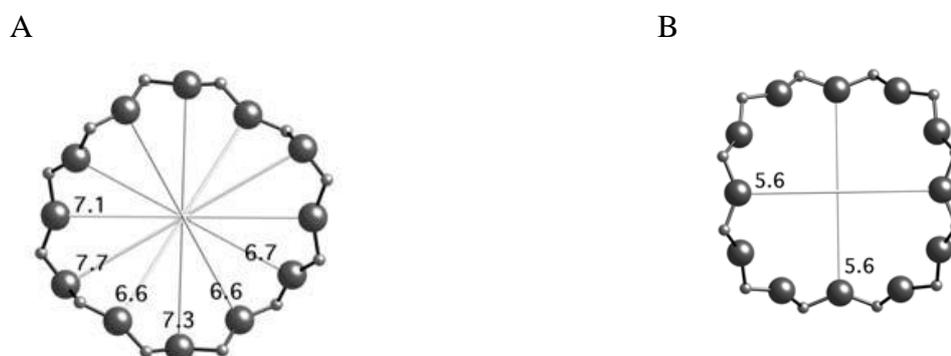


Figure 32 : Ouverture des canaux de la zéolithe de type *BEA, polymorphe A, (A) canaux parallèles à l'axe [100] et [010], (B) canaux parallèles à l'axe [001]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Al).

4.5.2.1.5 Zéolithe de type structural MTW.

La zéolithe ZSM-12 de topologie MTW (Mobil TWelve) est une zéolithe hautement silicique dont le rapport Si/Al est toujours supérieur à 20. Elle a pour formule générale $\text{Na}_n[\text{Al}_n\text{Si}_{56-n}\text{O}_{112}] \cdot 8 \text{ H}_2\text{O}$, avec $n < 5$. Elle a été synthétisée pour la première fois en 1974 par Rosinski et Rubin [87]. Elle cristallise dans le système monoclinique, le groupe d'espace est C2/m et les paramètres de maille sont : $a = 24,88 \text{ \AA}$, $b = 5,02 \text{ \AA}$, $c = 12,15 \text{ \AA}$ et $\beta = 107,7^\circ$ (Figure 33).

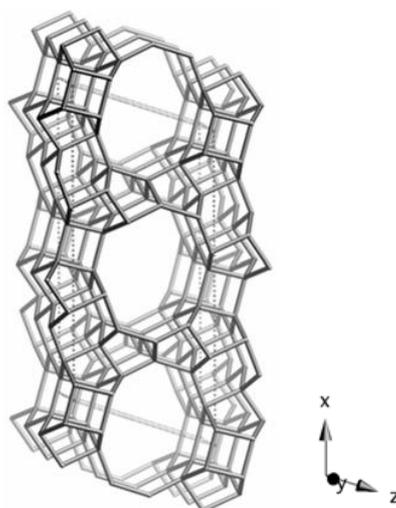


Figure 33 : Structure de la zéolithe de type structural MTW vue selon l'axe [010]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

La densité de la charpente est de 19,4 éléments T/1000 Å³. La structure possède un système monodimensionnel de canaux à 12 atomes T selon l'axe [010] de dimensions 5,6 x 6,0 Å (Figure 34).

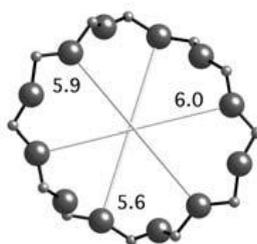


Figure 34 : Ouverture des pores selon l'axe [010] de la zéolithe de type MTW. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Al).

Une forme purement silicique de cette zéolithe peut être obtenue [88-89]. Récemment, Fyfe et coll. [90] ont démontré au moyen de la diffraction de rayons X (rayonnement synchrotron) combiné à la RMN du solide qu'en réalité le paramètre c de la maille du produit purement silicique à une valeur double (groupe d'espace C12/1, a= 24,86 Å, b=5,01 Å, c= 24,33 Å et $\beta = 107,7^\circ$).

4.5.2.1.6 Zéolithe de type structural MEL.

La zéolithe ZSM-11 (Zeolite Socony Mobil 11) de type structural MEL (Mobil ELeven) a été synthétisée pour la première fois en 1978 [91]. Elle cristallise dans le système quadratique (groupe d'espace $I\bar{4}m2$) avec les paramètres de maille suivants : a=20,12 Å, c=13,44 Å. La structure de type MEL est caractérisée par l'existence d'un réseau d'un seul type de canaux interconnectés dont les ouvertures sont toutes constituées de cycles à dix

tétraèdres (Figure 35). La densité de la charpente est de 17,4 éléments T/1000 Å³. Ses canaux sont rectilignes orientés parallèlement aux axes [100] et [010] avec des ouvertures pratiquement circulaires de dimensions 5,3 x 5,4 Å (Figure 36).

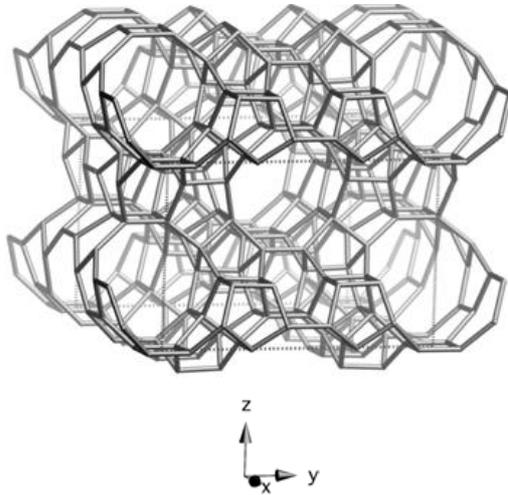


Figure 35 : Structure de la zéolithe de type structural MEL selon l'axe [100]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

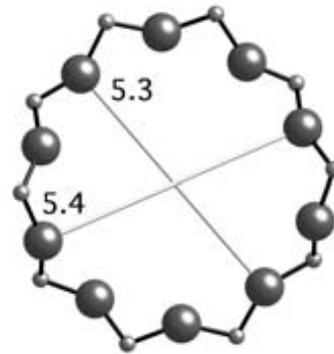


Figure 36 : Ouverture des canaux de la zéolithe de type MEL dans la direction [100] et [010]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Al).

En 1979, la forme purement silicique de la zéolithe de type structural MEL nommée silicalite-2 a été obtenue [92]. La zéolithe de type structural MEL est difficile à obtenir pure. En effet, la plupart des structurants connus pour conduire à la structure MEL donne en réalité un solide composé d'intercroissances MEL/MFI.

4.5.2.1.7 Zéolithe de type structural MFI.

La zéolithe ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil 5) de type structural MFI (Mobil Five) a pour formule générale : $\text{Na}_n [\text{Al}_n \text{Si}_{96-n} \text{O}_{192}] \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ avec $n < 8$. Cette zéolithe a été synthétisée pour la première fois en 1972 par Argauer et Landolt [93]. La zéolithe brute de synthèse (contenant le structurant organique) cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Pnma) avec les paramètres suivants : $a = 20,02 \text{ \AA}$; $b = 19,89 \text{ \AA}$; $c = 13,38 \text{ \AA}$ (Figure 37). Après calcination et pour un rapport Si/Al supérieur à 80, la symétrie devient monoclinique (groupe d'espace P2₁/n) : $a = 13,38 \text{ \AA}$; $b = 20,11 \text{ \AA}$; $c = 19,91 \text{ \AA}$, $\beta = 90,5^\circ$.

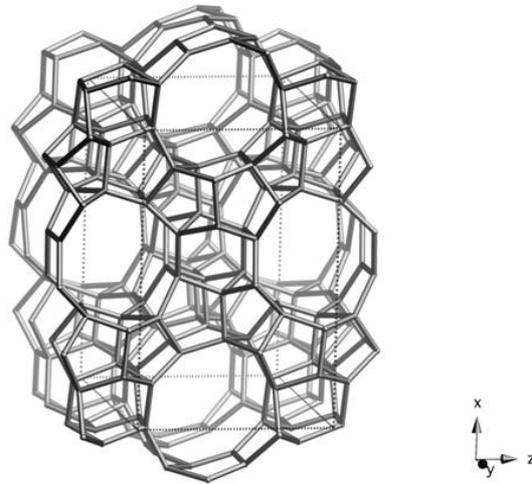


Figure 37 : Structure de la zéolithe de type structural MFI selon l'axe [010]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

La structure de type MFI est caractérisée par l'existence d'un réseau tridimensionnel de deux types de canaux interconnectés dont les ouvertures sont toutes constituées de cycles à 10 tétraèdres (Figure 38). La densité de charpente est de 18,4 éléments T/1000 Å³. Des canaux rectilignes orientés parallèlement à l'axe [010], avec des ouvertures pratiquement circulaires de dimensions 5,4 x 5,6 Å, sont perpendiculaires à des canaux sinusoïdaux (ou en zig-zag) disposés dans le plan (010). Ces derniers sont caractérisés par des ouvertures elliptiques, de dimensions 5,1 x 5,5 Å. L'intersection de ces deux types de canaux constitue une cavité presque sphérique dont le diamètre est de l'ordre de 8 à 9 Å.

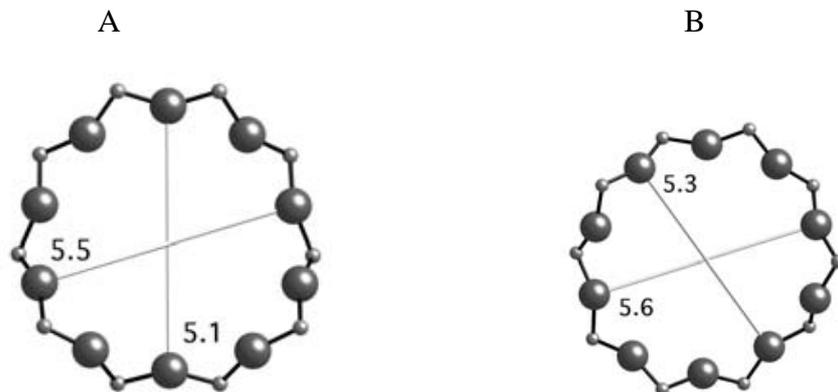


Figure 38 : Ouverture des pores de la zéolithe de type MFI (A) selon l'axe [100], (B) selon [010]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Al).

Une forme purement silicique de cette zéolithe et communément appelée silicalite-1 a aussi été obtenue [94].

4.5.2.1.8 Zéolithe de type structural STT.

La première zéolithe de type structural STT (nommée SSZ-23) a été synthétisée en 1987 par Zones [95]. En 1998, Cambor et coll. [96] ont résolu la structure. Elle cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $P2_1/n$) avec pour paramètre de maille $a=12,96$ Å, $b=21,79$ Å, $c=13,60$ Å et $\beta=101,9^\circ$ (Figure 39). Elle a pour formule $[Si_{64}O_{128}]_y H_2O$.

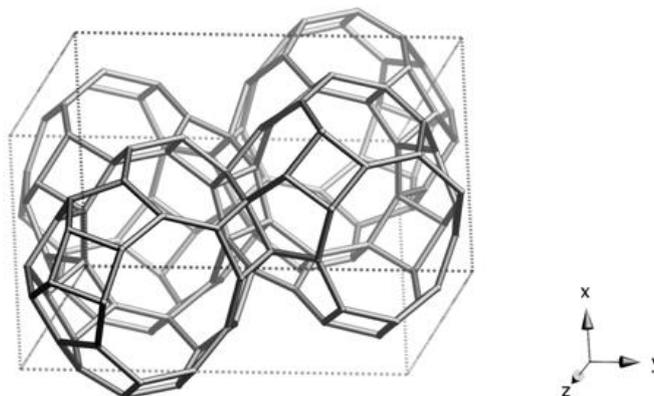


Figure 39 : Structure de la zéolithe de type structural STT selon la normale à l'axe [100]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

La densité de la charpente de la zéolithe est de $17,0$ éléments T/ 1000 Å³. Sa structure présente un système bidimensionnel de canaux ; l'un parallèle à la direction [001] avec des ouvertures délimitées par des cycles à sept tétraèdres de dimension $2,4 \times 3,5$ Å et l'autre parallèle à la direction [101] avec des ouvertures délimitées par des cycles à neuf tétraèdres de dimensions $3,7 \times 5,3$ Å (Figure 40). Les ouvertures à neuf tétraèdres sont légèrement décalées les unes par rapport aux autres. Des cages sont situées aux intersections des deux types de canaux.

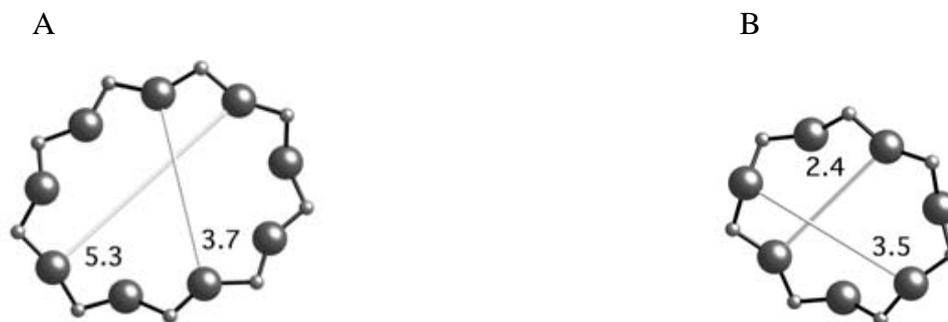


Figure 40 : Ouverture des pores de la zéolithe de type STT (A) selon l'axe [101] et (B) selon l'axe [001]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si).

4.5.2.1.9 Zéolithe de type structural MWW.

La zéolithe MCM-22 de type structural MWW a pour formule : $\text{Na}_{5,5}[\text{Al}_{5,5}\text{Si}_{66,5}\text{O}_{144}] \cdot y \text{H}_2\text{O}$. Cette zéolithe a été synthétisée pour la première fois en 1994 par Leonowicz et coll. [97]. Elle cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace P6/mmm) avec les paramètres suivants : $a = 14,4 \text{ \AA}$; $c = 25,2 \text{ \AA}$ (Figure 41). Elle peut être obtenue par calcination d'un précurseur MCM-22 (P) qui présente une structure lamellaire faite de doubles couches de tétraèdres TO_4 (T=Si, Al).

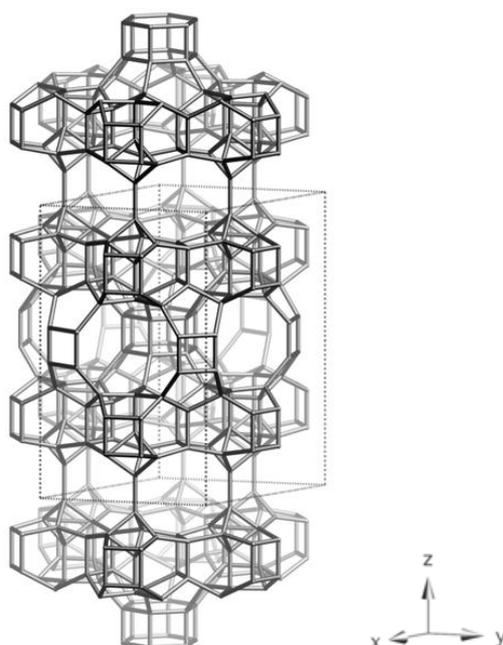
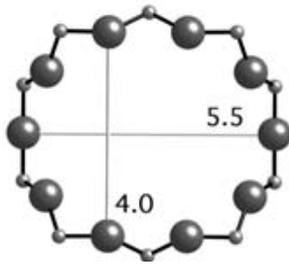


Figure 41 : Structure de la zéolithe de type structural MWW selon la normale à l'axe [001]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

La densité de la charpente de la zéolithe est de $16,5 \text{ éléments T}/1000 \text{ \AA}^3$. Sa structure présente deux systèmes bidimensionnels de canaux orthogonaux à l'axe [001] non interconnectés entre eux. Les ouvertures sont délimitées par des cycles à dix tétraèdres de dimension $4,0 \times 5,5 \text{ \AA}$ et $4,1 \times 5,1 \text{ \AA}$ pour les pores entre les doubles couches et pour les pores à l'intérieur des doubles couches, respectivement (Figure 42).

A



B

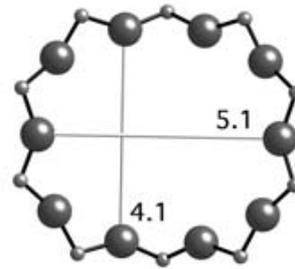


Figure 42 : Ouverture des pores de la zéolithe de type MWW orthogonaux à l'axe [001] (A) entre les doubles couches, (B) à l'intérieur des doubles couches. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Al).

4.5.2.1.10 Zéolithe de type structural MOR.

La formule générale de la zéolithe mordénite (MOR) est : $\text{Na}_n [\text{Al}_n \text{Si}_{48-n} \text{O}_{96}] \cdot 24 \text{H}_2\text{O}$ avec $4 < n < 8$. Cette zéolithe a été synthétisée pour la première fois en 1961 par Meier [98]. Elle cristallise dans le système orthorhombique (groupe d'espace Cmcm) avec pour paramètres de maille : $a = 18,1 \text{ \AA}$, $b = 20,5 \text{ \AA}$, $c = 7,5 \text{ \AA}$ (Figure 43). La zéolithe mordénite (MOR) est une zéolithe possédant une gamme de rapports Si/Al comprise entre 4,5 et 10.

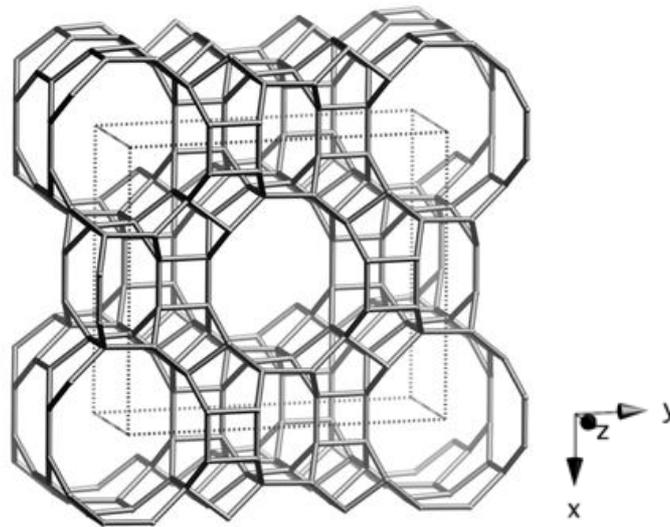


Figure 43 : Structure de la zéolithe de type structural MOR selon l'axe [001]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

Sa structure est relativement dense ($17 \text{ éléments T}/1000 \text{ \AA}^3$) avec deux systèmes de canaux interconnectés. Les premiers sont délimités par des cycles à douze tétraèdres selon la direction de l'axe [001], l'ouverture de pores étant de $6,5 \times 7,0 \text{ \AA}$ (Figure 44A). Le deuxième système de canaux orientés dans la direction de l'axe [010], possède une ouverture de pores

délimitée par huit éléments T de $3,4 \times 4,8 \text{ \AA}$. Un troisième système de canaux à huit éléments T formant des pores de $5,7 \times 2,6 \text{ \AA}$ est parallèle aux canaux à douze tétraèdres (Figure 44B).



Figure 44 : Ouverture des pores de la zéolithe de type MOR (A) selon l'axe [001], (B) selon [001]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Al).

4.5.2.1.11 Zéolithe de type structural UTL.

Le silicogermanate IM-12 (type structural UTL, mUlhouse TweLve) a pour formule $[\text{Ge}_{13,8}\text{Si}_{62,2}\text{O}_{152}]$. Il a été synthétisé pour la première fois par Paillaud et coll. [99]. Il cristallise dans un système monoclinique (groupe d'espace C2/m) dont les paramètres de maille sont $a = 29,0 \text{ \AA}$, $b = 14,0 \text{ \AA}$, $c = 12,4 \text{ \AA}$ et $\beta = 104,9^\circ$ (Figure 45).

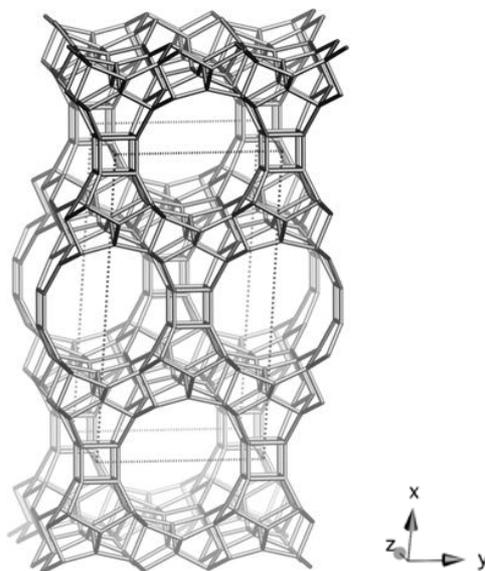


Figure 45 : Structure de la zéolithe de type structural UTL selon l'axe [001]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Ge) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

Ce silicogermanate possède un système bidimensionnel de canaux droits interconnectés. Les premiers sont délimités par des cycles à quatorze tétraèdres selon la direction de l'axe [001], l'ouverture de pores étant de $9,5 \times 7,1 \text{ \AA}$ (Figure 46A). Le deuxième

système de canaux orientés dans la direction de l'axe [010], possède une ouverture de pores délimitée par douze éléments T de $8,5 \times 5,5 \text{ \AA}$ (Figure 46B).



Figure 46 : Ouverture des pores de la zéolithe de type UTL (A) selon l'axe [001], (B) selon l'axe [010]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Ge).

4.5.2.1.12 Zéolithe de type structural IFR.

La zéolithe ITQ-4 de type structural IFR a pour formule : $[\text{Si}_{32}\text{O}_{64}]_y \text{H}_2\text{O}$. Cette zéolithe a été synthétisée pour la première fois en 1997 par Barrett et coll. [100-101]. Elle cristallise dans le système monoclinique (groupe d'espace $C2/m$) avec les paramètres suivants : $a = 18,6 \text{ \AA}$; $b = 13,4 \text{ \AA}$; $c = 25,2 \text{ \AA}$; $\beta = 103,3^\circ$ (Figure 47).

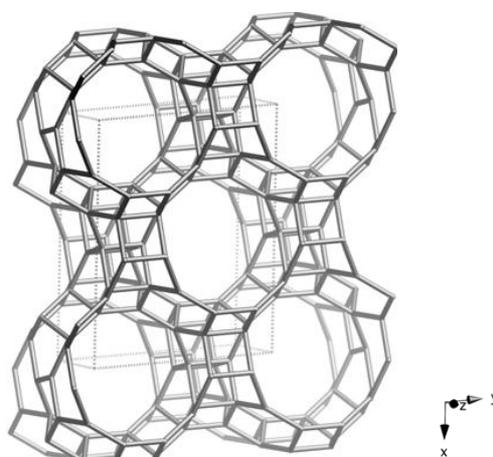


Figure 47 : Structure de la zéolithe de type structural IFR selon l'axe [001]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

La densité de la charpente de la zéolithe est de $11,1 \text{ éléments T}/1000 \text{ \AA}^3$. Elle présente un système unidimensionnel de canaux selon l'axe [001]. Ils sont délimités par des cycles à 12 tétraèdres, l'ouverture de pores étant de $6,2 \times 7,2 \text{ \AA}$ (Figure 48).

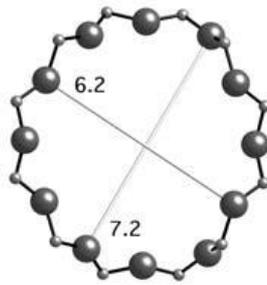


Figure 48 : Ouverture des pores de la zéolithe de type IFR selon l'axe [001]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si).

4.5.2.1.13 Zéolithe de type structural AFI.

La première zéolithe de type structural AFI a été synthétisée sous la forme aluminophosphate : $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Cette synthèse a été réalisée pour la première fois en 1982 par Flanigen et coll. [102-103]. Elle cristallise dans le système hexagonal (groupe d'espace $P6cc$) avec pour paramètre de maille $a = 13,73 \text{ \AA}$ et $c=8,48 \text{ \AA}$ (Figure 49). Elle a pour formule $[\text{Al}_{12}\text{P}_{12}\text{O}_{48}]_y \text{H}_2\text{O}$.

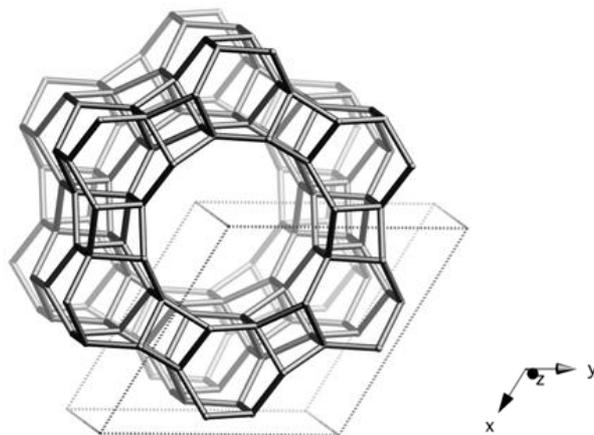


Figure 49 : Structure de la zéolithe de type structural AFI selon l'axe [001]. Dans cette représentation, les éléments T (T=P, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

La densité de la charpente de la zéolithe est de $17,4 \text{ éléments T}/1000 \text{ \AA}^3$. Sa structure possède un système monodimensionnel de canaux quasi-cylindrique avec une ouverture formée de douze atomes T et de diamètre de $7,3 \text{ \AA}$ (Figure 50).

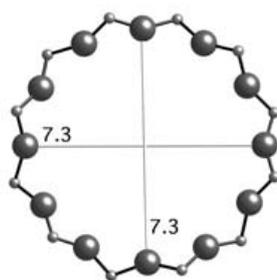


Figure 50 : Ouverture des pores de la zéolithe de type AFI selon l'axe [001]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=P, Al).

4.5.2.1.14 Zéolithe de type structural OFF.

La zéolithe offretite (OFF) a pour formule générale $(Ca,Mg)_{1,5}K[Al_4Si_{14}O_{36}] \cdot 14 H_2O$. Elle cristallise dans le système hexagonal ($P\bar{6}m2$) dont les paramètres de maille sont $a=13,1 \text{ \AA}$ et $c=7,6 \text{ \AA}$ (Figure 51). Elle a été obtenue pour la première fois par Bennett et coll. en 1967 [104].

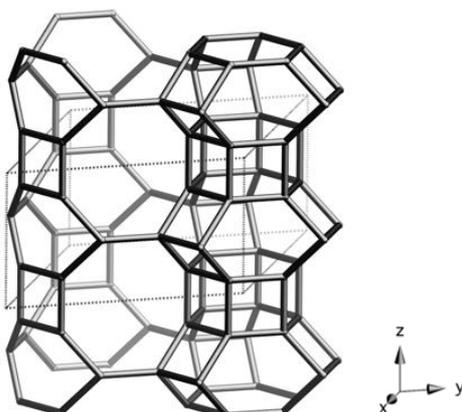
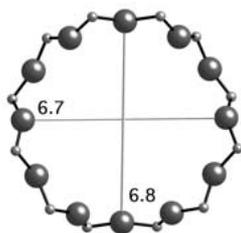


Figure 51 : Structure de la zéolithe de type structural OFF selon la normale à l'axe [001]. Dans cette représentation, les éléments T (T=Si, Al) se trouvent à l'intersection des arêtes et les atomes d'oxygène au centre des arêtes.

Elle présente un système de canaux parallèles à l'axe [001] dont les ouvertures sont de $6,7 \times 6,8 \text{ \AA}$ délimités par douze atomes T (Figure 52A). Ces canaux sont interconnectés avec un système de canaux bidimensionnel orthogonal au système précédent dont les ouvertures de pores sont de $3,6 \times 4,9 \text{ \AA}$ délimités par huit atomes T (Figure 52B) formant ainsi un réseau tridimensionnel.

A



B

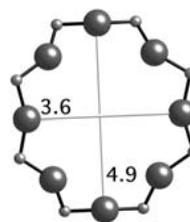


Figure 52 : Ouverture des pores de la zéolithe de type OFF (A) selon l'axe [001], (B) selon la normale à l'axe [001]. Dans cette représentation, les plus grosses sphères représentent les atomes d'oxygène et les plus petites les éléments T (T=Si, Al).

4.5.2.2 Les précurseurs de carbone.

Lors des synthèses par nanomoulage, deux voies de préparation ont été utilisées. Pour la première, les précurseurs ont été utilisés sous forme liquide, pur (alcool furfurylique, acétate de vinyle, acrylonitrile, phénol, pyrrole, styrène (Tableau 3) ou dissous dans un solvant (pyrène), et sont imprégnés à l'intérieur de la porosité, puis polymérisés et enfin carbonisés. La seconde voie, sur la base des dépôts chimiques en phase vapeur, a été réalisée avec des précurseurs gazeux, tels que l'acétonitrile, du propylène, le formaldéhyde, de l'éthylène, le butylène, l'acrylonitrile, l'acétylène (Tableau 3). Le moule (zéolithe) est placé dans un four chauffé à une température qui correspond à la température de décomposition du gaz précurseur. Ensuite, ce dernier est envoyé dans le four ; il se dépose à l'intérieur et à la surface du moule. Le sucrose (solide) (Tableau 3) a également été utilisé comme précurseur de carbone et il est alors pressé avec la zéolithe et puis carbonisé.

Nous avons au cours de cette thèse, utilisés trois précurseurs de carbone :

L'acétylène et l'acétonitrile qui sont utilisés sous forme gaz et infiltrés dans la zéolithe par dépôt chimique en phase vapeur.

L'alcool furfurylique qui est utilisé sous forme liquide. Des études ont été menées afin de proposer un mécanisme de polymérisation. Dunlop et Peters [105] font l'hypothèse qu'il existe deux mécanismes principaux pour initier le processus au sein de la zéolithe. Tout d'abord, l'oligomérisation se fait par une réaction de condensation entre les OH des groupes méthylol d'un furane et la position 5 d'un autre cycle (Figure 53). Une molécule d'eau est éliminée et les deux cycles sont liés par un groupement CH_2 . Ce processus peut se poursuivre et permettre ainsi la formation de longues chaînes oligomériques.

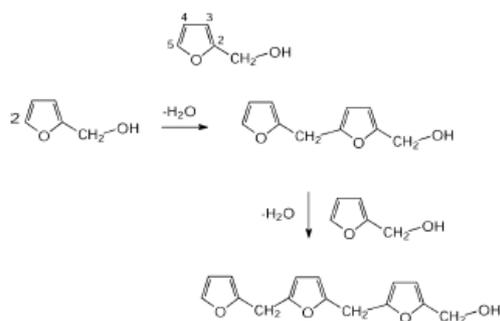


Figure 53 : Réaction de condensation une réaction de condensation entre les OH des groupes méthylol d'un furane et la position 5 d'un autre cycle [106].

La réaction de condensation entre deux OH de groupements de méthylol de deux furanes différents permet la formation d'un pont diméthyl éther (Figure 54). Ce mécanisme peut expliquer la formation d'espèces dimériques mais pas d'espèces polymériques.

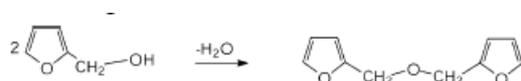


Figure 54 : La réaction de condensation entre deux OH de groupements de méthylol de deux furanes différents permet la formation d'un pont diméthyl éther [106].

Les deux mécanismes ont lieu simultanément et les oligomères formés selon le schéma de la Figure 53 peuvent réagir avec le monomère du schéma de la Figure 54 et donner ainsi des polymères linéaires contenant les deux types de ponts. Mais ce mécanisme permettrait d'obtenir uniquement des macromolécules linéaires sans chromophore. Ces matériaux devraient alors être incolores. Or, on observe lors de la réaction que le système devient de plus en plus visqueux et qu'il développe une couleur intense. Aussi Choura et coll. [107] ont proposé un mécanisme entraînant la formation de séquences conjuguées au sein des chaînes de polymères (Figure 55).

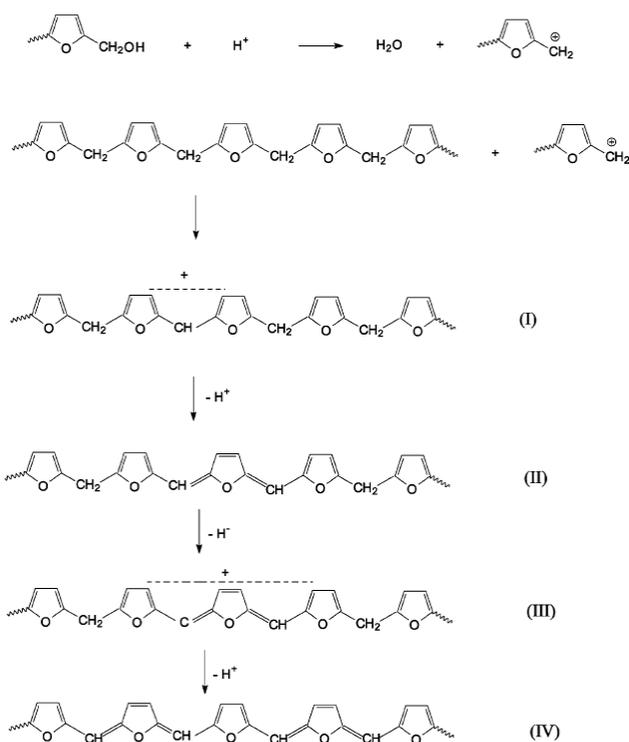


Figure 55 : Réaction de formation de séquences conjuguées au sein des chaînes de polymères [106].

Des oligomères sont formés suivant le schéma présenté à la Figure 53. La protonation d'un groupement $-\text{CH}_2\text{OH}$ terminal d'un oligomère permet l'élimination d'une molécule d'eau et la formation d'un carbocation qui peut réagir avec un autre oligomère permettant la formation de séquences conjuguées au sein du polymère ainsi formé.

Bertarione et coll. [106] qui étudient la polymérisation de l'alcool furfurylique en espace confiné (au sein du réseau poreux de la zéolithe Y protonée) montrent que les espèces formées à l'intérieur de la zéolithe sont des carbocations et que la longueur des espèces formées augmentent avec la température.

4.5.2.3 Les répliques carbonées des zéolithes.

Différentes zéolithes et différents précurseurs ont été utilisés pour la synthèse de matériaux carbonés microporeux. Ils sont reportés dans le Tableau 3 ainsi que quelques caractéristiques des matériaux carbonés obtenus.

Tableau 3 : Différents moules zéolithiques et précurseurs utilisés dans la littérature afin d'obtenir des répliques carbonées.

Zéolithe utilisée comme moule (cation compensation – rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Précurseur de carbone	Type d'infiltration	Quantité de carbone (g/g de zéolithe)	Surface spécifique (m ² /g) de la réplique carbonée (volume poreux total (cm ³ /g))	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)	Référence
Zéolithe Y (Na ⁺)	Acétate de vinyle	Imprégnation	4,2%	333	/	/	[71]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Acétonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	990-1080	0,38-0,42	0,33-0,40	[108]
Zéolithe Y	Acétonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	25-1918 (0,96-1,16)	0,16-0,50	/	[109]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Acétylène	Infiltration en phase vapeur	25,9-26,9%	2760-3170	1,12-1,34	0,16-0,22	[110]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,1)	Acétylène	Infiltration en phase vapeur	/	1814 (1,030)	0,508	0,211	[111]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Acétylène	Infiltration en phase vapeur	/	/	/	/	[112]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Acétylène + Propylène	Infiltration en phase vapeur	26,3%	3370	1,37	0,26	[110]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6 ou 5,5)	Acrylonitrile	Infiltration en phase vapeur (radiation γ pour la polymérisation)	0,18-0,21	580-700	0,28-0,31	0,10-0,20	[113]
Zéolithe Y (Na ⁺)	Acrylonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	/	/	/	[114]
Zéolithe Y (Na ⁺)	Acrylonitrile	Imprégnation	7,8%	458	/	/	[71]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,1)	Acrylonitrile + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	/	1680 (0,860)	0,510	0,101	[111]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6 ou 5,5)	Alcool furfurylique	Imprégnation	0,17	590	0,28	0,15	[113]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Alcool furfurylique	Imprégnation	0,12	1060-1440	0,4-0,5	0,2	[115]
Zéolithe Y (Na ⁺)	Alcool furfurylique	Imprégnation	47,5%	422	/	/	[71]
Zéolithe Y (H ⁺ - 5,1)	Alcool furfurylique	Imprégnation	0,19-0,49	708-3683 (0,396-2,017)	0,321-1,586	0,074-0,431	[116]

Zéolithe utilisée comme moule (cation compensation – rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Précurseur de carbone	Type d'infiltration	Quantité de carbone (g/g de zéolithe)	Surface spécifique (m ² /g) de la réplique carbonée (volume poreux total (cm ³ /g))	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)	Référence
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Alcool furfurylique + Acétonitrile	Imprégnation + infiltration phase vapeur	0,25	2260-3310	0,91-1,26	0,33-0,50	[108]
Zéolithe Y (Na ⁺)	Alcool furfurylique + Acétonitrile	Imprégnation + infiltration phase vapeur	/	1757-3495 (0,92-1,73)	0,68-1,35	0,34-0,38	[117]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	0,29-0,65	1150-3600	0,8-1,5	0,0-0,5	[115]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	22,3%	4080	1,76	0,20	[110]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	/	4100	1,8	0,2	[118]
Zéolithe Y	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	/	2750	1,5	0,0	[119]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	/	1910	1,1	0	[120]
Zéolithe Y (Na ⁺)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	/	3600	1,52	0,5	[121]
Zéolithe Y (Na ⁺)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	/	2340 (1,0)	0,85	0,15	[122]
Zéolithe Y (Na ⁺)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	/	3060-3290 (1,61-1,67)	1,26-1,40	0,27-0,35	[117]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,1)	Butylène	infiltration phase vapeur	0,33	2456 (1,45)	1,05	0,39	[123]
Zéolithe Y (H ⁺ - 5,1)	Butylène	infiltration phase vapeur	0,50	1344 (0,90)	0,54	0,36	[123]
Zéolithe Y (K ⁺ - 5,1)	Butylène	infiltration phase vapeur	0,40	1040 (0,70)	0,43	0,27	[123]
Zéolithe Y (Ca ²⁺ - 5,1)	Butylène	infiltration phase vapeur	0,54	2061 (1,16)	0,84	0,31	[123]
Zéolithe Y	Ethylène	Infiltration en phase vapeur	/	432-1307 (0,35-0,80)	0,04-0,24	/	[109]
Zéolithe Y (NH ₄ ⁺)	Ethylène	Infiltration en phase vapeur	0,18-0,28	1400-2400	0,66-1,24	0,26-0,31	[124-125]

Zéolithe utilisée comme moule (cation compensation – rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Précurseur de carbone	Type d'infiltration	Quantité de carbone (g/g de zéolithe)	Surface spécifique (m ² /g) de la réplique carbonée (volume poreux total (cm ³ /g))	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)	Référence
Zéolithe Y (H ⁺ - Si/Al =2,6)	Ethylène	Infiltration en phase vapeur	/	2000	1,01	0,27	[126]
Zéolithe Y (H ⁺ , Na ⁺) petites particules	Ethylène	Infiltration en phase vapeur	0,28	2400	/	/	[127]
Zéolithe Y (H ⁺) grandes particules	Ethylène	Infiltration en phase vapeur	0,20	2200	/	/	[127]
Zéolithe Y (H ⁺)	Phénol + formaldéhyde	Imprégnation + Infiltration en phase vapeur	/	320-1580 (0,18-0,83)	/	/	[128]
Zéolithe Y	Propylène	Infiltration en phase vapeur	/	/	/	/	[129]
Zéolithe USY (H ⁺ - ≥12)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,11-0,55	1320-2260	0,54-1,11	0,42-0,79	[113]
Zéolithe Y	Propylène	Infiltration en phase vapeur	/	590-1380 (0,250-0,601)	/	/	[130]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,25	4070	1,78	0,23	[108]
Zéolithe Y (Na ⁺)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	/	2300 (1,5)	0,51	/	[122]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,1)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,27	2117 (1,12)	0,79	0,33	[123]
Zéolithe Y (H ⁺ - 5,1)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,34	2012 (1,29)	0,82	0,47	[123]
Zéolithe Y (K ⁺ - 5,1)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,30	1875 (1,21)	0,78	0,43	[123]
Zéolithe Y (Ca ²⁺ - 5,1)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,34	2470 (1,45)	1,02	0,42	[123]
Zéolithe Y (Na ⁺ - 5,6)	Propylène + Acétonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	3410	1,35	0,11	[108]
Zéolithe Y (Na ⁺)	pyrène	Imprégnation (le pyrène est dissous dans le toluène)	19,8%	35	/	/	[71]
Zéolithe Y (H ⁺ - Si/Al =2,6)	pyrrole	dessiccateur	/	900	0,41	0,09	[126]
Zéolithe Y (H ⁺ - Si/Al =2,6)	Styrène	dessiccateur	/	1200	0,56	0,15	[126]

Zéolithe utilisée comme moule (cation compensation – rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Précurseur de carbone	Type d'infiltration	Quantité de carbone (g/g de zéolithe)	Surface spécifique (m ² /g) de la réplique carbonée (volume poreux total (cm ³ /g))	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)	Référence
Zéolithe Y (H ⁺)	Sucrose	Les 2 poudres sont pressées ensemble	0, 28-0, 36	800-950 (0,57-0,67)	/	/	[131]
Zéolithe Y (H ⁺)	Sucrose + Ethylène	Les 2 poudres sont pressées ensemble + Infiltration en phase vapeur	0,34-0,47	1350-1650 (0,86-0,96)	/	/	[131]
Zéolithe Y	Ethylène diamine + sucrose	imprégnation	/	412 (0,28)	/	/	[132]
Zéolithe 13X	Acétonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	22-1589 (0,75-1,38)	0,08-0,10	/	[109]
EMC-2 (Na ⁺)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + Infiltration en phase vapeur	/	2700-4130	1,1-1,8	0,0-0,3	[133]
Zéolithe β (Na ⁺)	Acétate de vinyle	Imprégnation	7,8%	763	/	/	[71]
Zéolithe β (lot A)	Acétonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	2191-3189 (1,79-2,41)	0,23-0,56	/	[134]
Zéolithe β (lot B)	Acétonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	2611-3150 (1,74-1,95)	0,79-1,13	/	[134]
Zéolithe β	Acétonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	342-2272 (0,34-1,96)	0,05-0,45	/	[135]
Zéolithe β	Acétonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	1721-2535 (1,09-1,56)	0,61-0,77	/	[136]
Zéolithe β (Na ⁺)	Acrylonitrile	Imprégnation	4,5%	468	/	/	[71]
Zéolithe β (Na ⁺)	Alcool furfurylique	Imprégnation	64,4%	636	/	/	[71]
Zéolithe β (H ⁺)	Alcool furfurylique	Imprégnation	19%	1212 (0,526)	0,350	/	[70]
Zéolithe β (H ⁺)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	19%	1463-1936 (0,665-0,870)	0,410-0,552	/	[70]
Zéolithe β (H ⁺)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	0,26-0,37	1270-2040	0,5-0,8	0,4-0,5	[119]

Zéolithe utilisée comme moule (cation compensation – rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Précurseur de carbone	Type d'infiltration	Quantité de carbone (g/g de zéolithe)	Surface spécifique (m ² /g) de la réplique carbonée (volume poreux total (cm ³ /g))	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)	Référence
Zéolithe β (NH ₄ ⁺)	Phénol + formaldéhyde	Imprégnation + Infiltration en phase vapeur	/	167-641 (0,09-0,33)	/	/	[128]
Zéolithe β (H ⁺)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,34-0,43	1970-2050	0,8-0,9	0,4	[119]
Zéolithe β (Na ⁺)	pyrène	Imprégnation (le pyrène est dissous dans le toluène)	3,5%	2,2	/	/	[71]
Zéolithe β	Styrène	Infiltration en phase vapeur	Très faible	/	/	/	[135]
Zéolithe β (sphères)	Résine amberlite IRA-900	/	/	740-980 (0,64)	0,25-0,28	0,36-0,39	[137]
Zéolithe β (sphères)	propylène	Infiltration en phase vapeur	/	2011-2391 (1,72-1,86)	0,79-0,96	0,90-0,93	[137]
Zéolithe β (cristaux de 0,1 μm)	propylène	Infiltration en phase vapeur	22,9 ¹²	1980 (1,58)	0,82	0,76	[138]
Zéolithe β (cristaux de 0,5 μm)	propylène	Infiltration en phase vapeur	27,7 ¹²	2810 (1,47)	1,13	0,34	[138]
Zéolithe β (cristaux de 1 μm)	propylène	Infiltration en phase vapeur	23,3 ¹²	2830 (1,48)	1,13	0,35	[138]
Zéolithe L (H ⁺)	Phénol + formaldéhyde	Imprégnation + Infiltration en phase vapeur	/	0,5-121 (0,00-0,10)	/	/	[128]
Zéolithe L (K ⁺)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,15-0,26	360-570	0,1-0,2	0,4-0,6	[119]
Mordenite (Na ⁺)	Acrylonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	/	/	/	[114]
Mordenite	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	0,25	/	/	/	[119]
Mordenite	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,17-0,22	180	0,1	0,3	[119]
Silicalite-1	pyrolisable	Infiltration en phase vapeur	/	21-1054	0,06-3,1	/	[135]

¹² Pourcentage de carbone dans le composite

Zéolithe utilisée comme moule (cation compensation – rapport SiO ₂ /Al ₂ O ₃)	Précurseur de carbone	Type d'infiltration	Quantité de carbone (g/g de zéolithe)	Surface spécifique (m ² /g) de la réplique carbonée (volume poreux total (cm ³ /g))	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume mésoporeux (cm ³ /g)	Référence
Silicalite-1	Acrylonitrile	Infiltration en phase vapeur	/	/	/	/	[114]
Silicalite-1	Styrène	Infiltration en phase vapeur	Très faible	/	/	/	[135]
ZSM-5 (Na ⁺)	Acétate de vinyle	Imprégnation	3,0%	947	/	/	[71]
ZSM-5 (Na ⁺)	Acrylonitrile	Imprégnation	0,5%	469	/	/	[71]
ZSM-5 (NH ₄ ⁺)	Alcool furfurylique + Propylène	Imprégnation + infiltration phase vapeur	0,10-0,11	/	/	/	[119]
ZSM-5 (NH ₄ ⁺)	Propylène	Infiltration en phase vapeur	0,66	110	0,0	0,1	[119]
ZSM-5 (Na ⁺)	pyrène	Imprégnation	0,5%	2,1	/	/	[71]
HZSM-5 (25)	Ethylène diamine + tétrachlorure de carbone	Imprégnation	/	408	0,17	/	[139]
LTA	Méthanol	Infiltration en phase vapeur	/	290-410	0,09-0,12	/	[140]
MCM-22	Ethylène diamine + tétrachlorure de carbone	Imprégnation	/	739 (0,34)	/	/	[141]
MCM-22	Ethylène diamine + sucrose	Imprégnation	/	698 (0,44)	/	/	[132]
AIPO ₄ -5	Tripropylamine (structurant)	Pyrolyse sous vide	/	/	/	/	[142-144]

La zéolithe la plus utilisée comme moule est la zéolithe Y de type structural FAU. Comme nous l'avons vu précédemment au paragraphe 4.5.2.2, différents précurseurs de carbone peuvent être utilisés et il existe différentes techniques d'infiltration : imprégnation en voie liquide, infiltration chimique en phase vapeur.

Afin d'améliorer les caractéristiques structurales et texturales du matériau carboné, il peut être intéressant d'effectuer deux infiltrations successives.

Par exemple, Ma et coll. [115,120] montrent qu'il est possible d'obtenir un carbone exclusivement microporeux en faisant une infiltration par l'alcool furfurylique suivie d'une infiltration chimique en phase vapeur du propylène, alors que l'infiltration chimique en phase vapeur du propylène seule permet l'obtention d'un carbone présentant de la mésoporosité [113] (Figure 56). En outre, la double infiltration permet d'obtenir des matériaux carbonés présentant un pic en diffraction de rayons X (Figure 57). La présence de ce pic montre que le matériau carboné présente une structure poreuse qui est la réplique négative de celle du matériau hôte.

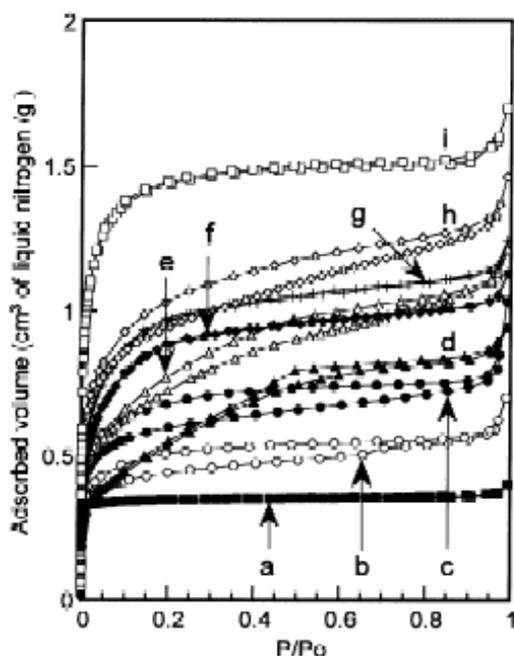


Figure 56 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de la zéolithe Y (a) et des répliques carbonées en utilisant l'alcool furfurylique seul (b, c), le propylène seul (d, e) ou les deux (f, g, h, i) comme précurseurs de carbone [115].

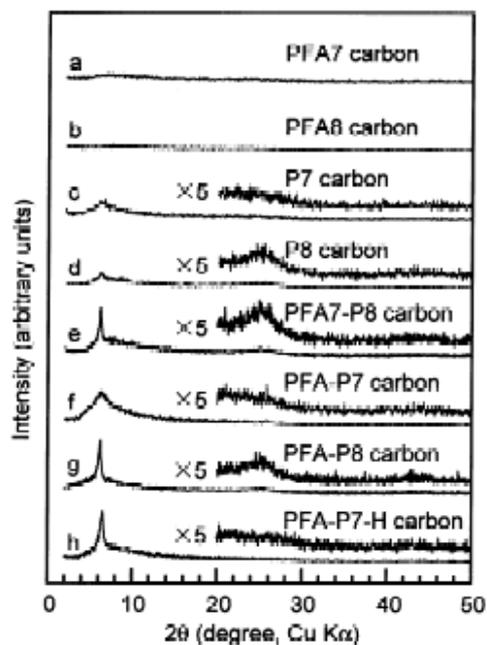


Figure 57 : Diffractogrammes de rayons X (Cu Kα) des répliques carbonées de la zéolithe Y en utilisant l'alcool furfurylique seul (a, b), le propylène seul (c, d) ou les deux (e, f, g, h) comme précurseurs de carbone [115].

Il semblerait donc que deux étapes soient nécessaires pour obtenir un carbone microporeux organisé avec une grande surface et un grand volume poreux. Ces deux étapes

sont indispensables car la première (infiltration par l'alcool furfurylique) ne permet pas de déposer assez de carbone pour que la régularité de la structure soit préservée. D'autre part, l'infiltration chimique en phase vapeur du propylène permet de déposer une grande quantité de carbone mais celui-ci se dépose aussi sur la surface externe et probablement à l'entrée du réseau poreux ce qui conduit à une obstruction des pores et à un remplissage inhomogène du moule. Il s'en suit un abaissement de l'organisation à l'échelle nanométrique de la réplique carbonée. Hou et coll. [110] en concluent que pour diminuer un tel dépôt, la température de l'infiltration chimique en phase vapeur devrait être la plus basse possible. De plus, si la taille de la molécule de gaz utilisé pour l'infiltration chimique en phase vapeur est petite en comparaison du diamètre interne des canaux de la zéolithe, la diffusion serait plus facile et donc les molécules de gaz pourraient aller à l'intérieur de la zéolithe sans qu'il y ait décomposition pyrolytique à la surface externe. C'est pourquoi ils décident d'utiliser l'acétylène à 600°C. Par cette méthode, ils obtiennent la réplique carbonée de la zéolithe Y (type structural FAU) (Figure 58 et Figure 59).

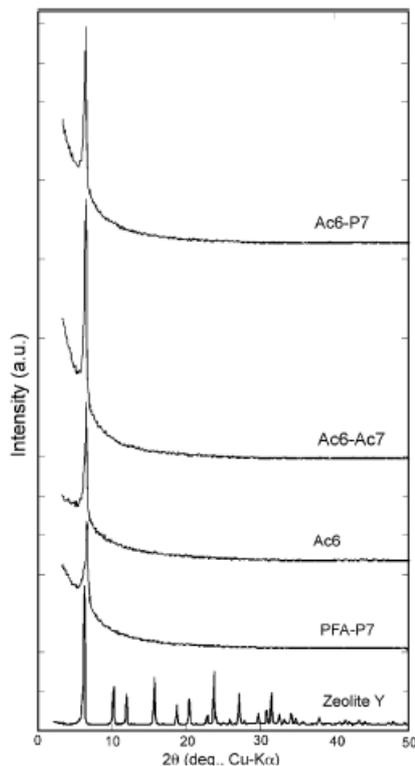


Figure 58 : Diffractogrammes de rayons X (Cu $K\alpha$) de la zéolithe Y et des répliques carbonées en utilisant l'alcool furfurylique (PFA), le propylène (P) ou l'acétylène (Ac) comme précurseurs de carbone [110].

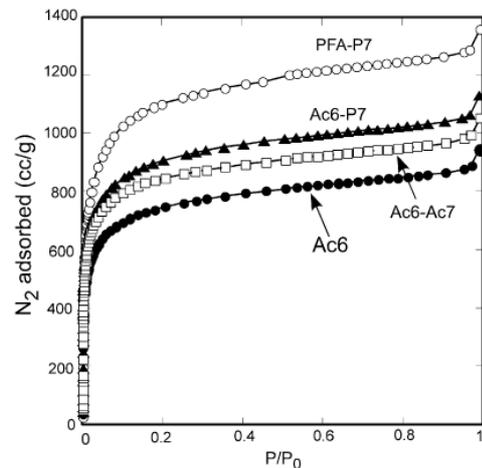


Figure 59 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des répliques carbonées de la zéolithe Y en utilisant l'alcool furfurylique (PFA), le propylène (P) ou l'acétylène (Ac) comme précurseurs de carbone [110].

D'autres zéolithes ont été utilisées comme matériaux hôtes. Les caractéristiques finales du matériau carboné dépendent beaucoup de la zéolithe sélectionnée.

Johnson et coll. [128] obtiennent les répliques carbonées des zéolithes Y et β en utilisant le phénol et le formaldéhyde comme précurseur carboné. Par contre, la structure carbonée issue de la zéolithe L s'effondre en raison du système monodimensionnel de la zéolithe de départ. Kyotani et coll. [119] notent que des carbones poreux peuvent être préparés à partir de la zéolithe L sans observer un effondrement de la structure finale. L'infiltration chimique en phase vapeur du propylène permettrait de déposer du carbone à l'extérieur des canaux de la zéolithe. Ce dépôt agirait comme une enveloppe qui maintiendrait les colonnes de carbone.

Chen et coll. [123] montrent l'influence du cation de compensation sur la synthèse de la réplique carboné de la zéolithe Y. Pour cela, ils utilisent des zéolithes Y dont les cations de compensation sont différents (Na^+ , H^+ , Ca^{2+} et K^+) et la synthèse est faite avec deux précurseurs différents : le propylène et le butylène. Lorsque l'infiltration est faite avec le propylène, les différences selon les cations de compensation sont moins marquées que lorsque le butylène est utilisé. Les principales différences sont observées pour CaY et KY. Le propylène est un meilleur précurseur que le butylène pour préparer un carbone à partir de KY. Par contre, lorsque CaY est utilisé comme moule, l'utilisation du butylène permet d'obtenir un pic en diffraction de rayons X mieux résolu (Figure 60). En effet, Ca^{2+} étant un cation divalent, il faut moitié moins de cations pour compenser la charge négative de la charpente minérale ce qui laisse un volume poreux plus important. De plus, CaY est connu pour être plus acide comparé à KY, il peut ainsi agir comme un catalyseur ce qui permet un meilleur dépôt des précurseurs carbonés à l'intérieur des canaux et donc l'obtention d'un carbone mieux structuré. En outre, la température d'oxydation des matériaux carbonés dépend du type de cation et du précurseur utilisé (Figure 61).

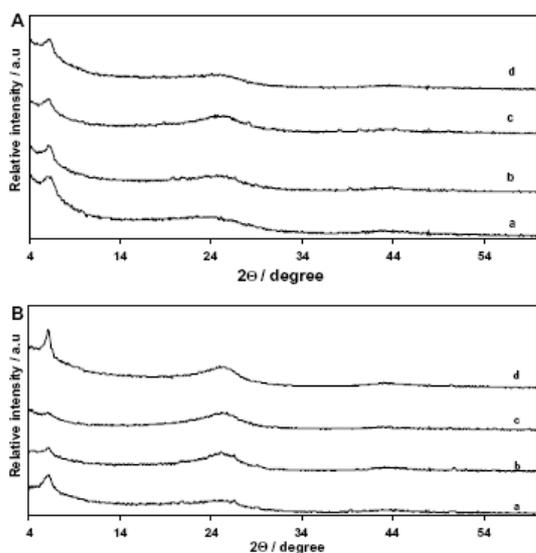


Figure 60 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) des répliques carbonées (A) préparées avec le propylène comme précurseur et (B) avec le butylène, et avec le zéolithe Y comme moule selon la nature des cations compensation (a) Na⁺, (b) H⁺, (c) K⁺, (d) Ca²⁺ [123].

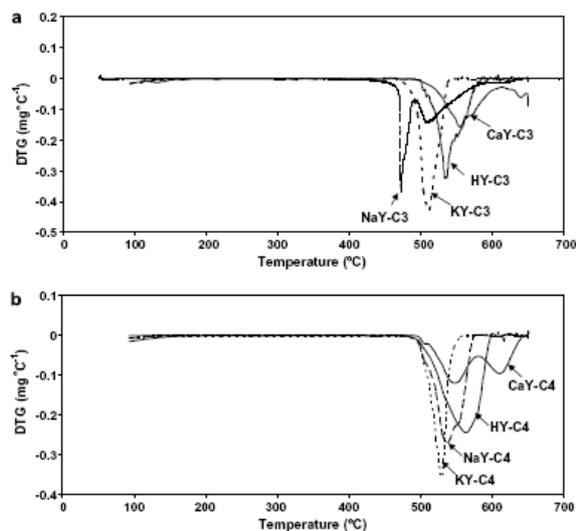


Figure 61 : Courbes d'analyse thermique différentielle des échantillons préparés (a) avec le propylène comme précurseur, (b) avec le butylène [123].

Des précurseurs contenant de l'azote ont été utilisés (acétonitrile, acrylonitrile, pyrrole, éthylène diamine) [71,108-109,111,113-114,126,132,134-136,139,141] car ils permettent d'obtenir un carbone contenant de l'azote. Celui-ci confère alors au carbone une nature polaire et ils pourraient ainsi être intéressants pour des applications comme électrode dans des condensateurs électriques à double couche. Ils ont aussi été étudiés pour l'adsorption d'eau [108] et d'hydrogène [109]. Pour les carbones obtenus à partir de la zéolithe Y et en utilisant l'acétonitrile comme précurseur de carbone (le dépôt chimique en phase vapeur est réalisé à une température entre 750 et 850°C), le diffractogramme de rayons X (Cu K α) présente uniquement un faible épaulement à $2\theta = 6^\circ$ [109]. Ceci indique le faible degré d'organisation du matériau. Hou et coll. [108] réalisent, par ailleurs, une double infiltration : i) l'imprégnation de la zéolithe par l'alcool furfurylique qui est ensuite polymérisé et ii) le dépôt chimique en phase vapeur (CVD) d'acétonitrile à 800°C. Dans ce cas, ils ont obtenu un carbone microporeux, présentant la même organisation à longue distance que la zéolithe Y, une grande surface (2260-3310 m²/g) et un grand volume poreux (0,91-1,26 cm³/g). Le pourcentage d'azote introduit est généralement compris entre 3 et 8%.

Ce type de synthèse a été étendu à d'autres zéolithes : zéolithe β [134-136], silicalite-I [135], et zéolithe 13X [109].

Gaslain et coll. [133] ont obtenu la première réplique carbonée présentant plus de trois pics en diffraction de rayons X en utilisant la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) comme matériau hôte et l'alcool furfurylique et le propylène comme précurseurs de carbone. La réplique obtenue présente, en diffraction de rayons X, 3 pics semblables aux pics (100), (002) et (101) de la zéolithe hôte EMC-2 (Figure 62) révélant ainsi la symétrie hexagonale de la réplique carbonée.

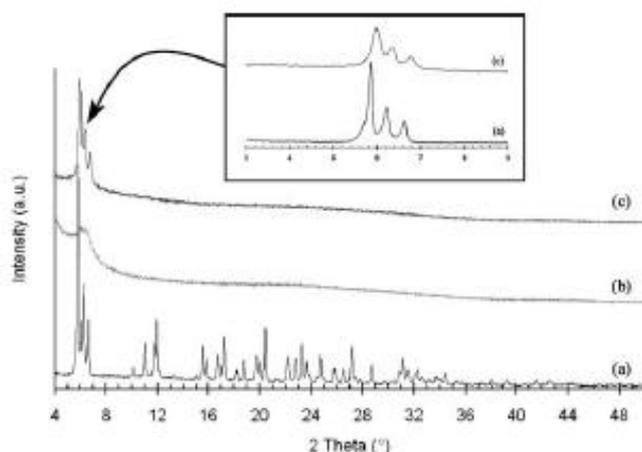


Figure 62 : Diffractogrammes de rayons X (Cu $K\alpha$) de (a) la zéolithe EMC-2, (b) de la réplique carbonée sans traitement à 900°C, (c) de la réplique carbonée avec traitement thermique à 900°C [133].

Aucun pic aux grands angles (20° (2θ) avec Cu $K\alpha$), caractéristique d'une périodicité à l'échelle atomique, n'est observé.

L'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K est de type Ib ; elle indique la présence de micropores secondaires (taille entre 1 et 2 nm) (Figure 63).

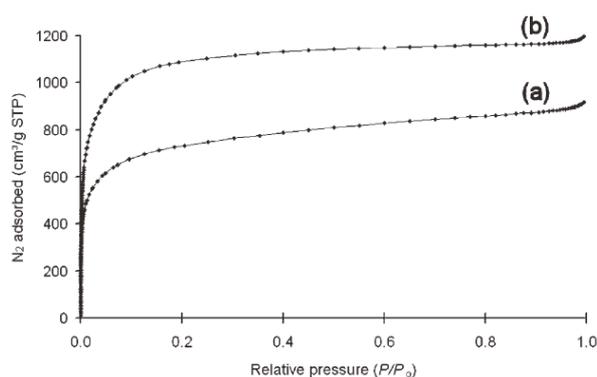


Figure 63 : Isothermes d'adsorption d'azote (77K) des répliques carbonées (a) sans traitement thermique, (b) avec traitement thermique [133].

Le volume poreux correspondant ainsi que la surface spécifique « apparente » déterminée par la méthode BET sont extrêmement élevés pour ce type de porosité (Tableau

3). Lorsque l'infiltration n'est pas suivie d'un traitement thermique, le carbone obtenu présente, de manière inexplicable, une légère mésoporosité, une très mauvaise structuration (présence d'un seul pic large en diffraction de rayons X) et un volume poreux réduit. Ma et coll. [121] ont montré dans le cas des répliques de la zéolithe Y qu'un traitement thermique à 900°C après l'infiltration améliorait l'ordre structural du matériau carboné. Ils font alors l'hypothèse que le traitement thermique permettrait de mieux carboniser le carbone qui se trouve à l'intérieur des canaux et que la structure deviendrait alors plus rigide et plus stable.

En outre, sur les images de microscopie électronique à balayage (Figure 64), des plaquettes hexagonales sont observées. La réplique présente donc la même structure hexagonale que la zéolithe hôte et la morphologie macroscopique est conservée.

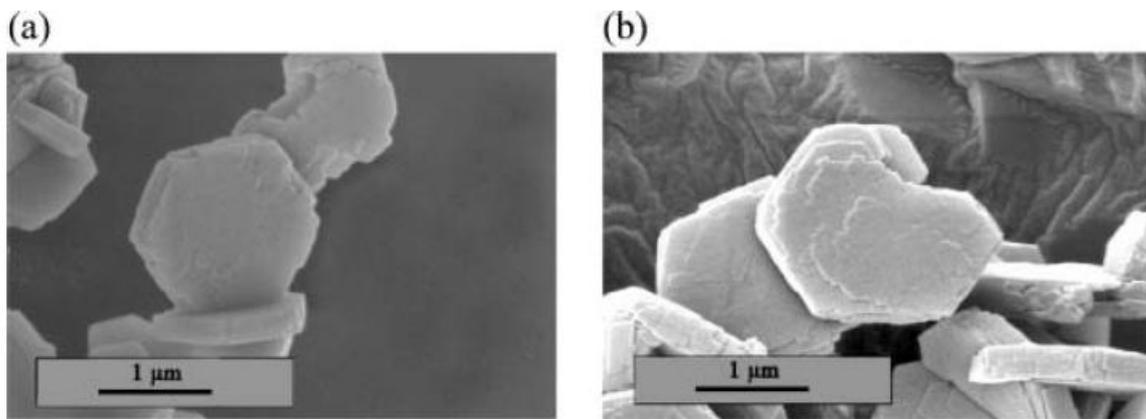


Figure 64 : Images de microscopie électronique à balayage (a) de la zéolithe, (b) de la réplique carbonée ayant subi un traitement thermique [133].

Des études ont été réalisées afin de déterminer la structure moléculaire des répliques carbonées. Roussel et coll. [117,145-146] ont simulé numériquement la structure carbonée. Elle serait composée exclusivement de feuillets aromatiques fortement courbés. Les carbones présents dans la structure sont exclusivement sp^2 et s'assemblent pour former des cycles hexagonaux, heptagonaux et octogonaux (Figure 65). Les angles des liaisons C-C sont légèrement inférieurs à 120° , ce qui confirme le caractère aromatique déformé de la structure. La comparaison des diffractogrammes de rayons X simulés et expérimentaux, leur permet de décrire la structure des répliques carbonées comme un assemblage de tubes creux de carbone interconnectés ayant un diamètre compris entre 4 et 6 Å.

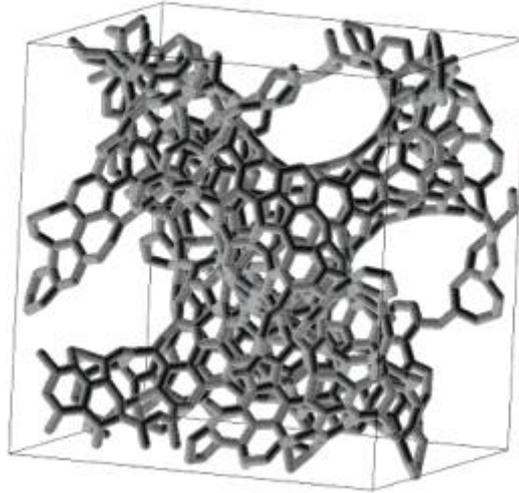


Figure 65 : Structure de la zéolithe Y proposée par Roussel et coll. [117].

D'autre part, Nishihara et coll. [147] ont, en regroupant les résultats des analyses réalisées sur les répliques carbonées de la zéolithe Y et les données de la théorie semi-empirique des orbitales moléculaires, proposé un autre modèle moléculaire. Les répliques carbonées sont alors décrites comme un assemblage de fragments de feuillets graphène courbes non empilés de taille nanométrique («buckybowl» ou nanographène). Ces « flocons » auraient pour formule moyenne $C_{36}H_9$ et seraient alors formés de 3 pentagones (Figure 66) afin de permettre la courbure du feuillet et son confinement dans les canaux cylindriques de la zéolithe. Ces unités seraient connectées entre elles, quelques fois par l'intermédiaire de carbones sp^3 (mis en évidence par spectroscopie de pertes d'énergie d'électrons), et constitueraient un édifice tridimensionnel organisé par le réseau poreux de la zéolithe.

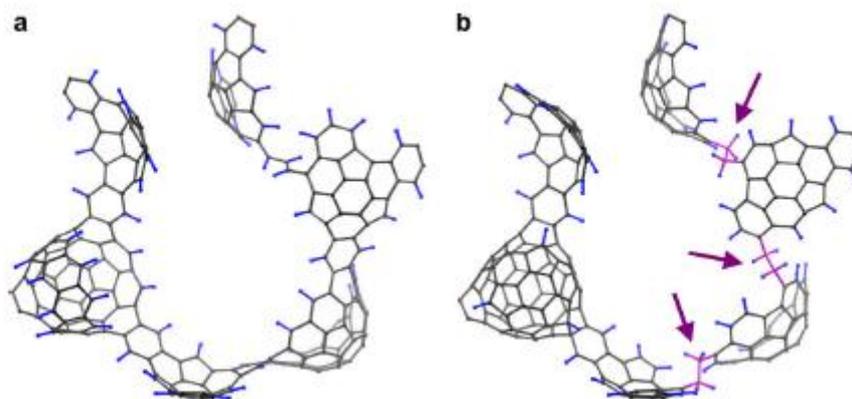


Figure 66 : Différentes structures possibles des répliques carbonées de la zéolithe Y. (a) structure obtenue par distorsion du modèle moléculaire idéal composé de 6 unités $C_{36}H_9$ en ajoutant ou éliminant des atomes de carbone. (b) modèle moléculaire présentant des carbones sp^3 [147].

5 OBTENTION DE COMPOSITES SILICE/CARBONE.

Les silices mésoporeuses organisées présentent un arrangement à longue distance de la porosité mais leurs murs sont amorphes. Elles présentent de larges surfaces spécifiques et un volume poreux important essentiellement mésoporeux. De plus, elles présentent à leur surface des groupements hydroxyles qui peuvent être utilisés comme point d'ancrage pour des greffages de groupements fonctionnels (thiols, amines, époxydes, imadizoles, chromophores, phényles ...) En employant des groupes organiques comme agents de modification, les propriétés de surface des murs de silice peuvent être adaptées aux applications potentielles. Il existe plusieurs méthodes pour synthétiser ce type de matériaux, la manière la plus courante étant le greffage post synthèse.

Il est aussi possible d'obtenir des composites carbone/silice par exemple en graphitisant le structurant au sein des pores du matériau [148-149]. Nous nous sommes pour notre part intéressés à deux autres méthodes. La première, basée sur le principe du nanomoulage, consiste à déposer une faible couche de carbone sur la paroi des pores de la silice mésoporeuse. Le but de la seconde méthode est d'obtenir un composite silice/carbone dès l'étape de synthèse de la silice et elle sera appelée voie directe.

5.1 SYNTHÈSE DE COMPOSITES SILICE/CARBONE PAR NANOMOULAGE.

Cette méthode est basée sur le même principe que le nanomoulage. Il s'agit alors de déposer une couche extrêmement fine de carbone. Ainsi le matériau obtenu présenterait les mêmes caractéristiques qu'un matériau carboné tout en conservant la structure poreuse intacte. De plus, cette méthode permet de s'affranchir de l'étape d'élimination du matériau hôte par dissolution dans l'acide fluorhydrique, celle-ci étant très contraignante. En outre, elle permet aussi d'obtenir des structures qui ne peuvent pas être obtenues par la méthode de réplique négative comme par exemple, la structure monodimensionnelle de la silice MCM-41.

Kruk et coll. [150] s'intéressent à la réplique de la silice mésoporeuse SBA-15. Ils ont montré qu'en utilisant de l'alcool furfurylique, il est possible de maîtriser le remplissage de la porosité du matériau silicique et obtenir ainsi des tubes creux de carbone. Le matériau carboné appelé CMK-5 est synthétisé à partir de la phase aluminosilicate mésoporeuse de type AISBA-15 de structure hexagonale. La polymérisation de l'alcool furfurylique est catalysée par la présence de sites acides (dus à la présence d'aluminium) au sein du matériau hôte. Un film de carbone se dépose alors sur les parois des pores de la phase AISBA-15, par polymérisation sous vide de l'alcool furfurylique.

Nishihara et coll. [151] utilisent eux aussi la silice mésoporeuse SBA-15 comme moule. Les auteurs la tapissent de carbone en utilisant le dihydroxynaphtalène comme précurseur. Ils montrent que la structure du matériau de départ est conservée (Figure 67), que la taille des pores (Figure 68) et le volume poreux (Figure 69) diminuent grâce à un dépôt de carbone sur la paroi des pores de la silice (Figure 70).

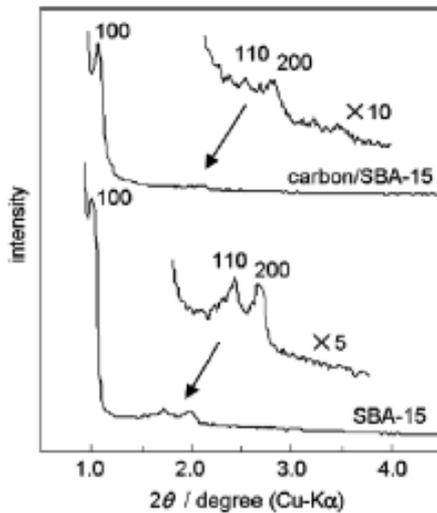


Figure 67 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) de la silice SBA-15 et du composite silice/carbone. [151].

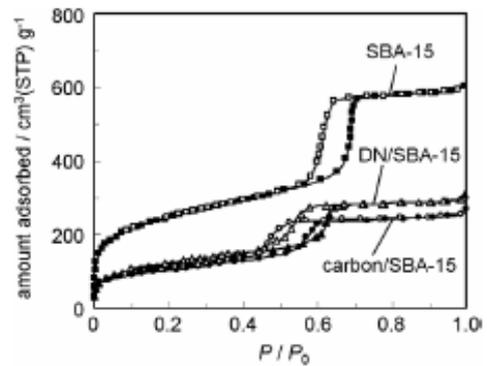


Figure 69 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote (77K) de la silice SBA-15, du composite silice/dihydroxynaphtalène et du composite silice/carbone. [151].

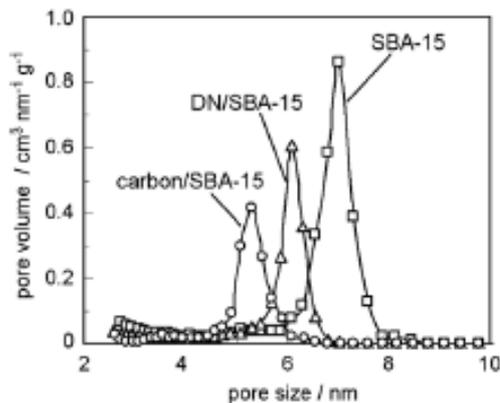


Figure 68 : Distribution de taille des mésopores calculée par la méthode DFT de la silice SBA-15, du composite silice/dihydroxynaphtalène et du composite silice/carbone. [151].

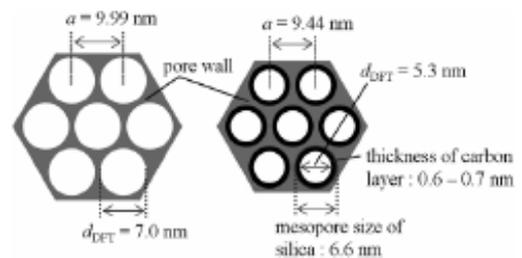


Figure 70 : Structure de la silice SBA-15 (à gauche) et du composite silice/carbone (à droite) [151].

Ils estiment que lorsque le composite silice/carbone contient 19% et 31% de carbone (en masse), les pores sont recouverts respectivement d'une seule couche et de deux couches de graphène. Ils en concluent que leur matériau, dont le pourcentage de carbone est de 21% (en masse), présente un dépôt inhomogène de une à deux couches de graphène. De plus, le matériau ainsi obtenu présente une forte hydrophobicité et une conductivité électrique importante.

Nous avons pour notre part, utilisée comme matériau hôte un matériau silicique similaire à la phase mésoporeuse MCM-41 (structure hexagonale) mais qui présente une porosité plus petite comprise entre 1 et 2 nm (supermicropore). La synthèse de ce matériau est similaire à celles des matériaux mésoporeux, elle sera décrite au chapitre 2.

Trois précurseurs carbonés ont été utilisés afin de tapisser les pores du matériau silicique : l'alcool furfurylique, l'acétylène et le dihydroxynaphtalène.

5.2 SYNTHÈSE DE COMPOSITE SILICE/CARBONE PAR VOIE DIRECTE.

Il est possible d'obtenir un composite silice/carbone en calcinant une mésophase organosilicique sous atmosphère inerte. Yang et coll. [152] obtiennent ainsi un composite présentant un arrangement hexagonal de petits mésopores.

Müller et coll. [153] utilisent le tétraéthylorthosilane comme précurseur de silice et l'alcool furfurylique comme précurseur de carbone. Ils obtiennent un composite silice/carbone non poreux et ils ne peuvent pas montrer sans ambiguïté qu'il existe des liaisons entre la silice et l'alcool furfurylique. En utilisant une synthèse par auto-assemblage de plusieurs constituants (Figure 71), en général : un précurseur de silice, un précurseur de carbone de type résine phénolique et un tensioactif comme agent porogène, des nanocomposites silice/carbone ont pu être obtenus [154-157].

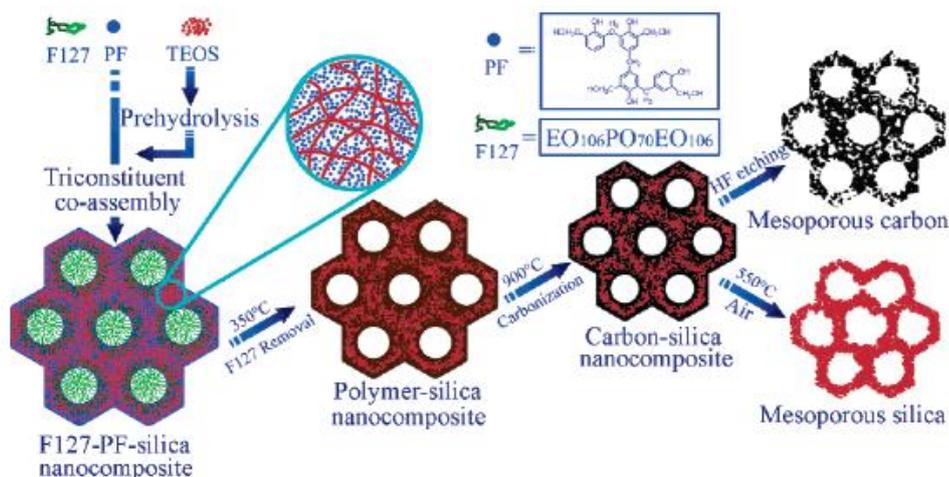


Figure 71 : Synthèse de composite silice/carbone par auto-assemblage [155].

Les réseaux de silice et de carbone sont interpénétrés mais ils ne sont liés que par des liaisons faibles. Yao et coll. [155] montrent que même si le volume poreux est plus faible dans le cas des composites que celui du matériau purement silicique, la taille des pores ne varie pas (Figure 72 et Figure 73).

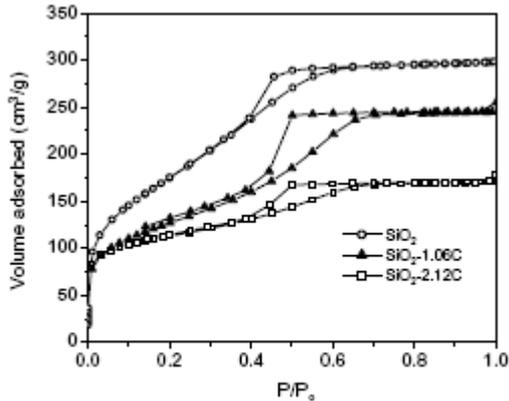


Figure 72 : Isotherme d'adsorption/désorption d'azote (77K) du matériau purement silicique et des composites silice/carbone (SiO_2 -1,06C et SiO_2 -2,12C) [155].

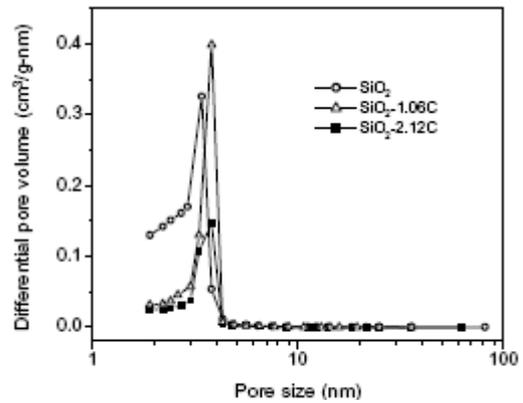


Figure 73 : Distribution en taille de pores du matériau purement silicique et des composites silice/carbone SiO_2 -1,06C et SiO_2 -2,12C) [155].

Dans la littérature, le composite silice/carbone est généralement peu étudié. Mais il sert à la formation de silice mésoporeuse par élimination du carbone par calcination sous air, D'autre part, la silice peut être éliminée par dissolution dans l'acide fluorhydrique. Le matériau silicique et le matériau carboné présentent alors la même structure, généralement hexagonale. Lin et coll. [156] ont montré qu'en changeant, le rapport précurseur de carbone (dans leur cas résine phénolique)/tensioactif (dans leur cas, F127), il est possible de modifier la structure poreuse. De plus, le retrait lors de l'élimination du tensioactif par calcination sous atmosphère inerte est moins important que lors des synthèses de carbones mésoporeux par auto-assemblage, aussi les carbones ainsi obtenus présentent des pores de plus grandes tailles.

CHAPITRE 2 : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.

Dans ce chapitre, nous avons reporté, tout d'abord, les protocoles expérimentaux utilisés dans le cas des synthèses par nanomoulage. Ces techniques ont été utilisées pour l'obtention de répliques carbonées de zéolithe mais aussi de composites silice/carbone. Les protocoles suivis dans le cas des synthèses appelées «directes» seront décrits dans les chapitres ultérieurs. Dans un deuxième temps, nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées au cours de cette thèse.

1 PROTOCOLES EXPERIMENTAUX.

1.1 TECHNIQUE DE NANOMOULAGE.

1.1.1 Synthèse de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT).

La zéolithe EMC-2 a été synthétisée pour la première fois par F. Delprato et coll. [85], il y a une quinzaine d'année. Elle a été ici préparée en utilisant un procédé similaire à celui décrit alors. La composition molaire du mélange est $2,2\text{Na}_2\text{O} : 1\text{Al}_2\text{O}_3 : 10\text{SiO}_2 : 140\text{H}_2\text{O} : 0,87$ (18-crown-6). La soude est tout d'abord dissoute dans l'eau puis l'aluminate de sodium est ajouté à la solution obtenue. Le mélange est agité jusqu'à dissolution totale. La silice (source : ludox HS40) est ajoutée sous agitation vigoureuse. Le structurant organique, l'éther couronne 18-crown-6 est ajouté. Le mélange est agité pendant 24h à température ambiante puis transféré dans un autoclave et placé à l'étuve à 110°C pendant 13 jours. Le solide obtenu est filtré, lavé à l'eau puis séché à l'étuve à 70°C. Afin d'éliminer le structurant, la zéolithe EMC-2 obtenue est calcinée à 550°C pendant 3h. Six lots de zéolithe EMC-2 ont été préparés en suivant le protocole ci-dessus.

1.1.2 Infiltration chimique en phase vapeur (ICPV) de l'acétylène.

Le protocole suivi ici s'inspire de celui proposé par Hou et coll. [110]. Les expériences ont été réalisées dans un four tubulaire horizontal. Une quantité variable de zéolithe (1 à 4 g) est déposée dans une nacelle en verre de silice et préchauffée sous flux d'argon à un débit de 10L/h à la température désirée (600 à 700°C).

Un mélange acétylène/argon (5% d'acétylène en volume) est envoyé dans le four à débit total constant. Cette étape peut être suivie d'un traitement thermique à 900°C pendant 4 heures sous flux d'argon [121].

L'étape d'infiltration en phase vapeur peut être précédée d'une étape d'imprégnation par l'alcool furfurylique.

1.1.3 Infiltration chimique en phase vapeur (ICPV) de l'acétonitrile.

Le protocole suivi ici s'inspire de ceux proposés par Hou et coll. [108] et Yang et coll. [109]. Les expériences ont été réalisées dans un four tubulaire horizontal. La zéolithe (0,5 à 1 g) est déposée dans une nacelle en verre de silice et préchauffée sous flux d'azote à un débit de 10L/h à la température désirée (800 à 850°C). Lorsque cette température est atteinte un flux d'azote saturé en acétonitrile (placé dans un bain de glace) est envoyé dans le four pendant 2 ou 3 heures.

Le dépôt peut être suivi d'un traitement à 900°C pendant 4 heures.

L'étape d'infiltration en phase vapeur peut être précédée d'une étape d'imprégnation par l'alcool furfurylique.

1.1.4 Imprégnation liquide de l'alcool furfurylique.

Le protocole suivi ici s'inspire de ceux proposés par Ma et coll. [115]. La zéolithe (1g) est tout d'abord dégazée sous vide à 300°C pendant une nuit. L'alcool furfurylique (5mL) est ensuite introduit sous pression réduite et mélangé à la zéolithe pendant 10 minutes. Le mélange est ensuite agité pendant 24 heures sous atmosphère inerte d'azote. Le produit mixte zéolithe/alcool furfurylique est filtré et lavé au mésitylène afin d'éliminer l'alcool furfurylique déposé sur la surface. Ensuite, l'alcool est polymérisé en poly(alcool furfurylique) sous atmosphère inerte d'azote à 80°C pendant 24 heures et 150°C pendant 8 heures.

1.1.5 Obtention des matériaux carbonés.

Le composite oxyde/carbone obtenu est traité à l'acide fluorhydrique (40%) pendant 24 heures à température ambiante. Le solide est filtré, lavé à l'eau et séché à 70°C à l'air pendant une nuit. Cette étape peut être suivie d'un traitement dans l'acide chlorhydrique afin d'éliminer les phases parasites qui se sont formées lors de la dissolution de la zéolithe dans l'acide fluorhydrique. Le produit est mélangé avec l'acide chlorhydrique et chauffé à reflux à 80°C pendant 4 heures puis filtré, lavé à l'eau et séché une nuit à 70°C.

1.2 METHODE D'ELABORATION DES COMPOSITES SUPERMICROPREUX / CARBONE.

1.2.1 Synthèse de silices supermicroporeuses.

La synthèse utilisée ici a été décrite par Lin et coll. [158]. Elle se fait à température ambiante et sous pression atmosphérique. Tout d'abord, le structurant organique (C₁₀TMAB) est dissous dans l'eau distillée. Ensuite, le butanol est ajouté à cette solution puis le silicate de

sodium. Le mélange est bien agité pendant 10 minutes. Le pH est proche de 12. Finalement, une solution d'acide sulfurique est ajoutée rapidement afin de diminuer le pH (pH=9). Le mélange final est agité pendant 72 heures, puis il est filtré, lavé à l'eau distillée et séché à 100°C. Le produit récupéré est calciné à 560°C pendant 6 heures afin d'éliminer le structurant organique et de libérer la porosité du matériau. Les quantités utilisées pour la synthèse sont résumées dans le tableau :

Tableau 4 : Rapport molaire et masse théorique nécessaire pour la synthèse des silices supermicroporeuses.

Réactifs	$C_{13}H_{30}BrN$ Bromure de décyltriméthylammonium (99%)	$CH_3(CH_2)_3OH$ Butanol	$Na_2Si_3O_7$ [Silicate de sodium] (27% SiO_2 , 10 % NaOH)	H_2SO_4 Acide sulfurique	H_2O
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	280	74	242	98	18
Fournisseur	Acrôs	Acrôs	Aldrich	Acrôs	distillée
Rapport molaire	1,0	0,9	4,7 SiO_2 + 3,7 NaOH	1,4	100
Masse théorique (g)	1,2	0,3	4,5	5ml (1,2M) (0,6g)	8,0

1.2.2 Tapissage par l'acétylène.

Les silices supermicroporeuses calcinées peuvent être tapissées en voie gazeuse par dépôt chimique en phase vapeur en utilisant l'acétylène comme précurseur carboné.

Le matériau silicique supermicroporeux calciné (environ 1g) est déposé dans la nacelle en verre de silice, placé dans la zone chaude du four et préchauffé sous flux d'argon (10L/h) jusqu'à 600°C. Une fois la température atteinte, l'acétylène (5% en volume) est envoyé sous argon pendant 1h, 2h ou 4h.

1.2.3 Tapissage par le 2,3-dihydroxynaphtalène (DN).

Les silices supermicroporeuses calcinées peuvent être aussi tapissées en voie liquide en utilisant le 2,3-dihydroxynaphtalène comme précurseur carboné [151]. 2,3 g de DN sont dissous dans 5 ml d'acétone pure. La solution obtenue est versée sur 0,47 g du matériau supermicroporeux déjà séché et dégazé. Le mélange est agité 24 heures à température ambiante suivie par une étape d'évaporation de l'acétone à 50°C. Le mixte obtenu DN/supermicroporeux est soumis à un traitement thermique à 300°C pendant 1 heure sous flux d'azote.

D'après Nishihara et coll. [151] lors de cette étape, une réaction de déshydratation se produit entre les groupements hydroxyyles du DN et les groupements silanols situés sur la surface des pores du matériau silicique. Après cette réaction de polymérisation, le DN qui n'a pas réagi est éliminé par lavage à l'acétone. Cette étape est suivie d'une carbonisation à 800°C pendant 4 heures sous flux d'azote afin d'obtenir le mixte carbone/silice.

1.2.4 Tapissage par l'alcool furfurylique.

Une étude parue dans la littérature [159] a mis en évidence la possibilité d'obtenir un tapissage en carbone d'une silice mésoporeuse organisée lorsque le précurseur alcool furfurylique est utilisé. La synthèse décrite ici est donc inspirée de cet article.

Un gramme de silice supermicroporeuse est imprégné par une solution de 100 ml d'éthanol contenant 1g de chlorure d'aluminium ($AlCl_3$). Le mélange est bien agité pendant 14 heures puis filtré et lavé à l'éthanol pour éliminer le sel d'aluminium déposé à la surface. La poudre récupérée est calcinée à 550°C pendant 5 heures sous air. Cette première étape permet d'obtenir un matériau supermicroporeux aluminé et d'avoir des sites acides en surface, catalyseur de la polymérisation de l'alcool furfurylique.

Une deuxième imprégnation par voie liquide est ensuite réalisée avec 25 mL d'une solution de triméthylbenzène (TMB) contenant 25% en volume d'alcool furfurylique. L'excédant de la solution est immédiatement éliminé par filtration. L'alcool furfurylique est alors polymérisé sous vide à 80°C pendant 15 heures puis à 150°C pendant 6 heures. Le matériau est ensuite calciné à 900°C pendant 4 heures sous flux d'azote.

2 TECHNIQUES DE CARACTERISATION.

2.1 ANALYSES THERMIQUES : ANALYSE THERMOGRAVIMETRIE (ATG) ET ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE (ATD).

L'analyse thermogravimétrique (ATG) sous air est une technique qui permet de mesurer, en fonction de la température, les pertes de masse de l'échantillon.

Les pertes de masse sont principalement dues, pour nos échantillons, au départ d'eau (aux alentours de 100°C) et à l'élimination de la matière carbonée (pour des températures supérieures à 300°C). Ceci nous permet de déterminer la quantité de carbone introduite dans le matériau silicique lorsque l'analyse est effectuée sur le composite oxyde /carbone.

L'analyse thermogravimétrie a toujours été couplée à l'analyse thermique différentielle. Cette dernière est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques (changement d'état, de phases) ou

chimiques (perte d'eau ou de matières organiques) lors d'un cycle thermique. Elle consiste à enregistrer, en fonction de la température, la différence $\Delta T = (T_{\text{éch}} - T_{\text{réf}})$ entre l'échantillon à étudier et un corps de référence, placé à côté et soumis au même traitement thermique. Tant qu'il n'y a pas de transformation les températures $T_{\text{éch}}$ et $T_{\text{réf}}$ sont identiques ou très voisines. Sinon un écart de température apparaît et la différence ΔT se traduit par un pic exothermique si $\Delta T > 0$ et par un pic endothermique si $\Delta T < 0$. Ainsi, en combinant ATG et ATD, on peut corréler les variations thermiques avec les différentes pertes de masse.

Les enregistrements ont été effectués sur un thermoanalyseur Labsys de SETARAM travaillant sous un flux continu d'air reconstitué : mélange d'oxygène (25%) et d'azote (75%), avec un débit de 1.5 L/min. La vitesse de montée en température est de 5°C/min, entre 20°C et 800°C. L'analyse nécessite environ 20 mg d'échantillon déposé dans un creuset en alumine.

2.2 DIFFRACTION DE RAYONS X (DRX).

Cette technique d'analyse basée sur la diffraction de rayons X par la matière. Traditionnellement, la technique de diffraction de rayons X est utilisée sur la matière cristalline afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité. Dans le cas des matériaux carbonés elle permet de déterminer le paramètre de périodicité et le degré d'organisation à longue distance.

Pour les répliques carbonées de zéolithe, les diffractogrammes de poudre ont été enregistrés :

- soit sur un diffractomètre STADI-P STOE, utilisant la radiation du cuivre (tube à anticathode en cuivre, $\lambda = 0,15406$ nm) sous une tension de 40 KV et une intensité de 30 mA. Les mesures sont effectuées sur un domaine angulaire 2θ , allant de 3 à 50°, la durée de l'enregistrement est de 32 min. Les acquisitions de diffractogrammes de rayons X se font en mode Debye-Scherrer à température ambiante sur l'échantillon broyé placé dans un capillaire de Lindemann de 0,3 mm de diamètre.

- Soit sur un diffractomètre Xpert Pro Panalytical utilisant la radiation du cuivre (tube à anticathode en cuivre, $\lambda = 0.15418$ nm). L'échantillon broyé est placé sur une plaque de verre sur laquelle a été déposée une faible quantité de graisse. Ce type de diffractomètre a également été utilisé pour les matériaux carbonés mésoporeux.

2.3 DIFFUSION DE RAYONS X AUX BAS ANGLES SAXS.

Cette technique permet de mesurer et analyser les modulations d'intensité diffusée par un faisceau de rayons X traversant l'échantillon à des angles extrêmement proches du faisceau direct. De façon générale, toute interface ou structuration suffisamment répétée ou contrastée mettant en jeu des domaines dans l'échantillon qui n'ont pas la même densité électronique, conduira à l'apparition d'un signal de diffusion aux petits angles.

L'expérience consiste à envoyer sur l'échantillon étudié un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ . En comptant les photons qui arrivent sur le détecteur situé à une distance D de l'échantillon, on mesure la section efficace différentielle de diffusion $\frac{d\sigma}{d\Omega}$

(σ : section efficace totale, $d\Omega$: angle solide autour de l'angle θ) en fonction du vecteur de diffusion \vec{q} . Ce dernier a la dimension inverse d'une longueur et est défini par :

$$|\vec{q}| = |\vec{k} - \vec{k}_0| = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2} \text{ où } \vec{k} \text{ est le vecteur d'onde diffusé, } \vec{k}_0 \text{ le vecteur d'onde incident et } \theta$$

l'angle de diffusion. Le module du vecteur d'onde est la variable pertinente pour décrire les diagrammes de diffusion isotrope. Il permet de rassembler sur une même courbe les données collectées à différentes distances échantillon-détecteur et à différentes longueurs d'onde.

La source de rayons X est un générateur Rigaku MicroMax™ -007 HF Microfocus ; Il s'agit d'une anode de cuivre tournant fonctionnant à 40 kV et 30 mA. Le système optique est composé de miroirs confocaux ajustables Osmic™ VariMax™. Le collimateur contient trois fentes : deux fentes pour définir la taille et la divergence du faisceau, suivie d'une troisième afin de bloquer les diffusions parasites. Ici, la taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ 200 μm . Les données SAXS sont enregistrées avec un détecteur 2D multi-fil. Les mesures sont réalisées sous vide.

2.4 MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE.

L'acquisition d'isothermes d'adsorption/désorption d'azote permet la détermination de la surface spécifique, des volumes poreux des échantillons et de la taille des pores.

2.4.1 Principe de la manométrie d'adsorption d'azote.

Le solide à étudier, préalablement dégazé afin de libérer au mieux la porosité, est placé dans une cellule de mesure de volume connu. A une température fixée, de l'azote gazeux est introduit dans la cellule sous une pression initiale P_i connue. Cette pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la

porosité du solide puis atteint une pression d'équilibre P_{eq} . La mesure de la différence de pression $P_i - P_{eq}$ permet de déterminer la quantité d'azote adsorbée par l'échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression) à la pression d'équilibre. Cette même mesure est effectuée pour différentes pressions P_i , ce qui permet de tracer une courbe représentant le volume de gaz adsorbé par l'échantillon en fonction de la pression. Ces mesures sont réalisées à $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (ou 77 K), température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux sur une surface solide est possible. Au cours des différentes mesures, la pression va augmenter jusqu'à une valeur limite notée P_0 qui est la pression de vapeur saturante de l'azote gazeux à la température considérée. C'est la phase d'adsorption. Elle est suivie d'une phase de désorption, qui est étudiée selon un principe tout à fait similaire mais cette fois, la pression diminue de P_0 jusqu'à être nulle. Une isotherme d'adsorption-désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) en fonction de la pression relative d'azote (P/P_0). En fonction de la pression de l'adsorbable, on peut représenter l'adsorption en quatre étapes successives :

1^{ère} étape : pour de faibles pressions P/P_0 (10^{-6} - 10^{-4}), il y a adsorption sur les sites les plus actifs.

2^{ème} étape : pour des pressions P/P_0 comprises entre 10^{-4} et 10^{-1} , les micropores dont le diamètre n'excède pas la dimension de 4 à 5 molécules d'adsorbable se remplissent. Simultanément, il y a recouvrement de la surface restante par un nombre de molécules pour constituer statistiquement une couche monomoléculaire dense.

3^{ème} étape : si l'on continue à augmenter la pression de l'adsorbable, il y a adsorption en multicouche et remplissage des mésopores les plus petits par condensation capillaire. Les plus grands mésopores sont tapissés d'une couche de même épaisseur que les éléments de surface externe.

4^{ème} étape : en augmentant encore la pression, on finit par remplir tous les pores, même les plus grands. Une limite est atteinte pour $P/P_0 = 1$, il y a saturation du gaz adsorbé dans un état comparable à l'état liquide.

L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la forme des hystérèses sont caractéristiques de la texture de l'absorbant.

Les mesures sont faites sur les appareils Micromeritics ASAP 2010 et 2040 pour les matériaux microporeux et sur l'appareil Micromeritics Tristar pour les échantillons

mésoporeux. Les échantillons sont préalablement dégazés à 90°C pendant 1 heure puis à 300°C pendant 15 heures.

2.4.2 Calcul de la surface spécifique par la méthode BET.

La surface spécifique est déterminée par la méthode Brunauer, Emmett et Teller [160] (BET) qui repose sur l'équation suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads}(1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_{mono} \times C} + \frac{C-1}{V_{mono} \times C} \times \frac{P}{P_0}$$

V_{ads} est le volume d'azote adsorbé à la pression P en cm^3/g STP.

V_{mono} est le volume de la monocouche statistique d'azote adsorbée sur le solide en cm^3/g STP.

C est une constante caractéristique des interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Le tracé de $\frac{\frac{P}{P_0}}{V_{ads}(1 - \frac{P}{P_0})}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ permet de calculer V_{mono} et C.

La surface spécifique S_{BET} (m^2/g) peut alors être calculée par la formule :

$$S_{BET} = \frac{V_{mono} \times N \times \sigma}{V_m} = 4,35 \times V_{mono} .$$

N est le nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23} \text{ mol}^{-1}$)

σ est la surface de projection d'une molécule d'azote ($0,162 \text{ nm}^2$)

V_m est le volume du gaz dans les conditions normales de température et de pression ($22,414 \text{ dm}^3$).

Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

Tous les sites d'adsorption possèdent la même énergie (surface homogène).

Les molécules adsorbées n'interagissent pas entre elles.

A l'équilibre, la vitesse d'évaporation dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche précédente.

La chaleur d'adsorption dans les différentes couches est égale à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbable sauf pour la première couche où elle est supérieure.

Du fait de ces hypothèses, le domaine de validité de l'équation BET se trouve limité à certain domaine de pressions relatives faibles, généralement comprises entre 0,05 et 0,3.

Dans le cas des carbones microporeux, les valeurs de surface spécifique calculées dans ce domaine de pression sont très élevées car le modèle BET ne correspond pas à la véritable surface. Ceci est dû à la présence d'une microporosité, surestimant la surface spécifique [146]. Les surfaces ont donc été calculées pour des valeurs de P/P_0 allant de 0,01 et 0,05 comme le préconise Kaneko [161] pour les matériaux microporeux. Cependant, le calcul des surfaces BET, même si celles-ci ne correspondent pas à un paramètre physique unique, permet de comparer les textures des différents échantillons obtenus.

2.4.3 Détermination des volumes poreux.

Le volume poreux total est déterminé en convertissant la valeur du volume poreux adsorbé (V_{ads}) lue sur l'isotherme d'adsorption à $P/P_0 = 0,95$ exprimée en $\text{cm}^3(\text{STP})/\text{g}$ en $\text{cm}^3(\text{liquide})/\text{g}$ par l'équation :

$$V_{liquide} = \frac{\rho_{gaz}}{\rho_{liquide}} \times V_{ads} = 1,547 \times 10^{-3} \times V_{ads}.$$

$V_{liquide}$: volume d'azote en $\text{cm}^3(\text{liquide})/\text{g}$.

ρ_{gaz} : masse volumique de l'azote à l'état gazeux.

$\rho_{liquide}$: masse volumique de l'azote à l'état liquide.

Le volume microporeux est déterminé par la méthode généralement utilisée pour l'analyse des charbons actifs. Dubinin et Radushkevich [162] ont développé une méthode empirique reliant la quantité de gaz adsorbée au potentiel d'adsorption pour une pression relative P/P_0 donnée :

$$\frac{V_{ads}}{V_{micro}} = \exp \left[- \left(\frac{RT \cdot \log \frac{P_0}{P}}{\beta \times E_0} \right)^2 \right]$$

E_0 : l'énergie d'adsorption d'un gaz de référence.

β : la constante d'affinité du gaz d'analyse.

V_{micro} : volume microporeux.

A partir de cette formule, il est possible de déterminer le volume microporeux graphiquement par la linéarisation :

$$\log V_{ads} = \log V_{micro} + \text{constante} \times \left(\log \frac{P_0}{P} \right)^2$$

Le graphe de $\log (V_{\text{ads}})$ en fonction de $\left(\log \frac{P_0}{P}\right)^2$ est appelé courbe de Dubinin-Radushkevich (courbe DR). Le volume microporeux V_{micro} est déterminé à l'intersection de la courbe DR avec l'axe des ordonnées.

Le volume mésoporeux est égal à la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

2.4.4 Détermination des distributions en taille de pores.

2.4.4.1 Méthode DFT.

La distribution en tailles des pores est déterminée par la méthode DFT (Density Functional Theory) [163]. Cette méthode permet de calculer un ensemble d'isothermes d'adsorption de référence pour un ensemble de pores de tailles différentes. Ensuite, lors de la confrontation à une isotherme expérimentale, on va considérer que les pores se remplissent de façon indépendante les uns des autres. L'isotherme expérimentale correspond donc à une somme pondérée des isothermes individuelles de chaque type de pore présent dans la distribution poreuse.

Cette méthode nécessite de définir une configuration géométrique (pores cylindriques ou en forme de fente) ainsi qu'un potentiel d'interaction pour pouvoir construire une isotherme simulée la plus proche possible de l'isotherme réelle. Dans le cas des répliques carbonées de zéolithe, nous avons choisi d'utiliser le modèle N_2 -Tarazona NLDFT, $E_{\text{sf}}=30,0\text{K}$ pour des pores cylindriques.

2.4.4.2 Méthode BJH.

La distribution en taille de pores des échantillons mésoporeux a été déterminée par la méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) appliquée à la courbe de désorption [163]. Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

La texture poreuse, supposée indéformable, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie.

L'adsorption multimoléculaire se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une structure plane.

La loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores. Elle donne la relation entre la pression P à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure r_K (rayon de Kelvin) du ménisque formé.

La condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur t dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement.

On admet généralement que la surface de l'adsorbant déjà recouverte de diazote adsorbé est parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle de contact est nul.

2.5 EVALUATION DES POTENTIALITES DE SEPARATION DE GAZ.

Les propriétés d'adsorption et de séparation des répliques carbonées de zéolithe pour différents gaz (CO_2 , CH_4 et N_2) ont été étudiées.

Les isothermes d'adsorption des corps purs ont été réalisées sur l'appareil T226 à l'Institut Français du Pétrole. Il s'agit d'une thermobalance à suspension magnétique de la société Rubotherm. Elle a été intégrée dans une installation complète qui réalise les relevés d'isothermes d'adsorption dans une gamme de température allant de 25 à 250°C et pour une gamme de pressions allant de 1 bar à 150 bar.

Cette technique consiste à mesurer dans une enceinte l'évolution de la masse d'un échantillon (l'adsorbant) placé dans une nacelle suspendue et mis en contact avec un gaz pur à une température constante. Le changement de masse de l'échantillon, la pression et la température sont mesurés régulièrement au cours du temps, et lorsque l'équilibre est atteint, la prise de masse de l'échantillon sur ce palier d'équilibre permet de calculer la quantité adsorbée, pour cette température et cette pression. Le changement des conditions opératoires (T et P) permet d'obtenir d'autres points d'équilibre d'adsorption.

Tout d'abord on pèse la quantité de l'adsorbant placée dans la nacelle de la balance. Un vide secondaire (1.10^{-5} mbar) est réalisé autour de l'échantillon et suivi d'une étape d'activation de l'adsorbant (chauffage de l'enceinte à 150°C pendant 2 heures). Une détermination du volume de l'échantillon est ensuite réalisée avec de l'hélium, à différentes pressions, afin de corriger les mesures de masse apparente de l'échantillon de la poussée d'Archimède. L'échantillon est à nouveau dégazé avant de commencer les mesures d'adsorption. Une faible quantité de gaz est alors introduite soit manuellement soit automatiquement dans la balance, et quand l'équilibre est atteint, la température, la pression et la masse de l'échantillon sont mesurées et enregistrées. Une nouvelle quantité de gaz est ensuite introduite pour la mesure du point suivant. Cette opération est répétée pour toute l'isotherme. Finalement l'adsorbant est de nouveau régénéré comme cité ci-dessus pour commencer une nouvelle mesure avec un autre gaz.

Les capacités de séparation des échantillons sont évaluées à partir des isothermes de corps purs selon la méthode IAST [165] (Ideal Adsorbed Solution Theory) décrite ci-après.

Lors de l'adsorption d'un mélange binaire des composés B et C à la température T, deux relations fondamentales du type : $P y_i = P_i x_i$ correspondant aux deux équilibres $B_{\text{gaz}}=B_{\text{adsorbé}}$ et $C_{\text{gaz}}=C_{\text{adsorbé}}$ sont à prendre en considération. Pour calculer les données d'équilibre de coadsorption, la démarche est la suivante :

- Mise en équation des isothermes des deux constituants purs. Nous utiliserons le modèle d'isotherme de Toth :

$$q = \frac{q_s \times b \times P}{[1 + (b \times P)^m]^{1/m}}$$

avec q la quantité adsorbée, q_s la quantité adsorbée à saturation, b la

constante d'adsorption, P la pression et m une constante qui permet de prendre en compte l'hétérogénéité des sites d'adsorption.

- Relation entre la pression du constituant pur i P_i et sa pression d'étalement π_i . La relation de Gibbs est appliquée pour chacun des constituants purs i sous la forme : $\psi_i(P_i) = \frac{\pi_i A}{RT} = \int_0^{P_i(\pi_i)} q_i(T, P_i) d \ln P_i$. La surface du solide étant considérée comme constante. L'équation de l'isotherme est alors introduite dans l'intégrale et l'intégration de l'expression conduit aux deux relations $\Psi_B = f(P_B)$ et $\Psi_C = f(P_C)$.

- Condition d'obtention des données de coadsorption. Les pressions des constituants purs doivent être calculées à la pression d'étalement du mélange π , ce qui impose la condition : $\pi_B(P_B) = \pi_C(P_C) = \pi(P)$ ou en pratique $\Psi_B(P_B) = \Psi_C(P_C) = \Psi(P)$.

- Calcul des compositions et des quantités de matière. Aux équations précédentes, il est nécessaire d'ajouter les deux relations de composition : $\sum_i x_i = 1$ et $\sum_i y_i = 1$.

π : pression d'étalement

A : surface spécifique de l'adsorbant

R : constant des gaz parfaits

T : Température.

$P_i(\pi_i)$: pression d'équilibre pour un constituant pur i à la pression d'étalement π .

q_i : quantité adsorbée.

P: pression totale.

x_i : fraction molaire du constituant i dans la phase adsorbée.

y_i : fraction molaire du constituant i dans la phase gaz.

A température constante, le système est alors défini par neuf variables (Π_B° , Π_C° , P_B° , P_C° , x_B, x_C , y_B , y_C) et un ensemble de sept équations indépendantes. En fixant P et y_B , il nous sera alors possible de calculer les sept autres variables. Les calculs seront effectués pour des pressions comprises entre 1 et 15 bars et pour des mélanges 50/50.

La sélectivité est alors définie comme :

$$\alpha = \frac{\frac{x_B}{x_c}}{\frac{y_B}{y_c}} = \frac{x_B \times y_c}{y_B \times x_c}.$$

2.6 POROSIMETRIE PAR INTRUSION DE MERCURE.

La porosimétrie par intrusion de mercure consiste à mettre l'échantillon en contact avec du mercure, puis à placer cet ensemble sous pression. Lorsque la pression augmente, le mercure pénètre dans les pores, en commençant par les plus grands. Cette technique de caractérisation apporte des informations sur la macroporosité des échantillons.

L'appareil utilisé est de type Porosimeter 2000 de CARLO ERBA. Environ 500 mg d'échantillon sont introduits dans une cellule en verre prolongée d'un tube étroit dans laquelle le mercure est ensuite ajouté sous vide. La cellule est alors placée dans l'appareil et le volume intrusé est calculé d'après la variation de la hauteur de mercure dans le tube capillaire de la cellule. La gamme de pressions externes étudiée s'étend de 0,1 à 200 MPa.

2.7 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB).

La microscopie électronique à balayage permet une observation de la topologie des surfaces. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents de la surface sous l'impact d'un très fin faisceau d'électrons primaires qui balaye la surface observée. Ces électrons secondaires sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Le flux d'électrons incident étant très important il est nécessaire que la surface de l'échantillon soit conductrice afin de pouvoir éliminer une grande partie de ces électrons par l'intermédiaire du porte-échantillon. Aussi, lorsque les échantillons à observer ne sont pas conducteurs, leur surface est rendue conductrice par le dépôt d'une fine couche d'or.

La morphologie des échantillons a été observée sur un microscope électronique à balayage PHILIPS XL-30 FEG. Les échantillons sont saupoudrés sur un support en aluminium préalablement recouvert d'une pastille autocollante à base de graphite. La surface de l'échantillon est ensuite rendue conductrice par métallisation. Pour cela, une fine couche d'or (10 à 20 nm d'épaisseur) est ensuite déposée sur l'échantillon par pulvérisation cathodique sous vide. Cette étape a été omise dans le cas des échantillons carbonés car ceux-ci présentent une surface suffisamment conductrice.

2.8 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE EN TRANSMISSION.

Les observations de microscopie électronique en transmission ont été réalisées à l'Institut de Physique et Chimie de Matériaux de Strasbourg sur un microscope TOPCON 002B (collaboration avec Ovidiu Ersen). Les échantillons sont broyés dans un mortier. Une très faible quantité de poudre est dispersée dans de l'éthanol. Cette préparation est soumise aux ultrasons. Une goutte est alors déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane carbonée à trous puis séchée sous une lampe infrarouge. La préparation obtenue est introduite dans le microscope électronique en transmission où elle sera soumise tout d'abord à un vide primaire puis à un vide secondaire pendant l'observation.

2.9 DESORPTION CHIMIQUE THERMO PROGRAMMEE.

Les groupes chimiques présents à la surface des matériaux se décomposent sous l'effet de la chaleur, donnant lieu à un dégagement de petites molécules gazeuses. La nature des fonctions chimiques oxygénées de surface peut être ainsi étudiée par spectroscopie de masse en suivant le dégagement des molécules de CO, CO₂, H₂ et H₂O en fonction de la température.

Avant chaque mesure de désorption thermo programmée (TPD), un spectre de masse « résiduel » correspondant aux gaz résiduels présents dans le système en l'absence d'échantillon est enregistré afin d'être soustrait du spectre de l'échantillon. De plus, l'ajustement de la sensibilité du spectromètre de masse est réalisé par l'ajout d'une quantité connue d'azote. L'échantillon est placé dans une nacelle en quartz et placé dans un four tubulaire. Il est mis sous vide et chauffé à 100°C afin d'éliminer l'eau physisorbée. Puis il est chauffé jusqu'à 950°C sous vide. L'analyse des produits gazeux est réalisée à l'aide d'un spectromètre de masse.

Cette analyse est suivie par une analyse des sites actifs (ASA). Cette méthode est basée sur l'idée que la chimisorption d'oxygène à basse température intervient uniquement sur les sites actifs (en bordure des feuillets de graphène) et reste négligeable sur les plans de

base. Suite à la TPD, la température du four est abaissée à 300°C. La chimisorption de l'oxygène est alors réalisée pendant 15h. L'excès de gaz est éliminé et la mesure ASA est effectuée par analyse des molécules désorbées durant la montée en température de 300 à 950°C. L'aire de la surface active, notée ASA en m²/g d'un échantillon de masse m est alors déterminée à partir de la relation :

$$ASA = \frac{N \times a \times (n_{CO} + 2n_{CO_2})}{m}$$

n_{CO} : nombre de moles de CO désorbées

n_{CO_2} : nombre de moles de CO₂ désorbées

N : nombre d'Avogadro

a : aire moyenne d'un site de chimisorption estimée à 0,083nm².

m : masse de l'échantillon

2.10 SPECTROSCOPIE RAMAN.

La diffusion Raman, ou effet Raman, est un phénomène optique découvert par le physicien indien Chandrashekhara Venkata Râman. Il s'agit de la diffusion inélastique d'un photon par un milieu. Le fait que la diffusion soit inélastique implique qu'il y a un échange d'énergie entre le photon incident et la molécule via la création ou l'annihilation d'un phonon optique. Ainsi, la lumière diffusée n'a pas la même longueur d'onde que la lumière incidente. On distingue deux cas :

- décalage Stokes : la lumière est décalée vers le rouge (plus grande longueur d'onde, plus petite énergie) avec la création d'un phonon.

- décalage anti-Stokes : la lumière est décalée vers le bleu (plus courte longueur d'onde, plus grande énergie) avec l'absorption d'un phonon.

S'il n'y a pas d'échange d'énergie entre la molécule et le photon incident, alors la diffusion est élastique et la longueur d'onde du photon diffusé n'est pas décalée. On parle alors de diffusion Rayleigh.

Le décalage en longueur d'onde dépend de la matière et lui est caractéristique : il ne dépend pas de la longueur d'onde d'excitation, ce qui rend possible une analyse de la composition chimique d'un échantillon à partir de la façon dont il diffuse la lumière.

La méthode consiste à focaliser (avec une lentille) un faisceau de lumière monochromatique (un faisceau laser) sur l'échantillon à étudier et à analyser la lumière diffusée. Cette lumière est recueillie à l'aide d'une autre lentille et envoyée dans un monochromateur et son intensité est alors mesurée avec un détecteur.

Les spectres Raman ont été obtenus avec un spectrophotomètre raman labRam utilisant un laser He-Ne avec une excitation de longueur d'onde de 632,8 nm et un microscope Olympus BX40.

2.11 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique optique qui permet d'étudier les liaisons chimiques et donc de mettre en évidence les fonctions chimiques existantes dans un échantillon. Le rayonnement infrarouge est une radiation de nature électromagnétique, correspondant à la partie du spectre comprise entre 12800 cm^{-1} et 10 cm^{-1} . La fenêtre spectrale de l'IR, se décompose en 3 parties : le proche, le moyen et le lointain IR. Nous nous intéresserons plus particulièrement à la région du moyen infrarouge, qui s'étend de 4000 cm^{-1} à 400 cm^{-1} . Ce domaine correspond aux transitions moléculaires de type vibration et rotation, lesquelles conduiront à des absorptions.

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est fondée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. L'ensemble des informations recueillies permet d'obtenir un spectre suite à une opération mathématique appelée transformée de Fourier.

Les matériaux ne sont pas un assemblage rigide d'atomes mais peuvent être vus comme un ensemble de « boules », les atomes, liées par des ressorts de forces variables, les liaisons chimiques. Chaque système diatomique constitue un oscillateur harmonique de fréquence propre ν . Quand une molécule est soumise à une radiation IR, la structure moléculaire se met à vibrer. Ceci a pour effet de modifier les distances interatomiques (vibrations de valence ou d'élongation) et les angles de valence (vibrations de déformation). Une molécule peut absorber un rayonnement IR d'énergie $h\nu$ correspondant à l'énergie d'une transition entre 2 niveaux vibrationnels. Ces vibrations peuvent être observées en mesurant l'absorption du rayonnement. Chaque type de liaison possède une fréquence de vibration propre. Des tables IR permettent d'attribuer les absorptions aux différents groupes chimiques en présence et donc d'identifier la ou les molécules présentes. Le spectre IR est constitué de nombreuses bandes d'absorption puisqu'une molécule peut présenter un très grand nombre de possibilités de vibrations.

Les échantillons sont préparés dans le cas des échantillons sous forme de poudre, nous réalisons des pastilles en ajoutant, à environ 300 mg de KBr sec (servant de référence), un prélèvement d'environ 1mg de l'échantillon. Les pastilles sont placées sur des porte-échantillons. Ensuite, les porte-échantillons sont positionnés en face du faisceau lumineux.

Les spectres ont été enregistrés sur un spectrophotomètre FTIR Bruker Equinox 55 muni d'un détecteur DTGS (deuterated triglycine sulfate). L'acquisition des données est contrôlée par un logiciel permettant d'imposer la résolution, le nombre d'accumulation de spectre (scan). Les spectres sont enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'onde de 400 à 4000 cm^{-1} .

2.12 DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE.

La diffusion dynamique de la lumière permet de mesurer indirectement la taille de particules en suspension dans un liquide pour des rayons hydrodynamiques allant de la dizaine de nanomètres à quelques micromètres. Le diamètre hydrodynamique représente le diamètre de la particule plus l'épaisseur de la double couche de solvation qui l'entoure. Cette méthode repose sur la mesure des mouvements browniens des particules en solution. Ils varient en fonction de la masse et de la taille des particules mais aussi de la viscosité et de l'indice de réfraction du solvant dans lequel la mesure est effectuée [166]. La taille des particules est mesurée en analysant la diffusion de la lumière du laser par les particules et en déterminant le coefficient de diffusion et ainsi la taille des particules grâce à la relation de Stokes-Einstein :

$$d_H = \frac{kT}{3\pi\eta D}$$

d_H : diamètre hydrodynamique

T : température

D : coefficient de diffusion translationnel

η : viscosité dynamique du milieu de diffusion

k : constante de Boltzmann

L'appareil utilisé est un Malvern Instruments (zetasizers nano) avec une source laser He-Ne de longueur d'onde égale à 633 nm et sous une tension de 3 mV.

CHAPITRE 3 : REPLIQUES CARBONEES DE ZEOLITHE.

1 INTRODUCTION.

Nous nous sommes tout à d'abord intéressés à la synthèse de carbones microporeux par la technique de nanomoulage dont le principe a été décrit dans le premier chapitre. Nous avons, dans un premier temps, utilisé la zéolithe EMC-2 comme moule afin d'optimiser les conditions de synthèse et de comprendre l'influence des différents paramètres sur les caractéristiques de la réplique obtenue. Pour se faire, trois précurseurs de carbone ont été utilisés : l'alcool furfurylique, l'acétylène et l'acétonitrile. Nous avons choisi d'utiliser la zéolithe EMC-2 comme moule car elle cristallise dans le hexagonal tandis que la zéolithe Y qui est la plus utilisée comme moule dans la littérature présente une symétrie cubique, ainsi la réplique obtenue présentera un plus grand nombre de pics en diffraction de rayons X ce qui nous permettra une meilleure évaluation de la « cristallinité » des échantillons. En outre, cette zéolithe présente un système de canaux poreux tandis que la zéolithe Y ne présentait que des cages interconnectées et le rapport Si/Al étant plus élevé dans le cas de la zéolithe EMC-2 que pour la zéolithe Y, les cations de compensation sont moins présents dans le cas de la zéolithe EMC-2. Ces deux derniers points pourraient faciliter la diffusion des précurseurs de carbone au sein des canaux de la zéolithe. La synthèse de la zéolithe EMC-2 et les différentes méthodes d'infiltration ont été décrites dans le deuxième chapitre. Dans un deuxième temps, nous avons utilisé ces conditions optimales pour obtenir la réplique carbonée d'autres matériaux zéolithiques. Enfin, nous avons testé les capacités d'adsorption et de séparation des répliques de la zéolithe Y pour différents gaz (CO₂, CH₄ et N₂) à température ambiante.

2 NOMENCLATURE DES ECHANTILLONS ETUDIES.

La nomenclature des échantillons préparés lors de ce travail est la suivante :

[Nature de l'échantillon]⁰-[Nature du moule]⁰-[Précurseur de carbone]⁰-
[Température]⁰-[Durée]⁰-[Indication d'un traitement thermique]⁰.

C s'il s'agit du matériau carboné ; M s'il s'agit du composé mixte zéolithe/carbone.

E pour la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) suivi du numéro de lot, Y : pour la zéolithe Y (type structural FAU). Pour les autres zéolithes utilisées on notera les 3 lettres du code structural de la zéolithe ex : AFI, STT, MEL...

Ac = acétylène, PFA= alcool furfurylique, An = acétonitrile.

Température en °C de l'infiltration chimique en phase vapeur dans le cas de l'acétylène ou de l'acétonitrile. Dans le cas de l'alcool furfurylique, température de carbonisation lorsque cette étape a lieu.

Durée en heure de l'infiltration chimique en phase vapeur dans le cas de l'acétylène, de l'acétonitrile. Dans le cas de l'alcool furfurylique, durée du traitement éventuel après polymérisation de l'alcool.

HT si un traitement thermique à 900°C pendant 4 heures a eu lieu.

Exemple : *C-E4-Ac600-4+700-1* : il s'agit d'un matériau carboné. Le lot de zéolithe EMC-2 (type structural EMT) utilisé est le lot numéro 4. Le précurseur de carbone est l'acétylène. L'infiltration s'est déroulée en deux étapes : une première à 600°C pendant quatre heures, une seconde à 700°C pendant une heure. Elle n'a pas été suivie d'un traitement thermique.

3 OPTIMISATION DES PARAMETRES D'INFILTRATION DE LA ZEOLITHE EMC-2 (TYPE STRUCTURAL EMT).

Dans un premier temps, la réplique carbonée de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) a été réalisée en utilisant l'acétylène comme précurseur de carbone. Nous avons fait varier différents paramètres afin de déterminer l'influence de chacun d'eux : la masse de zéolithe introduite au départ, la température et la durée de l'infiltration ainsi que l'influence du traitement thermique.

Nous avons ensuite préparé des répliques carbonées en utilisant l'alcool furfurylique comme précurseur. Cette étape d'imprégnation a été suivie d'une infiltration en phase vapeur de l'acétylène. Nous avons pu ainsi étudier l'influence de l'étape d'imprégnation sur les caractéristiques des répliques obtenues.

Enfin, nous avons utilisé l'acétonitrile comme précurseur de carbone afin d'obtenir des matériaux carbonés contenant de l'azote.

Une analyse thermogravimétrique a été réalisée sur chaque échantillon mixte obtenu dans le but de déterminer la quantité de carbone présente dans le composite. La perte de masse mesurée entre 300 et 800°C correspond à la quantité de carbone introduite. Les matériaux carbonés obtenus après dissolution de la silice ont été caractérisés par diffraction de rayons X et manométrie d'adsorption d'azote à 77K.

3.1 INFILTRATION EN PHASE VAPEUR DE L'ACETYLENE.

3.1.1 Influence de la masse de zéolithe introduite.

Pour cette étude, trois échantillons ont été réalisés, selon la procédure décrite au chapitre 2, avec des quantités croissantes de zéolithe (1, 2 et 4g). Ils sont notés C-E2(1g)-Ac600-4+700-1-HT, C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT, C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT.

3.1.1.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux carbonés et celui de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) sont présentés sur la Figure 74. Chaque réplique présente trois pics de diffraction autour de 6° (2θ). Ces pics sont similaires aux pics (100), (002) et (101) de la zéolithe EMC-2. Les matériaux carbonés présentent donc la même symétrie hexagonale que le matériau hôte.

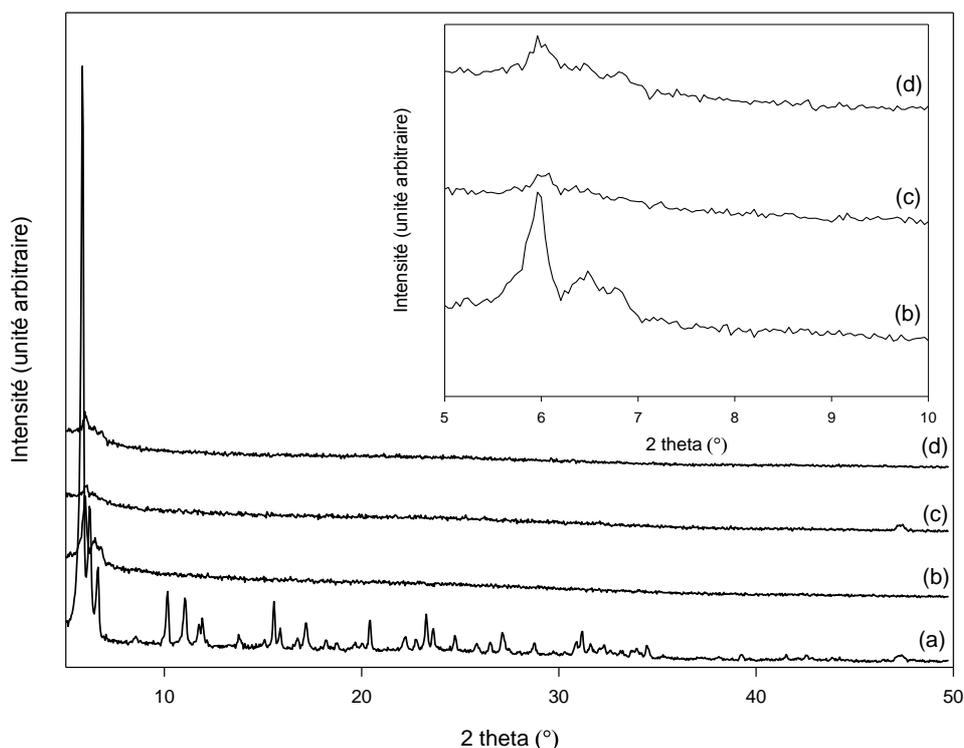


Figure 74 : Diffractogrammes de rayons X ($\text{Cu K}\alpha_1$) de (a) la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) et des répliques carbonées (b) C-E2(1g)-Ac600-4+700-1-HT, (c) C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT, (d) C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT. En insertion, zoom entre 5 et 10° (2θ) pour les répliques carbonées.

En revanche, la diffraction de rayons X met en évidence la moins bonne organisation structurale des échantillons carbonés obtenus avec 2 et 4 g de zéolithe. On peut penser que l'augmentation de l'épaisseur du lit de poudre dans la nacelle limite la diffusion de l'acétylène entre les grains et au sein de la zéolithe, en particulier pour les couches profondes de la poudre. Ainsi, les échantillons obtenus avec une quantité importante de zéolithe (C-E4(2g)-Ac600-4+700-1-HT et C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT), présenteraient une infiltration inhomogène. Dans le cas de l'échantillon C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT, le pourcentage de carbone (16%, Tableau 5) ne serait globalement pas suffisant pour maintenir l'organisation de l'édifice carboné lors de la dissolution de la silice. Par ailleurs, on n'observe pas de pic aux alentours de 20° (2θ) qui serait caractéristique d'un dépôt important de carbone, de type graphitique, sur la surface externe de la zéolithe.

Les paramètres de maille des différents échantillons carbonés et de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) calcinée sont reportés dans le Tableau 5. Ces paramètres étant déterminés qu'à partir de 3 pics de diffraction plus ou moins intenses, l'analyse de ces données doit être pondérée. Toutefois, on observe pour les trois échantillons carbonés, une légère augmentation du paramètre a et une légère contraction du paramètre c par rapport à la zéolithe de départ. Ces variations que l'on doit cependant minorer en raison de la qualité des diffractogrammes des répliques carbonées, peuvent rendre compte de l'anisotropie du moule zéolithique et probablement également des modes de remplissage qui lui sont associés.

Tableau 5 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe EMC-2) et paramètres de maille de la zéolithe EMC-2 et des répliques carbonées C-E2(1g)-Ac600-4+700-1-HT, C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT et C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT.

Nom	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Paramètre de maille a (Å) ^a (variations relatives de ces paramètres par rapport à la zéolithe EMC-2).	Paramètre de maille c (Å) ^a (variations relatives de ces paramètres par rapport à la zéolithe EMC-2).
EMC-2 (lot 2)	/	17,359 ± 0,001	28,240 ± 0,001
C-E2(1g)-Ac600-4+700-1-HT	21	17,0 ± 0,2 (-2,1%)	26,1 ± 0,4 (-7,6%)
C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT	26	16,9 ± 0,4 (-2,6%)	27,2 ± 0,9 (-3,4%)
C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT	16	17,0 ± 0,3 (-2,1%)	27,2 ± 0,4 (-3,4%)

^a Ces paramètres étant déterminés qu'à partir de 3 pics de diffraction plus ou moins intenses, l'analyse de ces données doit être pondérée.

3.1.1.2 Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des matériaux carbonés sont présentées sur la Figure 75. Elles sont essentiellement de type Ib avec une forte adsorption d'azote et la présence d'un « genou » plus ou moins prononcé dans le domaine des basses pressions ($P/P_0 = 0-0,1$), révèle la présence de micropores secondaires ($1 < \text{diamètre de pore} < 2$ nm). L'augmentation continue du volume pour des pressions plus élevées (légère pente positive), indique la présence de mésopores largement distribués et/ou l'adsorption sur la surface externe des échantillons.

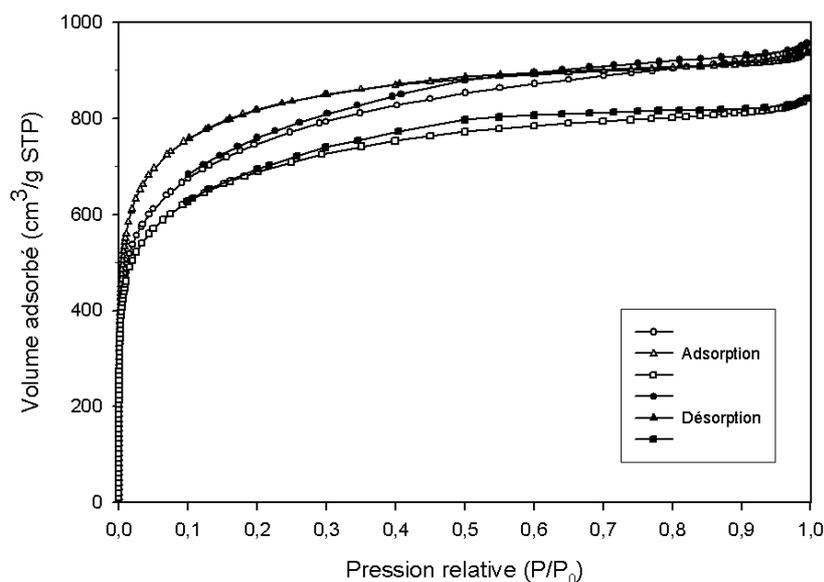


Figure 75 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77K) des répliques carbonées (a) C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT, (b) C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT, (c) C-E2(1g)-Ac600-4+700-1-HT.

Les valeurs de surfaces spécifiques et de volumes poreux sont reportées dans le Tableau 6.

Tableau 6 : Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-E2(1g)-Ac600-4+700-1-HT, C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT, C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT.

Nom	Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0 = 0,01-0,05$	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Volume microporeux ^a (cm^3/g)	Volume mésoporeux ^b (cm^3/g)
C-E2(1g)-Ac600-4+700-1-HT	3020 ± 50	1,4	1,3	0,1
C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT	2660 ± 60	1,4	1,1	0,3
C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT	2480 ± 90	1,3	1,0	0,3

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Les matériaux obtenus présentent des surfaces spécifiques élevées ($2480-3020 m^2/g$), un large volume microporeux ($1,0-1,3 cm^3/g$) et une faible mésoporosité ($0,1-0,3 cm^3/g$). Mais les échantillons C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT et C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT présentent des surfaces spécifiques sensiblement plus faibles et une mésoporosité plus importante que l'échantillon C-E2(1g)-Ac600-4+700-1-HT. On remarque également que seuls les échantillons C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT et C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT présentent une hystérèse qui se ferme à la désorption à des pressions relatives de $0,1-0,2$, contre $0,4$ environ pour les composés présentant des mésopores. Ce comportement est typique de matériaux dont la structure peut gonfler lors de l'adsorption comme les composés

lamellaires de type graphitique ou les matériaux polymériques poreux présentant une certaine flexibilité [3]. Comme aucun pic caractéristique d'un empilement graphitique n'est observé en diffraction de rayons X, on peut penser que les domaines graphitiques sont présents mais très désorganisés et/ou que le réseau carboné présente une certaine flexibilité. Le modèle structural du carbone proposé par Nishihara et coll. [147] et décrit dans le chapitre 1, présente des assemblages de nanographènes courbes dont la structuration tridimensionnelle bloque la flexibilité. Il est donc possible que dans le cas de ces échantillons, la plus faible réticulation des entités nanométriques, due à un remplissage inhomogène de la zéolithe, conduise à un effondrement de l'organisation nanométrique et par la même à une augmentation de la flexibilité du réseau carboné. Cette hypothèse est corroborée par le fait que seuls ces deux échantillons ne présentent pas une bonne réplique (Figure 74).

Les courbes de distribution en tailles de pores ont été déterminées par la méthode DFT (Figure 76). Il convient d'être prudent dans l'interprétation de ces données puisque des hypothèses non vérifiées ont été faites quant à la géométrie des pores (cylindrique) et le potentiel d'interaction adsorbat/absorbant. Néanmoins, les données obtenues peuvent être utilisées pour comparer les échantillons entre eux.

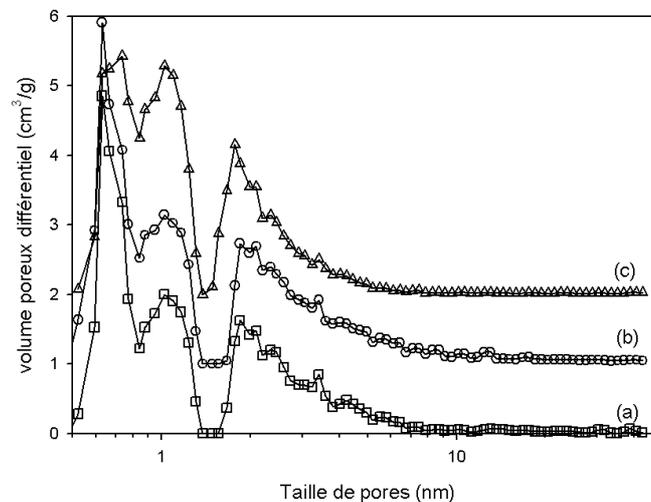


Figure 76 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) des répliques carbonées (a) C-E2(4g)-Ac600-4+700-1-HT, (b) C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT(décalée d'1 unité en Y), (c) C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT (décalée de 2 unités en Y).

On observe une distribution trimodale avec les maxima 0,6-0,7, 1,0 et 1,8 nm. La porosité centrée sur 1,8 nm et qui s'étend dans le domaine des mésopores jusqu'à 6 nm est supérieure à la porosité attendue pour une réplique d'une zéolithe dont la valeur doit correspondre à celle d'un mur de zéolithe c'est-à-dire autour 1 nm. Le remplissage incomplet du moule conduit à une large distribution de pores d'une taille supérieure au mur de la

zéolithe (pores > 1,8 nm). Ce comportement a déjà été rencontré pour la réplique de silice mésoporeuse [167]. Le pic autour de 1 nm est lié à la dissolution des murs de zéolithes. La présence de ce pic est donc un signe de la réplique de la zéolithe. On peut d'ailleurs remarquer que ce pic est moins important pour les répliques C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT et C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT présentant une structuration moins importante. Le premier pic à 0,6-0,7 nm correspondrait à des sites d'adsorption isolés dus à des défauts dans les murs du matériau carboné ou en surface et non pas à la présence d'ultramicropores. En effet, la surface spécifique obtenue avec ce modèle et en tenant compte d'une ultramicroporosité donne des valeurs (certainement surestimées) de l'ordre de 6000 m²/g !! De plus, cette « ultramicroporosité » apparaît plus importante pour les échantillons C-E4(4g)-Ac600-4+700-1-HT et C-E2(2g)-Ac600-4+700-1-HT ne présentant pas d'organisation nanométrique. En effet, on peut penser que le plus faible degré de connexion entre les unités nanographènes, conduit à l'effondrement de la nanostructure mais aussi à un nombre plus important de défauts, en particulier en bordure des feuillets. Ceci se manifeste par une adsorption plus élevée à basse pression et par l'apparition d'une « ultramicroporosité » plus importante dans le traitement DFT. Quant au minimum à 1,5 nm, il est certainement dû à un artefact lié à la méthode de calcul [168].

3.1.1.3 Conclusion.

La masse de zéolithe introduite au départ a donc une influence sur la qualité de l'infiltration et donc sur les caractéristiques du matériau carboné obtenu. Ce paramètre, est toutefois rarement décrit dans la littérature, ce qui pose des problèmes de reproductibilité.

Les meilleurs résultats au niveau de la structuration étant obtenus avec 1g de zéolithe, nous avons choisi cette quantité pour la suite de notre étude. Cet échantillon servira de référence pour étudier l'influence des autres paramètres de synthèse et sera noté C-E2-Ac600-4+700-1-HT.

Il est possible qu'une meilleure organisation aurait pu être obtenue en utilisant une quantité de zéolithe plus faible. Mais ceci n'est pas été étudié car nous cherchions à obtenir des quantités de carbone relativement importantes.

3.1.2 Influence de la température d'infiltration.

L'infiltration de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) s'effectue comme décrit précédemment (infiltration par voie gazeuse de l'acétylène sur un gramme de zéolithe) mais les conditions sont modifiées : le temps d'infiltration est fixé à 5 heures et l'infiltration a été

réalisée à trois températures différentes : 600°C, 650°C et 700°C. Un traitement thermique à 900°C du composite puis la dissolution de la zéolithe par l'acide fluorhydrique sont également réalisés.

3.1.2.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes obtenus pour les répliques carbonées et la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) sont présentés sur la Figure 77.

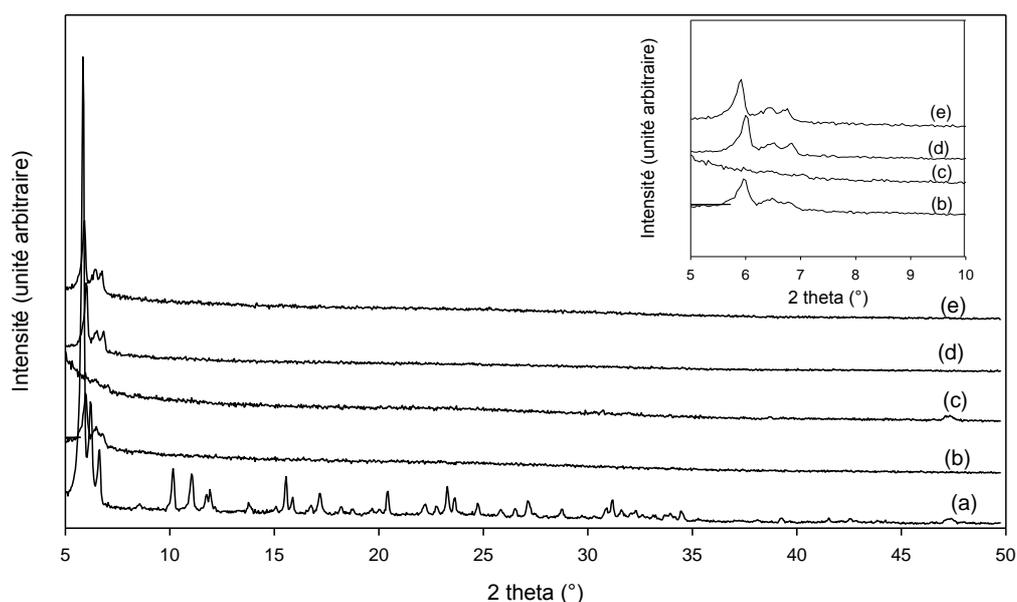


Figure 77 : Diffractogrammes de rayons X ($\text{Cu K}\alpha_1$) de (a) la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) et des répliques carbonées (b) C-E2-Ac600-4+700-1-HT, (c) C-E3-Ac600-5-HT, (d) C-E5-Ac650-5-HT et (e) C-E3-Ac700-5-HT. En insertion, zoom entre 5 et 10° (2θ) pour les répliques carbonées.

Pour les échantillons C-E5-Ac650-5-HT et C-E3-Ac700-5-HT, on observe comme pour l'échantillon C-E2-Ac600-4+700-1-HT, trois pics de diffraction autour de 6° (2θ). En revanche, le matériau carboné C-E3-Ac600-5-HT ne présente aucun pic de diffraction. Le taux de carbone introduit pour cet échantillon est très faible (environ 8%, Tableau 7). Ce qui explique que la structuration s'effondre lors de la dissolution du moule. En revanche, les autres produits conservent l'organisation structurale apportée par la zéolithe. Il en résulte qu'une température inférieure à 650°C ne permet pas de déposer suffisamment de carbone au sein du matériau zéolithique. Cet échantillon ne fera pas l'objet de plus de caractérisation.

Tableau 7 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe EMC-2) et paramètres de maille de la zéolithe EMC-2 et des répliques carbonées C-E2-Ac600-4+700-1-HT, C-E5-Ac650-5-HT, C-E3-Ac700-5-HT et C-E3-Ac600-5-HT.

Nom	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Paramètre de maille a (Å) ^a (variations relatives de ces paramètres par rapport à la zéolithe EMC-2).	Paramètre de maille c (Å) ^a (variations relatives de ces paramètres par rapport à la zéolithe EMC-2).
EMC-2 (lot 2)	/	17,359 ± 0,001	28,240 ± 0,001
C-E2-Ac600-4+700-1-HT	21	17,0 ± 0,2 (-2,1%)	26,1 ± 0,4 (-7,6%)
EMC-2 (lot 5)	/	16,67 ± 0,01	26,79 ± 0,01
C-E5-Ac650-5-HT	23	16,5 ± 0,1 (-1,0%)	26,3 ± 0,2 (-1,8%)
EMC-2 (lot 3)	/	17,18 ± 0,01	27,06 ± 0,01
C-E3-Ac700-5-HT	23	17,3 ± 0,1 (+0,7%)	27,4 ± 0,2 (+1,2%)
C-E3-Ac600-5-HT	8	/	/

^a Ces paramètres étant déterminés qu'à partir de 3 pics de diffraction plus ou moins intenses, l'analyse de ces données doit être pondérée.

Les paramètres de maille des matériaux carbonés et du moule zéolithe issu de trois lots différents (lot 2, 3 et 5) sont reportés dans le Tableau 7. L'évolution de ces paramètres semble difficile à interpréter en détail. On peut cependant remarquer que la contraction du réseau carbonée est toujours plus marquée dans la direction c, comme cela a déjà été observé précédemment.

3.1.2.2 Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.

Les isothermes d'adsorption d'azote des matériaux carbonés C-E5-Ac650-5-HT, C-E2-Ac600-4+700-1-HT et C-E3-Ac700-5-HT sont présentées sur la Figure 78.

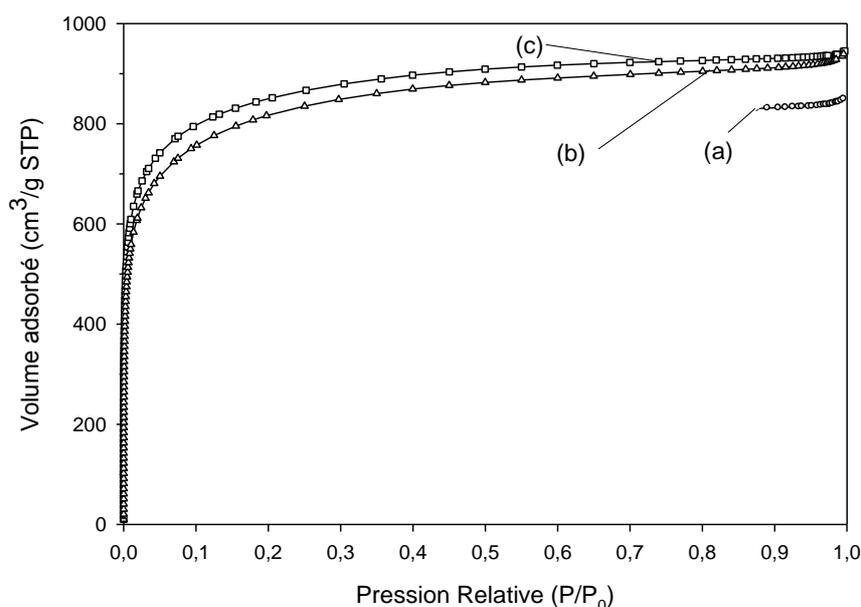


Figure 78 : Isothermes d'adsorption d'azote (77K) des répliques carbonées (a) C-E3-Ac700-5-HT, (b) C-E2-Ac600-4+700-1-HT et (c) C-E5-Ac650-5-HT.

Les courbes de désorption ne sont pas représentées car elles se superposent aux courbes d'adsorption. On observe donc, comme précédemment l'absence d'hystérèse lorsque les répliques carbonées sont nano-organisées. Les isothermes d'absorption sont de type Ib. Les valeurs de surfaces spécifiques et de volumes microporeux sont importantes (Tableau 8) et les échantillons ne présentent pas de mésoporosité.

Tableau 8 : Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-E2-Ac600+700-4+1-HT, C-E5-Ac650-5-HT et C-E3-Ac700-5-HT

Nom	Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0 = 0,01-0,05$	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Volume microporeux ^a (cm^3/g)	Volume mésoporeux ^b (cm^3/g)
C-E2-Ac600-4+700-1-HT	3020 ± 50	1,4	1,3	0,1
C-E5-Ac650-5-HT	3230 ± 60	1,4	1,4	0,0
C-E3-Ac700-5-HT	2800 ± 200	1,3	1,3	0,0

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

L'échantillon C-E5-Ac650-5-HT présente un volume poreux et une surface spécifique légèrement supérieurs aux autres échantillons. L'isotherme de cet échantillon montre que la quantité adsorbée est toujours plus importante pour cet échantillon même à très basse pression.

La distribution en taille de pores calculée par la méthode DFT est représentée Figure 79.

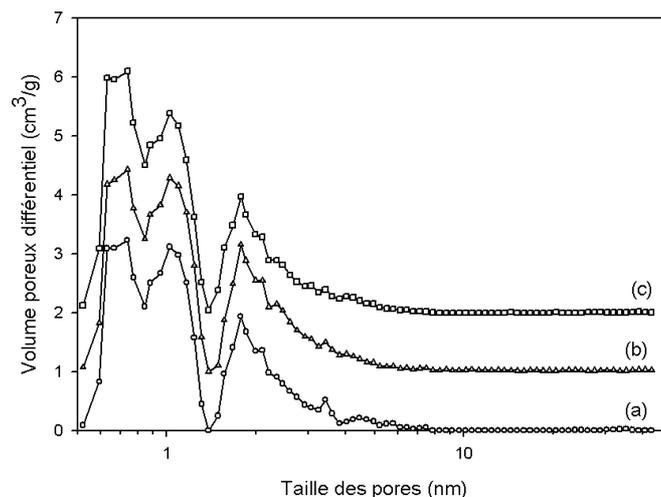


Figure 79 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) des répliques carbonées (a) C-E3-Ac700-5-HT, (b) C-E2-Ac600-4+700-1-HT (décalée d'1 unité en Y) et (c) C-E5-Ac650-5-HT (décalée de 2 unités en Y).

On observe, comme précédemment, trois maxima ; le premier à 0,6 nm correspond à des défauts au sein des murs de carbone, le second à 1,0 nm est dû à la dissolution des murs de silice et le troisième à 1,8 nm qui s'étend dans le domaine des petits mésopores, s'explique par un remplissage incomplet des canaux de la zéolithe.

3.1.2.3 Conclusion.

L'infiltration de la zéolithe par l'acétylène à 600°C pendant 5 heures ne permet pas d'obtenir une réplique carbonée de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT). Si l'infiltration est faite à plus haute température (650 ou 700°C), on obtient alors un matériau présentant trois pics en diffraction de rayons X, une grande surface spécifique et un large volume poreux, essentiellement microporeux.

3.1.3 Influence de la durée d'infiltration.

L'infiltration de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) est réalisée à 600°C d'une part et à 700°C d'autre part et pour différentes durées (1 heure, 4 heures, 5 heures et 25 (pour 600°C seulement) heures). Les composites carbonés/zéolithes sont ensuite calcinés sous argon à 900°C pendant 4 heures puis la zéolithe est éliminée par traitement à l'acide fluorhydrique.

Les échantillons obtenus seront comparés à celui obtenu dans le cas de l'infiltration à 650°C pendant 5 heures et celui obtenu par dépôt de l'acétylène à 600°C pendant 4 heures puis à 700°C, 1 heure.

3.1.3.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X sont présentés sur la Figure 80. Lorsque l'infiltration a été effectuée à 600°C pendant 1, 4 ou 5 heures ou à 700°C pendant 1 heure, les répliques de carbone ne présentent pas de pics de diffraction. Les diffractogrammes des autres carbonés présentent trois pics de diffraction aux alentours de 6° (2 θ). Ces pics sont similaires aux pics (100), (002) et (101) de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT). Ces matériaux carbonés présentent donc la même symétrie hexagonale que la zéolithe hôte.

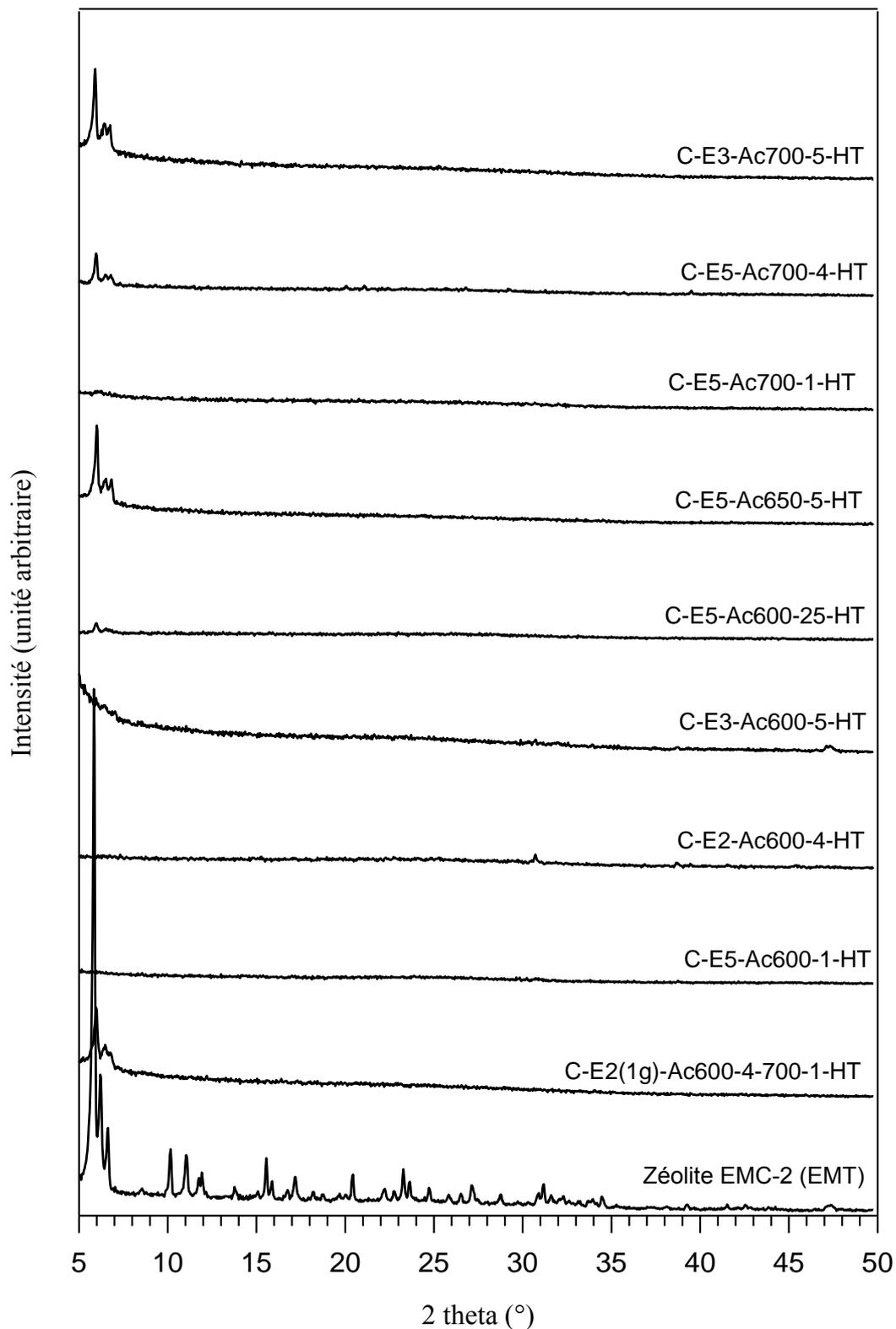


Figure 80 : Diffractogrammes de rayons X ($\text{Cu K}\alpha_1$) de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) et des répliques carbonées C-E2-Ac600-4+700-1-HT, C-E5-Ac600-1-HT, C-E2-Ac600-4-HT, C-E3-Ac600-5-HT, C-E5-Ac600-25-HT, C-E5-Ac650-5-HT, C-E5-Ac700-1-HT, C-E5-Ac700-4-HT et C-E3-Ac700-5-HT.

Une tendance générale peut être déduite de l'observation de la Figure 80 et du Tableau 9 : il semble que les répliques qui ne présentent pas de pics de diffraction aux alentours de 6° (2θ) sont obtenues à partir de composites zéolithe/carbone ayant un faible pourcentage de carbone (4-9%). Les faibles taux de remplissage ne permettent pas de garder l'organisation apportée par le moule et celle-ci s'effondre lors de sa dissolution. Par ailleurs, même si le pourcentage de carbone dans le composite M-E5-Ac600-25-HT semble correct, la qualité du diffractogramme de rayons X reste faible (pics de faible intensité). On peut donc en déduire que même après 25 heures d'infiltration, une température d'infiltration de 600°C ne semble pas suffisante pour une parfaite organisation de la réplique carbonée.

Tableau 9 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe EMC-2) et paramètres de maille de la zéolithe EMC-2 et des répliques carbonées C-E2-Ac600-4+700-1-HT, C-E2-Ac600-4-HT, C-E5-Ac600-1-HT, C-E5-Ac600-25-HT, C-E5-Ac650-5-HT, C-E5-Ac700-1-HT, C-E5-Ac700-4-HT, C-E3-Ac600-5-HT et C-E3-Ac700-5-HT.

Nom	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Paramètre de maille a (\AA) ^a (variations relatives de ces paramètres par rapport à la zéolithe EMC-2).	Paramètre de maille c (\AA) ^a (variations relatives de ces paramètres par rapport à la zéolithe EMC-2).
EMC-2 (lot 2)	/	$17,359 \pm 0,001$	$28,240 \pm 0,001$
C-E2-Ac600-4+700-1-HT	21	$17,0 \pm 0,2$ (-2,1%)	$26,1 \pm 0,4$ (-7,6%)
C-E2-Ac600-4-HT	7	/	/
EMC-2 (lot 5)	/	$16,67 \pm 0,01$	$26,79 \pm 0,01$
C-E5-Ac600-1-HT	4	/	/
C-E5-Ac600-25-HT	25	$17,1 \pm 0,2$ (+2,6%)	$27,1 \pm 0,7$ (+1,2%)
C-E5-Ac650-5-HT	23	$16,5 \pm 0,1$ (-1,0%)	$26,3 \pm 0,2$ (-1,8%)
C-E5-Ac700-1-HT	9	/	/
C-E5-Ac700-4-HT	24	$16,8 \pm 0,2$ (+0,8%)	$26,7 \pm 0,2$ (-0,3%)
EMC-2 (lot 3)	/	$17,18 \pm 0,01$	$27,06 \pm 0,01$
C-E3-Ac600-5-HT	8	/	/
C-E3-Ac700-5-HT	23	$17,3 \pm 0,1$ (+0,7%)	$27,4 \pm 0,2$ (+1,2%)

^a Ces paramètres étant déterminés qu'à partir de 3 pics de diffraction plus ou moins intenses, l'analyse de ces données doit être pondérée.

La morphologie plaquettaire de la zéolithe est néanmoins conservée grâce au dépôt de carbone sur la surface permettant l'enrobage des cristaux et ceci quelle que soit la quantité de carbone déposée (Figure 81).

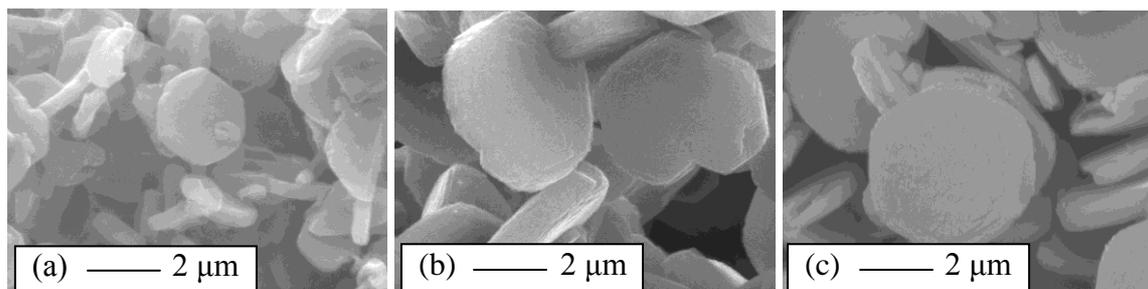


Figure 81 : Image de microscopie électronique en balayage des répliques carbonées (a) C-E2-Ac600-4-HT, (b) C-E5-Ac650-5-HT et (c) de la zéolithe EMC-2.

3.1.3.2 Manométrie d'adsorption d'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption d'azote (77K) des répliques carbonées sont données sur la Figure 82. Elles sont de type Ib.

L'observation des volumes poreux donnés dans le Tableau 10 met en évidence deux types de matériaux : les premiers présentent un volume poreux important essentiellement microporeux (1,3-1,4 cm³/g), les autres présentent un faible volume poreux (ex : 0,5 cm³/g pour l'échantillon C-E2-Ac600-4-HT). Ces deux types de matériaux sont caractérisés respectivement par une organisation à l'échelle nanométrique (observée par diffraction de rayons X) ou un désordre ainsi que par une quantité de carbone infiltrée élevée ou faible. Il semble donc qu'il y ait une corrélation entre ces trois paramètres. Les courbes de distribution en taille de pores sont présentées sur la Figure 83.

Tableau 10 : Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-E2-Ac600-4+700-1-HT, C-E2-Ac600-4-HT, C-E5Ac600-25-HT, C-E5-Ac650-5-HT, C-E5-Ac700-4-HT et C-E3-Ac700-5-HT.

Nom	Surface spécifique (modèle BET m ² /g) P/P ₀ = 0,01-0,05	Volume poreux total à P/P ₀ = 0,95 (cm ³ /g)	Volume microporeux ^a (cm ³ /g)	Volume mésoporeux ^b (cm ³ /g)
C-E2-Ac600-4+700-1-HT	3020 ± 50	1,4	1,3	0,1
C-E2-Ac600-4-HT	1060 ± 30	0,5	0,4	0,1
C-E5Ac600-25-HT	2900 ± 60	1,3	1,3	0,0
C-E5-Ac650-5-HT	3230 ± 60	1,4	1,4	0,0
C-E5-Ac700-4-HT	3000 ± 90	1,3	1,3	0,0
C-E3-Ac700-5-HT	2800 ± 200	1,3	1,3	0,0

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

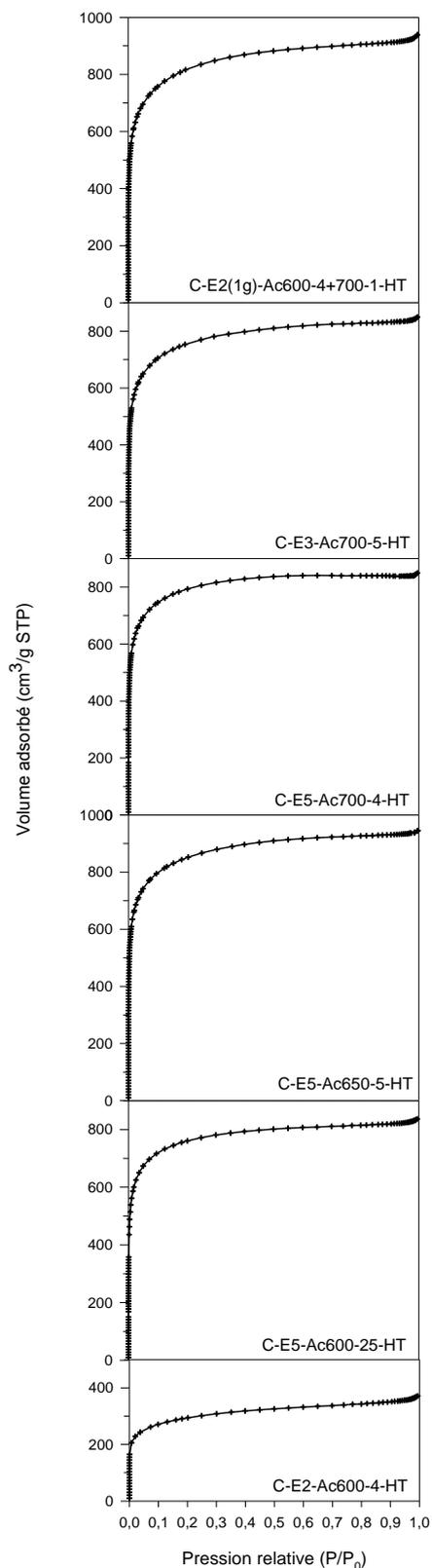


Figure 82 : Isothermes d'adsorption d'azote (77K) des répliques carbonées C-E2-Ac600-4-HT, C-E5-Ac600-25-HT, C-E5-Ac650-5-HT, C-E5-Ac700-4-HT et C-E3-Ac700-5-HT, C-E2-Ac600-4+700-1-HT.

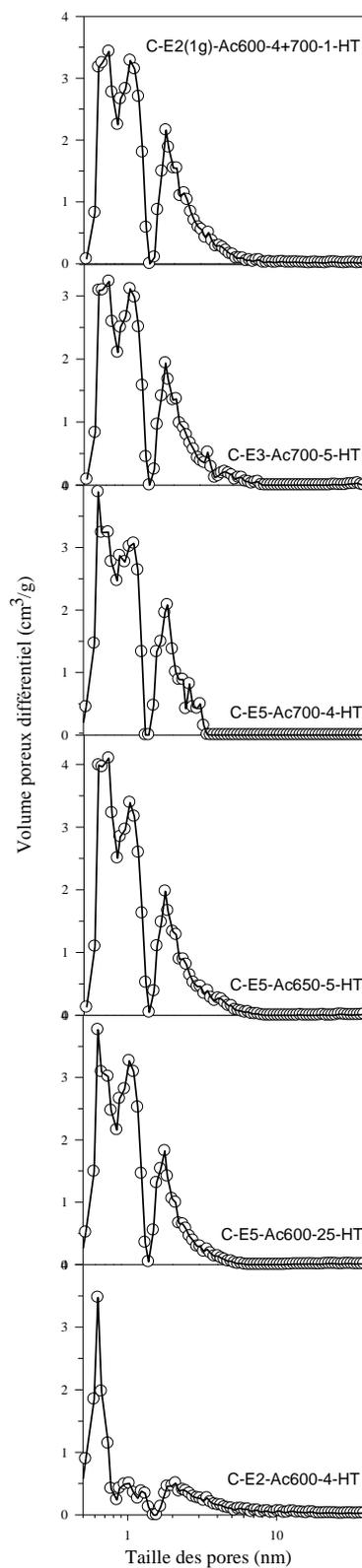


Figure 83 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) des répliques carbonées C-E2-Ac600-4-HT, C-E5-Ac600-25-HT, C-E5-Ac650-5-HT, C-E5-Ac700-4-HT et C-E3-Ac700-5-HT, C-E2-Ac600-4+700-1-HT.

Toutes les courbes ont une forme similaire, à l'exception de l'échantillon C-E2-Ac600-4-HT dont la structure s'est effondrée et qui présente un faible volume poreux. Les distributions montrent, comme précédemment trois maxima pour des diamètres de pore de 0,6, 1,0 et 1,8 nm. Dans le cas de l'échantillon C-E2-Ac600-4-HT, on observe que la contribution principale est due à la présence d' « ultramicropores » (0,6 nm) qui peuvent être attribuées à des défauts au sein des murs de carbone. La disparition des maxima à 1,0 et 1,8 nm, associée à l'absence des pics de diffraction de rayons X, confirme que ces types de porosité sont corrélés à l'obtention d'une structure ordonnée. Cet échantillon présente donc un faible volume microporeux en raison de l'effondrement de sa structure.

3.1.3.3 Conclusion.

A 600°C, si la durée d'infiltration est relativement courte (de 1 à 5 heures), la quantité de carbone infiltré est très faible (~4-8%, Tableau 9). Or, Hou et coll. [110] réalisent la réplique de la FAU dans des conditions similaires : infiltration par voie gazeuse de l'acétylène à 600°C pendant 4h. Ils obtiennent alors un matériau mixte contenant 25,9% de carbone. On peut donc penser qu'il est nécessaire d'adapter les conditions d'infiltration à la zéolithe. En effet, les propriétés du moule comme l'acidité, la structure poreuse ont certainement une influence sur l'infiltration. De plus, les conditions opératoires (masse de zéolithe, position du four) qui ne sont que très rarement explicitées dans la littérature, jouent un rôle essentiel, elles aussi. Nous avons néanmoins obtenu une réplique de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) par infiltration de l'acétylène mais avec un temps de contact entre la zéolithe et le gaz bien plus long (25h). Cet échantillon présente une quantité de carbone bien plus importante ainsi que des pics autour de 6° (2θ) et un volume microporeux important ($1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$). En outre, des résultats similaires ont pu être obtenus pour des infiltrations à plus hautes températures (650°C ou 700°C) et pour des durées plus courtes (4 ou 5 heures). Si le temps de contact entre la zéolithe et le gaz est trop court (1h), la quantité de carbone déposée est trop faible pour obtenir une réplique de la zéolithe. Dans tous les cas, le carbone déposé à la surface permet d'obtenir des carbones présentant la morphologie des cristaux de zéolithe.

3.2 IMPREGNATION PAR VOIE LIQUIDE D'ALCOOL FURFURYLIQUE.

Dans le cadre de l'étude de l'influence des paramètres de synthèse, nous avons étudié les conséquences de la nature liquide ou gazeuse du précurseur sur la réplique carbonée. Nous avons donc utilisé l'alcool furfurylique comme précurseur liquide de carbone. Le protocole d'imprégnation de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) par l'alcool furfurylique liquide

est décrit au chapitre 2. Cette étape peut précéder une infiltration d'acétylène gazeux. Afin de déterminer l'influence de l'imprégnation par l'alcool furfurylique, différents échantillons ont été synthétisés. Leurs conditions d'infiltration sont récapitulées dans le Tableau 11.

Tableau 11 : Récapitulatif des différentes étapes pour la synthèse des répliques carbonées C-E3-PFA700-4, C-E3-PFA700-4+Ac600-4-HT, C-E3-PFA+Ac600-4-HT, C-E3-PFA700-4+Ac700-4-HT, C-E2-Ac600-4-HT et C-E5-Ac700-4-HT.

Nom	Polymérisation de l'alcool furfurylique	Carbonisation du poly(alcool furfurylique)	CVD de l'acétylène	Traitement thermique
C-E3-PFA700-4	80°C 24h + 150°C 8h	700°C 4h	non	non
C-E3-PFA700-4+Ac600-4-HT	80°C 24h + 150°C 8h	700°C 4h	600°C 4h	900°C 4h
C-E3-PFA+Ac600-4-HT	80°C 24h + 150°C 8h	non	600°C 4h	900°C 4h
C-E3-PFA700-4+Ac700-4-HT	80°C 24h + 150°C 8h	700°C 4h	700°C 4h	900°C 4h
C-E2-Ac600-4-HT	non	non	600°C 4h	900°C 4h
C-E5-Ac700-4-HT	non	non	700°C 4h	900°C 4h

3.2.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes des différents échantillons décrits ci-dessus sont présentés sur la Figure 84. Ils sont comparés à celui de la zéolithe EMC-2 et à celui de l'échantillon C-E2-Ac600-4+700-1-HT. Nous n'avons pas représenté les diffractogrammes pour les angles supérieurs à 10° en 2 θ car les échantillons ne présentent alors aucun pic.

Pour les échantillons C-E3-PFA700-4 et C-E2-Ac600-4-HT, aucun pic de diffraction n'est détecté. On peut penser que les quantités de carbones introduites lors de la synthèse de ces échantillons est trop faible (~7% - Tableau 12) pour maintenir la nano-structuration du réseau carboné et que celle-ci s'effondre lors de la dissolution de la silice.

Les autres échantillons présentent trois pics de diffraction autour de 6° (2 θ). La symétrie hexagonale due au matériau hôte est donc conservée. Ces trois pics sont cependant mieux définis dans le cas de la réplique carbonée obtenue par une double infiltration (échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT). Ce matériau présente donc moins de défauts à l'échelle nanométrique au sein de sa structure, bien que la quantité de carbone introduite dans le moule soit similaire à celles des autres échantillons (~20% - Tableau 12). L'amélioration de la qualité de la structure ne vient donc pas du seul fait de la quantité de carbone infiltrée dans la zéolithe. On peut penser, comme l'explique Didion [146] que l'alcool furfurylique permettrait de remplir plus uniformément le moule et que la polymérisation ultérieure de celui-ci conduirait à une couche de carbone sur les murs. Cette dernière favoriserait le craquage direct du précurseur gazeux sur les parois. Il s'en suivrait un remplissage plus homogène du moule. Par ailleurs, il permet d'abaisser la température de dépôt ce qui limite la

quantité de carbone présente à la surface externe du moule. On peut noter que dans le cas de l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT, le dépôt chimique en phase vapeur de l'acétylène a été réalisé alors que l'alcool furfurylique a été polymérisé et non pas carbonisé. On peut donc aussi se demander si cet échantillon est meilleur par le fait de la double infiltration ou par le fait que le PFA soit non carbonisé. Si on compare les échantillons C-E3-PFA700-4, C-E2-Ac600-4-HT et C-E3-PFA700-4+Ac600-4-HT, on remarque que la double infiltration permet d'augmenter la quantité de carbone infiltré (Tableau 12). On observe alors 3 pics de diffraction de rayons X. En revanche, la comparaison des diffractogrammes de rayons X des échantillons C-E3-PFA700-4+Ac600-4-HT et C-E3-PFA+Ac600-4-HT montre que la carbonisation du PFA n'est pas favorable à la réplique (Figure 84).

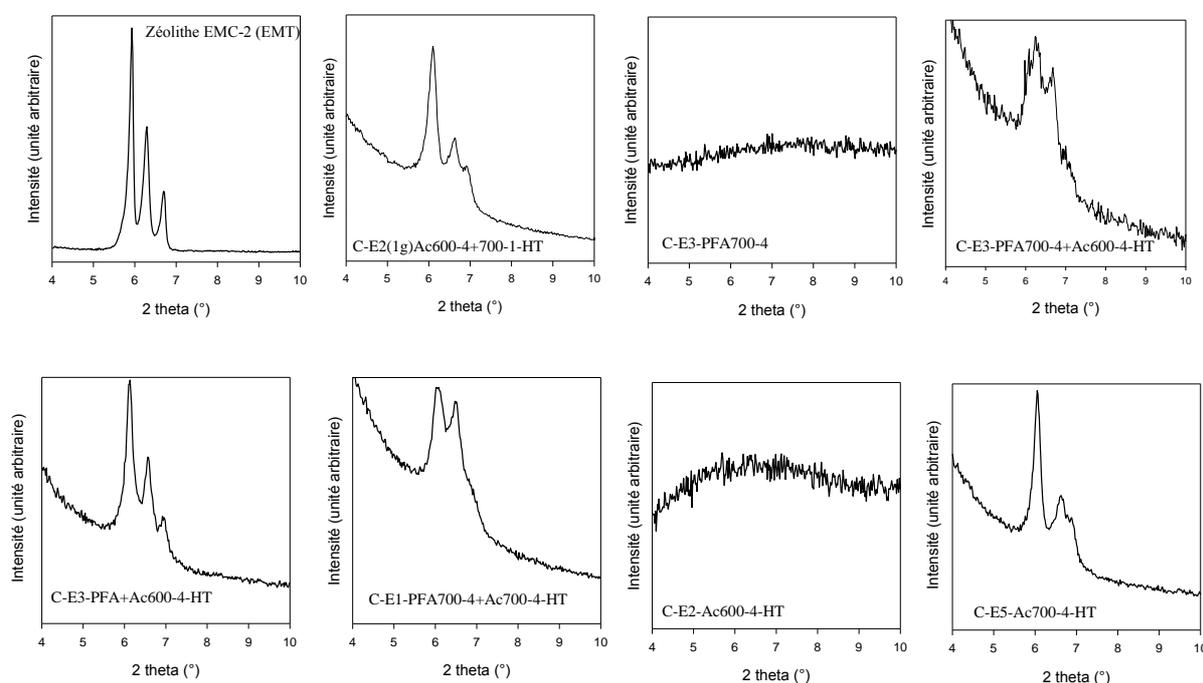


Figure 84 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) et des répliques carbonées C-E2-Ac600-4+700-1-HT, C-E3-PFA700-4, C-E3-PFA700-4+Ac600-4-HT, C-E3-PFA+Ac600-4-HT, C-E3-PFA700-4+Ac700-4-HT, C-E2-Ac600-4-HT, C-E5-Ac700-4-HT.

Les paramètres de maille des échantillons carbonés et des moules zéolithiques sont reportés dans le Tableau 12. La plus forte contraction des paramètres de maille est observée pour l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT. Ceci est probablement dû à l'absence de l'étape de carbonisation à 700°C du polymère d'alcool furfurylique et que celle-ci a lieu en même temps que le dépôt en phase gazeuse de l'acétylène.

Tableau 12 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe EMC-2) et paramètres de maille de la zéolithe EMC-2 et des répliques carbonées C-E2-Ac600-4+700-1-HT, C-E2-Ac600-4-HT, C-E5-Ac700-4-HT, C-E3-PFA700-4, C-E3-PFA700-4+Ac600-4-HT, C-E3-PFA+Ac600-4-HT et C-E3-PFA700-4+Ac700-4-HT.

Nom	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Paramètre de maille a (Å) ^a (variations relatives de ces paramètres par rapport à la zéolithe EMC-2).	Paramètre de maille c (Å) ^a (variations relatives de ces paramètres par rapport à la zéolithe EMC-2).
EMC-2 (lot 2)	/	17,359 ± 0,001	28,240 ± 0,001
C-E2-Ac600-4+700-1-HT	21	17,0 ± 0,2 (-2,1%)	26,1 ± 0,4 (-7,6%)
C-E2-Ac600-4-HT	7	/	/
EMC-2 (lot 5)	/	16,67 ± 0,01	26,79 ± 0,01
C-E5-Ac700-4-HT	24	16,8 ± 0,2 (+0,8%)	26,7 ± 0,2 (-0,3%)
EMC-2 (lot 3)	/	17,18 ± 0,01	27,06 ± 0,01
C-E3-PFA700-4	7	/	/
C-E3-PFA700-4+Ac600-4-HT	21	17,1 ± 0,1 (-0,5%)	27,5 ± 0,2 (-1,6%)
C-E3-PFA+Ac600-4-HT	20	16,1 ± 0,1 (-6,3%)	26,2 ± 0,1 (-3,2%)
C-E3-PFA700-4+Ac700-4-HT	21	16,8 ± 0,8 (-2,1%)	27,0 ± 0,5 (-0,2%)

^a Ces paramètres étant déterminés qu'à partir de 3 pics de diffraction plus ou moins intenses, l'analyse de ces données doit être pondérée.

3.2.2 Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.

Les isothermes d'adsorption d'azote (77K) sont présentées sur la Figure 85.

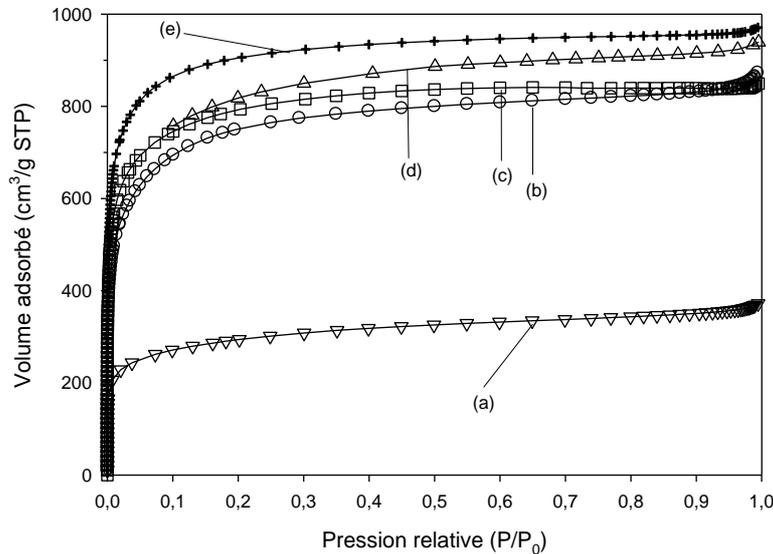


Figure 85 : Isothermes d'adsorption d'azote (77K) des répliques carbonées (a) C-E2-Ac600-4-HT, (b) C-E3-PFA700-4+Ac700-4-HT, (c) C-E5-Ac700-4-HT, (d) C-E2-Ac600-4+700-1-HT, (e) C-E3-PFA+Ac600-4-HT.

Les courbes de désorption ne sont pas représentées car elles se superposent aux courbes d'adsorption. Ces isothermes sont de types Ib. Mis à part l'échantillon C-E2-Ac600-4-HT qui présente un volume poreux faible (0,5 cm³/g, Tableau 13), les autres répliques

carbonées ont des volumes poreux, essentiellement microporeux, importants ($>1,3 \text{ cm}^3/\text{g}$, Tableau 13). On peut remarquer que l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT, dont la structure est la mieux définie, présente la surface spécifique et le volume poreux les plus élevés ($3510 \text{ m}^2/\text{g}$, $1,5 \text{ cm}^3/\text{g}$, Tableau 13).

Tableau 13 : Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-E2-Ac600+700-4+1-HT, C-E3-PFA+Ac600-4-HT, C-E3-PFA700-4+Ac700-4-HT, C-E2-Ac600-4-HT, C-E5-Ac700-4-HT.

Nom	Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0 = 0,01-0,05$	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Volume microporeux ^a (cm^3/g)	Volume mésoporeux ^b (cm^3/g)
C-E2-Ac600-4+700-1-HT	3020 ± 50	1,4	1,3	0,1
C-E3-PFA+Ac600-4-HT	3510 ± 60	1,5	1,3	0,2
C-E3-PFA700-4+Ac700-4-HT	2760 ± 60	1,3	1,3	0,0
C-E2-Ac600-4-HT	1060 ± 30	0,5	0,4	0,1
C-E5-Ac700-4-HT	3000 ± 90	1,3	1,3	0,0

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Les distributions poreuses calculées par la méthode DFT sont montrées sur la Figure 86.

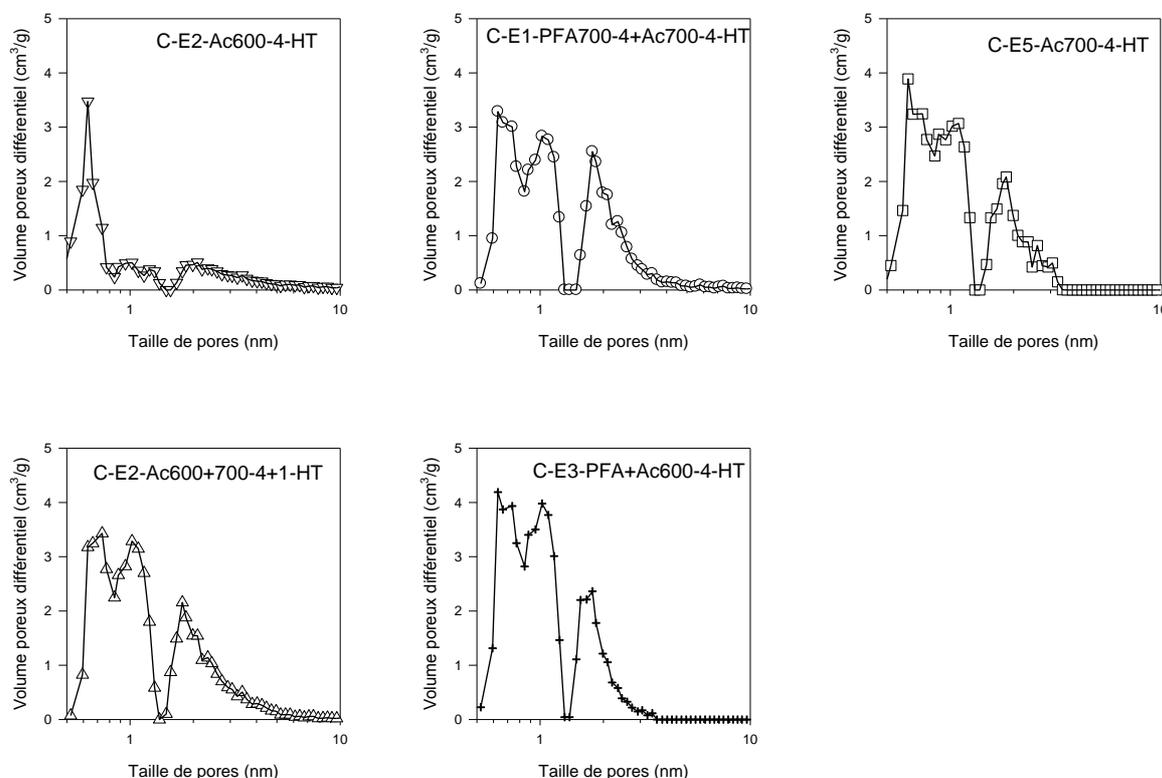


Figure 86 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) des répliques carbonées C-E2-Ac600-4-HT, C-E3-PFA700-4+Ac700-4-HT, C-E5-Ac700-4-HT, C-E2-Ac600-4+700-1-HT, C-E3-PFA+Ac600-4-HT.

Les échantillons présentent comme précédemment trois types de porosité. On peut remarquer que l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT qui adsorbe le plus aux très basses pressions présente les porosités centrées sur 0,6 nm (défauts) et 1 nm (dûe à la dissolution de la zéolithe) les plus importantes.

3.2.3 Conclusion.

L'alcool furfurylique seul ne permet pas d'infiltrer un grand pourcentage de carbone. Lorsque la double infiltration est faite, le pourcentage de carbone n'est pas plus important que lorsque seule l'infiltration chimique en phase vapeur de l'acétylène est faite. Néanmoins, cette étape permet de réaliser l'infiltration de l'acétylène à une température plus basse, limitant ainsi le dépôt à la surface externe de la zéolithe et favorisant l'infiltration du précurseur gazeux au cœur de la zéolithe en augmentant son libre parcours moyen. La réplique est alors de meilleure qualité et le matériau est mieux structuré avec un volume microporeux plus important. L'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT, obtenu avec du PFA non carbonisé suivi d'une infiltration à l'acétylène, présente donc la meilleure structuration et la plus forte microporosité.

3.3 INFLUENCE DU TRAITEMENT THERMIQUE A HAUTE TEMPERATURE (HT).

Nous nous sommes intéressés à l'influence du traitement thermique qui est effectué sur le composite silice/carbone après l'infiltration du précurseur de carbone. En effet, Ma et coll. [121] ont montré que ce traitement à 900°C pendant 4 h améliorerait l'ordre structural du matériau. Ils ont émis l'hypothèse que ce traitement permettrait de mieux carboniser le carbone qui se trouve à l'intérieur des canaux et que la structure deviendrait alors plus rigide et plus stable. La plupart des synthèses de répliques de zéolithes décrites dans la littérature adoptent ce traitement thermique sans qu'une étude complète ait été réalisée pour comprendre les phénomènes mis en jeu durant cette étape de carbonisation à haute température. L'objectif de ce paragraphe est de tenter de répondre à cette problématique.

Afin d'étudier l'influence du paramètre « température », nous avons choisi de caractériser deux échantillons présentant une bonne organisation structurale, un grand volume poreux et une grande surface spécifique C-E3-PFA+Ac600-4-HT et C-E5-Ac650-5-HT et de les comparer à leurs analogues de synthèse qui n'ont pas subi de traitement thermique : C-E3-PFA+Ac600-4 et C-E5-Ac650-5. Ils ont donc été caractérisés par diffraction de rayons X, manométrie d'adsorption d'azote, spectroscopie Raman, porosimétrie par intrusion de

mercure, analyse chimique, désorption chimique thermo programmée avec identification des espèces gazeuses et détermination de la surface des sites actifs.

3.3.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X des répliques carbonées et de la zéolithe EMC-2 sont montrés sur la Figure 87. Les matériaux qui n'ont pas subi de traitement thermique ne présentent pas de pic en diffraction de rayons X tandis que les autres matériaux présentent trois pics de diffraction vers 6° en 2θ . Les répliques C-E3-PFA+Ac600-4-HT et C-E5-Ac650-5-HT conservent donc la symétrie hexagonale du matériau hôte.

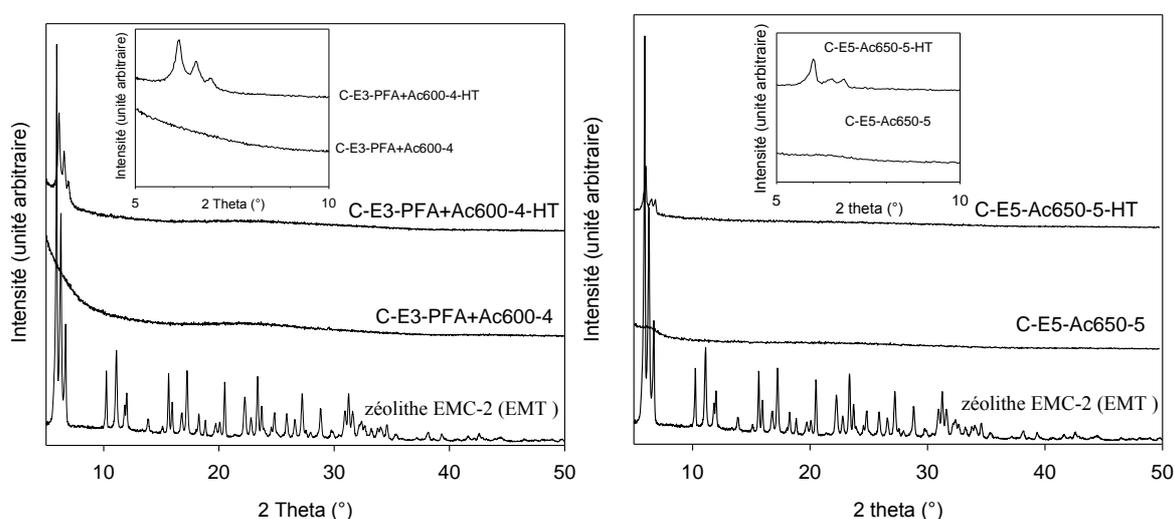


Figure 87 : Diffractogrammes de rayons X ($\text{Cu K}\alpha_1$) de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) et des répliques carbonées C-E3-PFA+Ac600-4-HT, C-E3-PFA+Ac600-4, C-E5-Ac650-5-HT et C-E5-Ac650-5. En insertion, zoom entre 5 et 10° (2θ) pour les répliques carbonées.

Le traitement thermique entre 600 (ou 650°C) et 900°C ne fait pas varier de façon notable les quantités de carbone présentes dans la zéolithe comme nous le montre les valeurs reportées dans le Tableau 14.

Tableau 14 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe EMC-2) et valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-E3-PFA+Ac600-4-HT, C-E3-PFA+Ac600-4, C-E5-Ac650-5-HT et C-E5-Ac650-5.

Nom	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0 = 0,01-0,05$	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Volume microporeux ^a (cm^3/g)	Volume mésoporeux ^b (cm^3/g)
C-E3-PFA+Ac600-4-HT	20	3510 ± 60	1,5	1,3	0,2
C-E3-PFA+Ac600-4	20	1010 ± 30	0,5	0,4	0,1
C-E5-Ac650-5-HT	23	3230 ± 60	1,4	1,4	0,0
C-E5-Ac650-5	23	1800 ± 50	0,9	0,7	0,2

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

3.3.2 Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77K (Figure 88) sont pour les quatre échantillons de type Ib. Les matériaux ayant subi un traitement thermique présentent des volumes poreux bien plus importants ($1,4-1,5 \text{ cm}^3/g$) que les deux autres ($0,5-0,9 \text{ cm}^3/g$) (Tableau 14). En outre, Les échantillons sans traitement thermique présentent une hystérèse qui se ferme à des pressions relatives de 0,1-0,2 à la désorption ; ce comportement est analogue à celui décrit au paragraphe 3.1.1.2 pour des répliques carbonées ne présentant pas de nano-organisation.

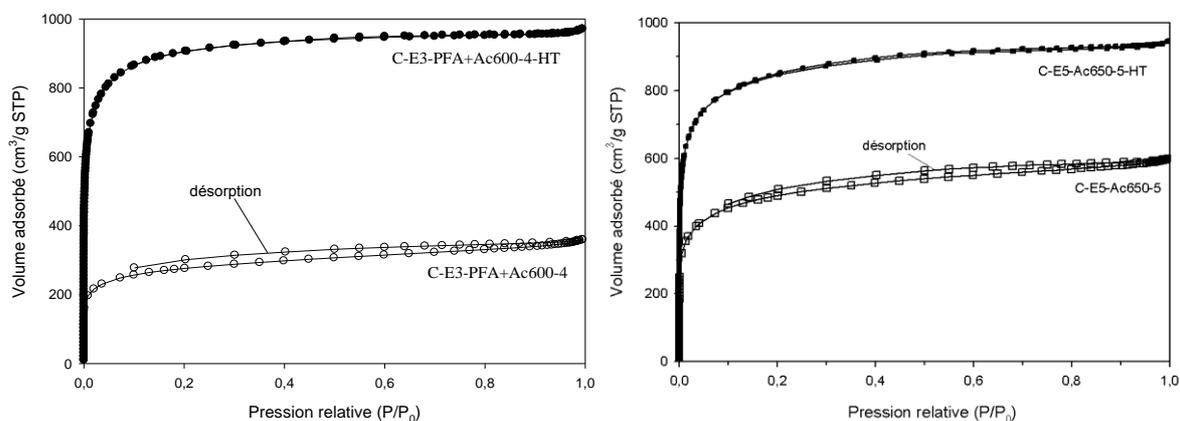


Figure 88 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77K) des répliques carbonées C-E3-PFA+Ac600-4-HT, C-E3-PFA+Ac600-4, C-E5-Ac650-5-HT et C-E5-Ac650-5.

Les distributions en tailles de pores (Figure 89) présentent comme précédemment trois tailles de pores.

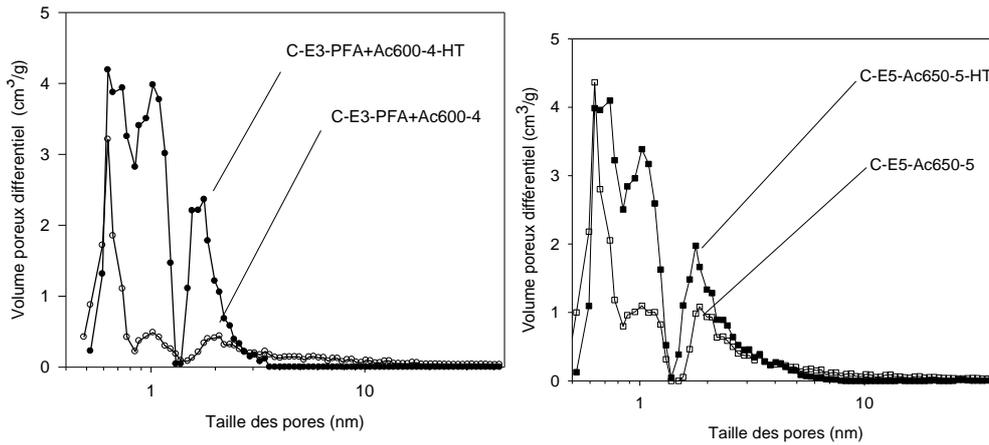


Figure 89 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) des répliques carbonées C-E3-PFA+Ac600-4-HT, C-E3-PFA+Ac600-4, C-E5-Ac650-5-HT et C-E5-Ac650-5.

On peut remarquer que la porosité centrée sur 1 nm est très faible pour les échantillons n'ayant pas été traités à 900°C. Cette porosité étant liée à la dissolution du mur de la zéolithe, ceci est en accord avec la diffraction de rayons X, pour laquelle aucun pic n'est observé pour ces échantillons. On peut donc penser que la structure s'effondre lors de la dissolution de la zéolithe.

3.3.3 Porosimétrie par intrusion de mercure.

La porosimétrie d'intrusion de mercure permet d'obtenir des informations sur la macroporosité et la grande mésoporosité des échantillons. En effet, le domaine de pressions dans lequel sont réalisées les mesures ne permet pas d'explorer les petits mésopores et les micropores qui sont caractéristiques de nos matériaux. Les courbes d'intrusion et d'extrusion de mercure des échantillons C-E3-PFA+Ac600-4-HT et C-E3-PFA+Ac600-4 sont reportées sur la Figure 90.

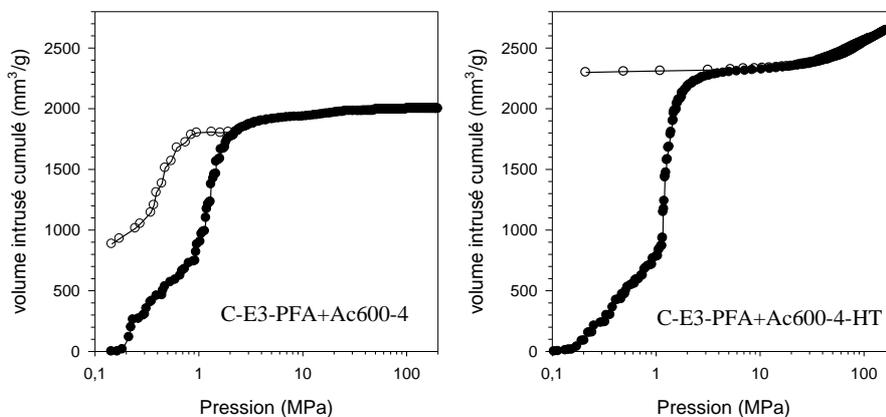


Figure 90 : Courbes d'intrusion (●) et d'extrusion (○) de mercure des échantillons C-E3-PFA+Ac600-4-HT et C-E3-PFA+Ac600-4.

On observe, pour les deux échantillons, un saut brusque de volume à une pression donnée (environ 1 MPa) ce qui correspondrait à de la porosité interparticulaire avec des pores cylindriques d'1 μm . Dans le cas de l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4, la forte intrusion à 1MPa entraînerait un tassement des plaquettes et donc la macroporosité serait moins importante que dans le cas de l'échantillon ayant subi un traitement thermique, celui-ci permettant de rigidifier l'édifice macroscopique. Cependant, ce type de porosité n'a pas été observé par MEB au sein des plaquettes dont la taille est d'environ 2-3 μm de longueur et 1 μm d'épaisseur. On peut également penser que cette forte intrusion à 1 MPa est due à un effondrement de la structure macroscopique. Malheureusement, cette hypothèse n'a pas pu être vérifiée.

Dans le cas de l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4, la forte intrusion à 1MPa entraînerait un tassement des plaquettes et donc la macroporosité serait moins importante que dans le cas de l'échantillon ayant subi un traitement thermique celui-ci permettant de rigidifier l'édifice macroscopique.

D'autre part, les courbes d'extrusion sont très différentes. Pour l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT, l'extrusion se produit uniquement entre 200 MPa et 10 MPa. Le volume extrudé est de plus relativement faible au regard du volume intrusé (respectivement 0,5 cm^3/g contre 2,7 cm^3/g). L'intrusion/extrusion dans les pores submicrométriques semble donc réversible alors que l'affaissement de la structure macroscopique à des pressions supérieures à 1 MPa ne l'est pas. Néanmoins, comme l'a montré l'étude de Hou et coll.[169], la densification d'un matériau analogue (la réplique de la zéolithe Y) à des pressions de l'ordre de 150 MPa s'accompagne de la diminution du volume poreux (ici microporeux), du degré d'organisation de la nanoporosité et de la taille des micropores. En revanche, pour l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4, l'extrusion est presque complète, environ 1,1 cm^3/g entre 200 et 0,03 MPa. La courbe d'extrusion a aussi une forme proche de celle de l'intrusion même si elle forme avec cette dernière une légère hystérèse. On peut penser que le composé carboné est ici plus flexible que lorsqu'il a subi un traitement à 900°C.

3.3.4 Spectroscopie Raman.

Les spectres Raman des échantillons C-E3-PFA+ Ac600-4-HT et C-E3-PFA+Ac600-4 (Figure 91) présentent les caractéristiques typiques des matériaux carbonés : la bande tangentielle G vers 1590 cm^{-1} (1585 cm^{-1} pour C-E3-PFA+ Ac600-4-HT et 1582 cm^{-1} pour C-E3-PFA+Ac600-4) et la bande D vers 1330 cm^{-1} (1326 cm^{-1} C-E3-PFA+ Ac600-4-HT et 1332 cm^{-1} pour C-E3-PFA+Ac600-4). Les positions de la bande G sont proches de celle de la

bande G du graphite hexagonal parfait (1580 cm^{-1}). La longueur de cohérence des plans graphitiques La a été calculée à partir des rapports d'intensité des pics G et D selon la formule empirique suivante : $\frac{I_D}{I_G} = \frac{C(\lambda)}{La}$; $C(\lambda) = -12,6 + \lambda * 0.033$; $\lambda=632,8\text{nm}$. Les valeurs obtenues sont assez faibles, autour de 2 nm pour les deux échantillons et à la limite de validité de ce modèle. Cette taille correspond approximativement aux unités $C_{36}H_9$ proposé dans le modèle structural de Nishihara et coll. [147] dont la taille serait de l'ordre de 1 nm. Par ailleurs, il convient de remarquer qu'une structure de type graphitique a uniquement été observée par TEM sur la surface externe des particules mais que cette fraction reste largement minoritaire.

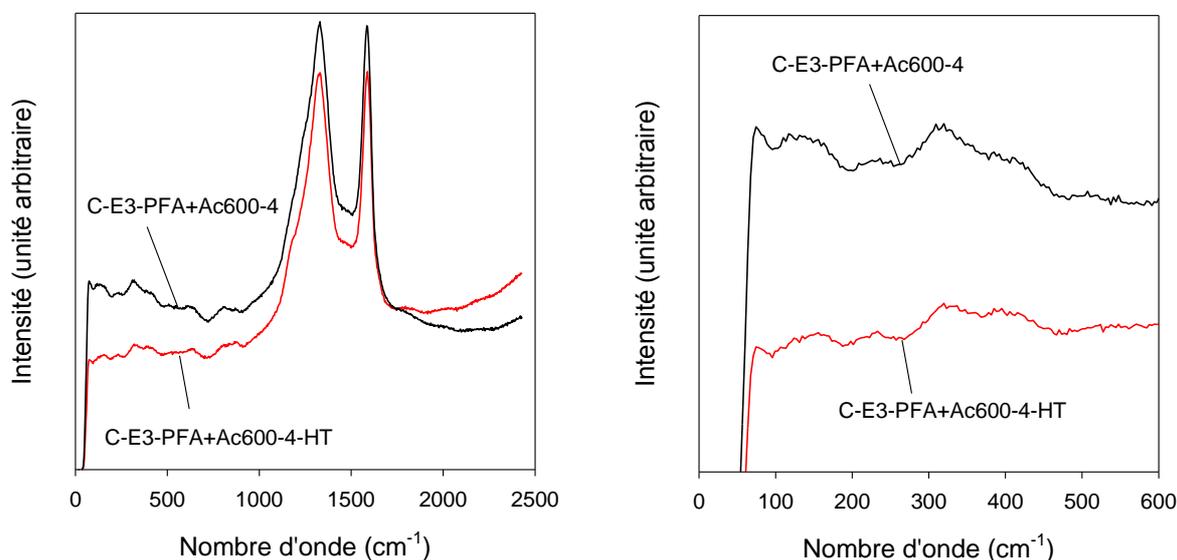


Figure 91 : Spectres Raman des répliques carbonées C-E3-PFA+ Ac600-4-HT et C-E3-PFA+Ac600-4.
(Longueur d'onde du laser 632,8nm)

Un zoom entre 0 et 600 cm^{-1} est également représenté sur la Figure 91. Différentes bandes larges apparaissent, en particulier vers 350 et 400 cm^{-1} . Les mêmes types de bande sont observés par Nishihara [147] pour la réplique carbonée de la zéolithe FAU. Les auteurs attribuent ces bandes à la présence des plans graphène courbes, de taille nanométrique, avec un très petit rayon de courbure. La taille et la courbure de ces entités seraient liées à l'accommodation forcée des plans graphènes dans la porosité nanométrique de la zéolithe.

Il est généralement possible de déconvoluer ces spectres en plusieurs pics de type Lorentzien [170]. Pour les nombres d'onde compris entre 1000 et 2000 cm^{-1} , on trouve 5 composantes (Figure 92). La bande G vers 1580 cm^{-1} est caractéristique des graphites fortement organisés. La bande D_1 vers 1325 cm^{-1} a été attribuée aux atomes de carbone d'un

feuillelet graphène situés à proximité immédiate d'un défaut du réseau comme les bords du plan graphène. La bande D_2 vers 1620 cm^{-1} correspondrait à des vibrations du réseau analogue à celle de la bande G mais impliquant les feuillets de graphène situés à la surface d'un cristal graphitique. Dans notre cas, du fait du fort confinement présent dans la porosité de la zéolithe, cette vibration pourrait correspondre à celle des nanographènes isolés. La bande D_3 vers 1450 cm^{-1} est caractéristique des carbones amorphes. La bande D_4 vers 1170 cm^{-1} est un épaulement de la bande D_1 ; elle correspondrait à la vibration de liaisons carbone-carbone de type sp^2 - sp^3 . La forte superposition de ces bandes larges pose des problèmes dans la déconvolution du spectre d'absorption Raman puisqu'elle peut introduire une incertitude statistique considérable. Néanmoins, sa prise en compte dans la déconvolution semble être nécessaire et justifiée [170].

Nous avons déconvolué le spectre en 4 pics correspondant aux bandes de vibration G (ou D_2), D_1 , D_3 et D_4 .

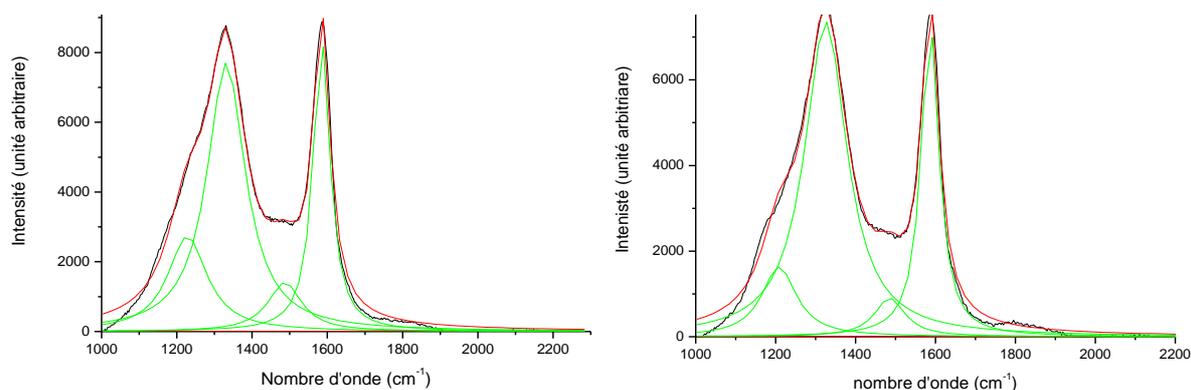


Figure 92 : Spectres Raman des répliques carbonées C-E3-PFA+ Ac600-4-HT et C-E3-PFA+Ac600-4 (spectre observé en noir, spectre calculé en rouge, déconvolution en vert) entre 1000 et 2000 cm^{-1} (longueur d'onde du laser $632,8\text{nm}$)

La forte superposition des pics D_2 et G n'a pas permis de les séparer. Par ailleurs, ces derniers pics correspondent au même mode de vibration du graphène, respectivement à la surface du graphite (ou pris en sandwich dans un composé d'intercalation) et au cœur d'un cristal de graphite. Lorsque le feuillelet graphène est isolé, la bande D_2 remplace alors la bande G [170]. Les caractéristiques des pics sont reportées dans le Tableau 15.

Tableau 15 : Caractéristiques des différentes bandes observées par déconvolution des spectres Raman entre 1000 et 2000 cm^{-1} des répliques carbonées C-E3-PFA+ Ac600-4-HT et C-E3-PFA+Ac600-4 (longueur d'onde du laser 632,8nm).

Maximum (cm^{-1}) (coefficient de détermination)	Bande	Aire relative par rapport à D_1 (%)	Largeur à mi hauteur (cm^{-1})	Intensité relative par rapport à D_1 (%)	Rapport des aires A_{D_i}/A_G
C-E3-PFA+Ac600-4 ($R^2=0,99557$)					
1228,1	D_4	36	126,60	33	$A_{D_4}/A_G = 0,8$
1331,3	D_1	100	123,67	92	$A_{D_1}/A_G = 2,1$
1486,8	D_3	16	109,19	17	$A_{D_3}/A_G = 0,3$
1584,9	G, D_2	48	54,41	100	1
C-E3-PFA+Ac600-4-HT ($R^2=0,99488$)					
1208,4	D_4	18,1	105,42	22	$A_{D_4}/A_G = 0,4$
1325,4	D_1	100,0	128,46	100	$A_{D_1}/A_G = 2,4$
1485,4	D_3	8,8	92,57	12	$A_{D_3}/A_G = 0,2$
1586,7	G, D_2	41,5	54,05	99	1

Du fait du nombre important de pics, il convient d'être prudent sur les conclusions que l'on peut tirer de la déconvolution des bandes d'absorption. Néanmoins, la comparaison des deux spectres fait apparaître avec le traitement thermique un déplacement de la bande D_4 vers les plus petits nombre d'onde (1228 à 1208 cm^{-1}) et une chute de son intensité (A_{D_4}/A_G passe de 0,8 à 0,4) alors que l'aire des autres pics varie peu. On peut penser que comme le traitement thermique ne s'accompagne pas d'une variation de masse significative, un réarrangement de la structure du carbone se produit en milieu confiné avec une augmentation du caractère sp^2 du carbone au détriment du carbone sp^3 .

3.3.5 Analyse chimique

Une analyse chimique a été réalisée sur les échantillons C-E3-PFA+Ac600-4-HT et C-E3-PFA+Ac600-4 au centre d'analyse du CNRS. Les quantités de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, de fluor, de silice et d'azote sont reportées dans le Tableau 16. Il faut remarquer que les analyses ont été faites sur les échantillons non-dégazés et donc susceptible de contenir des molécules adsorbées telles que l'eau, ce qui pourrait fausser les résultats. On peut cependant constater que la quantité d'oxygène est plus importante lorsque le traitement à 900°C a été effectué. Cette tendance a été déjà observée par Didion [146] pour la réplique de la faujasite. Il en déduit que l'oxygène présent dans les répliques carbonées pourrait provenir de la migration d'atomes d'oxygène de la zéolithe vers le carbone. Cette explication semble difficilement acceptable. L'oxygène proviendrait donc du traitement post-synthèse (dissolution de la matrice, lavage...) ou de traces présents dans les gaz utilisés. Le matériau carboné ayant subi un traitement à 900°C, présentant une plus grande surface spécifique et un plus grand volume poreux, il pourrait adsorber plus facilement de l'oxygène. D'autre part, le

traitement thermique s'accompagne d'une diminution de la quantité d'hydrogène consécutive à la réorganisation du carbone comme l'a déjà montré la spectroscopie Raman avec une diminution du nombre de carbone sp^3 au profit de carbone sp^2 . Ce réarrangement s'accompagne donc d'une diminution du nombre de liaison possible du carbone avec l'hydrogène. Ce carbone pourrait présenter une très grande réactivité vis-à-vis de l'oxygène ce qui expliquerait sa forte teneur en oxygène et son faible, degré d'hydrogénation.

Il convient de remarquer que le pourcentage massique total est inférieur à 100%. Ceci est lié à la forte hygroscopicité des carbones et à la présence d'eau adsorbée (entre 10 et 20 % en masse selon les échantillons) qui n'est que partiellement prise en compte dans les analyses. Cependant, cette eau résiduelle, ne permet pas à elle seule d'expliquer la plus forte teneur en oxygène de l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT puisque cet échantillon présente également la plus faible teneur en hydrogène.

Tableau 16 : Résultats de l'analyse chimique des carbones C-E3-PFA+ Ac600-4-HT et C-E3-PFA+Ac600-4.

	Pourcentage massique en carbone (%)	Pourcentage massique en hydrogène (%)	Pourcentage massique en oxygène (%)	Pourcentage massique en fluor (%)	Pourcentage massique en silice (%)	Pourcentage massique en azote (%)
C-E3-PFA+Ac600-4-HT	78	1,5	5,4	0,6	0,15	0,24
C-E3-PFA+Ac600-4	92	2,5	2,4	0,9	0,08	0,10

3.3.6 Désorption chimique thermo programmée et mesure de l'aire des sites actifs.

Des analyses de désorption thermo programmée ont été réalisées sur les deux répliques carbonées. Elles permettent de déterminer la quantité d'oxygène et d'hydrogène présent dans le carbone et d'avoir certaines informations quant à la nature des fonctions chimiques oxygénées de surface. Ces informations sont obtenues en suivant par spectroscopie de masse le dégagement des molécules de H_2 , H_2O , CO et CO_2 en fonction de la température. A titre d'exemple, la décomposition des groupes oxygénés de surface peut être résumée par la Figure 93. Ce schéma réactionnel est compliqué par l'existence de réactions parasites comme l'équilibre chimique de Boudouard ($C_{(s)} + CO_{2(g)} \leftrightarrow 2CO_{(g)}$) pour lequel le dioxyde de carbone libéré réagit avec le carbone solide pour donner du monoxyde de carbone. Cette réaction est favorisée par une augmentation de la température et une diminution de la pression.

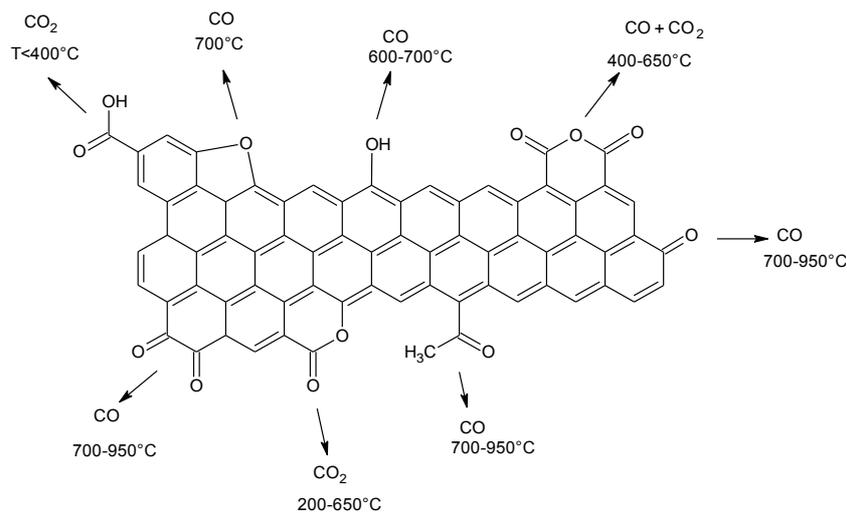


Figure 93 : Décomposition des fonctions oxygénées de surface en fonction de la température d'après Wilmet [171].

Les vitesses de désorption de ces quatre espèces en fonction de la température sont présentées sur la Figure 94 pour les deux répliques carbonées. Le pic de dihydrogène observé à haute température ($>600^{\circ}\text{C}$) est dû à la réorganisation de la structure atomique du carbone, en accord avec la spectroscopie Raman et l'analyse chimique. Ce phénomène est bien entendu plus marqué pour l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4 (Figure 95) mais se poursuit également pour l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT malgré le traitement thermique préalable à plus haute température. Par ailleurs, on constate que la quantité d'oxygène est plus importante pour l'échantillon ayant subi le traitement thermique, en accord avec l'analyse chimique. Seul cet échantillon présente alors un dégagement marqué de CO et CO₂ pour respectivement des températures supérieures à 300 et 600°C. Nous avons tenté de déconvoluer ces courbes de désorption de CO et CO₂ en utilisant plusieurs courbes gaussiennes. Mais il est nécessaire d'utiliser un grand nombre de pics pour obtenir une courbe fittant correctement la courbe expérimentale. On peut donc penser que la surface de ces échantillons est composée de groupements oxygénés de nature très diverse. En outre, chaque pic peut correspondre à un type de groupement fonctionnel contenant de l'oxygène ou résulter d'une réaction secondaire de ces groupes fonctionnels. Aussi il est difficile d'attribuer chaque pic à un groupe fonctionnel précis.

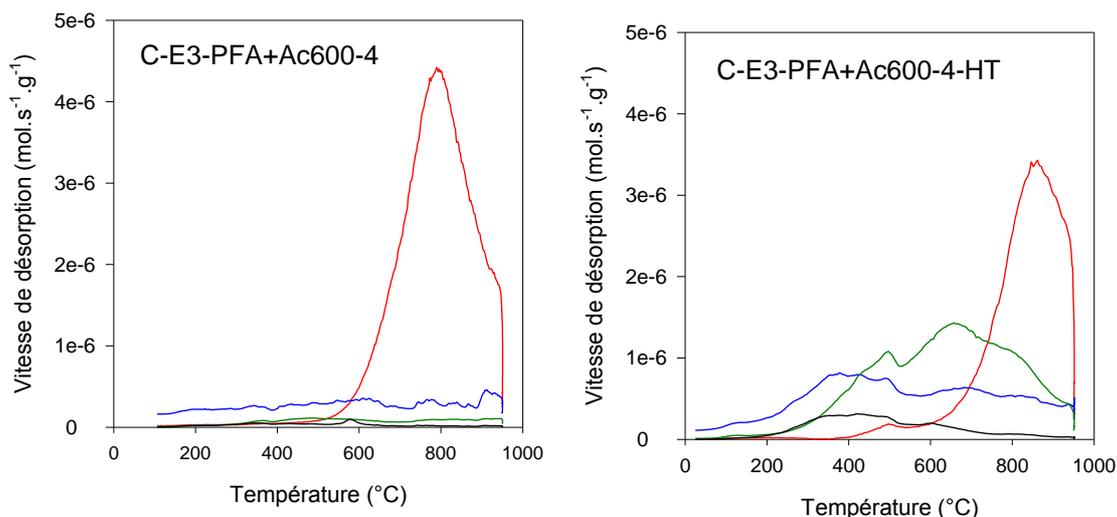


Figure 94 : Courbes de désorption thermo programmée des échantillons C-E3-PFA+Ac600-4 et C-E3-PFA+Ac600-4-HT. (rouge H₂, bleu H₂O, vert CO et noir CO₂)

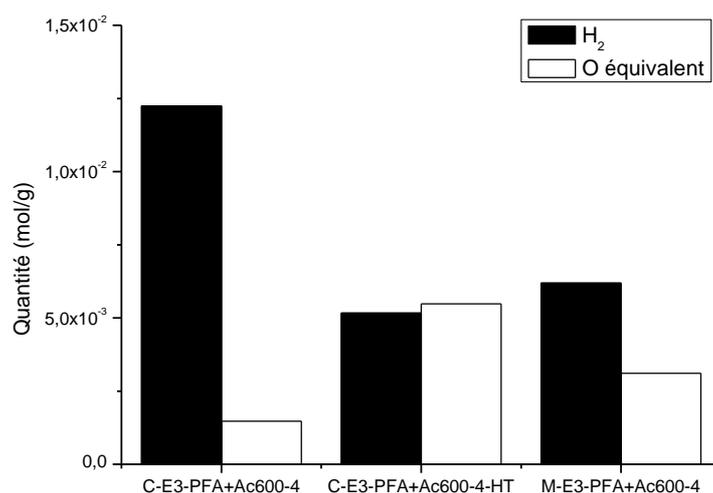


Figure 95 : Quantités d'oxygène (calculées à partir des émissions de CO et CO₂) et de dihydrogène désorbées sur les matériaux carbonés C-E3-PFA+Ac600-4 et C-E3-PFA+Ac600-4-HT et sur le matériau composite (zéolithe/carbone) M-E3-PFA+Ac600-4.

La désorption en température programmée a été également réalisée sur l'échantillon composite zéolithe / carbone avant le traitement thermique (M-E3-PFA+Ac600-4) afin d'être dans des conditions plus proches de celles qui existent durant le traitement thermique à haute température. Les courbes de thermodésorption sont reportées sur la Figure 96. On observe, malgré le dégazage sous vide et à 100°C, la présence d'eau physisorbée qui a probablement du mal à s'échapper du matériau composite dont la porosité de la zéolithe a été fortement bouchée par du carbone. On constate également, comme précédemment, un pic de dihydrogène à une température supérieure à 600°C. Il serait dû à la réorganisation de la

structure carbonée au sein des pores de la zéolithe. La quantité de CO_2 désorbée est très limitée, comme pour l'échantillon carboné avant traitement thermique (C-E3-PFA+Ac600-4) et contenant peu d'oxygène. Cependant, le dégagement du monoxyde de carbone en grande quantité ne s'observe ici que pour des températures supérieures à 800°C . Ce pic peut correspondre à la décomposition de groupements fonctionnels oxygénés stables thermiquement et/ou à la réaction entre le CO_2 libéré et le carbone selon l'équilibre de Boudouard. Cette dernière réaction serait favorisée par le confinement du carbone au sein de la zéolithe, ce qui expliquerait pourquoi ce pic n'est pas observé dans le cas des répliques carbonées. On constate également que les différences pour les quantités totales de H et O désorbées entre les échantillons M-E3-PFA+Ac600-4 et C-E3-PFA+Ac600-4 sont marquées, alors que ces échantillons se distinguent uniquement par l'étape de dissolution de la zéolithe. Ces variations restent difficiles à expliquer car elles peuvent être dues à la fois à la réactivité du carbone (avec par exemple l'air ou durant le traitement par HF pour l'élimination du moule) ou à une réactivité particulière du carbone en milieu confiné.

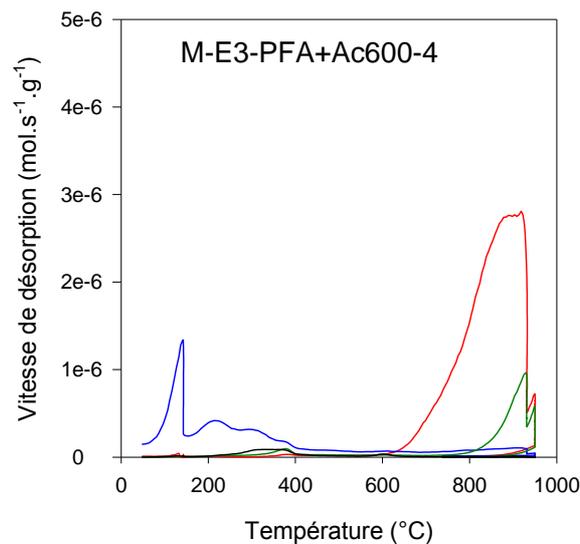


Figure 96 : Courbes de désorption thermo programmée de l'échantillon composite zéolithe/carbone M-E3-PFA+Ac600-4. (rouge H_2 , bleu H_2O , vert CO et noir CO_2)

Une analyse des sites actifs a également été réalisée après chimisorption d'oxygène (cf. chapitre 2 : techniques expérimentales). Les courbes de désorption thermo programmées correspondantes sont présentées sur la Figure 97. Les valeurs des surfaces des sites actifs (Active Surface Area ASA) sont reportées dans le Tableau 17. La valeur la plus importante est observée pour l'échantillon C-E3-PFA+Ac600-4-HT. Il semble donc que cet échantillon soit plus réactif même si l'organisation structurale s'est effondrée au cours de la désorption

thermo, comme l'a montré la diffraction de rayons X sur un échantillon traité sous argon à 950°C (résultat non présenté).

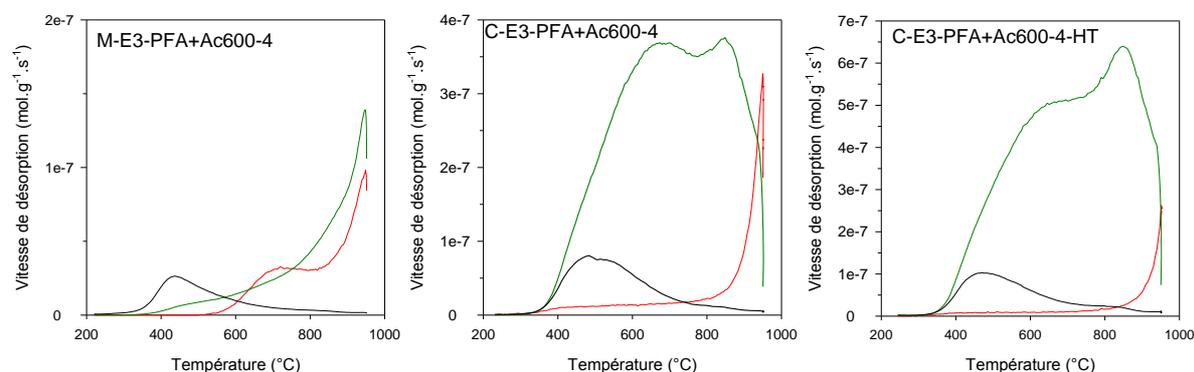


Figure 97 : Courbes de désorption thermo programmée après chimisorption d'oxygène pour l'analyse des sites actifs des échantillons M-E3-PFA+Ac600-4, C-E3-PFA+Ac600-4 et C-E3-PFA+Ac600-4-HT. (rouge H₂, vert CO et noir CO₂). L'échantillon M-E3-PFA+Ac600-4 contient 20 % de carbone en masse)

Tableau 17 : Valeurs des surfaces des sites actifs (ASA) des échantillons M-E3-PFA+Ac600-4, C-E3-PFA+Ac600-4 et C-E3-PFA+Ac600-4-HT.

Echantillon	M-E3-PFA+Ac600-4	C-E3-PFA+Ac600-4	C-E3-PFA+Ac600-4-HT
ASA (m ² /g)	14 m ² /g d'échantillon soit 72 m ² /g de carbone	66	100

3.3.7 Conclusion

Le traitement thermique à 900°C du composite silice/carbone permet une amélioration du degré d'organisation de la réplique carbonée à l'échelle nanométrique ainsi qu'une augmentation du volume poreux, principalement microporeux. Ce traitement permettrait une réorganisation du carbone à l'échelle atomique (et/ou nanométrique) par l'élimination d'hydrogène et du nombre d'atome de carbone sp³ au profit de type sp². Par la même, la disparition des liaisons pendantes C-H contribuerait à augmenter la réticulation du carbone et la rigidité du réseau carboné. L'apparition des pics de diffraction après le traitement thermique peut être attribué à une densification du carbone au sein du matériau mixte permettant l'augmentation en taille du domaine diffractant (loi de Scherrer). Par ailleurs, l'apparition d'une nano-organisation avec le traitement thermique s'accompagne de modifications texturales. Les volumes supermicroporeux et mésoporeux augmentent alors que l'« ultramicroporosité » (ou les défauts intrinsèques au carbone) reste stationnaire. On peut donc penser que l'augmentation de la rigidité du réseau carboné permet de préserver l'organisation spatiale de la zéolithe ainsi que les défauts de remplissage du moule par le carbone. Il s'en suit, respectivement l'apparition d'une porosité centrée vers 1,0 et 2 nm pour

la réplique carbonée. Dans le cas de l'échantillon dont le composite zéolithe/carbone n'a pas subi de traitement thermique, la plus grande flexibilité du réseau carboné conduit à un effondrement de ce dernier qui se traduit par l'absence de pic de diffraction et de la porosité caractéristique d'un procédé de nanomoulage complet. Ces différents carbones, occlus dans le moule zéolithique (échantillon mixte), ou répliqués avec et sans traitement thermique, présentent des réactivités chimiques très différentes.

On peut penser que ce paramètre pourrait être optimisé, et qu'une modification de la température permettrait une amélioration de la qualité de la réplique. Mais le choix de la température du traitement thermique est limité par la stabilité thermique de la zéolithe et ne peut donc pas dépasser 1000°C.

3.4 INFILTRATION EN PHASE VAPEUR DE L'ACÉTONITRILE

Des essais ont été réalisés en utilisant l'acétonitrile comme précurseur de carbone. Une première synthèse a été faite par double infiltration : imprégnation et polymérisation de l'alcool furfurylique puis dépôt en phase vapeur de l'acétonitrile à 800°C pendant 2 heures en suivant le protocole de la référence [172]. Une deuxième synthèse a été faite en une seule étape : dépôt en phase vapeur de l'acétonitrile à 850°C pendant trois heures d'après le mode opératoire de la référence [109]. Le dépôt chimique en phase vapeur peut être suivi d'un traitement à 900°C pendant 4 heures. Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de déterminer le pourcentage de carbone introduit.

Si la saturation du gaz vecteur, l'azote, en acétonitrile se fait à température ambiante (environ 20°C), très peu de carbone est déposé au sein de la zéolithe. La trop forte pression partielle d'acétonitrile favorise alors probablement le bouchage de l'entrée des pores. Comme recommandé par Hou et coll. [172], la température de saturation a donc été fixée à 0°C en plaçant le flacon contenant l'acétonitrile dans un bain de glace.

3.4.1 Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) et des répliques carbonées sont présentées sur la Figure 98.

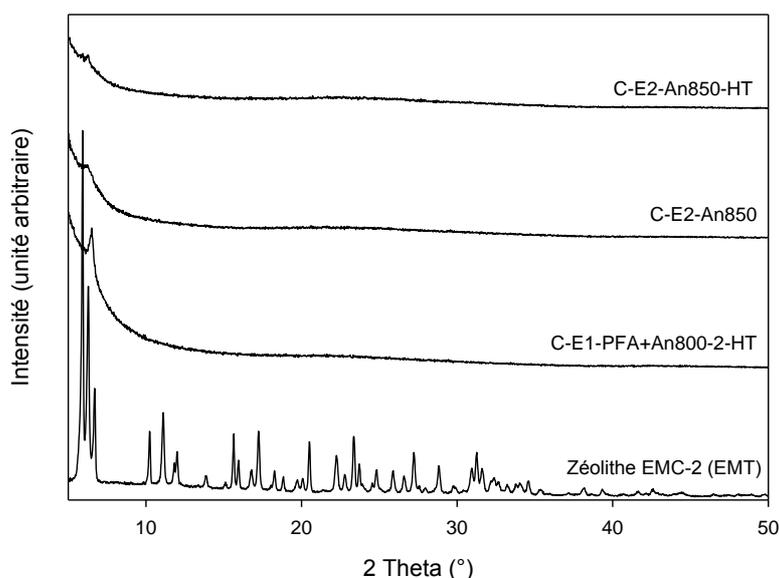


Figure 98 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) et des répliques carbonées C-E1-PFA+An800-2-HT, C-E2-An850-3 et C-E2-An850-3-HT.

Les matériaux carbonés ne présentent qu'un pic large aux alentours de 6° en 2 θ . Ce pic pourrait correspondre à une moyenne des trois pics habituellement détectés. En revanche, la quantité de carbone introduite est importante (environ 20%, Tableau 18). On peut donc penser qu'une quantité de carbone non négligeable se dépose sur la surface de la zéolithe, bloquant ainsi une partie de la porosité, ne permettant que la formation de petits domaines organisés. D'autre part, l'introduction d'hétéroatome d'azote ayant une plus faible coordinance que le carbone, peut conduire à un réseau carboné plus flexible et à un effondrement partiel de la nanostructuration. En outre, on peut remarquer que le traitement thermique ne semble pas améliorer l'organisation structurale de la réplique (C-E2-An850-3 et C-E2-An850-3-HT). Ceci peut être expliqué par le fait que l'infiltration est faite à une température assez élevée (850°C) et proche de la température du traitement thermique.

3.4.2 Adsorption d'azote à 77K

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont présentées sur la Figure 99. Elles sont de type Ib et présentent une légère hystérèse à la désorption, caractéristique de matériaux flexibles.

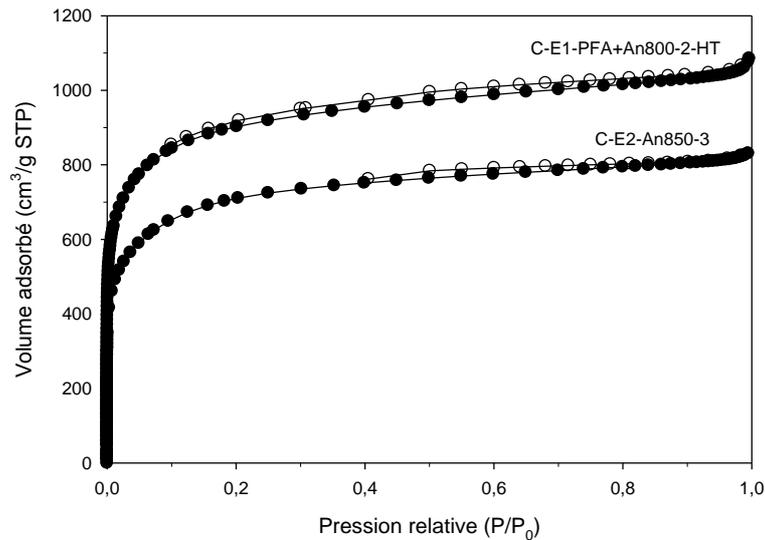


Figure 99 : Isothermes d'adsorption (●)-désorption (○) d'azote (77K) des répliques carbonées C-E1-PFA+An800-2-HT et C-E2-An850-3.

Le volume poreux est important et essentiellement microporeux.

Tableau 18 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe EMC-2) et valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-E1-PFA+An800-2-HT, C-E2-An850-3 et C-E2-An850-3-HT.

Nom	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0 = 0,01-0,05$	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Volume microporeux ^a (cm^3/g)	Volume mésoporeux ^b (cm^3/g)
C-E1-PFA+An800-2-HT	20	3360 ± 70	1,6	1,3	0,3
C-E2-An850-3	20	2580 ± 70	1,3	1,0	0,3
C-E2-An850-3-HT	20	Non fait	Non fait	Non fait	Non fait

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Les distributions en taille de pores calculées par la méthode DFT sont présentées Figure 100.

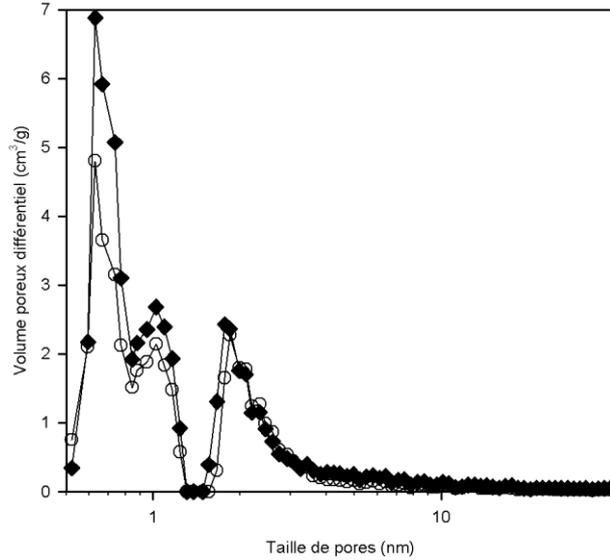


Figure 100 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) des répliques carbonées C-E1-PFA+An800-2-HT (◆) et C-E2-An850-3 (○).

Les matériaux montrent une distribution trimodale. On peut remarquer que le pic centré sur 1 nm est moins important que pour les répliques caractérisées par 3 pics en diffraction de rayons X. En revanche, le pic à 0,6 nm est bien plus important. En effet, ce pic correspondrait à des défauts au sein de la structure. L'introduction d'atomes d'azote et donc de fonctionnalités au sein de la structure du carbone augmente de façon notable le nombre de défauts. Le dosage de la quantité d'azote présent au sein de ces matériaux devra être réalisé afin de confirmer ce point.

3.4.3 Conclusion

Il est possible d'obtenir une réplique des zéolithes EMC-2 en utilisant l'acétonitrile comme précurseur de carbone. Les matériaux carbonés ne présentent qu'une faible organisation structurale mais un volume poreux élevé. L'adsorption à très basse pression est essentiellement due à la présence de défauts au sein de la structure créés par la présence d'azote. En outre, un contrôle de la température de saturation de l'azote par l'acétonitrile est nécessaire pour la reproductibilité de cette synthèse.

3.5 CONCLUSION

La réplique carbonée de la zéolithe EMC-2 a donc été obtenue à partir de différents précurseurs carbonés. Les caractéristiques d'une « bonne » réplique sont :

La présence de trois pics en diffraction des rayons aux alentours de 6° en 2θ . Ces pics sont similaires aux (100), (002) et (101) de la zéolithe EMC-2 et montrent que la structure hexagonale due à la zéolithe est conservée après la dissolution de la silice.

Le volume poreux, essentiellement microporeux et la surface spécifique sont élevés ($>1 \text{ cm}^3/\text{g}$; $>2500 \text{ m}^2/\text{g}$).

La distribution poreuse est trimodale : la porosité centrée sur 0,6 nm est attribuée à des défauts au sein de la structure, la porosité centrée sur 1 nm correspond à la dissolution des murs de la zéolithe et enfin les pores dont le diamètre est supérieur à 1,8 nm sont dus au remplissage incomplet de la zéolithe.

D'autre part, les matériaux carbonés obtenus présentent aussi une morphologie semblable à celle de la zéolithe hôte (plaquettes hexagonales) et ceci même si la nanostructure s'est effondrée au cours de la dissolution du moule et qu'aucun pic n'est détecté par diffraction de rayons X. Dans ce cas-là, la distribution poreuse est également trimodale mais les pics à 1 nm et 1,8 nm sont bien moins importants.

En outre, la quantité de carbone déposée au sein du matériau hôte doit être suffisamment importante ($>15 \%$) afin de permettre le maintien de la structuration au cours de la dissolution. Cependant une grande quantité de carbone n'est pas à elle seule la garantie d'une « bonne » réplique.

Des répliques de la zéolithe EMC-2 ont été obtenues par infiltration en phase vapeur de l'acétylène dès 600°C si le temps d'infiltration est suffisamment long (25 heures) ou à 650°C pour des temps plus courts (5 heures). Dans les autres cas, la quantité de carbone introduite est trop faible pour garder l'organisation structurale qui s'effondre alors lors de la dissolution de la silice.

Il peut être intéressant de réaliser une double infiltration soit en utilisant successivement deux précurseurs différents (alcool furfurylique, acétylène) ou deux fois le même précurseur (acétylène à deux températures différentes). En effet, l'alcool furfurylique seul ne permet pas de déposer une grande quantité de carbone mais il conduit à une infiltration plus au cœur du matériau et par le jeu d'interactions spécifiques diminue la température d'infiltration par dépôt chimique d'acétylène.

Le traitement thermique final à 900°C sous atmosphère inerte du composite silice/carbone est nécessaire pour obtenir des « bonnes » répliques car il permet une réorganisation du carbone au sein de la zéolithe. Toutefois, il convient de noter que si le traitement thermique est réalisé sur la réplique carbonée, la structuration s'effondre.

Il est plus difficile d'obtenir une réplique carbonée fidèle en utilisant l'acétonitrile comme précurseur de carbone. En effet, il est nécessaire de contrôler la température de saturation de l'azote par l'acétonitrile.

4 REPLICATION D'AUTRES STRUCTURES ZEOLITHIQUES.

L'étude des conditions de synthèse de la réplique de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT), nous a montré qu'il était possible d'obtenir un matériau carboné présentant un grand volume poreux, une large surface spécifique et la même symétrie que le matériau hôte, en utilisant l'acétylène comme précurseur de carbone à une température de 650°C pendant cinq heures. Cette infiltration est suivie d'un traitement sous atmosphère inerte à 900°C pendant 4 heures. Cette méthode d'infiltration est simple et moins contraignante que la double infiltration alcool furfurylique/acétylène. C'est pourquoi, nous avons décidé d'utiliser ces conditions afin d'obtenir des répliques carbonées d'autres zéolithes. Par ailleurs, seules les zéolithes commerciales ont été jusqu'à maintenant utilisées pour la réplification en carbone ce qui limite fortement le nombre de moule disponible. Disposant dans le groupe des Matériaux à Porosité Contrôlée de nombreuses zéolithes non commerciales, nous avons testé 13 zéolithes choisies pour leurs grandes ouvertures de pores parmi les plus de 191 types structuraux disponibles (confère chapitre 1). Cette étude a fait l'objet d'un projet de publication reporté en annexe et nous ne reportons ici que l'essentiel des résultats. Les caractéristiques des zéolithes utilisées ont été décrites dans le chapitre 1. A partir des résultats, les échantillons ont pu être répartis en quatre groupes en fonction de la dimensionnalité du réseau poreux de la zéolithe, du diamètre minimal des pores et de la stabilité du moule vis-à-vis du carbone ou de la température.

Groupe A : Zéolithes à porosité tridimensionnelle à ouverture de pore élevée, groupes structuraux : EMT, *BEA, FAU.

Groupe B : Zéolithes à porosité monodimensionnelle dont l'ouverture de pore est élevée, groupes structuraux : AFI, OFF (Le réseau poreux de l'offretite (type structural OFF) est tridimensionnel mais présente deux types de canaux. Les premiers forment un réseau bidimensionnel mais le diamètre des ouvertures est faible tandis que les canaux de grandes ouvertures sont monodimensionnels.), IFR.

Groupe C : Zéolithes à ouverture de pore réduite, groupes structuraux : MTW, STT, MWW, MOR, MEL, MFI. Les types structuraux MTW et MOR bien que caractérisés par des ouvertures de pores délimitées par 12 tétraèdres, présentent des ouvertures inférieures à 7,0 Å. C'est la raison pour laquelle nous les avons mis dans ce groupe.

Groupe D : Zéolithe à stabilité thermique ou chimique réduite, groupe structural : UTL.

Comme les conditions d'infiltration restent les mêmes tout au long de cette étude, elles seront omises dans les noms des échantillons qui seront notés : M(mixte zéolithe/carbone) ou C(carbone) suivi du code structural de trois lettres de la zéolithe hôte.

4.1 GROUPE A : ZEOLITHES A POROSITE TRIDIMENSIONNELLE A OUVERTURE DE PORE ELEVEE, GROUPES STRUCTURAUX : EMT, *BEA, FAU.

Le groupe A est constitué de trois zéolithes présentant un réseau poreux tridimensionnel dont les ouvertures sont grandes : beta (type structural *BEA), faujasite Y (type structural FAU) et EMC-2 (type structural EMT). L'essentiel des caractéristiques de leur réseau poreux est reporté dans le Tableau 19.

Tableau 19 : Caractéristiques du réseau poreux des zéolithes du groupe A.

<i>Zéolithe (code structural)</i>	<i>Dimension du réseau poreux</i>	<i>Diamètres des canaux (Å)</i>	<i>Nombre de tétraèdres formant l'ouverture des pores</i>
Beta (*BEA)	3D	6,6*6,7 5,6*5,6	12
Faujasite Y (FAU)	3D	7,4*7,4	12
EMC-2 (EMT)	3D	7,3*7,3 7,5*7,5	12

4.1.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes des différents échantillons sont présentés sur la Figure 101. Le carbone C-EMT présente trois pics de diffraction autour de 6° (2θ). Ces pics sont similaires aux pics (100), (002) et (101) de la zéolithe EMC-2. La réplique de carbone C-FAU présente un pic de diffraction aux alentours de 6° (2θ). Ce pic correspond au pic (111) de la zéolithe Y. C-BEA affiche un large pic aux alentours de 8° (2θ), similaire aux pics (100) et (101) de la zéolithe bêta. Ces carbones présentent donc la même symétrie que leur matériau hôte. Nous pouvons noter que ces matériaux sont obtenus à partir de composites qui ont les plus grandes quantités de carbone ($\geq 20\%$, Tableau 20). L'infiltration d'une grande quantité de carbone est donc nécessaire afin de maintenir la structure au moment de la dissolution de la zéolite. En outre, ces carbones sont obtenus à partir de zéolithes dont les diamètres des pores sont grands et dont le réseau poreux est tridimensionnel. Ces deux caractéristiques semblent être essentielles à l'infiltration d'une grande quantité de carbone et ainsi, les répliques carbonées peuvent conserver la symétrie de leur moule.

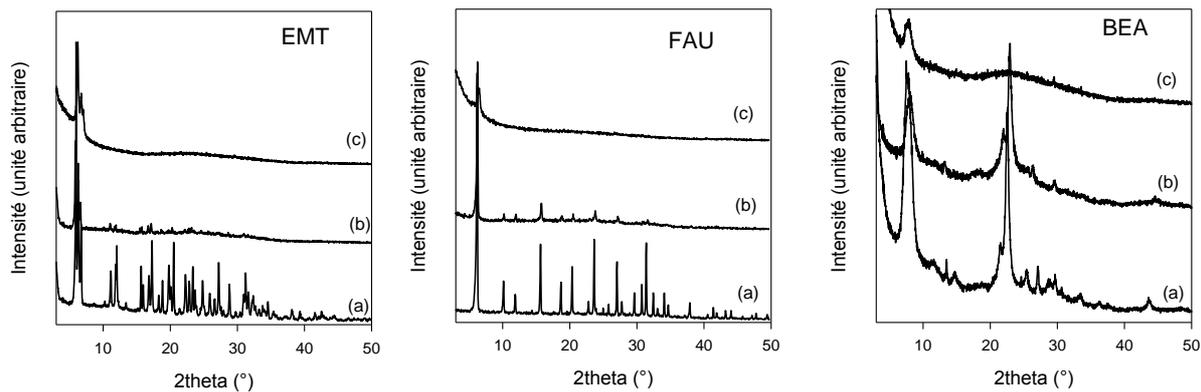


Figure 101 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) (a) des zéolithes EMC-2 (type structural EMT), Y (type structural FAU) et beta (type structural *BEA), (b) des composites zéolithe/carbone M-EMT, M-FAU et M-BEA et (c) des répliques carbonées C-EMT, C-FAU et C-BEA.

4.1.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption/désorption (Figure 102) des répliques C-EMT, C-FAU, C-BEA, sont principalement de type Ib avec une forte adsorption d'azote dans le domaine des basses pressions relatives ($P/P_0 = 0-0,01$). Ce comportement révèle la nature supermicroporeuse de ces matériaux ($1,0 \text{ nm} < \text{diamètre des pores} < 2,0 \text{ nm}$). Pour l'échantillon C-BEA, une mésoporosité (grands mésopores ; $P/P_0 \sim 0,9$) est également observée. Celle-ci est attribuée à une porosité inter grain (taille des particules de la zéolithe bêta inférieure à $0,2 \mu\text{m}$, cf. annexes)

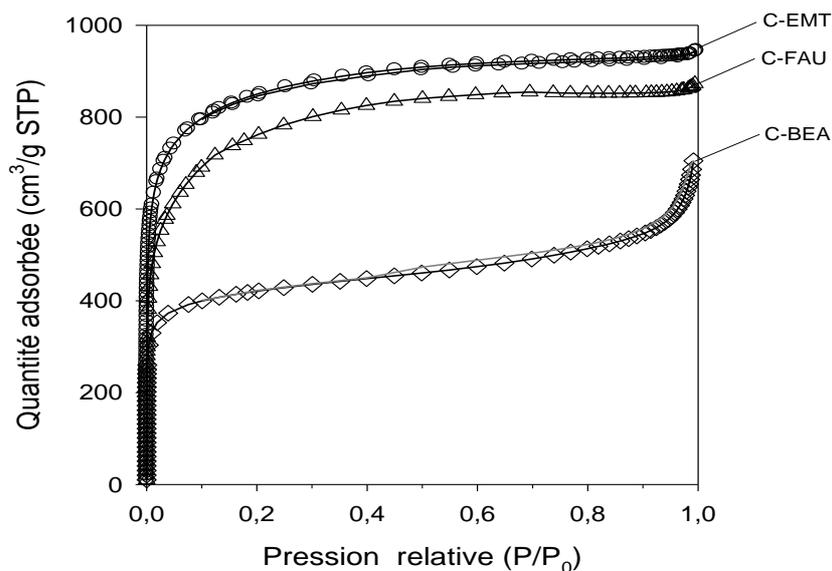


Figure 102 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77K) des répliques carbonées C-BEA, C-FAU et C-EMT.

Les répliques C-EMT, C-FAU, C-BEA ont des volumes poreux ($\geq 0,9 \text{ cm}^3/\text{g}$ - Tableau 20) et des surfaces spécifiques ($\geq 1600 \text{ m}^2/\text{g}$ - Tableau 20) élevés. Le volume poreux est essentiellement microporeux ($V_{\text{mésoporeux}} \approx 0,0 - 0,2 \text{ cm}^3/\text{g}$ - Tableau 20). La nature des mésopores n'est pas la même dans l'échantillon C-BEA et les échantillons C-EMT et C-FAU. Dans le premier cas, il s'agit de grands mésopores dus à une porosité inter particulaire, alors que pour les deux dernières répliques carbonées, nous sommes en présence de petits mésopores voir de supermicropores.

Tableau 20 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe) et valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-BEA, C-FAU et C-EMT.

Moule (Type structural)	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0 = 0,01-0,05$	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Volume microporeux ^a (cm^3/g)	Volume mésoporeux ^b (cm^3/g)
Beta (*BEA)	29	1600 ± 20	0,90	0,69	0,21
faujasite Y (FAU)	20	2690 ± 60	1,32	1,09	0,23
EMC-2 (EMT)	23	3230 ± 60	1,44	1,41	0,03

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Les distributions en taille de pores des répliques C-EMT et C-FAU montrent, comme cela a été discuté au paragraphe 3.1.1.2, trois maxima pour des diamètres de pores d'environ 0,6, 1,0 et 2 nm (Figure 103). Le premier type de porosité (0,6 nm) est attribué à l'adsorption sur des sites localisés dus à des défauts de surface et/ou à des ultramicropores formés par l'assemblage de nanographènes. La seconde porosité (environ 1,0 nm) est due à la dissolution des murs de la zéolithe. Le troisième maximum, observé découle du remplissage incomplet du moule.

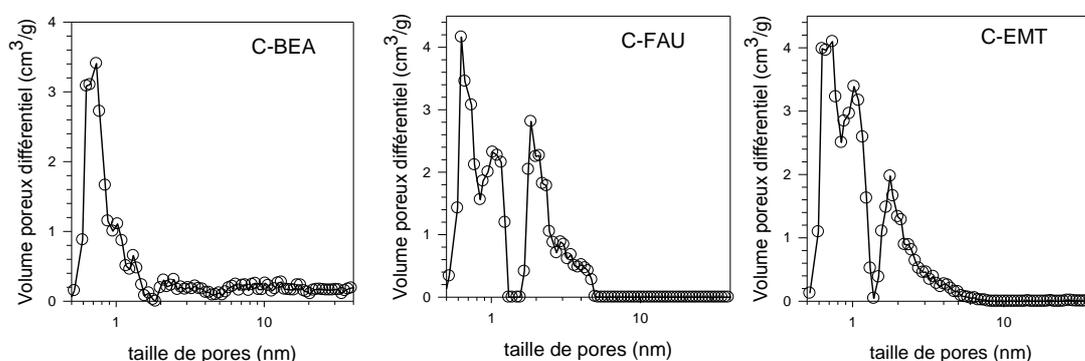


Figure 103 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) des répliques carbonées C-BEA, C-FAU et C-EMT.

Pour l'échantillon C-BEA, le maximum à 1,0 nm n'est pas observé, mais Parmentier et coll. [138] ont montré que la taille de la paroi de la zéolithe bêta est proche de 0.6-0.7 nm aussi la porosité obtenue par dissolution de la zéolithe bêta est inférieure à celle obtenue à partir des zéolithes EMC-2 ou Y. L'épaulement entre 1 et 2 nm pourrait correspondre à la porosité liée au remplissage incomplet du moule.

4.2 GROUPE B : ZEOLITHES A POROSITE MONODIMENSIONNELLE DONT L'OUVERTURE DE PORE EST ELEVEE, GROUPES STRUCTURAUX : AFI, OFF, IFR.

Les zéolithes ITQ-4 (type structural IFR) et AlPO₄-5 (type structural AFI) présente une porosité monodimensionnelle avec une large ouverture. Le réseau poreux de l'offretite (type structural OFF) est tridimensionnel mais présente deux types de canaux. Les premiers forment un réseau bidimensionnel mais le diamètre des ouvertures est faible tandis que les canaux de grandes ouvertures sont monodimensionnels. L'essentiel des caractéristiques de leur réseau poreux est reporté dans le Tableau 21.

Tableau 21 : Caractéristiques du réseau poreux des zéolithes du groupe B.

<i>Zéolithe (code structural)</i>	<i>Dimension du réseau poreux</i>	<i>Diamètres des canaux (Å)</i>	<i>Nombre de tétraèdres formant l'ouverture des pores</i>
ITQ-4 (IFR)	1D	6,2*7,2	12
AlPO ₄ -5 (AFI)	1D	7,3*7,3	12
Offretite (OFF)	3D	3,6*4,9 6,7*6,8	8 12

4.2.1 Diffraction de rayons X

Les répliques carbonées des zéolithes ITQ-4 (type structural IFR), AlPO₄-5 (type structural AFI) et offretite (type structural OFF) ne montrent pas de pic de diffraction (cf. annexes). Elles ne présentent donc pas de nanostructures organisées détectables par diffraction de rayons X. Ceci est certainement dû à l'absence de connexion entre les pores monodimensionnels. L'infiltration de tels réseaux par le précurseur carboné ne conduit pas à un réseau carboné périodique. Les quantités de carbone des matériaux mixtes (zéolithe/carbone) sont relativement faibles pour les types structuraux IFR et AFI et plus élevée pour l'offretite (Tableau 22). Pour ce dernier cas, la porosité du deuxième système de canaux à 8 tétraèdres peut expliquer notre résultat. Toutefois les pourcentages de carbone sont nettement inférieurs à ceux observés pour les zéolithes de types structuraux EMT, FAU et *BEA. La faible teneur en carbone du matériau mixte M-AFI (4%) peut être attribuée à la

morphologie des cristallites d' $\text{AlPO}_4\text{-5}$. Ces dernières se présentent sous la forme de bâtonnets allongés (Figure 109). Des problèmes de diffusion du précurseur carboné au sein des canaux à 12 tétraèdres qui sont colinéaires à l'axe de croissance des cristaux peuvent être rencontrés.

4.2.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des répliques C-IFR, C-AFI et C-OFF sont principalement de type Ib avec une forte adsorption d'azote dans le domaine des basses pressions relatives ($P/P_0=0-0,01$) (Figure 104). Ce comportement révèle la nature supermicroporeuse de ces matériaux ($1,0 \text{ nm} < \text{diamètre des pores} < 2,0 \text{ nm}$). On peut également noter le comportement particulier du matériau C-AFI pour lequel l'isotherme d'adsorption d'azote présente une pente positive dans le domaine de P/P_0 de 0,05 à 0,9 ce qui traduit une mésoporosité largement distribuée.

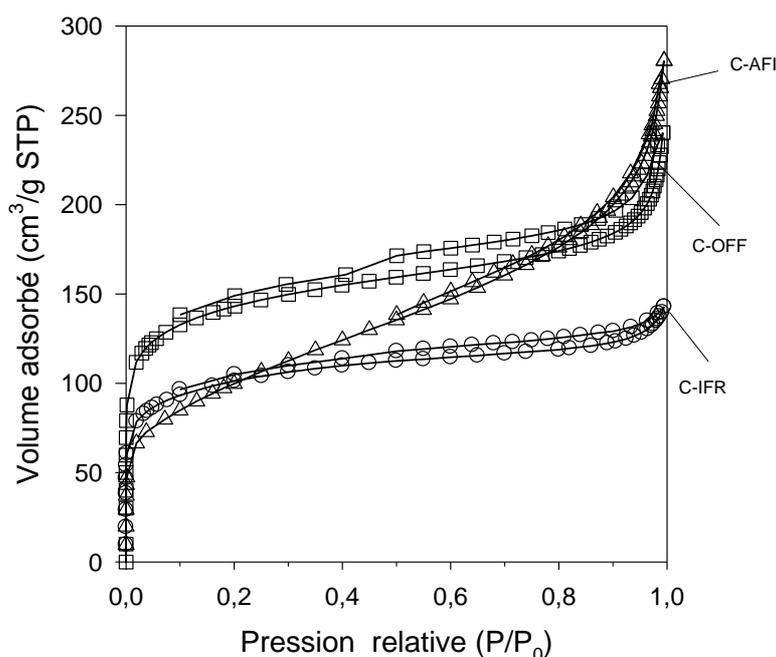


Figure 104 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77K) des répliques carbonées C-OFF (□), C-IFR (○) et C-AFI (△).

Les volumes poreux et les surfaces spécifiques sont faibles ($\leq 0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $\leq 532 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement, Tableau 22).

Tableau 22 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe) et valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-OFF, C-IFR et C-AFI.

Moule	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0 = 0,01-0,05$	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Volume microporeux ^a (cm^3/g)	Volume mésoporeux ^b (cm^3/g)
ITQ-4 (IFR)	8	370 ± 20	0,20	0,14	0,06
AIPO-5 (AFI)	4	340 ± 20	0,34	0,13	0,21
offretite (OFF)	15	532 ± 6	0,30	0,21	0,09

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Les distributions en taille de pores des répliques C-OFF, C-AFI et C-IFR (Figure 105) montrent comme précédemment trois maxima pour des diamètres de pores d'environ 0,6, 1,0 et 2 nm.

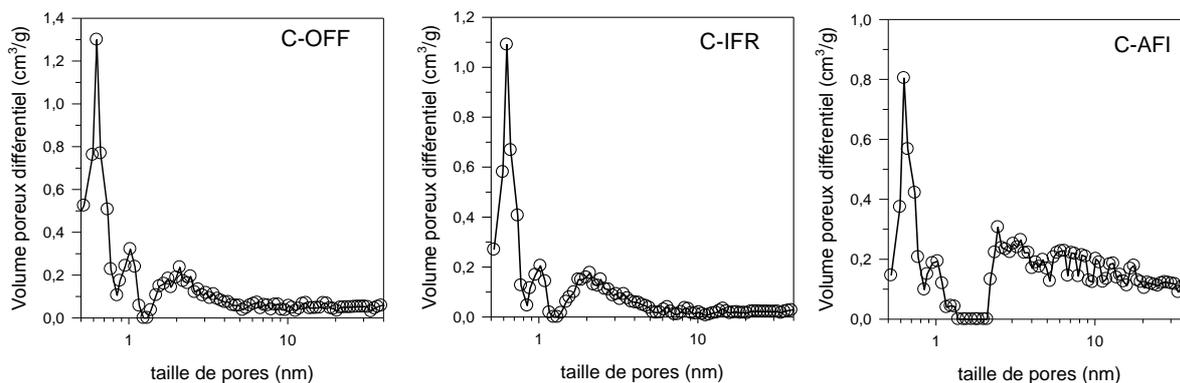


Figure 105 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) des répliques carbonées C-OFF, C-IFR et C-AFI.

Le premier type de porosité (0,6 nm) est attribué comme pour les répliques C-EMT, C-FAU et C-BEA, à l'adsorption sur des sites localisés dus à des défauts de surface et/ou à des ultramicropores formés par l'assemblage de nanographènes. Ce dernier type d'assemblage se rencontrerait principalement pour la réplification de zéolithe à porosité monodimensionnelle où l'absence de connexion entre les pores ne permettrait pas de figer l'assemblage des plans nanographènes occlus dans la porosité. Il s'en suivrait, lors de l'étape de dissolution du moule, une « relaxation » de ces entités isolées qui pourraient alors s'assembler librement pour donner des structures de type graphitique mise en évidence par la présence d'une hystérèse pour des pressions relatives inférieures à 0,4. Il convient également de remarquer

que la faible dimensionnalité du réseau poreux limite ici la quantité de carbone qui peut pénétrer dans les canaux de la zéolithe car ceux-ci se bouchent facilement. Aussi, le dépôt de carbone de type graphitique se fait principalement en surface, ce qui favorise également ce type d'hystérèse. La seconde porosité (environ 1,0 nm) est due à la dissolution des murs de la zéolithe. L'existence de cette porosité, bien que peu marquée pour les moules à porosité monodimensionnelle (types structuraux IFR, AFI et OFF), ne peut s'expliquer que par l'existence de ponts carbone entre les domaines carbonés, comme cela existe pour les répliques de la phase silicique mésoporeuse SBA-15. Cependant, la structure cristalline ne permet pas ce type de pont et on peut penser que la porosité est alors liée à l'existence d'un dépôt de carbone en surface qui soude entre elles les zones où le carbone est occlus dans la porosité. Ce type de dépôt en surface est favorisé par l'utilisation de l'infiltration chimique en phase vapeur et permet de sceller le réseau carboné situé à proximité de la surface du moule comme l'a montré une étude réalisée sur la phase silicique MCM-48 [172]. Cependant, ce type d'arrangement doit être relativement rare dans le matériau en raison de la faible contribution de cette porosité au volume poreux et à l'absence de son observation par MET. Le troisième maximum découle du remplissage incomplet du moule.

4.2.3 Spectroscopie Raman

Les spectres Raman des répliques carbonées C-AFI et C-OFF sont présentés Figure 106.

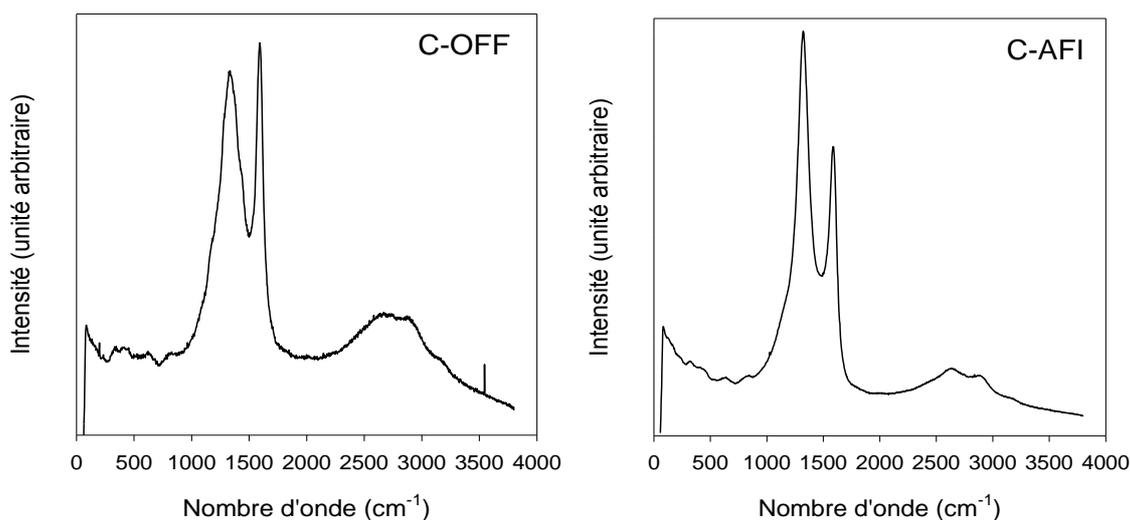


Figure 106 : Spectres Raman des répliques carbonées C-AFI et C-OFF (longueur d'onde du laser 632,8 nm)

Ils présentent les bandes caractéristiques des matériaux carbonés : la bande tangentielle G vers 1590 cm^{-1} (1591 cm^{-1} pour C-OFF et 1588 cm^{-1} pour C-AFI) et la bande

D vers 1330 cm^{-1} (1333 cm^{-1} pour C-OFF, 1321 cm^{-1} pour C-AFI). En outre, une large bande est observée aux alentours de 2660 cm^{-1} , il s'agit d'une bande du second ordre due à la première harmonique de la bande D et noté G' [1]. Une large bande est observée aux alentours de 2900 cm^{-1} , il s'agit d'une combinaison des bandes D et G [1]. De plus, nous observons une large bande au-dessous de 500 cm^{-1} qui serait caractéristique de nanographènes courbes [147]. Ces spectres sont semblables aux spectres obtenus pour la zéolithe Y (type structural FAU) [118,147] ainsi que ceux des répliques de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT) présenté au paragraphe 3.3.4. On peut donc penser que ces répliques présentent une structure proche à celle décrite dans la littérature pour la zéolithe Y [147] qui serait constituée de l'assemblage de feuillets de nanographènes courbes qui présenterait beaucoup de défauts structuraux et d'imperfections.

Comme nous l'avons fait au paragraphe 3.3.4, il est également possible de déconvoluer ces spectres en plusieurs pics de type Lorentzien [170]. Pour les nombres d'onde compris entre 1000 et 2000 cm^{-1} , on trouve 5 composantes (Figure 107) dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau 23. Les bandes G, D₁, D₂ et D₄ sont caractéristiques des carbones graphitiques et la bande D₃ des carbones amorphes. Le rapport A_{D1}/A_G est plus élevée pour les répliques C-AFI et C-OFF que pour les répliques de la zéolithe EMC-2, aussi on peut penser qu'elles présentent plus de défauts que cette dernière.

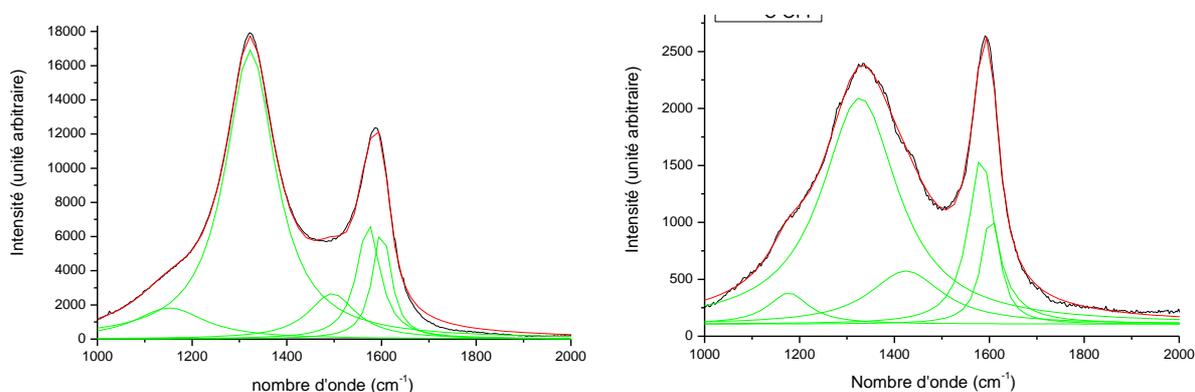


Figure 107 : Spectres Raman des répliques carbonées C-AFI et C-OFF (spectre observé en noir, spectre calculé en rouge, déconvolution en vert) entre 1000 et 2000 cm^{-1} .

Tableau 23 : Caractéristiques des différentes bandes observées par déconvolution des spectres Raman entre 1000 et 2000 cm^{-1} des répliques carbonées C-AFI et C-OFF

Maximum (cm^{-1}) (coefficient de détermination)	Bande	Aire relative par rapport à D_1 (%)	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	Intensité relative par rapport à D_1 (%)	Rapport des aires A_{D_i}/A_G
C-AFI ($R^2=0,99845$)					
1152,2	D_4	15	182,77	11	0,8
1322,9	D_1	100	128,12	100	5,4
1495,8	D_3	15	121,50	16	0,8
1572,5	G	18	59,598	40	1
1600,8	D_2	14	45,537	38	0,7
C-OFF ($R^2=0,99866$)					
1176,9	D_4	7	103,54	14	0,3
1327,0	D_1	100	194,88	100	4,0
1424,4	D_3	22	186,60	23	0,9
1583,2	G	25	65,735	74	1
1603,5	D_2	12	46,504	49	0,5

Pour les nombres d'onde compris entre 2000 et 4000 cm^{-1} , on trouve 4 pics du second ordre (Figure 108) dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau 24.

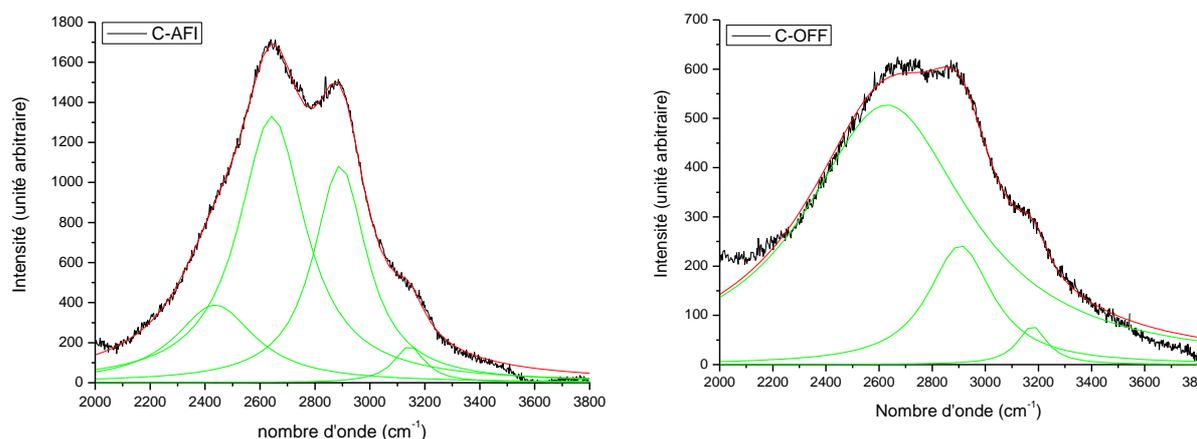


Figure 108 : Spectres Raman des répliques carbonées C-AFI et C-OFF (spectre observé en noir, spectre calculé en rouge, déconvolution en vert) entre 2000 et 4000 cm^{-1} .

Tableau 24 : Caractéristiques des différentes bandes observées par déconvolution des spectres Raman entre 2000 et 4000 cm^{-1} des répliques carbonées C-AFI et C-OFF.

Maximum (cm^{-1}) (coefficient de détermination)	Bande	Aire relative par rapport à $2*D_1$ (%)	Largeur à mi-hauteur (cm^{-1})	Intensité relative par rapport à $2*D_1$ (%)
C-AFI ($R^2=0,99729$)				
2436,2	Harmonique de D_4	35	352,37	29
2643,3	$2*D_1$	100	293,34	100
2891,9	G+D	65	235,19	81
3143,9	Harmonique de D_2	6	136,32	14
C-OFF ($R^2=0,98842$)				
2629,7	$2*D_1$	100	743,81	100
2905,3	G+D	18	294,38	46
3176,5	Harmonique de D_2	3	133,56	15

Le pic vers 2650 cm^{-1} peut être attribué à la seconde harmonique de la bande D_1 . La bande vers 2900 cm^{-1} est une combinaison des modes G et D. Les bandes vers 2440 cm^{-1} et 3100 cm^{-1} peuvent être attribuées respectivement aux secondes harmoniques des raies D_4 et D_2 [170].

4.2.4 Microscopie électronique à balayage et en transmission.

Les images de microscopie électronique à balayage montrent que les morphologies macroscopiques observées pour les répliques sont généralement semblables à celles de la zéolithe utilisée comme moule (ex. Figure 109). Le dépôt de carbone à la surface des cristaux de la zéolithe permet de conserver la morphologie du moule comme Kyotani et coll. [113] l'ont décrit pour la réplique de la zéolithe Y.

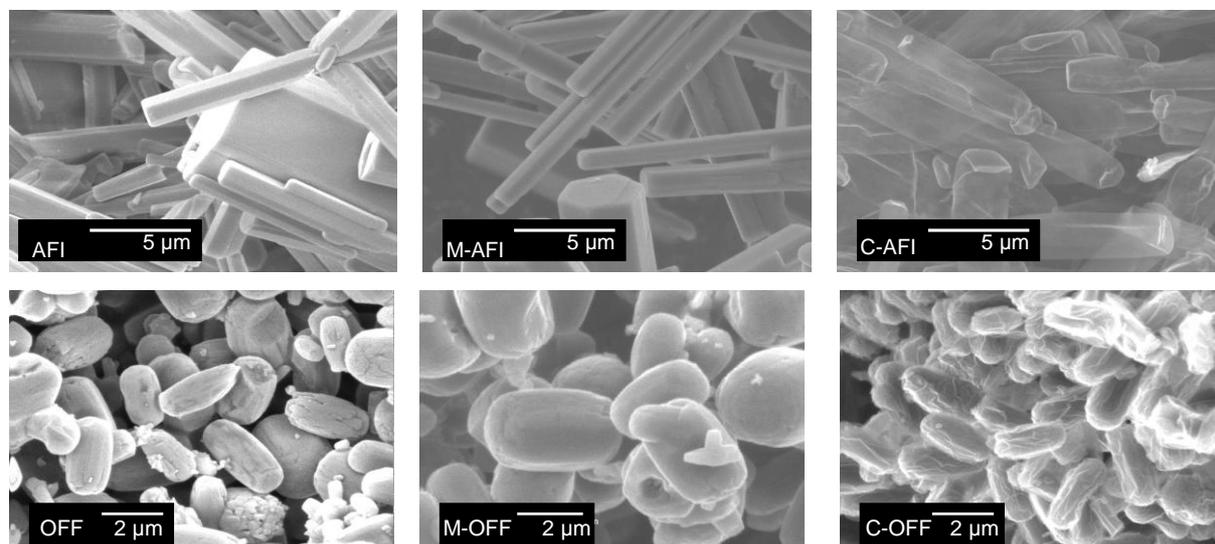


Figure 109 : Images de microscopie électronique à balayage des zéolithes AFI et OFF, des mixtes M-AFI, M-OFF et des répliques carbonées C-AFI et C-OFF.

En outre, les répliques carbonées C-AFI et C-OFF ont été observées par microscopie électronique en transmission (Figure 110 et Figure 111). C-AFI est constitué principalement des bâtonnets déjà observés en microscopie électronique à balayage. Ces bâtonnets apparaissent transparents car ils ne sont constitués principalement que d'une couche de carbone superficielle. On peut penser aux vues de ces images et au faible pourcentage de carbone au sein du matériau mixte que le carbone s'est déposé principalement à l'extérieur de la zéolithe formant une enveloppe qui lors de la dissolution de la zéolithe a gardé la forme de celle-ci. En outre, on observe aussi quelques amas inhomogènes très minoritaires (Figure 110A). Ceux-ci sont formés de nanotubes de différents diamètres (Figure 110B). Ces

nanotubes ont été formés sans catalyseur métallique comme cela a déjà été observé par Liu et coll. [174].

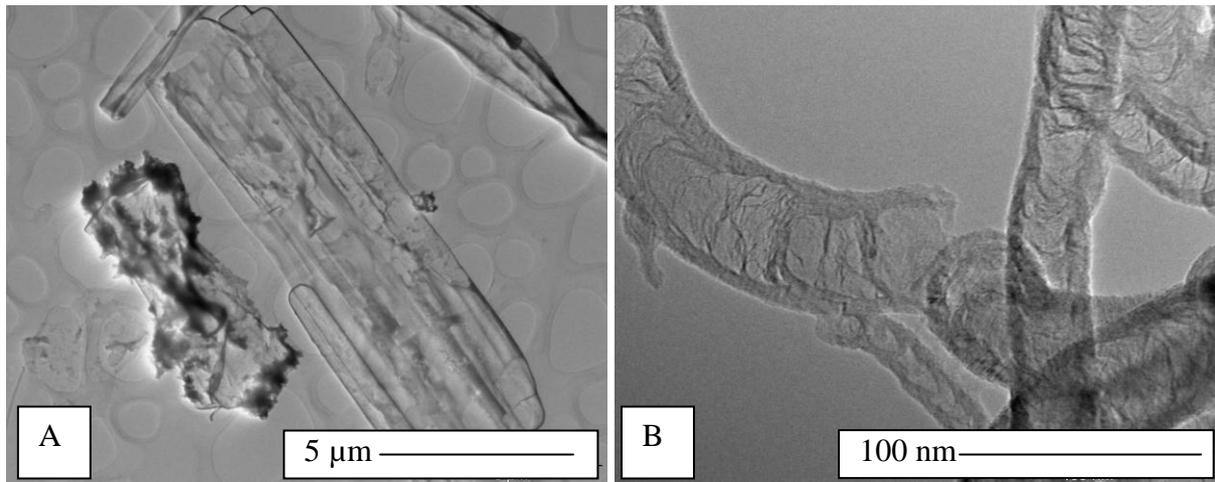


Figure 110 : Images de microscopie électronique en transmission des répliques carbonées C-AFI.

C-OFF n'apparaît pas transparent (Figure 111A) et comme le pourcentage de carbone introduit est plus important que pour C-AFI, on peut penser que la zéolithe a été infiltrée par du carbone. En outre on observe (Figure 111B) que la surface du matériau est constituée de plusieurs couches de carbone pyrolytique entremêlées. Ceci est en accord avec les observations, faites par spectroscopie Raman, à savoir, présence de feuillets graphènes de petites tailles avec de nombreux défauts.

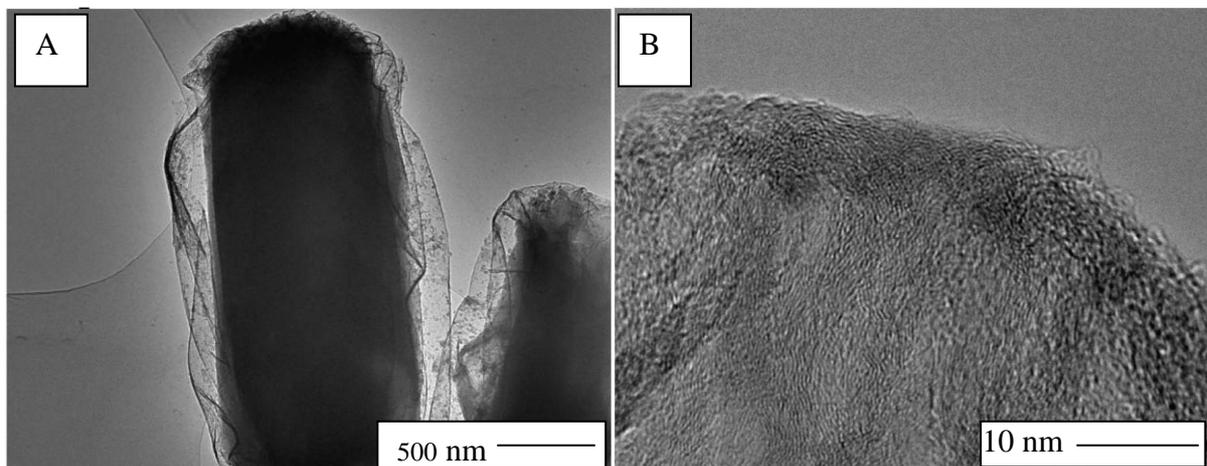


Figure 111 : Images de microscopie électronique en transmission des répliques carbonées C-OFF.

4.3 GROUPE C : ZEOLITHES A OUVERTURE DE PORE REDUITE, GROUPES STRUCTURAUX : MTW, STT, MWW, MOR, MEL, MFI.

Les zéolithes constituant le groupe C présentent des réseaux poreux mono-, bi- ou tridimensionnel mais dont le diamètre d'ouverture est relativement petit. Les types structuraux

MTW et MOR bien que caractérisés par des ouvertures par 12 tétraèdres, présentent des ouvertures inférieures à 7,0 Å. C'est la raison pour laquelle nous les avons mis dans ce groupe. Les caractéristiques structurales de ces différents matériaux sont regroupées dans le Tableau 25.

Tableau 25 : Caractéristiques du réseau poreux des zéolithes du groupe C.

Zéolithe (code structural)	Dimension du réseau poreux	Diamètres des canaux (Å)	Nombre de tétraèdres formant l'ouverture des pores
ZSM-12 (MTW)	1D	5,6*6,0	12
SSZ-23 (STT)	2D	2,4*3,5 3,7*5,3	8 9
MCM-22 (MWW)	2D	4,0*5,5 4,1*5,1	10
Mordenite (MOR)	2D	5,7*2,6 3,4*4,8 6,5*7,0	8 8 12
ZSM-11 (MEL)	3D	5,3*5,4	10
ZSM-5 (MFI)	3D	5,5*5,1 5,6*5,3	10

4.3.1 Diffraction de rayons X

Aucun de pic diffraction n'est détecté pour les répliques carbonées C-MTW, C-STT, C-MWW, C-MOR, C-MEL et C-MFI. Elles ne présentent donc pas de nanostructures organisées. En effet, la plus faible ouverture du système poreux limite la diffusion des précurseurs gazeux au cœur du matériau et par là même la quantité de carbone infiltrée. De plus, comme précédemment, l'absence de connexion entre les pores monodimensionnels de certaines zéolithes ne permet pas la formation d'un réseau carboné périodique tridimensionnel en son sein.

Les pourcentages de carbone des matériaux mixtes sont relativement faibles (<8%) à l'exception des types structuraux MWW et MTW. Pour ces deux derniers cas, les taux plus élevés, respectivement 17 et 14 %, peuvent s'expliquer par la morphologie particulière de ces zéolithes qui présentent un enchevêtrement de plaquettes (MWW) ou de fibres. On peut alors penser que le carbone dans ces matériaux est principalement déposé dans ces enchevêtrements.

4.3.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes des répliques C-MTW, C-MWW, C-MOR, C-MEL, C-STT et C-MFI sont principalement de type Ia (ultramicropores) et présentent des hystérèses de type H3 qui

sont caractéristiques de pores en forme de fentes comme les carbones de type graphitique (Figure 112). Les volumes microporeux et les surfaces spécifiques sont très faibles ($\leq 0,1\text{cm}^3/\text{g}$ et $\leq 310\text{m}^2/\text{g}$, respectivement, Tableau 26).

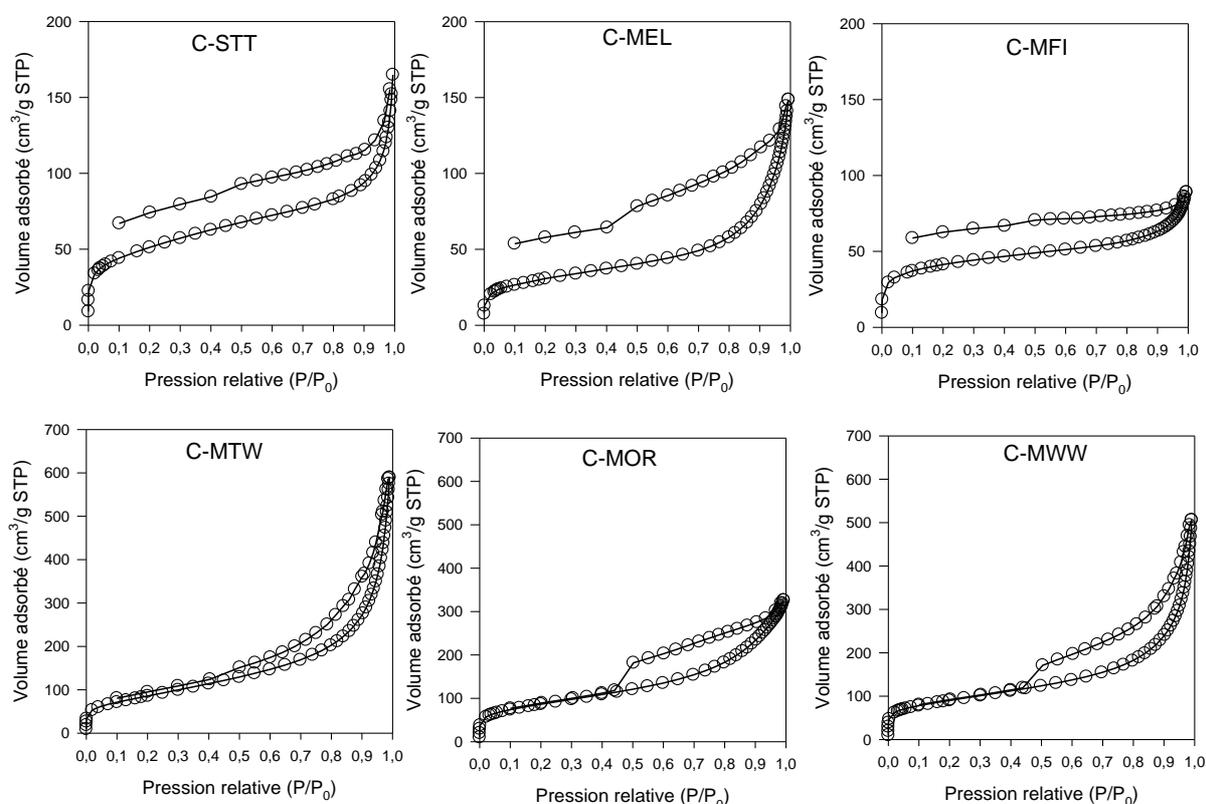


Figure 112 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77K) des répliques carbonées C-MTW, C-MWW, C-MOR, C-MEL, C-STT et C-MFI.

Tableau 26 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe) et valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-MTW, C-MWW, C-MOR, C-MEL, C-STT et C-MFI.

Moule	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0 = 0,01-0,05$	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Volume microporeux ^a (cm^3/g)	Volume mésoporeux ^b (cm^3/g)
ZSM-12 (MTW)	14	290 ± 20	0,57	0,10	0,47
silicalite-2 (MEL)	7	110 ± 10	0,16	0,04	0,12
ZSM-5 (MFI)	5	150 ± 10	0,11	0,06	0,05
SSZ-23 (STT)	7	180 ± 10	0,17	0,07	0,10
MCM-22 (MWW)	17	310 ± 10	0,48	0,12	0,36
mordenite (MOR)	6	290 ± 10	0,42	0,11	0,31

calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Pour ces échantillons, le modèle DFT N_2 -Tarazona NLDFT, $E_{sf}=30,0K$ ne peut être utilisé car il convient à des pores cylindriques. Aussi les distributions poreuses ont été calculées en utilisant la méthode DFT pour les pores en forme de fente. Comme montré sur la Figure 113, les échantillons présentent alors une porosité largement distribuée entre 1 et 100 nm.

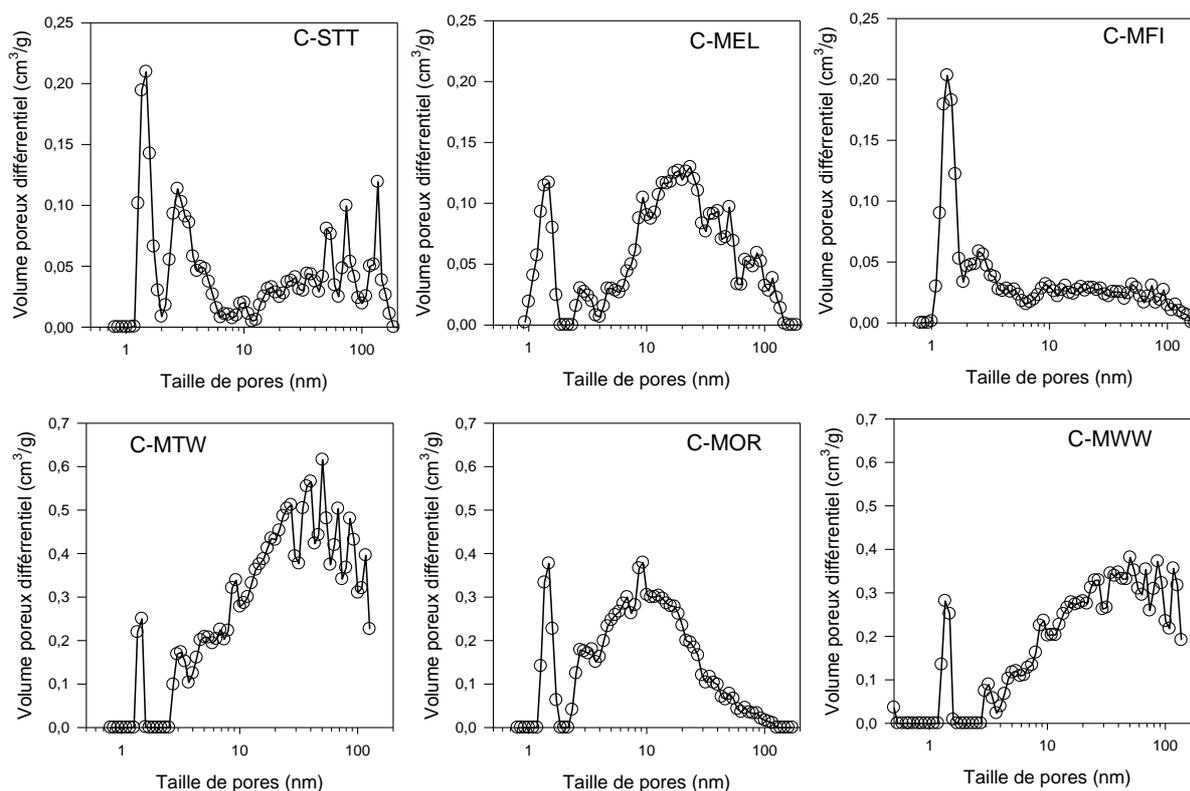


Figure 113 : Distributions poreuses (DFT - pores en fentes) des répliques carbonées C-MTW, C-MWW, C-MOR, C-MEL, C-STT et C-MFI.

4.3.3 Spectroscopie Raman.

Le spectre Raman de la réplique carbonée C-MOR est présenté sur la Figure 114. Il est semblable à ceux obtenus précédemment pour les réplique de la zéolite Y [118,147] des zéolithes EMC-2 (paragraphe 3.3.4), offretite et $AlPO_4-5$ (paragraphe 4.2.3). On observe : la bande tangentielle G (vers 1590 cm^{-1}), la bande D (vers 1330 cm^{-1}), la bande G' du second ordre (première harmonique de la bande D vers 2660 cm^{-1}), la combinaison des bandes D et G (vers 2900 cm^{-1}), une large bande au-dessous de 500 cm^{-1} .

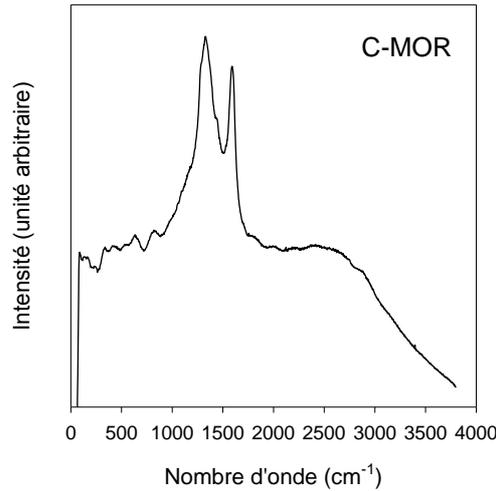


Figure 114 : Spectre Raman de la réplique carbonée C-MOR (longueur d'onde du laser 632,8 nm)

Il est également possible de déconvoluer ces spectres en plusieurs pics de type Lorentzien [170]. Pour les nombres d'onde compris entre 1000 et 2000 cm^{-1} , on trouve 4 composantes (Figure 115) dont les caractéristiques sont reportées dans le Tableau 27 et pour les nombres d'onde entre 2000 et 4000 cm^{-1} , on trouve également 4 composantes (Figure 116) dont les caractéristiques sont reportés dans le Tableau 28.

On remarque que la seconde harmonique de la raie D_2 est observée pour C-MOR alors que son fondamental n'était pas détecté lors de la déconvolution probablement du fait de la forte incertitude liée à la superposition entre les bandes D_2 et G.

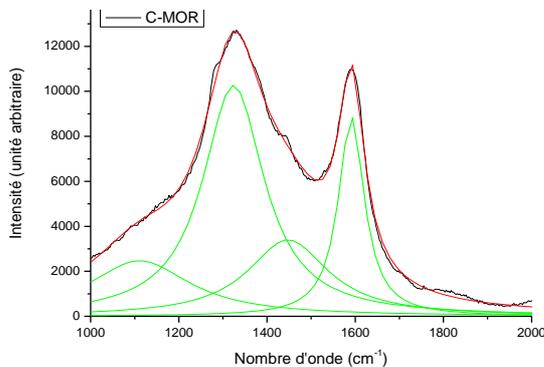


Figure 115 : Spectre Raman de la réplique carbonée C-MOR (spectre observé en noir, spectre calculé en rouge, déconvolution en vert) entre 1000 et 2000 cm^{-1} .

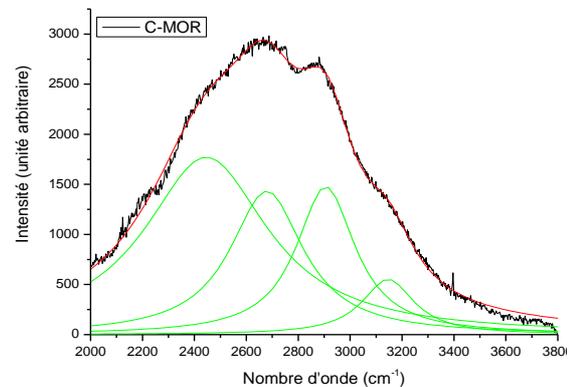


Figure 116 : Spectre Raman de la réplique carbonée C-MOR (spectre observé en noir, spectre calculé en rouge, déconvolution en vert) entre 2000 et 4000 cm^{-1} .

Tableau 27 : Caractéristiques des différentes bandes observées par déconvolution du spectre Raman entre 1000 et 2000 cm^{-1} de la réplique carbonée C-MOR.

Maximum (cm^{-1}) (coefficient de détermination $R^2 = 0,9979$)	bande	Aire relative (%) par rapport à D_1	Largeur à mi- hauteur (cm^{-1})	Intensité relative par rapport à D_1 (%)	Rapport des aires A_{D_i}/A_G
1110,9	D_4	40	280,82	24	1,1
1323,9	D_1	100	168,91	100	2,7
1447,4	D_3	43	222,08	33	1,2
1591,4	G/ D_2	36	71,503	86	1

Tableau 28 : Caractéristiques des différentes bandes observées par déconvolution du spectre Raman entre 2000 et 4000 cm^{-1} de la réplique carbonée C-MOR.

Maximum (cm^{-1}) (coefficient de détermination $R^2 = 0,99721$)	bande	Aire relative par rapport à l'harmonique de D_4 (%)	Largeur à mi- hauteur (cm^{-1})	Intensité relative par rapport à l'harmonique de D_4 (%)
2445,7	Harmonique de D_4	100	579,06	100
2678,7	$2 \cdot D_1$	48	344,96	81
2906,1	G+D	40	275,35	83
3146,2	Harmonique de D_2	13	243,29	31

4.4 GROUPE D : ZEOLITHE A STABILITE THERMIQUE OU CHIMIQUE REDUITE, GROUPE STRUCTURAL : UTL.

La zéolithe IM-12 (silico-germanate) présente un réseau poreux bidimensionnel dont les ouvertures sont très grandes. En revanche, la zéolithe calcinée est très sensible à l'humidité, celle-ci pouvant entraîner l'effondrement de la structure [175]. Les caractéristiques de cette zéolithe sont rassemblées dans le Tableau 29.

Tableau 29 : Caractéristiques du réseau poreux de la zéolithe du groupe D.

Zéolithe (code structural)	Dimension du réseau poreux	Diamètres des canaux (Å)	Nombre de tétraèdres formant l'ouverture des pores
IM-12 (UTL)	2D	5,5*8,5 7,1*9,5	12 14

4.4.1 Diffraction de rayons X

La zéolithe IM-12 (type structural UTL) s'effondre au cours du dépôt chimique en phase vapeur. En effet, le diffractogramme du composite M-UTL (Figure 117) présente les pics (111) et (220) du germanium. L'oxyde de germanium serait réduit par les produits de la décomposition de l'acétylène (C et H_2 , par exemple). C'est pourquoi, la quantité de carbone introduite est très faible (Tableau 30). Après traitement dans l'acide fluorhydrique, l'oxyde de germanium est obtenu (Figure 117).

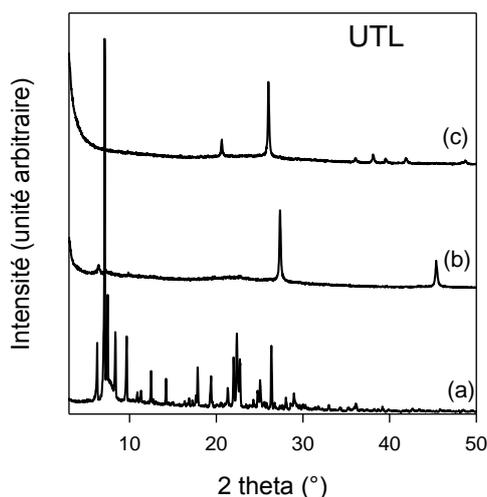


Figure 117 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) (a) de la zéolithe IM-12 (UTL), (b) du composite zéolithe/carbone M-UTL et (c) de la réplique carbonée C-UTL.

4.4.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de la réplique carbonée C-UTL (Figure 118) est de type Ib avec une forte absorption dans le domaine des basses pressions relatives ($P/P_0=0-0,01$). Ce comportement révèle la nature supermicroporeuse de ces matériaux ($1,0 \text{ nm} < \text{diamètre des pores} < 2,0 \text{ nm}$).

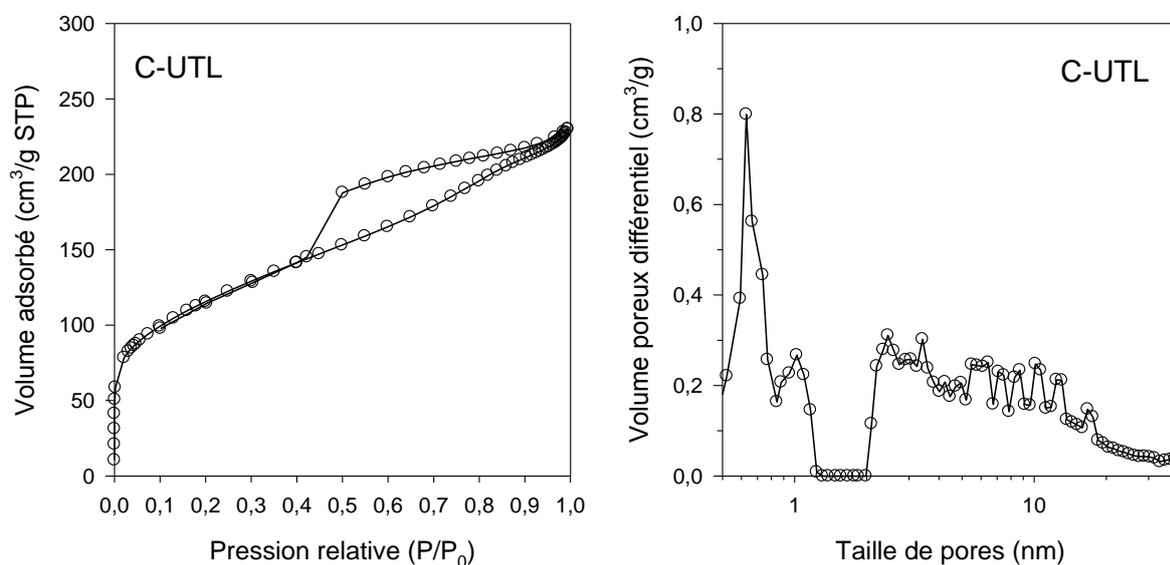


Figure 118 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote (77K) (à gauche) et Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) (à droite) de la réplique carbonée C-UTL.

Les volumes poreux et les surfaces spécifiques sont faibles ($0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $390 \text{ m}^2/\text{g}$, respectivement, Tableau 30). Les distributions en taille de pores de la réplique C-UTL, montre trois maxima pour des diamètres de pores d'environ 0,6, 1,0 et supérieurs à 2 nm

(Figure 118). Le premier maximum pourrait être dû comme précédemment à des défauts de surface. Le deuxième à 1 nm serait dû à la zéolithe qui aurait laissé son empreinte malgré l'effondrement de la structure. Enfin, la porosité de taille supérieure à 2 nm est largement distribuée, comme le montre la pente positive sur l'isotherme d'adsorption.

Tableau 30 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe) et valeurs de la surface spécifique et du volumes poreux obtenues par adsorption d'azote de la réplique carbonée C-UTL.

<i>Moule</i>	<i>Quantité de carbone dans le composé mixte (%)</i>	<i>Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0 = 0,01-0,05$</i>	<i>Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)</i>	<i>Volume microporeux^a (cm^3/g)</i>	<i>Volume mésoporeux^b (cm^3/g)</i>
IM-12 (UTL)	2	390 ± 10	0,34	0,15	0,19

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

4.5 CONCLUSION.

Des matériaux carbonés présentant au moins un pic en diffraction de rayons X ont été obtenus à partir des zéolithes bêta (type structural *BEA), Y (type structural FAU) et EMC-2 (type structural EMT). Ces répliques conservent la symétrie et la morphologie du matériau hôte. Leur volume poreux, essentiellement microporeux, et leur surface spécifique sont importants. Ces zéolithes hôtes ont un système tridimensionnel de canaux dont le diamètre est grand. Ces caractéristiques semblent essentielles pour permettre l'infiltration d'une grande quantité de carbone et ainsi obtenir une « bonne » réplique carbonée après dissolution.

Pour les autres matériaux zéolithiques étudiés, le caractère monodimensionnel de la structure ou l'ouverture des pores trop petites ne permet pas une bonne infiltration du précurseur carboné et le pourcentage de carbone dans les matériaux mixtes reste faible. La morphologie des cristaux de zéolithe est cependant conservée, traduisant un enrobage des cristallites de zéolithe par le carbone. Les caractéristiques texturales des matériaux carbonés montrent qu'ils sont microporeux avec dans certains cas une mésoporosité largement distribuée. D'après notre étude, il est nécessaire que les ouvertures du réseau poreux soient suffisamment grandes ($> 6\text{Å}$) pour permettre la diffusion du précurseur carboné au sein de la zéolithe. Aussi, il semble difficile d'obtenir une réplique carbonée de la zéolithe LTA (cf. Tableau 3 du chapitre 1) comme le proposent Lei et coll. [140]. En effet, les ouvertures du réseau poreux sont de petites tailles (8 tétraèdres forment l'ouverture des pores, diamètres des canaux $4,1*4,1\text{Å}$). D'ailleurs, les valeurs de surfaces spécifiques et de volumes poreux obtenus alors sont faibles.

D'autres paramètres, comme la composition chimique du moule, doivent être pris en compte lors de l'infiltration. Les conditions optimales d'imprégnation doivent donc être adaptées à chaque zéolite.

5 ETUDE DES CAPACITES DE SEPARATION DES GAZ CO₂, N₂ ET CH₄ DE REPLIQUES CARBONEES DE LA ZEOLITHE Y (TYPE STRUCTURAL FAU).

Au cours du stage de Master 2 d'Azzam Faour [176], des répliques carbonées de la zéolithe commerciale Y (type structural FAU) ont été réalisées en utilisant différents précurseurs : alcool furfurylique, acétylène, acétonitrile et éthylène diamine. Les matériaux carbonés ainsi obtenus et présentant des surfaces spécifiques et des volumes poreux élevés ont été testés à l'Institut Français du Pétrole pour la séparation de gaz. Je ne reporte ici que les résultats obtenus pour trois répliques de la zéolithe Y en utilisant l'alcool furfurylique et/ou l'acétylène comme précurseur de carbone. Cette étude fait l'objet d'un projet de publication qui est reporté en annexe.

5.1 SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES REPLIQUES CARBONÉES.

Nous avons préparé trois répliques de la zéolithe Y selon trois conditions d'infiltration différentes :

C-Y-Ac-600-4+700-1-HT : L'infiltration en phase vapeur de l'acétylène est réalisée à 600°C pendant quatre heures puis à 700°C pendant une heure.

C-Y-PFA+Ac-650-5-HT : imprégnation liquide de l'alcool furfurylique qui est ensuite polymérisé puis infiltration en phase vapeur de l'acétylène à 650°C pendant cinq heures.

C-Y-PFA+ Ac-600-4+700-1-HT imprégnation liquide de l'alcool furfurylique qui est ensuite polymérisé puis infiltration en phase vapeur de l'acétylène à 600°C pendant quatre heures puis à 700°C pendant une heure.

Ces étapes sont toujours suivies d'un traitement thermique sous argon à 900°C pendant quatre heures. La zéolithe est éliminée comme précédemment. Les matériaux obtenus sont caractérisés par diffraction de rayons X et manométrie d'adsorption d'azote.

5.1.1 Diffraction de rayons X.

Les répliques carbonées présentent un pic de diffraction aux alentours de 6° (2θ) (Figure 119). Ce pic, correspondant aux plans (111) de la zéolithe Y, indique que les carbonés ont une nano-structuration de même symétrie que le matériau hôte. L'intensité du pic de diffraction et donc le degré d'organisation décroissent selon la séquence : C-Y-PFA+Ac-600-

4+700-1-HT > C-Y-Ac-600-4+700-1-HT > C-Y-PFA+Ac-650-5-HT. Nous n'avons pas reporté les diffractogrammes pour des valeurs de 2 theta supérieures à 10° car aucun pic n'est observé aux plus grands angles.

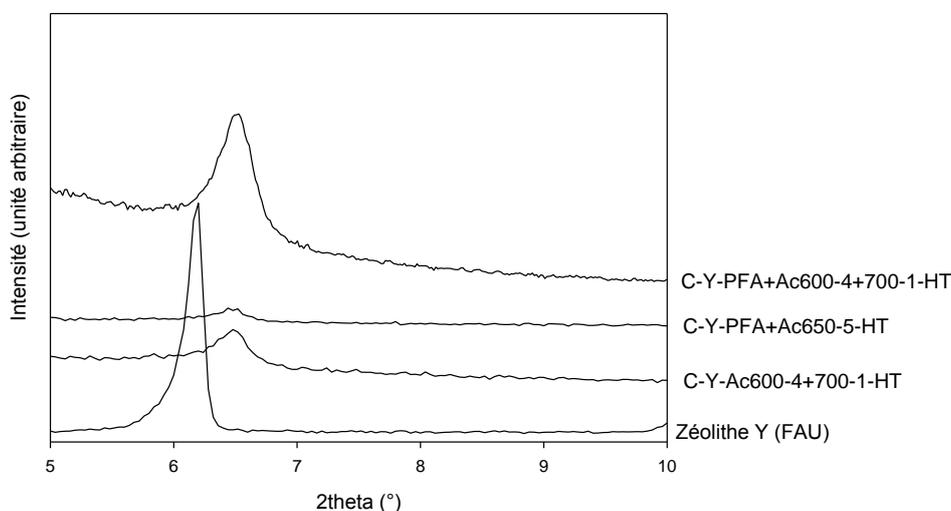


Figure 119 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) de la zéolithe Y et des répliques C-Y-Ac-600-4+700-1-HT, C-Y-PFA+Ac-650-5-HT et C-Y-PFA+ Ac-600-4+700-1-HT.

5.1.2 Manométrie d'adsorption d'azote à 77K.

Les isothermes d'adsorption d'azote des répliques sont principalement de type Ib (Figure 120) avec une forte absorption d'azote dans le domaine des basses pressions ($P/P_0 = 0-0,01$). Ce comportement révèle la nature supermicroporeuse de ces matériaux ($1 \text{ nm} < \text{diamètre des pores} < 2,0 \text{ nm}$).

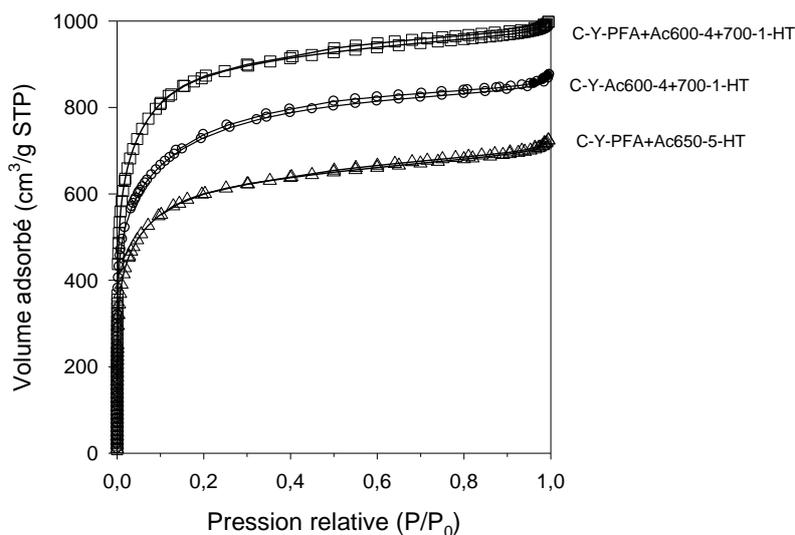


Figure 120 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77K) des répliques carbonées C-Y-Ac-600-4+700-1-HT, C-Y-PFA+Ac-650-5-HT et C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT.

Les répliques présentent une grande surface spécifique (2180-3210 m²/g) et un volume poreux élevé (1,1-1,6 cm³/g), essentiellement microporeux (0,9-1,4 cm³/g) (Tableau 31). Le matériau C-Y-PFA+ Ac-600-4+700-1-HT a la surface spécifique (3210 m²/g) et le volume poreux (1,6 cm³/g) les plus élevés. La quantité de carbone (25% en masse - Tableau 31) au sein du matériau mixte zéolithe/carbone est aussi la plus importante. Les capacités d'adsorption décroissent selon la même séquence que l'intensité du pic de diffraction de diffraction : C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT > C-Y-Ac-600-4+700-1-HT > C-Y-PFA+Ac-650-5-HT.

Tableau 31 : Quantité de carbone dans les composés mixtes (carbone/zéolithe) et valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des répliques carbonées C-Y-Ac-600-4+700-1-HT, C-Y-PFA+Ac-650-5-HT et C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT.

Nom	Quantité de carbone dans le composé mixte (%)	Surface spécifique (modèle BET m ² /g) P/P ₀ = 0,01-0,05	Volume poreux total à P/P ₀ = 0,95 (cm ³ /g)	Volume microporeux ^a (cm ³ /g)	Volume mésoporeux ^b (cm ³ /g)
C-Y-Ac-600-4+700-1-HT	20	2610 ± 20	1,3	1,2	0,1
C-Y-PFA+Ac-650-5-HT	19	2180 ± 60	1,1	0,9	0,2
C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT	25	3210 ± 80	1,6	1,4	0,2

^a calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^b calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Les distributions en taille de pores, déterminées par la méthode DFT (Figure 121), suggèrent que la porosité des répliques est essentiellement microporeuse avec trois maxima pour des diamètres de pore de 0,7, 1,0 et 1,8 nm.

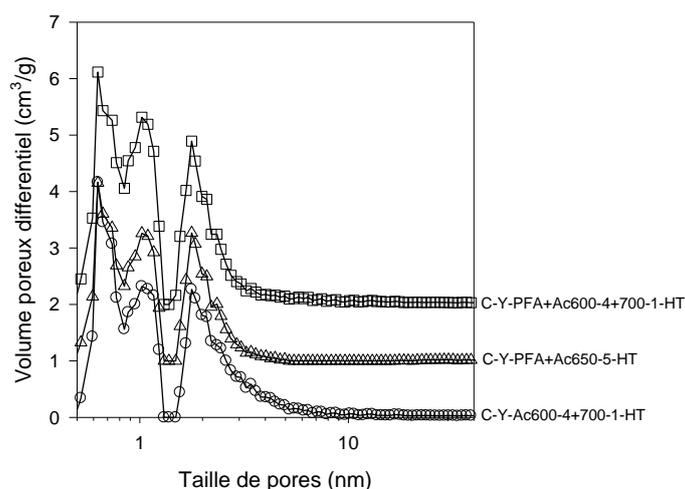


Figure 121 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) des répliques carbonées C-Y-Ac-600-4+700-1-HT, C-Y-PFA+Ac-650-5-HT et C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT.

Nous rappelons que le premier pic est attribué à l'adsorption sur des sites localisés. Ces sites peuvent être des défauts à l'intérieur des murs de carbone. Le second (environ 1,0 nm) est dû à la dissolution des murs de la zéolithe. La troisième découle du remplissage incomplet de la zéolithe.

5.2 ETUDE DES CAPACITES D'ADSORPTION ET DE SEPARATION.

Les isothermes d'adsorption de CO₂, CH₄ et N₂, à température ambiante, ont été réalisées sur les différents carbones précédemment décrits (Figure 122). La capacité d'adsorption des échantillons décroît suivant la séquence : CO₂>CH₄>N₂. Cette séquence est celle généralement observée pour les charbons actifs et correspond à l'ordre des points d'ébullition des trois molécules (195, 112 et 77K à la pression atmosphérique, respectivement [177]).

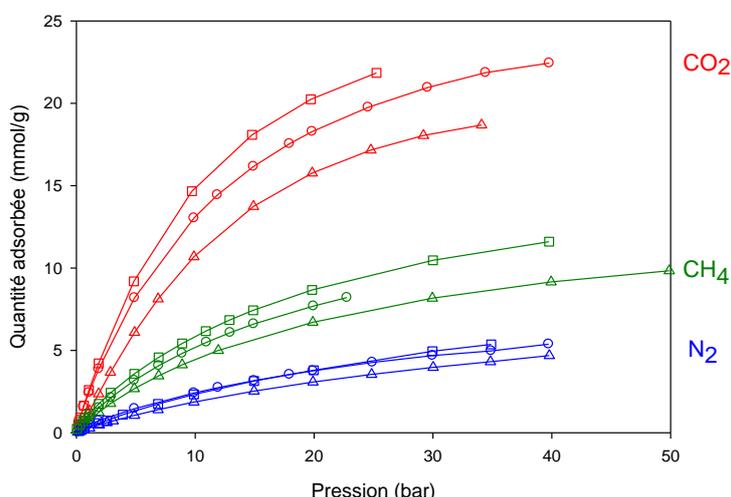


Figure 122 : Isothermes d'adsorption de CO₂, CH₄ et N₂ à 298K des répliques carbonées C-Y-Ac-600-4+700-1-HT (○), C-Y-PFA+Ac-650-5-HT (△) et C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT (□).

A haute pression, les capacités d'adsorption décroissent selon la séquence suivante, quel que soit le gaz utilisé : C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT > C-Y-Ac-600-4+700-1-HT > C-Y-PFA+Ac-650-5-HT. Il s'agit de la même séquence que celle observée pour l'intensité du pic en diffraction de rayons X, le volume poreux ou la surface spécifique. Ce résultat montre qu'il est important d'obtenir une « bonne » réplique présentant une grande surface spécifique et un volume poreux important ce qui conduit à une grande capacité d'adsorption. Les différences entre les échantillons sont moins marquées dans le cas de l'adsorption de l'azote à 278K, tout particulièrement pour les échantillons C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT et C-Y-Ac-600-4+700-1-HT. Or ces répliques carbonées présentent pour des tailles de pores inférieures à

1 nm, les mêmes volumes cumulés. Il est probable que l'azote, à l'état supercritique s'adsorbe, à 298 K, pour des pressions inférieures à 20 bar, principalement dans les petits micropores.

Les valeurs de sélectivité ont été calculées par deux méthodes pour un mélange 50/50 (rapport molaire) CO₂/N₂ ou CO₂/CH₄ :

- Par le rapport des constantes d'Henry obtenues en fittant l'isotherme expérimentale par une isotherme de type Langmuir.

- Par la méthode IAST (chapitre 2) pour différentes valeurs de pression.

Les valeurs obtenues sont reportées respectivement dans le Tableau 32 et la Figure 123.

Tableau 32 : Constantes de Henry des répliques carbonées C-Y-Ac-600-4+700-1-HT, C-Y-PFA+Ac-650-5-HT et C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT.

Echantillon	Constante de Henry (mol kg ⁻¹ bar ⁻¹) ^a			Sélectivité ^b	
	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
C-Y-Ac-600-4+700-1-HT	2,4 ± 0,1	0,8 ± 0,1	0,34 ± 0,03	2,8 ± 0,5	7,0 ± 0,6
C-Y-PFA+Ac-650-5-HT	1,6 ± 0,3	0,7 ± 0,1	0,24 ± 0,04	2 ± 2	7 ± 4
C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT	2,5 ± 0,5	0,87 ± 0,03	0,30 ± 0,05	2,9 ± 0,7	8 ± 2

^a Obtenue à partir de l'équation de Langmuir des isothermes de CO₂, CH₄, N₂ à 298K.

^b Rapport des constantes de Henry.

Les constantes de Henry obtenues pour les répliques carbonées sont proches des valeurs généralement observées pour les carbones activés. L'échantillon C-Y-PFA+Ac-650-5-HT présente les plus faibles valeurs des constantes ceci est relié au fait que cette réplique présente le plus petit volume microporeux et que les quantités adsorbées sur les sites d'adsorption fortement énergétique (« ultramicropores » ou défauts au sein de murs de carbones) sont plus faibles que pour les autres répliques.

Les sélectivités calculées à partir des constantes de Henry obtenues pour chaque isotherme pour un mélange CO₂/CH₄ sont comprises entre 2 et 2,9. Elles sont comprises entre 7 et 8 pour un mélange CO₂/N₂. Etant données les incertitudes sur les déterminations des constantes de Henry, les différences de sélectivité entre les échantillons ne sont pas significatives. Par la méthode IAST, la réplique C-Y-PFA+Ac-650-5-HT semble être la moins sélective et ceci quelle que soit la pression.

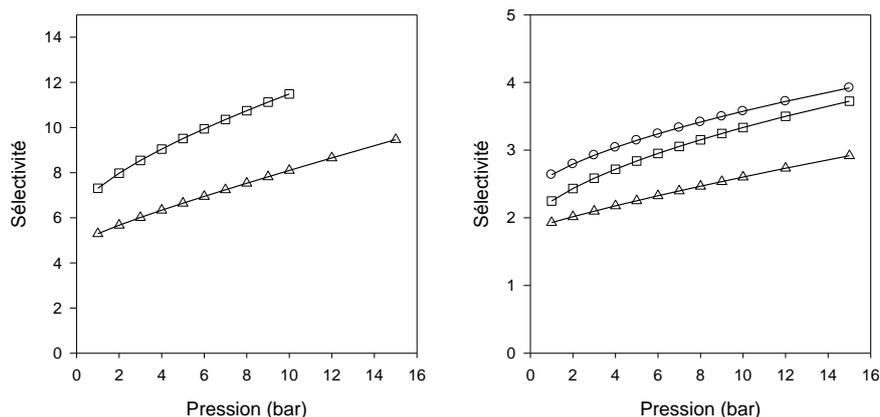


Figure 123 : Evolution de la sélectivité calculée par la méthode IAST pour un mélange (A) $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 50/50$ et (B) $\text{CO}_2/\text{CH}_4 = 50/50$ en fonction de la pression. (Δ) C-Y-PFA+Ac-650-5-HT, (\circ) C-Y-Ac-600-4+700-1-HT, (\square) C-Y-PFA+Ac-600-4+700-1-HT.

5.3 CONCLUSION.

Des répliques carbonées de la zéolithe Y (type structural FAU) ont été obtenues en utilisant l'alcool furfurylique et l'acétylène comme précurseur de carbone. Elles présentent la même organisation structurale que le moule, des surfaces spécifiques et des volumes poreux importants. La distribution en taille de pores montre trois maxima à 0,7 nm, 1 nm et 1,8 nm. La capacité de séparation des gaz de ces matériaux a été évaluée. Des isothermes de corps purs (CO_2 , CH_4 et N_2) ont été réalisées à température ambiante pour chaque échantillon. A partir de ces isothermes, la sélectivité a été calculée pour des mélanges 50/50 par deux méthodes différentes. L'incertitude étant très importante, il est difficile de dégager une tendance à partir de ces résultats. La comparaison avec des charbons actifs (cf. projet de publication en annexe) montre que les sélectivités obtenues ici sont similaires à celles des charbons actifs alors que les capacités d'adsorption des corps purs est plus importante dans le cas des répliques carbonées de zéolithe.

**CHAPITRE 4 : OBTENTION DE NANOCOMPOSITES
SILICE/CARBONE.**

1 INTRODUCTION.

La combinaison de deux ou plusieurs phases ensemble, avec chacune des domaines de taille inférieure à 100 nm conduit à des matériaux homogènes avec des propriétés singulières et complémentaires. Par exemple, les nanocomposites organique-inorganique ont l'avantage d'associer la ténacité, la flexibilité, l'hydrophobie et la versatilité du polymère organique aux bonnes propriétés mécaniques et à la bonne stabilité chimique de la partie inorganique. Les nanocomposites silice/carbone bénéficient alors de propriétés améliorées au niveau thermique, chimique, conductrice et mécanique. Par ailleurs, les effets de confinements dans les espaces nanométriques des mésostructures modifient certainement les propriétés chimiques des nanocomposites polymères/silice ou carbone/silice à l'origine des travaux sur la création de matériaux mésoporeux nanocomposites. Ce type de matériaux pourrait avoir des applications dans le domaine de la catalyse, de l'adsorption et en électrochimie.

De plus, cette approche vers les carbones micro- ou mésoporeux organisés est une alternative intéressante aux répliques carbonées obtenues par nanomoulage qui est un procédé laborieux, chronophage et coûteux. Par ailleurs, le retrait important du squelette carboné durant la carbonisation à haute température résulte en des matériaux carbonés avec des surfaces spécifiques, des tailles de pores et des volumes poreux réduits. L'introduction d'un constituant rigide à base de silice dans le nanocomposite silice/polymère permet de réduire le retrait du réseau et de préparer des nanocomposites carbone/silice avec des tailles de pore mieux contrôlées.

Dans ce cadre, nous avons préparé des nanocomposites silice/carbone micro- ou mésoporeux par deux voies différentes. La première voie est basée sur le procédé d'infiltration utilisé en nanomoulage. Le principe repose sur le « tapissage » d'une fine couche de carbone dans la porosité d'un moule d'une silice mésoporeuse organisée, ce qui permet d'associer le contrôle de la porosité par le moule silicique aux propriétés de surface du carbone. La seconde voie est basée sur l'auto-assemblage concomitant entre un tensioactif structurant la porosité à la fois de la partie inorganique (silice) et du polymère organique. Un traitement thermique sous atmosphère inerte (carbonisation) convertit le polymère en carbone et libère la porosité par la pyrolyse du tensioactif. Ces deux procédés et les matériaux obtenus sont décrits successivement dans ce chapitre.

2 NANO COMPOSITES SILICE/CARBONE A PARTIR D'UNE SILICE MESOPOREUSE.

L'objectif de cette étude est de préparer un composite silice/carbone à supermicroporosité contrôlée en « tapissant » les pores d'une matrice silicique par du carbone. Ce type de matériau présenterait l'avantage d'associer les propriétés d'une surface en carbone, à un volume poreux relativement important contrôlé en taille (supermicropore), tout en conservant une surface spécifique élevée liée à l'existence de microporosité. Ce type de matériau pourrait alors être testé en séparation de gaz ou de molécules de taille de l'ordre du nanomètre. L'avantage de ce procédé est que la synthèse de silices supermicroporeuses ou de petite mésoporosité organisée est relativement bien maîtrisée. En outre, il existe différents procédés pour recouvrir la surface interne d'une silice mésoporeuse (type SBA-15) par du carbone. Différents précurseurs carbonés ont été utilisés : l'acétylène, le dihydroxynaphtalène et l'alcool furfurylique. Ces derniers ont déjà été utilisés comme précurseur de carbone afin de « tapisser » les murs de la silice mésoporeuse SBA-15, aussi les protocoles de synthèse utilisés sont ceux reportés dans la littérature [150-151]. Nous avons choisi d'utiliser comme moule un matériau silicique, de symétrie hexagonale présentant des petits mésopores dont la synthèse a été reportée dès 1997 par une équipe du laboratoire [178]. Le protocole de synthèse, décrit dans le chapitre 2, a été reporté par Lin et coll. [158]. Nous avons choisi cette silice plutôt qu'un matériau silicique mésoporeux de type SBA-15 parce qu'elle présente des pores de plus petits diamètres (environ 2 nm) afin d'obtenir des composites présentant essentiellement de la microporosité.

2.1 TAPISSAGE PAR L'ACETYLENE.

L'acétylène est envoyé par voie gazeuse sur 1 g de silice poreuse portée à 600°C pendant une (Ac600-1), deux (Ac600-2) ou quatre (Ac600-4) heures.

2.1.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X du matériau silicique calciné et des composites silice/carbone présentés sur la Figure 124 sont très similaires. Ils présentent trois pics qui peuvent être indexés dans le système hexagonal (groupe d'espace P6mm).

L'intensité des pics diminue lorsque le temps de dépôt augmente et avec lui la quantité de carbone infiltrée (Figure 124). Ceci est lié à un remplissage de la porosité par le carbone qui présente une densité électronique comparable à celle de la silice. On observe alors une diminution du contraste électronique entre les pores et les murs avec l'augmentation de la

quantité de carbone introduite et donc une diminution de l'intensité des pics de diffraction. La régularité de la charpente silicique est toutefois maintenue lors de l'infiltration mais s'accompagne d'une très légère contraction du paramètre de maille (Tableau 33) comme le montre le déplacement des pics aux grands angles (Figure 124). Ce phénomène est lié aux réactions de condensation des groupements silanols lors de l'étape d'infiltration en phase vapeur. Plus la durée du traitement est longue, plus la condensation est importante.

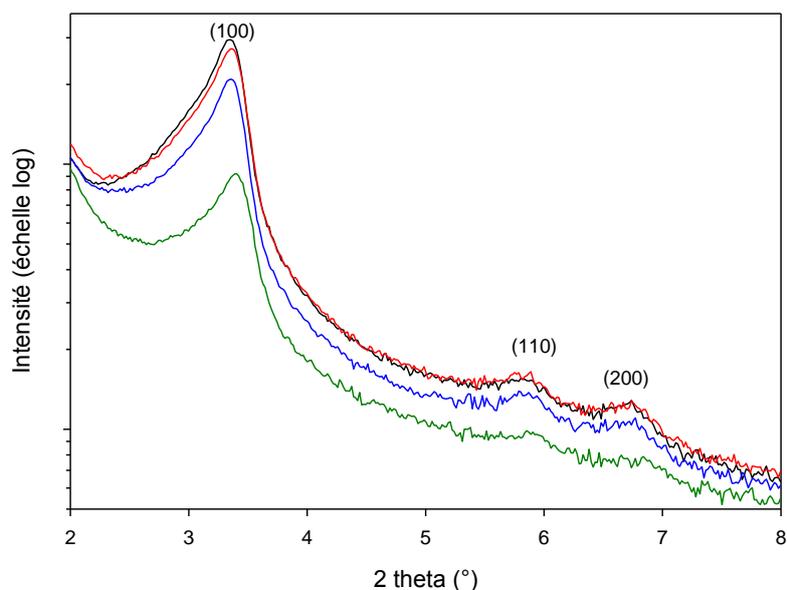


Figure 124 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) du matériau silicique calciné (noir) et des composites silice/carbone Ac600-1 (rouge), Ac600-2 (bleu) et Ac600-4 (vert).

Tableau 33 : Propriétés structurales du matériau silicique calciné et des composites silice/carbone Ac600-1, Ac600-2 et Ac600-4.

Echantillon	2 θ (°)	d (Å)	hkl	$a(nm) = \frac{2d\sqrt{h^2 + hk + k^2}}{\sqrt{3}}$	
Silice calcinée	3,35	26,41	100	3,05	$a_{moyen} = 3,04$
	5,82	15,17	110	3,03	
	6,70	13,19	200	3,05	
Ac600-1	3,36	26,28	100	3,03	$a_{moyen} = 3,02$
	5,87	15,05	110	3,01	
	6,73	13,14	200	3,03	
Ac600-2	3,36	26,33	100	3,04	$a_{moyen} = 3,04$
	5,81	15,20	110	3,04	
	6,73	13,13	200	3,03	
Ac600-4	3,39	26,04	100	3,01	$a_{moyen} = 3,01$
	5,89	15,00	110	3,00	
	6,75	13,09	200	3,02	

2.1.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de la silice et des composites silice/carbone sont présentées sur la Figure 125. Avec l'augmentation de la durée du dépôt, et donc de la quantité de carbone infiltrée, on observe comme attendu, une diminution du volume poreux des composites silice/carbone.

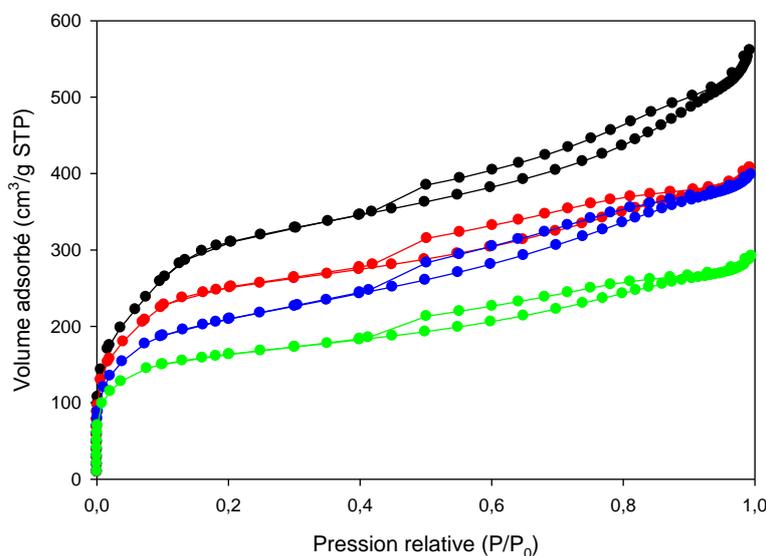


Figure 125 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77 K) du matériau silicique calciné (noir) et des composites silice/carbone Ac600-1 (rouge), Ac600-2 (bleu) et Ac600-4 (vert).

Les surfaces BET et les volumes poreux calculés à partir des isothermes sont présentés dans le Tableau 34.

Tableau 34 : Quantité de carbone dans les composites silice/carbone et valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote du matériau silicique calciné et des composites silice/carbone Ac600-1, Ac600-2 et Ac600-4.

Nom	Quantité de carbone dans le composite ^a (%)	Surface spécifique (modèle BET m ² /g) P/P ₀ = 0,01-0,05	Volume poreux total à P/P ₀ = 0,95 (cm ³ /g)	Volume microporeux ^a (cm ³ /g)	Volume mésoporeux ^c (cm ³ /g)
Matériau silicique calciné	/	1000 ± 40	0,8	0,4	0,4
Ac-600-1	6	840 ± 20	0,6	0,3	0,3
Ac-600-2	8	710 ± 30	0,6	0,3	0,3
Ac-600-4	14	580 ± 30	0,4	0,2	0,2

^a La quantité de carbone a été déterminée par ATG et correspond à la perte de masse comprise entre 300 et 800°C. Dans cette gamme de température il est possible que les groupements silanol du matériau silicique se condensent pour former des liaisons siloxanes en libérant des molécules d'eau. Mais suite aux traitements antérieurs de la silice (décomposition du structurant à 560°C, dépôt chimique de l'acétylène à 600°C), la quantité d'eau a été considérée comme négligeable par rapport à la quantité de carbone.

^b calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^c calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

L'existence d'une hystérèse et d'une augmentation importante du volume adsorbé jusqu'à des pressions relatives proche de 1, témoigne de la présence de mésopores largement distribués. Les distributions en taille de pores calculées par la méthode DFT sont présentées sur la Figure 126. Le modèle DFT adapté pour les surfaces oxydes a été utilisé pour le matériau silicique (Modèle : N2 @ 77K, Cylindrical Pores in an Oxide Surface). Pour les composites silice/carbone, nous avons utilisé le modèle adapté au matériau carboné (Modèle : Tarazona NLDFT, Cylindrical Pores, Esf = 30.0K) en faisant l'hypothèse que la totalité des pores est recouverte par une couche de carbone.

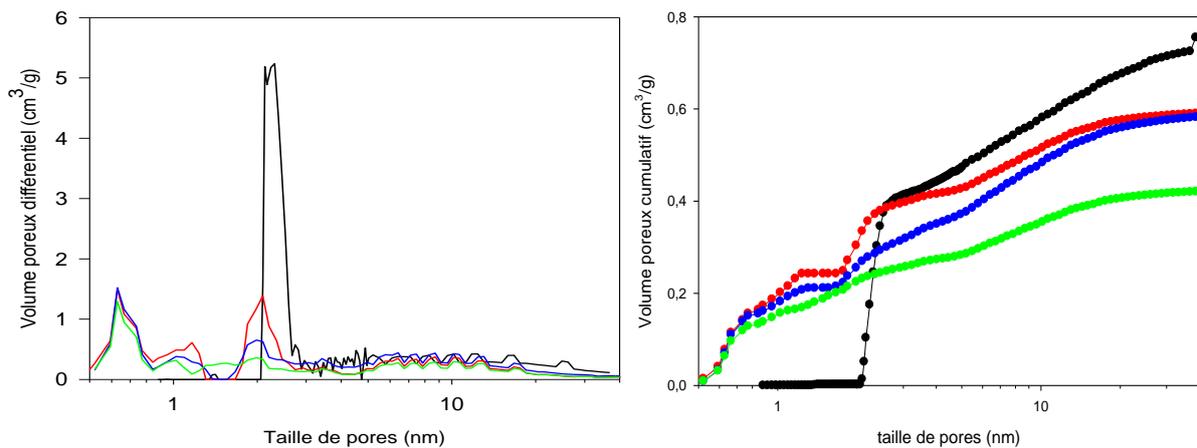


Figure 126 : Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) du matériau silicique calciné (noir) et des composites silice/carbone Ac600-1 (rouge), Ac600-2 (bleu) et Ac600-4 (vert).

Le moule silicique présente essentiellement un type de porosité centré sur 2,2 nm et une mésoporosité largement distribuée. Les composites silice/carbone présentent 4 types de porosités : des micropores de 0,6 nm et 1 nm de diamètre, des supermicropores de 2 nm et des mésopores entre 5 et 20 nm. L'ultramicroporosité centrée sur 0,6 nm est certainement due, comme dans le chapitre 3, à la présence de défauts au sein du carbone.

Il est normal que le volume poreux diminue lorsqu'une couche de carbone est déposée à l'intérieur des pores. De plus, cette couche de carbone permet une diminution du diamètre des pores. Mais cette diminution est très faible et il semble qu'une partie du carbone déposé bouche les pores créant ainsi de la porosité inaccessible. Par ailleurs, il est possible que le dépôt de carbone ne soit pas homogène. Des études réalisées sur des moules siliciques mésoporeux, en présence d'un précurseur gazeux de type propène avait conduit à des conclusions analogues pour des forts taux d'infiltration (50%) [172].

2.1.3 Conclusion.

Il semble que l'infiltration par dépôt gazeux d'acétylène permette de « tapisser » les pores de la silice même si on peut observer un bouchage des pores particulièrement si le temps d'infiltration est long. L'utilisation d'un catalyseur à la surface des pores (exemple sel de cobalt [179]) permettrait peut être d'améliorer le dépôt du carbone à la surface des pores tout en limitant la formation de porosité fermée.

2.2 TAPISSAGE PAR LE DIHYDROXYNAPHTALENE.

1 g de la silice supermicroporeuse calcinée est imprégné par voie liquide par du dihydroxynaphtalène (DN). Le composite alors obtenu est calciné à 300°C pendant 1 heure sous flux d'azote. Deux essais ont été réalisés : le premier sous faible flux d'azote (DN-N₂faible), le deuxième sous flux d'azote important (DN-N₂important). Le traitement thermique à 300°C est suivi d'un traitement thermique à 800°C pendant 4 heures sous azote.

2.2.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X du matériau silicique calciné et des composites silice/carbone sont présentés sur la Figure 127.

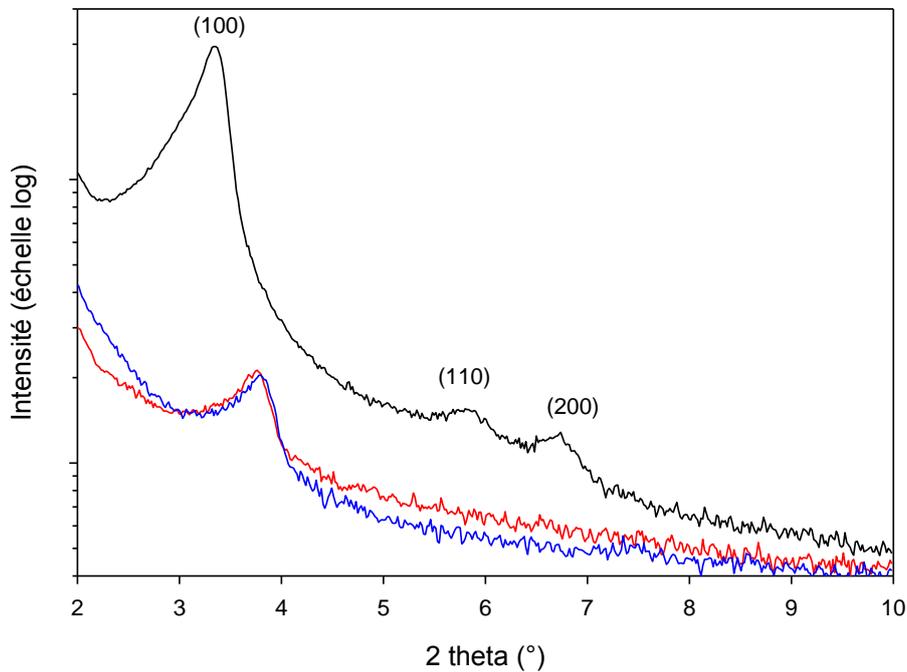


Figure 127 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) du matériau silicique calciné (noir) et des composites silice/carbone DN-N₂faible (rouge), DN-N₂important (bleu).

Le matériau purement silicique présente 3 pics de diffraction qui peuvent être indexés dans le système hexagonal. Les composites ne présentent qu'un seul pic de diffraction. Il correspond au pic (100) du matériau silicique initial mais il est déplacé vers les grands angles. Ceci est dû à la contraction du réseau silicique et à la diminution du paramètre de maille lors du traitement thermique de carbonisation. En outre, l'introduction du carbone au sein de la porosité diminue le contraste électronique. Les valeurs du paramètre de maille ont été calculées à partir de la position des pics de diffraction. Elles sont reportées dans le Tableau 35.

Tableau 35 : Propriétés structurales du matériau silicique et des composites silice/carbone obtenus à partir du dihydroxynaphtalène.

Echantillon	2 thêta (°)	d (Å)	hkl	$a(nm) = \frac{2d\sqrt{h^2 + hk + k^2}}{\sqrt{3}}$	
					$a_{moyen} = 3,04$
Silice calcinée	3,35	26,41	100	3,05	
	5,82	15,17	110	3,03	
	6,70	13,19	200	3,05	
DN-N ₂ faible	3,76	23,47	100	2,71	
DN-N ₂ important	3,84	22,98	100	2,65	

2.2.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote du matériau silicique calciné et des composites silice/carbone sont présentées sur la Figure 128.

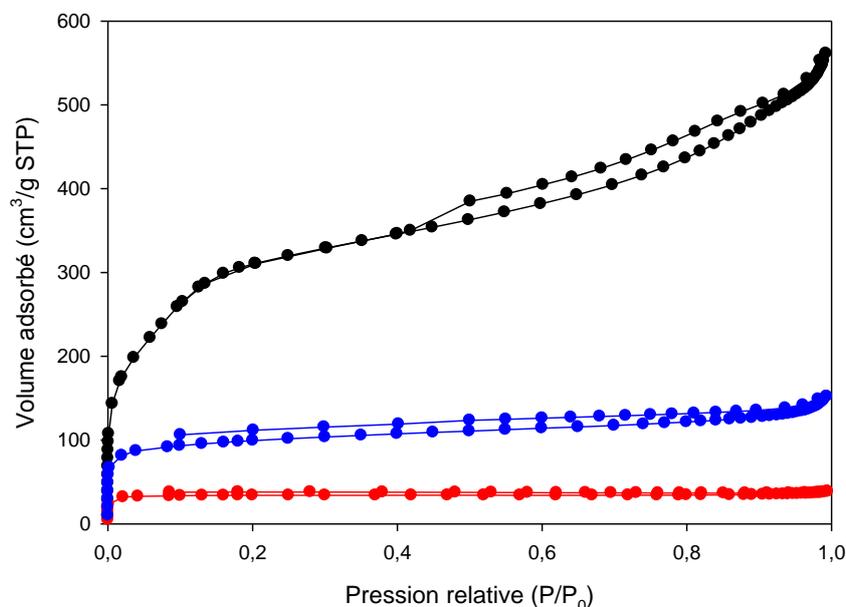


Figure 128 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77 K) du matériau silicique calciné (noir) et des composites silice/carbone DN-N₂faible (rouge), DN-N₂important (bleu).

Les isothermes d'adsorption d'azote montrent que le matériau silicique présente de la microporosité et de la mésoporosité alors que cette dernière a quasiment disparu pour les composites en particulier pour l'échantillon obtenu sous faible flux d'azote. On observe dans le cas de l'échantillon DN-N₂important, que la branche de désorption ne se referme pas à basses pressions. Ce comportement est généralement attribué au gonflement de la matrice carbonée [3,180-181]. Les surfaces BET et les volumes poreux calculés à partir des isothermes sont présentés dans le Tableau 36.

Tableau 36 : Quantité de carbone dans les composites silice/carbone et valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote du matériau silicique calciné et des composites silice/carbone DN- N₂faible et DN- N₂important.

Nom	Quantité de carbone dans le composite (%) ^a	Surface spécifique (modèle BET m ² /g) P/P ₀ = 0,01-0,05	Volume poreux total à P/P ₀ = 0,95 (cm ³ /g)	Volume microporeux ^b (cm ³ /g)	Volume mésoporeux ^c (cm ³ /g)
Matériau silicique calciné	/	1000 ± 40	0,8	0,4	0,4
DN- N ₂ faible	11	140 ± 10	0,05	0,05	0,00
DN- N ₂ important	24	370 ± 10	0,20	0,15	0,05

^a La quantité de carbone a été déterminée par ATG et correspond à la perte de masse comprise entre 300 et 800°C. Dans cette gamme de température il est possible que les groupements silanol du matériau silicique se condensent pour former des liaisons siloxanes en libérant des molécules d'eau. Mais suite aux traitements antérieurs de la silice (décomposition du structurant à 560°C, traitement thermique à 300°C puis carbonisation à 800°C), la quantité d'eau a été considérée comme négligeable par rapport à la quantité de carbone.

^b calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^c calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Les distributions en taille de pores (calculée par la méthode DFT, pores cylindriques, Modèle : N₂ @ 77K, Cylindrical Pores in an Oxide Surface, pour la silice, Modèle : Tarazona NLDFT, Cylindrical Pores, Esf = 30.0K pour les composites) sont présentées sur la Figure 129.

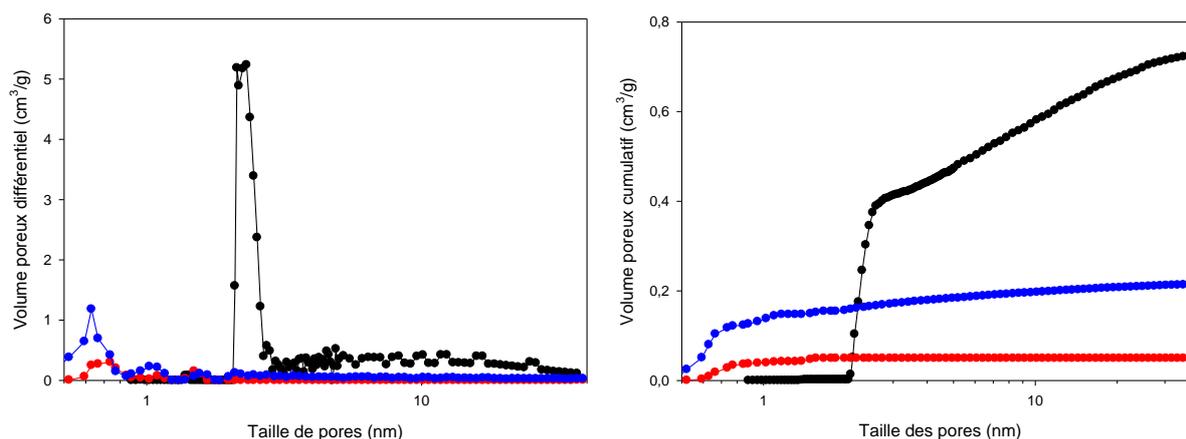


Figure 129 Distributions poreuses (DFT - pores cylindriques) du matériau silicique calciné (noir) et des composites silice/carbone DN-N₂ faible (rouge), DN-N₂ important (bleu).

La distribution en taille de pores montre la faible mésoporosité dans les deux composites silice/carbone. Le carbone introduit semble boucher en priorité la mésoporosité du moule alors que de la microporosité est toujours détectée pour l'échantillon obtenu avec un flux d'azote important (0,20 cm³/g) ceci malgré sa plus forte teneur en carbone (24%). L'origine de cette microporosité peut être liée soit à un « tapissage » de la petite mésoporosité/supermicroporosité du moule soit à la nature intrinsèque microporeuse du carbone déposé. La quantité de carbone introduite est plus faible dans le cas où le flux d'azote est faible. Cet échantillon présente toutefois un volume poreux quasi-nul. Le calcul supposant l'absence de porosité fermée dans ce composite (tapissage du carbone) et considérant la masse volumique de la silice (2,2 g/cm³) et du carbone (1,8 g/cm³) conduit à un volume poreux de 0,49 cm³/g, valeur bien au dessus de celle observée, ce qui prouve l'existence d'une porosité fermée pour ce matériau. L'augmentation du flux d'azote aiderait à tapisser les pores du matériau silicique au lieu de les boucher.

2.2.3 Conclusion.

Un matériau composite silice/carbone préservant partiellement la microporosité du moule a pu être obtenu en utilisant le dihydroxynaphtalène comme précurseur carboné. Toutefois, il semblerait que les conditions expérimentales utilisées conduisent à un bouchage de la mésoporosité. Des expériences complémentaires devraient être réalisées en diminuant la quantité de carbone infiltrée afin de limiter ce phénomène. On peut penser que le « tapissage » de la petite mésoporosité serait alors réalisable par ce procédé. En revanche, il semble qu'il soit nécessaire de contrôler les différents paramètres de synthèse comme le flux de gaz car

ceux-ci ont une influence sur les caractéristiques de l'échantillon et sur la reproductibilité de la synthèse.

2.3 TAPISSAGE PAR L'ALCOOL FURFURYLIQUE.

Le matériau silicique est tout d'abord imprégné par une solution de chlorure d'aluminium afin d'obtenir un matériau contenant des sites acides qui pourront catalyser la réaction de polymérisation de l'alcool furfurylique. L'alcool furfurylique est ensuite imprégné par voie liquide sur 1g de silice poreuse calcinée. Puis il est polymérisé sous vide à 80°C pendant 15 heures puis à 150°C pendant 6 heures. Le matériau est ensuite calciné à 900°C pendant 4 heures sous flux d'azote.

2.3.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X du matériau silicique calciné et du composite silice/carbone sont présentés sur la Figure 130.

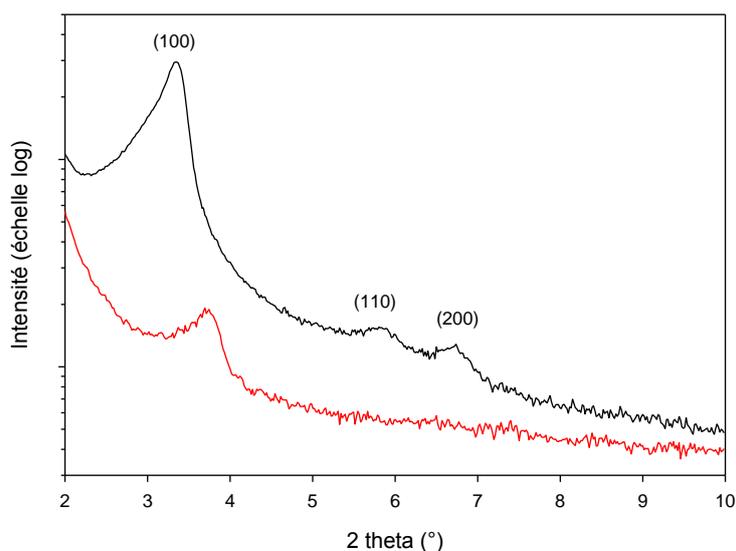


Figure 130 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) du matériau silicique calciné (noir) et du composite silice/carbone obtenu à partir d'alcool furfurylique (rouge).

Le matériau purement silicique présente 3 pics de diffraction qui peuvent être indexés dans le système hexagonal. Comme précédemment, le composite ne présente qu'un seul pic de diffraction correspondant au pic (100) du matériau silicique initial mais déplacé vers les grands angles et avec une intensité moindre. Ceci est dû à la contraction du réseau silicique et à la diminution du paramètre de maille associé lors du traitement thermique de carbonisation et à la différence de contraste, respectivement. Les valeurs du paramètre de maille sont reportées dans le Tableau 37.

Tableau 37 : Propriétés structurales du matériau silicique calciné et du composite silice/carbone obtenu à partir de l'alcool furfurylique. .

Echantillon	2 thêta (°)	d (Å)	hkl	$a(nm) = \frac{2d\sqrt{h^2 + hk + k^2}}{\sqrt{3}}$	
Silice calcinée	3,35	26,41	100	3,05	$a_{moyen} = 3,04$
	5,82	15,17	110	3,03	
	6,70	13,19	200	3,05	
Composite	3,77	23,44	100	2,71	

2.3.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote du matériau silicique calciné, du matériau imprégné par le chlorure d'aluminium et du composite silice/carbone sont présentées sur la Figure 131.

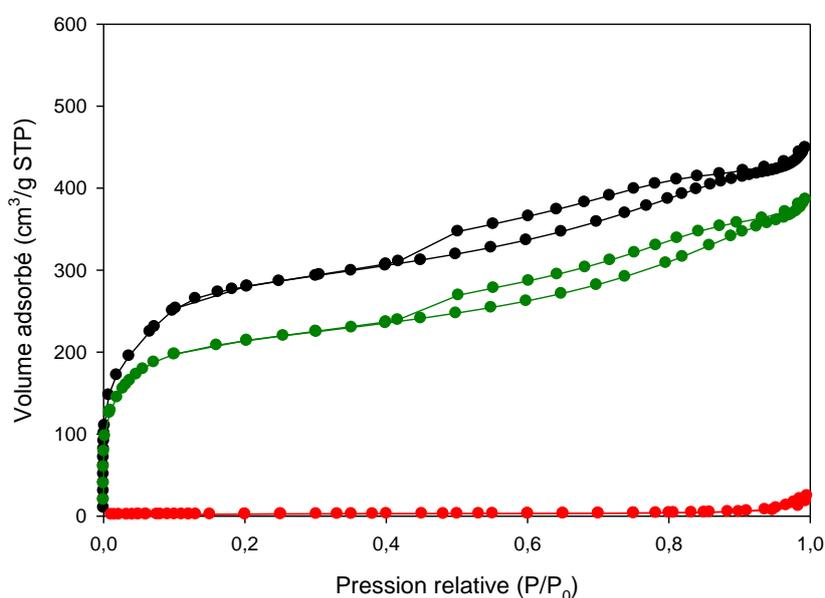


Figure 131 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77 K) du matériau silicique calciné (noir), du matériau imprégné par le chlorure d'aluminium (vert) et du composite silice/carbone (rouge).

Les isothermes d'adsorption d'azote montrent que les matériaux silicique et imprégné par le chlorure d'aluminium présentent de la microporosité et de la mésoporosité tandis que le composite ne présente aucune porosité ouverte.

Les surfaces BET et les volumes poreux calculés à partir des isothermes sont reportés dans le Tableau 38. Ces valeurs sont très faibles (presque nulles) dans le cas du composite. Ils semblent donc que la quantité de carbone qui est relativement importante (environ 25%) ait rempli la porosité au lieu de la tapisser. En outre, il est possible que le dépôt d'alcool furfurylique ait bouché une partie des canaux créant ainsi de la porosité fermée.

Tableau 38 : Quantité de carbone dans le composite silice/carbone et valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote du matériau silicique calciné, du matériau imprégné par le chlorure d'aluminium et du composite silice/carbone .

Nom	Quantité de carbone dans le composite (%)	Surface spécifique (modèle BET m ² /g) P/P ₀ = 0,01-0,05	Volume poreux total à P/P ₀ = 0,95 (cm ³ /g)	Volume microporeux ^a (cm ³ /g)	Volume mésoporeux ^c (cm ³ /g)
Matériau silicique calciné	/	930 ± 10	0,7	0,4	0,3
matériau imprégné par le chlorure d'aluminium	/	760 ± 10	0,6	0,3	0,3
Composite silice/carbone	25	9 ± 1	0,01	0,00	0,01

^a La quantité de carbone a été déterminée par ATG et correspond à la perte de masse comprise entre 300 et 800°C. Dans cette gamme de température il est possible que les groupements silanol du matériau silicique se condensent pour former des liaisons siloxanes en libérant des molécules d'eau. Mais suite aux traitements antérieurs de la silice (décomposition du structurant à 560°C, calcination à 500°C, polymérisation de l'alcool furfurylique à 80 et 150°C puis carbonisation à 900°C), la quantité d'eau a été considéré comme négligeable par rapport à la quantité de carbone.

^b calculé par la méthode Dubinin-Radushkevich.

^c calculé comme la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

2.3.3 Conclusion.

Le matériau composite silice/carbone obtenu par infiltration de l'alcool furfurylique ne présente pas de porosité ouverte. Des expériences complémentaires devraient être réalisées en modifiant les conditions expérimentales comme par exemple en diminuant la quantité de l'alcool furfurylique introduite (ex : utilisation d'un solvant pour travailler dans des concentrations plus faibles en alcool furfurylique) ce qui conduirait à un abaissement de la quantité de carbone infiltrée et permettrait de limiter le bouchage des pores.

2.4 CONCLUSION.

Nous avons tenté de réaliser le « tapissage » par du carbone des pores d'un matériau silicique présentant de la petite mésoporosité. Trois précurseurs de carbone ont été utilisés : l'acétylène, le dihydroxynaphtalène et l'alcool furfurylique. Une contraction du paramètre est toujours observée même si celle-ci est moins marquée dans le cas de l'infiltration par l'acétylène. Les volumes poreux sont faibles et la porosité est essentiellement microporeuse mais il est difficile de déterminer si cette porosité est intrinsèque au carbone ou si elle est due à un dépôt de carbone sur les murs de la silice. En outre, le dépôt de carbone semble boucher une partie de la porosité créant ainsi de la porosité fermée. On peut également noter que le

« tapissage » par le dihydroxynaphtalène ou l'alcool furfurylique a déjà été reporté dans la littérature mais ils ont été réalisés au sein de silice mésoporeuse présentant des pores de plus grand diamètre. Aussi, les pores de ces silices sont plus faciles à tapisser sans que le dépôt de carbone bouche la porosité. Là aussi, il est nécessaire d'ajuster les méthodes de dépôt à la taille des pores de matériau hôte utilisé.

3 SYNTHÈSE DE NANOCOMPOSITES SILICE/CARBONE PAR SYNTHÈSE DIRECTE.

3.1 INTRODUCTION.

L'avantage de la synthèse par voie directe par rapport au procédé de nanomoulage a déjà été énoncé précédemment. Ici, nous avons voulu obtenir un composite silice/carbone par voie directe. Cette synthèse est basée sur l'auto-assemblage de plusieurs constituants induit par évaporation. Il est possible ainsi d'obtenir soit des composites, soit des silices soit des carbones poreux (chapitre 1). Pour notre part, l'alcool furfurylique est utilisé comme précurseur de carbone, le tétraéthylorthosilane (TEOS) comme précurseur de silice et le copolymère tribloc P123 est utilisé comme agent structurant et porogène.

Tout d'abord, le TEOS est dissous dans une solution d'éthanol en présence d'acide chlorhydrique. Après 15 minutes d'agitation, l'alcool furfurylique est ajouté. La solution est alors agitée six heures à température ambiante, elle devient alors verte foncée.

D'autre part, le P123 est dissous dans une solution d'éthanol en présence d'acide chlorhydrique. Après dissolution complète la solution est agitée 30 minutes. Les quantités introduites des différents réactifs sont données dans le Tableau 39.

Tableau 39 : Quantités introduites lors de la synthèse.

	éthanol	acide chlorhydrique	TEOS	Alcool furfurylique	P123
Solution 1	2g	0,8 mL ; 0,1 mol/L	3,1 g	1,4 g	/
Solution 2	7g	1,2 mL ; 0,1 mol/L	/	/	0,82 g

Les deux solutions sont alors mélangées et agitées vigoureusement pendant 30 minutes. Puis la solution est transférée dans des boîtes de Pétri afin de permettre l'évaporation du solvant tout d'abord à température ambiante pendant 24h, puis elles sont placées dans une étuve à 100°C afin de permettre la poursuite de la polymérisation. Le produit alors obtenu est noté SP-100. Il a été alors chauffé sous flux d'azote à 350°C (SP-350°C) pendant quatre heures afin d'éliminer l'agent structurant. Puis il est ensuite chauffé à plus haute température (500 puis 800°C, les échantillons sont notés, respectivement, SP-500 et SP-800) sous flux d'azote pendant trois heures afin de carboniser le poly(alcool furfurylique).

Il est alors possible d'obtenir les matériaux carbonés correspondants en dissolvant la silice en plaçant l'échantillon SP dans l'acide fluorhydrique. Les matériaux alors obtenus sont notés C-350, C-500 et C800.

D'autre part, il est aussi possible d'obtenir les matériaux siliciques en calcinant les échantillons SP sous air à 550°C pendant cinq heures. Ils seront notés SI-350, SI-500 et SI-800. La Figure 132 présente un schéma récapitulatif des différents matériaux synthétisés.

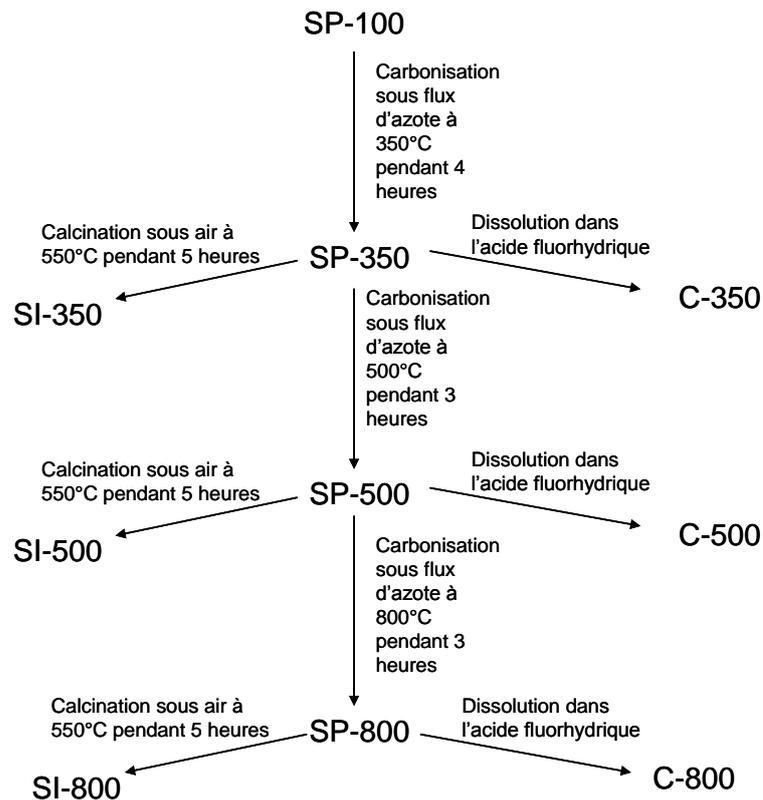


Figure 132 : Récapitulatif des conditions d'obtention des échantillons.

3.2 DIFFRACTION DE RAYONS X.

Les diffractogrammes des composites silice/carbone (SP), des matériaux siliciques (SI) et des carbones (C) sont présentés sur la Figure 133, Figure 134 et Figure 135, respectivement.

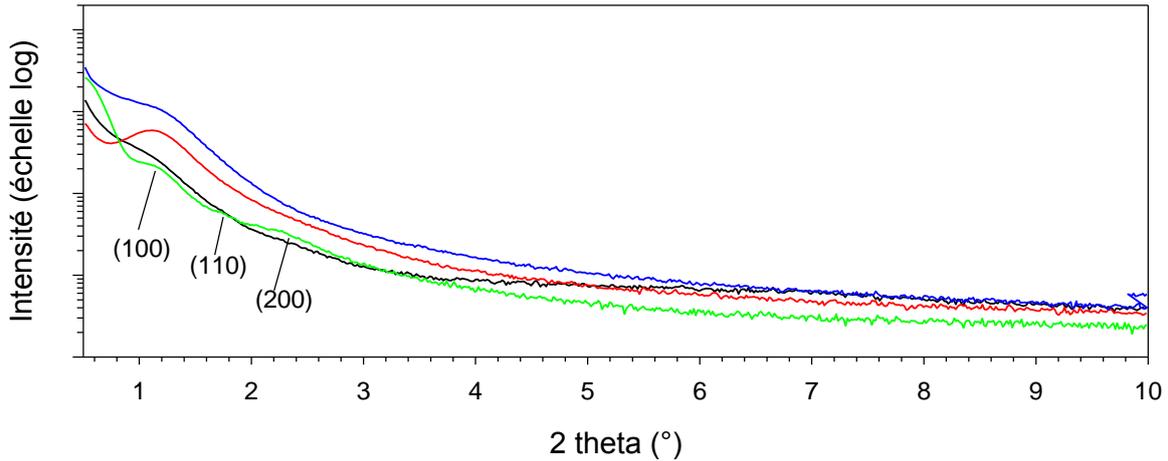


Figure 133 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) des composites silice/carbone SP-100 (noir), SP-350 (rouge), SP-500 (bleu) et SP-800 (vert).

Les composites présentent un pic mal résolu à 1,15° en 2 θ (Tableau 40). Ces matériaux présentent donc une faible organisation à longue distance. En outre, Ce pic est très peu visible dans le cas de SP-100, ceci peut être lié au fait que l'agent structurant se trouve occlus dans la porosité, conduisant à un contraste électronique plus faible, ou à un degré de polycondensation des parois organiques ou inorganiques moins important en raison d'une température de synthèse plus faible. Lorsque le traitement thermique est effectué à plus haute température, le pic est mieux résolu (SP-350). Par contre, lorsque le traitement thermique est fait à plus haute température (SP-500), le pic est moins visible. Après traitement thermique à 800°C, trois composantes larges et de faibles intensités sont observées en diffraction de rayons X. Elles ont pu être indexées dans le système hexagonal. Le paramètre de maille est égal à 8,7 nm.

Tableau 40 : Position du pic de diffraction des rayons X (Cu K α), valeurs des paramètres de maille, tailles des pores, épaisseurs des murs, volumes poreux et surfaces spécifiques des différents échantillons obtenus.

Echantillons	Position pic (100) (2 θ)	d_{100} (Å)	Paramètre de maille (nm) $a = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}}$	Taille de pores D (nm)	Epaisseur des murs t=a-D (nm)	Volume poreux total P/P ₀ = 0,98 (cm ³ /g)	Surface spécifique BET P/P ₀ =0,05-0,07 (m ² /g)
SP-100	1,17°	75,4	8,7	/	/	/	/
SP-350	1,14°	77,0	8,9	4,6	4,3	0,38	330 ± 10
SP-500	1,17°	75,4	8,7	4,5	4,2	0,33	330 ± 10
SP-800	1,16°	76,2	8,8	4,3	4,5	0,29	270 ± 10
SI-350	1,06°	83,3	9,6	6,6	3,0	0,74	530 ± 10
SI-500	1,14°	75,4	8,7	6,1	2,6	0,57	420 ± 10
SI-800	1,14°	75,4	9,5	6,0	2,7	0,56	380 ± 10
C-350	0,74°	118,7	13,7	9,4	4,3	0,07	46 ± 2
C-500	/	/	/	4,8	/	0,47	330 ± 10
C-800	/	/	/	12,8	/	1,31	590 ± 10

Les silices présentent un pic vers $1,1^\circ$ en 2θ (Tableau 40). Ce pic est mieux résolu que dans le cas des composites. On observe alors bien que la mésosstructure silicique ne s'effondre pas au cours de la calcination même si un léger décalage du pic vers les plus grands angles est observé indiquant une légère diminution du paramètre de maille.

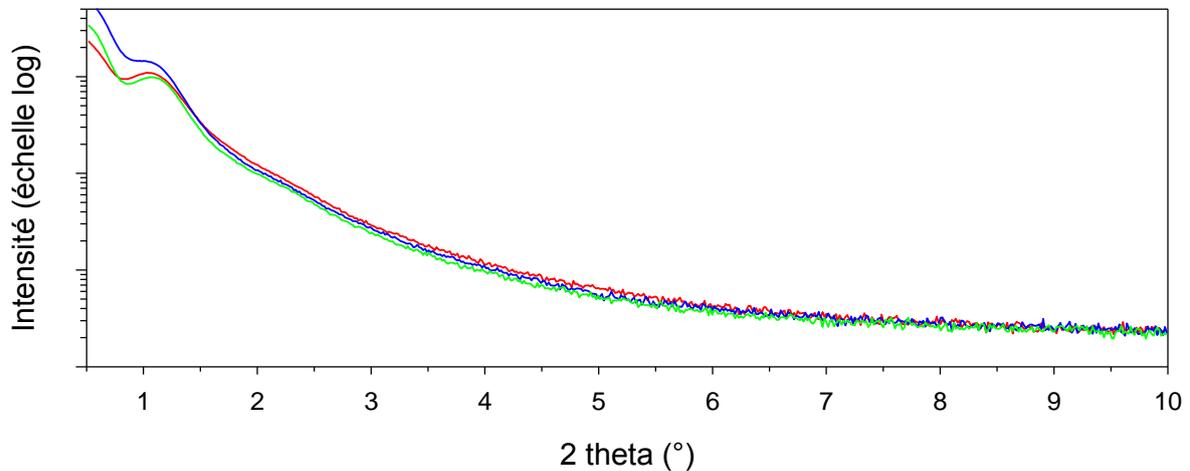


Figure 134 : Diffractogrammes de rayons X ($\text{Cu K}\alpha$) des matériaux silicique SI-350 (rouge), SI-500 (bleu) et SI-800 (vert).

Pour les matériaux carbonés, seul l'échantillon C-350 présente un léger pic aux plus bas angles ($<1^\circ$ en 2θ , Tableau 40). Lorsque le traitement thermique est réalisé à plus haute température, soit le pic n'est plus détecté pour des raisons instrumentales (maximum inférieur à $0,5^\circ$), soit la mésosstructure carbonée s'effondre au cours du traitement thermique.

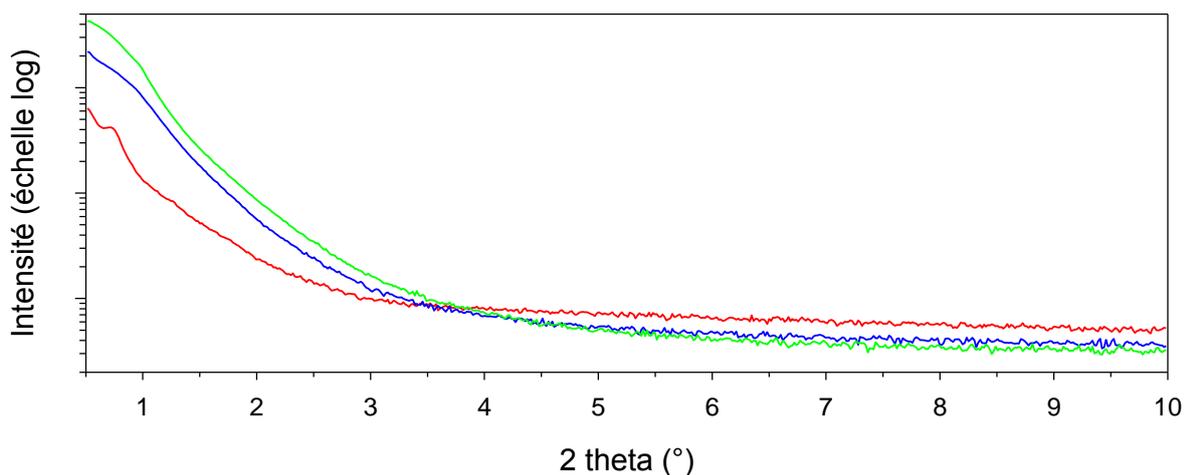


Figure 135 : Diffractogrammes de rayons X ($\text{Cu K}\alpha$) des matériaux carbonés C-350 (rouge), C-500 (bleu) et C-800 (vert).

L'existence d'une mésosstructuration pour la silice et le polymère précurseur de carbone permet de penser que les deux sous-réseaux silicique et polymère organique sont entremêlés au sein des murs du composite.

La diffraction aux grands angles a été réalisée pour l'échantillon C-800. On remarque la très forte diffusion de l'échantillon ainsi que deux pics de diffraction très larges à 24° et 43° (Figure 136). Ils correspondent aux pics de diffraction des plans (002) et (101) du graphite. L'espace interlamellaire des plans (002) du matériau d'environ est 3,7 Å. Nous avons calculé l'épaisseur des cristallites L_c grâce à l'équation de Laue-Sherrer, $\beta(2\theta) = \frac{\lambda}{L_c \times \cos\theta_0}$ avec $\beta(2\theta)$, la largeur à mi-hauteur, λ , la longueur d'onde et θ_0 , l'angle de Bragg. On obtient une valeur de L_c d'environ 7,4 Å, ce qui signifie que les cristallites seraient composées, en moyenne, de trois feuillets de graphène empilés.

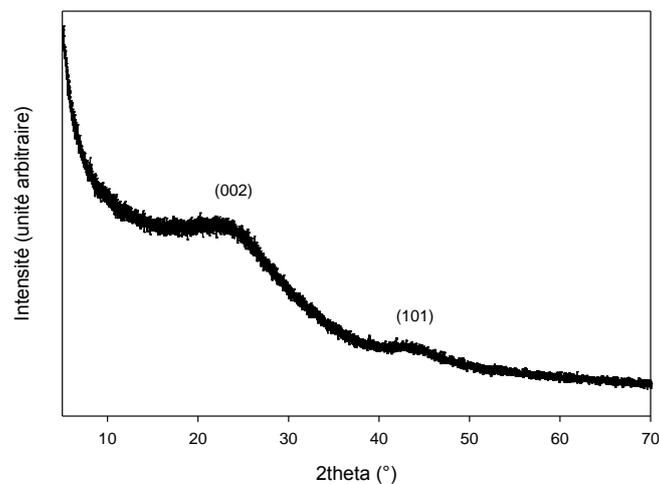


Figure 136 : Diffractogramme de rayons X (Cu $K\alpha_1$) du matériau carboné C-800.

Durant le traitement thermique, la carbonisation se passe en milieu confiné, au sein des murs du composite. Ceci conduirait à du carbone de type graphitique de taille nanométrique.

3.3 MANOMETRIE D'ADSORPTION D'AZOTE (77K).

Les isothermes d'adsorption-désorption des composites silice/carbone, des matériaux siliciques et des matériaux carbonés sont présentées sur la Figure 137, Figure 139 et Figure 141, respectivement et les distributions en taille de pores sur la Figure 138, Figure 140 et Figure 142, respectivement. Les isothermes sont de types IV et présentent une hystérèse de type H1 caractéristique de pores quasi cylindriques.

Dans le cas des composites silice/carbone, le volume poreux total diminue lorsque la température de carbonisation augmente. De même, la taille des pores diminue très légèrement (déplacement de la marche de condensation capillaire vers les plus faibles pressions relatives).

Ceci est en accord avec la contraction du paramètre de maille observée en diffraction de rayons X.

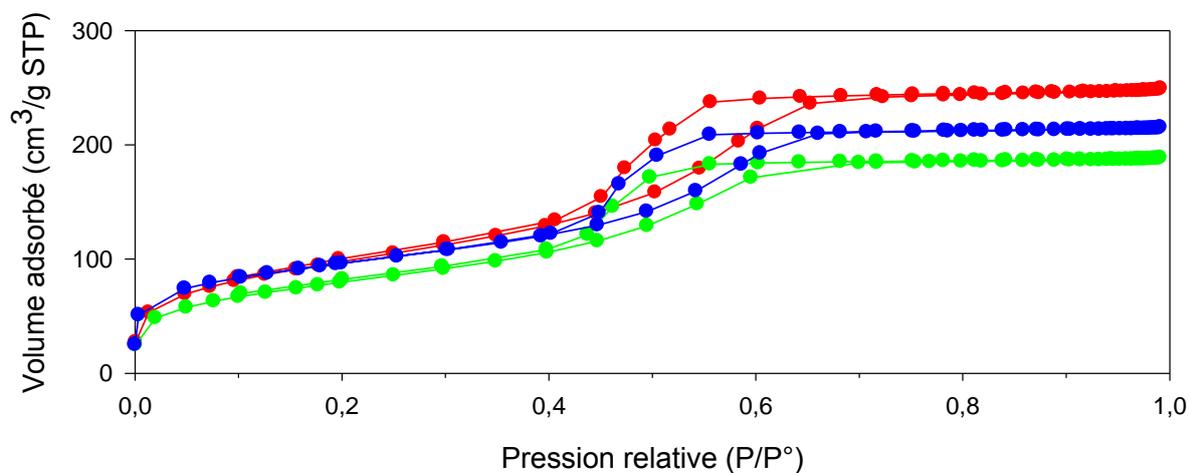


Figure 137 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77 K) des composites silice/carbone SP-350 (rouge), SP-500 (bleu) et SP-800 (vert).

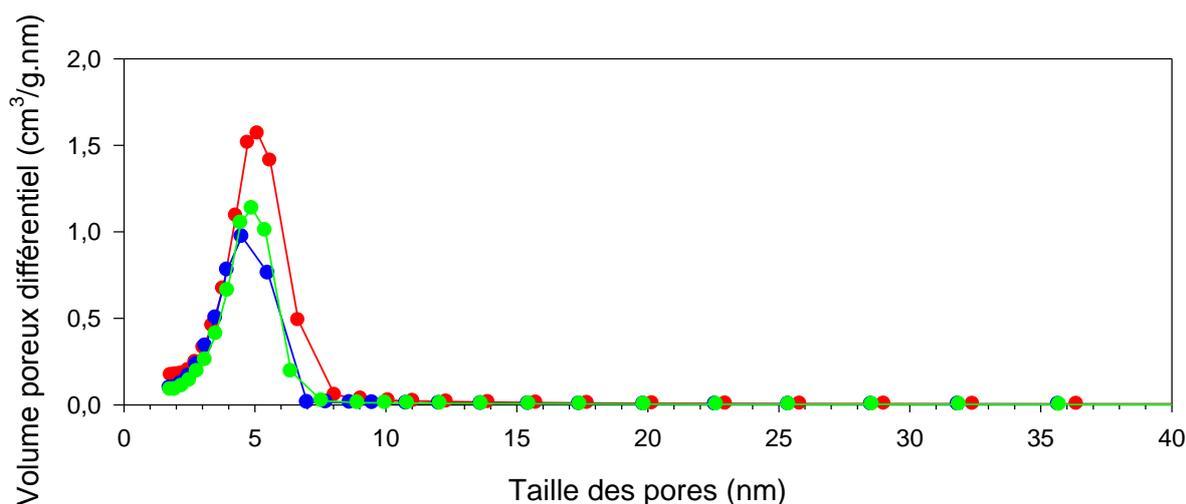


Figure 138 : Distributions poreuses (BJH) des composites silice/carbone SP-350 (rouge), SP-500 (bleu) et SP-800 (vert).

Dans le cas des matériaux silicieux, la quantité adsorbée est plus importante lorsque la carbonisation a lieu à 350°C. Comme précédemment, le volume poreux et la taille des pores diminuent légèrement quand la carbonisation est faite à plus haute température. Les caractéristiques texturales des matériaux silicieux SI-500 et SI-800 sont très similaires. Le traitement thermique à haute température (SI-800) n'entraîne pas d'effondrement de la structure silicique.

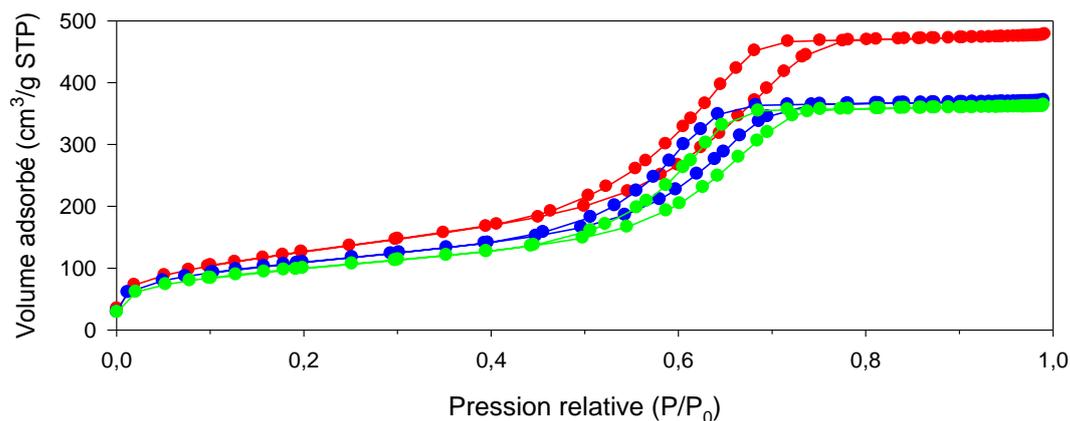


Figure 139 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77 K) des matériaux silicique SI-350 (rouge), SI-500 (bleu) et SI-800 (vert).

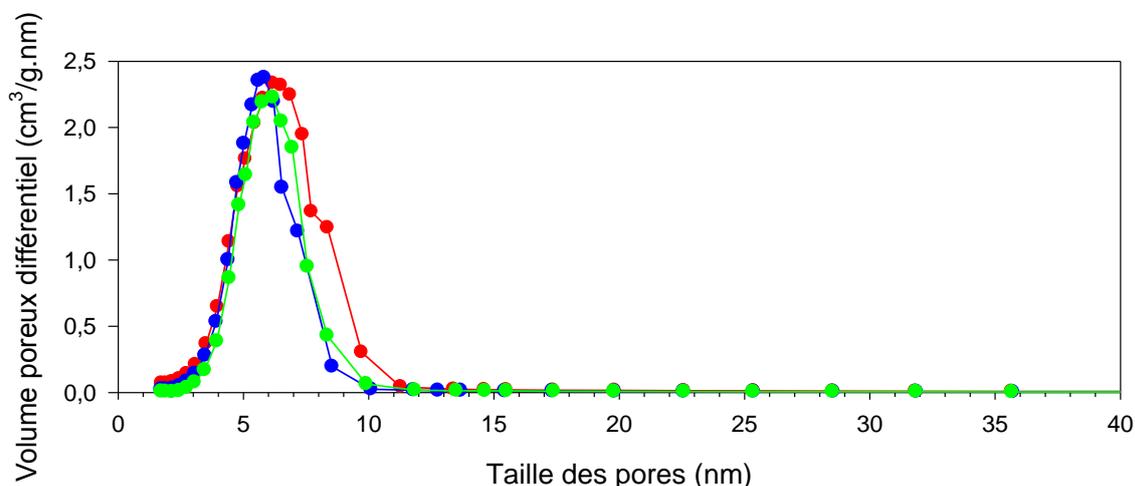


Figure 140 : Distributions poreuses (BJH) des matériaux silicique SI-350 (rouge), SI-500 (bleu) et SI-800 (vert).

Le carbone C-350 présente un très faible volume poreux alors qu'un pic en diffraction de rayons X semblait révéler une certaine organisation de la porosité de ce carbone. Dans le cas de l'échantillon C-500, la branche de désorption ne se superpose pas à la branche d'adsorption aux faibles pressions. Ceci est typique des polymères poreux présentant un réseau relativement souple [3,180-181]. Le volume poreux reste faible car la structure s'effondre partiellement. Le matériau C-800, qui est totalement carbonisé, présente pour sa part un volume poreux élevé et des pores de diamètres centrés sur 12,8 nm mais assez dispersés en taille. La carbonisation à plus haute température permet de densifier la structure carbonée et celle-ci ne s'effondre pas lors du retrait de la silice.

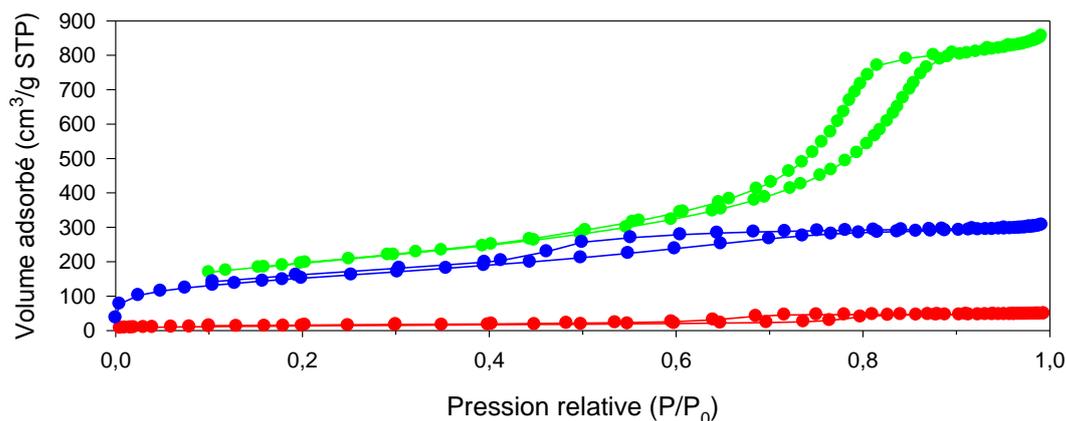


Figure 141 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77 K) des matériaux carbonés C-350 (rouge), C-500 (bleu) et C-800 (vert).

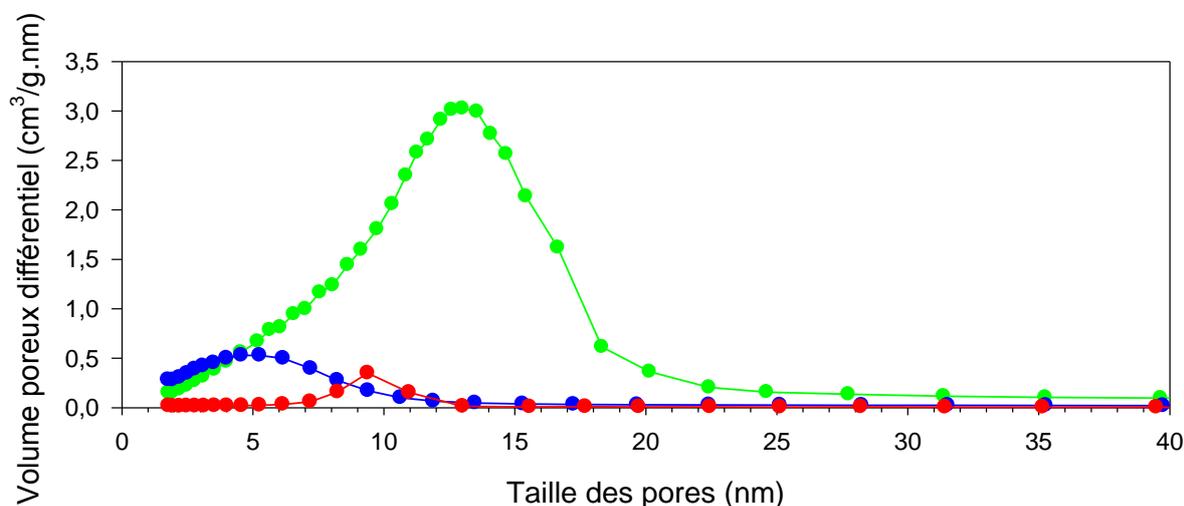


Figure 142 : Distributions poreuses (BJH) des matériaux carbonés C-350 (rouge), C-500 (bleu) et C-800 (vert).

3.4 SPECTROSCOPIE INFRAROUGE.

Les spectres infrarouges des matériaux C-350, C-500 et C-800 sont présentés sur la Figure 143. Ils confirment qu'il est nécessaire de monter à 800°C afin de carboniser l'ensemble du polymère. En effet, les spectres de C-350 et C-500 présentent de nombreuses bandes correspondantes à des groupements organiques. Elles sont reportées dans le Tableau 41 ainsi que leurs attributions. Dans le cas de l'échantillon C-800, les bandes correspondantes aux groupements -CH₂- et -OH ont quasiment disparues indiquant la carbonisation quasi complète du polymère

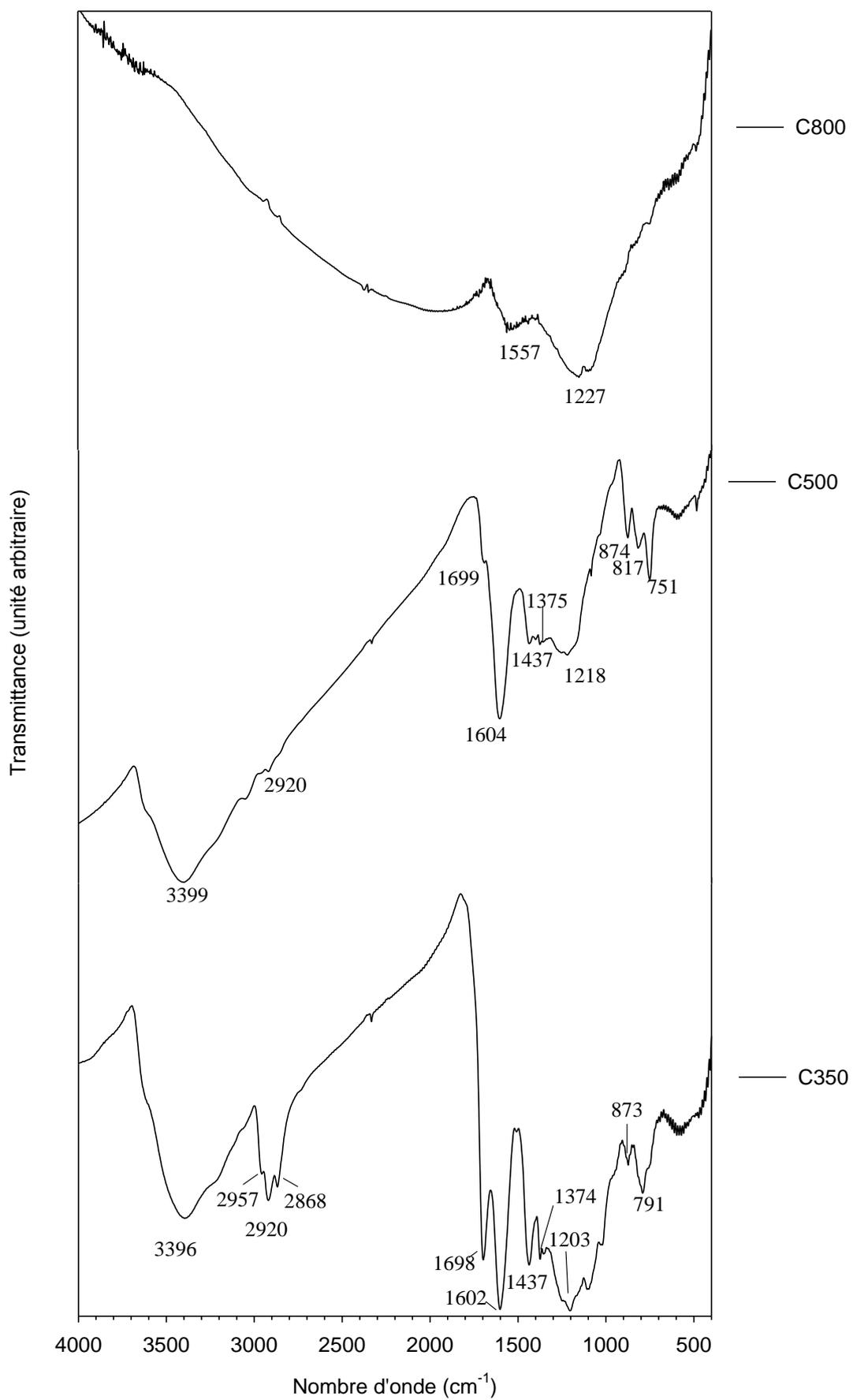


Figure 143 : Spectres Infrarouge des matériaux carbonés C-350, C-500 et C-800.

Tableau 41 : Attributions des bandes des spectres infrarouge des échantillons C-350 et C-500.

Nombre d'onde (cm ⁻¹)		Attribution	Groupement	Références
C-350	C-500			
791; 873	751; 817, 875	C-H (élongation hors du plan)	Structure aliphatique (éther)	[182]
1203	1219	C-H (déformation) / C-O (élongation)	Structures furanes	[183]
1374	1375		Alcool furfurylique	[106]
1437	1437	C-H	Structure aliphatique	[46]
1602	1604	C=C (élongation)	Structure insaturée aliphatique	[182]
1698	1699	C=O (élongation)	Cétone insaturée	[182]
2957; 2920; 2868	2920	C-H (élongation)	Structure aliphatique	[182]
3396	3399	O-H (élongation)		

3.5 CONCLUSION.

Ce protocole de synthèse a permis d'obtenir des composites silice/carbone, des carbones et des silices mésoporeux avec une porosité de type vermiculaire. Les composites présentent des pores de 4,5 nm de diamètre environ et les silices de 6,5 nm. Le diamètre des pores diminue légèrement lorsque la température de carbonisation augmente car on observe une légère contraction de la structure. Le volume poreux des silices est légèrement supérieur à celui des composites.

L'interprétation des résultats est ici délicate car nous ne savons si le réseau silicique et le réseau carboné interagissent ou si nous sommes en présence d'un mélange physique.

D'autre part, nous avons vu que si l'on souhaite synthétiser un matériau carboné par ce procédé, il est nécessaire de carboniser le composite à une température assez élevée afin que le polymère organique soit suffisamment rigide avant l'étape de dissolution de la silice. On évite ainsi l'effondrement de la mésostructure polymérique. La porosité du carbone obtenu est très importante (~10 nm) comparée à la porosité des matériaux siliciques (5-6 nm)

Cette approche peut être étendue à un grand nombre de nanocomposites organique-inorganique et permet également une fonctionnalisation post-synthèse du matériau.

**CHAPITRE 5 : OBTENTION DE CARBONES MESOPOREUX PAR
VOIE DIRECTE.**

1 INTRODUCTION.

Nous avons vu dans le premier chapitre que des études ont été réalisées afin d'obtenir des carbones mésoporeux en utilisant une méthode similaire à celle utilisée pour la synthèse de silice mésoporeuse. Elle est basée dans le cas des carbones mésoporeux sur l'auto-assemblage de prépolymère organique avec un tensioactif structurant. Nous avons dans un premier temps cherché à reproduire les synthèses reportées dans la littérature, puis nous avons fait quelques essais avec d'autres tensioactifs. Nous sommes intéressés pour cela à trois synthèses différentes. Dans le cas des deux premières, l'auto-assemblage est induit par l'évaporation du solvant (noté EISA, en anglais). L'une est réalisée en milieu acide et la seconde en milieu basique. D'autre part, nous avons étudié une synthèse réalisée en milieu aqueux. Le mode opératoire est généralement peu détaillé dans la littérature entraînant des difficultés de reproductibilité. Aussi nous avons cherché à comprendre quels étaient les paramètres prépondérants pour la synthèse.

2 AUTO-ASSEMBLAGE INDUIT PAR EVAPORATION DU SOLVANT.

2.1 SYNTHES EN MILIEU ACIDE.

2.1.1 Synthèse utilisant le F127 comme tensioactif.

Nous nous sommes intéressés à la synthèse réalisée par Liang et coll. [39]. Le tensioactif alors utilisé est le F127 (chapitre 1). Il s'agit d'un tensioactif non ionique de type triblocs. Les précurseurs de carbone utilisés sont le formaldéhyde et un dérivé du phénol, le phloroglucinol. Ce dernier présente, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1, trois groupements –OH qui lui permettront de former plus facilement des liaisons hydrogène avec le tensioactif. En effet, ces interactions semblent essentielles à la formation de mésostructure par ce type de synthèse. En outre, le remplacement du phénol par le phloroglucinol permet de réaliser cette synthèse en milieu acide car ce dernier polymérise plus vite que le phénol avec le formaldéhyde dans cette gamme de pH. Les réactifs utilisés et les proportions sont reportés dans le Tableau 42.

Tableau 42 : Réactifs utilisés lors de la synthèse et compositions massiques et molaires du mélange de synthèse.

	Phloroglucinol	F127	Ethanol	Eau	Acide chlorhydrique ^a	Formaldéhyde ^b
Fournisseur	Normapur	Pluronic - Sigma	Riedel de Haën	/	Riedel de Haën	Riedel de Haën
Quantité	1,25 g	1,25 g	4,74 g	5,16 g	0,037 g	0,48 g
Rapport molaire	1	0,01	10	29	0,1	1,6
Rapport massique	1	1	3,8	4,1	0,03	0,4

^aen solution aqueuse, pourcentage massique 37%

^ben solution aqueuse, pourcentage massique 36,5%

Le phloroglucinol et le F127 sont dissous dans un mélange eau/éthanol à température ambiante. L'acide chlorhydrique est ajouté à la solution puis celle-ci est agitée 30 minutes. Enfin, le formaldéhyde est ajouté. Après une heure d'agitation, une séparation de phase est observée. La phase supérieure qui est constituée principalement d'eau et d'éthanol est éliminée tandis que la phase riche en polymère contenant, les oligomères issus de la polymérisation entre phloroglucinol/formaldéhyde, le F127 et une petite quantité d'eau et d'éthanol, est agitée une nuit. Cette phase est ensuite déposée dans une boîte de pétri ou dans un pilulier suivant que l'on souhaite obtenir respectivement un film ou un monolithe, puis placée à 100°C une nuit. Le film ou le monolithe obtenu subit alors un traitement thermique à 850°C sous atmosphère inerte afin de libérer la porosité par la pyrolyse du tensioactif et transformer le polymère en carbone.

Un essai a été réalisé en omettant l'acide chlorhydrique, aucune séparation de phase n'est alors observée.

Je présenterai par la suite les résultats obtenus pour un échantillon sous forme de film et un échantillon sous forme de monolithe.

2.1.1.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X des différents échantillons sont présentés sur la Figure 144.

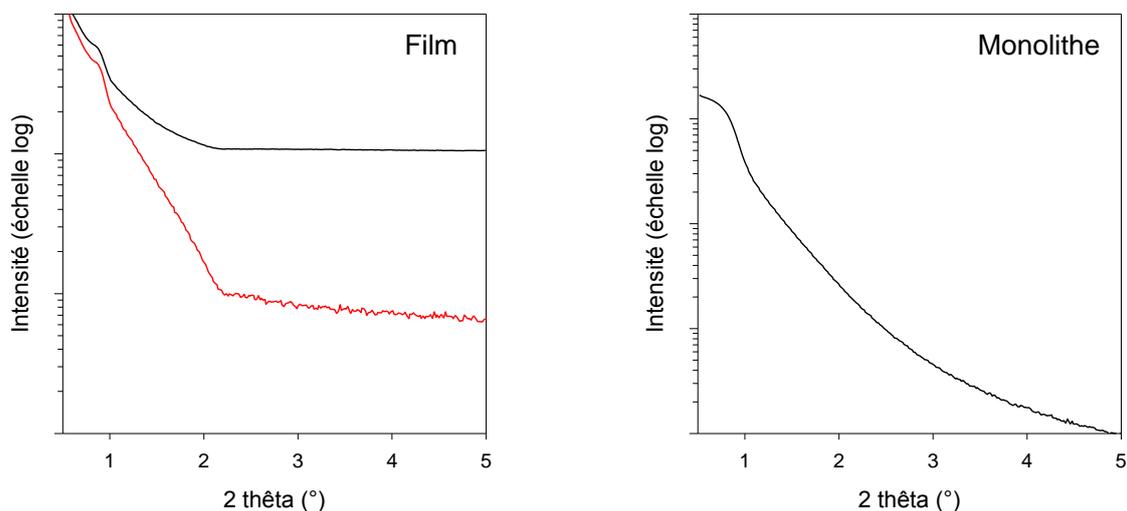


Figure 144 : Diffractogrammes de rayons X ($\text{Cu K}\alpha$) à gauche du film (rouge : échantillon brut de synthèse, en noir : échantillon après traitement thermique à 850°C sous atmosphère inerte) et à droite l'échantillon monolithe après calcination.

Dans le cas du film, on observe un épaulement vers 0,9° en 2 θ . La position de l'épaulement ne varie pas après le traitement thermique. Par contre, aucun épaulement n'est

observé dans le cas du monolithe. Les échantillons ne présentent donc pas ou une très faible organisation à longue distance.

2.1.1.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption d'azote sont présentées sur la Figure 145. Elles sont de type IV, caractéristiques des matériaux mésoporeux. En outre, elles présentent une hystérèse de type H1, caractéristique des pores cylindriques. Les distributions en taille de pores sont calculées à partir des branches de désorption par la méthode BJH. Elles sont présentées sur la Figure 146. Dans le cas du monolithe, la taille des pores est centrée sur 7 nm tandis que le film présente des diamètres de pore légèrement supérieurs (~8,5 nm).

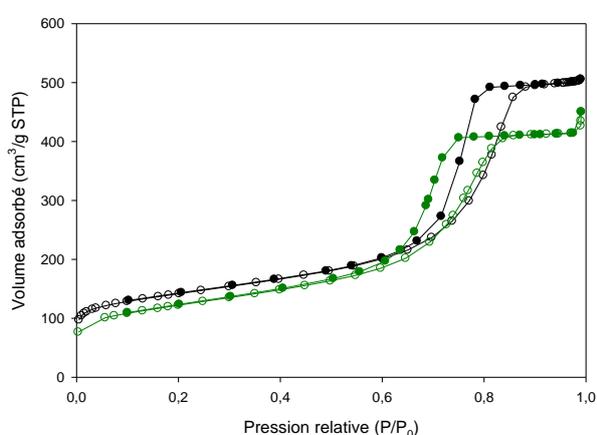


Figure 145 : Isothermes d'adsorption (○) - désorption (●) d'azote à 77K des échantillons après traitement thermique (noir : film, vert : monolithe).

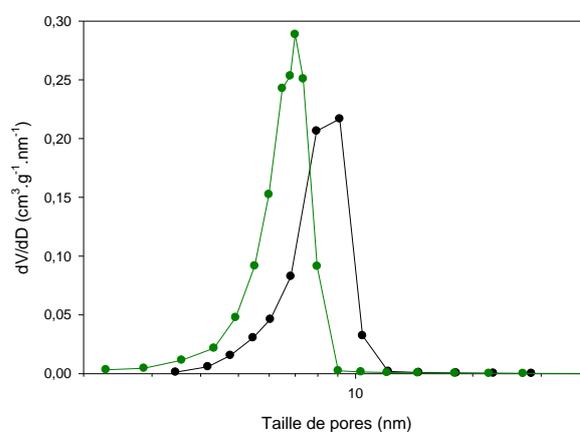


Figure 146 : Distributions poreuses (BJH) des échantillons après traitement thermique (noir : film, vert : monolithe).

Les valeurs des volumes poreux et des surfaces spécifiques sont reportées dans le Tableau 43. Le volume adsorbé et la surface spécifique sont légèrement plus faibles dans le cas du monolithe. Les valeurs sont proches de celles obtenues par Liang et coll. [39].

Tableau 43 : Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote du film et du monolithe après traitement thermique.

Echantillon	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Surface spécifique (modèle BET m^2/g) $P/P_0=0,03-0,1$
film	0,8	510 ± 10
monolithe	0,6	440 ± 20

2.1.2 Essais avec d'autres tensioactifs.

Des essais ont été réalisés en remplaçant le F127 par un autre tensioactif : le P123 (PEO₂₀PPO₇₀PEO₂₀) et le FSN-100 CF₃(CF₂)₅(PEO)₁₄ afin d'obtenir des matériaux présentant des diamètres de pores différents.

Le P123 a le même nombre de groupement PPO que le F127 mais il présente des chaînes hydrophiles bien plus courtes. Il peut former en solution des micelles cylindriques. Il est utilisé dans la synthèse de silice mésoporeuse de structure hexagonale (SBA-15).

Le FSN-100 est un tensioactif non ionique semi-fluoré. Il a été utilisé comme tensioactif lors de la synthèse de silice supermicroporeuse [183] de structure hexagonale. En effet, l'hydrophobie des fluorocarbones est plus importante que celles des hydrocarbones. Une structure micellaire peut donc être obtenue avec une longueur de chaîne plus petite que pour les tensioactifs hydrocarbonés. Ceci conduit à des micelles de plus petit diamètre qui sont favorables à la synthèse de silice à diamètre de pore réduit comme les silices supermicroporeuses [184].

2.1.2.1 Synthèse avec le P123.

Nous avons tout d'abord remplacé le F127 par le P123. La synthèse est similaire à celle décrite avec le F127 au paragraphe 2.1.1 : le phloroglucinol et le P123 sont dissous dans un mélange eau/éthanol à température ambiante. L'acide chlorhydrique est ajouté à la solution puis celle-ci est agitée 30 minutes. Enfin, le formaldéhyde est ajouté. Après une heure d'agitation, une séparation de phase est observée. La phase supérieure qui est la phase aqueuse est éliminée tandis que la phase riche en polymère est agitée une nuit. Cette phase est ensuite déposée dans une boîte de pétri (obtention d'un film) puis placée à 100°C une nuit. Le film obtenu subit alors un traitement thermique à 600°C sous atmosphère inerte afin de libérer la porosité et de transformer le polymère en carbone. Les proportions de réactifs utilisées sont reportées dans le Tableau 44.

Tableau 44 : Réactifs utilisés lors de la synthèse et compositions massiques et molaires du mélange de synthèse.

	Phloroglucinol	P123	Ethanol	Eau	Acide chlorhydrique ^a	Formaldéhyde ^b
	Normapur	Pluronic - BASF	Riedel de Haën	/	Riedel de Haën	Riedel de Haën
Quantité	1,25 g	0,57 g	4,74 g	5,16 g	0,037 g	0,48 g
Rapport molaire	1	0,46	10	29	0,1	1,6
Rapport massique	1	1	3,8	4,7	0,03	0,4

^aen solution aqueuse, pourcentage massique 37%.

^ben solution aqueuse, pourcentage massique 36,5%.

2.1.2.1.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X de l'échantillon avant et après calcination sont présentés sur la Figure 147. Aucun pic de diffraction n'est observé. Les échantillons ne présentent donc pas d'organisation à longue distance.

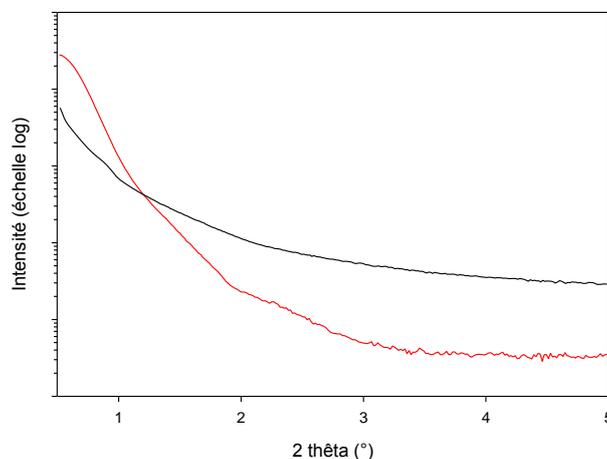


Figure 147 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) des échantillons préparés avec le P123 (rouge : brut de synthèse, noir après traitement thermique).

2.1.2.1.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

L'isotherme d'adsorption d'azote à 77K de l'échantillon après traitement thermique, présentée sur la Figure 148, est de type IV. Le matériau obtenu présente donc essentiellement des mésopores comme précédemment. En revanche, les valeurs du volume poreux ($0,4 \text{ cm}^3/\text{g}$) et de la surface spécifique ($312 \text{ m}^2/\text{g}$) sont plus faibles que lorsque le F127 est utilisé comme tensioactif. Mais, le diamètre des pores (Figure 149) reste proche de ceux obtenus précédemment ($\sim 9 \text{ nm}$). On peut donc penser que le matériau obtenu ici présente plus de porosité fermée que ceux obtenus avec le F127. En outre, on observe que la branche de désorption ne se superpose pas à la branche d'adsorption aux basses pressions. Ce comportement est généralement attribué au gonflement du réseau polymérique [3,180-181].

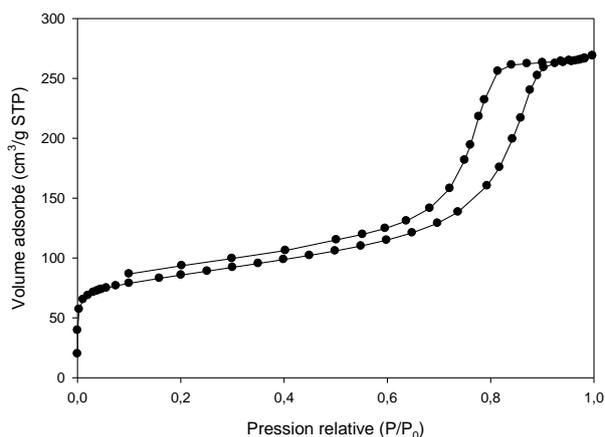


Figure 148 : Isotherme d'adsorption d'azote (77K) de l'échantillon après traitement thermique à 600°C préparé avec le P123.

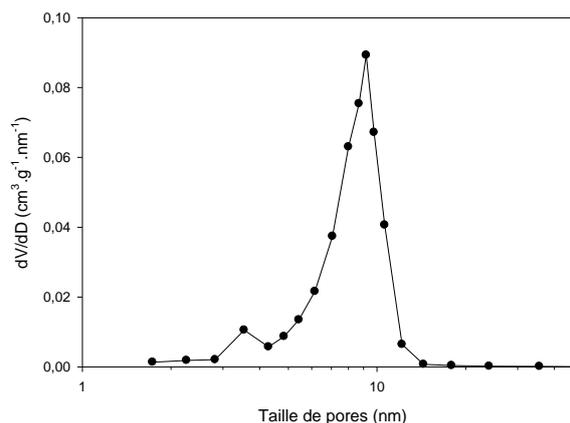


Figure 149 : Distribution poreuse (BJH-désorption) de l'échantillon après traitement thermique à 600°C préparé avec le P123.

2.1.2.2 Synthèses avec le FSN-100.

Dans un deuxième temps, nous avons remplacé le F127 par le FSN-100. Cette synthèse a été réalisée en faisant varier la quantité de FSN-100 (Tableau 45). La synthèse est similaire à celle décrite avec le F127 : le phloroglucinol et le FSN-100 sont dissous dans un mélange eau/éthanol à température ambiante. L'acide chlorhydrique est ajouté à la solution puis celle-ci est agitée 30 minutes. Enfin, le formaldéhyde est ajouté. Après une heure d'agitation, la séparation de phase qui avait lieu avec les autres tensioactifs n'est pas observée. Il semble que les oligomères de phloroglucinol/formaldéhyde interagissent moins fortement avec les micelles de tensioactif. En effet, précédemment, les oligomères formés interagissaient avec les micelles de tensioactif par liaisons hydrogène formant ainsi une phase distincte de celle du mélange eau/éthanol. La solution est alors agitée une nuit puis elle est ensuite déposée dans des boîtes de pétri de manière à obtenir un film fin puis placé à 100°C une nuit. Le film obtenu est alors chauffé à 600°C sous atmosphère inerte afin de libérer la porosité et de transformer le polymère en carbone.

Tableau 45 : réactifs utilisés lors de la synthèse et compositions massiques et molaires du mélange de synthèse.

	Phloroglucinol	FSN-100	Ethanol	Eau	Acide chlorhydrique ^a	Formaldéhyde ^b
Fournisseur	Normapur	Zonyl - Dupont	Riedel de Haën	/	Riedel de Haën	Riedel de Haën
Quantité	1,25 g		4,74 g	5,16 g	0,037 g	0,48 g
Rapport molaire	1		10	29	0,1	1,6
Rapport massique	1	X=0,1 ; 0,5 ; 1	3,8	4,74	0,03	0,4

^aen solution aqueuse, pourcentage massique 37%.

^ben solution aqueuse, pourcentage massique 36,5%.

2.1.2.2.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons avant et après traitement thermique sont présentés sur la Figure 150. Aucun ne présente de pic de diffraction marqué, signe d'une organisation à longue distance.

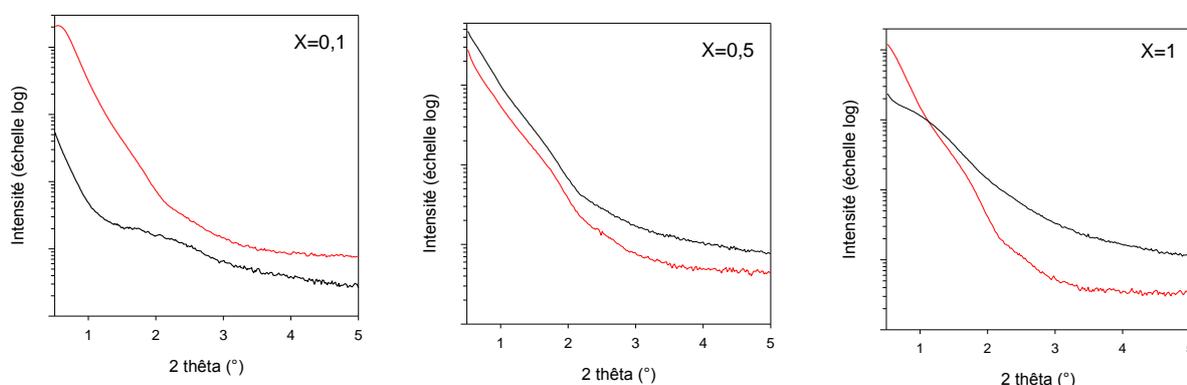


Figure 150 : Diffractogrammes de rayons X ($\text{Cu K}\alpha$) des échantillons préparés avec le P123 (rouge : brut de synthèse, noir après traitement thermique), X est le rapport massique FSN-100/phloroglucinol.

2.1.2.2.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption d'azote à 77K sont présentées sur la Figure 151. Elles sont un mélange des types I et IV. L'échantillon obtenu dans le cas où $X=0,1$ présente à la fois de la microporosité et de la mésoporosité, on observe d'ailleurs sur l'isotherme correspondante une hystérèse de type H3 caractéristique de pores en forme de fentes. Il présente aussi le plus grand volume poreux et la surface spécifique la plus importante. Les deux autres échantillons sont principalement microporeux. Les distributions en taille de pores ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption en utilisant la méthode DFT pour des pores en forme de fente (Figure 152). Les trois échantillons présentent des micropores dont la taille est inférieure à 2 nm. L'échantillon obtenu dans le cas où $X=0,5$, présente très peu de mésopores. Le matériau obtenu pour $X=1$, présente de petits mésopores dont la taille est comprise entre 2 et 6 nm. Dans le cas où $X=0,1$, le matériau présente des mésopores dont la taille est plus largement distribuée, comprise entre 2 et 20 nm. La porosité peut avoir différentes origines : il peut s'agir de défaut au sein des murs de carbones (espace entre des feuillets graphènes, liaisons pendantes). Ces défauts pourraient être à l'origine de l'ultramicroporosité observée. D'autre part, la porosité peut être due à l'élimination du tensioactif lors du traitement thermique. En effet, la mésoporosité semble être liée à la quantité de tensioactif introduite au départ.

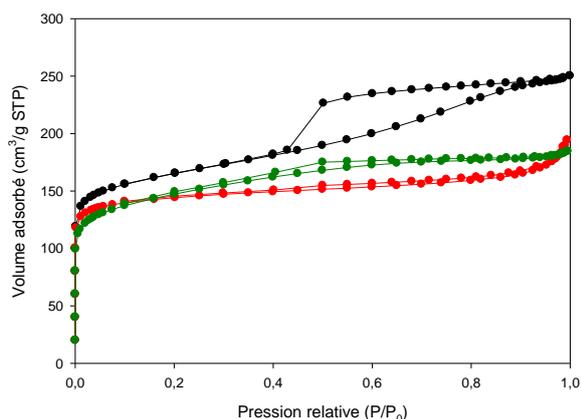


Figure 151 : Isothermes d'adsorption-désorption des échantillons après traitement thermique préparés avec le FSN-100. X=0,1 (noir), X=0,5 (rouge) et X=1 (vert).

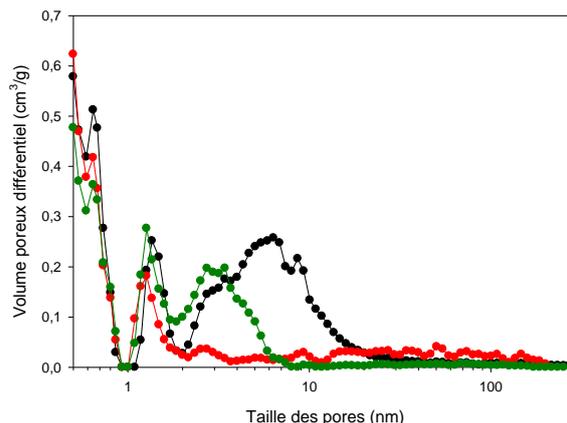


Figure 152 : Distributions poreuses (DFT – pores en fentes) des échantillons après traitement thermique préparés avec le FSN-100. X=0,1 (noir), X=0,5 (rouge) et X=1 (vert).

Les volumes poreux et les surfaces spécifiques sont reportés dans le Tableau 46. Ces valeurs sont plus faibles que celles obtenues pour les matériaux préparés avec le F127, de l'ordre de 0,3 à 0,4 cm³/g.

Tableau 46 : Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des échantillons après traitement thermique préparés avec le FSN-100.

X (rapport massique FSN-100 / phlorogluginol)	Volume poreux total à P/P ₀ = 0,95 (cm ³ /g)	Surface spécifique (modèle BET m ² /g) P/P ₀ = 0,01-0,05
0,1	0,4	620 ± 10
0,5	0,3	560 ± 10
1	0,3	550 ± 10

2.1.3 Conclusion.

Nous avons dans un premier temps, reproduit avec succès la synthèse proposée par Liang et coll. [39]. Cette synthèse permet d'obtenir des monolithes ou des films mésoporeux dont le diamètre des pores est compris entre 7 et 9 nm.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé d'autres tensioactifs afin d'obtenir des matériaux dont le diamètre des pores serait plus petit. Pour cela nous avons utilisé le P123 d'une part et le FSN-100 d'autre part. Les matériaux obtenus présentent un volume poreux inférieur à ceux obtenus avec le F127. Dans le cas du P123, la taille des pores n'est pas modifiée. Dans le cas du FSN-100, la porosité est essentiellement microporeuse mais la distribution poreuse est dépendante de la quantité de tensioactif introduite au départ. On remarque, cependant, que la mésoporosité est plus importante lorsque la quantité de

tensioactif introduite est la plus faible. Aussi, il serait intéressant de quantifier le tensioactif présent dans les matériaux bruts de synthèse. Cette étude préliminaire devra être complétée afin de comprendre l'influence des différents paramètres.

2.2 SYNTHÈSES EN MILIEU BASIQUE.

2.2.1 Synthèse avec le P123.

La synthèse étudiée ici est celle reportée par Meng et coll. [16]. Nous sommes plus particulièrement intéressés à la phase FDU-14 qui présente une mésostructuration cubique bicontinue ($Ia\bar{3}d$). Le tensioactif alors utilisé est le P123. Les réactifs utilisés et les quantités sont reportés dans le Tableau 47. Le mode opératoire étant peu détaillé dans la littérature, nous l'avons repris afin d'obtenir une synthèse reproductible.

Tableau 47 : réactifs utilisés lors de la synthèse et compositions massiques et molaires du mélange de synthèse.

Réactifs	Phénol	Formaldéhyde ^a	Hydroxyde de sodium ^b	P123	Acide chlorhydrique ^c	Ethanol	Eau
Fournisseur	Fluka	Riedel de Haën	/	Pluronic - BASF	Riedel de Haën	Riedel de Haën	/
Quantité	0,92g	1,59g	0,21g	1g	~1g	20g + 6g	/
Rapport molaire	1	1,9	0,1	0,02	~0,2	56,2	14,3
Rapport massique	1	0,6	0,05	1,1	~0,6	27,7	2,7

^aen solution aqueuse, pourcentage massique 36,5%.

^ben solution aqueuse, pourcentage massique 20%.

^cconcentration 0,6 mol/L.

Le phénol est tout d'abord placé dans ballon mis dans un bain d'huile à 42°C jusqu'à ce qu'il soit fondu. La soude est ensuite ajoutée. Le mélange est alors agité dix minutes toujours à 42°C. Le formaldéhyde est alors ajouté à 42°C sous agitation. La température du bain est augmentée à 75°C. La solution est alors agitée une heure. Cette étape permet d'obtenir des oligomères. Si la durée est inférieure à une heure, les oligomères présentent un faible poids moléculaire ne permettant pas l'organisation. La solution est ensuite refroidie à la température ambiante. Le pH de la solution est alors ajusté à 7 par ajout d'acide chlorhydrique. La solution est alors évaporée sous vide pendant une nuit. Le gel obtenu est dissous dans 6g d'éthanol. Pendant ce temps, le P123 est dissous dans 20g d'éthanol. Les deux solutions sont alors mélangées et agitées pendant dix minutes. La solution résultante est alors répartie dans des boîtes de pétri et laissée à température ambiante une nuit puis placée 24 heures dans une étuve à 100°C afin de permettre la polymérisation. Un film jaune-orangé est obtenu, il est récupéré en grattant les boîtes de pétri. Le solide récupéré est ensuite chauffé à 350°C ou 600°C sous flux d'azote.

2.2.1.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X de l'échantillon avant et après traitement thermique sont présentés sur la Figure 153.

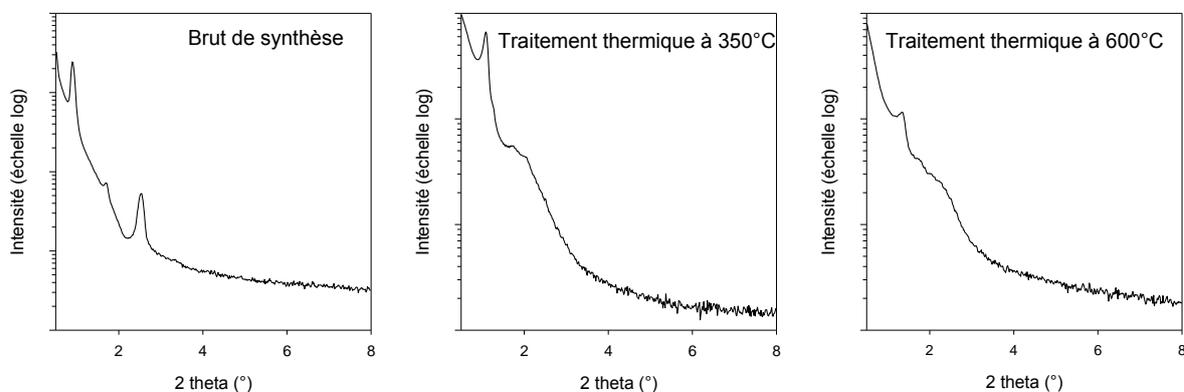


Figure 153 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) des échantillons brut de synthèse et chauffés à 350°C et 600°C sous N₂.

Les matériaux obtenus présentent trois pics de diffraction qui peuvent être indexés dans le système cubique centré (groupe d'espace Ia $\bar{3}$ d). Le traitement thermique entraîne un décalage des pics vers les grands angles et donc une diminution du paramètre de maille (Tableau 48) due à la contraction du réseau.

Tableau 48 : Position des pics de diffraction de rayons X et valeurs du paramètre de maille.

Echantillon	2 θ (°)	d (Å)	hkl	a (nm) = $d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$	
Brut de synthèse	0,90	98,07	211	24,0	$a_{\text{moy}} = 24,1$
	1,71	51,59	322	24,2	
	2,54	34,73	444	24,1	
Après traitement thermique à 350°C	1,10	80,15	211	19,6	$a_{\text{moy}} = 19,2$
	1,74	50,82	321	19,0	
	2,07	42,80	420	19,1	
Après traitement thermique à 600°C	1,37	64,62	211	15,8	$a_{\text{moy}} = 15,6$
	1,76	50,07	220	14,2	
	2,34	37,70	420	16,9	

2.2.1.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote sont présentées sur la Figure 154. L'isotherme de l'échantillon chauffé à 350°C est de type IV et la branche de désorption ne se superpose pas à la branche d'adsorption aux basses pressions. Ceci est caractéristique des polymères poreux dont le réseau est relativement souple [3,180-181]. L'augmentation de la température du traitement thermique permet une augmentation du volume poreux qui devient essentiellement microporeux.

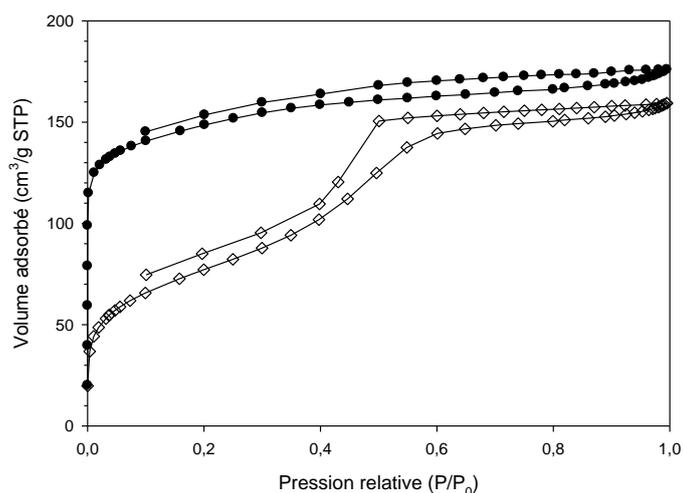


Figure 154 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77K) des échantillons calcinés à 350°C (◇) à 600°C(●).

La distribution poreuse de l'échantillon chauffé à 350°C est présentée sur la Figure 155. Elle a été calculée par la méthode BJH appliquée à la branche de désorption, le diamètre des pores de cet échantillon est d'environ 3,9 nm ce qui correspond à la valeur donnée dans la littérature [16]. Pour l'échantillon chauffé à 600°C, la méthode BJH ne peut être appliquée car elle n'est pas adaptée pour calculer les distributions poreuses des échantillons microporeux. Aussi, la méthode DFT pour des pores en forme de fentes a été employée pour cet échantillon (Figure 155). On observe une diminution de la taille des pores ce qui est en accord avec la contraction du réseau.

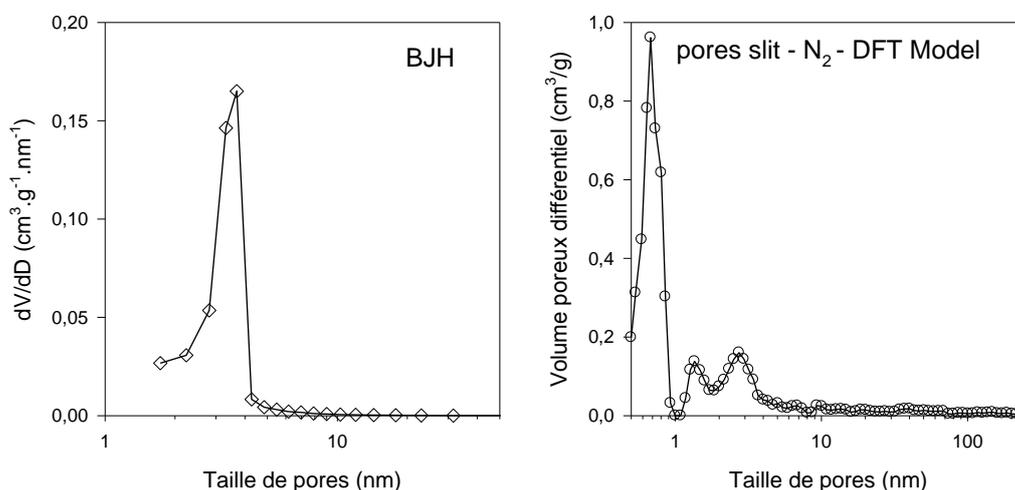


Figure 155 : Distributions poreuses, à gauche de l'échantillon après traitement thermique à 350°C (BJH-Désorption), à droite de l'échantillons après traitement thermique à 600°C (DFT, pores en fente).

Les valeurs de volume poreux et de surface spécifique sont reportées dans le Tableau 49. Elles sont faibles mais proches de celles obtenues dans la littérature [16]. Les valeurs de surface spécifiques peuvent être difficilement comparées car elles ont été déterminées dans deux domaines de pression. L'augmentation de la température entraîne essentiellement une diminution de la taille des pores (mésopores \rightarrow micropores) due à la contraction du réseau avec une très légère augmentation du volume poreux.

Tableau 49 : Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des échantillons après traitement thermique.

Température du traitement thermique	Volume poreux total à $P/P_0 = 0,95$ (cm^3/g)	Surface spécifique (modèle BET m^2/g)
350°C	0,24	270 ± 10 ($P/P_0=0,05-0,3$)
600°C	0,26	560 ± 10 ($P/P_0=0,01-0,05$)

2.2.2 Synthèses avec le FSN-100.

Dans un deuxième temps, nous avons remplacé le P123 par le FSN-100 en faisant varier la quantité de FSN-100. Le protocole de synthèse reste identique à celui décrit ci-dessus, et n'est donc pas repris ici. Les réactifs utilisés et les quantités sont reportés dans le Tableau 50.

Tableau 50 : Réactifs utilisés lors de la synthèse et compositions massiques et molaires du mélange de synthèse.

Réactifs	Phénol + Formaldéhyde ^a	FSN-100	éthanol	Hydroxyde de soude ^b	Acide chlorhydrique ^c
Fournisseur	Fluka / Riedel de Haën	Zonyl - Dupont	Riedel de Haën	/	Riedel de Haën
Quantité	0,92 + 1,59 g		6 + 20 g	0,21 g	~1g
Rapport molaire	1		17,3	0,03	0,06
Rapport massique	1	X=0 ; 0,5 ; 0,66 ; 1	19,6	0,034	0,04

^aen solution aqueuse, pourcentage massique 36,5%.

^ben solution aqueuse, pourcentage massique 20%.

^cconcentration 0,6 mol/L.

2.2.2.1 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes des différents échantillons sont présentés sur la Figure 156. Aucun des matériaux ne présentent de pic de diffraction marqué, signe de l'absence d'une organisation structurale de la porosité.

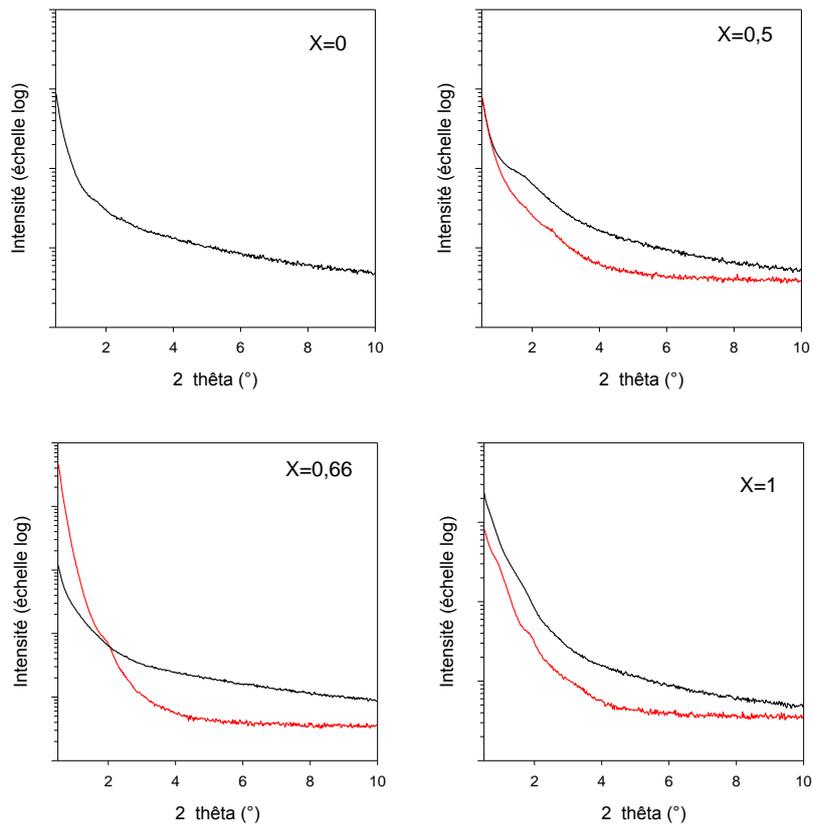


Figure 156 : Diffractogrammes de rayons X (Cu $K\alpha$) des échantillons brut de synthèse (rouge) et carbonisés (noir), X représente le rapport massique FSN-100/phénol+formaldéhyde.

2.2.2.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

Les isothermes d'adsorption d'azote sont de type I caractéristiques de matériaux microporeux (Figure 157).

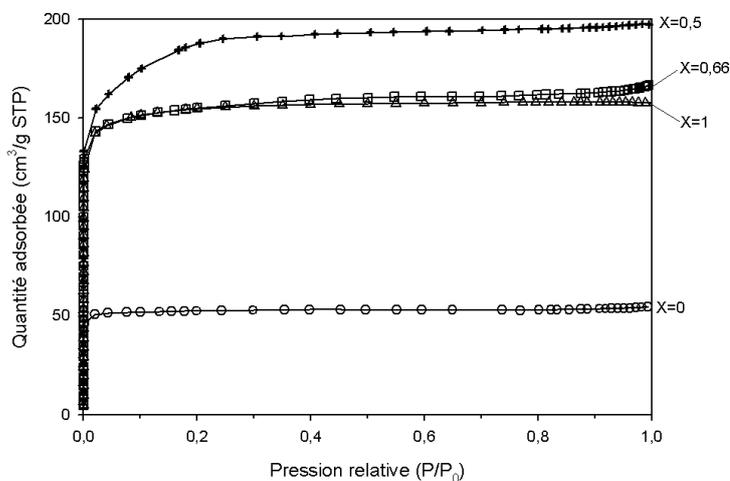


Figure 157 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote (77K) des échantillons après traitement thermique, X est le rapport massique FSN-100/phénol+formaldéhyde.

La valeur du volume poreux est très faible dans le cas où la synthèse est réalisée en l'absence de tensioactif (X=0 - Tableau 51). On peut donc penser que la porosité observée ici est intrinsèque au carbone. Dans les autres cas les valeurs de volumes poreux sont plus élevées mais restent faibles (0,2-0,3 cm³/g - Tableau 51). D'une manière surprenante, comme pour les synthèses réalisées en milieu acide (paragraphe 2.1.2.2), les volumes poreux les plus élevés sont obtenus lorsque le rapport massique FSN-100 / phénol+formaldéhyde n'est pas trop élevé. Là encore il faudra pour valider cette tendance caractériser les matériaux bruts de synthèse.

Tableau 51 : Valeurs des surfaces spécifiques et des volumes poreux obtenues par adsorption d'azote des échantillons après traitement thermique.

X (rapport massique FSN-100 / phénol+formaldéhyde)	Volume poreux total à P/P ₀ = 0,95 (cm ³ /g)	Surface spécifique (modèle BET m ² /g) P/P ₀ = 0,01-0,05
0	0,08	210 ± 10
0,5	0,3	680 ± 20
0,66	0,2	610 ± 10
1	0,2	610 ± 10

La distribution en taille de pores correspondante, déterminée par la méthode DFT (pore en forme de fentes, N₂ - DFT model), est représentée sur la Figure 158.

Lorsque la synthèse est réalisée sans tensioactif, on observe qu'un type de porosité de diamètre inférieur à 1 nm. Celle-ci est certainement intrinsèque au carbone et à la présence de défaut au sein des murs. L'ajout du tensioactif permet l'apparition d'une porosité de plus grande taille (diamètre compris entre 1 et 2 nm).

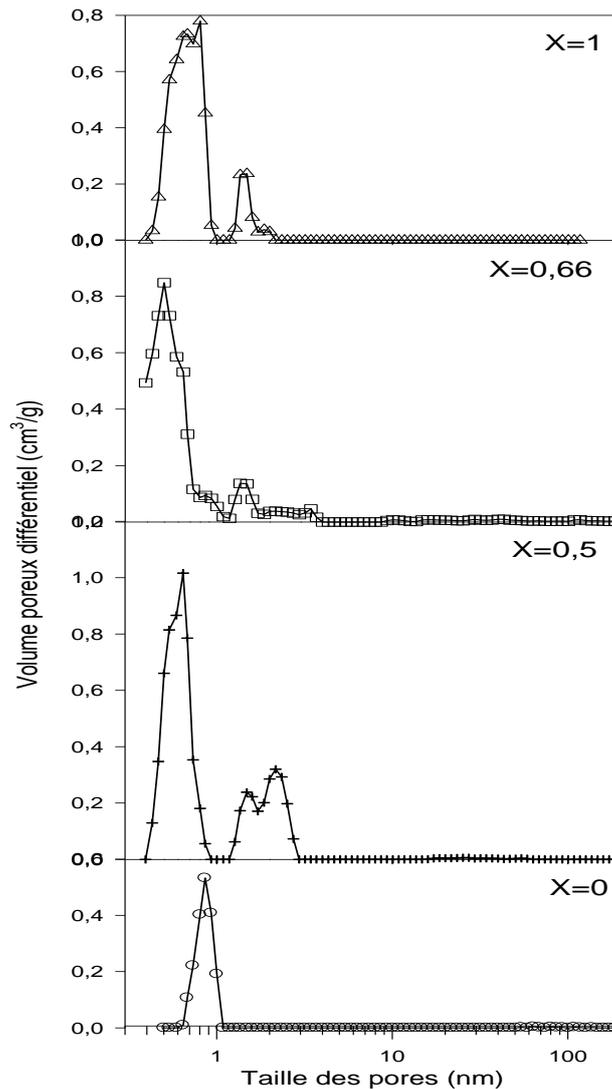


Figure 158 : Distributions poreuses (DFT - pores en fente) des échantillons après traitement thermique, X est le rapport massique FSN-100/phénol+formaldéhyde.

2.2.3 Conclusion.

La synthèse reportée par Meng et coll. [16] permet d'obtenir des matériaux présentant une mésostructuration cubique. Ils présentent une faible porosité. Le traitement thermique entraîne une contraction du réseau diminuant le paramètre de maille ainsi que le diamètre des pores.

Le remplacement du P123 par le FSN-100 comme agent porogène ne permet pas l'obtention de matériaux présentant une mésostructuration organisée. Le volume poreux reste faible mais essentiellement microporeux. Des études complémentaires permettraient de comprendre l'influence des différents paramètres de synthèse.

2.3 CONCLUSION.

Les synthèses par auto-assemblage induit par évaporation du solvant permettent l'obtention de carbones mésoporeux.

La synthèse réalisée en milieu acide en utilisant le phloroglucinol et le formaldéhyde comme précurseurs de carbone et le P123 ou le F127 comme agent porogène permet l'obtention de carbones présentant de la mésoporosité dont la taille est d'environ 8 nm. Par contre, il semble que celle-ci ne soit pas ou peu organisée.

La synthèse réalisée en milieu basique en utilisant le phénol et le formaldéhyde comme précurseurs de carbone et le P123 comme agent porogène permet l'obtention de carbone présentant une mésostructuration cubique. La taille des pores et le volume poreux dépendent de la température du traitement thermique car cette dernière entraîne une forte contraction du réseau.

Les synthèses réalisées en milieu acide ou basique utilisant le phloroglucinol ou le phénol et le formaldéhyde comme précurseurs de carbone et le FSN-100 comme agent porogène permettent l'obtention de carbones présentant un faible volume poreux essentiellement microporeux mais sans organisation. Il semblerait que la trop forte contraction du réseau polymérique lors de sa carbonisation conduise à des carbones poreux dont la taille réduite devient difficilement contrôlable du fait de la présence de porosité fermée.

3 SYNTHÈSE PAR VOIE AQUEUSE.

Dans cette partie, nous avons cherché à maîtriser la synthèse du carbone mésoporeux FDU-16 décrit par Zhang et coll. [21-22] en étudiant son mécanisme de formation et en déterminant le rôle de certains paramètres de synthèse

3.1 SYNTHÈSE DE LA PHASE FDU-16.

La synthèse réalisée ici est similaire à celle décrite par Zhang et coll. [21-22]. Les réactifs utilisés ainsi que les quantités sont reportés dans le Tableau 52.

Le phénol et le formaldéhyde sont dissous dans la solution de soude. Le mélange est agité à 70°C pendant 30 minutes afin de commencer la polymérisation et obtenir des oligomères. La solution sera appelée solution P. D'autre part, le F127 est dissous dans l'eau à température ambiante. La solution P et la solution de F127 (solution F) ramenée à 20°C sont alors mélangées. Cette température est appelée température de mélange et notée T_{mel} . La solution obtenue est ensuite portée à 65°C pendant 72 heures puis à 70°C pendant 24 heures

avec une vitesse d'environ 300 tours /min. Le produit final est récupéré par filtration, lavé à l'eau puis séché. Le produit est chauffé à 700°C pendant 3 heures sous flux d'azote.

Tableau 52 : Réactifs utilisés lors de la synthèse et composition molaire du mélange de synthèse.

Réactifs	F127	Phénol	Formaldéhyde ^a	Hydroxyde de sodium ^b	Eau
Fournisseur	Pluronic - Sigma	Fluka	Riedel de Haën	/	/
Quantité	5,54 g	2 g	8,2 g	50 mL	50 mL
Quantité (mol)	0,044	2,1	10	0,5	580

^aen solution aqueuse, pourcentage massique 36,5%

^bconcentration 0,1mol/L

3.2 CARACTERISATIONS DE LA PHASE FDU-16.

Pour une température de mélange de 20°C entre les solutions F127 et P, la précipitation est observée après environ 40 heures d'agitation à 65°C. Une poudre orange est récupérée par filtration à la fin de la synthèse (96 heures d'agitation au total). Cette poudre a été caractérisée par différentes méthodes avant et après traitement thermique à 700°C.

3.2.1 Diffraction et diffusion de rayons X.

Le diffractogramme de rayons X (Figure 159) de l'échantillon avant traitement thermique présente 3 pics mal définis qui peuvent être indexés, sur la base des travaux de Zhang et coll. [22] dans le système cubique centré (groupe d'espace $Im\bar{3}m$). Après traitement thermique, le diffractogramme (Figure 159) présente cinq pics qui peuvent être indexés dans le même groupe d'espace. La diffusion des rayons aux bas angles (Figure 159) a été réalisée sur ces échantillons. Les pics obtenus sont alors bien mieux définis. Ceci est dû à la différence des conditions d'enregistrement.

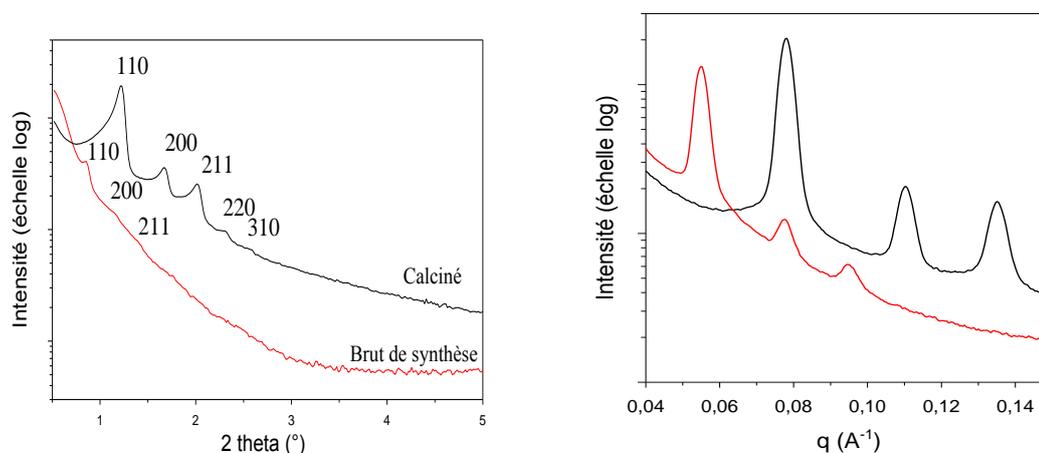


Figure 159 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) (gauche) et courbes SAXS (droite) des échantillons brut de synthèse (rouge) et après traitement thermique (noir).

Les paramètres de maille ont été calculés et reportés dans le Tableau 53. Ces valeurs suggèrent un retrait important lors du traitement thermique (70% en volume environ).

Tableau 53 : Paramètres de maille des échantillons brut de synthèse et après traitement thermique.

Echantillon	Diffraction de rayons X					Diffusion de rayons X					
	2 θ (°)	d (Å)	hkl	a (nm) = $d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$		q (Å ⁻¹)	d (Å)	hkl	a (nm) = $d_{hkl} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$		
Brut de synthèse	0,80	110,8	110	15,7	$a_{\text{moy}}=16,0$	0,06	114,2	110	16,2	$a_{\text{moy}}=16,2$	
	1,09	81,1	200	16,2		0,08	81,0	200	16,2		
	1,34	65,7	211	16,1		0,09	66,1	211	16,2		
Après traitement thermique	1,23	71,9	110	10,2	$a_{\text{moy}}=10,6$	0,08	80,7	110	11,4	$a_{\text{moy}}=11,4$	
	1,68	52,6	200	10,5		0,11	57,0	200	11,4		
	2,02	43,6	211	10,7		0,13	46,4	211	11,4		
	2,31	38,1	220	10,8							
	2,57	34,4	310	10,9							

3.2.2 Manométrie d'adsorption d'azote.

L'isotherme d'adsorption d'azote de l'échantillon après traitement thermique est présentée sur la Figure 160. Elle est de type Ib caractéristique des matériaux microporeux secondaire. Les valeurs de la surface spécifique (670 m²/g) et du volume poreux (0,3 cm³/g) sont faibles mais proches de celle reportées dans la littérature. On peut donc penser que le matériau présente une grande quantité de porosité fermée.

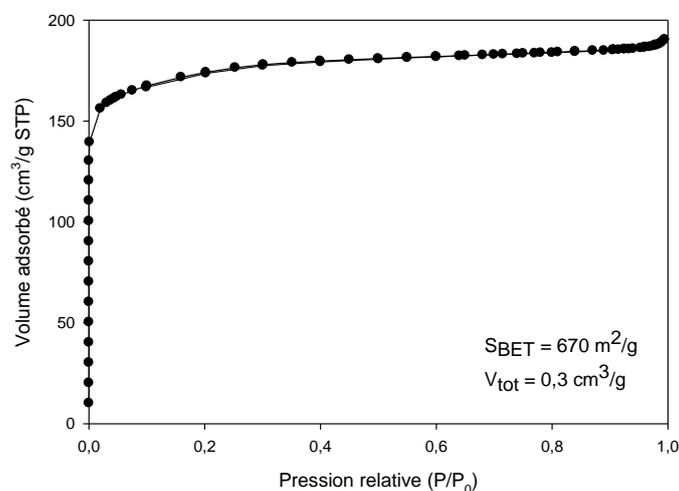


Figure 160 : Isotherme d'adsorption d'azote (77K) de l'échantillon après traitement thermique obtenu pour une température de mélange de 20°C.

La porosité organisée, détectée par diffraction de rayons X aux bas angles, est constituée par un assemblage de cavités sphériques reliées entre elles par des fenêtres et entourée chacune par huit sphères. A ce stade, il ne nous est pas possible de déterminer la taille de cette cavité et l'épaisseur des murs de manière directe. Nous avons tenté de les estimer sur des considérations géométriques en faisant plusieurs hypothèses :

Toute la porosité des cavités sphériques est ouverte et donc accessible à l'adsorbat.

Le volume microporeux mesuré provient exclusivement des cavités sphériques. On néglige donc la porosité qui lie les cavités entre elles et la microporosité désorganisée intrinsèque à la nature du carbone.

A l'aide de la règle de Gurvich et en considérant une géométrie sphérique des pores, leur diamètre D peut être établi par la relation suivante : $D = \frac{6 \times V}{S_{BET}}$ avec V le volume microporeux obtenu par la méthode de Dubinin-Radushkevich et S_{BET} , la surface spécifique. On obtient alors un diamètre d'environ 2,7 nm en accord avec le type Ib de l'isotherme de physisorption d'azote obtenue. A partir de cette valeur et de celle du paramètre maille a , il est alors possible de calculer l'épaisseur des murs qui serait alors de 6,5 nm (Annexes 3).

3.2.3 Microscopie électronique à balayage.

Les images de microscopie électronique à balayage (Figure 161) montrent que le matériau présente une morphologie rhombododécahédrique. La taille des "cristaux" est d'environ 2 μm . Cette morphologie avait déjà été observée par Zhang et coll. [22] pour ces matériaux.

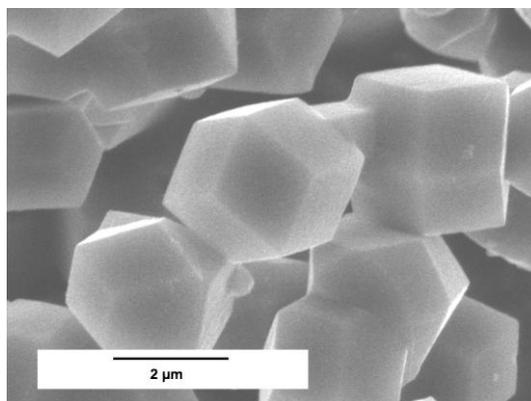


Figure 161 : Image de microscopie électronique à balayage de l'échantillon calciné obtenu pour une température de mélange de 20°C.

La maîtrise des conditions de synthèse nous a donc permis de reproduire la synthèse décrite de façon succincte par Zhang et coll. [22]. Nous pouvons maintenant focaliser notre attention sur l'étude du mécanisme de formation de ce carbone poreux. Ces investigations ont été menées en utilisant principalement la diffusion dynamique de la lumière.

3.3 ETUDE DU MECANISME DE FORMATION DE LA PHASE FDU-16 PAR DIFFUSION DYNAMIQUE DE LA LUMIERE (DDL).

Nous présenterons tout d'abord succinctement la théorie sur les mécanismes de nucléation – croissance en phase homogène, puis nous décrirons les résultats obtenus dans le cadre de l'étude des mécanismes de formation de la phase mésostructurée FDU-16. Pour cela, nous avons d'abord suivi l'évolution en température, principalement par diffusion dynamique de la lumière, des réactifs seuls (solutions F et P) puis celui du mélange.

3.3.1 Généralités sur le mécanisme de nucléation-croissance en phase homogène.

La nucléation (ou germination) est la première étape dans la formation d'un cristal. Elle consiste en l'apparition d'un germe cristallin (ou nucleus) viable au sein d'un milieu homogène. Dans le cas de la cristallisation à partir d'un liquide, la cristallisation ne se produit que si le liquide est globalement thermodynamiquement instable ou métastable (liquide sursaturé, liquide surfondu) c'est-à-dire lorsque la formation d'un solide conduit à un système plus stable que le liquide homogène ($\Delta G < 0$). La création d'un nucléus implique cependant la formation d'une interface à la frontière de la phase créée (ici le cristal). Ce processus coûte de l'énergie car l'enthalpie libre interfaciale ΔG_s est positive. Néanmoins, la croissance est favorisée car l'énergie libre volumique ΔG_v est négative dans les conditions considérées (solution instable ou métastable). La variation de l'énergie libre globale peut être exprimée par l'équation ci-dessous et une représentation de l'évolution de ΔG en fonction du rayon r du cristal est donnée sur la Figure 162.

$$\Delta G = \Delta G_v + \Delta G_s = \frac{4}{3}\pi r^3 \Delta\mu \cdot n + 4\pi r^2 \sigma$$

où r est le rayon du cristal, σ est l'énergie interfaciale cristal-liquide par unité de surface, $\Delta\mu$ est la différence de potentiel chimique entre le potentiel chimique à l'équilibre des phases solide et liquide coexistantes et le potentiel chimique du liquide métastable et n est la densité de particules dans le cristallite [185].

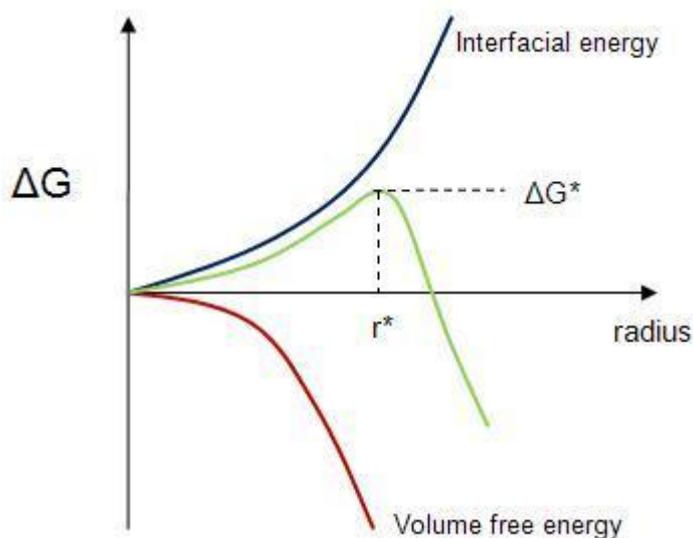


Figure 162 : Détermination du rayon critique r^* et de l'énergie libre critique ΔG^* [187].

Il existe donc une taille critique r^* pour laquelle ΔG est maximum : l'augmentation de l'enthalpie interfaciale devient négligeable par rapport à la diminution de l'enthalpie volumique. En dessous de cette taille, le nucleus n'est pas viable (il est moins stable que la phase homogène). Lorsque le nucleus parvient à dépasser la taille critique, on dit qu'il y a germination. Sa croissance libère alors de l'énergie au lieu d'en coûter. Il est définitivement plus stable que la phase homogène. A partir de là débute la croissance cristalline. Ce processus traite de la façon dont les nouveaux molécules/atomes/ions/particules vont venir s'accrocher à la surface du cristal pour en faire partie et donc le faire grandir. Il n'est plus limité par la nucléation mais par la diffusion ou par des cinétiques de réaction. Quand un germe se forme au beau milieu du milieu homogène, on parle de nucléation homogène.

Dans la littérature, le mécanisme de nucléation – croissance de cristaux colloïdaux a été étudié de façon théorique et expérimentale en utilisant une large gamme de techniques incluant la microscopie confocale, la microscopie optique, la diffusion de la lumière et la microscopie électronique. Ces études ont donné une estimation du rayon de nucléation critique, de la structure du cristal et de la vitesse de nucléation. Cependant, ces investigations ont fournies peu de données sur la structure et la morphologie des entités intermédiaires dans les premières étapes de la cristallisation homogène. Une étude menée sur la cristallisation colloïdale [188] de nanoparticules d'or a montré que le mécanisme d'agrégation diffère de la théorie classique de nucléation présentée ci-dessus, dans le sens qu'il n'existe pas de barrière énergétique associée au processus d'agrégation. Dans ce cas, toutes les nanoparticules s'agrègent rapidement en un petit nombre de gros clusters amorphes et en une majorité de

petits clusters non-rigides. Lorsque ces clusters non-rigides s'assemblent, ils produisent des structures cristallines de grande taille qui se solidifient lorsqu'elles atteignent une taille entre 90 et 200 nm. Ce type de comportement est théoriquement prévu pour les colloïdes ayant des interactions à courte distance [189-190]. Les clusters observés ont des structures cristallines avec des structures cubiques à faces centrées et sont délimités par les plans compacts (111) et (100) ce qui conduit à des formes tétraédriques et octaédriques tronquées.

3.3.2 Solution de F127 avant mélange (solution F).

Le diamètre hydrodynamique des particules à différentes températures a été mesuré pour la solution de F127 (Figure 163) ayant la même concentration que celle utilisée pour les synthèses (0,009 mol/L).

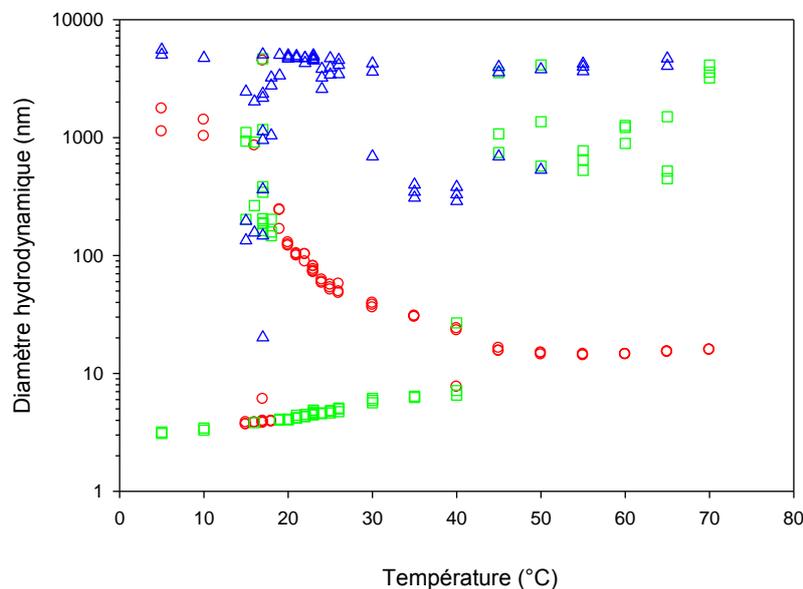


Figure 163 : Diamètre hydrodynamique des particules en solution (solution de F127) en fonction de la température (faible intensité \triangle \square \rightarrow forte intensité \circ).

Entre 5 et 10°C, les espèces présentes en solution sont des agrégats (>1000 nm) et des monomères ($D_h \sim 3$ nm). Dans les conditions opératoires, domaine proche de la formation de la mésophase, les agrégats peuvent être des « îlots » de cristaux liquides. Pour clarifier ce point, des expériences ont été menées pour des concentration deux fois plus faibles, ces espèces (agrégats >1000 nm) sont toujours présentes. On peut donc penser qu'il s'agit d'agrégats de tensioactif. A partir de la température micellaire critique (pour notre système $\sim 15^\circ\text{C}$) [191-192], ces espèces disparaissent progressivement au profit de micelles fortement hydratées et agrégées (~ 200 nm). Ces agrégats voient leur taille diminuée avec la température du fait de la diminution du nombre de micelles par agrégats jusqu'à la micelle unique de 25-

30 nm ($\sim 30^\circ\text{C}$). Par ailleurs, l'augmentation de la température conduit à une déshydratation des micelles (diminution de la taille des micelles) qui est contrebalancé par l'agitation thermique (augmentation de la taille de la micelle). Ceci se manifeste par une stabilisation de la taille des micelles vers 25 nm entre 50 et 70°C .

3.3.3 Solution P (Phénol+formaldéhyde+soude) et F (F27 + eau) après mélange pour différentes températures de mélange (T_{mel}).

Quelle que soit la température, la solution P seule est composée de larges particules d'entre 200 et 1000 nm de diamètre (résultats non présentés). Lorsque les solutions P et F127 sont mélangées, quelle que soit la température, les agrégats présents dans la solution P et F disparaissent au profit d'entités de 20-30 nm qui correspondent aux micelles sphériques (Figure 164). Il convient de remarquer que cela se produit même à une température inférieure à la température micellaire critique. L'addition du précurseur de carbone (solution P) favorise donc la formation de micelles. Ceci est probablement dû à la très forte affinité entre le polymère P et le tensioactif F127 où s'établissent à la fois des liaisons de type hydrogène et van der Waals. En effet, cette interaction entre P et F semble être préférentielle à celles des interactions entre le tensioactif et l'eau. Ceci conduit à la formation de micelles à des températures inférieures à la température micellaire critique et à des micelles fortement déshydratées même à basse température. Ceci est confirmé par l'évolution observée à 20°C : la solution de F127 présente des agrégats de micelles d'environ 120 nm alors qu'en présence de précurseur, on observe des micelles de diamètre hydrodynamique de 25 nm. La nature des micelles est donc forcément composite, avec intégration du prépolymère P préférentiellement dans la couronne hydrophile (type core-shell) ou à la fois dans le cœur et la couronne suivant la température de mélange. Une adsorption du prépolymère à leur surface est également possible. Seules quelques molécules de petites tailles subsistent pour des températures inférieures à 15°C ; elles pourraient être attribuées à des molécules de tensioactifs libres. Le système apparaît donc relativement homogène au début de la synthèse.

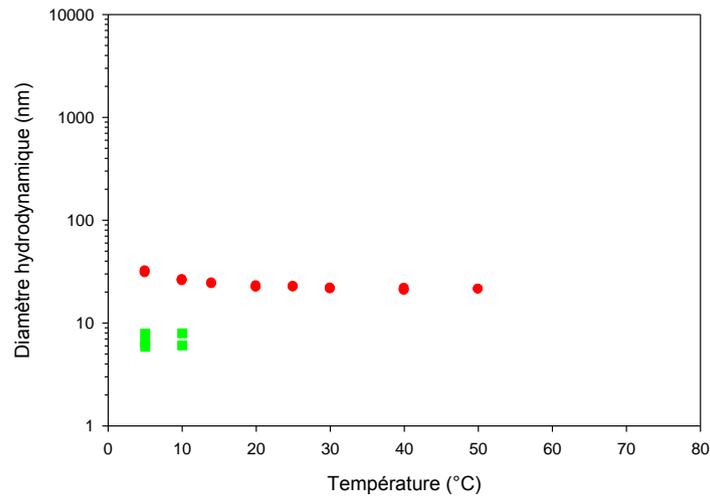


Figure 164 : Diamètre hydrodynamique des particules en solution environ 5 minutes après le mélange (F127 + solution P) en fonction de la température (température de mesure = température de mélange) (faible intensité \triangle \square \rightarrow \circ forte intensité).

3.3.4 Suivi de la synthèse de la phase FDU-16 ($T_{mel}=20^{\circ}C$) et proposition d'un mécanisme de formation.

L'évolution de la taille des particules en fonction du temps est suivie par diffusion dynamique de la lumière (Figure 165) et par microscopie électronique à balayage (Figure 166).

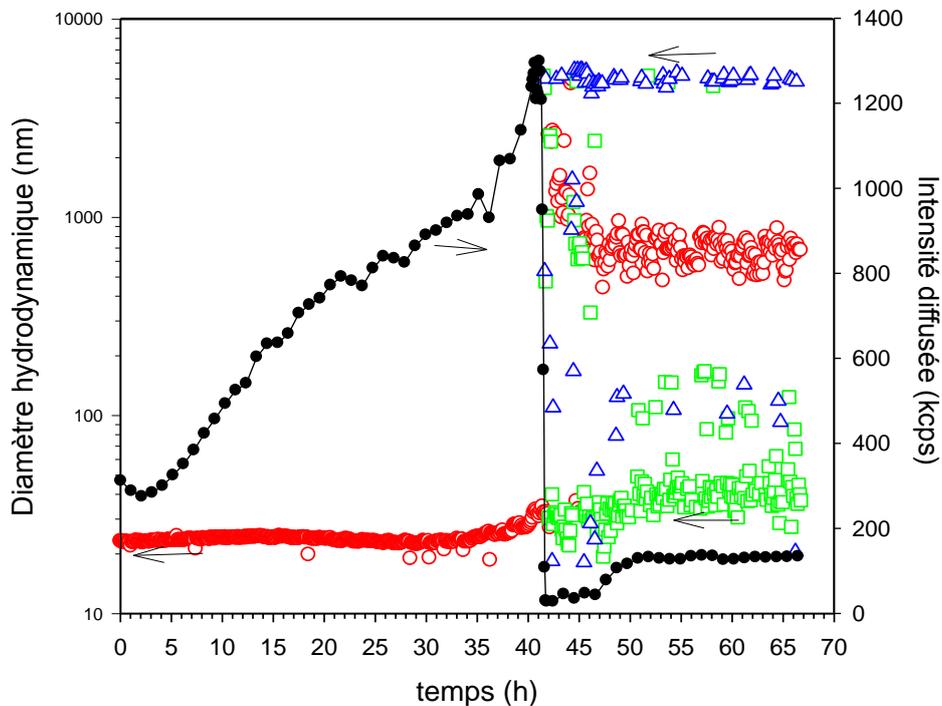


Figure 165 : Diamètre hydrodynamique des particules en solution (F127 + solution P mélangés à $20^{\circ}C$) (faible intensité \triangle \square \rightarrow \circ forte intensité) et intensité diffusée (\bullet) mesurés à $65^{\circ}C$ en fonction du temps.

Lorsque les deux solutions sont mélangées à 20°C puis placées à 65°C, seules des micelles composites (22 nm) sont présentes en solution. Pendant environ 40 heures, la taille des micelles reste quasi constante. Une analyse plus fine montre cependant une légère contraction de ces micelles avant la précipitation (à partir de 30h). Ce phénomène est probablement lié à la réticulation du polymère au niveau de la couronne hydrophile au cours des 40 premières heures, ce qui conduit à une contraction des micelles. Ceci se traduit également par une augmentation de l'intensité totale diffusée durant cette période (Figure 165). En effet, le pouvoir diffusant est lié à l'indice de réfraction du milieu (ici les micelles). La réticulation plus importante du polymère se traduit par une augmentation locale de la densité et donc de l'indice de réfraction.

L'augmentation du degré de réticulation du polymère phénolique a également pour conséquence de rendre la couronne PEO de la micelle composite (ou sa surface) de plus en plus hydrophobe. Un comportement analogue est observé lors de la synthèse développée par Liang et coll. [39] dont la description a été donnée ci-dessus (paragraphe 2.1.1). Au cours de la polymérisation des précurseurs de la résine de type phénolique en présence de tensioactif, une séparation de phase entre une phase organique et une phase aqueuse a été observée. La solubilité des micelles composites diminuerait car l'eau deviendrait un moins bon solvant. De plus, les chaînes polymériques présentent à la surface des micelles, jouant un rôle dans la stabilisation stérique et entropique de la solution colloïdale, pourraient alors se replier sur elle-même, déstabilisant d'avantage la solution colloïdale. Même si la totalité des phénomènes mis en jeu n'est pas clairement établie, on peut penser les forces d'attractions entre les particules augmentent du fait de la plus forte hydrophobie de la surface des micelles alors que les forces de répulsion sont peu modifiées. Autrement dit, l'énergie superficielle des micelles composites dans l'eau augmente et la solution colloïdale devient globalement instable ou métastable ($\Delta\mu < 0$). Comme la stabilité de la solution dépend de la fréquence de collision entre les particules et de l'efficacité des collisions (coefficient de collage), l'augmentation des forces d'attraction entre les particules conduit à une diminution de l'énergie d'activation pour leur rapprochement et à une efficacité accrue des collisions. Il s'en suit qu'aux alentours de 40 heures de synthèse, une déstabilisation du sol colloïdal (floculation ou coagulation) avec une précipitation très rapide avec formation de grosses particules bimodales en taille est observée (diamètre de 800 nm et 6 μm). La population de micelles ne disparaît pas totalement.

Il convient de préciser qu'à ce stade, la corrélation entre la taille des particules qui précipitent et celles observées par MEB est difficile à établir car l'agitation du milieu réactionnel qui influence les phénomènes de croissance n'est pas la même dans les deux cas :

la mesure par diffusion dynamique de la lumière est faite sans agitation alors que la synthèse est réalisée sous agitation. Dans le dernier cas (synthèse), il n'a pas été possible de redisperser ces particules, ce qui permet de penser que ce phénomène est irréversible, lié à l'établissement de liaisons chimiques entre les micelles composites (polymérisation entre les chaînes de prépolymères). Si la synthèse est stoppée à ce stade (juste après la précipitation), la séparation de phase n'est rendue possible que par centrifugation. Le produit obtenu puis séché à température ambiante a été observé par MEB (Figure 166). Il a l'apparence d'un film et aucune particule n'est détectée. Des échantillonnages avec des temps de synthèse plus long (18 heures après la précipitation) ont pu être réalisés sans qu'il soit nécessaire de centrifuger pour séparer les phases (une filtration classique suffit). Les clichés de microscopie montrent alors un aspect particulaire qui est de mieux en mieux défini avec le temps de réaction. On peut penser que le degré de réticulation est encore relativement faible au moment de la précipitation et que les particules se comportent alors comme un liquide d'où la nécessité de centrifuger pour isoler cette phase et l'absence de morphologie en MEB. Un traitement plus long conduit à une meilleure réticulation et à des particules moins déformables observables par MEB. De plus, la centrifugation permet également d'éliminer toutes les particules de petites tailles (800 nm).

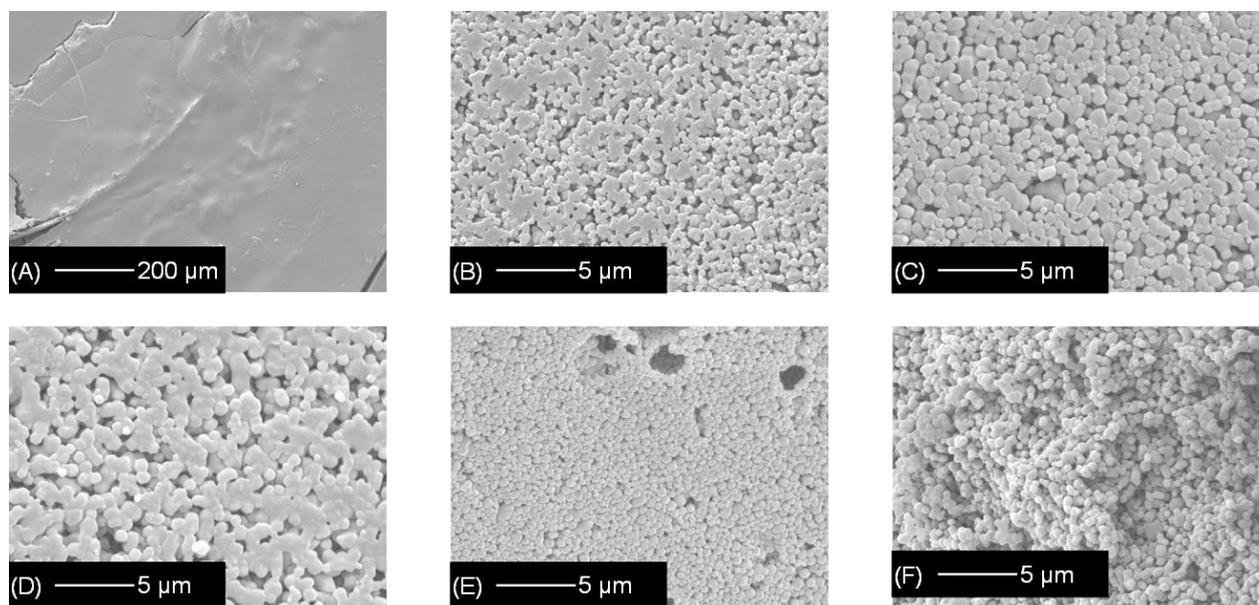


Figure 166 : Image de microscopie électronique à balayage des matériaux bruts de synthèse ($T_{\text{mél}} = 20^{\circ}\text{C}$) après (A) 1h (centrifugation) (B) 18h (C) 23h (D) 41h (E) 46h (F) 48h d'agitation après la précipitation.

D'autres caractérisations in-situ seront nécessaires pour pouvoir expliquer en totalité les phénomènes observés.

3.4 ETUDE DE L'INFLUENCE D'UN PARAMETRE DE SYNTHÈSE : LA TEMPÉRATURE DE MÉLANGE.

Zhang et coll. [21-22] ont noté que la synthèse était influencée par différents paramètres (cf. chapitre 1). Nous nous sommes pour notre part intéressés tout particulièrement à un paramètre jamais mentionné dans la littérature. Il s'agit de la température de mélange des solutions P et F127. Elle sera notée ci-après température de mélange (T_{mel}). Nous avons choisi trois températures de mélange :

- 5°C : température inférieure à la température micellaire critique (TMC) du tensioactif F127. Il faut noter que la température micellaire critique de ce tensioactif est de 15 °C environ [191-192] pour la concentration utilisée ici (0,009 mol/L).

- 20°C : température proche de la température micellaire critique du tensioactif F127. Elle correspond à celle utilisée pour la préparation de la phase FDU-16, bien que ce paramètre ne soit pas décrit dans la synthèse de Zhang et coll. [21-22].

- 40°C : température supérieure à la température micellaire critique du tensioactif F127.

Après la dissolution du F127 dans l'eau à température ambiante (solution F) et celle à 70°C du phénol et formaldéhyde dans la soude (solution P), les deux solutions sont placées à la température de mélange (T_{mel}) puis mélangées. Ensuite le protocole de synthèse est celui décrit précédemment. Les différents échantillons obtenus ont été caractérisés par diffraction de rayons X (DRX), manométrie d'adsorption d'azote et observés par microscopie à balayage (MEB). Les synthèses ont également été suivies par diffusion dynamique de la lumière, MEB et DRX.

3.4.1 Etude de la réaction lorsque le mélange est réalisé à 5°C.

3.4.1.1 Suivi de la réaction par diffusion dynamique de la lumière.

L'évolution de la synthèse est suivie par diffusion dynamique de la lumière (Figure 167). Lorsque les deux solutions sont mélangées à 5°C et placées à 65°C, seule la micelle composite (~23 nm) est présente en solution. La taille des micelles augmente légèrement (de 23 à 30 nm) pendant 48 heures. Après ce temps, de plus grosses particules sont observées mais restent minoritaires. Après 72 heures d'agitation et l'augmentation de la température à 70°C, de très grosses particules (>5000 nm) apparaissent. Un précipité orange est alors observé.

Comme nous l'avons vu aux paragraphes 3.3.2 et 3.3.3, à 5°C, les micelles ne sont pas encore formées dans la solution F et l'ajout du prépolymère permet la formation de micelles

composites. Au moment du mélange, ce dernier interagirait avec les groupements PEO du tensioactif libre du fait de l'établissement possible de liaisons de type hydrogène et van der Waals. Ceci augmenterait la nature amphiphile du tensioactif et favoriserait la formation de micelle en dessous de la température micellaire critique. Aussi, on peut penser que les oligomères P seraient disposés plus profondément au sein de la couronne de la micelle et non plus principalement proche de la surface comme précédemment ($T_{mei}=20^{\circ}\text{C}$). La diffusion du polymère jusqu'à la surface de la micelle serait alors rendue plus difficile par le confinement et la concentration en polymère à la surface serait réduite. Autrement dit, ce type de préparation conduirait à des concentrations de prépolymères libres en solution ou à la surface des micelles relativement limitées. La modification de la composition chimique à la surface des micelles interviendrait alors plus tard entraînant un retard de précipitation. En effet, on remarque que l'on observe, comme pour $T_{mei}=20^{\circ}\text{C}$, les mêmes tailles de particules mais avec une précipitation retardée par rapport à l'apparition des particules submicromiques.

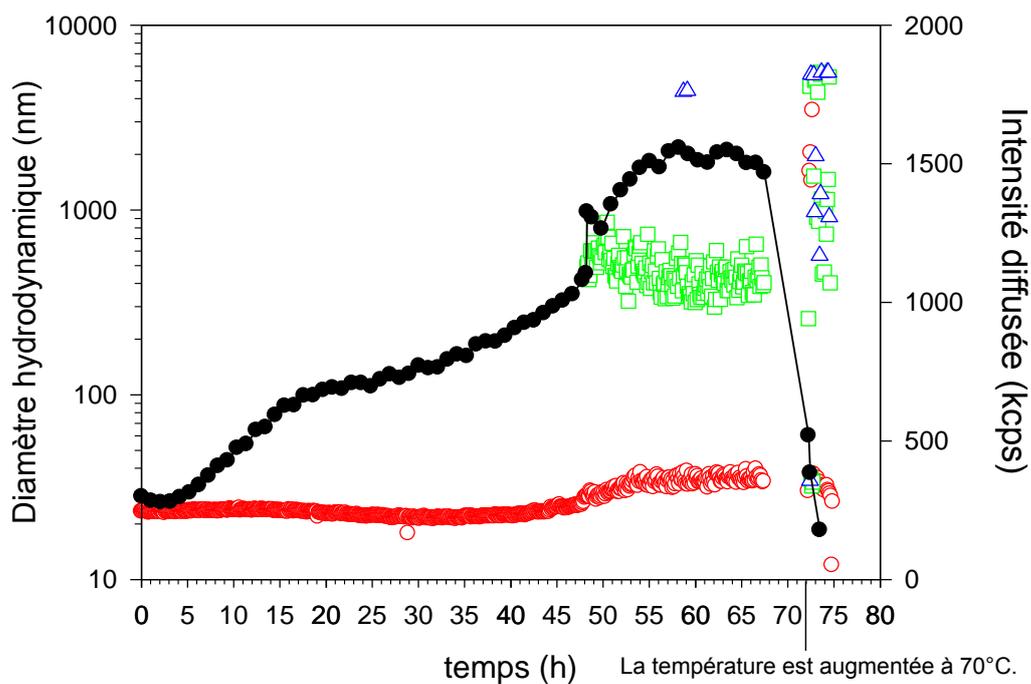


Figure 167 : Diamètre hydrodynamique des particules en solution (F127 + solution P mélangés à 5°C) (faible intensité \triangle \square \rightarrow \circ forte intensité) et Intensité diffusée (●) mesurés à 65°C en fonction du temps.

3.4.1.2 Etude par microscopie électronique à balayage.

Nous avons suivi l'évolution de la morphologie des particules par MEB sur des prélèvements à différents temps de synthèse (Figure 168).

On constate que les particules obtenues après 96 heures d'agitation à 65°C et après traitement thermique à 700°C sont moins bien définies que celles obtenues pour le même temps d'agitation lorsque le mélange a été fait à 20°C. Ceci est lié au plus faible degré de réticulation du polymère du fait de sa localisation particulière dans la micelle. Les particules formées sont alors très facilement déformables. Si le chauffage et donc la polymérisation sont arrêtés après 96 heures d'agitation, c'est à dire 24 heures après la précipitation, le réseau polymérique est encore souple car peu réticulé et c'est pourquoi les particules n'ont pas une structure bien définie. Par contre si l'agitation et le chauffage sont prolongés (ex. Figure 168B, 144h), la polymérisation peut continuer donnant lieu à un polymère plus réticulé et la structure est alors moins déformable. Cette morphologie mal définie se retrouve dans l'échantillon après traitement thermique à 700°C (Figure 168A) et sur les propriétés texturales et structurales du matériau.

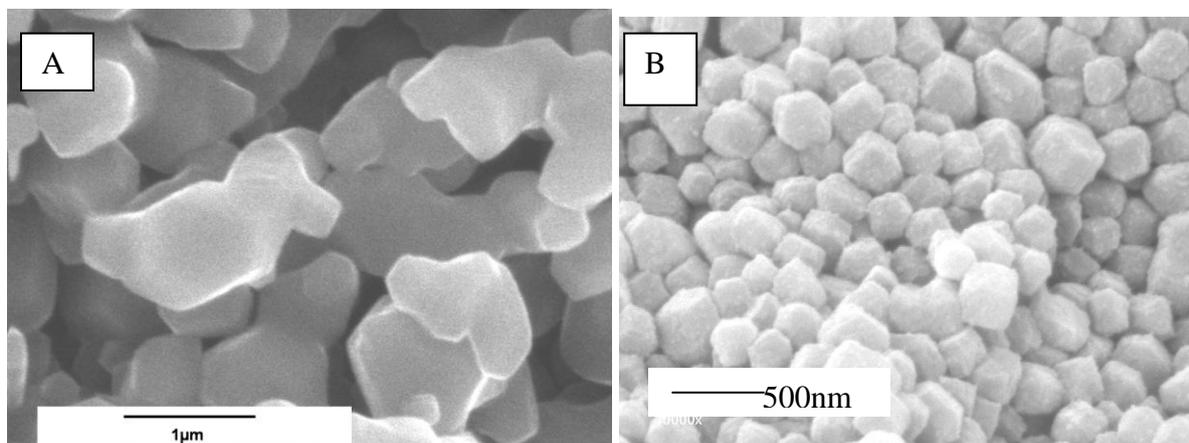


Figure 168 : Images de microscopie électronique à balayage des échantillons obtenus pour une température de mélange (solutions F + P) de 5°C (A) échantillon calciné après 96 h d'agitation et (B) l'échantillon brut de synthèse après 144 h d'agitation (2 lots de synthèse différente).

3.4.1.3 Diffraction de rayons X.

Le diffractogramme de rayons X de l'échantillon brut de synthèse ($T_{\text{mel}} = 5^{\circ}\text{C}$, temps d'agitation total 96h) ne présente pas de pic (Figure 169). Celui de l'échantillon après traitement thermique à 700°C présente trois pics de diffraction peu intenses (Figure 169), au lieu des 5 observés pour l'échantillon FDU-16 obtenu pour une température de mélange de 20°C. Ces 3 pics ont été indexés dans la structure cubique centrée (groupe d'espace $\text{Im}\bar{3}\text{m}$). Le paramètre de maille est de 10,8 nm. Cette valeur est proche de celle obtenue pour l'échantillon calciné obtenu lorsque la température de mélange est de 20°C. On peut penser

que la faible rigidité de la structure et les fortes contraintes liées à la carbonisation permet difficilement de préserver l'organisation cristalline des micelles.

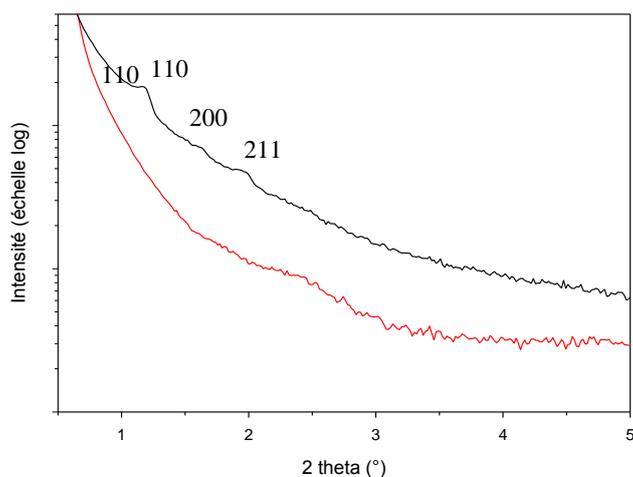


Figure 169 : Diffractogrammes de rayons X (Cu $K\alpha$) des échantillons FDU-16 obtenus pour une température de mélange de 5°C : brut de synthèse (rouge) et après traitement thermique à 700°C (noir).

3.4.1.4 Manométrie d'adsorption d'azote.

L'isotherme d'adsorption d'azote de l'échantillon FDU-16 ($T_{\text{mél}}=5^\circ\text{C}$, 96 heures d'agitation) après traitement thermique à 700°C est présentée sur la Figure 170. Elle est de type Ib, caractéristique comme précédemment d'une porosité de type micropores secondaires.

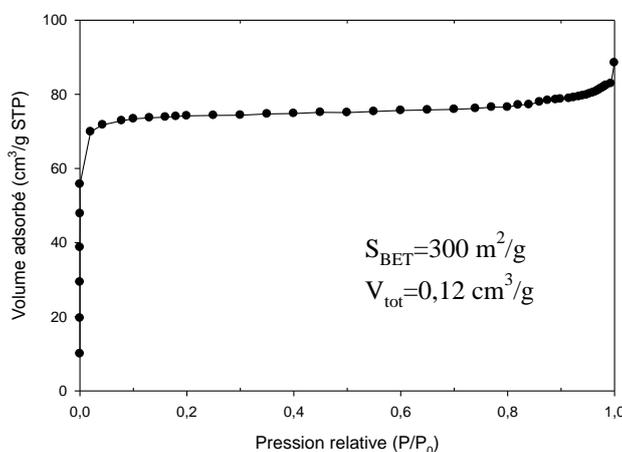


Figure 170 : Isotherme d'adsorption d'azote (77K) de l'échantillon FDU-16 après traitement thermique à 700°C obtenu pour une température de mélange de 5°C.

Les valeurs de la surface spécifique et du volume poreux sont plus faibles que lorsque le mélange est réalisé à 20°C. On peut donc penser que cet échantillon présente encore plus de porosité fermée et des pores de plus petites tailles que l'échantillon obtenu pour une température de mélange de 20°C. Comme précédemment, on peut estimer le diamètre des

pores par la règle de Gurvich, il serait d'environ 2,4 nm et l'épaisseur des murs serait proche de 6,9 nm. Ces phénomènes pourraient être reliés à la structure souple du réseau polymérique et à la localisation possible du prépolymère également dans le cœur des micelles composites (cf. paragraphe 3.4.1.1).

3.4.2 Etude de la réaction lorsque le mélange est réalisé à 40°C.

3.4.2.1 Suivi de la réaction par diffusion dynamique de la lumière.

La Figure 171 représente l'évolution des populations en taille de particules en fonction du temps.

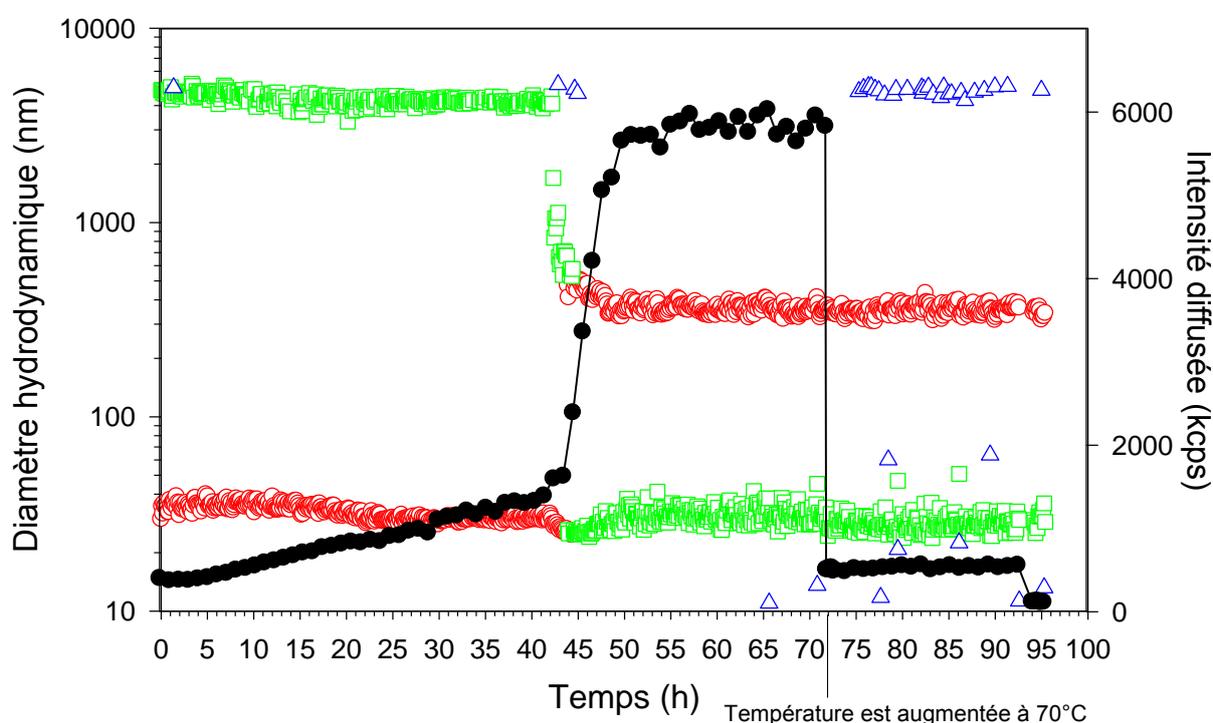


Figure 171 : Diamètre hydrodynamique des particules en solution (F127 + solution P mélangés à 40°C) (faible intensité \triangle \square \circ forte intensité) et Intensité diffusée (\bullet) mesurés à 65°C en fonction du temps jusqu'à 72h puis à 70°C jusqu'à 96h.

Il est à remarquer que des agglomérats sont présents dès le départ, contrairement à ce qui était observé sur la Figure 164. Il faut noter que ces agglomérats sont présents en très petits nombres et peuvent être dus à une mauvaise dissolution. Lorsque les deux solutions placées à 40°C sont mélangées, les micelles de tensioactif, de petite taille car fortement déshydratées, sont déjà formées. Le mélange chauffé à 65°C, conduit à des micelles composites (~30 nm) et à quelques agrégats. Néanmoins, la différence d'hydrophobie entre le cœur et la couronne des micelles [193] conduit à une meilleure intégration du prépolymère à

l'intérieur de la micelle. Des agrégats sont néanmoins toujours présents, après 45 heures de synthèse cependant la majorité a disparu au profit de grosses particules (~600 nm). Ces particules pourraient être formées de l'assemblage de micelles composites et leur formation consommerait les oligomères présents en solution ce qui contribuerait à déplacer l'équilibre de dissolution des agrégats et à faire disparaître cette population. Après 72 heures, la température est augmentée à 70°C et quelques grosses particules apparaissent mais en quantité suffisamment faible pour qu'aucune précipitation ne soit observée. Il est nécessaire de continuer la synthèse jusqu'à 144 heures pour observer la précipitation.

3.4.2.2 Etude par microscopie électronique à balayage.

Le cliché de microscopie électronique à balayage de l'échantillon de FDU-16 carbonisé après 144 h d'agitation obtenu pour une température de mélange de 40°C est donnée sur la Figure 172.

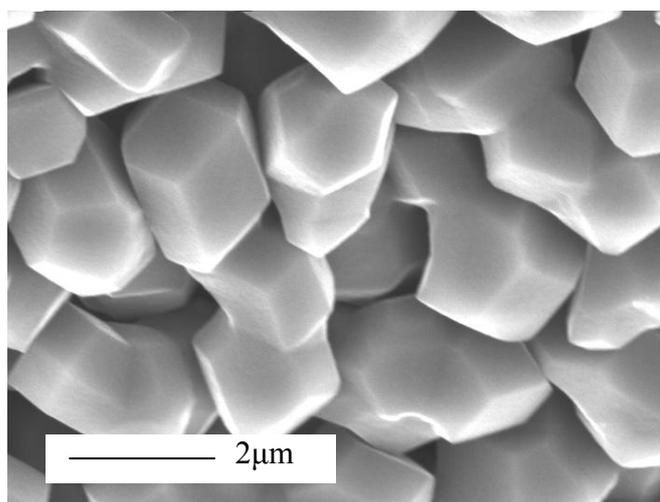


Figure 172 : Image de microscopie électronique à balayage de l'échantillon carbonisé après 144 h d'agitation obtenu pour une température de mélange de 40°C.

On constate que les particules obtenues ici (après 144 heures d'agitation) sont légèrement moins bien définies que celles obtenues lorsque le mélange a été fait à 20°C (après 96 heures d'agitation). Ceci pourrait être lié au plus faible degré de réticulation du polymère du fait de sa localisation au sein de la micelle composite (cf. paragraphe 3.4.2.1). Les particules formées sont alors très facilement déformables.

3.4.2.3 Diffraction de rayons X.

Les diffractogrammes de rayons X des échantillons brut de synthèse et après traitement thermique obtenus pour une température de mélange de 40°C, présentent des pics

mal résolus (Figure 173). On peut penser que la faible rigidité de la structure et les fortes contraintes liées à la carbonisation ne permettent pas de préserver l'organisation cristalline des micelles.

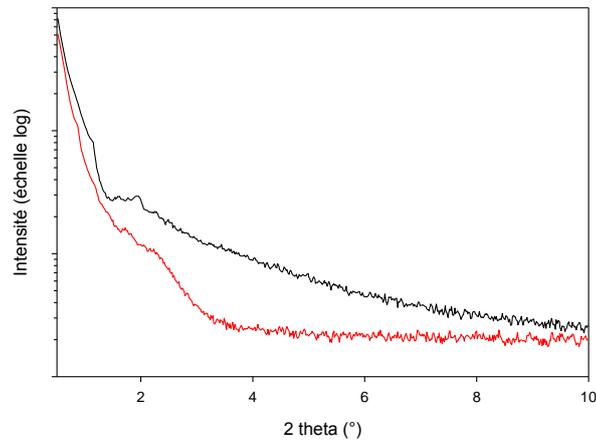


Figure 173 : Diffractogrammes de rayons X (Cu K α) des échantillons FDU-16 obtenus pour une température de mélange de 40°C, après 144h d'agitation : brut de synthèse (rouge) et après traitement thermique à 700°C (noir).

3.4.2.4 Manométrie d'adsorption d'azote.

L'isotherme d'adsorption-désorption d'azote de l'échantillon après traitement thermique à 700°C est présentée sur la Figure 174. Elle est de type Ib, caractéristique comme précédemment d'une porosité de type micropores secondaires. Les valeurs de la surface spécifique et du volume poreux sont plus proches de celles obtenues lorsque le mélange est réalisé à 20°C.

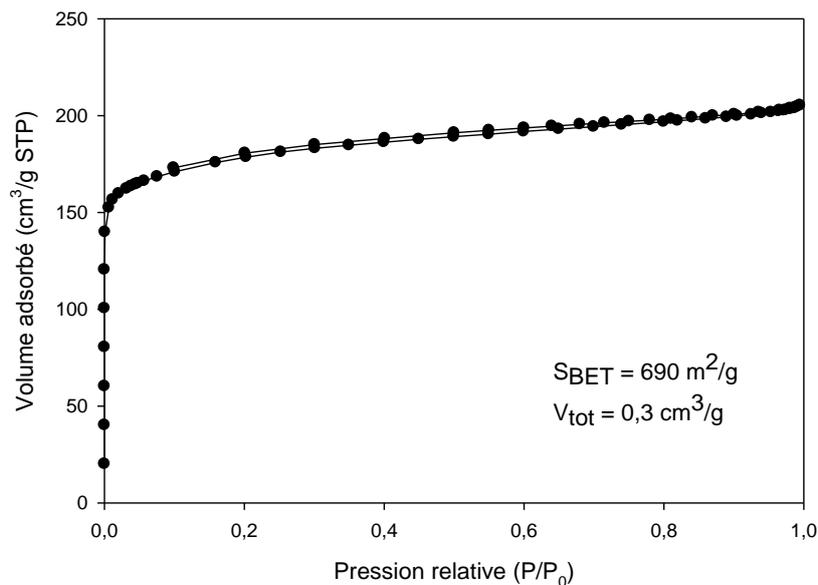


Figure 174 : Isotherme d'adsorption-désorption d'azote (77K) de l'échantillon après traitement thermique à 700°C obtenu pour une température de mélange de 40°C.

3.4.3 *Autres expériences.*

D'autres expériences ont été réalisées afin de mettre en évidence l'influence de certains paramètres de synthèse.

Si la solution ne contient pas de F127, la précipitation est observée après seulement 20 heures d'agitation à 65°C. Le produit récupéré ne présente pas de pic en diffraction de rayons X ni de porosité après traitement thermique. L'élimination du tensioactif est donc bien à l'origine de la porosité.

Si la solution ne contient pas de phénol et de formaldéhyde, aucune précipitation n'est observée.

Les oligomères de la solution P interagissent donc bien avec le F127 et cette interaction conditionne le temps d'agitation avant la précipitation.

3.5 COMPARAISON DES DIFFERENTS MECANISMES.

Le mécanisme proposé dans la littérature par Zhang et coll. [22] est de type nucléation-croissance. Pour cela, il s'appuie uniquement sur la morphologie cristalline de la phase FDU-16 obtenue par une croissance couche par couche des micelles composites (le mécanisme est décrit plus en détail dans le chapitre 1). Cependant, l'existence d'une étape de nucléation, avec passage par l'intermédiaire d'un état métastable nécessaire à la formation de nuclei n'a pas été démontrée.

Les résultats obtenus par diffusion dynamique de la lumière ne semblent pas confirmer ce mécanisme. En effet, un mécanisme de type nucléation-croissance entraînerait une augmentation progressive de la taille des particules, ce qui ne semble pas être observé aux échelles de temps où nous étudions la solution (c'est-à-dire avant la précipitation). D'autre part, des échantillons qui ont été prélevés à différents temps de la synthèse présentent une morphologie moins bien définie lorsque la précipitation n'a eu lieu que depuis quelques heures. Yu et coll. [69] qui étudient le mécanisme de formation de silices mésoporeuses observent aussi un changement de morphologie si la synthèse est prolongée après la précipitation. Cette évolution est due à la compétition entre l'énergie libre de formation de la mésophase (en volume) et l'énergie libre de formation de la surface de la mésophase.

Mesa et coll. [67-68] et Yu et coll. [69] qui ont étudié le mécanisme de formation des silices mésoporeuses SBA-16, SBA-15 et SBA-3 par diffusion dynamique de la lumière pour les premiers et des silices mésoporeuses SBA-16 et SBA-15 pour les seconds (chapitre 1), ont proposé un mécanisme de formation en trois étapes. Il semble que la synthèse de polymère mésoporeux par voie aqueuse puisse être décrite par un mécanisme similaire.

La première étape est la formation de micelles composites : les oligomères de phénol/formaldéhyde peuvent interagir avec la couronne (et/ou le cœur de la micelle) par liaisons de type hydrogène ou van der Waals. La localisation des oligomères dans la micelle et la nature des interactions qui en découlent, dépendent de la température de mélange des solutions et de la différence d'hydrophobie entre le cœur et la couronne de la micelle de F127. En effet, lorsque la solution de F127 est à 5°C, les micelles ne sont pas encore formées en solution et l'ajout de la solution contenant les oligomères (phénol/formaldéhyde) permet leur formation. On peut donc penser que les oligomères interagissent fortement avec le tensioactif et augmente son caractère amphiphile. Ceci conduit à l'abaissement de la température micellaire critique observé. Les micelles formées sont donc composées d'oligomères et de tensioactif en forte interaction, ce qui diminue la réactivité des oligomères entraînant un retard à la précipitation par rapport au mélange réalisé à 20°C (72h au lieu de 40h). Dans ce cas (température de mélange à 20°C), les micelles sont déjà présentes dans la solution de F127 ; elles sont de grande taille et probablement fortement hydratées. On peut donc penser que lors du mélange, les oligomères vont alors essentiellement interagir avec la couronne (voir à la surface) de la micelle. Leur localisation près de la surface facilite par la suite la floculation des micelles composites, ce qui expliquerait la précipitation rapide du système (40h). A 40°C, les micelles de F127 sont formées et fortement déshydratées car de petites tailles. Dans ce cas, on peut émettre l'hypothèse que les oligomères vont interagir à la fois avec le cœur et la surface de la micelle et ainsi entraîner un retard de la floculation.

La deuxième étape est la floculation des micelles composites. Celle-ci est probablement permise par l'augmentation du degré de polymérisation des polymères phénol/formaldéhyde présents en surface des micelles comme le montre l'augmentation de l'intensité diffusé par DLS pour une taille de particules constante. Ces dernières s'agrègent en particules « liquides ». A ce stade, le degré de réticulation entre les micelles composite reste cependant relativement faible et les particules « liquides » sont facilement déformables. En effet, leur séparation ne peut être réalisée que par centrifugation et le produit obtenu observé par MEB ne présente pas de morphologie particulière (cf. paragraphe 3.3.4). Ceci permet aux micelles composites de s'organiser au sein de la particule pour former une mésostructure organisée avec une morphologie cristalline. Ce processus contribue à diminuer les énergies libres volumique et surfacique de formation des particules.

La troisième étape est la poursuite de la polymérisation afin de créer un réseau polymérique tridimensionnel en créant des liaisons fortes entre les micelles composites. On observe ainsi par MEB que les particules deviennent moins déformables et conservent

l'organisation et la morphologie cristalline (rhomboédrique) issue de la deuxième étape.

3.6 CONCLUSION.

Des matériaux carbonés mésostructurés ont été obtenus par le mode de synthèse proposé par Zhang et coll. [21-22]. Paradoxalement, ces matériaux présentent une faible porosité, on peut donc penser qu'ils sont constitués de porosité fermée.

Nous avons montré dans cette étude que les caractéristiques du matériau et le déroulement de la synthèse sont dépendants de la température à laquelle est réalisé le mélange des solutions contenant le tensioactif d'une part et les précurseurs de carbone d'autre part. En effet, la température de mélange détermine sous quelle forme se trouve le tensioactif en solution (monomère, agrégats ou tensioactif) et donc l'interaction entre les oligomères et le tensioactif. Ce point reste à étudier. Le suivi par diffusion dynamique de la lumière des synthèses, nous a permis de montrer que la précipitation dépendait de la température du mélange et ne permettait pas de confirmer le mécanisme proposé dans la littérature [22]. Aussi, nous proposons un mécanisme en trois étapes : La première étape est la formation de micelles composites : les oligomères de phénol/formaldéhyde peuvent interagir avec la couronne et/ou le cœur de la micelle par liaisons de type hydrogène. La deuxième étape est la floculation colloïdale lorsque le polymère diffuse à l'extérieur de la micelle. Les micelles composites s'agrègent alors en particules « liquides » qui peuvent facilement s'organiser en leur sein de manière à former une mésostructure organisée avec une morphologie cristalline (diminution des énergies de formation en volume et en surface). Il est alors nécessaire de continuer la polymérisation afin de créer des liaisons fortes entre les micelles composites et de créer un réseau polymérique tridimensionnel.

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES.

Le but de ces travaux était l'obtention et la caractérisation de carbones présentant une porosité contrôlée et organisée.

Dans une première partie, nous sommes intéressés à la synthèse de carbone par namoulage. Cette technique consiste à remplir un matériau hôte, dans notre cas une zéolithe, par du carbone, puis à éliminer la matrice oxyde afin de libérer la porosité au sein du carbone. Pour ce faire différents précurseurs de carbone ont été utilisés : l'alcool furfurylique par voie liquide, l'acétylène et l'acétonitrile par voie gazeuse.

Nous avons, dans un premier temps, optimisé les conditions de réplique de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT). Les critères permettant d'évaluer la qualité de la réplique carbonée de cette zéolithe sont les suivants :

le diffractogramme de rayons X présentent 3 pics aux environs de 6° en 2θ . Ils correspondent aux pics (100), (002) et (101) de la zéolithe car la réplique garde la même symétrie hexagonale que le matériau hôte.

Le volume poreux, essentiellement microporeux, et la surface spécifique sont élevés ($>1 \text{ cm}^3/\text{g}$; $>2500 \text{ m}^2/\text{g}$).

La distribution poreuse est trimodale : la porosité centrée sur 0,6 nm est due à des défauts au sein de la structure carbonée, la porosité centrée sur 1 nm est due à la dissolution des murs de la zéolithe et enfin les pores dont le diamètre est supérieur à 1,8 nm sont dus au remplissage incomplet de la zéolithe.

Ces caractéristiques sont obtenues uniquement si la quantité de carbone introduite est importante (pourcentage de carbone dans le mixte zéolithe/carbone $> 15\%$). Mais une quantité importante de carbone infiltrée ne suffit pas à elle seule pour obtenir d'une « bonne » réplique de la zéolithe. En effet, il est nécessaire que le mixte zéolithe/carbone soit chauffé à 900°C sous argon pendant 4 heures pour obtenir une réplique présentant les caractéristiques décrites ci-dessus. Aussi, nous avons caractérisé les matériaux obtenus avec et sans traitement à 900°C afin de déterminer l'influence de celui-ci. Il permettrait, en effet, une réorganisation du carbone à l'échelle atomique et une densification du carbone au sein du matériau mixte.

Les répliques présentant le volume poreux et la surface spécifique les plus élevés ainsi que la meilleure nanostructuration détectable par diffraction de rayons X ont été obtenues lorsqu'une double infiltration alcool furfurylique/acétylène a été réalisée ou que l'infiltration par l'acétylène est effectuée pendant 5 heures à 650°C ou pendant 4 ou 5 heures à 700°C .

L'acétonitrile permet d'introduire de l'azote au sein de la structure carbonée. Il sera nécessaire de réaliser un dosage de l'azote pour confirmer ce point. Mais les synthèses utilisant ce précurseur sont difficiles à reproduire car elles nécessitent un contrôle rigoureux

de la température de saturation de l'azote par l'acétonitrile. En outre, l'introduction d'azote permet d'augmenter l'« ultramicroporosité » certainement parce qu'elle entraîne une augmentation des défauts dans les murs de carbone.

Dans un deuxième temps, nous avons utilisé les conditions d'infiltration optimisées pour la réplique de la zéolithe EMC-2 (type structural EMT), en une seule étape afin d'obtenir les répliques d'autres moules zéolithiques. Nous pouvons classer les matériaux carbonés obtenus par cette méthode en 3 catégories :

Les répliques des zéolithes Y (type structural FAU), EMC-2 (type structural EMT) et β (type structural *BEA) présentent au moins un pic en diffraction de rayons X, signe qu'elles gardent la symétrie du moule de départ. En outre, leur volume poreux et leur surface spécifique sont élevés et leur distribution poreuse est trimodale comme décrite ci-dessus. On peut remarquer que les trois zéolithes utilisées comme moule disposent d'un réseau poreux tridimensionnel et avec des ouvertures de pores de grandes tailles.

Les répliques des zéolithes $\text{AlPO}_4\text{-5}$ (type structural AFI), offretite (type structural OFF), ITQ-4 (type structural IFR) et IM-12 (type structural UTL) ne présentent pas de pics en diffraction de rayons X. Or la quantité de carbone introduite est faible car l'infiltration est rendue plus difficile en raison d'une porosité des moules monodimensionnelle. La porosité de ces matériaux est faible mais essentiellement microporeuse. La distribution poreuse apparaît trimodale comme précédemment même si la contribution de la porosité due à la réplique de la zéolithe est faible. Parmi ces répliques, on peut mettre à part, celle du matériau IM-12 (UTL type structural) car la structure de la zéolithe s'effondre lors de l'infiltration.

Les répliques des zéolithes ZSM-12 (type structural MTW), silicalite-2 (type structural MEL), ZSM-5 (type structural MFI), SSZ-23 (type structural STT), MCM-22 (type structural MWW) et Mordenite (type structural MOR) ne présentent pas de pic en diffraction de rayons X et la porosité de ces carbones est de type fente. Les pores de ces zéolithes sont de plus petites tailles, il semble donc que le carbone ne se dépose essentiellement qu'en surface.

Dans tous les cas, la morphologie de la zéolithe est conservée grâce au dépôt de carbone à la surface des cristaux de zéolithes.

Dans un troisième temps, nous avons étudié la capacité d'adsorption et de séparation des répliques de la zéolithe Y (type structural FAU) pour le CO_2 , le CH_4 et N_2 à température ambiante. Cette étude a été réalisée en collaboration avec l'Institut Français du Pétrole. Les répliques carbonées présentent des sélectivités pour un mélange 50/50 CO_2/CH_4 ou CO_2/N_2 comparables à celles des meilleurs charbons actifs. Par contre, leurs capacités d'adsorption de

ces gaz sont plus importantes que celles des charbons actifs. Ceci les rend très intéressants comme adsorbants pour les procédés de séparation PSA (Pressure Swing Adsorption).

Dans une deuxième partie, nous nous sommes intéressés à l'obtention de composites silice/carbone. Nous avons tout d'abord adapté la technique du nanomoulage en « tapissant » les murs d'une silice supermicroporeuse par un précurseur de carbone. Trois précurseurs de carbones ont été utilisés : l'acétylène, le dihydroxynaphtalène et l'alcool furfurylique. Il semble difficile par cette technique, et dans les conditions utilisées, de « tapisser » de façon homogène les pores sans en boucher certains. Cette technique a donc permis l'obtention de composites silice/carbone présentant des volumes poreux plus faibles avec formation de porosité fermée plutôt que par la diminution du diamètre des pores. Aussi, des études complémentaires devraient être réalisées afin d'optimiser les conditions de dépôt du carbone.

D'autre part, nous nous sommes intéressés à la synthèse directe par auto-assemblage durant l'évaporation du solvant de plusieurs constituants (un tensioactif, un précurseur de silice et un précurseur de carbone). Cette synthèse a permis l'obtention de composites silice/carbone, et par élimination spécifique de l'un des constituants, des matériaux siliciques ou carbonés présentant une mésostructure vermiculaire. Les échantillons composites silice/carbones et siliciques sont mésoporeux, la taille des pores étant centrée sur 5 nm. Pour les échantillons carbonés, le volume poreux augmente avec la température de calcination. L'échantillon carboné obtenu après calcination présente des pores de taille largement distribuée.

Dans une troisième partie, nous nous sommes intéressés à l'obtention d'un nouveau type de mésostructures sans que la silice soit un agent porogène. Pour cela, nous avons reproduit des synthèses qui étaient insuffisamment détaillées dans la littérature pour être reproductibles. Elles sont basées sur l'auto-assemblage de tensioactif (agent porogène) et d'oligomères (précurseur de carbone). Tout d'abord, l'auto-assemblage peut être induit par l'évaporation du solvant (ici de l'éthanol). Nous nous sommes intéressés à deux systèmes différents : le premier utilise le phloroglucinol et le formaldéhyde comme précurseur de carbone et le F127 comme tensioactif. Il permet d'obtenir des carbones mésoporeux vermiculaires (absence d'ordre à longue distance) et sous différentes formes (film, monolithe...) selon le mode de séchage. Le volume poreux est d'environ 0,6-0,8 cm³/g. Le remplacement du tensioactif F127 par le P123 n'améliore pas l'organisation structurale et ne modifie pas la taille des pores (environ 9 nm). Par contre, le volume poreux est alors plus faible (0,3-0,4 cm³/g). L'utilisation du tensioactif FSN-100, permet quant à lui l'obtention de carbone essentiellement microporeux. Le deuxième système étudié utilise le phénol et le

formaldéhyde comme précurseur de carbone et le P123 comme tensioactif. Le matériau obtenu présente une structure cubique (groupe d'espace $Ia\bar{3}d$). Le paramètre de maille diminue avec la température de calcination. En revanche, le volume poreux augmente avec la température de calcination grâce au développement de la microporosité. Le remplacement du P123 par le FSN-100 permet l'obtention de carbone ayant un petit volume poreux, essentiellement microporeux mais ne présentant aucune organisation structurale. Des études complémentaires pourraient être menées afin de comprendre l'importance de chacun des paramètres de la synthèse.

Enfin, nous avons étudié le mécanisme de formation de la phase FDU-16 obtenue en milieu aqueux. Ce matériau présente une mésostructure cubique (groupe d'espace $Im\bar{3}m$), des cristaux rhombododécaédriques et une faible porosité en relation avec le très fort retrait du matériau durant la carbonisation (~70% en volume). Nous nous sommes intéressés à la température de mélange des solutions contenant le tensioactif d'une part et les oligomères de phénol/formaldéhyde d'autre part. Ce paramètre important n'est jamais mentionné dans la littérature. En effet, il a une influence sur la précipitation et sur les caractéristiques des matériaux obtenus. En effet, la température de mélange détermine sous quelle forme se trouve le tensioactif en solution (monomère, agrégats ou micelles) et donc l'interaction entre les oligomères et le tensioactif. Ces différences d'interaction seraient à l'origine des différences observées pour la précipitation et pour les caractéristiques des matériaux obtenus. En outre, le suivi par diffusion dynamique de la lumière des synthèses ne nous a pas permis de confirmer le mécanisme de formation de la phase FDU-16 proposé dans la littérature par Zhang et coll. [22]. Aussi nous proposons un mécanisme en trois étapes : la première consiste en la formation de micelles composites oligomères (phénol-formaldéhyde)/tensioactif. La seconde est la floculation colloïdale de ces micelles après un temps nécessaire pour accroître le degré de polymérisation. Les micelles s'organiseraient alors entre elles pour former des mésostructures à morphologie cristallin. La troisième étape est la poursuite de la polymérisation afin de créer un réseau polymérique tridimensionnel. Afin de mieux comprendre le mécanisme de formation, des études complémentaires par RMN et SAXS devraient être menées pour mieux caractériser les micelles composites et justifier certaines hypothèses émises ici. La connaissance de ce mécanisme permettrait d'améliorer la reproductibilité et de développer de nouvelles synthèses. De nouveaux matériaux carbonés à la porosité parfaitement adaptée aux applications visées pourraient ainsi voir le jour.

REFERENCES.

- [1] Belin, T.; Epron, F., *Materials Science and Engineering B-Solid State Materials for Advanced Technology* **2005**, 119 (2), 105.
- [2] Inagaki, M.; Kaneko, K.; Nishizawa, T., *Carbon* **2004**, 42 (8-9), 1401.
- [3] Sing, K. S. W.; Everett, D. H.; Haul, R. A. W.; Moscou, L.; Pierotti, R. A.; Rouquerol, J.; Siemieniewska, T., *Pure and Applied Chemistry* **1985**, 57 (4), 603.
- [4] Gaffney, T. R., *Current Opinion in Solid State & Materials Science* **1996**, 1 (1), 69.
- [5] Bansal, R. C.; J.B., D.; Stoeckli, F., *Active Carbon*. Marcel Dekker, New York: **1988**.
- [6] Yang, R. T., *Adsorbents: Fundamentals and Applications*. Wiley-Interscience, New York: **2003**.
- [7] Marsh, H.; Rand, B., *Carbon* **1971**, 9 (1), 63.
- [8] Py, X.; Goetz, V.; Plantard, G., *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification* **2008**, 47 (3), 308.
- [9] Py, X.; Guillot, A.; Cagnon, B., *Carbon* **2003**, 41 (8), 1533.
- [10] Py, X.; Guillot, A.; Cagnon, B., *Carbon* **2004**, 42 (8-9), 1743.
- [11] Kawabuchi, Y.; Kawano, S.; Mochida, I., *Carbon* **1996**, 34 (6), 711.
- [12] Kawabuchi, Y.; Kishino, M.; Kawano, S.; Whitehurst, D. D.; Mochida, I., *Langmuir* **1996**, 12 (17), 4281.
- [13] Kawabuchi, Y.; Oka, H.; Kawano, S.; Mochida, I.; Yoshizawa, N., *Carbon* **1998**, 36 (4), 377.
- [14] Ozaki, J.; Endo, N.; Ohizumi, W.; Igarashi, K.; Nakahara, M.; Oya, A.; Yoshida, S.; Iizuka, T., *Carbon* **1997**, 35 (7), 1031.
- [15] Pekala, R. W., *Journal of Materials Science* **1989**, 24 (9), 3221.
- [16] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F. Q.; Shi, Y. F.; Cheng, L.; Feng, D.; Wu, Z. X.; Chen, Z. X.; Wan, Y.; Stein, A.; Zhao, D. Y., *Chemistry of Materials* **2006**, 18 (18), 4447.
- [17] Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, F. Q.; Shi, Y. F.; Yang, H. F.; Li, Z.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y., *Angewandte Chemie-International Edition* **2005**, 44 (43), 7053.
- [18] Yan, Y.; Wei, J.; Zhang, F.; Meng, Y.; Tu, B.; Zhao, D., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, 113 (1-3), 305.
- [19] Wan, Y.; Qian, X.; Jia, N. Q.; Wang, Z. Y.; Li, H. X.; Zhao, D. Y., *Chemistry of Materials* **2008**, 20 (3), 1012.
- [20] Huang, Y.; Cai, H. Q.; Yu, T.; Sun, X. L.; Tu, B.; Zhao, D. Y., *Chemistry-an Asian Journal* **2007**, 2 (10), 1282.
- [21] Zhang, F. Q.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Chen, Z. X.; Tu, B.; Zhao, D. Y., *Chemistry of Materials* **2006**, 18 (22), 5279.

- [22] Zhang, F. Q.; Gu, D.; Yu, T.; Zhang, F.; Xie, S. H.; Zhang, L. J.; Deng, Y. H.; Wan, Y.; Tu, B.; Zhao, D. Y., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (25), 7746.
- [23] Wang, X. Q.; Liang, C. D.; Dai, S., *Langmuir* **2008**, *24* (14), 7500.
- [24] Huang, Y.; Cai, H. Q.; Feng, D.; Gu, D.; Deng, Y. H.; Tu, B.; Wang, H. T.; Webley, P. A.; Zhao, D. Y., *Chemical Communications* **2008**, (23), 2641.
- [25] Huang, Y.; Cai, H. Q.; Yu, T.; Zhang, F. Q.; Zhang, F.; Meng, Y.; Gu, D.; Wan, Y.; Sun, X. L.; Tu, B.; Zhao, D. Y., *Angewandte Chemie-International Edition* **2007**, *46* (7), 1089.
- [26] Deng, Y.; Liu, C.; Gu, D.; Yu, T.; Tu, B.; Zhao, D., *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18* (1), 91.
- [27] Deng, Y.; Yu, T.; Wan, Y.; Shi, Y.; Meng, Y.; Gu, D.; Zhang, L.; Huang, Y.; Liu, C.; Wu, X.; Zhao, D., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (6), 1690.
- [28] Liu, C. Y.; Li, L. X.; Song, H. H.; Chen, X. H., *Chemical Communications* **2007**, (7), 757.
- [29] Zhang, F. Q.; Meng, Y.; Gu, D.; Yan, Y.; Yu, C. Z.; Tu, B.; Zhao, D. Y., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (39), 13508.
- [30] Liang, C.; Li, Z.; Dai, S., *Angewandte Chemie-International Edition* **2008**, *47* (20), 3696.
- [31] http://www.unmc.edu/pharmacy/wwwcourse/graduate/g_surfactants/g_surfactants.PPT
- [32] Israëlachvili, J. N.; Mitchell, D. J.; Ninham, B. W., *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2* **1976**, *72*, 1525.
- [33] Israëlachvili, J., *Intermolecular and Surface Forces*. 2nd edition ed.; Academic Press: **1992**.
- [34] Soler-illia, G. J. D.; Sanchez, C.; Lebeau, B.; Patarin, J., *Chemical Reviews* **2002**, *102* (11), 4093.
- [35] Eastoe, J., In *Colloid Science Principles, methods and application*, Cosgrove, T., Ed. Blackwell Publishing: 2005; pp 50-76.
- [36] Wanka, G.; Hoffmann, H.; Ulbricht, W., *Macromolecules* **1994**, *27* (15), 4145.
- [37] Pandit, N.; Trygstad, T.; Croy, S.; Bohorquez, M.; Koch, C., *Journal of Colloid and Interface Science* **2000**, *222* (2), 213.
- [38] Chevalier, M., *Technique de l'ingénieur, traité plastiques et composites A3 435*, pp 1-21.
- [39] Liang, C. D.; Dai, S., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (16), 5316.

- [40] Yan, Y.; Zhang, F. Q.; Meng, Y.; Tu, B.; Zhao, D. Y., *Chemical Communications* **2007**, (27), 2867.
- [41] Rodriguez, A.T.; Li, X.; Wang, J.; Steen, W. A.; Fan, H., *Advanced Functional Materials* **2007**, 17 (15), 2710.
- [42] Valkama, S.; Nykänen, A.; Kosonen, H.; Ramani, R.; Tuomisto, F.; Engelhardt, P.; ten Brinke, G.; Ikkala, O.; Ruokolainen, J., *Advanced Functional Materials* **2007**, 17 (2), 183.
- [43] Kosonen, H.; Valkama, S.; Nykanen, A.; Toivanen, M.; ten Brinke, G.; Ruokolainen, J.; Ikkala, O., *Advanced Materials* **2006**, 18 (2), 201.
- [44] Li, Z.; Yan, W.; Dai, S., *Carbon* **2004**, 42 (4), 767.
- [45] Lee, K. T.; Oh, S. M., *Chemical Communications* **2002**, (22), 2722.
- [46] Yan, Y.; Yang, H. F.; Zhang, F. Q.; Tu, B.; Zhao, D. Y., *Small* **2006**, 2 (4), 517.
- [47] Tanaka, S.; Nishiyama, N.; Egashira, Y.; Ueyama, K., *Chemical Communications* **2005**, (16), 2125.
- [48] Yamazaki, M.; Teduka, M.; Ikeda, K.; Ichihara, S., *Journal of Materials Chemistry* **2003**, 13 (5), 975.
- [49] Tanaka, S.; Katayama, Y.; Tate, M. P.; Hillhouse, H. W.; Miyake, Y., *Journal of Materials Chemistry* **2007**, 17 (34), 3639.
- [50] Yang, Z. L.; Wang, J. W.; Huang, K.; Ma, J.; Yang, Z. Z.; Lu, Y. F., *Macromolecular Rapid Communications* **2008**, 29 (5), 442.
- [51] Liang, C. D.; Hong, K. L.; Guiochon, G. A.; Mays, J. W.; Dai, S., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43 (43), 5785.
- [52] Nishiyama, N.; Zheng, T.; Yamane, Y.; Egashira, Y.; Ueyama, K., *Carbon* **2005**, 43 (2), 269.
- [53] Moriguchi, I.; Ozono, A.; Mikuriya, K.; Teraoka, Y.; Kagawa, S.; Kodama, M., *Chemistry Letters* **1999**, (11), 1171.
- [54] Kowalewski, T.; Tsarevsky, N. V.; Matyjaszewski, K., *Journal of the American Chemical Society* **2002**, 124 (36), 10632.
- [55] Tang, C. B.; Qi, K.; Wooley, K. L.; Matyjaszewski, K.; Kowalewski, T., *Angewandte Chemie-International Edition* **2004**, 43 (21), 2783.
- [56] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Leon, R.; Petroff, P. M.; Schuth, F.; Stucky, G. D., *Nature* **1994**, 368 (6469), 317.
- [57] Huo, Q.; Margolese, D. I.; Ciesla, U.; Demuth, D. G.; Feng, P.; Gier, T. E.; Sieger, P.; Firouzi, A.; Chmelka, B. F.; et al., *Chemistry of Materials* **1994**, 6 (8), 1176.
- [58] Bagshaw, S. A.; Prouzet, E.; Pinnavaia, T. J., *Science* **1995**, 269 (5228), 1242.

- [59] Voegtlin, A. C.; Ruch, F.; Guth, J. L.; Patarin, J.; Huve, L., *Microporous Materials* **1997**, *9* (1-2), 95.
- [60] Attard, G. S.; Glyde, J. C.; Goltner, C. G., *Nature* **1995**, *378* (6555), 366.
- [61] Beck, J. S.; Vartuli, J. C.; Roth, W. J.; Leonowicz, M. E.; Kresge, C. T.; Schmitt, K. D.; Chu, C. T. W.; Olson, D. H.; Sheppard, E. W., *Journal of the American Chemical Society* **1992**, *114* (27), 10834.
- [62] Chen, C.-Y.; Burkett, S. L.; Li, H.-X.; Davis, M. E., *Microporous Materials* **1993**, *2* (1), 27.
- [63] Monnier, A.; Schüth, F.; Huo, Q.; Kumar, D.; Margolese, D.; Maxweel, R. S.; Stucky, G. D.; Krishnalurty, M.; Petroff, P.; Firouzi, A.; Janicke, M.; Chmelka, B. F., *Science* **1993**, *261*, 1299.
- [64] Firouzi, A.; Kumar, D.; Bull, L. M.; Besier, T.; Sieger, P.; Huo, Q.; Walker, S. A.; Zasadzinski, J. A.; Glinka, C.; Nicol, J.; Margolese, D.; Stucky, G. D.; Chmelka, B. F., *Science* **1995**, *267* (5201), 1138.
- [65] Zana, R.; Frasch, J.; Soulard, M.; Lebeau, B.; Patarin, J., *Langmuir* **1999**, *15* (8), 2603.
- [66] Frasch, J.; Lebeau, B.; Soulard, M.; Patarin, J.; Zana, R., *Langmuir* **2000**, *16* (23), 9049.
- [67] Mesa, M.; Sierra, L.; Guth, J. L. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *102* (1-3), 70.
- [68] Mesa, M.; Sierra, L.; Guth, J. L., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *112* (1-3), 338.
- [69] Yu, C. Z.; Fan, J.; Tian, B. Z.; Zhao, D. Y., *Chemistry of Materials* **2004**, *16* (5), 889.
- [70] Barata-Rodrigues, P. M.; Mays, T. J.; Moggridge, G. D., *Carbon* **2003**, *41* (12), 2231.
- [71] Meyers, C. J.; Shah, S. D.; Patel, S. C.; Sneeringer, R. M.; Bessel, C. A.; Dollahon, N. R.; Leising, R. A.; Takeuchi, E. S., *Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (11), 2143.
- [72] Yoon, S. B.; Shin, I. S.; Yu, J.-S., *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, 135, (Zeolites and Mesoporous Materials at the Dawn of the 21st Century), 1278.
- [73] Lee, J.; Sohn, K.; Hyeon, T., *Journal of the American Chemical Society* **2001**, *123* (21), 5146.
- [74] Lu, A. H.; Schuth, F., *Advanced Materials* **2006**, *18* (14), 1793.
- [75] Kyotani, T.; Tsai, L. F.; Tomita, A., *Chemistry of Materials* **1995**, *7* (8), 1427.
- [76] Kyotani, T.; Tsai, L. F.; Tomita, A., *Chemistry of Materials* **1996**, *8* (8), 2109.
- [77] Cronstedt, A. F., *Akad. Handl. Stockholm* **1759**, *17*, 120.

- [78] Guth, J. L., Kessler, H., *New Developments in Zeolite Science and Technology*. Elsevier, Amsterdam, **1986**, p 121.
- [79] Milton, R. M., Brevet US2882243 US2882244, **1953**.
- [80] Reed, T. B.; Breck, D. W., *Journal of the American Chemical Society* **1956**, 78 (23), 5972.
- [81] Baerlocher, C.; L.B., M.; Olson, D. H., *Atlas of zeolite framework types*. sixth revised edition **2007**.
- [82] <http://www.iza-structure.org/>
- [83] Milton, R. M., Brevet US2882244, **1959**.
- [84] Breck, D.W., Brevet US 3130007, **1964**.
- [85] Delprato, F.; Delmotte, L.; Guth, J. L.; Huve, L., *Zeolites* **1990**, 10 (6), 546.
- [86] Wadlinger, R. L.; Kerr, G. T.; Rosinski, E. J., Brevet US3308069, **1967**.
- [87] Rosinski, E. J.; Rubin, M. K., Brevet US3832449, **1974**.
- [88] Rubin, Brevet US4636373, **1987**.
- [89] Tsuji, K.; Davis, M. E., *Microporous Materials* **1997**, 11 (1-2), 53.
- [90] Fyfe, C. A.; Gies, H.; Kokotailo, G. T.; Marler, B.; Cox, D. E., *Journal of Physical Chemistry* **1990**, 94 (9), 3718.
- [91] Kokotailo, G. T.; Chu, P.; Lawton, S. L.; Meier, W. M., *Nature* **1978**, 275 (5676), 119.
- [92] Bibby, D. M.; Milestone, N. B.; Aldridge, L. P., *Nature* **1979**, 280 (5724), 664
- [93] Argauer, R. J.; Landolt, G. R., Brevet US3702886, **1972**.
- [94] Guth, J.L.; Kessler, H.; Wey, R., in *Studies in Surface Science and Catalysis*, vol. 28, Y. Murakami, A. Iijima, J.W. Ward (eds.), Kodansha-Elsevier, Tokyo, **1986**, P.121.
- [95] Zones, S. I., Brevet 231018, **1987**.
- [96] Cambor, M. A.; Diaz-Cabanas, M. J.; Perez-Pariente, J.; Teat, S. J.; Clegg, W.; Shannon, I. J.; Lightfoot, P.; Wright, P. A.; Morris, R. E., *Angewandte Chemie-International Edition* **1998**, 37 (15), 2122.
- [97] Leonowicz, M. E.; Lawton, J. A.; Lawton, S. L.; Rubin, M. K., *Science* **1994**, 264 (5167), 1910.
- [98] Meier, W. M., *Zeitschrift für Kristallographie* **1961**, 115, 439.
- [99] Paillaud, J. L.; Harbuzaru, B.; Patarin, J.; Bats, N., *Science* **2004**, 304 (5673), 990-992.
- [100] Barrett, P. A.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Jones, R. H.; Villaescusa, L. A., *Chemistry of Materials* **1997**, 9 (8), 1713.
- [101] Barrett, P. A.; Cambor, M. A.; Corma, A.; Jones, R. H.; Villaescusa, L. A., *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, 102 (21), 4147.

- [102] Wilson, S. T.; Lok, B. M.; Messina, C. A.; Cannan, T. R.; Flanigen, E. M., *Journal of the American Chemical Society* **1982**, *104* (4), 1146.
- [103] Bennett, J. M.; Cohen, J. P.; Flanigen, E. M.; Pluth, J. J.; Smith, J. V., *Acs Symposium Series* **1983**, *218*, 109.
- [104] Bennett, J. M.; Gard, J. A., *Nature* **1967**, *214* (5092), 1005-1006.
- [105] Dunlop, A. P.; Peters, F. N., *The furans*. Rheinhold Publishing Co New York, **1953**.
- [106] Bertarione, S.; Bonino, F.; Cesano, F.; Damin, A.; Scarano, D.; Zecchina, A., *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (9), 2580.
- [107] Choura, M.; Belgacem, N. M.; Gandini, A., *Macromolecules* **1996**, *29* (11), 3839.
- [108] Hou, P. X.; Oriyasa, H.; Yamazaki, T.; Matsuoka, K.; Tomita, A.; Setoyama, N.; Fukushima, Y.; Kyotani, T., *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (20), 5187
- [109] Yang, Z. X.; Xia, Y. D.; Sun, X. Z.; Mokaya, R., *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (37), 18424.
- [110] Hou, P.-X.; Yamazaki, T.; Oriyasa, H.; Kyotani, T., *Carbon* **2005**, *43* (12), 2624.
- [111] Ania, C. O.; Khomenko, V.; Raymundo-Pinero, E.; Parra, J. B.; Beguin, F., *Advanced Functional Materials* **2007**, *17* (11), 1828.
- [112] Paredes, J. I.; Martinez-Alonso, A.; Hou, P. X.; Kyotani, T.; Tascon, J. M. D., *Carbon* **2006**, *44* (12), 2469.
- [113] Kyotani, T.; Nagai, T.; Inoue, S.; Tomita, A., *Chemistry of Materials* **1997**, *9* (2), 609.
- [114] Enzel, P.; Bein, T., *Chemistry of Materials* **1992**, *4* (4), 819.
- [115] Ma, Z.; Kyotani, T.; Tomita, A., *Carbon* **2002**, *40* (13), 2367.
- [116] Su, F. B.; Zhao, X. S.; Lv, L.; Zhou, Z. C., *Carbon* **2004**, *42* (14), 2821.
- [117] Roussel, T.; Didion, A.; Pellenq, R. J. M.; Gadiou, R.; Bichara, C.; Vix-Guterl, C., *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (43), 15863.
- [118] Paredes, J. I.; Martinez-Alonso, A.; Yamazaki, T.; Matsuoka, K.; Tascon, J. M. D.; Kyotani, T., *Langmuir* **2005**, *21* (19), 8817.
- [119] Kyotani, T.; Ma, Z.; Tomita, A., *Carbon* **2003**, *41* (7), 1451.
- [120] Ma, Z. X.; Kyotani, T.; Tomita, A., *Chemical Communications* **2000**, (23), 2365.
- [121] Ma, Z.; Kyotani, T.; Liu, Z.; Terasaki, O.; Tomita, A., *Chemistry of Materials* **2001**, *13* (12), 4413.
- [122] Armandi, M.; Bonelli, B.; Bottero, I.; Arean, C. O.; Garrone, E., *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *103* (1-3), 150.
- [123] Chen, L.; Singh, R. K.; Webley, P., *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *102* (1-3), 159.

- [124] Garsuch, A.; Klepel, O., *Carbon* **2005**, *43* (11), 2330.
- [125] Garsuch, A.; Bohlmann, W.; Sattler, R. R.; Fraissard, J.; Klepel, O., *Carbon* **2006**, *44* (7), 1173.
- [126] Garsuch, A.; Sattler, R. R.; Witt, S.; Klepel, O., *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *89* (1-3), 164.
- [127] Garsuch, A.; Klepel, O.; Sattler, R. R.; Berger, C.; Glaser, R.; Weitkamp, J., *Carbon* **2006**, *44* (3), 593.
- [128] Johnson, S. A.; Brigham, E. S.; Ollivier, P. J.; Mallouk, T. E., *Chemistry of Materials* **1997**, *9* (11), 2448.
- [129] Cordero, T.; Thrower, P. A.; Radovic, L. R., *Carbon* **1992**, *30* (3), 365.
- [130] Rodriguez-Mirasol, J.; Cordero, T.; Radovic, L. R.; Rodriguez, J. J., *Chemistry of Materials* **1998**, *10* (2), 550.
- [131] Klepel, O.; Strauss, H.; Garsuch, A.; Bohme, K., *Materials Letters* **2007**, *61* (10), 2037.
- [132] Freire, R.; de Morais Batista, A.; de Souza Filho, A.; Filho, J.; Saraiva, G.; Oliveira, A., *Catalysis Letters* **2009**. doi: 10.1007/s10562-009-9928-8.
- [133] Gaslain, F. O. M.; Parmentier, J.; Valtchev, V. P.; Patarin, J., *Chemical Communications* **2006**, (9), 991.
- [134] Yang, Z. X.; Xia, Y. D.; Mokaya, R., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (6), 1673.
- [135] Yang, Z. X.; Xia, Y. D.; Mokaya, R., *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *86* (1-3), 69.
- [136] Pacula, A.; Mokaya, R., *Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (7), 2764.
- [137] Tosheva, L.; Parmentier, J.; Valtchev, V.; Vix-Guterl, C.; Patarin, J., *Carbon* **2005**, *43* (12), 2474.
- [138] Parmentier, J.; Valtchev, V.; Gaslain, F.; Tosheva, L.; Ducrot-Boisgontier, C.; Möller, J.; Patarin, J.; Vix-Guterl, C., *Carbon* **2009**, *47* (4), 1066.
- [139] Liu, L.; Ma, D.; Zheng, H.; Li, X.; Cheng, M.; Bao, X., *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *110* (2-3), 216.
- [140] Lei, S.; Miyamoto, J. I.; Ohba, T.; Kanoh, H.; Kaneko, K., *Journal of Physical Chemistry C* **2007**, *111* (6), 2459.
- [141] Srinivasu, P.; Vinu, A.; Gokulakrishnan, N.; Anandan, S.; Asthana, A.; Mori, T.; Ariga, K., *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* **2007**, *7* (8), 2913.

- [142] Tang, Z. K.; Sun, H. D.; Wang, J.; Chen, J.; Li, G., *Applied Physics Letters* **1998**, *73* (16), 2287.
- [143] Li, G. D.; Tang, Z. K.; Wang, N.; Chen, J. S., *Carbon* **2002**, *40* (6), 917.
- [144] Tang, Z. K.; Wang, N.; Zhang, X. X.; Wang, J. N.; Chan, C. T.; Sheng, P., *New Journal of Physics* **2003**, *5*.
- [145] Roussel, T., *Thèse de doctorat* Université de la Méditerranée Aix-Marseille II, **2007**.
- [146] Didion, A., *Thèse de doctorat* Université de Haute Alsace, **2008**.
- [147] Nishihara, H.; Yang, Q.-H.; Hou, P.-X.; Unno, M.; Yamauchi, S.; Saito, R.; Paredes, J. I.; Martínez-Alonso, A.; Tascón, J. M. D.; Sato, Y.; Terauchi, M.; Kyotani, T., *Carbon* **2009**, *47* (5), 1220.
- [148] Kim, S. S.; Lee, D. K.; Shah, J.; Pinnavaia, T. J., *Chemical Communications* **2003**, (12), 1436.
- [149] Zhu, S. M.; Zhou, H. S.; Hibino, M.; Honma, I.; Ichihara, M., *Materials Chemistry and Physics* **2004**, *88* (1), 202.
- [150] Kruk, M.; Jaroniec, M.; Kim, T. W.; Ryoo, R., *Chemistry of Materials* **2003**, *15* (14), 2815.
- [151] Nishihara, H.; Fukura, Y.; Inde, K.; Tsuji, K.; Takeuchi, M.; Kyotani, T., *Carbon* **2008**, *46* (1), 48.
- [152] Yang, Z.; Xia, Y.; Mokaya, R., *Journal of Materials Chemistry* **2006**, *16*, 3417.
- [153] Muller, H.; Rehak, P.; Jager, C.; Hartmann, J.; Meyer, N.; Spange, S., *Advanced Materials* **2000**, *12* (22), 1671.
- [154] Liu, R.; Shi, Y.; Wan, Y.; Meng, Y.; Zhang, F.; Gu, D.; Chen, Z.; Tu, B.; Zhao, D., *Journal of the American Chemical Society* **2006**, *128* (35), 11652.
- [155] Yao, J. F.; Wang, H. T.; Chan, K. Y.; Zhang, L. X.; Xu, N. P., *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *82* (1-2), 183.
- [156] Lin, H.-P.; Chang-Chien, C.-Y.; Tang, C.-Y.; Lin, C.-Y., *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *93* (1-3), 344.
- [157] Hu, Q. Y.; Kou, R.; Pang, J. B.; Ward, T. L.; Cai, M.; Yang, Z. Z.; Lu, Y. F.; Tang, J., *Chemical Communications* **2007**, (6), 601.
- [158] Lin, Y.-S.; Lin, H.-P.; Mou, C.-Y., *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *76* (1-3), 203.
- [159] Lu, A. H.; Schmidt, W.; Spliethoff, B.; Schuth, F., *Advanced Materials* **2003**, *15* (19), 1602.

- [160] Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E., *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309.
- [161] Kaneko, K.; Ishii, C., *Colloids and Surfaces* **1992**, *67*, 203.
- [162] Dubinin, M.M.; Radushkevich, L.V., *Proc. Acad. Sci. USSR*, **1947**, *55*, 331.
- [163] Rouquerol, F.; Roquerol, J.; Sing, K., *Adsorption by powders & porous solids, Academic Press*, **1999**.
- [164] Barrett, E. P.; Joyner, L. G.; Halenda, P. P., *Journal of the American Chemical Society* **1951**, *73* (1), 373.
- [165] Simonot-Grange, M.-H., Thermodynamique phénoménologique de l'adsorption / coadsorption en phase gazeuse sur les zéolithes. In *Les Matériaux micro et mésoporeux - caractérisation-*, Groupe français des zéolithes, EDP Sciences: **2004** ; pp 181-222.
- [166] Hiemenz, P.C. and Rajagopalan, R., *Principles of Colloid and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded*, New York, **1997**, p. 688.
- [167] Fuertes, A. B.; Nevskaya, D. M., *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *62* (3), 177.
- [168] Ravikovitch, P. I.; Vishnyakov, A.; Russo, R.; Neimark, A. V., *Langmuir* **2000**, *16* (5), 2311.
- [169] Hou, P.-X.; Orikasa, H.; Itoi, H.; Nishihara, H.; Kyotani, T., *Carbon* **2007**, *45* (10), 2011.
- [170] Sadezky, A.; Muckenhuber, H.; Grothe, H.; Niessner, R.; Poschl, U., *Carbon* **2005**, *43* (8), 1731.
- [171] Wilmet, S. *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, Mulhouse, **2002**.
- [172] Hou, P.-X.; Orikasa, H.; Yamazaki, T.; Matsuoka, K.; Tomita, A.; Setoyama, N.; Fukushima, Y.; Kyotani, T., *Chemistry of Materials* **2005**, *17* (20), 5187.
- [173] Parmentier, J.; Solovyov, L. A.; Ehrburger-Dolle, F.; Werckmann, J.; Ersen, O.; Bley, F.; Patarin, J., *Chemistry of Materials* **2006**, *18* (26), 6316.
- [174] Liu, H.; Takagi, D.; Ohno, H.; Chiashi, S.; Chokan, T.; Homma, Y., *Applied Physics Express* **2008**, *1* (1).
- [175] Lorgouilloux, Y.; *Thèse de doctorat*, Université de Haute Alsace, **2007**.
- [176] Faour, A.; *Rapport de Master 2*, Université de Haute Alsace, **2008**.
- [177] <http://encyclopedia.airliquide.com>.
- [178] Voegtlin, A. C.; Matijasic, A.; Patarin, J.; Sauerland, C.; Grillet, Y.; Huve, L., *Microporous Materials* **1997**, *10* (1-3), 137.

- [179] Zhang, W-H.; Liang, C.; Sun, H.; Shen, Z.; Guan, Y.; Ying, P.; and Li, C., *Advanced Materials*, **2002**, *14*, (23), 1776.
- [180] Weber, J.; Antonietti, M.; Thomas, A., *Macromolecules* **2008**, *41* (8), 2880.
- [181] McKeown, N. B.; Budd, P. M.; Msayib, K. J.; Ghanem, B. S.; Kingston, H. J.; Tattershall, C. E.; Makhseed, S.; Reynolds, K. J.; Fritsch, D., *Chemistry-a European Journal* **2005**, *11* (9), 2610.
- [182] Pérez-Mendoza, M.; Domingo-García, M.; López-Garzón, F. J., *Carbon* **1999**, *37* (9), 1463.
- [183] Zhao, D. Y.; Yan, Y.; Tu, B.; Yang, H. F., *Small* **2007**, *3* (2), 198.
- [184] Di, Y.; Meng, X. J.; Wang, L. F.; Li, S. G.; Xiao, F. S., *Langmuir* **2006**, *22* (7), 3068.
- [185] Muto, Y.; Esumi, K.; Meguro, K.; Zana, R., *Journal of Colloid and Interface Science* **1987**, *120* (1), 162.
- [186] Kelton, K. F., in *Solid State Physics*, Ehrenbach, H.; Turnbull, D. Eds. (Academic Press, Boston, 1991) Vol. 45, pp 75-177.
- [187] http://en.wikipedia.org/wiki/File:Critical_radius.jpg.
- [188] Compton, O. C.; Osterloh, F. E., *Journal of the American Chemical Society* **2007**, *129* (25), 7793.
- [189] Lu, P. J.; Conrad, J. C.; Wyss, H. M.; Schofield, A. B.; Weitz, D. A., *Physical Review Letters* **2006**, *96* (2).
- [190] Charbonneau, P.; Reichman, D. R., *Physical Review E* **2007**, *75* (1).
- [191] Bohorquez, M.; Koch, C.; Trygstad, T.; Pandit, N., *Journal of Colloid and Interface Science* **1999**, *216* (1), 34.
- [192] Prudhomme, R. K.; Wu, G. W.; Schneider, D. K., *Langmuir* **1996**, *12* (20), 4651.
- [193] Fan, J.; Yu, C. Z.; Lei, J.; Zhang, Q.; Li, T. C.; Tu, B.; Zhou, W. Z.; Zhao, D. Y., *Journal of the American Chemical Society* **2005**, *127* (31), 10794.

ANNEXES.

ANNEXE 1 : FIGURES DU PROJET DE PUBLICATION SUR LA SYNTHÈSE DE REPLIQUES CARBONÉES DE DIFFÉRENTES STRUCTURES ZEOLITHIQUES.

Table 1: Characteristics of zeolites used as mould.

Group	Zeolite (framework type)	Unit cell chemical formula	Space group	channels					
				system ^a	T-atoms ^b				
					≤ 8	9	10	12	14
							Size (Å) ^c		
A	Beta (*BEA)	Al _{4,6} Si _{59,4} O ₁₂₈	P4 ₁ 22 C2/c	3D				6.6*6.7	
	Faujasite Y (FAU)	Al ₅₈ Si ₁₃₄ O ₃₈₄	Fd $\bar{3}$ m	3D				5.6*5.6	
	EMC-2 (EMT)	Al ₂₁ Si ₇₆ O ₁₉₂	P6 ₃ /mmc	3D				7.3*7.3	
								7.5*7.5	
B	ITQ-4 (IFR)	Si ₃₂ O ₆₄	I2/m	1D				6.2*7.2	
	AlPO ₄ -5 (AFI)	Al ₁₂ P ₁₂ O ₄₈	P6cc	1D				7.3*7.3	
	Offretite (OFF)	Al ₄ Si ₁₄ O ₃₆	P $\bar{6}$ m2	3D	3.6*4.9			6.7*6.8	
C	ZSM-12 (MTW)	Si ₅₆ O ₁₁₂	C2/c	1D				5.6*6.0	
	SSZ-23 (STT)	Si ₆₄ O ₁₂₈	P2 ₁ /n	2D	2.4*3.5	3.7*5.3			
	MCM-22 (MWW)	Al _{5,5} Si _{66,5} O ₁₄₄	P6/mmm	2D			4.0*5.5 4.1*5.1		
	Mordenite (MOR)	Al _{6,9} Si _{41,1} O ₉₆	Cmcm	2D	5.7*2.6 3.4*4.8			6.5*7.0	
	Silicalite-2 (MEL)	Si ₉₆ O ₁₉₂	I $\bar{4}$ m2	3D			5.3*5.4		
	ZSM-5 (MFI)	Al _n Si _{96-n} O ₁₉₂ n<27	Pnma	3D			5.5*5.1 5.6*5.3		
	IM-12 (UTL)	Ge _{13,8} Si _{62,2} O ₁₅₂	C2/m	2D				5.5*8.5	7.1*9.5

^a Dimensionality of the channel system.

^b Number of T-atoms forming the ring.

^c Crystallographic free diameters of the channels.

Table 2: Carbon fractions in the carbon/zeolite composites, specific surface areas and pore volumes of the carbon replicas

Group	Mould	Amount of carbon (%) ^a	Apparent surface area BET (m ² /g) ^b	V _{tot} (cm ³ /g) ^c	V _{micro} (cm ³ /g) ^d	V _{meso} (cm ³ /g) ^e
A	Beta (*BEA)	29	1597	0.90	0.69	0.21
	Faujasite Y (FAU)	20	2688	1.32	1.09	0.23
	EMC-2 (EMT)	23	3204	1.44	1.19	0.25
B	ITQ-4 (IFR)	8	372	0.20	0.14	0.06
	AlPO ₄ -5 (AFI)	4	338	0.34	0.13	0.21
	Offretite (OFF)	15	532	0.30	0.21	0.09
C	ZSM-12 (MTW)	14	287	0.57	0.10	0.47
	Silicalite-2 (MEL)	7	110	0.16	0.04	0.12
	ZSM-5 (MFI)	5	149	0.11	0.06	0.05
	SSZ-23 (STT)	7	177	0.17	0.07	0.10
	MCM-22 (MWW)	17	310	0.48	0.12	0.36
	Mordenite (MOR)	6	292	0.42	0.11	0.31
D	IM-12 (UTL)	2	389	0.34	0.15	0.19

^a Determined by TGA data from the weight loss of the carbonaceous part of the zeolite/carbon composite by oxidation in air in the range 300-800°C.

^b Determined using the data range P/P₀ = 0.01–0.05 from N₂ adsorption isotherm.

^c Total pore volume determined at P/P₀ = 0.95 from N₂ adsorption isotherm.

^d From DR equation using N₂ adsorption isotherm.

^e Obtained from the total pore volume after subtraction of the microporous volume.

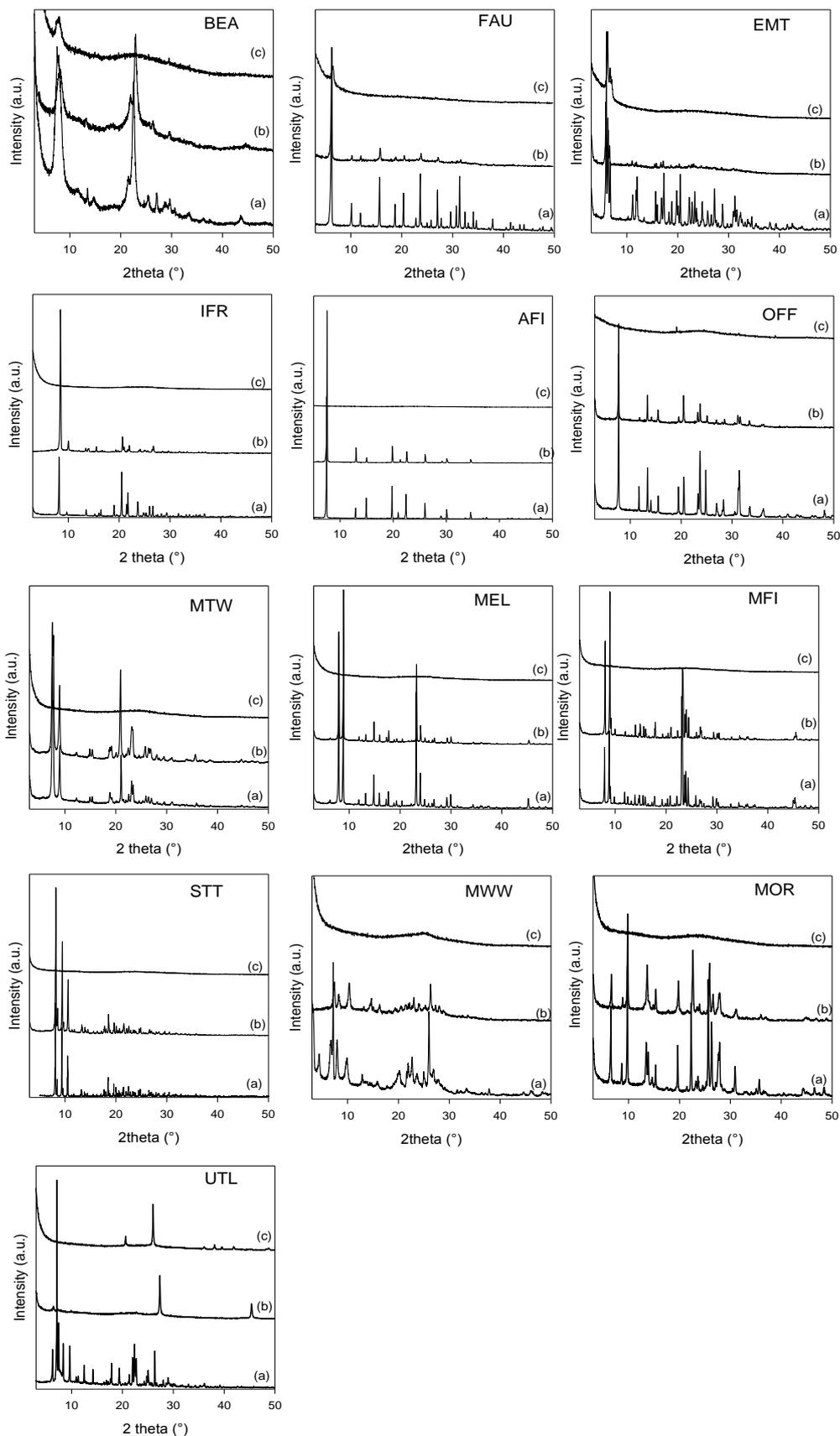


Figure 175: XRD patterns (Cu $K\alpha$ radiation) of (a) zeolites, (b) carbon/zeolite composites and (c) carbon replicas.

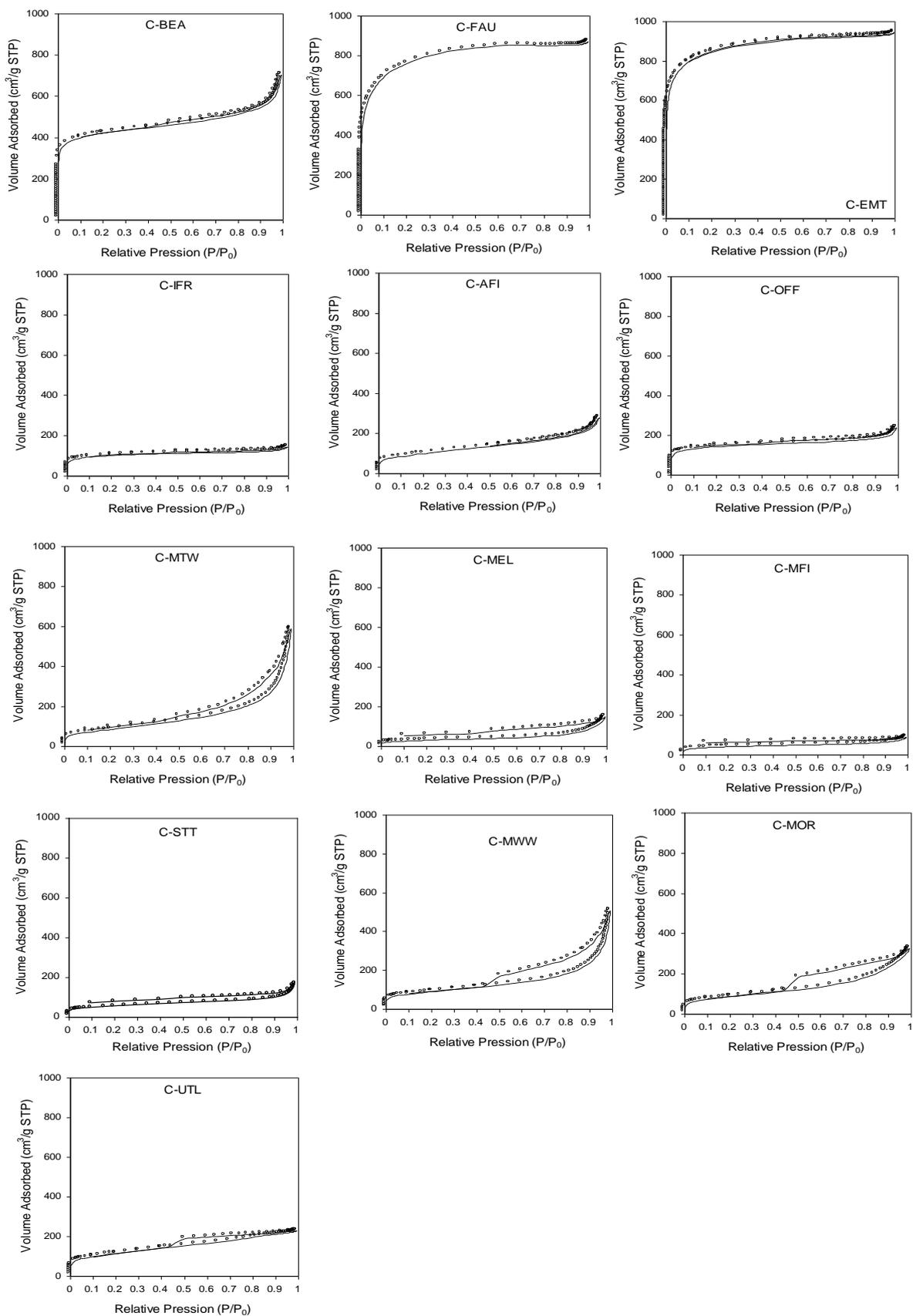


Figure 1: N₂ adsorption-desorption isotherms (77K) of the carbon replicas.

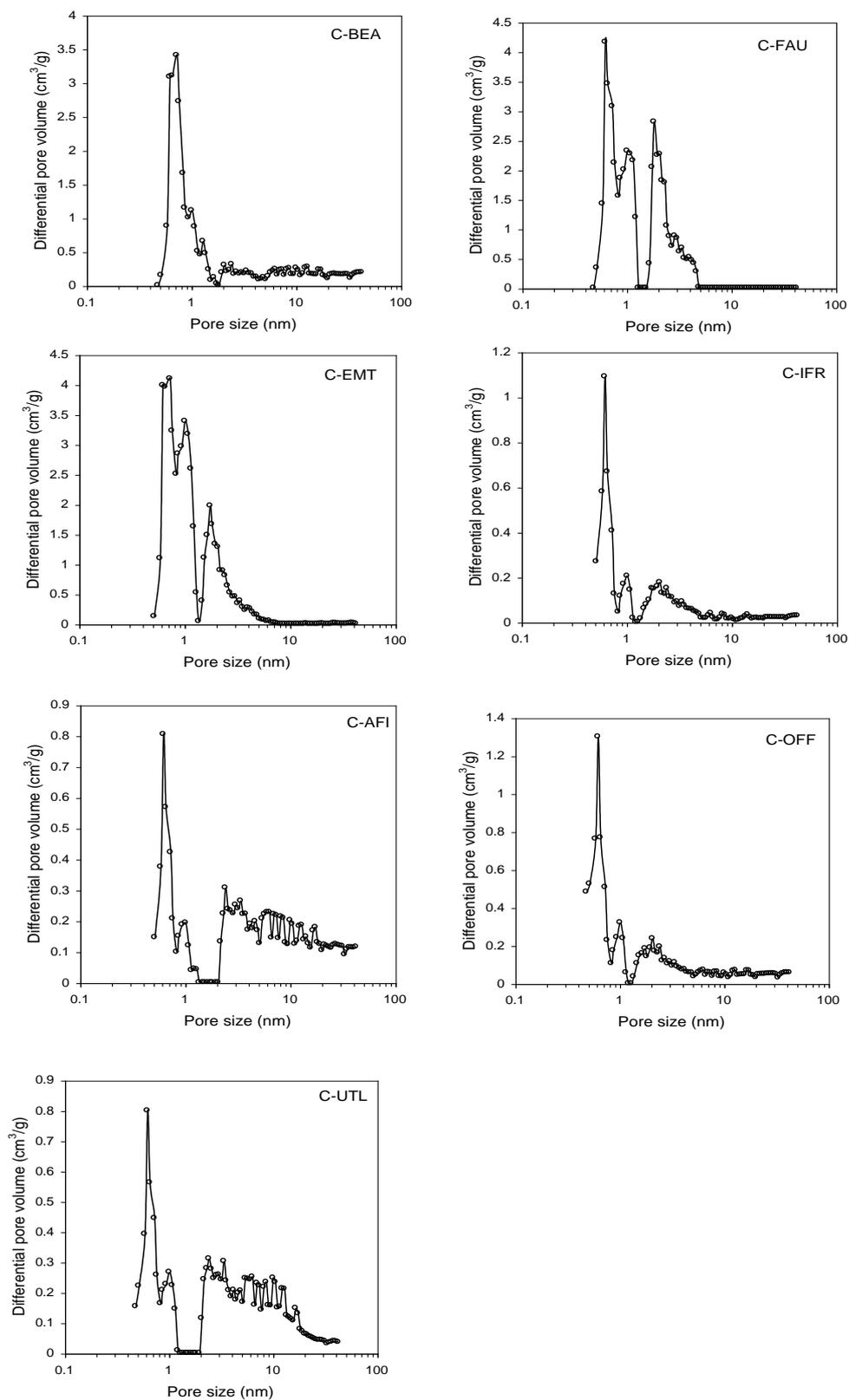


Figure 2: Pore size distribution curves of the carbon replicas C-BEA, C-FAU, C-IFR, C-AFI, C-OFF and C-UTL determined by applying DFT (cylindrical pores) method to the N₂ adsorption isotherms.

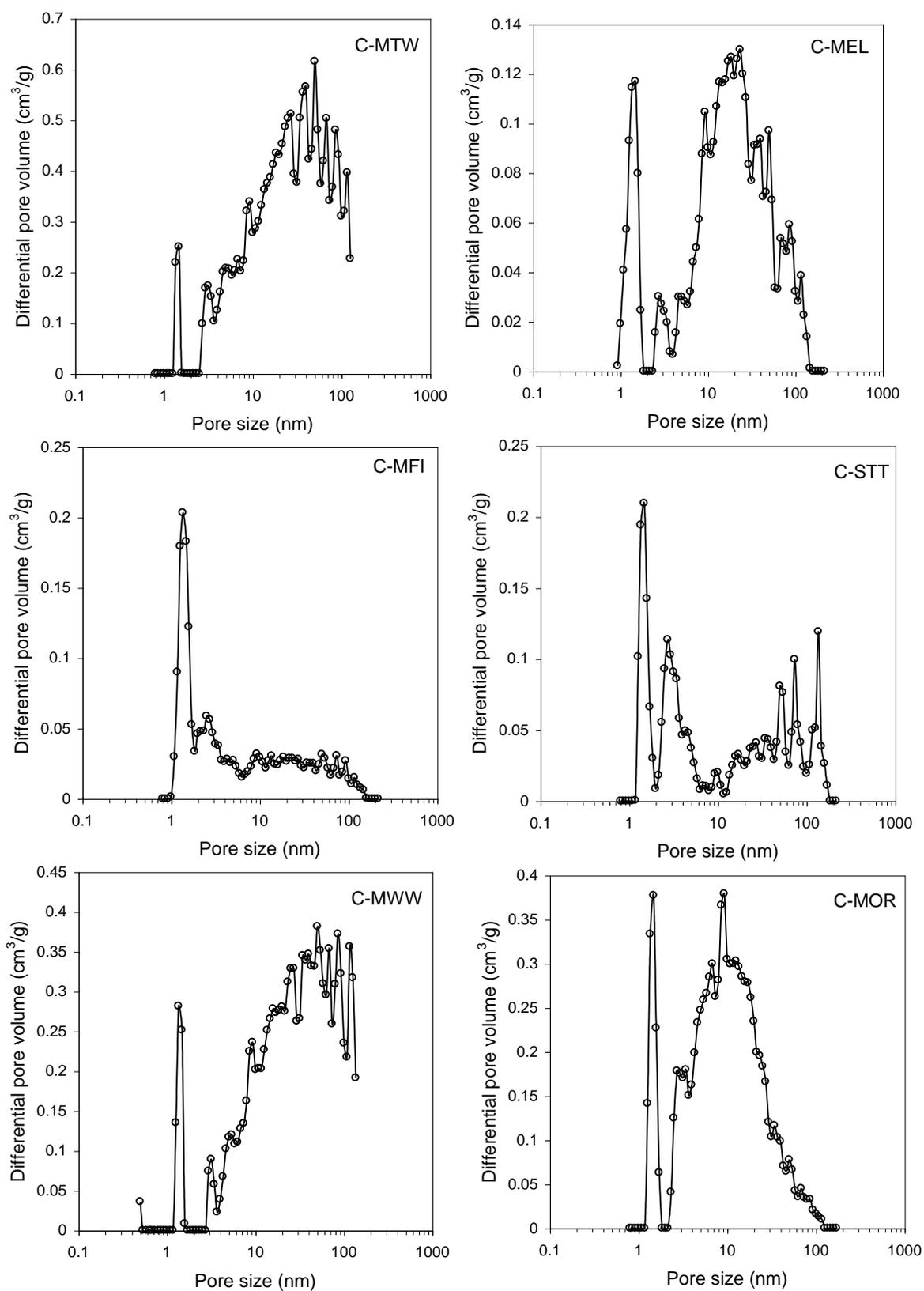
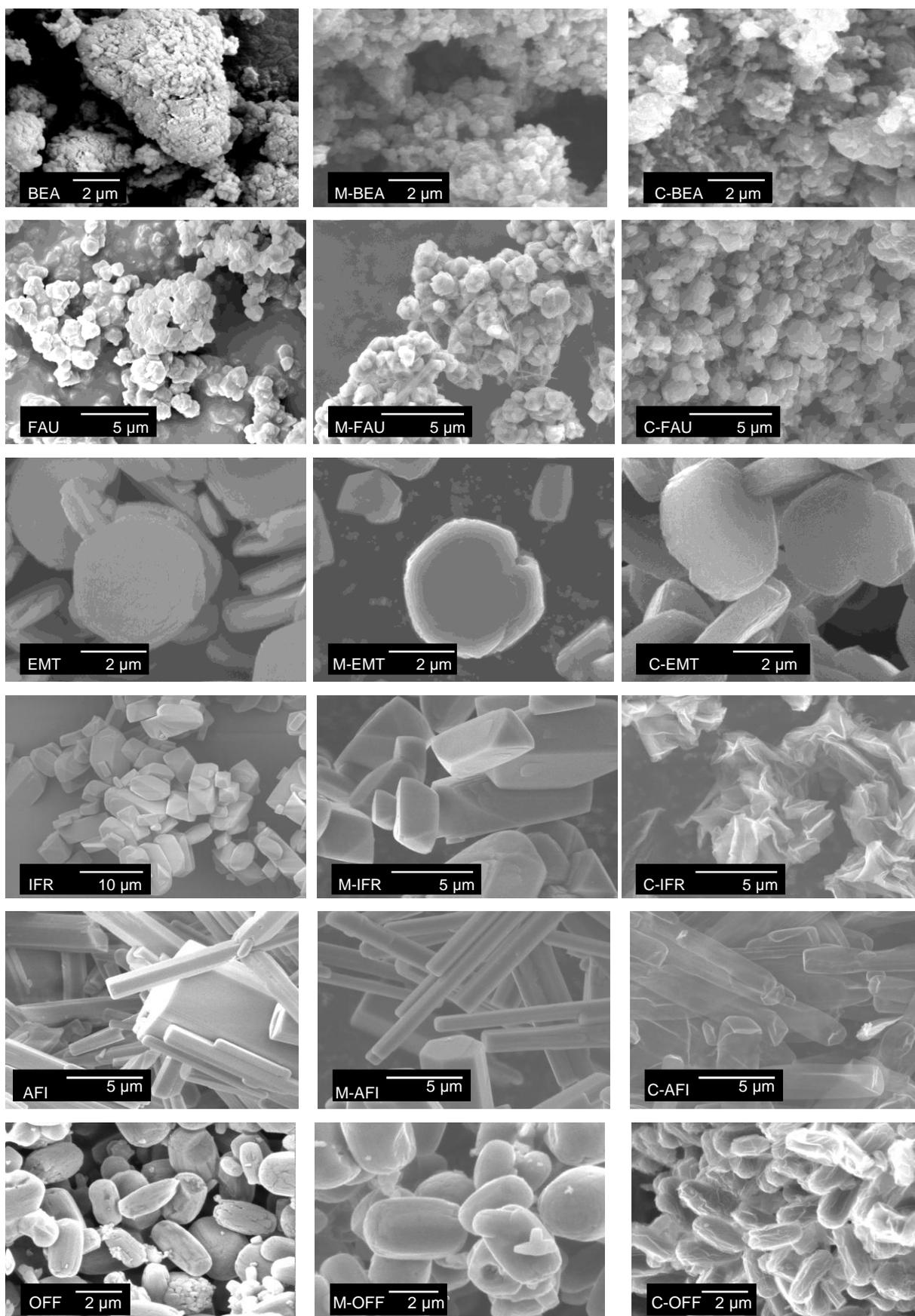
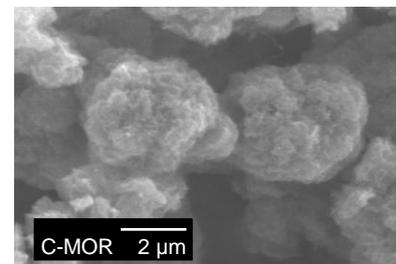
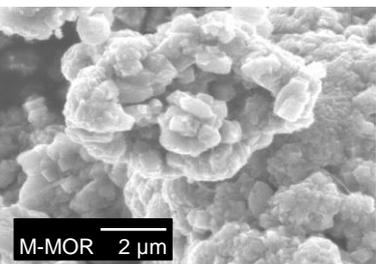
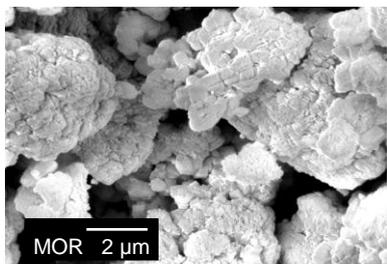
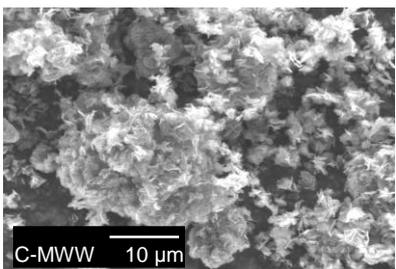
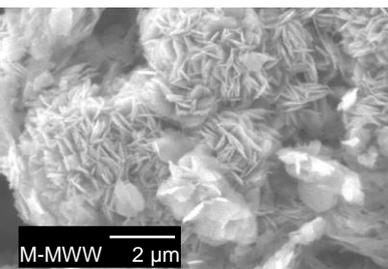
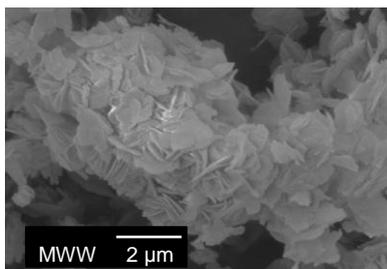
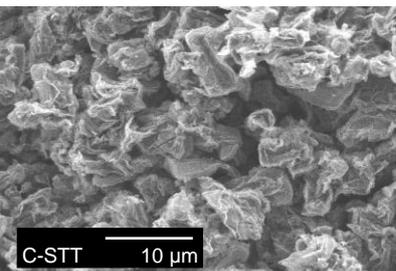
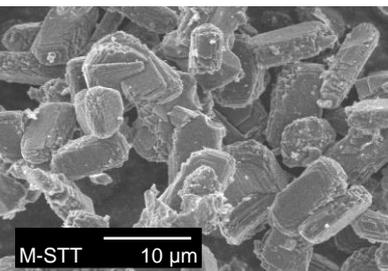
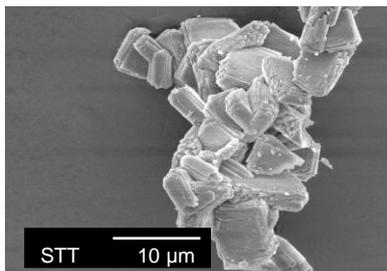
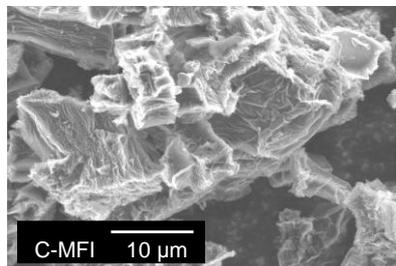
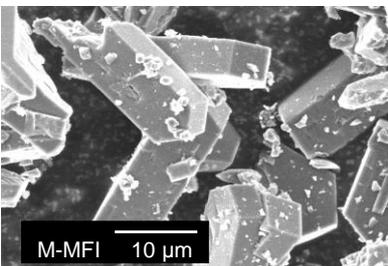
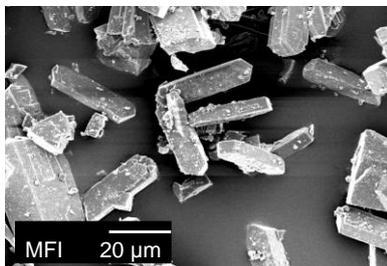
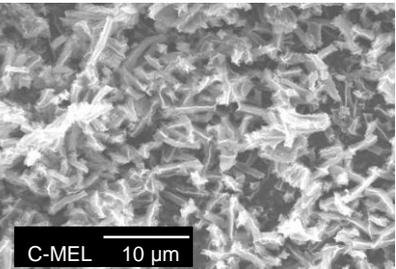
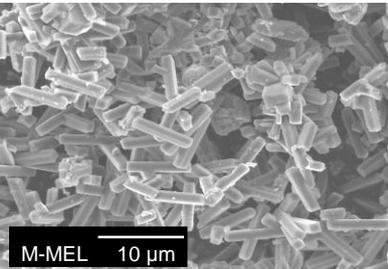
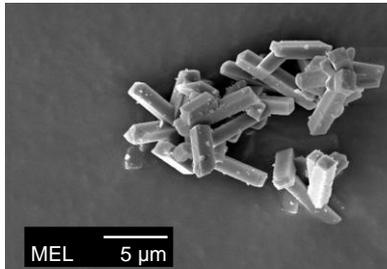
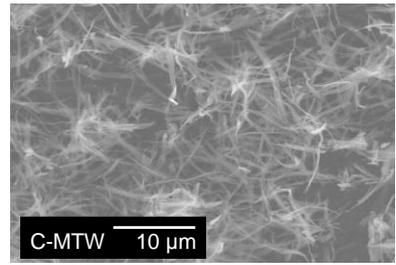
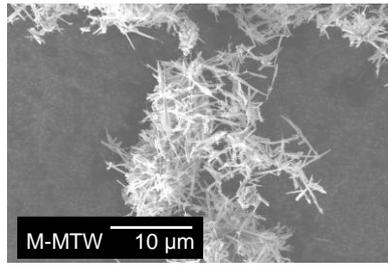
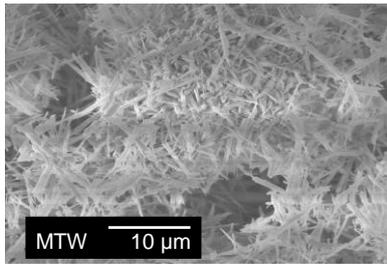


Figure 3: Pore size distribution curves of the carbon replicas C-MTW, C-MEL, C-MFI, C-STT, C-MWW, and C-MOR determined by applying DFT (slit pores) method to the N₂ adsorption isotherms.





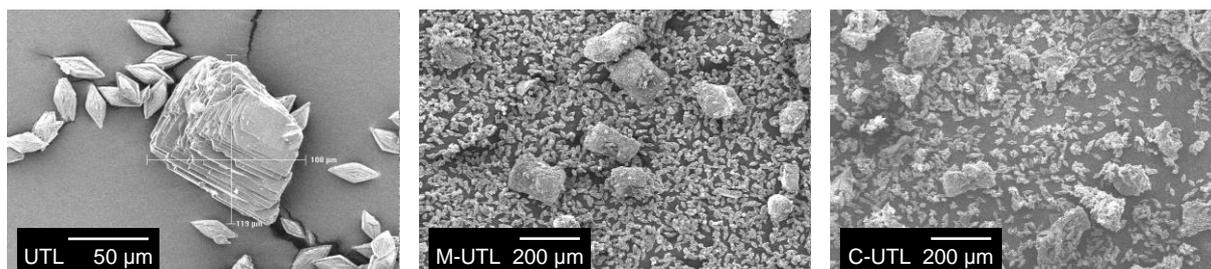


Figure 4: SEM images of the zeolites, zeolite/carbon composites and carbon replicas.

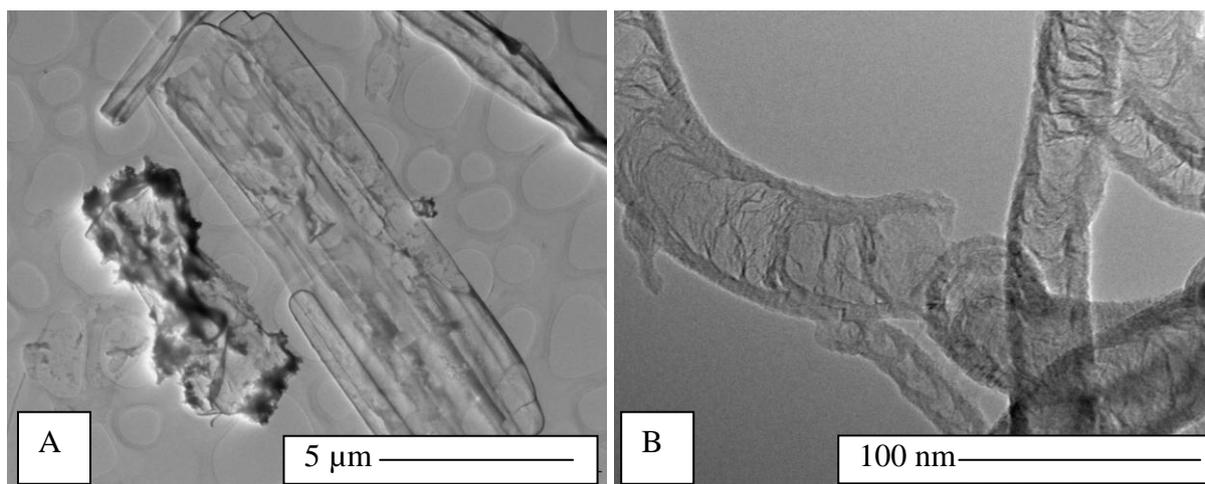


Figure 5: TEM images of carbon replica C-AFI.

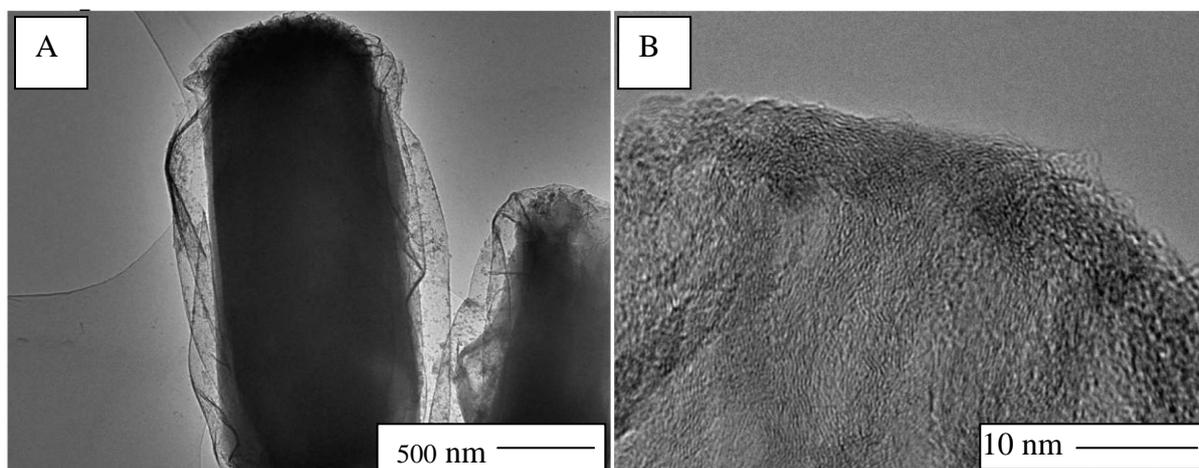


Figure 6: TEM images of carbon replica C-OFF.

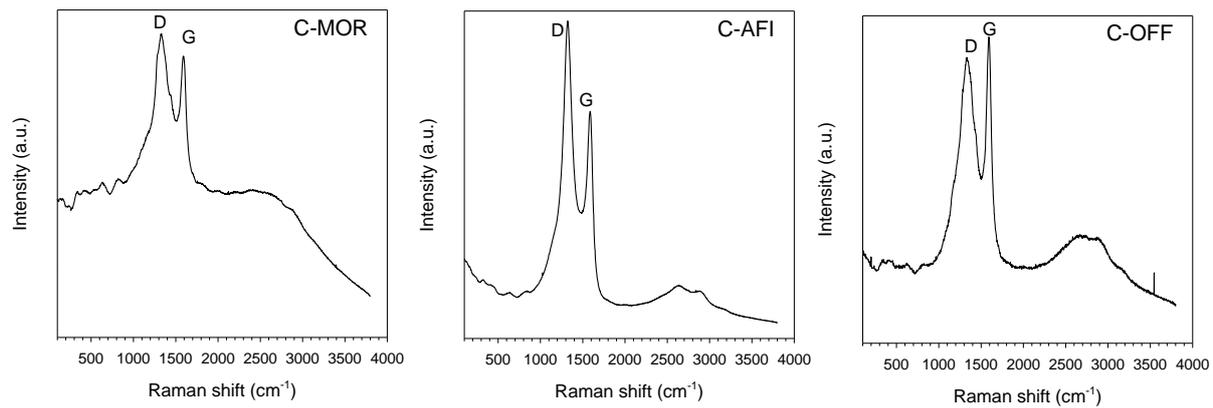


Figure 7: Raman Spectra of carbon replicas C-MOR, C-AFI and C-OFF recorded with a laser wavelength of 632.8 nm.

ANNEXE 2 : PROJET DE PUBLICATION SUR L'ETUDE DES CAPACITES DE SEPARATION DES GAZ CO₂, N₂ ET CH₄ DE REPLIQUES CARBONEES DE LA ZEOLITHE Y (FAU).

FAU-Type Zeolite Nanocasted Carbon Replicas for CO₂ adsorption and hydrogen purification

Claire Ducrot-Boisgontier^a, Julien Parmentier^{a*}, Azzam Faour^{a,b}, Joël Patarin^a, Gerhard Pirngruber^b.

^a Institut de Science des Matériaux de Mulhouse LRC CNRS 7228, Université de Haute Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France.

^b IFP, Department of Catalysis and Separation, BP3, F-69360 Solaize, France

*Corresponding author: Tel.: +33 3 89 60 87 02; Fax: +33 3 89 60 87 99; E-mail address: julien.parmentier@uha.fr

Abstract:

Microporous ordered carbon have been synthesized by the nanocasting process from zeolite Y by using acetylene and furfuryl alcohol as carbon precursors. If the proper synthesis conditions are chosen, these materials retain the long-range order of the zeolite mould. The resulting carbons possess a large surface area ($\geq 2264 \text{ m}^2/\text{g}$), a high microporosity ($\geq 1.0 \text{ cm}^3/\text{g}$) and a controlled pore size distribution which was tailored by the wall thickness of the zeolite template. Due to their high micropore volume, the carbon replica of zeolite Y are attractive adsorbent materials and might be used to replace conventional activated carbons as adsorbents in pressure swing adsorption processes (PSA) for H₂ purification. In the present contribution we evaluate the adsorption capacity of the carbon replica in a H₂-PSA, based on their single component adsorption isotherms of CO₂, CH₄ and N₂ measured at room temperature. Ideal Adsorbed Solution Theory (IAST) was used to predict the co-adsorption of CO₂/CH₄/N₂ gas mixtures and to evaluate the working capacity of the materials under typical operating conditions of a H₂-PSA process. The comparison of the working capacities shows that the carbon replicas largely outperform conventional activated carbons, while having a comparable CO₂/CH₄ and CO₂/N₂ selectivity.

Keywords:

nanocasting, zeolite, ordered microporous carbon, separation, adsorption capacity.

INTRODUCTION

Activated carbon materials are widely used as adsorbents in various separation and purification processes. One of the most important applications is the purification of hydrogen from synthesis gas composed of H₂, CO₂, CH₄, CO, N₂, etc. The impurities are separated from H₂ by pressure swing adsorption (PSA). Current H₂-PSA processes use a multilayer adsorbent bed, which contains in a first layer a drying agent (silica gel or alumina), a second layer of activated carbon, which adsorbs mainly CO₂ and heavy hydrocarbons (if present) and finally a layer of zeolite X or A, which traps the weakly adsorbed impurities from the gas mixture (CH₄, CO, N₂, etc.). In view of the rising demand for hydrogen, there is a need to increase the efficiency of the H₂-PSA process. In particular, there is room for improvement of the adsorption properties of the activated carbons used for H₂ purification, in terms of their working capacity. Conventional activated carbons are prepared from natural precursors (coal, peat, wood, nutshells, olive stones, etc.). Their porosity is generated by physical or chemical activation procedures. These methods lead to a non-ordered porosity and generally a rather large pore size distribution (PSD).

Nowadays, however, various methods are known to prepare synthetic carbon materials that allow a much better control of the porosity. One of the most interesting examples is the synthesis of ordered porous carbon materials by nanocasting [1-3]. These materials have a narrow micropores size distribution, a large pore volume with hardly any meso- or macroporosity and a high specific-surface area comparable to activated carbons. Therefore, these materials appear as very interesting candidates for the adsorption of CO₂ in PSA processes. Their high surface areas are obtained without any activation process and therefore these materials do not exhibit the peculiar surface functionalities generated by the different activating agents. The nanocasting process creates an inverse replication of a porous template (e.g. zeolite or ordered mesoporous silica) by infiltrating its porosity with an organic material which is subsequently converted to carbon. The removal of the template leads to a negative carbon replica whose porous characteristics are derived from the templated structure (e.g. size and shape of the porous network) and the nature of the carbon precursor. If mesostructured or crystalline porous templates are used, a nano-ordered porous structure can be obtained with a porosity corresponding to the template wall thickness. Zeolites are particularly interesting moulds because they lead to microporous carbon materials with narrow micropore size distributions, large pore volumes and high specific-surface areas, compared to activated carbons [4].

The zeolite faujasite Y (FAU-type structure) is the most frequently employed as template [1,2,5]. Its three-dimensional porosity is particularly well suited for nanocasting, the material is fairly stable and has the advantage of being commercially available. Faujasite Y displays a cubic symmetry (space group: $Fd-3m$) and its framework is formed by interconnected cages of ~ 1.2 nm diameter (if the space occupied by the extra-framework cations is taken into account the free diameter of the cages is reduced to ~ 1.0 nm). High-quality carbon replicas of faujasite Y show an X-ray diffraction peak at around $2\theta = 6^\circ$ ($K_{\alpha 1}$ Cu) which indicates that the structural periodicity of the (111) planes of zeolite Y has been maintained. Their pore volume and specific surface area are high (> 1 cm³/g and > 2000 m²/g, respectively) and the pore volume is almost entirely microporous. High-quality carbon replicas are usually obtained when a double-step infiltration is performed [5-6]. The first step is the impregnation of zeolite with furfuryl alcohol which is polymerized. In order to increase the loading of the pores with organic material, chemical vapour deposition (CVD) of propylene is then employed in a second step. This two-step procedure seems to be essential to obtain a microporous carbon, but it is long and laborious. Hou et al.[7] showed that it was possible to obtain a microporous carbon replica using only acetylene (deposited by CVD) as carbon precursor.

These carbon replicas have high potential in various applications. They have shown relatively good hydrogen storage capacity ($\sim 2\%$ weight at 77K and 1 bar) [8-15] and have also been proposed for CH₄ storage. Due to their high micropore volumes, the carbon replica could also be very interesting adsorbents for PSA processes, in particular for the adsorption of CO₂ in H₂-PSAs. The performance of a CO₂-adsorbent in a PSA process mainly depends on the working capacity of CO₂ (the difference in adsorption capacity between adsorption and desorption step), being in co-adsorption with the other components of the feed, which are mainly CH₄, CO and N₂. In order to estimate the working capacity, we have measured at room temperature the adsorption isotherms of the main components present in synthesis gas, i.e. CO₂, CH₄, N₂, on carbon replicas of faujasite Y. The behavior in co-adsorption of CO₂/CH₄/N₂ mixtures was evaluated using the ideal adsorbed solution theory (IAST) and the data were compared with commercial activated carbons.

EXPERIMENTAL SECTION

The microporous carbons materials with a structural regularity were prepared by using zeolite Y (Na-form, Si/Al (molar ratio) =2.7, Aldrich) as a template. We attempted to fill the zeolite nanopores with carbon by the following two methods:

Method 1 [7]: Acetylene chemical vapour deposition (CVD) (5% in argon by volume) was performed over dried zeolite Y in powder form (placed in the quartz boat) at 600°C for 4 h. A portion of this zeolite/carbon composite was subjected to a secondary CVD treatment using acetylene at 700°C for 1h.

Method 2 [5]: The zeolite pores were first filled with furfuryl alcohol (FA) by impregnation. The mixture of zeolite and FA was stirred at room temperature for 24 h, filtered, and washed with mesitylene to remove the excess of FA on the external surface of the zeolite powder. The FA was polymerized inside the zeolite channels by heating the powder at 80°C for 24 h and then at 150°C for 8 h in a nitrogen flow. The polyfurfuryl alcohol (PFA)/zeolite composite was then placed in a quartz boat and subjected to acetylene CVD under argon flow at 600°C for 4 h and 700°C for 1 h or at 650°C for 5h.

Finally, a heat-treatment at 900°C for 4h under argon flow was performed on all zeolite/carbon composites to improve the structural organization of the carbon replicas as evidenced by Ma et al.[6]. The resulting carbon frameworks were liberated by etching the zeolite framework with an excess amount of 40wt% aqueous HF solution at room temperature for 24 h. The resulting black powder was then filtered, washed with distilled water and refluxed with an excess of HCl (36wt%) for 4 h to ensure complete dissolution of the inorganic template and subsequent byproducts. The carbon powders were filtered and washed with distilled water. Hereafter, the samples were named [Carbon precursor: Ac=Acetylene, FA= Furfuryl Alcohol]-[temperature of CVD in °C]-[time of CVD in hours]. For instance, FA+Ac-600/700-4/1 means infiltration FA followed by CVD of acetylene at 600°C during 4h and CVD of acetylene at 700°C for 1h.

In order to evaluate the separation properties of the carbon replicas, various commercial activated carbons were selected for comparison. Their adsorption properties were determined from literature data or measured directly. In the latter case, we focused on Ac35 and BG-ENO commercial activated carbon (from CECA company). They were obtained by physical and chemical activation, respectively. As shown later, both carbons have different porosity; the former is mainly microporous whereas the second has a broader pore size distribution with supermicropores and mesopores. Moreover, with the use of different activating agents, surface-chemical functional groups are expected to be present [16-17].

The structure of the nanocasted carbons was examined by X-ray diffraction (XRD). Powder XRD pattern was performed using a STADI-P STOE diffractometer with $\text{CuK}_{\alpha 1}$ radiation ($\lambda=1.5406\text{\AA}$) (40 KV, 30 mA).

Textural properties were determined via nitrogen sorption isotherm at 77K (ASAP 2420, Micromeritics). Before the experiments, the samples were outgassed under vacuum at 90°C for 1h and at 300°C overnight. The BET (Brunauer, Emmett and Teller) surface area of all the carbons was determined using the data in the relative pressure range of 0.01-0.05 [18]. The micropore volume was calculated from the Dubinin-Radushkevich equation. The mesopore volume was determined by subtracting the micropore volume from the volume of N_2 adsorbed at a relative pressure of 0.95. The pore size distributions (PSD) of carbon replicas were given with the non-local density functional theory (NLDFT) method for cylindrical pores using the software provided by Micromeritics (models N_2 - Tarazona NLDFT, $E_{\text{sf}} = 30.0$ K) [19] since the micropore morphology, related to the zeolite structure, is better described by (interconnected) cylindrical pores rather than infinite slit-like pores. For activated carbons, the pore size distribution is determined using the density functional theory (DFT) model for slit-like pores (N_2 – DFT model).

Thermogravimetric analysis (TGA) was performed using Seteram labsys with a heating rate of 5°C/min under static air. Carbon fractions in the carbon/zeolite composites were determined from the weight loss by oxidation of the carbonaceous part of the composite in the range 300 - 800°C.

The gas (CO_2 , CH_4 , N_2) adsorption properties of the carbon were evaluated at 25°C by gravimetry using a magnetic suspension balance (Rubotherm). The carbon samples were degassed under vacuum at 150°C for 2 h, then the adsorption isotherms were recorded at room temperature in the range of 0.2 to 30 bar. The Rubotherm balance measures an apparent mass that has to be corrected for the buoyancy of the sample and the sample holder. For this purpose, the volume of sample and sample holder was therefore determined by measuring the buoyancy effect with a non-adsorbing gas, that is, He.

The pure isotherms were fitted by a Langmuir equation (1) in order to obtain the values of Henry's law constant (K_{Henry}) by the relation $K_{\text{Henry}} = q_s/b$ where q_s is the adsorbed quantity at saturation, b the adsorption constant and P the pressure.

$$(1) q = \frac{q_s b P}{1 + b P}$$

In a second step, the adsorption isotherms of pure-component were fitted by a Toth equation (2) and these fits were used to calculate mixture selectivities according to Ideal

Adsorbed Solution Theory; m being a constant that allows taking into accounts the heterogeneity of the adsorption sites. The other parameters have the same meaning as in the Langmuir equation.

$$(2) \ q = \frac{q_s \times b \times P}{[1 + (b \times P)^m]^{1/m}}$$

The IAST model allows to predict the co-adsorption of gas mixtures based on the pure-component adsorption isotherms [20]. It assumes that the adsorbed phase behaves like an ideal solution (the activity coefficient of each component being equal to unity) and is therefore an analogous to Raoult's law for vapour-liquid equilibria. It has been shown that, among a number of different co-adsorption models, IAS gives the most precise prediction of the co-adsorption of CO₂-CH₄ mixtures on activated carbons [21]. We have therefore used IAS to predict the selectivities α in co-adsorption of 50/50 mixtures of CO₂-CH₄ and CO₂-N₂. The value of the selectivity α was calculated from equation (3) where x_{CO_2} and y_{CO_2} are the molar fractions in the adsorbed phase and in the gas phase, respectively.

$$(3) \ \alpha = \frac{x_{CO_2}/y_{CO_2}}{(1-x_{CO_2})/(1-y_{CO_2})}$$

At low pressure, the selectivity calculated by IAS can be compared to the ratio of Henry's law constants $K_{Henry\ i}/K_{Henry\ j}$ of the pure components.

RESULTS

The ordering of the carbon replicas was evaluated by powder XRD (Fig. 1). The carbon replicas Ac-600/700-4/1, FA+Ac-650-5 and FA+Ac-600/700-4/1 display one diffraction peak at around $2\theta = 6.5^\circ$. This peak has a d-spacing similar to the (111) planes of zeolite Y and indicates that the carbon replicas are well-ordered and have the same symmetry as the zeolite mould. The degree of organization is related to the peak intensity and decreases in the sequence FA+Ac-600/700-4/1 > Ac-600/700-4/1 > AF+Ac-650-5. Absence of graphene-stacking diffraction peaks (expected at around $2\theta = 25^\circ$) reveals the peculiar nature of the carbon replicas, which have a tubular or flake structure as described in literature [10,22]. Moreover, it proves that the amount of graphitic carbon deposits on the external surface is negligible.

The N₂ adsorption isotherms (77K) of carbon replicas and activated carbon are shown in Fig. 2. The isotherms of carbon replicas and Ac35 material are mainly of type Ib according to the IUPAC classification [23] with a high nitrogen uptake in the low relative pressure

domain ($P/P^\circ = 0 - 0.01$). This behaviour reveals the supermicroporous character of these carbon materials ($1.0 \text{ nm} < \text{pore diameter} < 2.0 \text{ nm}$). The isotherm of activated carbon BG-ENO is a mixture of type I and type IV indicating the presence of both micropores and mesopores. The specific-surface areas and pore volumes values are reported in Table 1. The carbon replicas present a large specific-surface area ($2176 - 3213 \text{ m}^2/\text{g}$) and a high pore volume ($1.1 - 1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$). Most of the pore volume is due to micropores ($0.9 - 1.4 \text{ cm}^3/\text{g}$). Interestingly, there is a correlation between surface area and pore volume and the intensity of the XRD peak at $2\theta = 6^\circ$. The material FA+Ac-600/700-4/1 has the most intense XRD peaks and also displays the highest specific-surface area ($3213 \text{ m}^2/\text{g}$) and pore volume ($1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$). The amount of carbon (25 wt %, Table 1) deposited in the corresponding composite material is also the highest. On the other hand, FA-Ac-650-5 has the lowest carbon content in the precursor, the lowest surface area and pore volume and the weakest XRD peak. A good infiltration of NaY with carbon precursors seems to be important for the quality of the replication. Previous studies [5,24] have shown that a two-step infiltration process (furfuryl alcohol and chemical vapour deposition of acetylene or propylene) improves the quality of replication compared to a single infiltration step with chemical vapour deposition. Nevertheless, it appears that the (second) CVD step is crucial and very temperature dependant. A low temperature CVD process (600°C), allows probably a longer mean free path of the reacting species within the porous template and therefore a more homogeneous filling of the host material. The secondary treatment at 700°C associated with a higher carbon deposition amount completes the filling of the mould and thereby avoids the collapse of the carbon nanostructured framework. On the opposite, the high deposition amount at 700°C also promotes the pore blockage, resulting to an incomplete filling of the mould as evidenced by the broad pore size distribution around 1.8 nm (see PSD curves Fig. 3). Nevertheless, the sample displays the best replicated nanostructure. This CVD two-step treatment appears to be optimized since the ordering of the structure is higher for the Ac-600/700-4/1 sample than for the FA+Ac-650-5 sample obtained with a two-step infiltration process. The CVD temperature of 650°C for the latter sample seems to be too high to lead to a homogeneous and rigid carbon framework.

The PSD determined by the NLDFIT method (Fig. 3A) shows that the porosity of the carbon replicas consists of three types of pore with a mean diameter of 0.7 , 1.0 and 1.8 nm . The first peak in the PSD at 0.7 nm is attributed to adsorption in ultramicropores or on localized sites, for example defects inside the carbon walls. In the latter case, this peak is then an artefact induced by the pore geometry used [24]. The second maximum (around 1.0 nm)

can be attributed to the replication of the zeolite mould. Indeed, the sodalite cages of faujasite Y have a diameter around 1.0 nm and their etching yields an ordered pore network with a pore diameter close to 1 nm and with a periodicity of 1.34 nm as evidenced by the presence of the XRD peak. This pore size has also been suggested by other studies base on atomic simulation [10]. The third maximum at 1.8 nm arises from the incomplete filling of the zeolite template. The minima in the PSD at 1.5 nm may be an artefact of the DFT model, as explained in reference [25].

The commercial activated carbon materials have much lower surface areas than the carbon replicas (1310-1653 m²/g). The carbon Ac35 has a low pore volume (0.6 cm³/g) composed mainly of micropores (0.5 cm³/g). Its pore size distribution (determined using the DFT method for slit-like pores) is quite similar to those of the carbon replicas (Fig. 3B). There are three peaks, at 0.8, 1.5 and 2.5 nm, i.e. the pore size is shifted to slightly higher values than in the carbon replicas. The zoom of the N₂ isotherm at 77 K at very low pressures shows that the carbon Ac35 has the largest amount of very narrow micropores (pores that are filled below $P/P^\circ = 5 \cdot 10^{-5}$ at 77 K, see Fig. 2C). Nevertheless, caution should be taken in the comparison of cumulative pore volume distribution (Fig. 4) due to the possible presence of an artefact below 1 nm for the carbon replicas and the different pore geometry considered for activated and replicated carbons. The carbon BG-ENO displays a large pore volume (1.4 cm³/g) but the contribution of mesopores is not negligible (0.8 cm³/g). Its pore size distribution has maxima at 0.8, 1.5, 3 and 10 nm and the porosity spreads up to 40 nm. In terms of cumulative pore volume, it overtakes Ac35 at a pore size of 1.5 nm and FA+Ac-650-5 at a pore size of 10 nm (Fig. 4).

The CO₂, N₂ and CH₄ adsorption isotherms at 298 K of carbon replicas and activated carbons are given in Fig. 5, 6 and 7.

The adsorption capacity of samples decreases in the sequence CO₂ > CH₄ > N₂. This sequence is generally observed for activated carbons and follows the boiling temperature of theses molecules (195, 112 and 77 K at atmospheric pressure respectively). Among the carbon replicas, the adsorbed amount follows the quality of the nanocasting, i.e. in the order FA+Ac-600/700-4/1 > Ac-600/700-4/1 > FA+Ac-650-5. There is always a clear difference between the sorption capacity of FA+Ac-600/700-4/1 and FA+Ac-650-5, which does not have a well-ordered porosity. This result underlines the importance of producing a replication of high quality. It assures a high surface area and pore volume and hence leads to a high adsorption capacity. Only the N₂ isotherms at 298 K do not strictly follow the order of surface

areas and pore volumes: we find only little difference in the N₂ adsorption capacity of the two samples FA-Ac-600/700-4/1 and Ac-600/700-4/1 (Fig. 6).

With the exception of the low-pressure range of the isotherms (< 2 bar), the carbon replicas, including the less-ordered sample FA+Ac-650-5, always adsorb more than the two commercial activated carbon samples that were tested for comparison. The difference between the replicas and the conventional carbons is more pronounced for CO₂ and CH₄ than for N₂.

Table 2 compares the Langmuir fits of the CO₂, CH₄ and N₂ isotherms of the five samples. The Langmuir equation does not always allow us to represent the isotherm perfectly, but its parameters (q_s and b) are easy to interpret. We observe that Ac35 systematically has the largest adsorption constant, the other samples have comparable values. The saturation capacity q_s of the samples follows roughly the order of pore volumes. The only exception is BG-ENO, which has moderate q_s values, in spite of its large total pore volume. If the micropore volume is used instead of the total pore volume, the correlation with the q_s values becomes much better. This suggests that mesopores are not entirely filled in the pressure and temperature conditions used. In order to estimate whether CO₂ can adsorb in the mesopores under our experimental conditions, we have used the Dubinin-Radushkevich equation in combination with the Stöckli's and Dubinin's relation between the adsorption energy E and the pore size d.

$$(4) \theta(d, p) = \exp \left[- \left(\frac{1}{-E_0(d)\beta} \right)^2 \left(RT \ln \frac{p_0}{p} \right)^2 \right]$$

$$(5) E_0(d)/(kJ/mol) = \frac{10.8}{d/nm} + 11.4 \text{ for } d = 0.35 - 1.3 \text{ nm}$$

$$(6) E_0(d)/(kJ/mol) = \frac{24}{d/nm} \text{ for } d > 1.3 \text{ nm}$$

θ is the occupation of a pore of the size d, E₀ is the characteristic adsorption energy, which is related to the pore size via equations (5) or (6). β is the affinity coefficient and has a value of 0.35 in the case of CO₂, P₀ is the saturation vapour pressure of CO₂ at 298 K (P₀ = 64.1 bar). The functions $\theta(P)$ for different pore sizes, which correspond to maxima in the pore size distribution of BG-ENO are determined (see supporting information, Fig. S1). It appears that pores width of d = 6 and 10 nm are only very partly occupied at a pressure of P = 20 bar. These pores represent almost 50% of the total pore volume of BG-ENO, but do not contribute much to the adsorption capacity in the pressure range investigated.

The initial slopes of the isotherms are characterized by the product $K_{\text{Henry}} = q_s b$. The Henry constants of the two well-ordered carbon replicas are always the highest, followed by Ac35 and FA+Ac-650-5. We can use the ratio of the Henry constants to calculate the CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 selectivity at low pressure (see Figure 8 and 9). The CO_2/CH_4 and CO_2/N_2 selectivities are in the range of 2.5 – 2.9 and 6.9 – 8.4, respectively. Given the error margin of the determination of the Henry constants, the difference in selectivity between the samples is not significant. In order to get an estimate of the selectivity at higher pressure, the IAS theory was used.

IAS predicts that the $\text{CO}_2\text{-CH}_4$ selectivity increases with pressure. This trend has also been found experimentally on activated carbon [21] and can be attributed to intermolecular $\text{CO}_2\text{-CO}_2$ interactions. Moreover, IAS classifies the selectivity of the five samples into three categories. The chemically activated carbon BG-ENO is the most selective material, well-replicated carbon replica have intermediate selectivity whereas the carbon replica of lowest quality, FA+Ac-650-5, is the least selective material. The same trend is found when looking at the IAS predictions of the CO_2/N_2 selectivity but here activated carbon Ac35 give the best selectivity (Fig. 9).

The observation that the low quality replica has a lower selectivity than the high quality replicas is surprising and requires a more detailed investigation of the relation between porosity and selectivity [29], which is beyond the scope of the present contribution. Extrapolation of the curves to the low pressure domain is in a relatively good agreement with the selectivity data determined for Henry's constants ratio.

DISCUSSION

We first discuss how the adsorption isotherms of the five samples studied in this work are related to their textural properties and their surface chemistry. Carbon materials are known to adsorb CO_2 , CH_4 , etc. rather unspecifically, i.e. surface chemistry is of secondary importance and the adsorption properties are mainly governed by the textural properties. We could therefore expect a correlation between the Henry constants and the surface area of the samples. In reality, however, the surface areas of Table 1 and the Henry constants of Table 2 appear to be totally decorrelated. This indicates that we have to think of adsorption in terms of micropore filling rather than adsorption on an open surface. Micropore filling is governed by the pore size distribution of the samples. We have, thus, deduced the pore distribution of the carbon replica samples from the N_2 isotherm at 77 K (Figure 2) and constructed composite Dubinin-Radushkevitch (D-R) isotherms for CO_2 at 298 K via the help of equations 4 to 6.

The quantitative agreement with the experimental CO₂ isotherms was not satisfactory (results not shown) probably because equation 5 and 6 are not adequate for the pore geometry of the carbon replicas. In the case of CH₄ and N₂, the extrapolation of composite D-R isotherms at 298 K is even more problematic because CH₄ and especially N₂ are far above their critical temperature at 298 K and it is difficult to estimate precisely the value of P₀ and the density of the adsorbed phase. Quantitative relations between the PSD and the adsorption isotherms at 298 K could therefore not be established via the pore filling theory.

Yet, some qualitative trends can be identified. We mentioned in the results section that the difference between the adsorption capacities of the five samples studied here is larger in the case of CO₂ and CH₄ than for N₂. The difference between the CO₂ and CH₄ isotherms of the carbon replicas and the commercial activated carbon samples is accentuated at high pressure. At low pressure, the molecules adsorb preferentially in the narrowest pores, which have the strongest confinement effect. In the range of narrow micropores, which covers only the low pressure part (< 5 bar) of the CO₂ and CH₄ isotherms and a large part of the N₂ isotherms, the carbon replicas do not have a higher adsorption capacity than the activated carbons (compare also with Figure 4). Only when the large pore volume of the replica at a pore size of $d = 1.1$ nm starts to be filled, these samples clearly gain adsorption capacity compared to the activated carbons. The pressure at which this "transition" occurs appears to be between 2 and 5 bar for CO₂ and CH₄, and at much higher pressure for N₂ (which is the most volatile molecule of the three).

We have also compared our adsorption isotherms to data published by Himeno et al.[26] and Sheikh et al.[27], who compared the adsorption of CO₂ and CH₄ on activated carbons covering a range of different textural properties and fabrication procedures. The adsorption capacities of the three carbon replicas reported in this work outperform the five samples studied in ref [26], including Maxsorb (see supporting information Table S2). Maxsorb is an activated carbon with a very high surface area (3250 m²/g) and a huge pore volume (1.8 cm³/g)[28]. Its pore size is distributed between 1 and 2 nm with a maximum close to 1 nm. The textural properties of Maxsorb appear therefore quite close to our carbon replicas of zeolite NaY, but its porosity is non-organized. The comparison with Maxsorb is therefore further evidence for the benefit of the nanocasting process. Moreover, the replicas have significantly higher apparent densities (0.5 – 0.7 g/cm³) than Maxsorb (0.30 g/cm³), whose adsorption capacity per volume is therefore almost a factor of two lower than the one of our carbon replicas.

Finally, we turn towards our initial goal, which was to evaluate the performance of the carbon replica as adsorbents in H₂-PSAs. As mentioned in the introduction, the main performance criterion is the cyclic adsorption capacity per adsorbent volume. The cyclic adsorption capacity is the difference between the adsorbed amount at the end of the adsorption step at high pressure and the adsorbed amount at the end of the desorption step at low pressure. Neglecting mass transfer phenomena, the working capacity can be estimated from the co-adsorption equilibria. The amount adsorbed at high pressure q_{HP} is calculated for the pressure and composition of the feed. A typical molar composition of synthesis gas generated by methane steam reforming, after high temperature water gas shift and condensation of the excess water is: 16% CO₂, 4.5 % CH₄, 4.5% CO, 75% H₂. The total pressure is typically 22 bar, which means that the partial pressure of CO₂ is 3.5 bar and the partial pressures of CH₄ and CO are 1 bar. Then q_{HP} (CO₂) is a function of p_{ads} , $y_{CO_2,feed}$, $y_{CH_4,feed}$ and $y_{CO,feed}$.

The adsorbent is then regenerated by a depressurization and a purge. During these steps, the more weakly adsorbed components CO and CH₄ desorb preferentially, which changes the molar fractions in the gas and in the adsorbed phase. In order to avoid calculations of the real concentration profiles, we made the simplifying assumption that the average gas phase composition during desorption is close to composition of the adsorbed phase at adsorption pressure. The amount of CO₂ adsorbed at low pressure q_{LP} is therefore estimated considering the following parameters: p_{des} , $y_{CO_2} = x_{CO_2,ads}$, $y_{CH_4} = x_{CH_4,ads}$ and $y_{CO} = x_{CO,ads}$. The working capacity of CO₂ is then $q_{HP} - q_{LP}$.

The co-adsorption equilibria were calculated from the single component adsorption isotherms via IAS theory. We did not dispose of the isotherms of CO for all the samples tested in this work, but it is wellknown that the adsorption properties of CO and N₂ on activated carbons are very similar [30], we therefore substituted the isotherm of CO by N₂. Table 3 shows the delta loadings that were calculated by this method. The carbon replicas clearly outperform the activated carbon materials in terms of the delta loading per mass. The difference to Ac35 diminishes when the loading per volume is compared because of the high apparent density of Ac35. We stress, however, that real apparent density of Ac35 is much lower than the value calculated in Table 1 (0.67 vs. 0.92 g/cm³), due a large fraction of macropores in the pellets.

CONCLUSIONS

The adsorption and separation properties of zeolite-Y carbon replicas were investigated in the framework of H₂ purification. These materials were obtained using furfuryl alcohol and acetylene as carbon precursors. The high pore volume in combination with the pore size distribution centered at 1.0 nm gives the materials a very high adsorption capacity in the intermediate pressure range (5-30 bars). They outperform microporous and mesoporous activated carbons because of the higher micropore volume and of the much narrower pore size distribution in the supermicropores range, respectively. Their adsorption capacity is also superior to Maxsorb, an activated carbon with similar textural properties, which highlights the importance of producing materials with a high degree of ordering and a well-defined pore size distribution.

The separation selectivities of the carbon replicas were estimated from the ratio of the Henry constants as well as from IAST. They are in the same range as those of the commercial activated carbons (the small observed differences require a more detail investigation of the surface chemistry of the materials, which is beyond the scope of this contribution). The fact that the carbon replicas have similar selectivities as commercial activated carbons, but higher adsorption capacities (per mass and per volume) increases dramatically their working capacity compared to conventional activated carbons. Therefore, these materials are very attractive adsorbents for H₂ purification by PSA. In this context, the use of a more appropriate zeolite template to decrease the nano-ordered pore size and/or the addition of peculiar surface chemical functionalities merit consideration for future studies to enhance the selectivity of these microporous-carbon replicas while preserving their outstanding high adsorption capacities.

Acknowledgments:

We acknowledge Jean-Pierre Courcy for carrying out part of the adsorption measurements and Elsa Jolimaître (both IFP) for many stimulating discussions and helpful comments on the manuscript.

REFERENCES

- [1] T. Kyotani, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 79 (2006) 1322-1337.
- [2] J. Lee, J. Kim, T. Hyeon, *Adv. Mater.* 18 (2006) 2073-2094.
- [3] F. O. M. Gaslain, J. Parmentier, V. P. Valtchev and J. Patarin, *Chem. Commun.* (2006) 991-993.
- [4] P. M. Barata-Rodrigues, T. J. Mays, G. D. Moggridge, *Carbon* 41 (2003) 2231-2246.
- [5] Z. Ma, T. Kyotani, A. Tomita, *Carbon* 40 (2002) 2367-2374
- [6] Z. Ma, T. Kyotani, Z. Liu, O. Terasaki, A. Tomita, *Chem. Mater.* 13 (2001) 4413-4415.
- [7] P.-X. Hou, T. Yamazaki, H. T. Orikasa, Kyotani, *Carbon* 43 (2005) 2624-2627.
- [8] M. Armandi, B. Bonelli, I. Bottero, C. O. Arean, E. Garrone, *Microporous and Mesoporous Mater.* 103 (2007) 150-157.
- [9] L. Chen, R. K. Singh, P. Webley, *Microporous and Mesoporous Mater.* 102 (2007) 159-170.
- [10] T. Roussel, A. Didion, R. J. M. Pellenq, R. Gadiou, C. Bichara, C. Vix-Guterl, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 15863-15876.
- [11] Z. X. Yang, Y. D. Xia, X. Z. Sun, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. B* 110 (2006) 18424-18431.
- [12] A. Pacula, R. Mokaya, *J. Phys. Chem. C* 112 (2008) 2764-2769.
- [13] Z. X. Yang, Y. D. Xia, R. Mokaya, *J. Am. Chem. Soc.* 129 (2007) 1673-1679.
- [14] C. Guan, K. Wang, C. Yang, X. S. Zhao, *Microporous and Mesoporous Mater.* 118 (2009) 503-507.
- [15] C. Guan, X. Zhang, K. Wang, C. Yang, *Sep. Purif. Technol.* 66 (2009) 565-569.
- [16] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J. M. D. Tascón, *Carbon* 40, (2002), 1493-1505.
- [17] M. Molina-Sabio, M. T. Gonzalez, F. Rodriguez-Reinoso, A. Sepúlveda-Escribano, *Carbon* 34, (1996), 505-509.
- [18] K. Kaneko, C. Ishii, *Colloids Surf.* 67 (1992) 203-212.
- [19] P. Tarazona, U. M. B. Marconi, R. Evans, *Mol. Phys.* 60 (1987) 573-595.
- [20] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* 11 (1965) 121-127.
- [21] J. A. Ritter, R. T. Yang, *Ind. Eng. Chem. Res.* 26 (1987) 1679-1686.
- [22] H. Nishihara, Q.-H. Yang, P.-X. Hou, M. Unno, S. Yamauchi, R. Saito, J. I. Paredes, A. Martínez-Alonso, J. M. D. Tascón, Y. Sato, M. Terauchi, T. Kyotani, *Carbon* 47 (2009) 1220-1230.

- [23] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure Appl. Chem.* 57 (1985) 603-619.
- [24] C. Ducrot-Boisgontier, J. Parmentier, J. Patarin, *Microporous and Mesoporous Mater.* 126 (2009) 101-106.
- [25] P. I. Ravikovitch, A. Vishnyakov, R. Russo, A. V. Neimark, *Langmuir* 16 (2000) 2311-2320.
- [26] S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita, *J. Chem. Eng. Data*, 50 (2005) 369-376.
- [27] N. A. Sheikh, M. M. Hassan, K. F. Loughlin, *Gas Separation & Purification* 10 (1996) 161-168.
- [28] T. Otowa, R. Tanibata, M. Itoh, *Gas Separation & Purification* 7 (1993) 241-245.
- [29] R. F. Cracknell, D. Nicholson, S. R. Tennison, J. Bromhead, *Adsorption* 2 (1996) 193-203.
- [30] R. K. Agarwal, J. A. Schwarz, *Carbon* 26 (1988) 873-887.

Table 1: Carbon amounts in carbon/zeolite composites, apparent surface areas, pore volumes and densities of the carbon replicas and activated carbons.

	Carbon amount (wt%) ^a	Apparent surface area BET (m ² /g) ^b	Pore volume (cm ³ /g)			skeletal density (g/cm ³) ^f	apparent density (g/cm ³) ^g
			V _t ^c	V _{micro} ^d	V _{meso} ^e		
Ac-600/700-4/1	20	2609	1.3	1.2	0.1	2.3	0.57
FA+Ac-650-5	19	2176	1.1	0.9	0.2	2.3	0.67
FA+Ac-600/700-4/1	25	3213	1.6	1.4	0.2	2.0	0.49
Ac35	/	1310	0.6	0.5	0.1	1.8	0.92
BG-ENO	/	1653	1.4	0.8	0.6	1.7	0.50

^a Determined by TGA data from the weight loss of the carbonaceous part of the zeolite/carbon composite by oxidation in air in the range 300-800°C.

^b Determined using the data range P/Po = 0.01–0.05 from N₂ adsorption isotherm at 77K

^c Total pore volume determined at P/Po = 0.95 from N₂ adsorption isotherm at 77K

^d From DR equation using N₂ adsorption isotherm at 77K

^e Obtained from the total pore volume after subtraction of the microporous volume

^f Measured by helium with Rubotherm balance or pycnometer.

$$\rho_{particle} = \frac{1}{V_t + \frac{1}{\rho_{structural}}}$$

^g

Table 2: Adsorbed quantities at saturation (q_s), adsorption constants (b) and Henry's law constants of the carbon replicas and activated carbons obtained from Langmuir equation from CO₂, CH₄, N₂ isotherms at 298K

	q _s (mol/kg)			Constant b (bar ⁻¹)			Henry's Law Constant (mol kg ⁻¹ bar ⁻¹)			Selectivity ^a	
	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂	CH ₄	N ₂	CO ₂ /CH ₄	CO ₂ /N ₂
Ac-600/700-4/1	29.8	14.2	8.6	0.080	0.059	0.039	2.37	0.83	0.34	2.85	6.96
FA+Ac-650-5	29.2	13.9	9.1	0.056	0.048	0.026	1.64	0.66	0.24	2.47	6.93
FA+Ac-600/700-4/1	34.1	16.6	10.9	0.073	0.052	0.027	2.50	0.87	0.30	2.88	8.38
Ac35	10.9	6.4	5.0	0.166	0.118	0.044	1.81	0.76	0.22	2.39	8.14
BG-ENO	18.1	8.8	8.5	0.076	0.056	0.023	1.38	0.49	0.20	2.79	6.97

^a from Henry's constant ratio

Table 3: Delta loading of CO₂ calculated for a feed of 16% CO₂, 4.5% CH₄, 4.5% CO, 75% H₂ at a pressure of 22 bar, with desorption at 1 bar and 298K.

	Delta loading CO ₂	
	mol/kg	mol/m ³
Ac-600/700-4/1	4.16	2370
FA+Ac-600/700-4/1	4.78	2340
Ac35	2.14	1970
BG-ENO	2.22	1110

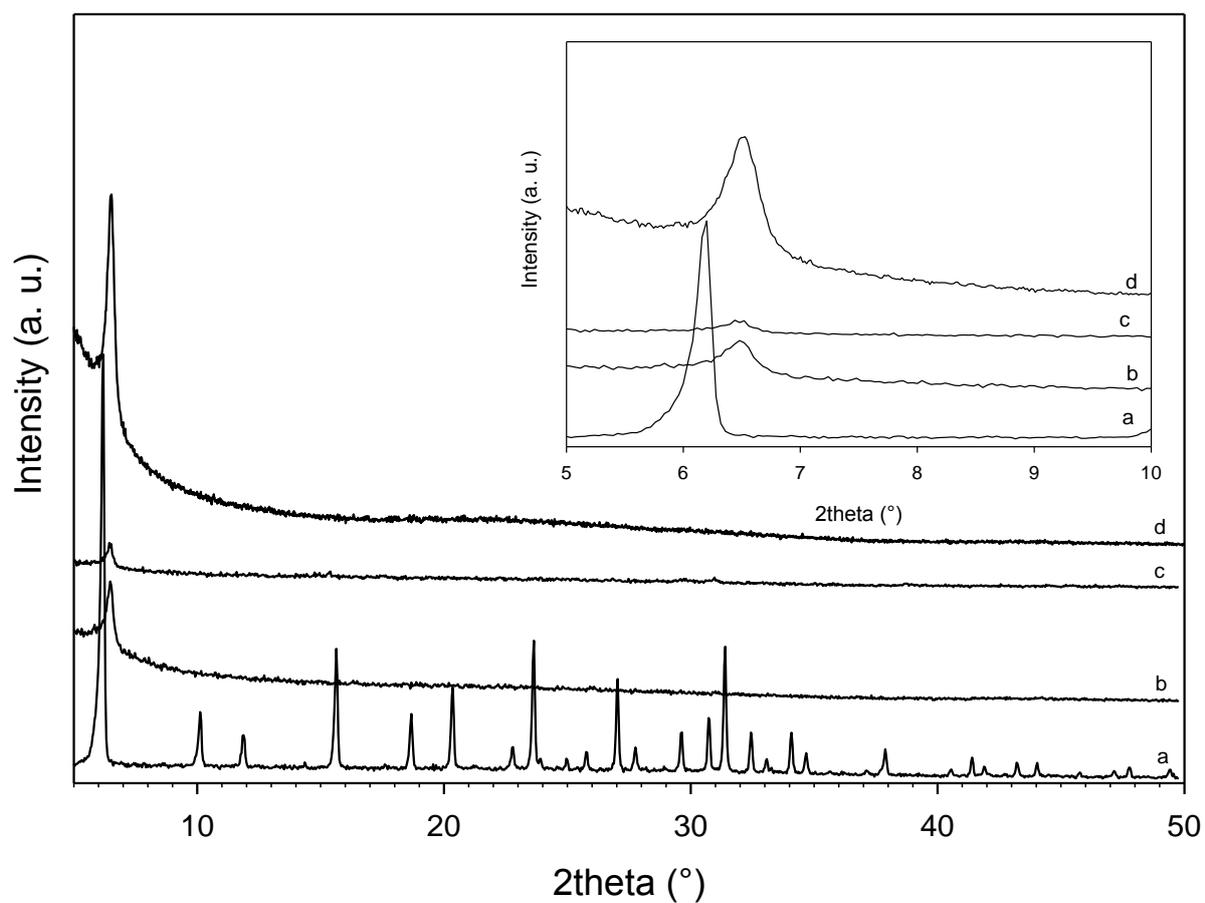


Fig. 1: XRD patterns (Cu $K_{\alpha 1}$ radiation) of (a) the zeolite Y (FAU structure-type) and the carbon replicas (b) Ac-600/700-4/1, (c) FA+Ac-650-5, (d) FA+Ac-600/700-4/1. Inset: zoom in range of 5 to 10° (2 theta).

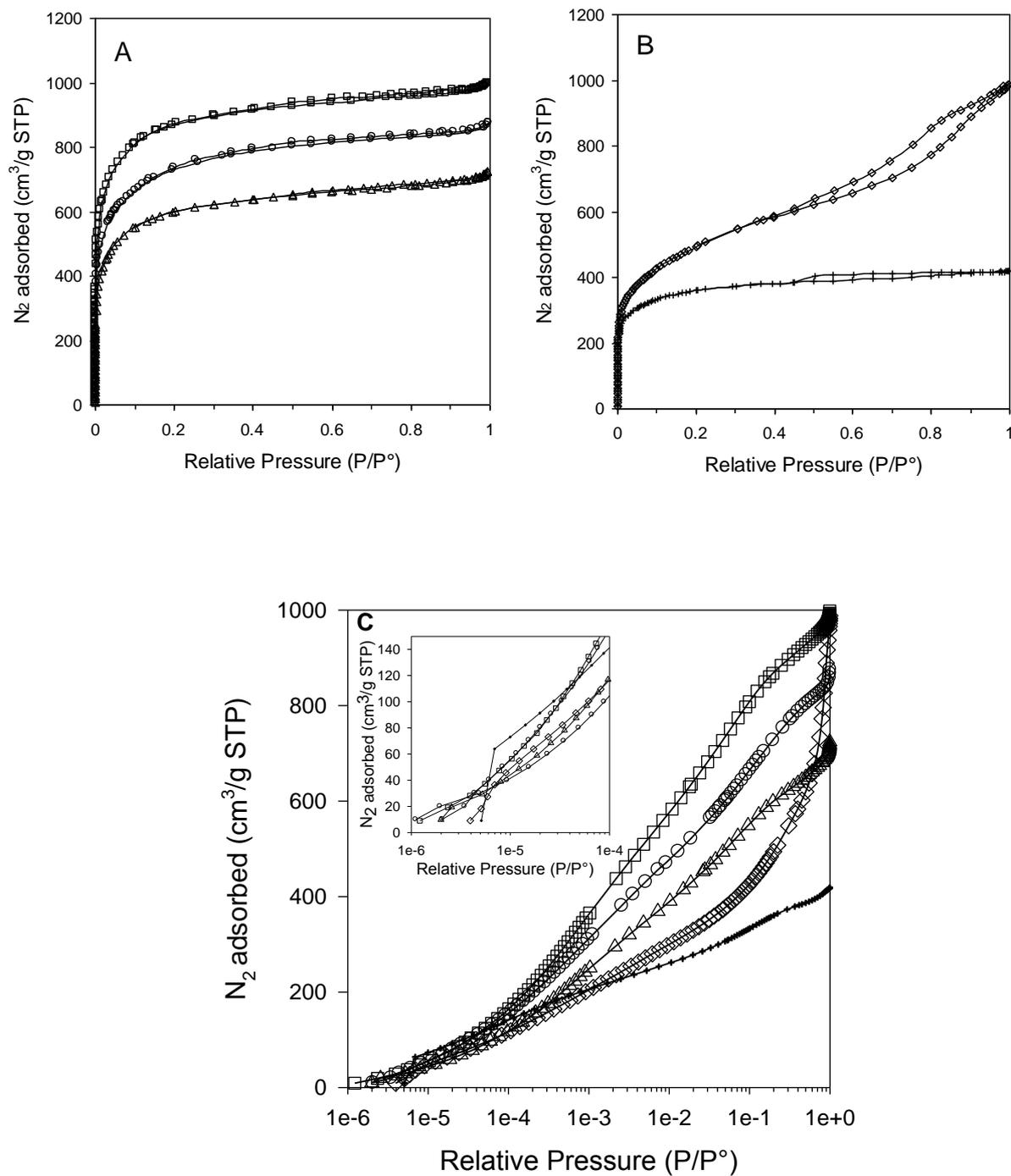


Fig. 2: N_2 adsorption/desorption isotherms (77K) of (A) the carbon replicas prepared by (\circ) Ac-600/700-4/1, (Δ) FA+Ac-650-5, (\square) FA+Ac-600/700-4/1 and (B) activated carbons (+) Ac35 and (\diamond) BG-ENO. (C) N_2 adsorption/desorption isotherms (77K) in P/P° $10^{-6} \rightarrow 1.0$. Inset: zoom in range of 10^{-6} to 10^{-4} .

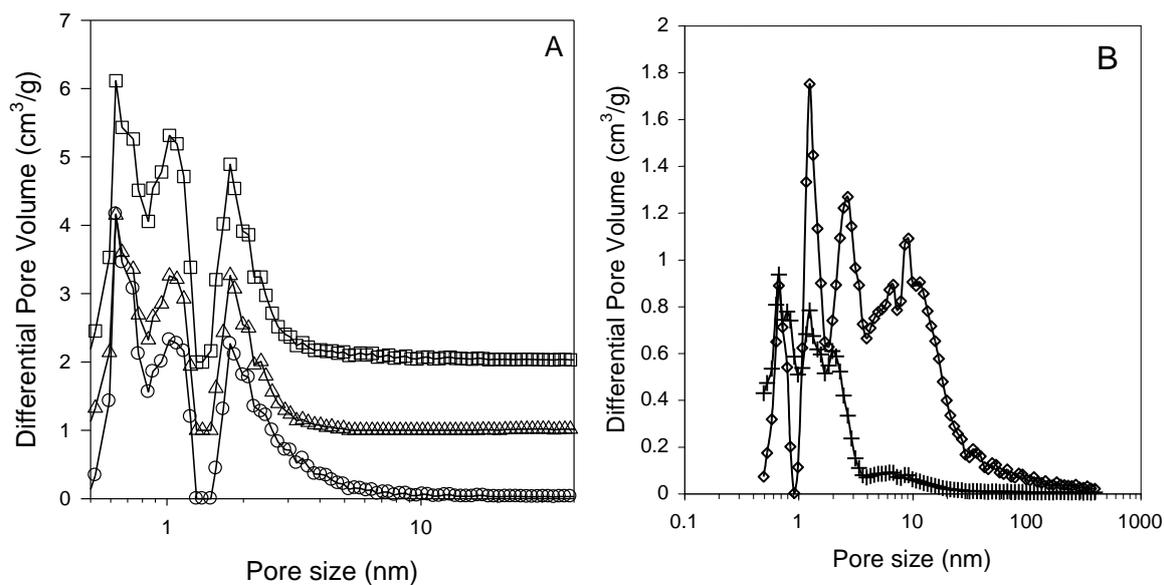


Fig. 3: Pore size distribution curves determined by applying DFT method to the N₂ adsorption isotherms (77K) of (A) carbon replicas (○) Ac-600/700-4/1, (△) FA+Ac-650-5 (Y-axis+1), (□) FA+Ac-600/700-4/1 (Y-axis+2) and (B) activated carbons (+) Ac35 and (◇) BG-ENO.

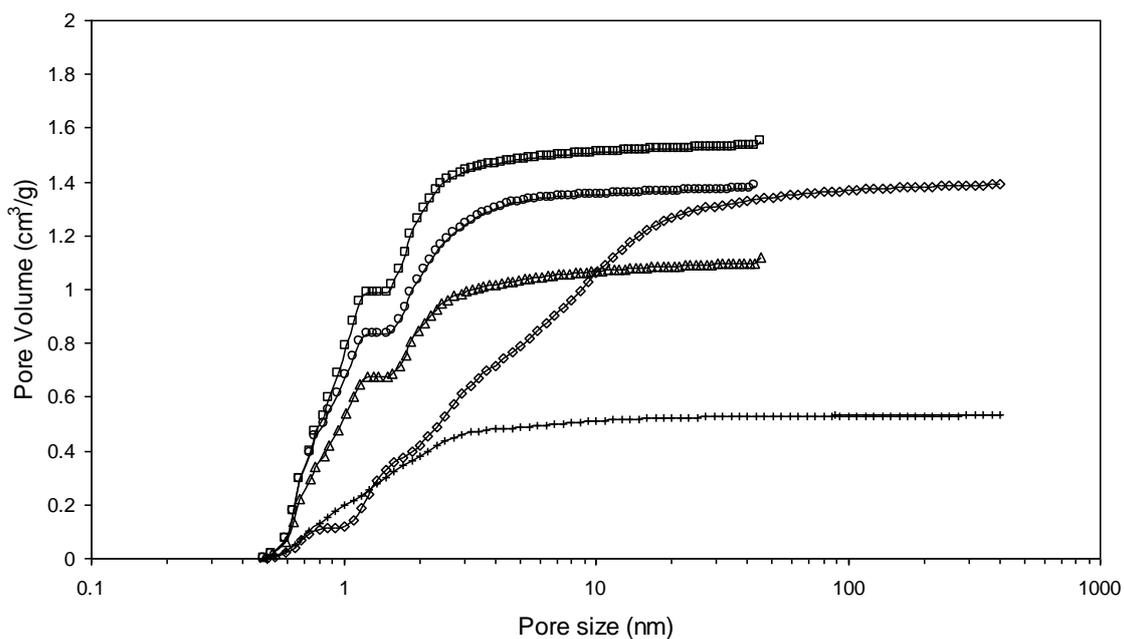


Fig. 4: DFT pore size cumulative volume graph of carbon replicas (○) Ac-600/700-4/1, (△) FA+Ac-650-5, (□) FA+Ac-600/700-4/1 and activated carbons (+) Ac35 and (◇) BG-ENO.

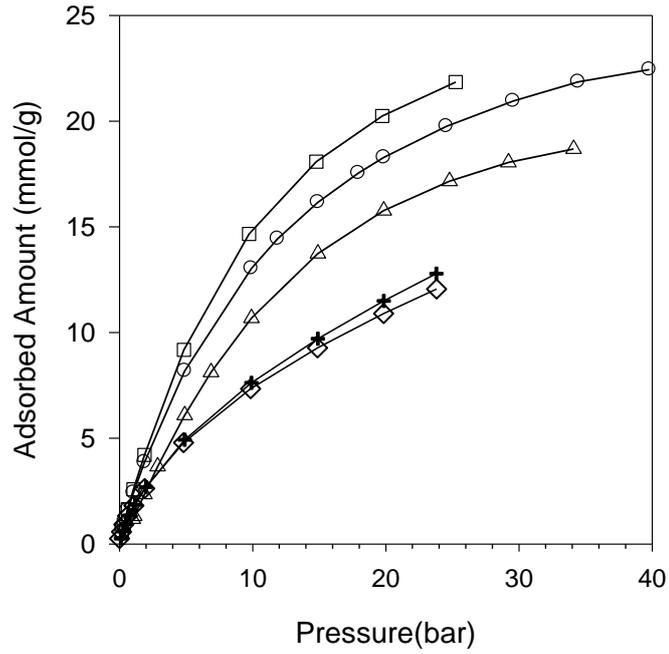


Fig. 5: CO₂ adsorption isotherms at 298K of the carbon replicas (Δ) FA+Ac-650-5, (○) Ac-600/700-4/1, (□) FA+Ac-600/700-4/1 and activated carbons (+) Ac35 and (◇) BG-ENO.

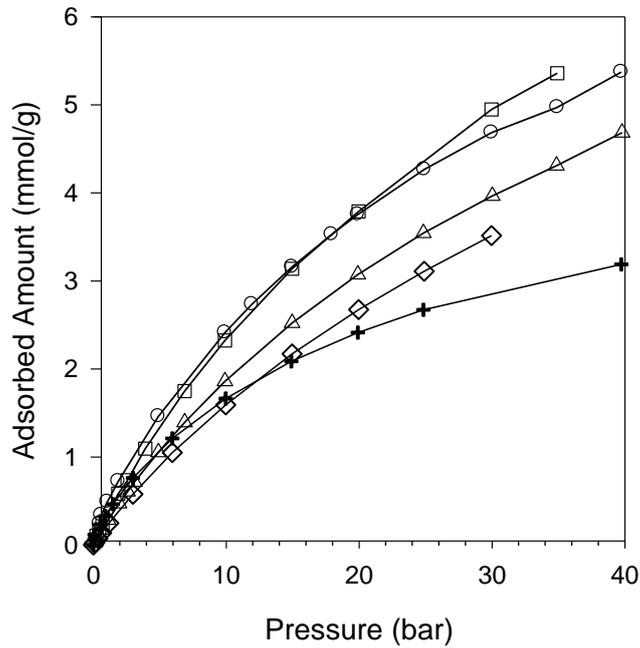


Fig. 6: N₂ adsorption isotherms at 298K of the carbon replicas (Δ) FA+Ac-650-5, (○) Ac-600/700-4/1, (□) FA+Ac-600/700-4/1 and activated carbons (+) Ac35 and (◇) BG-ENO.

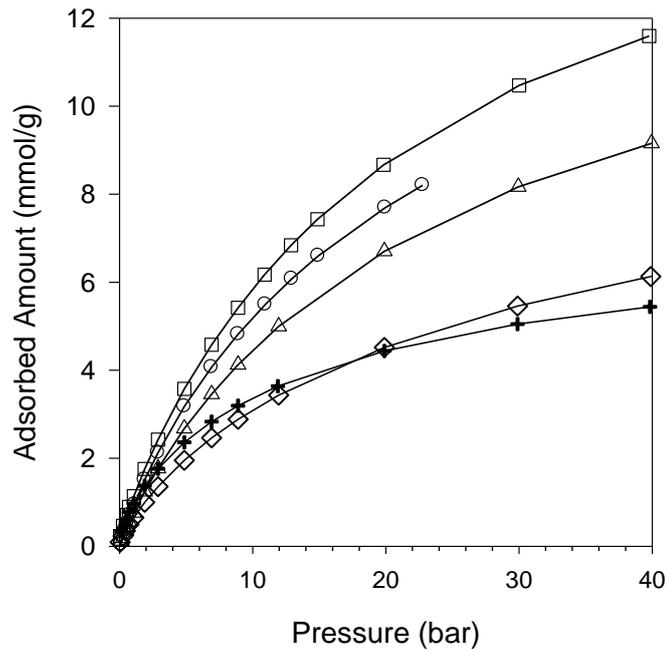


Fig. 7: CH₄ adsorption isotherms at 298K of the carbon replicas (Δ) FA+Ac-650-5, (\circ) Ac-600/700-4/1, (\square) FA+Ac-600/700-4/1 and activated carbons (+) Ac35 and (\diamond) BG-ENO.

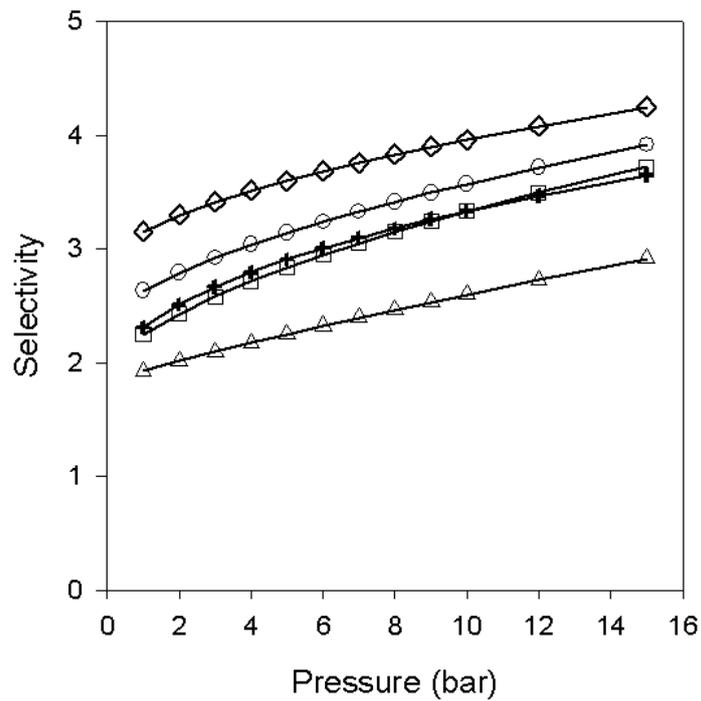


Fig. 8: Evolution of the predicted selectivity of mixtures CO₂/CH₄ = 50/50 depending on the pressure, (Δ) FA+Ac-650-5, (\circ) Ac-600/700-4/1, (\square) FA+Ac-600/700-4/1, (+) Ac35 and (\diamond) BG-ENO.

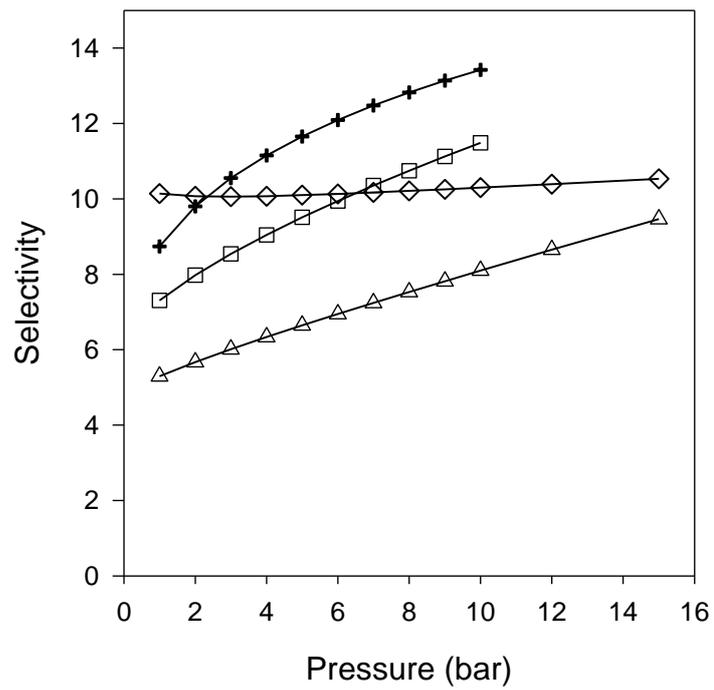


Fig. 9: Evolution of the predicted selectivity of mixtures $\text{CO}_2/\text{N}_2 = 50/50$ depending on the pressure, (Δ) FA+Ac-650-5, (\square) FA+Ac-600/700-4/1, (+) Ac35 and (\diamond) BG-ENO.

SUPPORTING INFORMATION.

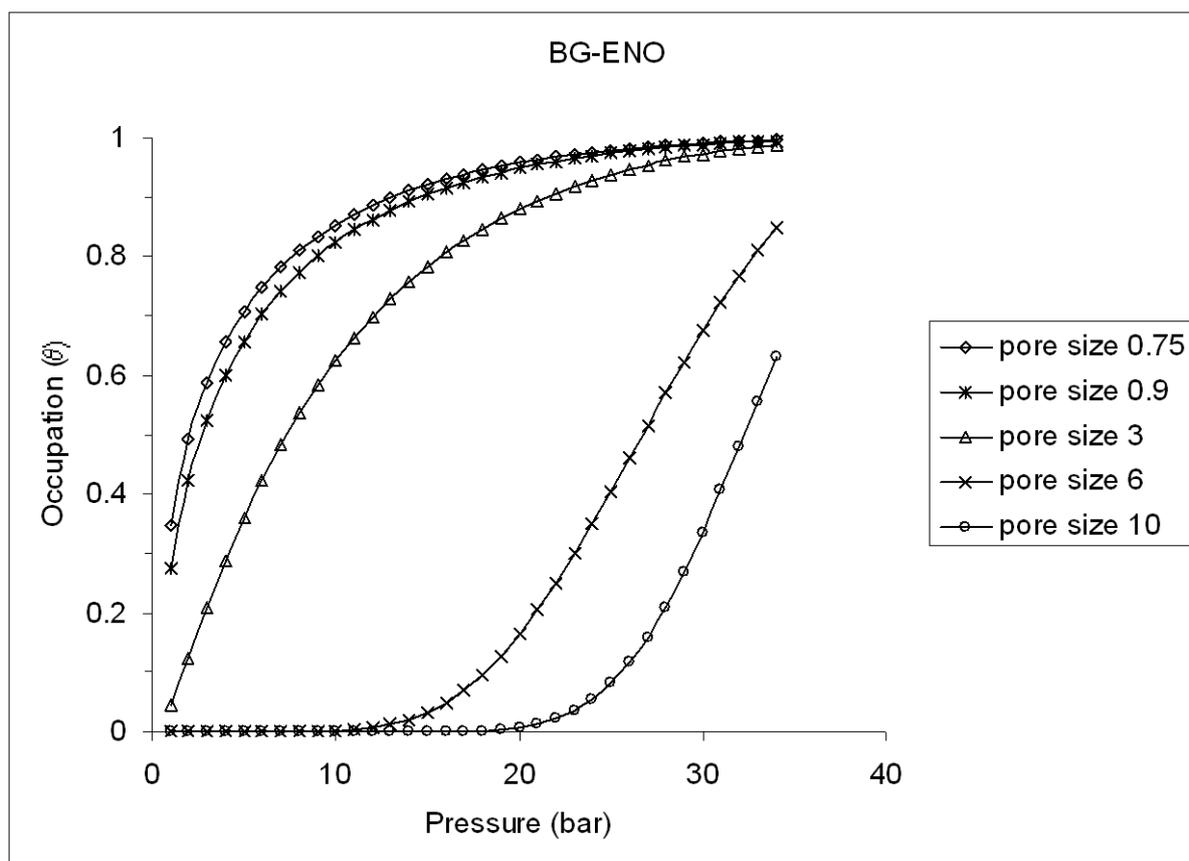


Fig. S1: Constructed composite Dubinin-Radushkevitch isotherms of BG-ENO for CO₂ at 298K for various values of pore size.

Table S2: Henry's law constants of the activated carbons from the reference [S. Himeno, T. Komatsu, S. Fujita, J. Chem. Eng. Data, 50 (2005) 369-376] at 300K.

	Henry's Law Constant (mol.kg ⁻¹ .bar ⁻¹)		Selectivity ^a CO ₂ /CH ₄	Adsorbed Amount (mmol/g)	
	CO ₂	CH ₄		CO ₂ (P~30bars, T=298K)	CH ₄ (P~30bars, T=298K)
	Norit R1 Extra	3.73	2.0	1.9	10
BPL	4.59	1.22	3.8	8	4
Maxsorb	2.44	1.31	1.9	24	10
A10 fiber	3.65	1.67	2.2	8	5
Activated carbon A	4.01	1.81	2.2	8	5

^a from Henry's constant ratio.

ANNEXE 3 : CALCUL DU DIAMETRE DES PORES ET DE L'ÉPAISSEUR DES MURS DE LA PHASE FDU-16.

Le diamètre des pores est calculé selon la règle de Gurvich : $D = \frac{6 \times V_{micro}}{S_{BET}}$, avec :

D : le diamètre des pores

V_{micro} : le volume microporeux mesuré par Dubinin-Radushkevitch

S_{BET} : la surface spécifique.

Et en faisant les hypothèses que toute la porosité des cavités sphériques est ouverte et donc accessible à l'adsorbable et que le volume microporeux mesuré provient exclusivement des cavités sphériques. On néglige donc la porosité qui lie les cavités entre elles et la microporosité désorganisée intrinsèque à la nature du carbone.

Démonstration de la règle de Durvich :

Soit V le volume d'une sphère : $v = \frac{4}{3} \Pi \left(\frac{D}{2} \right)^3$.

Soit S la surface d'une sphère : $s = 4 \Pi \left(\frac{D}{2} \right)^2$.

Dans 1g de matériau carboné, il y a N pores sphériques. Aussi, Le volume poreux est égal à N fois le volume d'une sphère et la surface poreuse est N fois la surface d'une sphère :

$$V_{micro} = N \times v = N \times \frac{4}{3} \Pi \left(\frac{D}{2} \right)^3 \text{ et } S_{BET} = N \times s = N \times 4 \Pi \left(\frac{D}{2} \right)^2 .$$

De ces deux équations, on en déduit le diamètre : $D = \frac{2 \times V_{micro} \times 3}{S_{BET}}$.

L'épaisseur des murs a été calculé à partir du paramètre de maille a et du diamètre des pores D calculé par la méthode décrite ci-dessus. En effet, le système étant cubique centré, les cavités se trouvent à chaque sommet de la maille et au centre de la maille. Aussi la grande diagonale du cube (C) est constituée de 2 sphères de diamètre D et de 2 murs d'épaisseur t :

$$C = a\sqrt{3} = 2D + 2t , \text{ donc } t = \frac{a\sqrt{3} - 2D}{2} .$$

Synthèse directe et par nanomoulage de carbones à nanoporosité contrôlée.

L'objectif de ce travail est de développer de nouveaux matériaux carbonés dont la structure poreuse est contrôlée en taille et en morphologie dès l'étape de synthèse. Nous nous sommes tout d'abord intéressés à la technique de nanomoulage. Nous avons, en premier lieu, cherché à optimiser les conditions de synthèse de la réplique carbonée de la zéolithe EMC-2 (EMT) qui a l'avantage de conduire à un diagramme de diffraction bien résolu. Ensuite, différentes zéolithes ont été utilisées comme moule en s'appuyant sur les conditions optimales définies par la première étude. Dans un troisième temps, nous avons étudié la capacité d'adsorption et de séparation de gaz à température ambiante de la réplique carbonée de la zéolithe Y (FAU). L'inconvénient de cette technique est qu'elle est multi-étapes et de grandes quantités ne peuvent être obtenues. Aussi, nous avons cherché à développer d'autres méthodes d'obtention de carbones poreux. Nous nous sommes alors intéressés à la synthèse basée sur l'auto-assemblage entre un tensioactif structurant et un polymère précurseur de carbone. Nous avons cherché à comprendre le mécanisme de formation de ces matériaux et l'influence des différents paramètres de synthèse. Ce type de synthèse permet également l'obtention de composites silice/carbone mésoporeux lorsqu'un précurseur silicique est ajouté au milieu de synthèse. En outre, nous avons étudié la synthèse et la caractérisation de composites obtenus par « tapissage » des pores d'un matériau silicique par une couche de carbone. Les matériaux obtenus présenteraient alors des pores de plus petits diamètres dont la surface aurait des caractéristiques proches de celles de matériaux carbonés.

Mots clés : nanomoulage, carbones poreux, contrôle de la porosité, synthèse directe, mécanisme, composite silice/carbone, mésostructuration.

Obtention of carbon materials with controlled nanoporosity by direct synthesis and nanocasting technique.

The aim of this work is to develop new carbon materials with controlled pore structure and to control the size and the morphology of pore structure during the synthesis step. First we interested to the nanocasting technique and to optimise the synthesis conditions in order to obtain the carbon replica of zeolite EMC-2 (EMT). The use of this zeolite allows to obtain well resolved X-ray diffraction pattern. Then carbon replicas have been obtained by using various zeolites as mould and the optimal conditions defined during the first study. The adsorption and separation capacities of carbon replica of zeolite Y (FAU) have been studied. But this technique is multi-step and it is not possible to obtain large quantities. Also other methods in order to obtain porous carbons have been developed. We interested to the synthesis by self-assembly between surfactant as structuring agent and polymer as carbon precursor. We tried to understand the formation mechanism and the influence of synthesis parameters. These types of synthesis allow to obtain mesoporous silica/carbon composite if silicic precursor is added. Moreover, we studied the synthesis and the characterization of carbon-coated porous silica. The obtained materials have pores with smaller diameters but their surfaces have the same characteristics than carbon materials.

Keywords: nanocasting, porous carbons, control of porosity, direct synthesis, mechanism, silica/carbon composite, mesostructuration.