



HAL
open science

Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : application à la catalyse acide

Stéphanie Pega

► **To cite this version:**

Stéphanie Pega. Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : application à la catalyse acide. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2008. Français. NNT : 2008PA066352 . tel-00812642

HAL Id: tel-00812642

<https://theses.hal.science/tel-00812642v1>

Submitted on 12 Apr 2013

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

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

**THESE DE DOCTORAT DE
L'UNIVERSITÉ PIERRE ET MARIE CURIE**

Spécialité

PHYSIQUE ET CHIMIE DES MATERIAUX

Présentée par

Stéphanie PEGA

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE PIERRE ET MARIE CURIE

Sujet de la thèse :

Développement et caractérisation de matériaux fonctionnels à base d'aluminosilicates micro et mésoporeux : application à la catalyse acide

Soutenance prévue le 25 septembre 2008,

Devant le jury composé de :

M. Clément SANCHEZ	Directeur de recherche au CNRS	Directeur de thèse
M. Bao-Lian SU	Professeur à Université de Namur - Belgique	Rapporteur
M. Francesco Di RENZO	Directeur de recherche au CNRS	Rapporteur
M. Bruno CHAUDRET	Directeur de recherche au CNRS	Examineur
M. Joël PATARIN	Directeur de recherche au CNRS	Examineur
M. Cédric BOISSIERE	Chargé de recherche au CNRS	Examineur
Mlle. Alexandra CHAUMONNOT	Docteur-Ingénieur en R&D à l'IFP	Examinatrice
M. Patrick EUZEN	Docteur-Ingénieur chez AXENS	Membre invité

Lexique

ATG : analyse thermogravimétrique

BET : Brunauer-Emmett-Teller, méthode de calcul de la surface spécifique à partir de isothermes d'adsorption d'azote

CEP : capacité d'échange de protons (dans ce travail, en mmol H⁺ / g de silice)

CP : transfert par polarisation croisée (en RMN, *via* l'interaction dipolaire)

CPG : chromatographie en phase gaz

CTAB : bromure de cetyltriméthylammonium C₁₆H₃₉N⁺(CH₃)₃,Br⁻

DGC : cristallisation d'un solide par post-traitement en présence de vapeur (Dry Gel Conversion)

DRX : diffraction des rayons X

EO : oxyde d'éthylène (Ethylene Oxide)

F127 : copolymère Pluronic F127 de formule [EO]₁₀₆-[PO]₇₀-[EO]₁₀₆

INEPT : transfert de polarisation *via* l'interaction scalaire J (liaison chimique) en RMN

IRTF : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

MAS : rotation à l'angle magique de 54,7° (Magic Angle Spinning)

P123 : copolymère Pluronic P123 de formule [EO]₂₀-[PO]₇₀-[EO]₂₀

PO : oxyde de propylène (Propylene Oxide)

RMN : résonance magnétique nucléaire

SBA : tri-sec-butoxyde d'aluminium de formule Al(OC₄H₉)₃

SBU : unité structurale secondaire d'une structure zéolithique (Secondary Building Unit)

TEOS : tétraéthylorthosilicate de formule Si(OEt)₄

TLC : mécanisme de mésostructuration par réplique d'une mésophase cristal liquide micellaire (True Liquid Crystal templating)

TPABr : bromure de tétrapropylammonium de formule (CH₃H₇)₄N⁺, Br⁻

TPAOH : hydroxyde de tétrapropylammonium de formule (CH₃H₇)₄N⁺, HO⁻

Sommaire

Introduction Générale.....	9
Chapitre I : étude bibliographique – exposé du sujet.....	15
<i>I.A Introduction.....</i>	<i>17</i>
I.A.1 Les solides acides en raffinage et pétrochimie.....	17
I.A.2 chimie sol-gel : formation de réseaux d’oxydes par condensation de précurseurs inorganiques	20
<i>I.B Les zéolithes.....</i>	<i>23</i>
I.B.1 Définition et description structurale.....	23
I.B.2 Propriétés.....	24
I.B.3 Synthèse des zéolithes.....	26
<i>I.C Les aluminosilicates mésostructurés</i>	<i>29</i>
I.C.1 Principe de la synthèse d’aluminosilicates mésostructurés.....	29
I.C.2 Synthèse par voie aérosol.....	32
I.C.3 Propriétés des aluminosilicates mésostructurés	36
<i>I.D Vers des aluminosilicates mésostructurés zéolithiques</i>	<i>38</i>
I.D.1 Mésostructuration d’entités ‘précurseurs de zéolithe’	39
I.D.2 Re-cristallisation par voie sèche d’aluminosilicates mésoporeux.....	41
<i>I.E Conclusions et objectifs de la thèse</i>	<i>42</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>43</i>
Chapitre II : partie expérimentale....	47
<i>II.A Démarche méthodologique.....</i>	<i>49</i>
<i>II.B Choix du système</i>	<i>51</i>
<i>II.C Protocole de Synthèse.....</i>	<i>52</i>
<i>II.D Caractérisations.....</i>	<i>57</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>59</i>
Chapitre III : structuration en milieu basique d’aluminosilicates à larges pores.....	61
<i>III.A Système modèle pure silice – synthèse et étude structurale.....</i>	<i>63</i>
<i>III.B Synthèse des matériaux aluminosilicates.....</i>	<i>68</i>
III.B.1 Obtention de solutions aluminosilicates atomisables	68
III.B.2 Composition des matériaux synthétisés	72
<i>III.C Etude de la texture et de la structuration des matériaux aluminosilicates.....</i>	<i>80</i>
III.C.1 Observation des matériaux par MET.....	80
III.C.2 Influence du TPAOH.....	85
III.C.3 Influence de l’alcalinité du milieu et des ions TPA+	91
III.C.4 Origine de la microporosité – étude des espèces organiques dans les produits bruts..... ;.....	94
III.C.5 Influence de la teneur en aluminium	103
III.C.6 Mécanisme de structuration – rationalisation de l’influence des différents paramètres	105
III.C.7 Influence du F127.....	111

III.C.8 Synthèse pauvre en éthanol	113
III.D Conclusions	115
Références bibliographiques	117

Chapitre IV : structuration en milieu basique d'aluminosilicates contenant des entités zéolithiques préformées..... 119

Introduction	121
IV.A Système modèle pure silice : synthèse et structuration avec mûrissement	121
IV.A.1 Cristallisation et cinétique de croissance de la nano-MFI pure silice	121
IV.A.2 Synthèses.....	126
IV.A.3 Structuration	127
IV.B Synthèse et structuration de matériaux aluminosilicates avec mûrissement	134
IV.B.1 Cristallisation et cinétique de croissance de la nano-MFI en présence d'aluminium	134
IV.B.2 Synthèses.....	139
IV.B.3 Caractérisations	140
IV.C Conclusions	149
Références bibliographiques	150

Chapitre V : caractérisation du réseau inorganique et des propriétés acides..... 151

Introduction	153
V.A Physico-chimie du réseau inorganique – étude par spectroscopie RMN du solide... 153	153
V.A.1 Spectroscopie RMN ²⁷ Al MAS et MQ-MAS des matériaux hydratés	154
V.A.2 Spectroscopie RMN ²⁷ Al écho MAS des matériaux déshydratés	160
V.A.3 Spectroscopie RMN ¹ H écho MAS et TRAPDOR { ²⁷ Al}- ¹ H des matériaux déshydratés	165
V.B Propriétés catalytiques et acides	171
V.B.1 Matériaux étudiés.....	171
V.B.2 Test catalytique d'isomérisation du m-xylène.....	172
V.B.3 Adsorption-désorption de lutidine suivie par IRTF	181
V.B.4 Corrélation entre propriétés acides et propriétés catalytiques ?	185
V.C Conclusions	190
Références bibliographiques	192

Chapitre VI : synthèse en voie aérosol – une approche modulable pour la synthèse de catalyseurs hétérogènes spécifiques..... 193

VI.A Introduction	195
VI.B Silices fonctionnalisées acides sulfoniques synthétisées en milieu acide	196
VI.B.1 Introduction – rappels bibliographiques	196
VI.B.2 Partie expérimentale	196
VI.B.3 Caractérisation des matériaux	197
VI.B.4 Test catalytique	203
VI.C Matériau Titano-alumino-silicate mésostructuré synthétisé en milieu basique par atomisation	206
VI.C.1 Synthèse d'un matériau de rapports molaires Si/Al = 12 et Si/Ti = 25.....	206
VI.C.2 Caractérisations	207
VI.D Conclusions	209

Références bibliographiques	210
Conclusion Générale	211
Annexes	219
Annexe A : RMN – éléments théoriques et compléments expérimentaux	ii
A.1 Eléments théoriques.....	ii
A.2 RMN solide ¹³ C, ²⁷ Al, ¹ H.....	vi
A.3 RMN liquide ²⁹ Si et ²⁷ Al	x
Annexe B : Adsorption de lutidine (2,6 diméthylpyridine)	xi
B.1 Principe	xi
B.2 Protocole expérimental	xiii
B.3 Traitement des spectres.....	xiv
Annexe C : DRX et DLS	xvi
C.1 Diffraction des rayons X.....	xvi
C.2 Diffusion de lumière (DLS)	xvii
Annexe D : Volumétrie à l'azote [1,2].....	xviii
D.1 Théorie.....	xviii
D.2 Conditions expérimentales et traitement des données	xxiv
Annexe E : test d'isomérisation du méta-xylène.....	xxix
Annexe F. Comparaison des textures des matériaux synthétisés par atomisation selon le volume de la solution de synthèse.....	xxxi
Annexe G. Synthèse et caractérisation des matériaux non synthétisés par atomisation.....	xxxiii
G.1 Xérogels G-017-12 et G-023-12 :	xxxiii
G.2 Zéolithes 036-Si-MFI et 017-25-MFI synthétisées à 80°C.....	xxxiv
G.3 Zéolithe 017-25-hMFI synthétisée en conditions hydrothermales.....	xxxv
Annexe H : Articles publiés ou en cours de publication	xxxvii

Introduction générale

D'après le scénario de référence de l'AIE (Agence Internationale de l'Energie), la demande mondiale en énergie primaire devrait croître de 53 % entre 2004 et 2030. L'électricité et les transports sont notamment les secteurs dont la demande en énergie va augmenter le plus rapidement au niveau mondial [1].

A l'heure actuelle, la consommation de pétrole se concentre de plus en plus sur les secteurs des transports et de la pétrochimie, où il est difficilement substituable à court et moyen terme. Il représente 97% de l'énergie consommée dans les transports. En parallèle, le prix du baril bat des records quotidiennement, ce qui est symptomatique d'une transition entre l'ère du pétrole facile, abondant et bon marché, que nous quittons pour entrer dans l'ère du pétrole technologique et cher. Cette transition rend nécessaire la recherche de solutions énergétiques alternatives, comme par exemple la production de carburants à partir de gaz, de charbon ou de la biomasse ou, à plus long terme, des technologies de type hydrogène/pile à combustible. En attendant, il est un enjeu majeur d'optimiser l'utilisation des réserves de pétrole afin de laisser le temps à ces alternatives d'arriver à maturation [2].

Le progrès technique est une clé essentielle qui permet de repousser l'échéance de la fin du pétrole. Dans les domaines de l'exploration et de l'extraction, il est possible d'augmenter virtuellement les réserves de pétrole grâce à de nouvelles technologies offrant les moyens de trouver de nouveaux gisements, ou d'en exploiter certains qui étaient inaccessibles jusqu'à présent (dans les fonds marins par exemple). D'autre part, seul 35 % du pétrole contenu dans un gisement est aujourd'hui récupéré. Un autre enjeu technique est donc d'augmenter le taux de récupération du pétrole. Un pour cent de récupération supplémentaire, sur l'ensemble des gisements, correspond, en effet, à deux années de production mondiale. Cependant, ces fractions pétrolières, sur lesquelles on pourrait gagner en terme d'extraction, sont des hydrocarbures lourds. D'autres challenges se présentent donc, dans le domaine du raffinage cette fois, comme valoriser avec le rendement le plus grand possible le pétrole extrait, y compris les coupes lourdes qui sont plus difficiles à transformer [2].

Les carburants conventionnels, l'essence et le gazole, sont les deux principaux produits finis issus du raffinage du pétrole brut. La demande pour ces produits a fortement augmenté ces dernières décennies du fait du développement des transports routiers. Depuis, vingt ans, la consommation en gazole a plus que doublé dans les pays européens sous l'impulsion d'une forte augmentation du marché diesel des voitures particulières et d'un développement important du trafic routier de marchandises par camion. Or le raffinage doit s'adapter à la demande de carburant. Aussi, la production de gazole doit-elle être favorisée pour le marché européen [2].

L'IFP a pour rôle de chercher et développer des solutions techniques à tous les niveaux et dans tous les domaines connexes à l'exploitation du pétrole. L'intégralité des enjeux présentés ci-dessus fait donc l'objet de recherches au sein de cet institut. En

particulier, les problématiques de raffinage des coupes lourdes ainsi que de la production préférentielle de gazole sont au cœur de nombreux projets d'étude au sein du département Génie des Matériaux Divisés, qui met au point des catalyseurs hétérogènes pour le raffinage ou la pétrochimie. C'est dans ce contexte que s'est développé ce travail de thèse financé par l'IFP.

La conversion de charges lourdes (distillant au dessus de 350°C) se fait principalement par des réactions de craquage ou d'hydrocraquage catalytiques. Ces procédés consistent à fragmenter une coupe pétrolière lourde en hydrocarbures de masse moléculaire plus faible sur un catalyseur acide solide. Les réactions se font à une température voisine de 400 - 500°C, soit à une pression proche de l'atmosphérique pour craquage, soit sous forte pression d'hydrogène pour l'hydrocraquage. Les solides acides utilisés pour la catalyse de ces réactions sont des composés aluminosilicates naturels ou de synthèse. Leur activité (pourcentage de charge convertie) et leur sélectivité (orientation de la réaction vers différents produits) dépend de leur physicochimie et de leur caractéristiques structurales et texturales [3].

Les zéolithes, composés aluminosilicates cristallins, ont une porosité structurale parfaitement définie et organisée, avec un faible diamètre de pores (inférieur à 1 nm en général), et une acidité forte en partie liée à la structure cristalline de leur réseau inorganique. Ces matériaux sont très largement utilisés à l'heure actuelle comme supports acides pour le raffinage en général. Dans le cas de la conversion de coupes lourdes, les molécules très encombrées ne peuvent diffuser correctement dans la porosité de ces matériaux. La mise en forme du catalyseur à base de zéolithe prend alors toute son importance : les cristaux sont mélangés à une phase d'alumine ou d'aluminosilicate amorphe, généralement par extrusion. L'acidité, bien que modérée, et la texture plus ouverte de ce liant permet de pré-craquer les molécules encombrées. Les produits générés par ce pré-craquage peuvent plus facilement diffuser et réagir dans la zéolithe. Dans certains cas, les aluminosilicates amorphes sont même préférés en remplacement total de la zéolithe, par exemple pour des considérations de sélectivité afin de favoriser la production de gazole [3]. Le problème est que l'activité de ces aluminosilicates amorphes est plus faible que celle des zéolithes. C'est pourquoi, un large effort de recherche a été développé ces 20 dernières années en sciences des matériaux poreux dans le but de trouver des matériaux ayant des propriétés intermédiaires entre celles des aluminosilicates amorphes et celles des zéolithes. De tels matériaux pourraient s'avérer optimaux pour la conversion de charges lourdes orientée vers la production de gazole.

C'est dans cette optique que les chercheurs de Mobile Corp ont abouti en 1992 à la synthèse d'un matériau mésostructuré [4]. Ils se sont en fait inspirés de la synthèse par voie sol-gel de zéolithes mais ont remplacé le 'gabarit' moléculaire, qui génère la microporosité de

ces composés, par un gabarit supramoléculaire, des micelles de tensioactifs, pour générer dans le solide inorganique des pores organisés de plus grande taille. Les premiers matériaux mésostructurés obtenus, les maintenant très largement connus MCM-41, ont en l'occurrence des pores de 2 à 4 nm de diamètre, organisés à longue distance dans le matériau. Ce travail a marqué le début du développement spectaculaire de la synthèse de matériaux mésostructurés. La grande souplesse de ce concept de synthèse a permis de développer des matériaux de composition extraordinairement variée (oxydes métalliques variés, oxophosphates métalliques, etc.), de taille de pores contrôlée entre 2 et 30 nm, formant des réseaux organisés à 1, 2 ou 3 dimensions (2D hexagonal, cubique, lamellaire, vermiculaire, etc.) et développant de hautes surfaces spécifiques [5]. Ces matériaux présentent donc une structure poreuse très attractive pour la catalyse du craquage ou de l'hydrocraquage de coupes lourdes. Pourtant, Les aluminosilicates mésostructurés ils se sont révélés, jusqu'à présent, inexploitable pour ces applications du fait de la nature amorphe de leur réseau inorganique qui leur confère une faible résistance hydrothermomécanique et une acidité modérée.

Un pas en avant a été franchi avec le concept 'bottom-up' de mésostructuration de germes zéolithiques. Contrairement aux synthèses 'classiques' d'aluminosilicates mésostructurés évoquées précédemment, une première étape consiste ici à préformer des germes de zéolithe par traitement hydrothermal d'un mélange des précurseurs inorganiques et du gabarit moléculaire adéquat. Un tensioactif est ajouté dans une deuxième étape, avec éventuellement un ajustement du pH du mélange, et un matériaux mésostructuré est précipité, en général par traitement hydrothermal. Avec des conditions de synthèse bien ajustées, le solide ainsi obtenu est mésostructuré et ses murs sont amorphes en terme de diffraction des rayons X aux grands angles. Toutefois, l'incorporation des germes de zéolithe dans les murs du matériau est avérée puisque la résistance hydrothermale et l'acidité de ces matériaux sont améliorées par rapport aux matériaux aluminosilicates mésostructurés 'classiques' [6,7]. Ces matériaux à l'essor très récents deviennent donc potentiellement plus intéressants en terme de performances catalytiques que les catalyseurs actuels à base de zéolithe ou d'aluminosilicates amorphes pour les applications visées.

D'autre part, des efforts, doivent également être menés afin d'optimiser les coûts de production des nouveaux supports catalytiques envisagés. Dans cette optique, l'IFP a trouvé un intérêt à la synthèse de matériaux mésostructurés par voie aérosol. Contrairement à la méthode classique, qui procède par précipitation du solide dans un récipient fermé et impose le recyclage d'un grand volume d'effluents à pH extrêmes, ce procédé fonctionne en continu et produit peu de déchets. La solution de précurseurs est atomisée en fines gouttelettes, puis l'aérosol est séché en quelques secondes, par traitement thermique, pour donner une fine poudre solide. Outre son fonctionnement en continu, ce procédé présente les avantages d'être souple et relativement simple à mettre en œuvre, de simplifier l'étape de récupération du

solide, et de permettre d'ajuster précisément la composition finale du solide. Depuis quelques années, il a été appliqué avec succès à la synthèse de matériaux mésostructurés, essentiellement siliciques. Depuis l'année 2000, l'équipe travaillant sur les matériaux hybrides au sein du laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris, s'y est particulièrement intéressé. Très tôt, une collaboration est née entre ce laboratoire et l'IFP a permis de synthétiser des aluminosilicates mésostructurés par ce procédé [8]. Toutefois, le protocole de synthèse utilisé était dérivé de la synthèse par précipitation de matériaux mésostructurés 'classiques'. Les matériaux ainsi obtenus par voie aérosol se révèlent, tout comme ces derniers, d'acidité modérée et de faible résistance hydrothermale.

Le présent travail se place dans l'optique d'optimiser de la manière la plus globale possible à la fois les performances des matériaux recherchés et leur mode de synthèse. C'est pourquoi nous avons cherché à appliquer le procédé de synthèse en voie aérosol à la synthèse d'aluminosilicates mésostructurés, micro- et mésoporeux, ayant un mur inorganique optimisé, c'est à dire se rapprochant d'une structure zéolithique. A la suite d'une étude bibliographique reprenant de manière détaillée les différents aspects présentés dans cette introduction, nous allons exposer les objectifs visés et la stratégie de synthèse développée dans ce travail. Deux chapitres décriront ensuite la structure des matériaux qui ont pu être obtenus dans des conditions de synthèse originales, avec ou sans préformation d'entités zéolithiques. Le chapitre suivant développera les propriétés physico-chimiques et acides de ces matériaux. Enfin, nous montrerons dans un dernier chapitre, à travers deux exemples, que l'utilisation de ce procédé de synthèse peut être élargie à la production d'autres types de catalyseurs que les supports acides aluminosilicates (matériaux hybrides acides et matériaux oxydes multifonctionnels).

- [1] AIE World Energy Outlook 2006
- [2] <http://www.ifp.fr/espace-decouverte-mieux-comprendre-les-enjeux-energetiques>
- [3] C. Marcilly, *Catalyse acido-basique Application au raffinage et à la pétrochimie*. Technip ed. Vol. 2. **2003**, Paris.
- [4] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, (114), **1992**, 10834.
- [5] G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, *Chem. Rev.*, (102), **2002**, 4093-4138.
- [6] Y. Liu and T.J. Pinnavaia, *Journal of Materials Chemistry*, (12), **2002**, 3179-3190.
- [7] F.-S. Xiao, *Topics in Catalysis*, (35), **2005**, 9-24.
- [8] A. Coupé, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris), **2005**

Chapitre I :
étude bibliographique – exposé du sujet

<i>I.A Introduction</i>	17
I.A.1 Les solides acides en raffinage et pétrochimie.....	17
I.A.1.i Réactions catalytiques en catalyse acide.....	17
I.A.1.ii Influence de la nature du catalyseur.....	18
I.A.2 chimie sol-gel : formation de réseaux d'oxydes par condensation de précurseurs inorganiques	20
I.A.2.i Principe	20
I.A.2.ii Cas des systèmes aluminosilicates en milieu basique.....	21
I.A.2.iii Texturation.....	23
<i>I.B Les zéolithes</i>	23
I.B.1 Définition et description structurale.....	23
I.B.2 Propriétés.....	24
I.B.3 Synthèse des zéolithes	26
<i>I.C Les aluminosilicates mésostructurés</i>	29
I.C.1 Principe de la synthèse d'aluminosilicates mésostructurés.....	29
I.C.2 Synthèse par voie aérosol.....	32
I.C.2.i Structuration par auto-assemblage induit par évaporation	32
I.C.2.ii Structuration par décomposition spinodale de phases.....	33
I.C.2.iii Procédé de synthèse en voie aérosol.....	35
I.C.3 Propriétés des aluminosilicates mésostructurés	36
<i>I.D Vers des aluminosilicates mésostructurés zéolithiques</i>	38
I.D.1 Mésostructuration d'entités 'précurseurs de zéolithe'	39
I.D.2 Re-cristallisation par voie sèche d'aluminosilicates mésoporeux.....	41
<i>I.E Conclusions et objectifs de la thèse</i>	42
<i>Références bibliographiques</i>	43

I.A Introduction

Ce travail de thèse porte sur la synthèse par voie aérosol et la caractérisation d'aluminosilicates mésostructurés acides pour la catalyse. Des notions sur les catalyseurs acides, leurs propriétés et leur synthèse par voie sol-gel seront données dans cette introduction. Puis, une deuxième partie se focalisera sur les zéolithes, aluminosilicates microporeux cristallisés et d'acidité forte qui sont largement utilisés industriellement. Une troisième partie présentera l'intérêt que les matériaux aluminosilicates mésostructurés amorphes peuvent avoir pour la catalyse *via* la description de leurs propriétés et d'un procédé de synthèse innovant, par voie aérosol, particulièrement intéressant en terme de production industrielle. Dans une quatrième partie, l'état de l'art sera présenté sur la synthèse de matériaux combinant à la fois les propriétés physicochimiques des zéolithes et les propriétés structurales des matériaux mésostructurés. En conclusion, les objectifs de la thèse seront détaillés à la lumière de l'étude bibliographique.

I.A.1 Les solides acides en raffinage et pétrochimie

La distillation du pétrole brut conduit à la formation de différentes coupes pétrolières qui sont elles-mêmes transformées de manière à les valoriser. La tendance actuelle est à la valorisation de plus en plus poussée des coupes les plus lourdes (plus de 25 carbones) afin d'augmenter le rendement d'exploitation des gisements de pétrole. Celles-ci peuvent être converties en distillats légers et moyens de type essence, gazole ou kérosène vendus sur le marché en tant que carburants. Les réactions de craquage catalytique, d'hydrocraquage et d'isomérisation mises en jeu dans le raffinage des coupes lourdes sont rendues possibles par catalyse hétérogène. Une introduction aux concepts de la catalyse acide en particulier est développée dans cette partie.

I.A.1.i Réactions catalytiques en catalyse acide

Une transformation chimique d'hydrocarbures par catalyse acide fait intervenir comme intermédiaires réactionnels des carbocations tels que l'ion carbénium R_3C^+ et l'ion carbonium R_5C^+ . Il est généralement admis que ces intermédiaires réactionnels sont générés par des sites acides de Brønsted, souvent portés par un catalyseur de type oxyde. Toutefois, il n'est pas exclu que des sites acides de Lewis portés par le solide acide puissent également participer de manière coopérative à la réaction. Les ions carbéniums sont générés selon différentes réactions : abstraction d'un hydrure H^- à un hydrocarbure saturé ou addition d'un proton à une molécule insaturée, par exemple. Ils sont alors adsorbés à la surface du catalyseur ou stabilisés sous forme d'alcoxyde (Fig. I.1.a). Interviennent ensuite différentes transformations

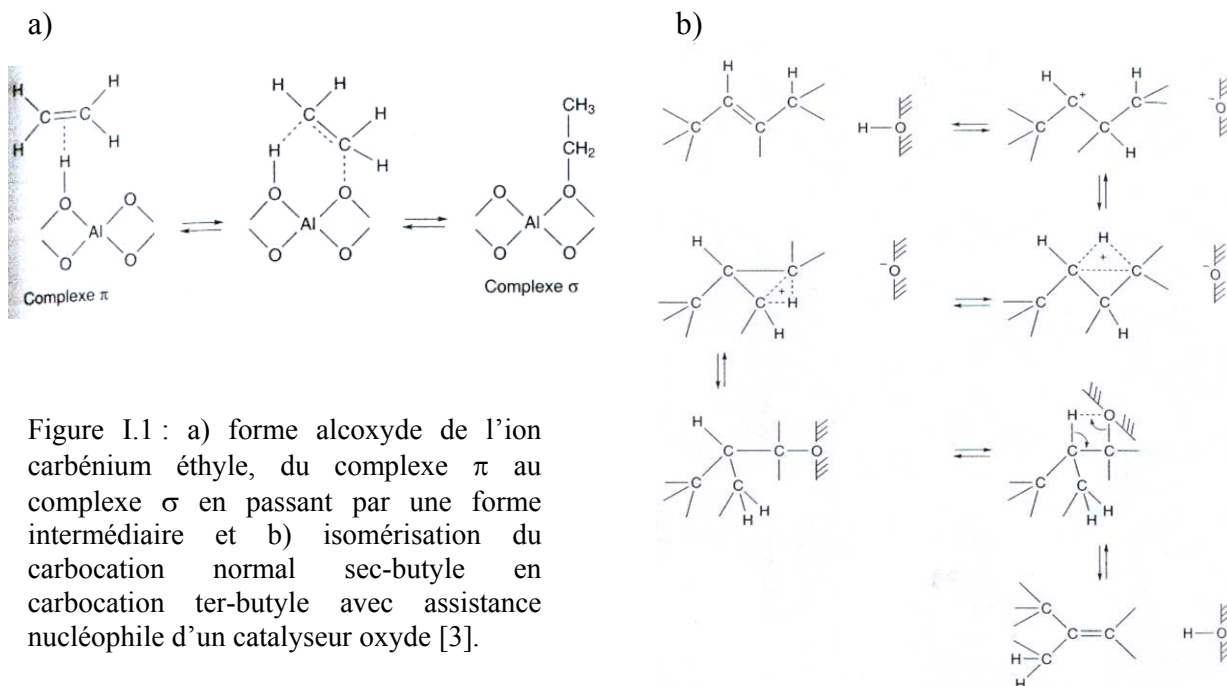


Figure I.1 : a) forme alcoxyde de l'ion carbénium éthyle, du complexe π au complexe σ en passant par une forme intermédiaire et b) isomérisation du carbocation normal sec-butyle en carbocation ter-butyle avec assistance nucléophile d'un catalyseur oxyde [3].

selon des mécanismes intramoléculaires : isomérisations, β -scissions, cyclisations ; et intermoléculaires : transferts de protons, transferts d'hydrures, alkylations et polymérisations (Fig. I.1.b). Au final, la molécule transformée désorbe de la surface du catalyseur et est relarguée : c'est le produit de la réaction [3].

I.A.1.ii Influence de la nature du catalyseur

Maîtriser le rendement et l'orientation des réactions industrielles de conversion des hydrocarbures nécessite à la fois de déterminer une combinaison optimale de conditions opératoires (température, pression, concentration) mais aussi de sélectionner un catalyseur approprié. Un catalyseur pour une réaction donnée est caractérisé par : i) son activité, qui est liée au rendement de la réaction puisque que c'est la mesure de la quantité de réactifs que le solide peut transformer par unité de temps ; ii) sa sélectivité envers un produit donné, qui est le pourcentage d'un produit donné formé par rapport à la quantité totale de réactifs transformés. Outre sa physicochimie, qui détermine la force et le nombre des sites actifs, la texture du matériau est également une de ses propriétés essentielles dans la mesure où les sites réactionnels se trouvent à sa surface. Ainsi, à propriétés chimiques équivalentes, plus la surface accessible aux réactifs est grande, plus grande sera l'activité du catalyseur sera importante à masse de catalyseur équivalente. Au final, le choix ou le design d'un bon catalyseur acide doit prendre en compte la combinaison de son acidité et de sa texture [3].

Prenons l'exemple de l'hydrocraquage afin d'illustrer l'effet combiné des deux paramètres texture et acidité. Les catalyseurs de type aluminosilicate amorphe maximisent la production de distillats moyens. D'un autre coté, les catalyseurs à base de zéolithe tendent à

maximiser la coupe naphta plus légère, ont une activité catalytique plus élevée et se désactivent par cokage plus rapidement. Ces différences viennent des effets combinés de l'acidité et de la texture de ces différents matériaux. Tout d'abord, les zéolithes, qui sont cristallines, ont des acidités plus fortes que les amorphes, ce qui les rend plus actives. D'un autre côté, plus les sites acides sont forts, plus la désorption des intermédiaires réactionnels des sites actifs est lente, ce qui influe sur la sélectivité. D'autre part, la taille étroite des pores zéolithiques augmente la probabilité d'adsorption des molécules sur les sites catalytiques par effet de confinement. Les molécules vont donc, entre autre, réagir en moyenne un plus grand nombre de fois avec la surface du catalyseur avant d'être relarguées. Ceci induit un 'sur-craquage' et donc la production de coupes plus légères. La faible taille des pores des zéolithes est également responsable d'un blocage assez rapide de la porosité par formation de coke, mais aussi d'effets d'exclusion stérique. Ainsi, l'activité catalytique chute rapidement en fonction du temps de contact avec les réactifs (phénomène de désactivation) et la formation d'isomères branchés trop volumineux peut être défavorisée au profit de la formation d'isomères linéaires. La transformation de réactifs trop gros peut également être totalement interdite faute de pouvoir pénétrer dans les micropores des zéolithes. Au contraire, la mésomacroporosité des aluminosilicates amorphes autorise la diffusion de réactifs encombrés. Ceci peut justifier leur emploi, notamment dans le cas du traitement de coupes lourdes, malgré leur plus faible activité. Enfin, leur sélectivité en distillats moyens est plus grande que dans le cas des zéolithes, ce qui est attribué à la fois à leur acidité plus modérée, mais aussi à leur porosité plus large. Or ceci est particulièrement intéressant étant donné l'augmentation de la demande du marché automobile européen en gazole [3, 7].

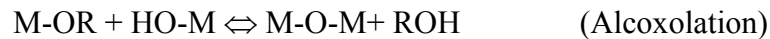
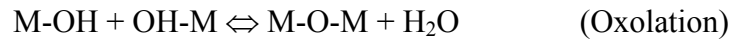
Le choix judicieux d'un bon catalyseur (combinaison acidité/texture) en fonction du type de réaction, des conditions opératoires et du type de réactif à traiter est donc crucial. Certaines réactions de chimie industrielle, telles que le craquage d'éthers par exemple, sont effectuées à des températures et des pressions modérées. Elles peuvent ainsi être catalysées par des acides organiques, tels que des dérivés de fonction acide sulfonique, immobilisés sur un support polymère ou inorganique. Pour ce qui est des réactions de raffinage pétrolier, les conditions opératoires sont souvent plus drastiques et rendent nécessaires l'utilisation de catalyseurs stables à haute température et haute pression. Une large palette d'oxydes acides naturels s'offre aux raffineurs : aluminosilicates, argiles ou zéolithes [3]. Cependant, la production de solides synthétiques, et plus particulièrement par voie sol-gel, présente de séduisants avantages en terme de design de catalyseurs. En effet, nous allons voir par la suite que cette voie permet d'obtenir des matériaux de composition chimique, texture et morphologie contrôlées. De plus, les procédés de synthèse développés ces dernières années offrent une grande souplesse tant au niveau de la mise en forme des matériaux que par les approches variées et novatrices qu'ils autorisent [5].

I.A.2 chimie sol-gel : formation de réseaux d'oxydes par condensation de précurseurs inorganiques

I.A.2.i Principe

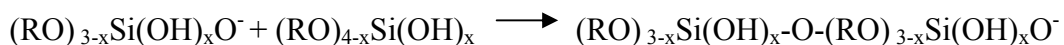
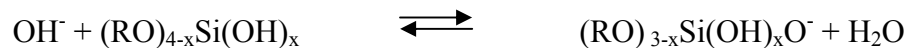
La chimie sol-gel permet la formation de réseaux d'oxydes par polymérisation inorganique à partir de précurseurs moléculaires, tels que des sels métalliques ou des alcoxydes. Ces synthèses sont réalisées en général en milieu aqueux ou aquo-éthanolique, soit dans des conditions douces de température et de pression, soit en conditions hydrothermales ($T > 100^\circ\text{C}$ et $P > 1 \text{ bar}$).

La polymérisation inorganique en milieu aqueux fait intervenir des complexes hydroxylés d'un métal M qui participent à des réactions d'additions et de substitutions nucléophiles. Elle opère selon deux étapes bien connues, l'hydrolyse puis la condensation des précurseurs par ololation et/ou oxolation et/ou alcoxolation :



Le taux d'hydrolyse des précurseurs en solution et leur réactivité dépendent à la fois de la charge du métal, de son électronégativité et de son rayon ionique, de la frustration de coordinence des précurseurs, du pH, etc. Les deux étapes d'hydrolyse et de condensation peuvent être catalysées de manière électrophile ou nucléophile, par H^+ ou HO^- par exemple. La formation du solide n'est possible que lorsqu'un précurseur de charge nul $[\text{M}(\text{OH})_z(\text{OH}_2)_{\text{N}-z}]^0$ ou $[\text{M}(\text{OH})_{2\text{N}-z}\text{O}_{z-\text{N}}]^0$ peut se former, suivant la concentration et le pH de la solution. Elle procède généralement suivant le mécanisme classique de nucléation/croissance [8].

Dans le cas du silicium, les espèces hydrolysées tendent à polymériser différemment selon le pH de la solution. La condensation, de même que l'hydrolyse, peut être catalysée de manière électrophile ou nucléophile. Les protons présents dans le milieu à pH faible activent le silicium vis à vis d'une attaque nucléophile des précurseurs de charge nulle $\text{Si}(\text{OH})_4$. En milieu basique ($\text{pH} > 6$), ce sont les ions hydroxydes qui catalysent les réaction de condensation suivant :



où x est caractéristique du taux d'hydrolyse des précurseurs. La stabilité du sol formé et la cinétique de la gélification trouvent une limite à $\text{pH} = 2$ qui est le point de charge nulle de la silice (Fig. 4). A ce pH, la vitesse de condensation est minimale. A pH inférieur à 2, elle est proportionnelle à $[\text{H}^+]$ et le solide formé est un réseau d'oligomères faiblement branchés. Pour un pH entre 2 et 7, elle est proportionnelle à $[\text{HO}^-]$ et les particules croissent *via* un

réseau plutôt branché. Les cinétiques de dissolution des espèces formées sont faibles en milieu acide mais plus élevées à partir de pH 8 [9]. A un pH supérieur à 10, qui sera la gamme de pH des synthèses présentées dans ce travail, l'hydrolyse des précurseurs siliciques est rapide, par contre la condensation inorganique est défavorisée au profit de la dissolution des espèces siliciques. La figure I.2 résume schématiquement les variations des cinétiques d'hydrolyse, de condensation et de dissolution en fonction du pH d'un système à base du précurseur de silice que nous utiliserons : le tétraéthylorthosilicate (*TEOS*, $\text{Si}(\text{OEt})_4$).

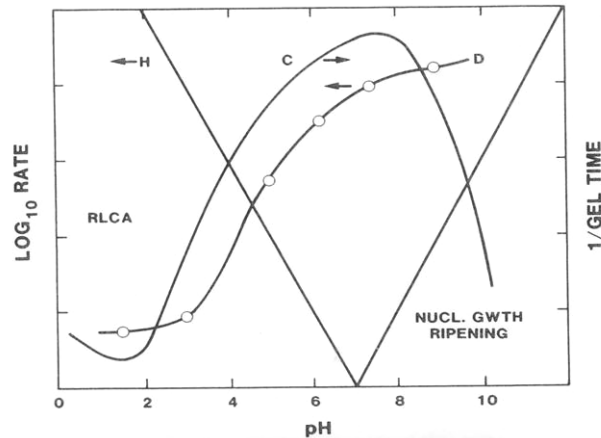


Figure I.2 : cinétiques d'Hydrolyse (H), de Condensation (C) et de Dissolution (D) d'un système à base de TEOS pour une valeur arbitraire du taux d'hydrolyse r en fonction du pH [9]

Cependant, les synthèses présentées dans ce travail ne portent pas uniquement sur un système 'pure silice' mais plus généralement sur des systèmes aluminosilicates. De surcroît, elles se déroulent dans un milieu fortement alcalin. Nous allons donc détailler plus précisément les propriétés des systèmes silicates, aluminates et aluminosilicates à pH élevé.

I.A.2.ii Cas des systèmes aluminosilicates en milieu basique

Les systèmes aluminosilicates en milieu fortement alcalin ($\text{pH} > 10$) ont été décrits notamment par Swaddle [10]. A de tels pH, une très large variété d'anions silicates oligomériques a été mise en évidence, principalement par spectroscopie RMN ^{29}Si en phase liquide. Le degré de coordination du silicium est invariablement de 4. Le degré de connectivité d'un atome Si avec n centres Si *via* un pont oxo étant conventionnellement représenté par Q^n , des résonances attribuables à des espèces Q^0 (monomère), Q^1 (terminal), Q^2 (pontant) et Q^3 (coin de structures en cage) ont été observées. La formation des espèces Q^4 traduit dans la majorité des cas le début d'un processus de gélification. Toutefois, de telles espèces ont pu être détectées dans des solutions homogènes hautement concentrées en silicate de sodium, avec un fort excès molaire de SiO_2 par rapport à NaO_2 [11]. Enfin, la formation des oligomères les plus gros est favorisée à alcalinité modérée et à concentration élevée en silice [10].

En l'absence de silicium, l'aluminium existe dans les solutions fortement alcalines quasiment exclusivement sous la forme Al(OH)_4^- . Lorsque des sources d'aluminium et de silicium sont mélangées en milieu alcalin, des anions aluminosilicates $(\text{HO})_3\text{AlOSiO}_x(\text{OH})_{3-x}^{(x+1)-}$ sont favorablement formés. Des polymères aluminosilicates ont aussi été mis en évidence pour des alcalinités modérées ($[\text{NaOH}] = 0,015 \text{ mol.l}^{-1}$). Il a également été montré que les espèces aluminosilicates se montrent bien plus labiles que leurs analogues silicates dans l'échange d'espèces siliciques avec les monomères en solution. Cette labilité est la principale responsable de l'élargissement observé du signal RMN ^{29}Si des espèces en solution, bien que des interactions anion-cation peuvent également y participer. D'autre part, il doit être précisé que les entités siliciques Q^3 présentes dans les anions silicates sont nécessairement déprotonnés pour tout pH supérieur à 10 et que les centres Q^2 peuvent éventuellement porter un proton mais seulement à alcalinité modérée. Ceci implique une faible réactivité des espèces aluminosilicates de type cages ou cycliques [10].

Dans des conditions de très haute alcalinité ($[\text{Na}_2\text{O}]$ ou $[\text{K}_2\text{O}]$ de 5 à 9 mol.kg^{-1}), des solutions métastables concentrées en aluminosilicates ($\sim 0,1 \text{ mol.l}^{-1}$) peuvent être obtenues. Les temps de gélification de ces solutions ont été étudiées par North *et. al.* [12] sur une large gamme de composition, le rapport molaire Si/Al variant de 0,4 à 20. Les deux paramètres alcalinité et teneur en aluminium ont été identifiés dans ces travaux comme modifiant grandement la cinétique de condensation du système, comme illustré de la figure I.3 tirée de leur publication [12]. Pour la gamme de teneur en silicium correspondant à nos travaux (Fig.I.3), le temps de prise du gel diminue drastiquement lorsque la teneur en aluminium augmente. D'autre part, à teneur en aluminium constante, l'augmentation de l'alcalinité du milieu de

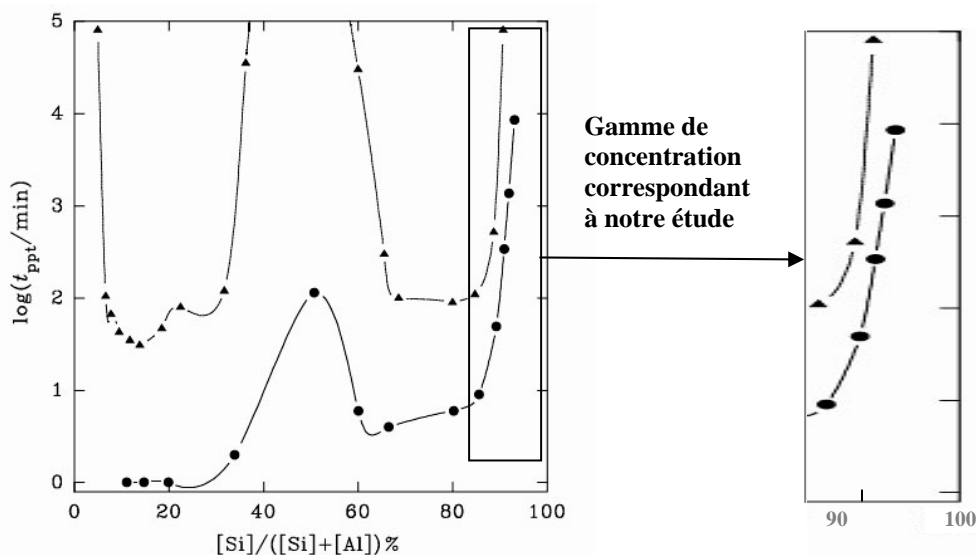


Figure I.3 : dépendance entre le temps de prise en gel à 24°C et la teneur molaire en silicium des solutions de précurseurs ayant des alcalinités de $[\text{K}_2\text{O}] = 3 \text{ mol.kg}^{-1}$ (ronds) et 5 mol.kg^{-1} (triangles) et des concentrations de $[\text{Al}] = 0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour $\text{Si/Si+Al} < 50\%$ ou $[\text{Si}] = 0,1 \text{ mol.kg}^{-1}$ pour $\text{Si/Si+Al} > 50\%$, d'après [12]

$[K_2O] = 3 \text{ mol.kg}^{-1}$ à 5 mol.kg^{-1} ralentit la prise en gel du système d'au moins un ordre de grandeur (Fig. I.3). Le temps de vie de ces solutions dépend également de manière difficile à rationaliser de la nature du cation alcalin.

I.A.2.iii Texturation

Les solides formés selon les réactions de polymérisation inorganique décrites précédemment peuvent être de nature amorphe ou cristalline selon la thermodynamique du système. Il est également possible d'induire des propriétés texturales dans les solides formés (porosité de taille contrôlée, organisation de la porosité) selon le principe de réplication. Ceci consiste à ajouter dans le milieu de synthèse un agent structurant, ou gabarit, autour duquel le solide va polymériser. Une fois cet agent éliminé, il laisse son empreinte dans le solide qui constitue une porosité. Les caractéristiques texturales induites dépendent alors en grande partie de la nature et de la géométrie du gabarit utilisé. Comme nous allons le voir par la suite, cet agent structurant peut être une entité moléculaire induisant de la microporosité comme dans le cas des zéolithes (diamètre de pore inférieur à 2 nm), ou bien des assemblées micellaires induisant des pores de plus grande taille, dans le domaine mésoporeux (diamètre de pore entre 2 et 50 nm) [5].

I.B Les zéolithes

I.B.1 Définition et description structurale

Les zéolithes sont des oxydes métalliques cristallins et microporeux de formule générale $[M^{n+}]_{x/n}[Al_xSi_{y-x}O_{2y}]^{x-}, zH_2O$ ($0 < x < y/2$), M étant un cation assurant la neutralité du réseau. Il existe près de 40 zéolithes naturelles telles que la mordénite ou la faujasite et plus de 130 zéolithes synthétiques toutes répertoriées par un code à trois lettres attribué à chaque type de structure. Leur réseau inorganique peut être décrit à deux échelles de taille de la manière suivante :

- les unités structurales primaires du réseau sont les tétraèdres TO_4 , reliés par leurs sommets où T est un atome d'aluminium ou de silicium. La substitution d'un atome de silicium par un atome d'aluminium introduit une charge négative dans le réseau, compensée par des cations alcalins échangeables et/ou par des molécules organiques chargées, généralement des ammoniums quaternaires ;
- les unités structurales secondaires (SBU) sont des cages constituées d'anneaux formés d'un nombre donné de tétraèdres TO_4 . L'enchaînement d'une ou de plusieurs SBU permet à lui seul de décrire la structure zéolithique dont la maille cristallographique a des paramètres de l'ordre de 10 à 20 Å (Fig. I.4).

La structure qui en résulte est très aérée et parcourue de micropores, canaux de microporeux développé par le solide peut atteindre jusqu'à $0,55 \text{ cm}^3/\text{cm}^3$ de zéolithe [3, 13].

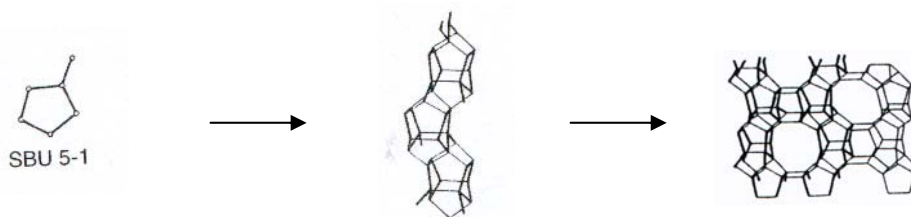


Figure I.4 : illustration de la reconstruction de la zéolithe de structure MFI à taille de pore intermédiaire (5Å) par enchaînements des SBU ; chaque sommet de la SBU représente un tétraèdre MO_4 [3].

diamètre inférieur à 2 nm et très réguliers dont l'ouverture est généralement comprise entre 3 et 10 Å. Le volu

I.B.2 Propriétés

La structure cristalline des zéolithes leur confère une excellente stabilité hydrothermale autorisant leur utilisation en catalyse dans des conditions sévères de température et de pression. Leur grand potentiel en tant que support acide vient du fait que leurs sites acides sont majoritairement situés à l'intérieur de la microporosité. Les effets sur la réactivité catalytique spécifiquement dus à la texture microporeuse des zéolithes ont déjà été décrits dans l'exemple de l'hydrocraquage (cf. A.1.ii.). Ainsi, leur grande surface spécifique et les effets de confinement dus à leur microporosité sont responsables de leur grande activité et de leur sélectivité orientée vers des produits légers et plutôt peu branchés. Leur faible de taille de pore rend difficile leur utilisation pour la conversion de molécules encombrées [3, 7].

D'autre part, les zéolithes sont classées parmi les acides forts. Leur acidité de Brønsted est due à l'introduction d'atomes d'aluminium tétracoordinés dans le réseau cristallin. En effet, la charge négative ainsi introduite dans la charpente inorganique est compensée par un cation, qui est un H^+ dans la forme acide de la zéolithe¹. Ce site acide de Brønsted est alors constitué d'un hydroxyle pontant entre un Si et un Al (Fig. I.5.a) [14]. L'acidité forte du site de Brønsted zéolithique est liée à la nature cristalline du matériau garantissant la rigidité du réseau. Ce site a donc des angles et des longueurs de liaison parfaitement définis, représentés sur la figure I.5.a dans le cas de la zéolithe ZSM-5. La force du site diminue quand la proportion d'aluminium augmente dans le matériau². Ainsi, il existe une concentration optimale d'aluminium maximisant l'acidité globale en considérant à la fois le nombre de sites et leur force [3]. Les signaux caractéristiques en IRTF (vers 3630 cm^{-1}) et en RMN 1H (vers 4 et 5,5 ppm) de ces sites acides de Brønsted zéolithiques sont donnés à titre d'exemple sur les

¹ A l'issue de la synthèse, le cation peut être un alcalin ou un ammonium quaternaire. Il peut alors être échangé en solution et/ou calciné (dans le cas de l'ammonium) de manière à obtenir la forme acide de la zéolithe : compensée par un proton.

² Proportion maximale d'aluminium dans le matériau : $Si/Al = 1$.

figures I.5.b et c respectivement, pour des zéolithes Y ou ZSM-5. Enfin, les charges dues à l'introduction d'aluminium dans la charpente ainsi que la porosité de très faible rayon de courbure sont responsables de la présence de forts gradients électrostatiques dans ces solides. C'est pourquoi les zéolithes possèdent des propriétés semblables à un solvant très polaire [3].

La spectroscopie RMN ^{27}Al en phase solide peut permettre de sonder la nature des atomes d'aluminium présents dans les zéolithes. Dans les zéolithes brutes de synthèse, les aluminium sont parfaitement intégrés au réseau en coordinence 4, ils donnent un signal positionné vers 55 ppm. Bien que les zéolithes soient des solides cristallisés, donc mécaniquement et thermiquement très résistantes, les étapes de lavage et/ou de traitements thermiques provoquent généralement une altération du réseau inorganique par 'désalumination', c'est à dire l'extraction d'atomes d'aluminium du réseau par l'hydrolyse des liaisons Si-O-Al [15, 16]. En effet, après ces différents traitements, il apparaît en général des signaux supplémentaires sur le spectre RMN ^{27}Al du matériau, attribués à des aluminium en coordinence 6 (résonance à 0 ppm) et en coordinence 5 (résonance à 30 ppm) et ceci d'autant plus que le traitement est sévère. Ces signaux ont été tout d'abord attribués à de l'aluminium extra-réseau (extra-framework aluminum, EFAl), *i.e.* de l'aluminium extrait de la charpente minérale sous forme d'espèces aluminosilicates amorphes [3, 4, 15], de cations $(\text{Al}_x\text{O}_y)^{n+}$ [17, 18] ou encore de clusters d'alumine [17]. Cependant, il a également été mis en évidence que certain aluminium tétraédriques du réseau pouvaient se transformer en aluminium octaédriques de manière réversible sous l'effet de traitements thermiques en présence d'eau (Fig. I.6). Lorsque le traitement est plus sévère, l'hydrolyse se poursuit jusqu'à extraction des atomes d'aluminium hors du réseau, les EFAl. Ces EFAl sont probablement responsables de l'acidité de Lewis présentée par les zéolithes désaluminées [3].

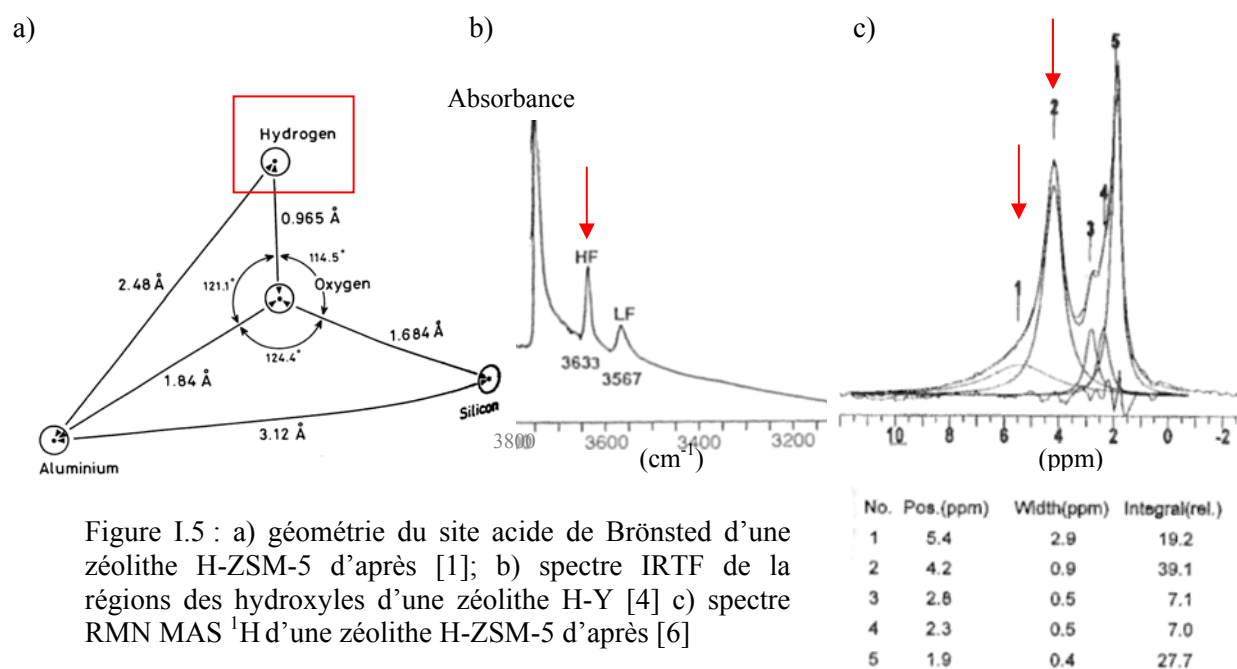


Figure I.5 : a) géométrie du site acide de Brønsted d'une zéolithe H-ZSM-5 d'après [1]; b) spectre IRTF de la région des hydroxyles d'une zéolithe H-Y [4] c) spectre RMN MAS ^1H d'une zéolithe H-ZSM-5 d'après [6]

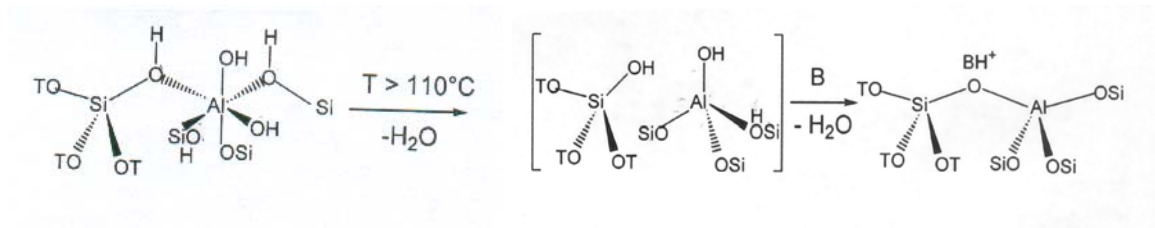


Figure I.6 : mécanisme de réversibilité de coordinence 6 à 4 sous l'effet de la déshydratation pour une zéolithe Y ultra-stabilisée proposé par Omegna *et. al.* [19].

I.B.3 Synthèse des zéolithes

La synthèse de zéolithe repose sur la condensation de précurseurs inorganiques s'organisant autour d'un 'template' de taille moléculaire. Les synthèses sont effectuées à partir de solution d'ions silicates et aluminates en milieu alcalin (pH élevé > 11,6) en présence d'hydroxydes de métal alcalin (NaOH, KOH) et/ou de bases organiques fortes (hydroxyde d'ammonium quaternaire). Les cations, parallèlement à leur rôle d'agents compensateurs de charge et d'agents structurants, contribuent, par leur présence dans les canaux microporeux, à la stabilité du squelette minéral en développant avec lui des interactions de type coulombiennes et Van der Waals. Classiquement, les conditions de synthèse sont hydrothermales ($100^{\circ}\text{C} < T < 200^{\circ}\text{C}$, $P \text{ autogène} > 1 \text{ bar}$) en réacteur autoclave pendant plusieurs jours. La polymérisation des réactifs inorganiques induit la formation et la séparation d'un gel aluminosilicate et d'un liquide supernatant [20, 21].

L'évolution de la cristallisation en fonction du temps est clairement établie comme étant sigmoïdale [21], c'est à dire procédant par croissance explosive après un certain temps d'induction. Par contre, les étapes du mécanisme de nucléation-croissance de formation des cristaux sont encore discutées de nos jours. Notamment, le développement de synthèses en l'absence de gel et dans des conditions douces (*i.e.* $T < 100^{\circ}\text{C}$ et $P = 1 \text{ bar}$) a montré que la nucléation homogène est possible. De plus, ces conditions permettent d'obtenir les zéolithes sous forme de suspensions de nanocristaux [22-26]. Or nous verrons un peu plus loin que le procédé utilisé pour nos synthèses nécessite que le mélange de précurseurs soit atomisable, c'est-à-dire homogène, fluide et ne contenant pas en suspension d'objet de taille supérieure à quelques centaines de nanomètres. Ce type de synthèse de nanocristaux à partir de 'solutions limpides' nous intéresse donc particulièrement dans le cadre de ce travail. D'autre part, la synthèse de nano-zéolithe purement siliciques MFI, encore appelée silicalite, à partir de TEOS et en présence d'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH) a été très étudiée et décrite dans la littérature [27-38]. Les différentes communications montrant sa grande robustesse en terme de reproductibilité, nous nous sommes plus particulièrement focalisés sur ce système.

Le mécanisme de formation de la MFI donne lieu depuis quelques années à un débat passionné dans la littérature [30-37, 39-41] que nous allons tenter de synthétiser ici. Globalement, deux écoles s'opposent sur le sujet. Celle de l'équipe de Martens (mécanisme 1) propose la formation rapide (24 h) et à température ambiante d'entités nanométriques en solution, les 'nanoslabs', qui seraient de taille et de géométrie bien définies et surtout qui auraient une topologie déjà très similaire à la zéolithe MFI (Fig. I.7). Selon cette proposition, les nanocristaux de MFI seraient formés par agrégation orientée des nanoslabs à la surface d'un germe [31, 35, 36, 39, 40]. Au contraire, la plupart des autres travaux publiés sur le sujet [30, 32, 34, 41-43] sont en désaccord avec Martens *et. al.* Ces autres travaux proposent plutôt (mécanisme 2 présenté en figure I.8) la formation rapide dès la température ambiante de particules primaires (PP) qui seraient des particules de silice amorphe d'environ 3 nm de diamètre, probablement des entités 'cœur-coquille' entourées d'une couche de TPA⁺. La structure de ces PP évoluerait progressivement, soit en température, soit pendant un temps long à température ambiante [44] vers le nucléus de la MFI par réarrangement structural. Un grand nombre de particules intermédiaires (PI) pourraient ainsi coexister au même moment dans la solution. Toutes ces PI, bien qu'amorphes, pourraient contribuer à la croissance des cristaux par attachement à la surface du cristal en croissance. Après l'étape d'agrégation, une PI fusionnerait avec le nucleus par réarrangements structuraux. Notamment, l'augmentation brutale du pH à un temps donné du processus de cristallisation a été observé expérimentalement par potentiométrie. Il a été proposé que cette augmentation du pH correspond à l'étape de fusion des particules : la suppression de l'interface PI - cristal provoque l'expulsion nette d'hydroxydes et de molécules d'eau en solution [32, 34]. Les différentes étapes de ce mécanisme sont schématisées sur la figure I.8.

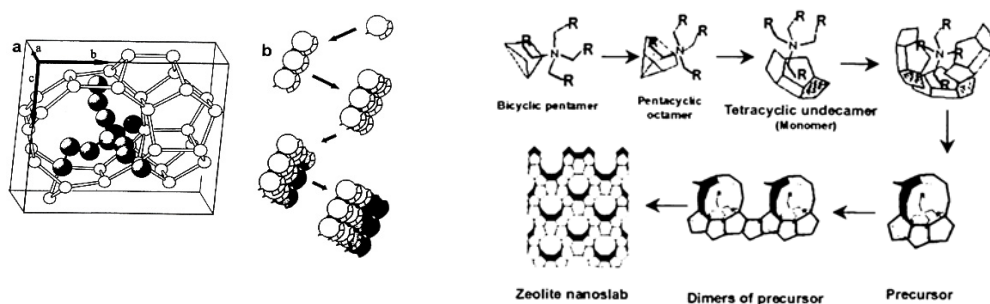
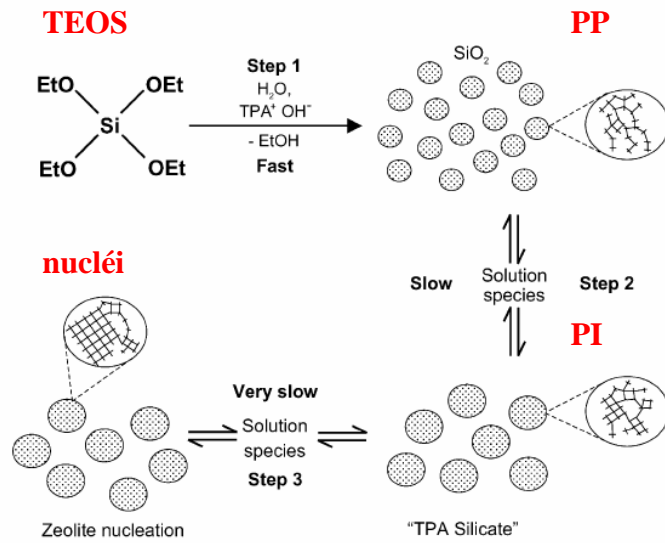


Figure I.7 : nature des précurseurs nanométriques présents en solution et proposition du mécanisme 1 de formation de la silicalite selon Martens *et. al.*[31, 35, 36, 39, 40]

Nature et formation des différents types de particules siliciques en solution lors de la cristallisation de la zéolithe



Mécanisme de croissance des cristaux

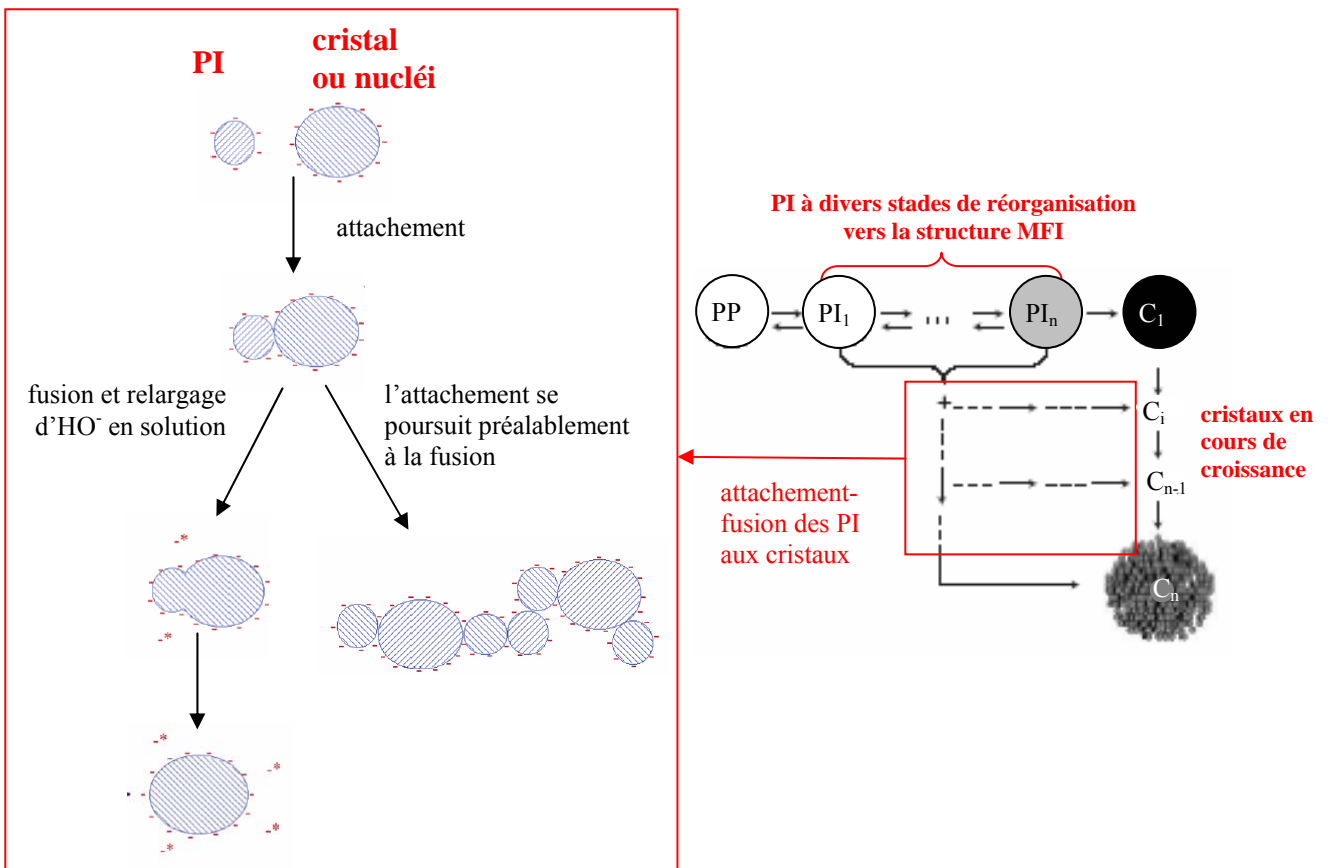


Figure I.8 : schématisation du mécanisme 2 de formation de la zéolithe MFI, synthèse des mécanismes décrits dans les travaux [30, 32, 34, 41-43] ; PP = particules primaires siliciques amorphes ; PI = particules intermédiaires en réarrangement structural tendant vers la topologie de la MFI

L'influence de plusieurs paramètres de synthèse a pu être mise en évidence. Parmi les différentes sources de silice, le TEOS permet une nucléation plus rapide. De plus, il est nécessaire avant le traitement thermique de vieillir la solution à température ambiante afin d'hydrolyser le TEOS et de former les particules siliciques primaires de 3 nm. Le prolongement de ce vieillissement tend à diminuer la taille finale des cristaux ainsi que la durée des périodes d'induction et de cristallisation. Enfin, ces synthèses s'effectuent en général en conditions sursaturées en TPAOH. La diminution de la quantité de TPAOH augmente la vitesse de cristallisation et le rendement massique, qui est classiquement de l'ordre de 50-60%, alors que l'augmentation de la quantité d'eau aboutit à la formation de cristaux plus gros [25, 38].

En introduisant un précurseur aluminique dans de ce type de synthèse, il est possible de former une zéolithe ZSM-5 de même structure cristalline que la silicalite. La formation de nanocristaux de ZSM-5 en conditions douces ou hydrothermales à partir de solutions limpides a été rapportée par plusieurs groupes de recherche [45-48] mais ce système a tout de même été moins étudié que la silicalite. Il a été montré que l'introduction d'aluminium dans le système ralentit la cinétique de cristallisation pour des taux élevés en aluminium ($\text{Si/Al} \leq 50$). Le rendement de synthèse diminue et la taille des cristaux obtenus augmente quand la concentration en aluminium augmente. Enfin, de nombreuses synthèses reportées font intervenir des cations Na^+ en solution en plus du TPAOH, ce qui accélère la cinétique de cristallisation [45].

Comme nous l'avons vu, les zéolithes sont des matériaux qui possèdent des propriétés uniques de par l'association d'une acidité forte et d'une microporosité structurale. Malgré tout, leur faible taille de pores apparaît comme une limitation pour certaines applications comme dans le cas du traitement de charges pétrolières lourdes et encombrées. C'est pourquoi des efforts de recherche ont été menés depuis ces 30 dernières années afin de synthétiser des aluminosilicates ayant une porosité aussi organisée que celle des zéolithes mais de dimensions plus grandes. Inspirée des synthèses de zéolithe, la synthèse de matériaux mésostructurés a alors été découverte et a pris une place sans cesse croissante dans les efforts de recherche de la communauté des matériaux poreux.

I.C Les aluminosilicates mésostructurés

I.C.1 Principe de la synthèse d'aluminosilicates mésostructurés

Pour la première fois en 1992, les chercheurs de Mobil Oil Corp. [49] ont reporté une synthèse hydrothermale inspirée des synthèses de zéolithe par réplique d'un 'template', mais en remplaçant le petit 'template' de taille moléculaire par des assemblées micellaires de tensioactifs, représentées sur la figure I.9, en tant qu'agents structurants. Il en a résulté un

matériau aluminosilicate mésostructuré³, appelé MCM-41, caractérisé, après avoir éliminé l'agent structurant, par une mésoporosité très ordonnée et uniforme, avec une taille de pores de l'ordre de 2 nm, une grande surface spécifique (de l'ordre de 1000 m²/g) et des murs inorganiques amorphes⁴. Ce travail fondateur a ouvert la voie à tout un pan de la chimie des matériaux contemporaine : la synthèse de matériaux mésostructurés.

Comme pour les zéolithes, la condensation des précurseurs inorganiques autour des micelles est possible lorsqu'il existe des interactions stabilisantes entre l'agent structurant, *i.e.* l'extérieur des micelles, et le mur inorganique en formation. Les matériaux mésostructurés purement siliciques ont donné lieu à de nombreuses publications rapportant des synthèses par précipitation dans diverses conditions (en milieu acide, neutre ou basique) et en présence de toute une variété de tensioactifs. Ainsi, différents mécanismes d'auto-assemblage menant aux matériaux mésostructurés ont pu être mis en évidence selon les types d'interactions existant entre la silice (chargée négativement si $\text{pH} > 2$ et positivement si $\text{pH} < 2$) et les tensioactifs pouvant être anioniques, cationiques ou neutres (Fig. I.10) [5]. Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) $\text{C}_{16}\text{H}_{39}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$ ou les copolymères à blocs non ioniques Pluronic P123 $[\text{EO}]_{20}\text{-}[\text{PO}]_{70}\text{-}[\text{EO}]_{20}$ et Pluronic F127 $[\text{EO}]_{106}\text{-}[\text{PO}]_{70}\text{-}[\text{EO}]_{106}$ sont des exemples de molécules amphiphiles fréquemment utilisées pour la mésostructuration. Il faut souligner ici que l'utilisation d'un copolymère Pluronic neutre en tant que structurant, schématisé par S^0 sur la figure I.10, implique, d'après ce qui est reporté à l'heure actuelle dans la littérature, l'établissement de liaisons hydrogènes avec la surface inorganique pour pouvoir former une mésophase. Ainsi, il semble que la surface doive porter des groupes -OH ou encore -OH_2^+ équilibrés par un contre-ion, c'est à dire qu'il convient d'effectuer la synthèse à pH acide dans le cas de la silice.

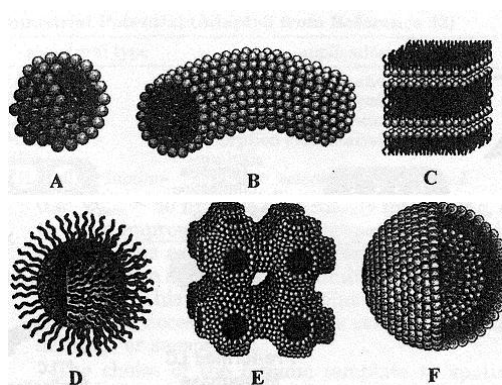


Figure I.9 : exemple de structures micellaires classiques : A) sphère, B) cylindre, C) bicouche plane, D) micelles inverses, E) phase bicontinue, F) liposome; obtenues selon la température, la concentration en tensioactifs, la nature du solvant, etc. [50]

³ Mésoporeux au sens IUPAC du terme : le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.

⁴ Ne donnant pas lieu à de la diffraction des RX aux grands angles.

La structure tridimensionnelle du réseau poreux est directement liée à la géométrie et à l'agencement des micelles de tensioactifs formées par auto-assemblage des molécules amphiphiles. Dans un premier temps, deux grands mécanismes de mésostructuration par auto-assemblage ont été décrits. Dans un cas, la concentration du tensioactif en solution est très supérieure à la concentration micellaire critique (*cmc*). Par réplication, le solide formé aura alors une porosité de structure proche de la mésophase micellaire initialement présente en solution. C'est le mécanisme appelé 'True Liquid Crystal templating' (*TLC*). Dans le cas où la concentration en tensioactif est proche de la *cmc*, l'obtention d'un matériau mésostructuré est quand même possible. Le mécanisme de mésostructuration procède alors par auto-assemblage coopératif représenté en figure I.11. Si l'interaction entre les précurseurs inorganiques et les molécules amphiphiles permet une stabilisation énergétique du système, alors les molécules amphiphiles en interaction avec les oligomères en formation peuvent se concentrer localement en solution. Lorsque le seuil de concentration nécessaire est localement atteint, la formation d'une mésophase est possible, alors que la concentration globale en tensioactif n'autoriserait pas la formation de micelles dans l'eau pure. L'organisation du système se propage de proche en proche au fur et à mesure que se poursuit la condensation inorganique. Ce mécanisme, de

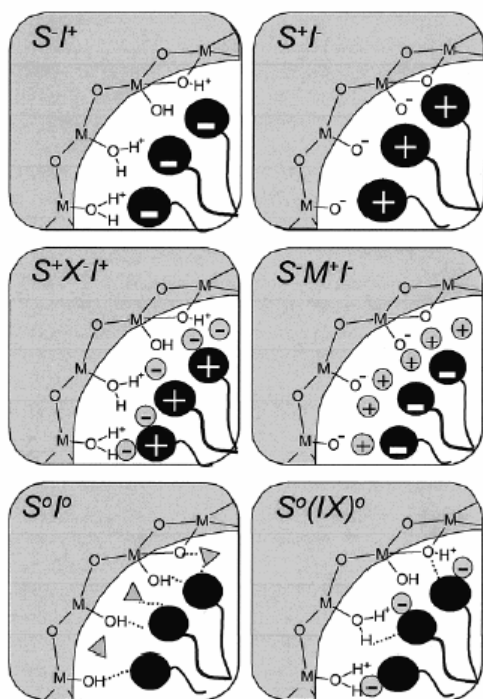


Figure I.10 : représentation schématique des différentes interactions silice-tensioactif. S représente le structurant, I les espèces inorganiques, M^+ et X^- des contre-ions ; les molécules de solvant (triangles) ne sont représentées que dans les cas S^0I^0 ; les lignes pointillées représentent les liaisons H, d'après [5]

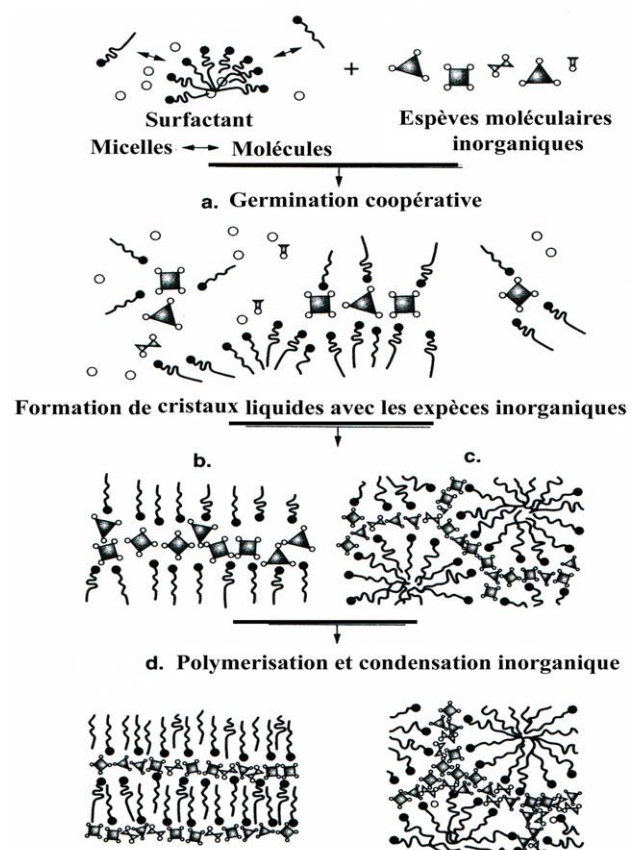


Figure I.11 : mécanisme d'auto-assemblage coopératif conduisant à la formation d'une MCM-41 en milieu basique d'après [2]

type nucléation-croissance est particulièrement sensible à l'épaisseur et à la courbure de l'interface organique/inorganique [5].

Ces différentes voies de synthèse, décrites en premier lieu pour des systèmes pure silice, peuvent être adaptées, par l'ajout d'un précurseur aluminique, à l'obtention d'aluminosilicates mésostructurés [51]. Notons que les voies de synthèse abordées jusqu'ici sont correspondent à des procédé par précipitation en autoclave. Toutefois, ces 10 dernières années, de nouveaux procédés de synthèse ont été mis au point pour la synthèse de matériaux mésostructurés. Ces procédés récents reposent sur le principe d'auto-assemblage induit par évaporation [52-58].

I.C.2 Synthèse par voie aérosol

I.C.2.i Structuration par auto-assemblage induit par évaporation

Les synthèses d'aluminosilicates structurés décrites jusqu'ici procédaient par précipitation du solide en solution, c'est à dire un procédé statique et contrôlé par la thermodynamique du système. Plus récemment, une autre méthode d'auto-assemblage a été développée pour la synthèse de matériaux structurés et directement mis en forme (films, monolithes ou billes sub-micrométriques). Ce nouveau concept repose sur l'évaporation graduelle d'une solution contenant les précurseurs inorganiques et le tensioactif, en concentration bien inférieure à la cmc, dilués dans un mélange de solvants adapté. L'évaporation graduelle du mélange solvant/co-solvant, en équilibre critique avec l'humidité ambiante, provoque l'augmentation de la concentration du tensioactif et des espèces inorganiques pour aboutir à l'auto-assemblage des espèces. Ce procédé est appelé auto-assemblage induit par évaporation (AAIE) [52-58]. La mésostructuration finale devient alors très dépendante des cinétiques d'évaporation, d'assemblage et de condensation des différentes espèces ainsi que des contraintes appliquées par le procédé d'évaporation choisi. Très schématiquement, les cinétiques d'évaporation et d'auto-assemblage doivent être plus rapides que la condensation des espèces inorganiques afin que le système ait le temps d'évoluer vers un état organisé avant d'être figé par la condensation inorganique. Dans ce type d'approche, la structure et la texture finales du matériau peuvent être autant conditionnées par les paramètres de procédé que par la thermodynamique chimique de la solution [52, 55, 57]. Notamment, la possibilité de figer un système dans un état métastable par contrôle cinétique permet d'atteindre des textures plus variées que par les méthodes procédant par précipitation.

L'AAIE présente de nombreux avantages en regard de la méthode par précipitation. Tout d'abord, ce procédé fonctionne en continu, ce qui présente un intérêt très avantageux d'un point de vu industriel. De plus, il permet de contrôler de manière très précise la composition chimique du solide puisque l'intégralité des composants non volatiles en solution se retrouve dans le produit final. Enfin, le matériau mésostructuré peut être facilement et rapidement obtenu sous différentes formes : de film par dip- spin- ou spray-coating [59-65],

de grands monolithes en contrôlant l'évaporation dans un moule [66-68] ou plus récemment de particules sphériques en utilisant un générateur d'aérosol [57, 69-83].

I.C.2.ii Structuration par décomposition spinodale de phases

L'approche cinétique des procédés de synthèse par évaporation permet également un autre mode de génération de porosité. Les processus de séparation de phases par décomposition spinodale peuvent en effet être exploités pour créer des domaines inorganiques et organiques interpénétrés.

Commençons par rappeler ce qu'est une décomposition spinodale de phases en comparaison avec un mécanisme de nucléation-croissance. Le second principe de la thermodynamique permet d'établir que l'état de miscibilité de tout mélange binaire est gouverné par l'énergie libre de mélange ΔG_m :

$$\Delta G_m = \Delta H_m - T\Delta S_m$$

où ΔH_m est l'enthalpie de mélange et ΔS_m est l'entropie de mélange. La condition nécessaire pour qu'un mélange soit miscible est que ΔG_m soit négatif. Pour qu'un mélange soit totalement miscible, il est nécessaire qu'aucun phénomène de démixion ne puisse abaisser l'enthalpie libre du système. Cette condition peut s'exprimer par : $(\partial^2 G / \partial \Phi_1^2)_{T,P,\Phi}$ doit être toujours positif, où T, P et Φ sont respectivement la température, la pression et la composition du mélange considéré. Lorsque le système est non miscible, deux zones distinctes peuvent être définies sur le diagramme présenté sur la figure I.12. La courbe binodale, ou courbe de

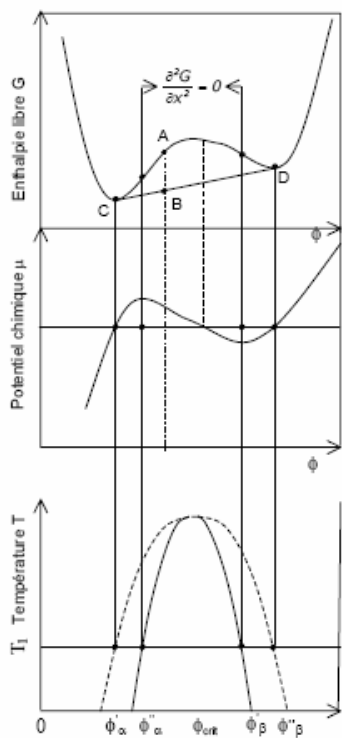


Figure I.12 : enthalpie libre et potentiel chimique libre en fonction de la fraction volumique et diagramme de phase température-composition d'un mélange binaire (---) binodale (—) spinodale

coexistence, définit le domaine de température de non miscibilité et indique la composition des phases α et β qui coexistent à l'équilibre thermodynamique. Cette courbe est définie comme le lieu des points pour lesquels le potentiel chimique $\Delta\mu = (\partial G / \partial \Phi_i)_{T,P,\Phi}$ des deux composants i et j est identique dans les deux phases métastables α et β formées. La courbe spinodale quant à elle délimite les domaines de métastabilité et d'instabilité. Elle est le lieu géométrique des points d'inflexion de la courbe $\Delta G = f(\Phi)$.

Dans le cas de la synthèse de matériaux mésostructurés, si les entités inorganiques et organiques présentent une trop grande lacune de miscibilité lors de l'évaporation du solvant, par exemple si elles développent des interactions répulsives entre elles, la concentration des espèces par évaporation du solvant ne permet pas l'AAIE, qui correspond au cas de la métastabilité. Par contre, une séparation de phases par décomposition spinodale peut s'enclencher. Cependant, ce phénomène a une certaine cinétique et la progression d'une décomposition spinodale peut être schématisée comme sur la figure I.13. En jouant sur les conditions expérimentales (composition, température, humidité, temps de chauffage) il est possible de contrôler les différentes cinétiques (évaporation, séparation de phases et surtout condensation inorganique) afin de figer la décomposition spinodale au stade souhaité. Il est ainsi possible d'obtenir des domaines organiques et inorganiques de tailles variées interpénétrés (Fig. I.13). Cependant, si ce type de mécanisme peut induire la formation de domaines mésoporeux, il rend a priori plus difficile le contrôle de l'organisation des domaines et de l'homogénéité de la taille des pores [77]. De plus, on notera que si on laisse évoluer la décomposition spinodale jusqu'à l'équilibre thermodynamique, on aboutit à un système biphasique à deux grands domaines : organique d'un côté, inorganique de l'autre. Contrairement à l'AAIE, un tel système ne tend donc pas spontanément vers une méso-organisation liant intimement les deux phases organique et inorganique. Ce mécanisme et son contrôle sont très dépendant des paramètres du procédé. Nous pouvons donc prévoir qu'un tel mécanisme a des chances d'induire des difficultés de changement d'échelle de procédé lors d'un éventuel passage à une production industrielle, et ce de manière plus critique que dans le cas de l'AAIE.

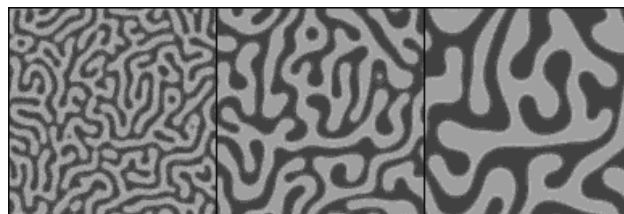


Figure I.13 : avancée en fonction du temps d'une décomposition spinodale de phases dans un système binaire

I.C.2.iii Procédé de synthèse en voie aérosol

La synthèse par voie aérosol consiste à atomiser en fines gouttelettes une solution de précurseurs puis à les évaporer thermiquement afin de produire en continu et en masse des poudres. Jusqu'à récemment, des billes mésostructurées essentiellement siliciques avaient été synthétisées par ce procédé [71, 72, 84]. Depuis 2003, il a pu être mis à profit pour la synthèse de matériaux mésostructurés à base d'oxydes de métaux de transition (Ti, Zr, Ce) [56, 57, 85], mais aussi d'aluminosilicates mésostructurés [73, 76, 77, 83, 85]. La thèse d'A. Coupé, financée par l'IFP et achevée en 2005, a notamment porté sur la synthèse de ces derniers. La majeure partie de cette thèse a consisté à travailler sur la synthèse par catalyse électrophile (à pH initial de 2) d'aluminosilicates à partir de TEOS et de $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ dans un mélange eau/éthanol et en présence de CTAB ou de P123. Les oligomères de silice obtenus en solution à ce pH sont de faible poids moléculaire et plutôt linaires, ce qui est optimal pour une bonne structuration du matériau. De plus, la solution reste limpide puisqu'il n'y a pas de formation de gel lors de l'ajout du tensioactif, ce qui est une condition nécessaire à la génération de gouttelettes par l'atomiseur.

Le procédé de synthèse est décrit sur la figure I.14. Lorsque les gouttelettes passent dans le four, les composés volatiles s'évaporent et le mécanisme d'AAIE a lieu en leur sein, dirigé par les cinétiques de diffusion, d'organisation et de condensation des différentes espèces en présence. La symétrie du système en cours d'évaporation étant sphérique, la condensation et la structuration des espèces inorganiques débutent à l'interface air-liquide et se propagent vers le centre de la sphère au fur et à mesure de l'évaporation. La poudre collectée en sortie du four est en général traitée thermiquement (95°C une nuit) afin éventuellement de consolider la condensation du réseau inorganique [57, 71].

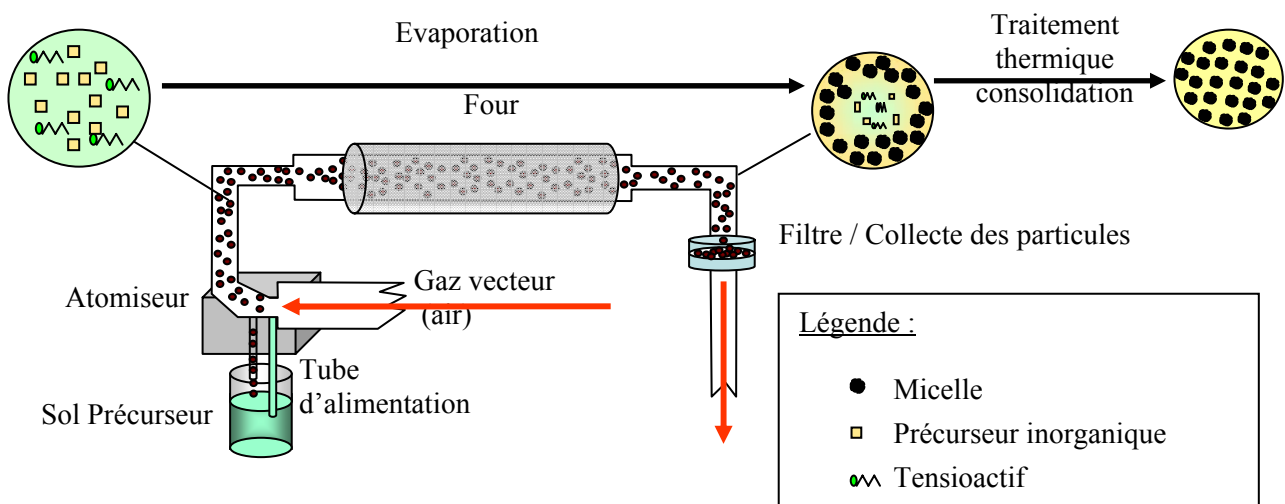


Figure I.14 : procédé de génération de particules par aérosol ; schématisation de la mésostructuration par auto-assemblage lors de l'évaporation, puis du traitement thermique de consolidation

I.C.3 Propriétés des aluminosilicates mésostructurés

Les aluminosilicates mésostructurés sont caractérisés, après extraction du structurant organique, par des pores uniformes, de diamètre entre 2 et 30 nm environ selon le tensioactif utilisé [86]. Ils développent également de grandes surfaces spécifiques (jusqu'à 1000 m²/g). Contrairement aux zéolithes, le mur inorganique de ces matériaux est amorphe. Toutefois, leur porosité est organisée selon l'organisation de la mésophase micellaire au moment de la condensation inorganique. Notamment, ils diffractent les rayons X aux bas angles à cause l'organisation à longue distance de leur porosité. Quelques organisations poreuses communément obtenues, ainsi que leur diagramme de DRX associé enregistré aux bas angles, sont représentés sur la figure I.15.

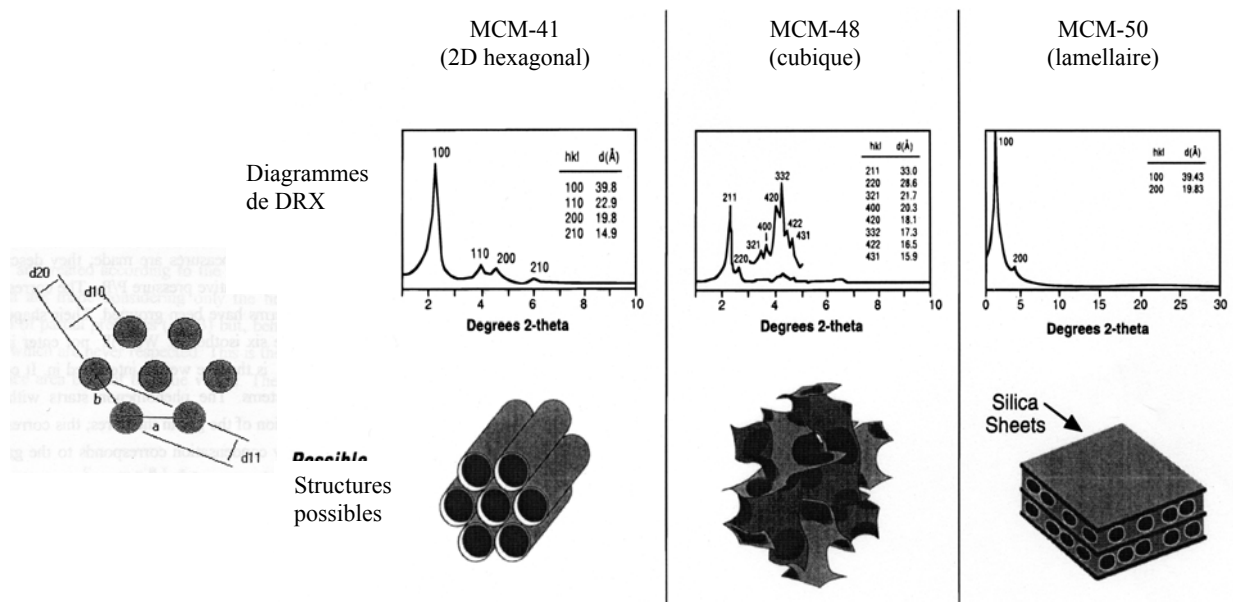


Figure I.15 : structures les plus communément rencontrées dans les matériaux mésostructurés et diagrammes de DRX aux bas angles correspondants

Lorsque ces matériaux sont synthétisés de manière traditionnelle, c'est à dire par précipitation, il a été observé dans la majeure partie des cas que l'introduction d'aluminium perturbe la mésostructuration : les matériaux obtenus sont organisés à moins longue distance et ont des surfaces spécifiques plus faibles lorsque la proportion d'aluminium augmente [87, 88]. D'autre part, l'incorporation quantitative de proportions importantes d'aluminium ($Si/Al < 10$ environ) est difficile. Ceci se traduit par la présence d'aluminium qui n'a pas réagi dans le surnageant, un rapport Si/Al dans le matériau supérieur à celui attendu et une plus grande proportion d'aluminium incorporés en coordinence 6 et non 4 [89].

Les caractérisations des particules obtenues par atomisation ont montré la remarquable maîtrise de la composition en aluminium atteinte grâce au procédé de synthèse

en voie aérosol. L'incorporation étant totale, des taux très élevés ont pu être atteints, de $\text{Si/Al} = 10$ à des particules d'alumine pure. Comme pour les matériaux obtenus par précipitation, l'introduction croissante d'aluminium semble gêner la structuration du matériau. Cependant, pour les particules aérosol, une texturation est obtenue même pour des taux d'aluminium aussi élevés que $\text{Si/Al} = 1$. A titre d'exemple, un matériau de rapport $\text{Si/Al} = 1$ structuré par du CTAB est présenté en figure I.16 et développe $480 \text{ m}^2/\text{g}$ [77, 85]. De plus il a été montré que, de manière similaire à ce qu'il peut se faire en précipitation, la taille des pores et l'épaisseur des murs peuvent être modulées suivant l'agent structurant utilisé. A titre d'exemple, un matériau de rapport $\text{Si/Al} = 2,5$ structuré par du P123 est présenté en figure I.16 d'après [77]. Récemment, des particules mésoporeuses d'alumine γ cristallisée ont même pu être obtenues au sein de notre équipe par synthèse aérosol suivie d'un traitement thermique de cristallisation à 900°C . Cependant, la très bonne mésostructuration obtenue pour ce matériau pure alumine ($134 \text{ m}^2/\text{g}$ avec des pores calibrés à 13 nm) résulte de l'utilisation d'un agent structurant non commercial⁵, ce qui est exclu dans le cadre de ce travail à visée industrielle [57].

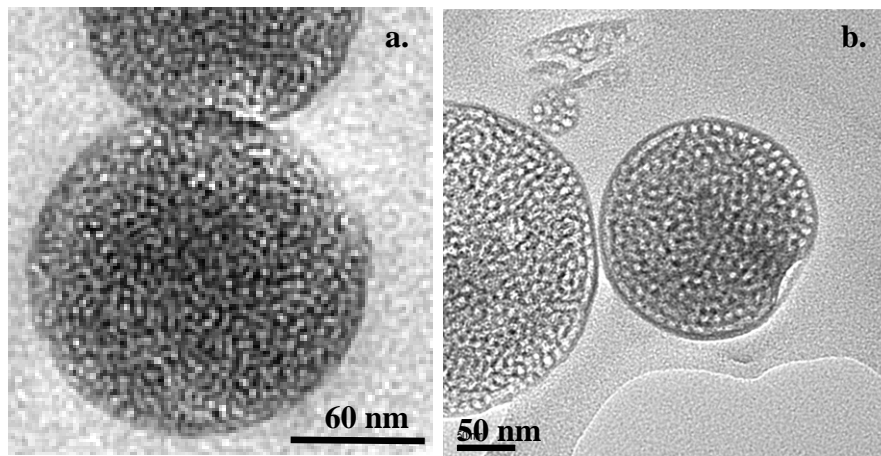


Figure I.16 : clichés MET extraits de [77] de matériaux aluminosilicates mésostructurés synthétisés par aérosol en milieu acide a) $\text{Si/Al} = 1$ structuré par du CTAB et b) $\text{Si/Al} = 2,5$ structuré par du P123

Quel que soit le procédé de synthèse, les aluminosilicates mésostructurés ont une résistance hydrothermale faible due à la nature amorphe des murs, et ce quel que soit leur épaisseur. La moindre organisation à l'échelle atomique comparée aux zéolithes se traduit par l'observation fréquente d'aluminium en coordinence 4 mais aussi 6 dans les matériaux bruts de synthèse. La proportion d' Al[VI] à l'issue de la synthèse semble dépendre de paramètres tels que la nature du précurseur aluminique par exemple [90]. De même que pour les zéolithes, les post-traitements thermiques produisent des modifications du réseau inorganique

⁵ oxyde de polyéthylène-cobutylène-polyéthylène de formule $[\text{E(B)}]_{75}\text{-}[\text{EO}]_{86}$ synthétisé par l'institut Max Planck des Colloïdes et des Interfaces à Golm en Allemagne

avec des changements de coordinence de l'aluminium et la production d'EFAls par hydrolyse poussée du mur. Cependant, les Al[VI] formés ne sont pas forcément des aluminiums extra-réseau. En effet, il a été montré que certains Al[VI] correspondent à des atomes d'aluminium du réseau dont la sphère de coordinence est complétée par des molécules d'eau ce qui rend leur coordinence réversible selon l'état d'hydratation du matériau [91].

Que leur synthèse soit effectuée par précipitation ou par évaporation, l'acidité de ces matériaux est du même type que les aluminosilicates amorphes non mésostructurés, c'est-à-dire qu'ils comportent des sites acide de Lewis et des sites de Brönsted plus faibles que ceux des zéolithes [73, 76, 77]. Toutefois, l'adsorption de CO sur des aluminosilicates amorphes, dont des Al-MCM-41, a pu mettre en évidence l'existence d'hydroxyles de force comparable à celle de certains hydroxyles présents dans les zéolithes bêta ou Y. Cependant, les sites acides forts sont très peu nombreux par rapport aux sites de Brönsted d'acidité moyenne. Lorsque la teneur en aluminium augmente, la quantité de sites acides faibles et moyens augmente de manière presque linéaire alors que les sites acides forts, beaucoup moins nombreux, restent constants. La structure de ces sites acides de Brönsted des aluminosilicates amorphes n'a pas encore été résolue mais plusieurs hypothèses ont été proposées. Il a par exemple été suggéré que les sites acides de Brönsted dans ces matériaux amorphes sont des silanols à proximité d'un aluminium en insaturation de coordinence (Fig. I.17) [92], mais la présence d'espèces Al-OH comme sites acides de Brönsted a également été proposée [93].

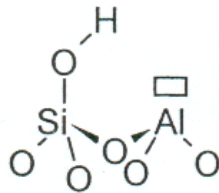


Figure I.17 : exemple de structure proposée pour les sites acides de Brönsted des aluminosilicates amorphes

Ces différences structurales au niveau du réseau aluminosilicate en général et au niveau des sites de Brönsted en particulier entre les zéolithes et les aluminosilicates amorphes expliqueraient les différences de force de leurs sites acides respectifs. Ces matériaux aluminosilicates amorphes, caractérisés par une faible acidité et une faible résistance hydrothermale comparés aux zéolithes, seront appelés, au long de ce travail, aluminosilicates amorphes 'classiques'.

I.D Vers des aluminosilicates mésostructurés zéolithiques

Comme nous l'avons vu, les matériaux aluminosilicates mésostructurés répondent à une attente de structuration régulière à pores plus larges que les zéolithes. Cependant, ils ne

possèdent ni leur stabilité hydrothermale, ni leur forte acidité. Ceci vient du fait que les murs de ces matériaux sont amorphes. C'est pourquoi, depuis 10 ans environ, la synthèse d'aluminosilicates mésostructurés possédant des murs zéolithiques suscite un engouement croissant. Dans ce but, essentiellement deux approches ont été explorées et sont présentées dans ce qui suit.

1.D.1 Mésostructuration d'entités 'précurseurs de zéolithe'

La première approche consiste à partir de solutions utilisées classiquement pour la synthèse de zéolithes (béta, faujasite, silicalite ou ZSM-5) préalablement vieilles à des températures allant de l'ambiante à 100°C. Ces solutions contiennent a priori des entités nanométriques précurseurs de la nucléation de la zéolithe. Elles sont ensuite ajoutées à une solution de tensioactif et le gel obtenu subit généralement un nouveau traitement hydrothermal [94, 95]. La solution de précurseurs zéolithiques est fortement basique. Le plus souvent, celle-ci est ajoutée directement à une solution de CTAB [40, 96-105] ou d'amphiphile aminé [98, 99, 106] qui sont capables de structurer la silice en milieu basique. Toutefois, il est également possible en rajoutant une étape dans le protocole de synthèse, d'utiliser comme agent structurant un copolymère à blocs comme le P123 si le mélange final est acidifié entre pH = 2 et 6,5 [107].

Certains matériaux obtenus par cette approche sont mésostructurés et ne présentent pas de diffraction des rayons X aux grands angles. Ceci montre qu'ils sont bien homogènes, *i.e.* qu'ils ne comportent pas de cristaux massifs de zéolithe inclus dans la phase amorphe mésostructurée. Ils démontrent cependant des propriétés différentes des aluminosilicates amorphes classiques. En effet, leur résistance hydrothermale est accrue et leurs propriétés acides mesurées par adsorption de pyridine suivie par IRTF ou par thermodésorption d'ammoniaque semblent plus proche de la zéolithe correspondante. Des activités importantes en craquage du cumène comparées à des zéolithes ont également été reportées [95]. Enfin, contrairement à la zéolithe, ils se montrent également actifs en craquage du 1,3,5-triisopropylbenzène qui est trop encombré pour diffuser dans les canaux microporeux d'une zéolithe [40, 96-107]. Il a été montré que ces matériaux ont des activités intéressantes également pour des réactions telles que le craquage du gazole [99] ou l'hydrocraquage de brut lourd [108]. Bien qu'amorphes, ces matériaux dont les propriétés sont améliorées par rapport à celles des aluminosilicates amorphes 'classiques' seront appelés dans la suite de ce manuscrit aluminosilicates mixtes 'mésostructurés-zéolithiques'.

Des travaux préliminaires à ce travail de thèse ont été effectués dans le cadre du travail d'A. Coupé sur la synthèse par aérosol à partir de solutions de précurseurs de silicalite [77]. Les méthodologies décrites précédemment ne sont pas directement applicables à la synthèse par voie aérosol. En effet, ce procédé nécessite l'obtention d'une solution de précurseurs atomisable, c'est à dire fluide et ne contenant éventuellement que des objets submicroniques

en suspension. Or l'addition directe du tensioactif aux solutions basiques de précurseurs dans les conditions décrites précédemment conduit à un gel ou à un mélange inhomogène. Le travail effectué par atomisation [77] s'est donc focalisé sur l'exploitation de solutions précurseurs de ZSM-5 (MFI aluminée) vieilles à température ambiante et donc ne comportant a priori que des entités proto-zéolithiques de 3-5 nm. De plus, le F127 a été choisi comme agent structurant car il permet habituellement d'obtenir des épaisseurs de mur de 3 à 6 nm. Les synthèses ont été effectuées par ajout du F127 solubilisé à la solution de précurseurs, le pH final étant soit basique soit acidifié à l'acide chlorhydrique. Les particules obtenues ont une porosité à plusieurs échelles et non organisée comme illustré par le cliché MET présenté en figure I.18. Ce gradient de porosité semble découler d'une décomposition de phases figée tôt à la surface des particules et plus tardivement en leur cœur. Il a été proposé que la structuration par décomposition spinodale de phases obtenue dans ces conditions de synthèse résulterait d'un manque de stabilisation de l'interface organique-inorganique. En effet, il est probable qu'à ce pH élevée (pH ~ 11), aucune interaction par liaisons hydrogènes ne puisse se développer entre les chaînes PEO et les Si-O⁻ portés par la surface inorganique en formation. D'autre part, aucun signal à 550 cm⁻¹, caractéristique de structures pentasils, n'est observé par spectroscopie IRTF après la calcination des matériaux et leur stabilité hydrothermale n'est pas supérieure à celle des aluminosilicates amorphes. La porosité est en effet affectée par l'échange au nitrate d'ammonium en milieux aqueux rendu nécessaire par la présence de sodium dans les matériaux⁶. Il a été conclu que cette voie mériterait d'être explorée mais en vieillissant préalablement la solution de précurseurs de zéolithe en température afin de former des entités zéolithiques mieux structurées et plus stables.

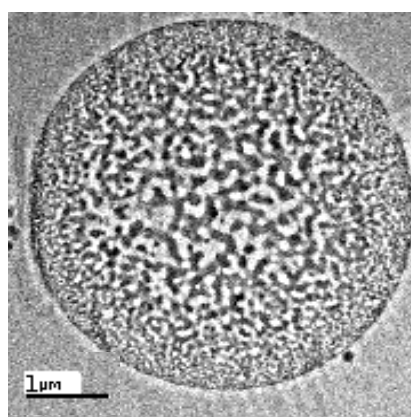


Figure I.18 : cliché MET d'une particule synthétisée par aérosol en milieu basique, à partir d'une solution de précurseurs de ZSM-5 en présence de F127 (Si/Al = 50) : porosité multi-échelle [77]

⁶ Cet échange, suivi d'une calcination, permet de générer des sites acides en introduisant des H⁺ comme cations compensateurs du réseau à la place des Na⁺.

1.D.2 Re-cristallisation par voie sèche d'aluminosilicates mésoporeux

Une autre approche repose sur le fait qu'il est possible de cristalliser un gel d'aluminosilicate en zéolithe par un traitement thermique en présence de vapeur d'eau, ou d'amine, à taux contrôlé et sans que le solide ne soit en contact avec le liquide [109]. Ce type de traitement, aussi appelé DGC pour Dry Gel Conversion, a été développé pour la conversion de matériaux mésostructurés amorphes en matériaux possédant des parois cristallines. Deux approches sont possibles : i) partir d'un aluminosilicate mésostructuré synthétisé à partir d'une solution de précurseurs de zéolithe et le traiter en présence d'eau [110-112] ; ii) partir d'un aluminosilicate (ou d'une silice imprégnée d'aluminium) mésostructuré et le traiter en présence d'une solution aqueuse d'amines [113, 114].

Il ressort des différents travaux que les paramètres cruciaux à optimiser pour la DGC sont la température, le temps et la concentration de la solution dans l'enceinte pour une quantité de poudre donnée. L'évolution de la structure lors du traitement est suivie par DRX aux bas angles et aux grands angles. Il est généralement observé qu'en fonction du temps, la mésostructure se dégrade fortement et qu'aux temps les plus longs des signaux de diffraction aux grands angles apparaissent, indiquant la formation de cristaux massifs de zéolithe. Ceci montre que la conversion n'est pas homogène et procède probablement par dissolution-cristallisation en phase liquide, ce qui est possible puisque la mésostructure peut permettre la condensation capillaire de la vapeur dans le solide. Toutefois, il est avancé que des conditions expérimentales parfaitement maîtrisées peuvent permettre d'obtenir des matériaux encore mésostructurés contenant des 'entités zéolithiques' sans présence de phase zéolithique massive. Les arguments alors proposés pour justifier de la 'zéolithisation' de ces matériaux sont de nature spectroscopique et/ou catalytique mais sont encore à considérer avec précautions. Enfin, dans le but de préserver la mésostructure lors du traitement, il est possible de partir du matériau mésostructuré brut, *i.e.* contenant encore le structurant organique dans la porosité, ou encore de travailler sur le matériau rempli de graphite par imprégnation et carbonisation de sucre. Il a alors été montré que l'imprégnation au carbone peut permettre à la fois de maintenir la mésostructuration plus longtemps [113] mais aussi de contrôler la diffusion des réactifs gazeux et donc la zéolithisation du matériau. Des matériaux composites diffractant à la fois aux bas angles et aux grands angles ont pu ainsi être obtenus [114]. Malgré tout, le nombre important d'étapes de synthèse impliquées dans cette méthode avec graphitisation n'est pas réaliste dans l'optique d'une synthèse industrielle. En effet, il faut rappeler que notre objectif de départ, en choisissant la synthèse par voie aérosol, est de trouver une voie de synthèse simple et rapide, avantageuse industriellement.

Des premières tentatives de re-cristallisation en présence d'eau ont été effectuées, dans le cadre de la thèse d'A. Coupé, sur les matériaux bruts synthétisés par aérosol présentant une organisation multiéchelle générée par décomposition spinodale (Fig. I.18). A l'issue du traitement, la présence de cristaux massifs à l'intérieur des particules (cristaux < 500 nm) et à

l'extérieur des particules (cristaux jusqu'à 1 μm) indique la probable dissolution/recristallisation de la matrice minérale [77].

I.E Conclusions et objectifs de la thèse

La nécessité d'exploiter de manière de plus en plus rentable les ressources pétrolières rend nécessaire de mettre en valeur des coupes de plus en plus lourdes. D'autre part, l'orientation actuelle du marché automobile européen vers les voitures diesel augmente les besoins relatifs en gazole plutôt qu'en essence. Ainsi, le raffinage pétrolier doit être orienté préférentiellement vers la production de distillats moyens plutôt que les coupes légères. Il est nécessaire pour relever ces nouveaux challenges de développer des catalyseurs acides efficaces et adaptés à la conversion des coupes lourdes. L'objectif serait donc de développer un matériau aluminosilicate dont la texture offrirait une grande surface d'échange, accessible aux réactifs encombrés, et qui posséderait une acidité plus forte que celle des aluminosilicates classique afin de maximiser son activité.

Au long de cette étude bibliographique, les propriétés et les modes de synthèse de différents aluminosilicates utilisés en catalyse acide ont été décrits. Notamment, les zéolithes, solides microporeux cristallins, sont remarquables pour leur très forte acidité et leur grande résistance hydrothermale liées à leur nature cristalline. Par contre, la petite taille de leurs canaux poreux est une limitation pour le traitement de charges encombrées. Au contraire, les matériaux aluminosilicates mésostructurés dont le développement dans le cadre académique explose depuis 1992, présentent une porosité organisée et de taille adaptée à ces charges lourdes. Cependant, les murs inorganiques amorphes de ces aluminosilicates amorphes 'classiques' leur confère une acidité faible en regard de celle des zéolithes. De manière encore plus limitante, ils ont pour la même raison une résistance hydrothermale très limitée, ce qui a exclu jusqu'à présent leur utilisation pour le raffinage du pétrole qui s'effectue à des températures sévères (400 – 500°C environ).

De ces constatations est né un véritable effort de recherche ces 10 dernières années tourné vers la synthèse d'aluminosilicates mésostructurés ayant des murs zéolithiques. Des premiers matériaux ont pu être obtenus mais ceux-ci ne sont pas réellement mésostructurés avec des murs cristallisés. Ce sont soit des composites, c'est à dire des matériaux mésostructurés contenant des cristaux de zéolithe, soit des matériaux mésostructurés qui, bien qu'amorphes démontrent des propriétés hydrothermales et/ou acides proches des zéolithes. Les propriétés améliorées des ces derniers matériaux par rapport aux aluminosilicates amorphes 'classiques' sont associées à la présence dans les murs inorganiques d'entités proto-zéolithiques, bien que leur existence reste difficile à mettre en évidence de manière directe.

Les différents travaux reportés à l'heure actuelle pour intégrer les propriétés ciblées des zéolithes et des matériaux mésostructurés mettent en jeu un mode de synthèse statique par

précipitation. L'objectif ambitieux de cette thèse est d'une part de développer des catalyseurs mésostructurés à larges pores possédant des propriétés tendant vers celles des zéolithes (acidité et résistance hydrothermale), et d'autre part de le faire par un procédé présentant un fort potentiel en terme de synthèse à l'échelle industrielle : le procédé de synthèse aérosol. Ce procédé est en effet rapide, fonctionne en continu, et offre une grande flexibilité sur la composition et la texture des matériaux produits, ce qui autorise à imaginer des stratégies de synthèse originales et variées pour atteindre nos objectifs.

Références bibliographiques

- [1]. D. Freude, J. Klinowski, and H. Hamdan, *Chemical Physics Letters*, (149), **1988**, 355.
- [2]. Q. Huo, D. Margolese and D. Stucky, *Chem. Mater.*, (8), **1996**, 1147-1160.
- [3]. C. Marcilly, *Catalyse acido-basique Application au raffinage et à la pétrochimie*. Technip ed. Vol. 1. **2003**, Paris.
- [4]. O. Cairon, T. Chevreau, and J.-C. Lavalley, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, (94), **1998**, 3039.
- [5]. G.J.d.A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, and J. Patarin, *Chem. Rev.*, (102), **2002**, 4093-4138.
- [6]. P. Sarv, C. Hernandez, J.-P. Amoureux, and K. Keskinen, *J. Phys. Chem.*, (**1996**), 19223.
- [7]. A. Corma, M.S. Grande, V. Gonzalez-Alfaro, and A.V. Orchilles, *Journal of Catalysis*, (159), **1996**, 375-382.
- [8]. J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*. InterEditions/CNRS Editions ed. Vol. 1. **1994**, Paris.
- [9]. J. Brinker, G. W. Scherer, *Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*. **1989**, Academic Press, San Diego.
- [10]. T.W. Swaddle, *Coordination Chemistry Reviews*, (219-221), **2001**, 665-686.
- [11]. S.D. Kinrade and T.W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, (27), **1988**, 4253.
- [12]. M.R. North, M. Alejandra Fleischer, and T.W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, (79), **2001**, 75-79.
- [13]. A. Corma, *Chem. Rev.*, (97), **1997**, 2373-2420.
- [14]. D. Freude, J. Klinowski, and H. Hamdan, *Chemical Physics Letters*, (149), **1988**, 355.
- [15]. G. Engelhard, A.P.M. Kentgens, H. Koller, and A. Samoson, *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, (15), **1999**, 171.
- [16]. J. Klinowski, *Chem. Rev.*, (91), **1991**, 1459.
- [17]. J. Jiao, *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (7), **2005**, 3221.
- [18]. A. Seidel, A. Gutsze, and B. Boddenberg, *Chem. Phys. Lett.*, (275), **1997**.
- [19]. A. Omegna, J.A.v. Bokhoven, and R. Prins, *J. Phys. Chem.*, (107), **2004**, 8854-8860.
- [20]. C.S. Cundy and P.A. Cox, *Chem. Rev.*, (103), **2003**, 663-702.
- [21]. L. Ocelli and H.E. Robson. in *ACS Symposium*. **1989**.
- [22]. S. Ueda, H. Murata, M. Koizumi, and S. Takahashi, *American Mineralogist*, (65), **1980**, 1012.
- [23]. J.P. Verduijn, *Manufacture of zeolites having a controlled particle sizes*, WO9703019, **1997**
- [24]. J.P. Verduijn, *Manufacture of LTL zeolites*, WO 9703021, **1997**
- [25]. L. Tosheva and V.P. Valtchev, *Chem. Mater.*, (17), **2005**, 2494-2513.
- [26]. B.J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Ottersttdt, *Zeolites*, (14), **1994**, 110.

- [27]. A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt, *Zeolites*, (14), **1994**, 557-567.
- [28]. C.-Y. Hsu, A.S.T. Chiang, R. Selvin, and R.W. Thompson, *J. Phys. Chem. B*, (109), **2005**, 18804-18814.
- [29]. C.S. Cundy and J.O. Forrest, *Microporous and Mesoporous Materials*, (72), **2004**, 67-80.
- [30]. D.D. Kragten, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, (107), **2003**, 10006-10016.
- [31]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, (43), **2004**, 4562-4564.
- [32]. S. Yang, A. Navrotsky, D.J. Wesolowski, and J.A. Pople, *Chem. Mater.*, (16), **2004**, 210-219.
- [33]. C.S. Cundy, J.O. Forrest, and R.J. Plaisted, *Microporous and Mesoporous Materials*, (66), **2003**, 143-156.
- [34]. S. Yang and A. Navrotsky, *Chem. Mater.*, (14), **2002**, 2803-2811.
- [35]. C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, P.A. Jacobs, and J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B*, (103), **1999**, 11021-11027.
- [36]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, (103), **1999**, 4965-4971.
- [37]. B.J. Schoeman, *Zeolites*, (18), **1997**, 97-105.
- [38]. C.S. Tsay and A.S.T. Chiang, *Microporous and Mesoporous Materials*, (26), **1998**, 89-99.
- [39]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, (40), **2001**, 2637.
- [40]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *Chemistry - A European Journal*, (11), **2005**, 4306-4313.
- [41]. T.M. Davis, *et al.*, *Nature Materials*, (5), **2006**, 400-408.
- [42]. H. Ramanan, E. Kokkoli, and M. Tsapatsis, *Angewandte Chemie International Edition*, (43), **2004**, 4558-4561.
- [43]. H. Yang, R.I. Walton, S. Antonijevic, S. Wimperis, and A.C. Hannon, *J. Phys. Chem. B*, (108), **2004**, 8208-8217.
- [44]. S. Mintova, N.H. Olson, J. Senker, and T. Bein, *Angewandte Chemie International Edition*, (41), **2002**, 2558-2561.
- [45]. A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt, *Zeolites*, (15), **1995**, 611-619.
- [46]. J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, and J.M. Rodriguez, *Microporous and Mesoporous Materials*, (75), **2004**, 41-49.
- [47]. G. Reding, T. Maurer, and B. Kraushaar-Czarnetzki, *Microporous and Mesoporous Materials*, (57), **2003**, 83-92.
- [48]. R. Van Grieken, J.L. Soletto, J.M. Menéndez, and J.A. Melero, *Microporous and Mesoporous Materials*, (39), **2000**, 135-147.
- [49]. J.S. Beck, J.C. Vartuli, W. J. Roth, M. E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, (114), **1992**, 10834.
- [50]. D.F. Evans and H. Wennerstorm, *The colloidal domains: where physics, chemistry, biology and technology meet*. second ed. **1999**, Wiley-VCH, USA.
- [51]. Y.-H. Yue, *et al.*, *Studies in Surface Science and Catalysis*, (129), **2000**, 209-218.
- [52]. F. Cagnol, D. Gross, G. J. de A. A. Soler-Illia, E. Crepaldi, F. Babonneau, H. Amenitsch and C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, (13), **2003**, 61.
- [53]. C.J. Brinker and H. Fan, *Studies in Surface Science and Catalysis*, (148), **2004**, 213-240.
- [54]. D. Grosso, *et al.*, *Chem. Mater.*, (14), **2002**, 931-939.
- [55]. D. Grosso, *et al.*, *Chem. Mater.*, (13), **2001**, 1848-1856.
- [56]. D. Grosso, G.J. de A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, B. Charleux, C. Sanchez, *Advanced Functional Materials*, (13), **2003**, 37-42.
- [57]. C. Boissiere, *et al.*, *Chemical Communications*, (22), **2003**, 2798-2799.

- [58]. C.x. Sanchez, *et al.*, Chem. Mater., (20), **2008**, 682-737.
- [59]. D. Zhao, P. Yang, D. Margolese, and G.D. Stucky, Chem. Commun., (**1998**), 2499-2500.
- [60]. D. Zhao, *et al.*, Advanced Materials, (10), **1998**, 1380-1385.
- [61]. M. Klotz, A. Ayril, C. Guizard, and L. Cot, Journal of Materials Chemistry, (10), **2000**, 663-669.
- [62]. D. Grosso, *et al.*, Journal of Materials Chemistry, (10), **2000**, 2085-2089.
- [63]. S. Besson, *et al.*, Journal of Materials Chemistry, (10), **2000**, 1331-1336.
- [64]. I. Honma, H.S. Zhou, D. Kundu, and A. Endo, Advanced Materials, (12), **2000**, 1529-1533.
- [65]. H. Ishikawa and T. Kikuchi, J. Mater. Chem., (8), **1998**, 1783-1786.
- [66]. H. Yang, *et al.*, Chem. Mater., (15), **2003**, 536-541.
- [67]. X.-F. Zhou, C.-Z. Yu, J.-W. Tang, X.-X. Yan, and D.-Y. Zhao, Microporous and Mesoporous Materials, (79), **2005**, 283-289.
- [68]. S.P. Naik, W. Fan, T. Yokoi, and T. Okubo, Langmuir, (22), **2006**, 6391-6397.
- [69]. Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, Nature, (398), **1999**, 223.
- [70]. G.P.L. G.V. Rama Rao, J. Bravo, H. Pham, A.K. Datye, H.F. Xu, T.L. Ward, Advanced Materials, (14), **2002**, 1301-1304.
- [71]. N. Baccile, D. Grosso, C. Sanchez, J. Mater. Chem., (13), **2003**, 3011.
- [72]. M.T. Bore, S.B. Rathod, T.L. Ward, and A.K. Datye, Langmuir, (19), **2003**, 256-264.
- [73]. A. Chaumonnot, A. Coupé, C. Sanchez, P. Euzen, C. Boissière, D. Grosso, *Production of mesostructured aluminosilicates and their use.*, FR 04/06.938, **2004**, (World)
- [74]. B. Alonso, A. Vrain, E. Beaubois, and D. Massiot, Progress in Solid State Chemistry
Advanced Functional Nanomaterials - from Nanoscale Objects to Nanostructured Inorganic and Hybrid Materials, (33), **2005**, 153-161.
- [75]. B. Alonso, C. Clinard, D. Durand, E. Véron, D. Massiot, Chem. Commun., (**2005**), 1746-1748.
- [76]. A. Chaumonnot, A. Coupé, C. Sanchez, P. Euzen, C. Boissière, D. Grosso, *Matériaux mésosstructurés à forte teneur en aluminium.*, FR 05.05.678, **2005**, (France)
- [77]. A. Coupé, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris), **2005**
- [78]. C. Boissiere, *et al.*, Chem. Mater., (18), **2006**, 5238-5243.
- [79]. X. Ji, *et al.*, Chem. Mater., (18), **2006**, 2265-2274.
- [80]. J. Xiangling, H. Quingyuan, J. E. Hampsey, Q. Xuepeng, G. Lianxun, H. Jibao, L. Yunfeng, Chem. Mater., (18), **2006**, 2265-2274.
- [81]. B. Alonso, E. Veron, D. Durand, D. Massiot, and C. Clinard, Microporous and Mesoporous Materials, (106), **2007**, 76-94.
- [82]. A. Chaumonnot, S. Pega, C. Sanchez, C. Boissiere, and D. Grosso, *Process for preparation of spherical mesostructured organic/inorganic hybrid oxide particles with covalently bound acid, base and thiol functional groups.*, WO 2007065982, **2007**, (World)
- [83]. S. Pega, *et al.* *Spray-drying: a versatile route for the preparation of new acidic masostructured powders.* in *Nanoporous Materials*. **2008**. Vancouver: Elsevier.
- [84]. G.V. Rama Rao, *et al.*, Advanced Materials, (14), **2002**, 1301-1304.
- [85]. M.T. Bore, R.F. Marzke, T.L. Ward, and A.K. Datye, Journal of Materials Chemistry, (15), **2005**, 5022-5028.
- [86]. G.J.d.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez, Current Opinion in Colloid & Interface Science, (8), **2003**, 109-126.
- [87]. M. Chatterjee, *et al.*, Catalysis Letters, (V52), **1998**, 21-23.
- [88]. R. Mokaya, J. Phys. Chem. B, (104), **2000**, 8279-8286.

- [89]. S. Biz and M.G. White, *J. Phys. Chem. B*, (103), **1999**, 8432-8442.
- [90]. S. Biz and M.L. Occelli, *Catalysis Reviews*, (40), **1998**, 329 - 407.
- [91]. A. Omegna, J.A. vanBokhoven, and R. Prins, *J. Phys. Chem. B*, (107), **2003**, 8854.
- [92]. G. Crepeau, Thèse de doctorat, (Caen), **1998**
- [93]. B. Bonelli, *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, (67), **2004**, 95.
- [94]. F.-S. Xiao, *Catalysis Surveys from Asia*, (8), **2004**, 151.
- [95]. Y. Liu and T.J. Pinnavaia, *Journal of Materials Chemistry*, (12), **2002**, 3179-3190.
- [96]. P.-C. Shih, J.-H. Wang, and C.-Y. Mou, *Catalysis Today*, (93-95), **2004**, 365-370.
- [97]. P. Prokesova, S. Mintova, J. Cejka, and T. Bein, *Materials Science and Engineering: C*, (23), **2003**, 1001-1005.
- [98]. K.S. Triantafyllidis, *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, (99), **2007**, 132-139.
- [99]. K.S. Triantafyllidis, *et al.*, *Catalysis Today*, (112), **2006**, 33-36.
- [100]. A. Aerts, *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, (257), **2003**, 7-17.
- [101]. S.P.B. Kremer, *et al.*, *Advanced Materials*, (15), **2003**, 1705-1707.
- [102]. S.P.B. Kremer, *et al.*, *Advanced Functional Materials*, (12), **2002**, 286-292.
- [103]. S. Zeng, *et al.*, *Applied Catalysis A: General*, (294), **2005**, 59-67.
- [104]. R.A. Garcia, D.P. Serrano, and D. Otero, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, (74), **2005**, 379-386.
- [105]. Z. Zhang, *et al.*, *J. Am. Chem. Soc.*, (123), **2001**, 5014-5021.
- [106]. S.-S. Kim, Y. Liu, and T.J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, (44-45), **2001**, 489-498.
- [107]. Y. Liu and T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.*, (14), **2002**, 3-5.
- [108]. Y.F. Qingfeng Tan, Haiyan Liu, Tengchun Song, Gang Shi, Baojian Shen, Xiaojun Bao., *AIChE Journal*, (54), **2008**, 1850-1859.
- [109]. W. Xu, J. Dong, J. Li, and F. Wu, *Chemical Communications*, (**1990**), 755.
- [110]. S.P. Naik, A.S.T. Chiang, R.W. Thompson, and F.C. Huang, *Chem. Mater.*, (15), **2003**, 787-792.
- [111]. S.P. Naik, A.S.T. Chiang, and R.W. Thompson, *J. Phys. Chem. B*, (107), **2003**, 7006-7014.
- [112]. S.P. Naik, A.S.T. Chiang, R.W. Thompson, F.C. Huang, and H.-M. Kao, *Microporous and Mesoporous Materials*, (60), **2003**, 213-224.
- [113]. Y. Zhang, T. Okubo, and M. Ogura, *Chem. Com.*, (**2005**).
- [114]. M. Ogura, Y. Zhang, S.P. Elangovan, and T. Okubo, *Microporous and Mesoporous Materials*, (101), **2007**, 224.

Chapitre II :
partie expérimentale

<i>II.A Démarche méthodologique.....</i>	<i>49</i>
<i>II.B Choix du système</i>	<i>51</i>
<i>II.C Protocole de Synthèse.....</i>	<i>52</i>
<i>II.D Caractérisations.....</i>	<i>57</i>
<i>Références bibliographiques.....</i>	<i>59</i>

II.A Démarche méthodologique

Notre objectif est de synthétiser par voie aérosol des matériaux mésostructurés à larges pores et dont les murs tendent vers une structure zéolithique. La stratégie envisagée dans le cadre de cette étude est de mettre au point une synthèse par voie aérosol permettant d'obtenir, au choix :

- un matériau mésostructuré et amorphe, mais dont les murs contiennent tous les éléments nécessaires à leur éventuelle cristallisation ultérieure en zéolithe par DGC en présence de vapeur d'eau ;
- un matériau mésostructuré dont les murs sont directement constitués d'entités zéolithiques.

En réalité, ces deux options seront les cas particuliers d'un unique concept schématisé sur la figure II.1. Sur cette figure, la cristallisation de la zéolithe MFI est schématisée en fonction du temps de traitement thermique de la solution de précurseurs de zéolithe en reprenant le mécanisme 2 proposé dans la littérature (cf. partie I.B.3). La stratégie de synthèse envisagée dans ce travail consiste en premier lieu à mettre au point la synthèse d'un matériau mésostructuré par voie aérosol dont la formulation est dérivée directement d'une synthèse de zéolithe en milieu basique. Pour cela, il faut prendre en compte les contraintes intrinsèques au procédé, c'est à dire que le mélange de précurseurs doit être une solution atomisable ou une suspension nanométrique. C'est pourquoi la synthèse de zéolithe choisie doit permettre de former des nano-cristaux, et de surcroît elle doit s'effectuer à partir d'une solution homogène, et non un gel, comme c'est souvent le cas. A cette solution de précurseurs de zéolithe seront ajoutées les quantités adéquates de tensioactif et de solvant pour tenter d'obtenir une mésostructuration par voie aérosol.

Si la mésostructuration est possible, il y a alors également la possibilité de jouer sur un éventuel pré-traitement en température de la solution de précurseurs de zéolithe avant son mélange avec la solution de tensioactif. Le mûrissement en température permettrait en effet de générer en solution des entités zéolithiques à divers stades de cristallisation. Sans traitement thermique, aucune entité cristallisée n'est introduite dans le matériau (cas 1, Fig. II.1). Par contre, l'agent structurant de la zéolithe inclus dans les murs amorphes peut permettre une re-cristallisation de ces derniers. Une variante consiste à effectuer un traitement thermique modéré (cas 2, Fig. II.1) de façon à ne générer que des entités proto-zéolithiques dans la solution de synthèse, les particules intermédiaires (PI), par exemple, selon le mécanisme représenté. Celles-ci une fois introduites dans les murs pourraient servir à faciliter la re-cristallisation des murs par DGC. L'intérêt de cette variante, si des germes ou des PI peuvent être introduits dans les murs, consisterait en la décorrélation des étapes de germination et de croissance lors de la DGC. Nous pourrions ainsi espérer limiter la diffusion de matière à trop

longue distance par phénomène de dissolution-recristallisation en cristallisant des germes ou des PI déjà localisés dans les murs. Ceci pourrait ainsi permettre de préserver plus facilement l'intégrité de la mésostructure. Enfin, il est également envisageable de mésostructurer directement de petits cristaux de zéolithe pour former le matériau mésoporeux cristallin directement par synthèse aérosol (cas 3, Fig. II.1). Cependant, ceci n'est envisageable que si la cinétique de formation des cristaux de zéolithe est assez bien connue et maîtrisée pour connaître précisément le temps de pré-traitement thermique adéquat. Il faudra, en effet, que ce temps soit assez long pour permettre la formation de cristaux mais assez court pour que ceux-ci soient le plus petit possible, afin de permettre l'auto-assemblage et la formation de la mésostructure.

Tous les aspects de la stratégie présentée ci-dessus n'ont pas été traités dans ce travail. Nous avons en effet choisis de nous concentrer ci-possible sur une synthèse par aérosol sans post-traitement. Par conséquent, nous n'avons pas exploré la possibilité de recristalliser certains matériaux par DGC.

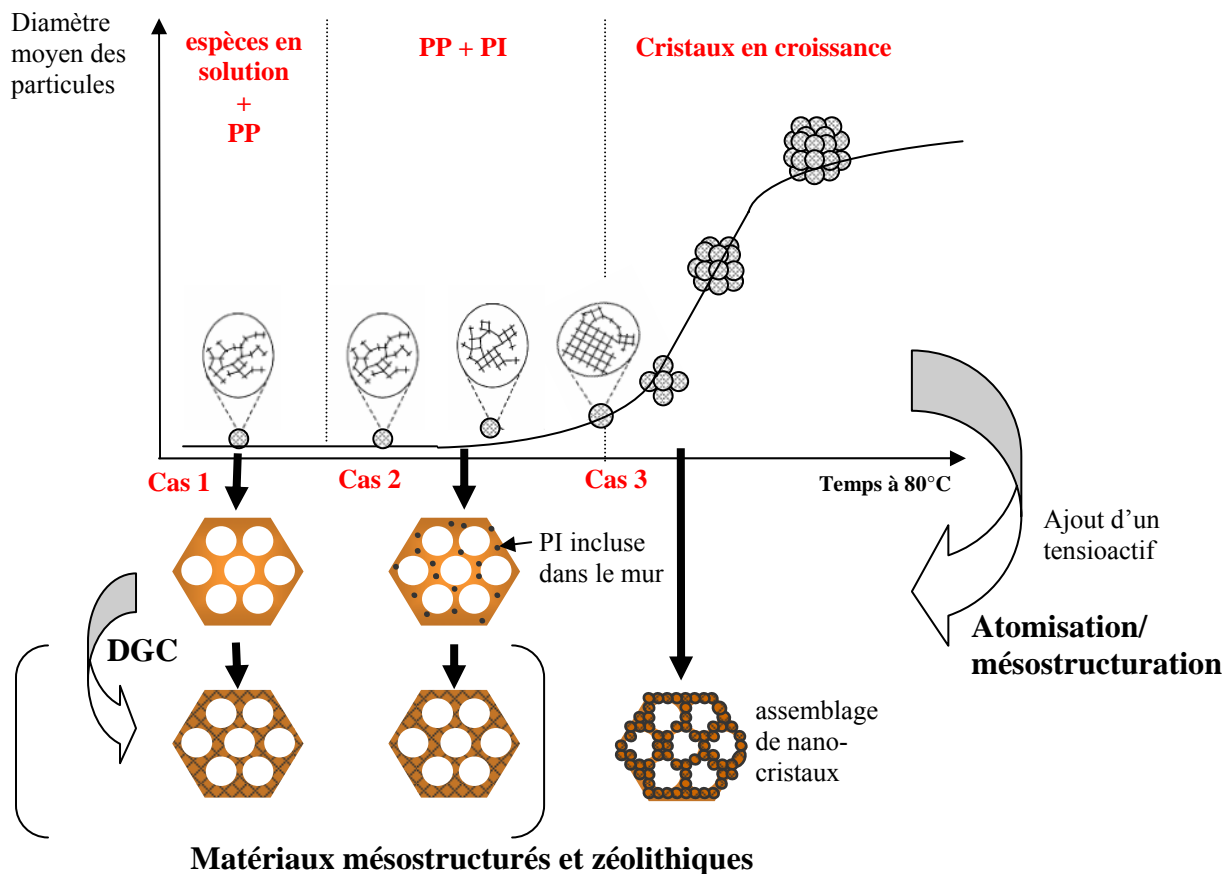


Figure II.1 : schéma représentant la stratégie de synthèse de matériaux mésostructurés et zéolithiques envisagée à l'origine pour ce travail ; la cristallisation par DGC n'a au final pas été explorée

PP : particules primaires amorphes

PI : particules intermédiaires amorphes mais dont la structure évolue vers la topologie de la zéolithe

: mur amorphe : mur cristallin

II.B Choix du système

Afin d'explorer les possibilités de synthèse exposées ci-dessus, il est nécessaire de choisir comme base de travail un système zéolithique qui peut cristalliser sous forme de nanocristaux, c'est à dire de maximum 100 nm, à partir d'une solution et non d'un gel. De plus, le système doit être robuste en terme de reproductibilité et la cinétique de cristallisation maîtrisée. D'autre part, la présence fréquente de sodium dans les synthèses de zéolithe rend généralement nécessaire une étape d'échange ionique suivi d'une calcination afin de générer le solide dans sa forme acide. Dans le cas de matériaux mésostructurés, il a été montré [1] que cette étape peut altérer grandement la mésostructure du matériau du fait de la faible stabilité hydromécanique du réseau amorphe. Ainsi, il est également souhaitable de former directement le matériau dans sa forme acide à l'issue de la synthèse, c'est à dire d'éviter toute présence de sodium dans le milieu de synthèse.

Parmi les synthèses de nano-zéolithes reportées dans la littérature [2], la synthèse de nano-MFI est celle qui a été le plus décrite et qui remplit tous les critères précédemment énoncés. Cette zéolithe peut être synthétisée à partir de solutions limpides assez simples, puisque constituées uniquement d'un mélange aqueux de tétraéthylorthosilicate (TEOS) et de structurant moléculaire de la structure MFI, le tétrapropylammonium (TPA^+) apporté par du TPAOH. La nano-zéolithe MFI offre l'avantage de pouvoir cristalliser sans sodium, avec pour seul structurant l'ammonium quaternaire TPA^+ . La limitation de la quantité d'eau, la grande concentration de TPA^+ ainsi qu'une température de synthèse modérée (de T_{amb} à 95°C) permettent la limitation de la croissance des cristaux. Enfin, les nombreux travaux portant sur ce système ont montré sa grande robustesse et sa reproductibilité [3-14]. Nous l'avons donc choisi comme système zéolithique de base pour nos synthèses par atomisation.

D'autre part, nous avons décidé en premier lieu de vérifier la validité de l'approche développée en II.A en la mettant en œuvre sur le système MFI pure silice. Nous envisageons d'introduire ensuite de l'aluminium dans la synthèse en cas de validation du système pure silice. L'introduction d'aluminium était envisageable à n'importe quelle étape du schéma de synthèse. Ajouter un précurseur d'aluminium dans la préparation de la solution précurseur de zéolithe revient à étudier la zéolithe aluminosilicate ZSM-5, dont la cristallisation a un peu moins été étudiée. Une autre option consistait à introduire le précurseur aluminique après le pré-traitement en température de la solution zéolithique et avant l'atomisation pourrait permettre de garder la maîtrise de la nucléation-croissance de la zéolithe *via* le système pure silice. Enfin, un greffage post-synthétique sur le matériau pure silice mésostructuré a également été envisagé. Différents précurseurs aluminiques auraient pu être choisis selon les approches. Au final, nous nous sommes focalisés sur la voie la plus directe consistant à remplacer une partie du TEOS par du sec-butoxyde d'aluminium (SBA) dès la préparation de la solution de précurseurs de zéolithe.

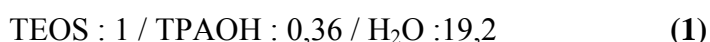
En dehors du choix du système zéolithique, s'est posé la question du choix du structurant copolymère à blocs. Le Pluronic F127, de formule $[EO]_{106}-[PO]_{70}-[EO]_{106}$ est un copolymère commercial, bon marché et qui permet habituellement, pour la synthèse de matériaux mésostructurés, d'obtenir des pores d'environ 8 à 10 nm de diamètre ainsi que des épaisseurs de mur importantes de l'ordre de 4 à 7 nm. Ce type de mésostructure, avec des courbures de pore restreintes et des mur épais, semble la plus favorable possible à la structuration de entités nanométriques préformées. Nous avons donc choisi le F127 comme molécule amphiphile pour la mésostructuration de notre système.

D'autre part, des études précédentes au sein de notre équipe [1, 15, 16] ont permis d'identifier des conditions de synthèse qui assurent pour un grand nombre de systèmes l'obtention de matériaux mésostructurés par atomisation. Ces conditions en terme de nature de solvant, de dilution des précurseurs, de ratio précurseur inorganique/copolymère et de conditions de procédé (température du four, débit de génération d'aérosol, temps de passage) assurent généralement une balance cinétique adéquate entre les différents phénomènes se produisant simultanément dans la goutte en cours de séchage : l'évaporation des espèces volatiles, la condensation des précurseurs inorganiques et l'auto-assemblage du tensioactif. Elles sont donc reprises dans ce travail et ne seront que peu variées. Notre étude portera essentiellement sur le développement et l'étude des paramètres chimiques.

II.C Protocole de Synthèse

Principe :

La solution de synthèse pour l'atomisation est dérivée de la solution de synthèse de nano-zéolithe MFI de composition :



Après hydrolyse du TEOS dans le mélange eau/TPAOH, la composition (1) permet d'obtenir après traitement à 80°C pendant 4 jours une suspension de nano-cristaux de zéolithe MFI de haute cristallinité et de taille inférieure à 100 nm. Cette synthèse est inspirée de travaux antérieurs reportés dans la littérature [8, 14, 17] et a été éprouvée de manière reproductible lors de travaux préalables au sein de l'IFP-Lyon. Elle a donné dans le cadre de ce travail des résultats cohérents avec les résultats antérieurs comme l'attestent le diagramme de diffraction RX du solide récupéré par centrifugation (noté 036-Si-MFI) et l'observation de cristaux d'une taille moyenne de 56 nm en MET (Fig. II.2).

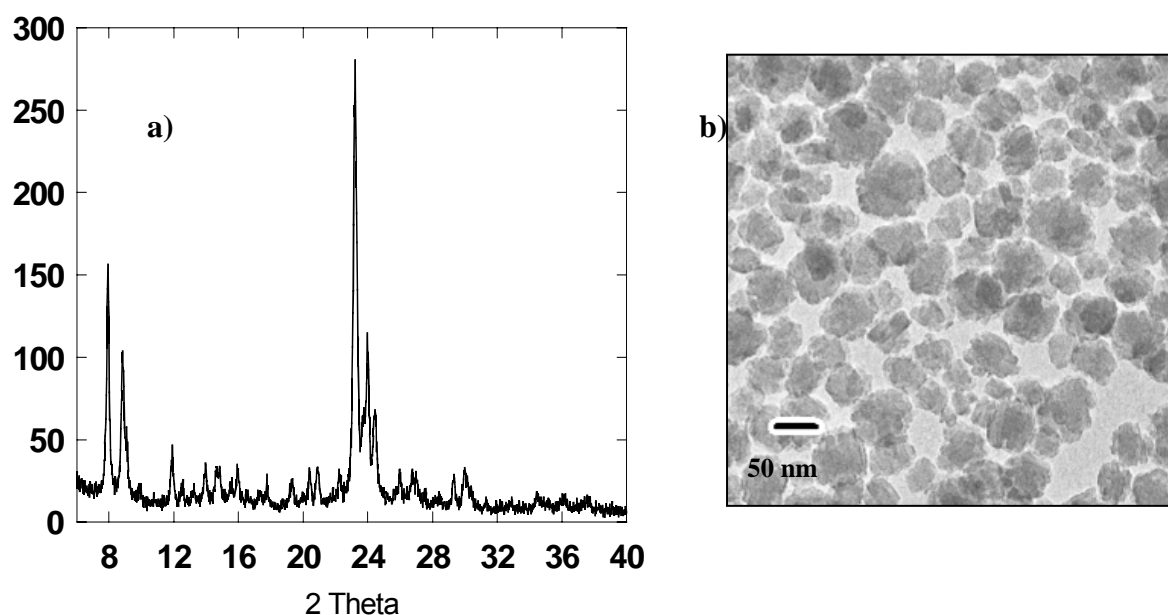


Figure II.2 : caractérisation de la suspension de nano-zéolithes MFI 036-Si-MFI synthétisées avec la composition de référence (1) a) diagramme de DRX ; b) cliché TEM de la suspension

La solution de précurseurs pour l'atomisation, désignée dans la suite de ce travail par 'solution de synthèse' ou 'solution de précurseurs', se prépare en deux temps. D'abord une solution type précurseur de nano-zéolithe MFI (appelée dans la suite solution 'MFI') est préparée et laissée 16 h (une nuit) sous agitation pour hydrolyser le TEOS. La composition de cette solution 'MFI' est proche de la composition (1) de référence. De l'aluminium peut être introduit dans la composition de la solution 'MFI' par remplacement d'une partie du TEOS par du tri-*sec*-butoxyde d'aluminium. La solution 'MFI' est ensuite mélangée avec une solution de Pluronic F127 préalablement dissout dans un mélange eau/EtOH (notée solution 'F127'). Du bromure de tetrapropylammonium (TPABr) a été ajouté à la préparation de la solution 'F127' pour certaines synthèses.

Réactifs :

- tétraéthylorthosilicate (*TEOS*, Aldrich 98%) ;
- *sec*-tri-butoxyde d'aluminium (*SBA*, Aldrich 97%) ;
- hydroxyde de tetrapropylammonium (TPAOH, **Merck 40%**) ;
- Pluronic F127, copolymère [EO]₁₀₆-[PO]₇₀-[PEO]₁₀₆ (Aldrich) ;
- eau permutée ;
- éthanol absolu ;

- bromure de tétrapropylammonium (TPABr, Fluka 98%).

Il est à noter que plusieurs sources de TPAOH ont été examinées par analyse élémentaire afin de doser le sodium éventuellement présent en solution (Tab. II.1.). Nous avons donc retenu la solution à 40% de chez Merck, approvisionnée de manière régulière et dans laquelle aucune trace de sodium n'a été détectée.

Tableau II.1: dosage du sodium résiduel dans les solutions commerciales de TPAOH

Source de TPAOH	% Na en solution (masse)	[Na] (mol/l)
Merck (40%)	$< 2.10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Alfa (40%)	$< 2.10^{-5}$	$< 10^{-5}$
Aldrich (20%)	$2,1.10^{-2}$	$0,9.10^{-2}$

Composition :

Composition de la solution 'MFI' :

TEOS :	SBA	TPAOH :	H ₂ O
1-x	x	r	19,2

Avec $0 \leq x \leq 0,14$ et $0,15 \leq r \leq 0,36$

Selon leur composition, les solutions 'MFI' dont nous discuterons dans ce travail seront désignée selon la nomenclature sZ-W où Z varie de 015 à 036 selon la valeur de r (entre 0,15 et 0,36) et W est le rapport molaire Si/Al ou encore (1-x)/x.

Composition de la solution 'F127' :

H ₂ O :	EtOH :	F127
37,8	16-3x	0,005

Composition globale de la solution de synthèse (solution 'MFI' + solution 'F127') :

Si :	SBA :	TPAOH :	H ₂ O :	EtOH :	F127	
1-x	x	r	57	20	0,005	(2)

avec $0 \leq x \leq 0,14$; $0,15 \leq r \leq 0,36$

Le rapport molaire TPAOH/M (où M = Si + Al) **est un paramètre important** de notre étude **et sera noté r** dans toute la suite de ce travail.

Protocole :

La plupart des synthèses présentées dans ce travail ont été effectuées avec un volume de solution de précurseurs de 66 ml environ, soit pour une quantité totale de métalloïde : $n_{\text{Si+Al}} = 0,03$ mol. Dans certains cas, qui seront explicitement précisés, un plus grand volume de solution a été préparé afin d'obtenir la quantité de solide adéquate pour procéder à certaines caractérisations.

La marche à suivre dans le cas d'une synthèse pure silice avec par exemple $n_{\text{Si}} = 0,03$ mol (soit environ 66 ml de solution de synthèse) et $r = 0,15$ est:

- 2,29 g de TPAOH (40%) sont pesés dans un flacon de polypropylène de 60 ml ;
- 9 g d'eau sont ajoutés ;
- 6,38 g de TEOS sont ajoutés après environ 5 min d'homogénéisation ;
- le mélange biphasique est laissé à T_{amb} sous agitation vive pendant 16 h (une nuit) ;
- à l'issue des 16 h la solution 'MFI' obtenue doit être limpide et homogène (pH~12) ;
- 1,91 g de F127 sont dissous dans 20,41 g d'eau et 22,09 g d'EtOH sous agitation à 50°C pendant 15 min ;
- la solution 'MFI' est ajoutée à la pipette à la solution 'F127' à température ambiante ;
- le mélange (pH~11) est atomisé après environ 5 min d'agitation ;
- la poudre obtenue est consolidée 1 nuit à l'étuve à 95 °C puis calcinée à 550°C pendant 8 h après un palier de 3 h à 200°C (rampe 5°C/min) sous air.

La marche à suivre dans le cas d'une synthèse d'aluminosilicate avec par exemple $n_{\text{Si+Al}} = 0,03$ mol (soit environ 66 ml de solution de synthèse), $\text{Si/Al} = 12$ et $r = 0,23$ est :

- 0,59 g de SBA froid (conservé au frigo) est pesé dans un flacon de polypropylène de 60 ml ;
- 3,51 g de TPAOH (40%) y sont ajoutés rapidement, le mélange doit être limpide au bout de 30 min d'agitation ;
- 8,26 g d'eau sont ajoutés ;
- 5,89 g de TEOS froid (conservé au frigo) sont ajoutés après environ 5 min d'homogénéisation ;
- le mélange biphasique est laissé à T_{amb} sous agitation vive pendant 16 h (une nuit), à l'issue des 16 h la solution 'MFI' obtenue doit être limpide et homogène (pH~13) ;

- 1,91 g de F127 sont dissous dans 20,41 g d'eau et 22,52 g d'EtOH sous agitation à 50°C pendant 15 min ;
- la solution 'MFI' est ajoutée à la pipette à la solution 'F127' à température ambiante ;
- le mélange (pH~12) est atomisé après environ 5 min d'agitation ;
- la poudre obtenue est consolidée 1 nuit à 95 °C puis calcinée à 550°C pendant 8 h après un palier de 3 h à 200°C (rampe 5°C/min) sous air.

Les paramètres du procédé d'atomisation représenté en figure II.2 sont :

- $T_{\text{four}} = 350^{\circ}\text{C}$, chauffage par 2 résistances et régulation via un thermocouple fixé au milieu du réacteur en quartz au niveau de sa paroi extérieure basse (longueur totale du réacteur 50 cm) ;
- 2 buses sur les 6 de l'atomiseur 9306 de chez TSI sont utilisées simultanément pour générer l'aérosol, avec une pression d'air de 8 Psi en entrée ;
- une pompe sèche modèle 0523 de chez GAST placée en sortie du montage permet d'acheminer l'aérosol à travers le montage jusqu'au filtre en teflon hydrophobe de rétention 0,2 microns.

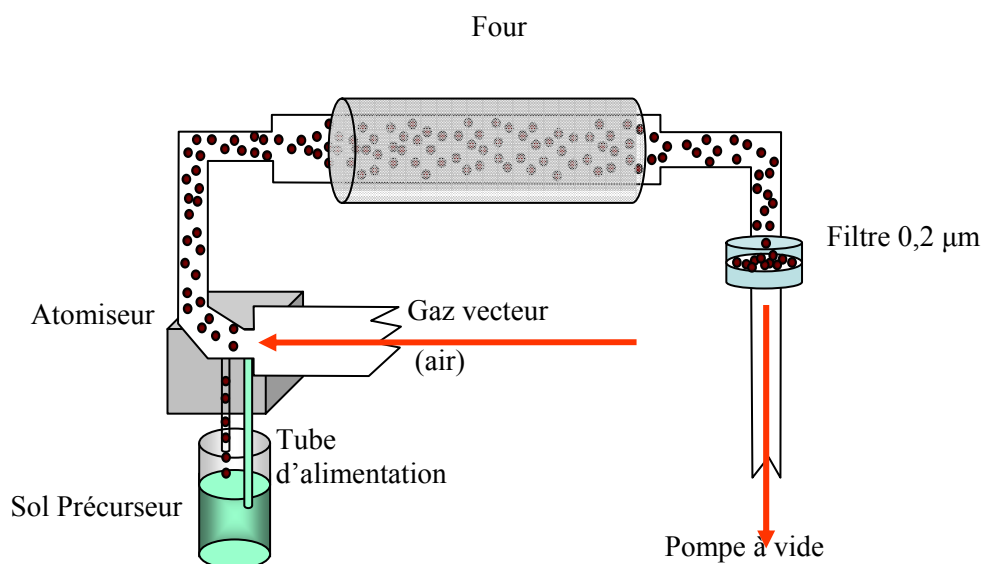


Figure II.3 : procédé de synthèse aérosol

II.D Caractérisations

Les solutions 'MFI' ont été analysées par diffusion de lumière (Dynamic Light Scattering, *DLS*) afin d'observer la présence ou non de particules en suspension et de mesurer leur taille.

En ce qui concerne les caractérisations physico-chimiques, les matériaux ont été analysés par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (*IRTF*) avec et sans adsorption de lutidine ; analyse thermogravimétrique (*ATG*) ; analyse élémentaire ICP des éléments Si, Al, C, Na ; spectroscopie des RX en dispersion d'énergie (*EDX*) sur microscope électronique à transmission (*MET*) ; résonance magnétique nucléaire (*RMN*) des noyaux ^{27}Al , ^{29}Si , ^{13}C et ^1H avec rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning, *MAS*).

Pour ce qui est des caractéristiques structurales et texturales, les matériaux ont été analysés par diffraction des rayons X (*DRX*) aux grands angles et aux bas angles ; diffusion des rayons X aux petits angles (small angle X-ray scattering, *SAXS*) ; imagerie par *MET* ; volumétrie d'adsorption à l'azote avec exploitation des isothermes en utilisant les modèles BET, BJH et la méthode des α -plot .

Enfin, les propriétés catalytiques des matériaux en tant que support acide de Brønsted ont été évaluées par catalyse de la réaction d'isomérisation du m-xylène.

Les appareillages utilisés pour les différentes techniques de caractérisation ainsi que les conditions d'analyse sont regroupés dans le tableau II.2. Des détails théoriques et expérimentaux sont développés pour certaines méthodes de caractérisation dans les annexes indiquées dans le tableau.

Tableau II.2 : techniques de caractérisation, appareillage, conditions expérimentales et renvoi vers les annexes correspondantes pour détails théoriques et expérimentaux

Technique	Appareillage	Conditions expérimentales
IRTF	spectromètre Nicolet 550 à transformée de Fourier	< 1 mg d'échantillon dans 150 mg de KBr, 400-4000 cm ⁻¹ , résolution 4 cm ⁻¹ , 64 scans
Analyse élémentaire	Service central d'analyses du CNRS (Vernaison)	-
RMN en phase solide ¹ (¹ H, ¹³ C, ²⁷ Al, ²⁹ Si)	Bruker AV 300, AV 400 et AV 750	cf. annexe A.2
RMN en phase liquide ¹ (²⁷ Al, ²⁹ Si)	Bruker AV 2 (300 MHz)	cf. annexe A.3
ATG	STA 409 PC de NETZSCH	jusqu'à 1000°C sous air, rampe de 5°/min
MET	CM-12 Philips	tension de 120 kV, échantillons inclus en résine époxy et microtomés (coupe de 70 nm d'épaisseur environ)
DRX ²	Bruker AXS D8 - (configuration θ -2 θ)	configuration θ -2 θ , raie α du Cuivre (1,57 Å), utilisation d'un filtre Ni grands angles: 6-40° / pas de 0,05° / 9 s (fentes de 0,1°) bas angles: 0,3-4° / pas de 0,01° / 1 s (fentes de 0,2°)
SAXS	Synchrotron 3ème génération (Elletra, Italie)	-
Volumétrie à l'azote ³	ASAP 2010 Micromeritics	dégazage sous vide à 150°C pendant une demie-journée
IRTF avec adsorption de lutidine ⁴	cf. annexe B	cf. annexe B
Test d'isomérisation du m-xylène		cf. Annexe E
Diffusion de lumière (DLS)	Brookhaven Instrument Corp. Zeta Potential Analyzer	cf. Annexe C

¹ détails théoriques en annexe A.1

² détails théoriques en annexe C.1

³ détails théoriques en annexe D.1 et explication de l'exploitation des isothermes en annexe D.2

⁴ détails théoriques et expérimentaux en annexe B

Références bibliographiques

- [1]. A. Coupé, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris), **2005**
- [2]. L. Tosheva and V.P. Valtchev, *Chem. Mater.*, (17), **2005**, 2494-2513.
- [3]. A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt, *Zeolites*, (14), **1994**, 557-567.
- [4]. C.-Y. Hsu, A.S.T. Chiang, R. Selvin, and R.W. Thompson, *J. Phys. Chem. B*, (109), **2005**, 18804-18814.
- [5]. C.S. Cundy and J.O. Forrest, *Microporous and Mesoporous Materials*, (72), **2004**, 67-80.
- [6]. D.D. Kragten, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, (107), **2003**, 10006-10016.
- [7]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *Angewandte Chemie International Edition*, (43), **2004**, 4562-4564.
- [8]. S. Yang, A. Navrotsky, D.J. Wesolowski, and J.A. Pople, *Chem. Mater.*, (16), **2004**, 210-219.
- [9]. C.S. Cundy, J.O. Forrest, and R.J. Plaisted, *Microporous and Mesoporous Materials*, (66), **2003**, 143-156.
- [10]. S. Yang and A. Navrotsky, *Chem. Mater.*, (14), **2002**, 2803-2811.
- [11]. C.E.A. Kirschhock, R. Ravishankar, P.A. Jacobs, and J.A. Martens, *J. Phys. Chem. B*, (103), **1999**, 11021-11027.
- [12]. C.E.A. Kirschhock, *et al.*, *J. Phys. Chem. B*, (103), **1999**, 4965-4971.
- [13]. B.J. Schoeman, *Zeolites*, (18), **1997**, 97-105.
- [14]. C.S. Tsay and A.S.T. Chiang, *Microporous and Mesoporous Materials*, (26), **1998**, 89-99.
- [15]. N. Baccile, D. Grosso, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.*, (13), **2003**, 3011.
- [16]. C. Boissiere, *et al.*, *Chemical Communications*, (22), **2003**, 2798-2799.
- [17]. S.P. Naik, A.S.T. Chiang, R.W. Thompson, and F.C. Huang, *Chem. Mater.*, (15), **2003**, 787-792.

Chapitre III :
structuration en milieu basique d'aluminosilicates
à larges pores

III.A	Système modèle pure silice – synthèse et étude structurale.....	63
III.B	Synthèse des matériaux aluminosilicates.....	68
III.B.1	Obtention de solutions aluminosilicates atomisables	68
III.B.1.i	Solution vs gel	68
III.B.1.ii	Caractérisation des solutions par spectroscopie RMN ²⁹ Si et ²⁷ Al	69
III.B.2	Composition des matériaux synthétisés	72
III.B.2.i	Composition à l'échelle macroscopique – IRTF, ATG, analyses élémentaires	74
III.B.2.ii	Composition à l'échelle de la particule – EDX	77
III.C	Etude de la texture et de la structuration des matériaux aluminosilicates.....	80
III.C.1	Observation des matériaux par MET	80
III.C.2	Influence du TPAOH.....	85
III.C.3	Influence de l'alcalinité du milieu et des ions TPA ⁺	91
III.C.4	Origine de la microporosité – étude des espèces organiques dans les produits bruts.....	94
III.C.4.i	Expériences 2D RMN MAS HETCOR { ¹ H}- ¹³ C.....	94
III.C.4.ii	Expériences RMN 1D ¹³ C MAS, { ¹ H}- ¹³ C CP MAS et { ¹ H}- ¹³ C INEPT MAS	97
III.C.5	Influence de la teneur en aluminium	103
III.C.6	Mécanisme de structuration – rationalisation de l'influence des différents paramètres	105
III.C.7	Influence du F127	111
III.C.8	Synthèse pauvre en éthanol	113
III.D	Conclusions.....	115
	Références bibliographiques.....	117

III.A Système modèle pure silice – synthèse et étude structurale

La composition des solutions de synthèse et la nomenclature des échantillons pure silice décrits dans cette partie sont récapitulées dans le tableau III.1. La bonne élimination des composés organiques par traitement thermique à 550°C a été vérifiée par IRTF comme cela sera expliqué pour les matériaux aluminosilicates au paragraphe III.B.2.a.

Tableau III.1 : nomenclature des matériaux pure silice synthétisés et composition molaire de leur solution de synthèse rapportée à 1 mole de silicium

Référence	Si	TPAOH	F127	H ₂ O	EtOH
015-Si	1	0,15	0,005	57	20
020-Si	1	0,20	0,005	57	20
025-Si	1	0,25	0,005	57	20
036-Si	1	0,36	0,005	57	20

Notre point de départ a été le matériau 036-Si qui a été synthétisé à partir de la solution ‘MFI’ (1) de référence décrite en II.C, pour laquelle $r = \text{TPAOH}/\text{Si} = 0,36$ (mol.). Cet échantillon se révèle tout à fait non poreux d’après l’analyse par volumétrie à l’azote (non présentée ici) et l’absence de pore observable en MET (Fig. II.3.d.). D’autre part, lors de la synthèse de cet échantillon par évaporation, le produit récupéré au niveau du filtre (Fig. II.2.) se révèle être un mélange de poudre blanche et d’un liquide visqueux jaune que nous avons identifié comme étant riche en TPAOH. A partir de ces observations, nous avons décidé de faire varier la quantité de TPAOH introduite dans la solution de synthèse.

Pour des valeurs de r variant de 0,15 à 0,25 des matériaux poreux ont été obtenus. L’observation des particules en MET (Fig. III.1) montre de manière évidente que leur structure est très différentes selon la quantité de TPAOH introduite dans la solution de synthèse. Plus r est grand, plus les murs sont épais et les pores larges. Ceci est confirmé par les données de volumétrie à l’azote. En effet, les boucles d’hystérèse des isothermes présentées en figure III.2 se décalent vers les hautes pressions partielles P/P_0 quand r augmente. Ceci indique une augmentation de la taille des pores qui est confirmée par les distributions de taille de pores présentées en figure III.2. Le diamètre moyen des

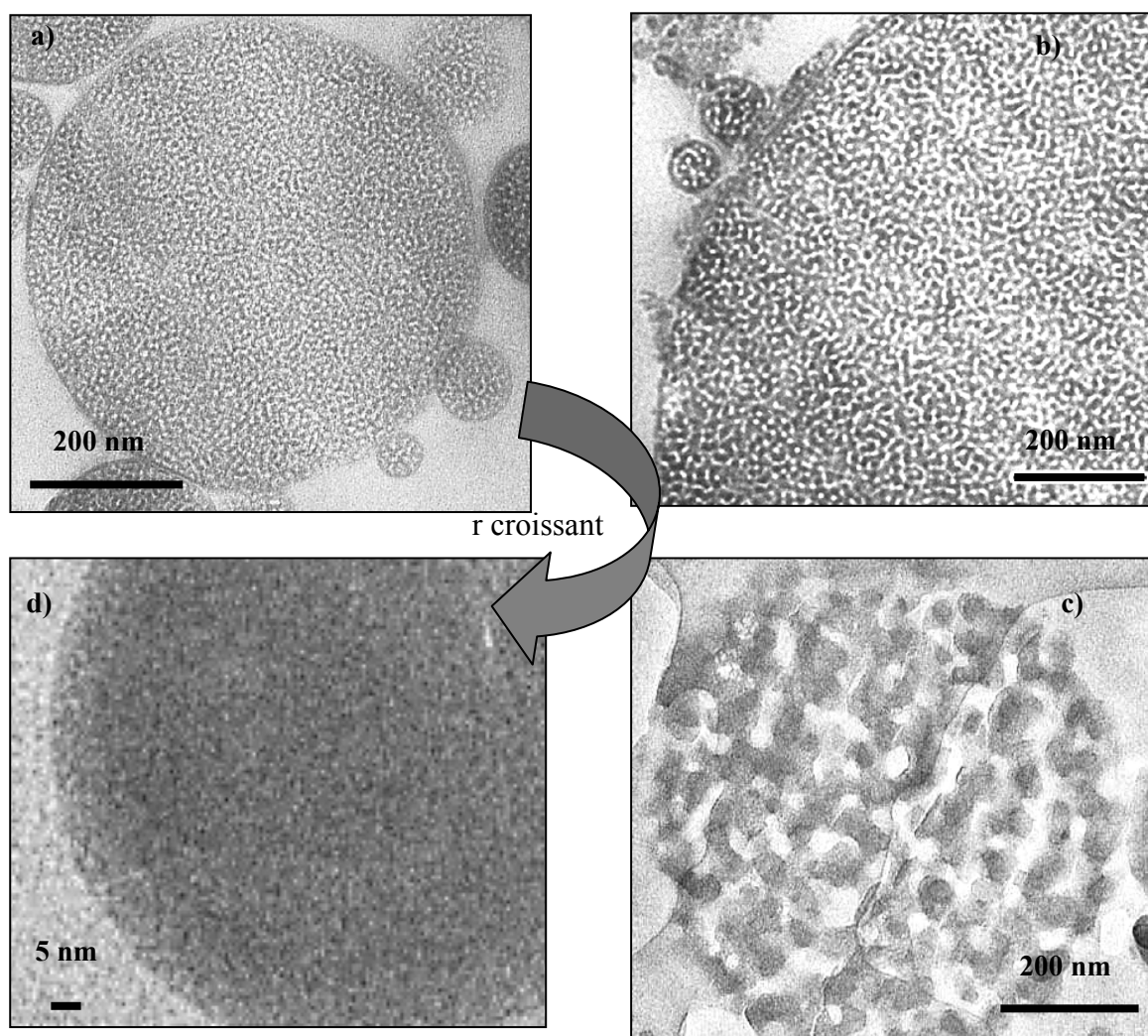


Figure III.1 : clichés MET des matériaux pure silice synthésés avec une teneur variable en TPAOH
a) $r = 0,15$; b) $r = 0,20$; c) $r = 0,25$; d) $r = 0,36$

Tableau III.2 : propriétés texturales des matériaux pure silice et de la nano-zéolithe Si-MFI^a de référence

Réf:	S_{BET} ± 10 (m^2/g)	V_{poreux} $\pm 0,05$ (cm^3/g)	V_{micro}^b $\pm 0,005$ (cm^3/g)	d_{pore}^c (nm)	$\Delta_{1/2} d_{pore}^d$ (nm)	$d_{corr. SAXS}$ (nm)
015-Si	430	0,51	0,03	7	3,5	11,5
020-Si	303	0,47	0,05	12	8	~ 20
025-Si	55	0,17	0,01	> 20	-	-
036-Si-MFI ^a	521	0,65	0,17	< 2	-	-

^a décrite en II.C

^b évalué par la méthode α -plot avec pour référence la silice Li-Crospher

^c maximum de la distribution BJH en adsorption

^d largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore BJH en adsorption

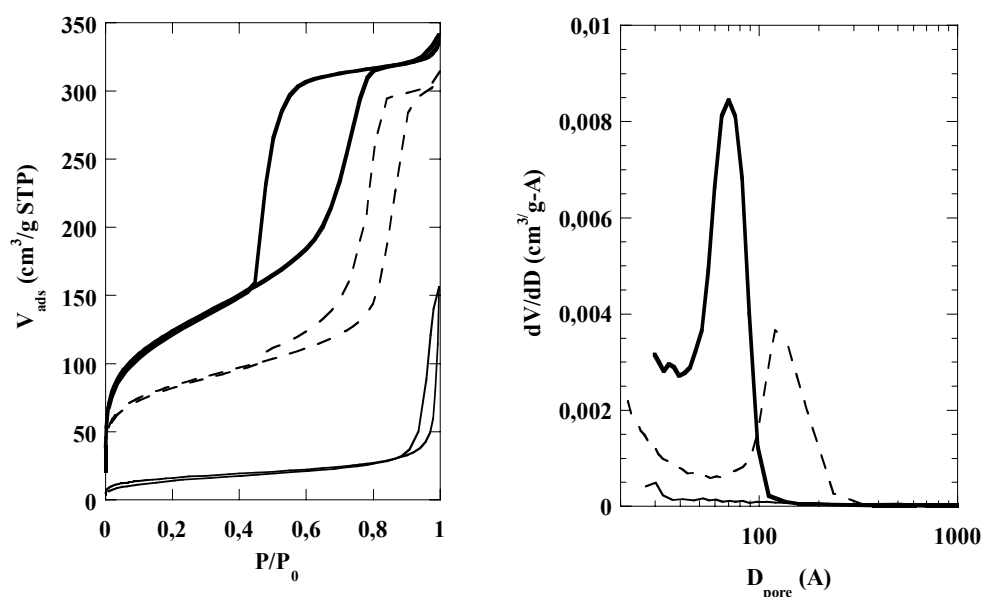


Figure III.2 : isotherme d'adsorption-désorption d'azote (à gauche) et distribution BJH de taille de pores en adsorption (à droite) des matériaux pure silice synthétisés avec une teneur variable en TPAOH (—) : $r = 0,15$; (- - -) : $r = 0,20$; (—) : $r = 0,25$

pores est évalué sur la distribution BJH en adsorption (annexe.D.2.iii). Il est de 7 et 11,5 nm respectivement pour les échantillons mésoporeux 015-Si et 020-Si et supérieure à 20 nm pour l'échantillon macroporeux 025-Si (Tab. III.2). Conjointement, le volume poreux ainsi que la surface spécifique des matériaux diminuent avec $430 \text{ m}^2/\text{g}$ pour 015-Si et seulement $55 \text{ m}^2/\text{g}$ pour 025-Si.

D'autre part, le mécanisme de structuration semble également varier selon la teneur en TPAOH. En effet, le matériau 015-Si à faible taux de TPAOH présente une mésostructure vermiculaire résultant d'un mécanisme d'auto-assemblage. La régularité de la structure poreuse est attestée par le pic de corrélation obtenu en SAXS (Fig. III.3) correspondant à une distance de corrélation de 11,5 nm. La majeure partie de la porosité est désordonnée, avec des cavités qui ne sont pas parfaitement sphériques. Cependant, des zones beaucoup plus organisées sont observables, généralement sur le bord des particules, voire dans tout le volume pour certaines d'entre-elles (Fig. III.4). Ce type d'organisation est bien la signature d'un mécanisme de formation de la mésostructure par nucléation croissance et auto-assemblage des tensioactifs et de la phase inorganique. Au contraire, les dimensions macroscopiques et la morphologie et des domaines organiques/inorganiques de l'échantillon 025-Si (Fig. III.1.c) sont typiques d'un mécanisme de décomposition spinodale de phases. Le cas du matériau 036-Si non poreux peut alors s'expliquer par une ségrégation complète des phases organiques et inorganiques, c'est à dire le cas extrême de la décomposition spinodale. Ceci est cohérent avec l'observation d'un mélange de poudre solide et de composés organiques liquides au niveau du filtre de récupération du montage expérimental.

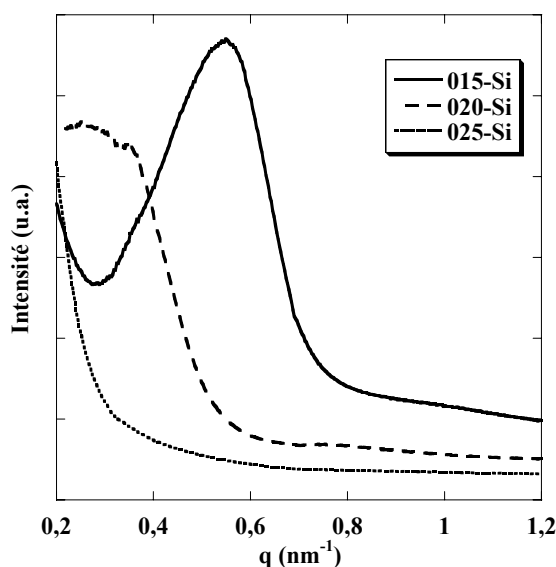


Figure III.3 : diagramme SAXS des particules poreuses pure silice

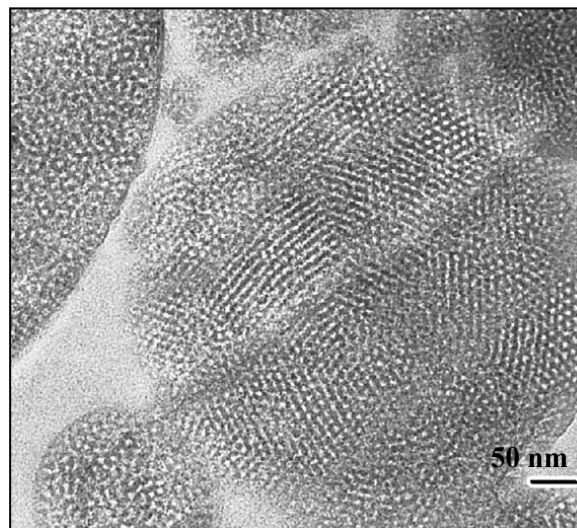


Figure III.4 : cliché MET d'une particule très organisée de l'échantillon 015-Si

L'échantillon 020-Si, avec un volume poreux proche de celui du solide 015-Si (Tab. III.2) semble quant à lui correspondre à un mode de structuration intermédiaire (Fig. III.1.b). Les pores sont de taille homogène, sous forme de canaux plus interconnectés que pour $r = 0,15$ et aucune zone très bien organisée n'a été observée dans ce matériau. Malgré tout, la structure est assez régulière pour détecter une diffraction à bas angles caractéristique d'une distance de corrélation de l'ordre de 20 nm dans le matériau (Fig. III.3).

Plusieurs hypothèses sont envisageables pour expliquer les différences de structuration observées selon la concentration des solutions de synthèse en TPAOH. La première hypothèse reposerait sur la formation, lors de l'évaporation, d'une seule et unique phase organique : un mélange de F127 et de TPAOH. En effet, il est très probable que le TPAOH soit soluble dans le copolymère à bloc. Ainsi, le TPAOH agirait tel un agent gonflant des domaines organiques, induisant à concentration croissante une augmentation de la taille des pores. La figure III.5 représente une évaluation de la fraction volumique de la phase organique dans la particule sèche brute de synthèse en fonction de la quantité de TPAOH introduite. La valeur de 66% pour $r = 0$ (pas de TPAOH) est une fraction volumique d'organique classique pour la synthèse de matériaux mésostructurés par évaporation. Lorsque le reste de la composition de la solution de synthèse est fixé, l'ajout de quantités croissantes de TPAOH provoque une augmentation non négligeable de la fraction de volume organique pouvant aller au-delà de 80% pour $r = 0,36$. Cependant, des matériaux mésostructurés ont pu être obtenus pour $r = 0,15$ alors que pour $r = 0,25$ le matériau est macroporeux. Pourtant la fraction volumique organique n'augmente que de 76% à 79% d'un matériau à l'autre. La faible amplitude de cette variation indique que l'hypothèse volumique a peu de chance d'être la cause directe d'une évolution de

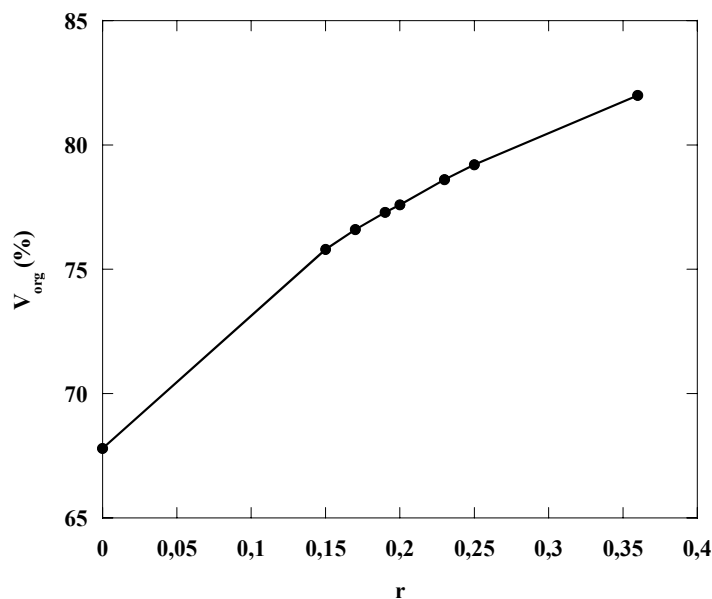


Figure III.5 : pourcentage de volume organique dans les particules sèches en fonction du ratio $r = \text{TPAOH}/M$ de la solution de précurseur, la quantité de TPAOH étant le seul paramètre variable de la composition

structure aussi drastique. Aussi, une seconde hypothèse est envisagée pour expliquer les différentes textures observées en fonction de r . Ces différences pourraient être liées à la quantité d' HO^- apportée par l'introduction de TPAOH. En effet, les conditions de pH ont une importance essentielle en terme de structuration. Elles conditionnent par exemple les charges de surface de la phase inorganique en formation lors de l'évaporation et donc l'interaction entre la phase inorganique et les structurants. Rappelons d'ailleurs ici que l'interaction directe entre le F127 et le mur inorganique chargé négativement aux pH nos synthèses n'est pas favorable mais au contraire répulsive. Le TPA^+ a donc de fortes chances d'être le facteur permettant d'obtenir malgré tout des matériaux mésostructurés en écrantant les charges négatives portées par la surface inorganique. D'autre part, le pH peut également jouer sur le poids moléculaire et la charge des oligomères présents dans la solution 'MFI', mais aussi sur la cinétique de condensation de la phase inorganique pendant l'évaporation. Ce sont autant de facteurs pouvant influencer de manière cruciale sur la structuration du matériau.

Conclusions :

Ces résultats concernant le système pure silice valident la possibilité d'obtenir des matériaux mésostructurés avec le mode de synthèse choisi se basant sur une solution précurseur de MFI et le F127 comme structurant amphiphile. Ce type synthèse en voie

basique n'avaient pas été reporté jusqu'à présent dans la littérature. De plus, le paramètre $r = \text{TPAOH}/M$ semble pouvoir nous permettre de moduler la taille des pores obtenus de 7 nm jusqu'à plus de 20 nm. Suivant la valeur de ce paramètre, il semble que le mécanisme de structuration bascule de l'auto-assemblage, qui procède par nucléation croissance, à la séparation de phases par décomposition spinodale. Forts de ces premières observations, nous avons dans la suite du travail incorporé de l'aluminium dans la synthèse et étudié plus en détail le mécanisme de structuration, notamment en présence d'aluminium.

III.B Synthèse des matériaux aluminosilicates

III.B.1 Obtention de solutions aluminosilicates atomisables

III.B.1.i Solution vs gel

Nous avons vu dans la partie III.A que des matériaux pure silice mésostructurés ont pu être obtenus pour $r = \text{TPAOH}/\text{Si} = 0,15$. C'est pourquoi nous avons préparé dans un premier temps des solutions 'MFI' avec la même concentration en TPAOH ($r = \text{TPAOH}/M = 0,15$) mais avec une teneur variable en aluminium par remplacement d'une partie du TEOS par du SBA. A l'issue des 16 h d'hydrolyse à température ambiante, une solution, une solution visqueuse ou un gel est obtenu selon la concentration croissante en aluminium. Afin de pouvoir introduire les quantités d'aluminium souhaitées (jusqu'à $\text{Si}/\text{Al} < 12$) tout en obtenant des solutions atomisables, la concentration en TPAOH a été variée pour chaque teneur en aluminium. Les résultats obtenus pour chaque composition testée sont résumés sur la figure III.6.

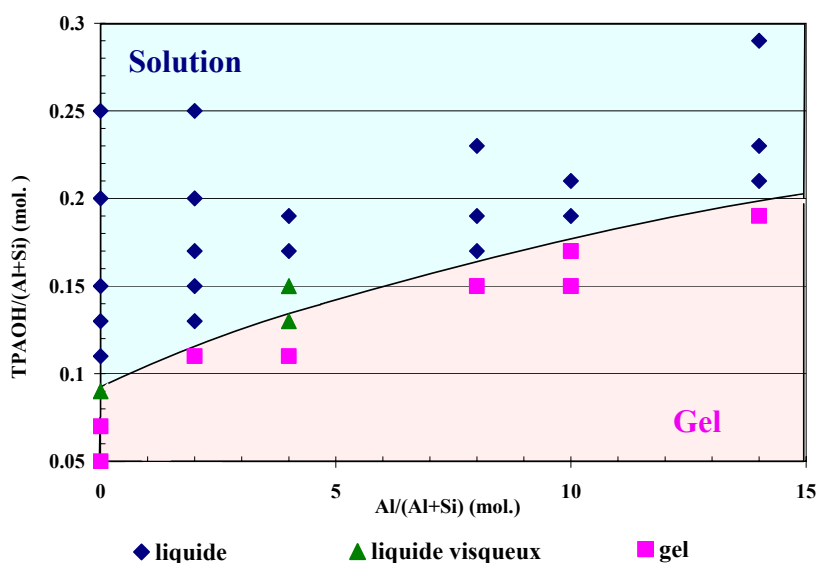


Figure III.6 : diagramme représentant l'état du mélange 'MFI' obtenu à l'issue des 16 h d'agitation à température ambiante selon sa composition en aluminium et en TPAOH

Il est visible sur ce diagramme de phase que des gels sont obtenus en dessous d'une valeur seuil de concentration en TPAOH. Ce seuil est d'autant plus élevé que la teneur de la solution en aluminium est élevée. Le comportement limite entre l'obtention d'un gel ou d'une solution se traduit par l'obtention d'une solution visqueuse. La formation d'un gel peut être dû à la réticulation d'un réseau d'oligomères *via*, soit des interactions électrostatiques, soit l'établissement de liaisons chimiques. Les gels obtenus sont parfaitement transparents, leur prise est rapide comme le témoigne l'inclusion de bulles d'air en leur sein et celle-ci intervient autour de 1 à 4 heure après l'ajout du TEOS. Leur dureté et leur friabilité indiquent une réticulation par condensation chimique.

III.B.1.ii Caractérisation des solutions par spectroscopie RMN ^{29}Si et ^{27}Al

Des solutions 'MFI' ont été analysées par spectroscopie RMN ^{29}Si et ^{27}Al afin d'obtenir des informations qualitatives sur les espèces présentes en solution juste avant leur mélange avec le F127 et leur atomisation. Leur composition est reportée dans le tableau III.3. Ces solutions ont été analysées après au moins 16 h d'hydrolyse à température ambiante.

Tableau III.3 : composition des solutions 'MFI' analysées en RMN liquide

Référence	TEOS	SBA	TPAOH	H ₂ O	Si/Al
<i>s015-Si</i>	1	0	0,15	19,2	∞
<i>s015-25</i>	0,961	0,039	0,15	19,2	25
<i>s019-9</i>	0,900	0,100	0,19	19,2	9
<i>s021-6</i>	0,857	0,143	0,21	19,2	6

Pour rappel, les gammes de déplacement chimique des espèces aluminiques selon leur coordinence et des espèces siliciques selon leur connectivité Q_n ou $Q_n(\text{xAl})$ où n est le nombre de ponts oxo et x le nombre d'Al seconds voisins sont rappelées en figure III.7.

Le spectre ^{27}Al de la solution la plus concentrée en aluminium, la solution *s021-6*, ne présente qu'un seul signal correspondant à de l'aluminium en coordinence 4 (Fig. III.9). Ceci était attendu d'après ce qui a été décrit dans la partie bibliographique puisque l'aluminium à pH fortement basique se trouve en solution sous la forme $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ ou inclus en coordinence 4 dans des oligomères aluminosiliciques [1, 2]. La largeur importante du signal peut indiquer probablement que les espèces aluminiques sont en échange rapide entre la solution et des espèces aluminosiliciques plus condensées [3]. Les autres solutions n'ont pas été analysées par RMN ^{27}Al . Cependant, étant moins concentrées en aluminium et également à pH élevé, nous pouvons supposer que la coordinence 4 est aussi majoritaire dans ces solutions.

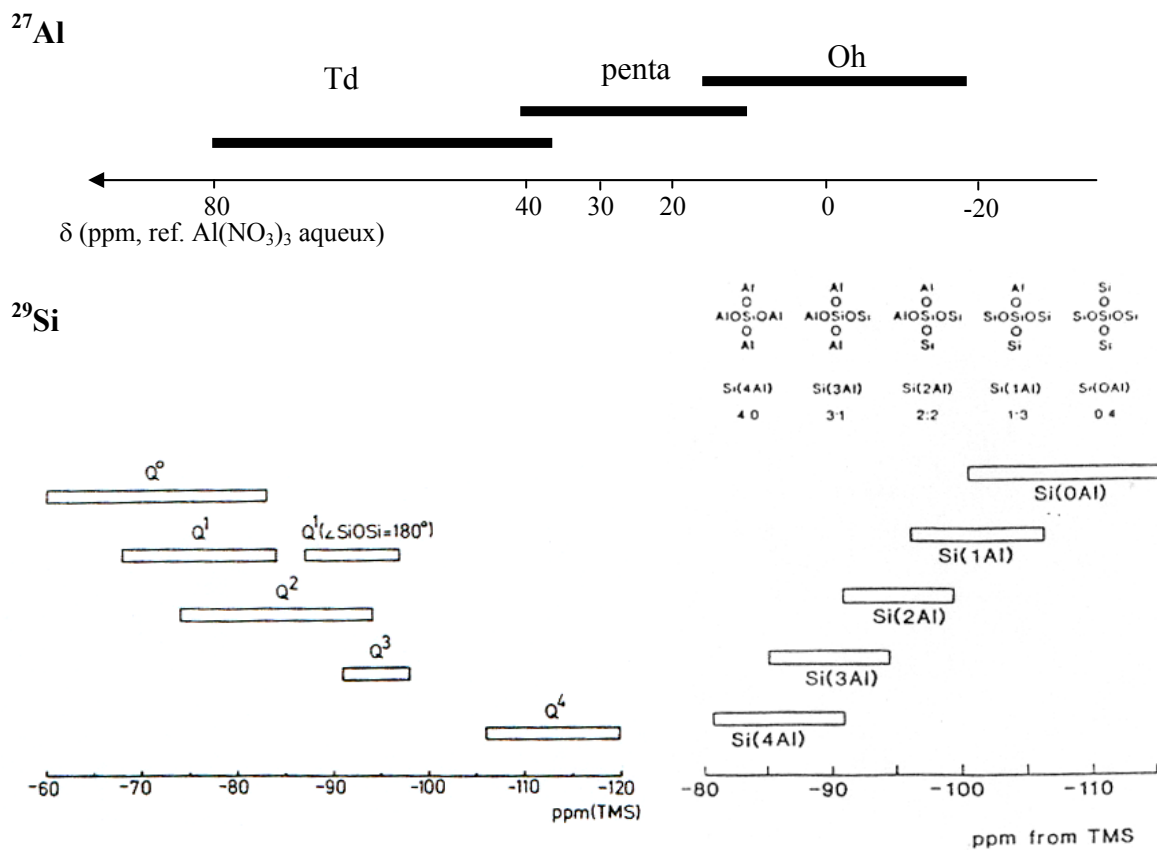


Figure III.7 : déplacements chimiques des différentes espèces d'Al selon leur coordinence et Si selon leur connectivité d'après [4-8]

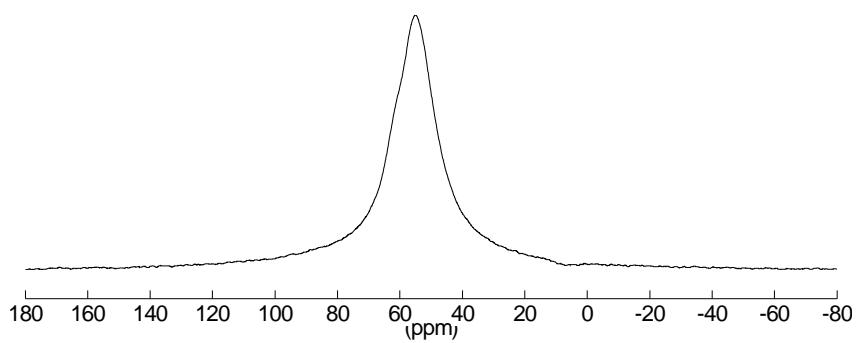


Figure III.8 : spectre RMN ²⁷Al avec echo de spin de la solution s021-6 ([Al]= 0,24 mol/l)

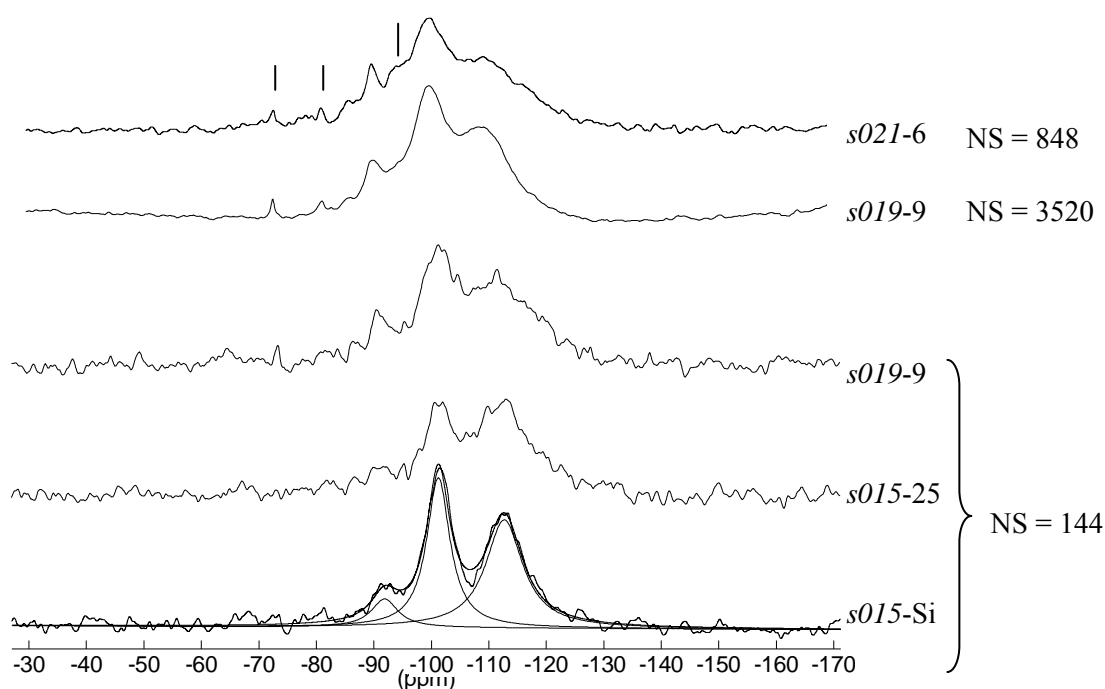


Figure III.9 : spectres ^{29}Si MAS des solutions 'MFI' avec $[\text{Si}]$ variant de 1,46 mol/l pour *s021-6* à 1,65 mol/l pour *s015-Si* ; nombre de scans (NS) indiqué pour chaque spectre ; décomposition en 3 signaux gaussiens du spectre *s015-Si*

Les différentes solutions ont également été analysées par RMN ^{29}Si . Il faut noter que le temps d'acquisition des spectres ^{29}Si présentés en figure III.9 est d'au minimum 2 heures et va jusqu'à 50 h (un week-end). Cependant, la comparaison des spectres en début et en fin d'une acquisition longue n'a pas montré d'évolution significative du signal au cours du temps. La solution *s015-Si*, qui ne contient pas d'aluminium, présente 3 signaux larges caractéristiques d'espèces Q_2 , Q_3 et Q_4 respectivement à -92, -101 et -113 ppm. Les espèces Q_3 et Q_4 contribuent respectivement à 42 % et 49 % du signal total contre seulement 9 % pour les espèces Q_2 d'après la décomposition du spectre en 3 signaux gaussiens (Fig. III.9, *s015-Si*). Les espèces siliciques présentes en solution à l'issue des 16 h d'hydrolyse sont donc des oligomères assez condensés. Afin de mesurer l'influence de la présence d'aluminium sur la nature et la condensation des oligomères, les spectres de *s015-25* et *s019-9* ont été enregistrés avec un nombre comparable d'acquisitions que la solution *s015-Si* (NS = 144). La présence d'aluminium en quantité croissante provoque un élargissement du signal et une perte de rapport signal sur bruit. Ceci est dû en partie à l'échange rapide des espèces aluminiques et siliciques entre la solution et les oligomères aluminosiliciques qui a été reporté dans le cas de solutions aluminosilicates fortement alcalines [3]. De plus, l'existence d'espèces $\text{Q}_4(\text{xAl})$ disperse le signal des Q_4 sur la gamme [-80 ; -105] ppm des déplacements chimiques par rapport au spectre pure silice comme le rappelle la figure III.7. Outre un élargissement global

du signal, on peut également noter l'apparition d'épaulements nets, comme par exemple le signal à -95 ppm bien visible sur le spectre de *s021-6* et attribuable à des espèces $Q_4(2Al)$ par exemple.

Enfin, de faibles signaux sont visibles à -73,5 et -81,5 ppm sur les spectres possédant le meilleur rapport signal/bruit (solutions *s019-9* et *s021-6*, Fig. III.9). Le premier correspond à des monomères Q_0 plus ou moins hydrolysés $Si(OR)_{4-h}(OH)_h$ ($1 \leq h \leq 4$). Le second correspond soit au TEOS non hydrolysé, soit à des espèces Q_1 peu condensées de type $(SiO)Si(OR)_{3-h}(OH)_h$. Cependant, l'intensité relative de ces deux signaux par rapport aux signaux des espèces plus condensées indique que la quantité d'espèces peu condensées ou partiellement hydrolysées en solution est négligeable par rapport aux oligomères de plus haut poids moléculaire.

Conclusions :

Nous pouvons donc conclure de cette étude que les oligomères présents dans les solutions 'MFI' à l'issue de l'hydrolyse sont dans un état assez condensés et ramifiés. De plus, la composition en aluminium de la solution modifie la nature des oligomères puisqu'ils incorporent de l'aluminium en leur sein. Ceci peut modifier leur réactivité puisque, d'après ce qui a été reporté dans la littérature, les espèces solubles sont d'autant plus en échange rapide avec les oligomères que la teneur en aluminium est grande. Enfin, nous avons vérifié pour la composition la plus riche en aluminium que les atomes d'aluminium se trouvent en coordination 4. Il est fort probable que ceci soit vrai pour toutes nos solutions 'MFI' aluminées étant donné leur pH.

II.B.2 Composition des matériaux synthétisés

Connaissant les couples (r ; Si/Al) pour lesquels des solutions 'MFI' atomisables peuvent être obtenues, nous avons pu procéder à la synthèse par atomisation de matériaux aluminosilicates variés décrits dans le tableau II.6.

La plus grande partie du tableau concerne l'exploration des différents couples (r ; Si/Al). La nomenclature adoptée pour ces matériaux est X-Y, où X = 015 à 025 selon la valeur de r (varie de 0,15 à 0,25) et Y est le rapport molaire Si/Al théorique du matériau.

Une autre série de synthèses avec Si/Al = 12 et $r = 0,17$ va nous permettre d'étudier l'effet d'une variation du F127 sur la structuration. La nomenclature pour ces matériaux est 017-12-**Z** où Z représente la teneur en F127 : la valeur de rapport molaire F127/(Si+Al) molaire, ou 'sCP' en l'absence de copolymère.

Tableau III.4 : nomenclature des matériaux aluminosilicates obtenus par atomisation, composition des solutions de synthèse et rapport Si/Al théorique correspondants

Référence	Si :	SBA :	TPAOH : TPABr: (r)	H ₂ O :	EtOH :	F127 :	Si/Al _{th}	
015-50	0,980	0,020	0,15	0	57	20	5,0.10 ⁻³	50
017-50	“	“	0,17	“	“	“	“	“
019-50	“	“	0,19	“	“	“	“	“
020-50	“	“	0,20	“	“	“	“	“
025-50	“	“	0,25	“	“	“	“	“
015-25	0,961	0,039	0,15	0	57	20	5,0.10 ⁻³	25
017-25	“	“	0,17	“	“	“	“	“
019-25	“	“	0,19	“	“	“	“	“
017-12	0,923	0,077	0,17	0	57	20	5,0.10 ⁻³	12
019-12	“	“	0,19	“	“	“	“	“
023-12	0,923	0,077	0,23	“	“	“	“	“
019-9	0,900	0,100	0,19	0	57	20	5,0.10 ⁻³	9
021-9	“	“	0,21	“	“	“	“	“
023-9	“	“	0,23	“	“	“	“	“
021-6	0,857	0,143	0,21	0	57	20	5,0.10 ⁻³	6
023-6	“	“	0,23	“	“	“	“	“
017-12-sCP	0,923	0,077	0,17	0	57	20	0	12
017-12-5,0	“	“	“	“	“	“	5,0.10⁻³	“
017-12-6,6	“	“	“	“	“	“	6,6.10⁻³	“
017-12-9,8	“	“	“	“	“	“	9,8.10⁻³	“
015-50-002	0,980	0,020	0,15	0,02	57	20	5.10-3	50
015-50-004	“	“	“	0,04	“	“	“	“
015-50-005	“	“	“	0,05	“	“	“	“
017-12-sEtOH	0,923	0,077	0,17	0	109	3,69	5,0.10 ⁻³	12

Une troisième série de matériaux synthétisés avec Si/Al = 50 et r = 0,15 implique l'utilisation de TPABr en complément du TPAOH afin d'étudier séparément l'influence des ions TPA⁺ et des ions HO⁻ sur la structuration. La nomenclature pour ces matériaux est 015-50-W où W est 002, 004 ou 005 selon la valeur du rapport molaire TPABr/(Si+Al) allant de 0,02 à 0,05.

Enfin, un échantillon a été synthétisé avec $Si/Al = 12$ et $r = 0,17$ et une solution de synthèse pauvre en éthanol afin d'envisager la faisabilité des synthèses en milieu quasiment purement aqueux. Ce solide est nommé *017-12-sEtOH*.

Les matériaux présentés dans ce chapitre, ont été synthétisés à partir de solutions de synthèses préparées dans une quantité d'environ 66 ml volume, soit une quantité totale de métalloïde (Si+Al) de 0,03 mol en solution.

Après l'élimination des composés organiques par calcination à 550°C, la composition des matériaux a été étudiée à l'échelle macroscopique, i.e. par analyse élémentaire globale de l'échantillon, et à l'échelle de la particule submicrométrique par analyse EDX.

III.B.2.i Composition à l'échelle macroscopique – IRTF, ATG, analyses élémentaires

L'analyse des matériaux bruts de synthèse par ATG sous air jusqu'à 800°C a permis de vérifier la température de dégradation des composés organiques. On observe sur les courbes de thermogravimétrie (TG) une perte de masse entre la température ambiante et 110°C due à l'eau adsorbée. La perte de masse attribuée à la dégradation des composés organiques intervient entre 160 et 420°C selon les échantillons. Le maximum de perte de masse est observé en général entre 200 et 300°C (Fig. III.10). Au-delà de 550°C, la perte de masse douce jusqu'à 700°C correspond à de l'eau générée par la condensation des silanols de surface. La dérivée de la courbe de thermogravimétrie (TG), i.e. la courbe DTG, permet

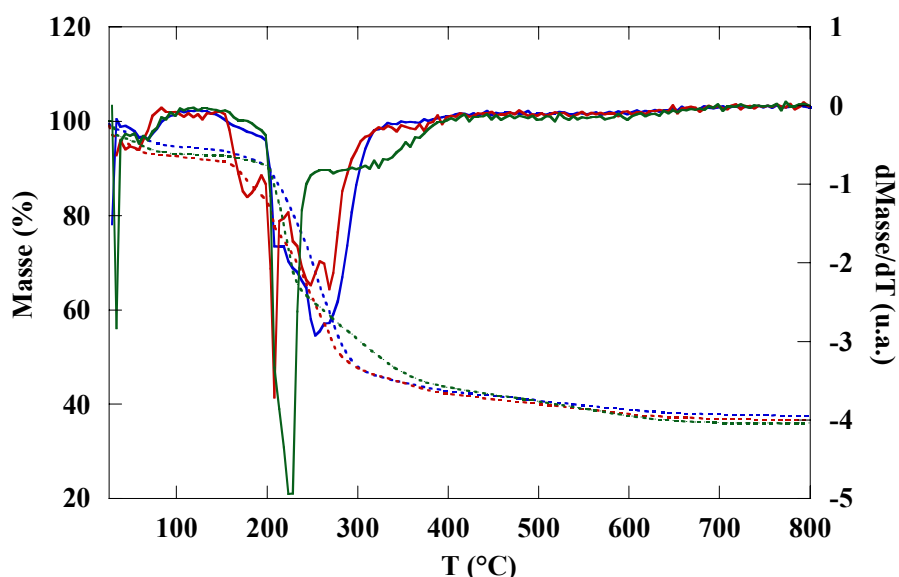


Figure III.10 : courbes obtenues par ATG (thermogravimétrie TG en pointillés et dérivée de la thermogravimétrie fonction du temps DTG en traits pleins) des matériaux bruts *015-50* (en bleu), *017-25* (en rouge) et *021-9* (en vert)

normalement de mieux visualiser et séparer les pertes de masse attribuables à différents évènements thermiques. Cependant, l'allure de la courbe DTG est très différente selon les échantillons. La zone entre 200 et 300°C notamment peu se révéler complexe avec un profil DTG très variable d'un échantillon à l'autre. Aussi, nous n'irons pas plus loin ici dans l'analyse de la décomposition des organiques et l'attribution des pertes de masse.

L'élimination des structurants organiques par la calcination à 550°C pendant 8 h sous air a été vérifiée par IRTF. Les échantillons présentant tous des spectres très similaires, les spectres de l'échantillon 017-50 avant et après calcination ont été représentés en figure III.11 à titre d'exemple. L'attribution des différents signaux observés est donnée dans le tableau III.5. Outre les bandes de vibrations classiquement observées pour un aluminosilicate amorphe synthétisé par voie sol-gel, les vibrations à 2850-3000, 1490 et 1300 cm^{-1} caractéristiques des composés organiques sont observables sur le spectre de l'échantillon brut et n'apparaissent plus sur le spectre de l'échantillon calciné. De plus, la teneur en carbone résiduel mesurée par analyse élémentaire est dans la majorité des cas inférieure à la limite de détection de l'analyse élémentaire et au plus inférieure à 0,4% en masse dans le matériau calciné. Les composés organiques ont donc efficacement été éliminés par l'étape de calcination. Les poudres obtenues sont blanches à crème pour les plus fortes teneurs en aluminium.

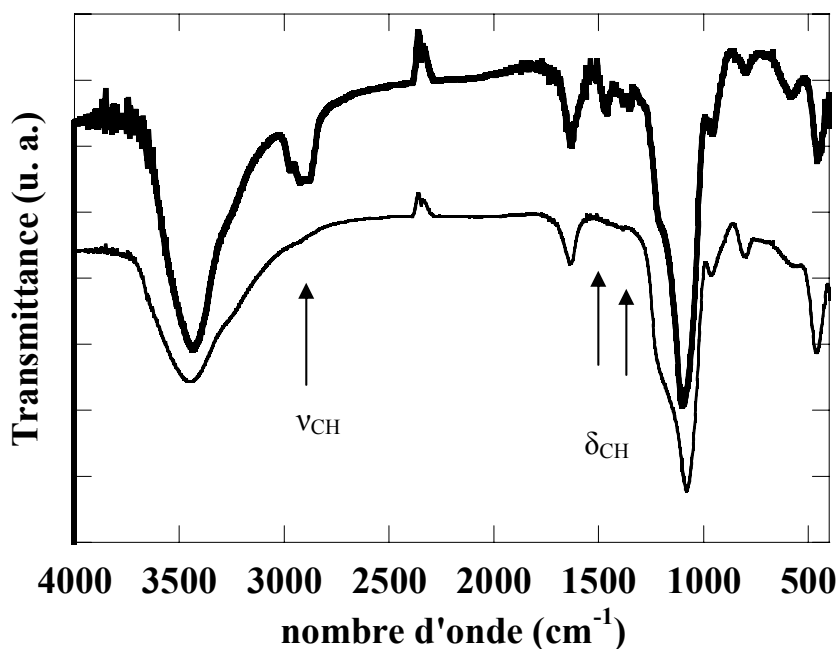


Figure III.11 : spectres IRTF de l'échantillon 017-50 avant (en gras) et après calcination (trait fin) ; vérification de l'élimination des composés organiques

Tableau III.5 : attribution des vibrations observées en IRTF [9]

σ (cm ⁻¹)	attribution
3400 (l. i.)	vOH (H ₂ O, Si-OH)
3000-2850 (l. m.)	vCH
1600 (m)	δ OH (H ₂ O)
1490, 1300 (f)	δCH
1230-1090 (i.)	v _{as} Si-O-Si ou Si-O-Al
960 (f)	δ Si-OH
800 (f)	v _s Si-O-Si ou Si-O-Al
600 (f)	respiration cycle à 4 ou à 5 Si ou Al
460 (m)	ρ Si-O-Si ou ρ Si-O-Al

l : large ; i : intense ; m : moyenne ; f : faible

Bien qu'aucun composé sodé n'entre dans la composition des solutions de synthèse, le montage expérimental est systématiquement nettoyé à la soude concentrée. Aussi nous avons voulu vérifier qu'aucune pollution en sodium n'était intervenue dans nos matériaux. La teneur en sodium a donc été mesurée par analyse élémentaires pour des échantillons choisis au hasard tout au long de cette étude. Cette teneur s'est révélée à chaque fois être inférieure aux limites de détection de l'analyse élémentaire.

Enfin, les compositions en Si et Al déterminées par analyses élémentaires dans les matériaux calcinés sont reportées dans le tableau III.6. La comparaison des valeurs théoriques et mesurées montre la bonne maîtrise de la composition que permet la synthèse en voie aérosol. Les teneurs en aluminium des matériaux sont en effet les teneurs théoriques correspondant aux solutions de synthèse à l'erreur de mesure près.

Tableau III.6 : pourcentage molaire d'aluminium par rapport à la teneur totale en Si+Al dans les matériaux calcinés d'après analyses élémentaires

Référence :	%Al _{th.} (mol.)	%Al _{mes.} (mol.)	Référence	%Al _{th.} (mol.)	%Al _{mes.} (mol.)
		$\pm 0,2$			$\pm 0,2$
015-50	2,0	2,1	019-12	7,7	7,7
019-50	2,0	2,5	023-12	7,7	7,9
015-25	3,9	3,9	021-9	10,0	10,0
017-25	3,9	4,0	023-9	10,0	10,1
019-25	3,9	3,8	021-6	14,3	14,3
017-12	7,7	7,9			

III.B.2.ii Composition à l'échelle de la particule – EDX

Il a été vérifié à l'échelle macroscopique que les échantillons synthétisés par atomisation présentent effectivement la composition espérée en terme de rapport Si/Al. Cependant, il n'est pas exclu que des variations de composition existent à l'échelle locale au sein des particules. Ceci a notamment été précédemment observé par A. Coupé au sein de particules aluminosilicates mésostructurées synthétisées par aérosol en milieu acide. Dans certaines conditions d'hydrolyse ainsi qu'à fort taux d'aluminium, *i.e.* Si/Al = 1, le cœur des particules peut présenter une phase enrichie en aluminium, distincte de la phase constituant le bord des particules [10].

Nous avons donc voulu vérifier la composition de nos particules de manière plus locale. Des analyses EDX par une sonde de 25 nm de diamètre ont été effectuées tout le long du diamètre de particules sphériques microtomées. Les échantillons 021-6 et 017-12 de rapports Si/Al respectifs de 6 et 12 ont été ainsi analysés. Pour chacun, des particules de tailles diverses ont été étudiées. Comme le montrent les figures III.12.a et III.13.a, les particules de 300 nm de diamètre sont homogènes puisque leur composition est la même en leur cœur et à leur bord. De plus, leur composition est conforme à la composition globale de l'échantillon mesurée par analyse élémentaire. En ce qui concerne les particules de 1600 nm et 2200 nm de diamètre de l'échantillon 021-6, des fluctuations de composition sont observables le long du diamètre sans pour autant observer de tendance générale à un enrichissement ou un appauvrissement particulier du cœur des particules par rapport aux bords (Fig. III.13.b et c). D'autre part, la grosse particule de l'échantillon 017-12 présentée en figure III.12.b présente une composition globale plus pauvre en aluminium que l'échantillon à l'échelle macroscopique. Hormis un éventuel problème de mesure, seules des inhomogénéités locales dans la solution de précurseurs peuvent expliquer la faiblesse du taux d'aluminium dans cette particule alors que l'échantillon dans son ensemble a la composition voulue. Enfin, comme le montrent les trous formés par la sonde EDX dans la particule analysée présentée en figure III.13.a, il est intéressant de noter que la structure du matériau est peu résistante au faisceau d'électron (200 kV). Cependant, bien qu'un trou semble se former, l'intensité mesurée au cours de l'analyse faiblit peu, ce qui montre que la structure a du s'effondrer mais que la matière constituant le mur ne s'est pas ou peu volatilisée sous le faisceau.

Il ressort de cette étude qu'aucun gradient systématique dans le sens de l'appauvrissement ou de l'enrichissement du cœur des particules en aluminium n'a été mis en évidence. Les plus petites particules semblent très homogènes. Toutefois, des fluctuations modérées de composition d'une particule à l'autre ou au sein d'une même particule peuvent être rencontrées notamment dans les particules plus grosses (> 300 nm).

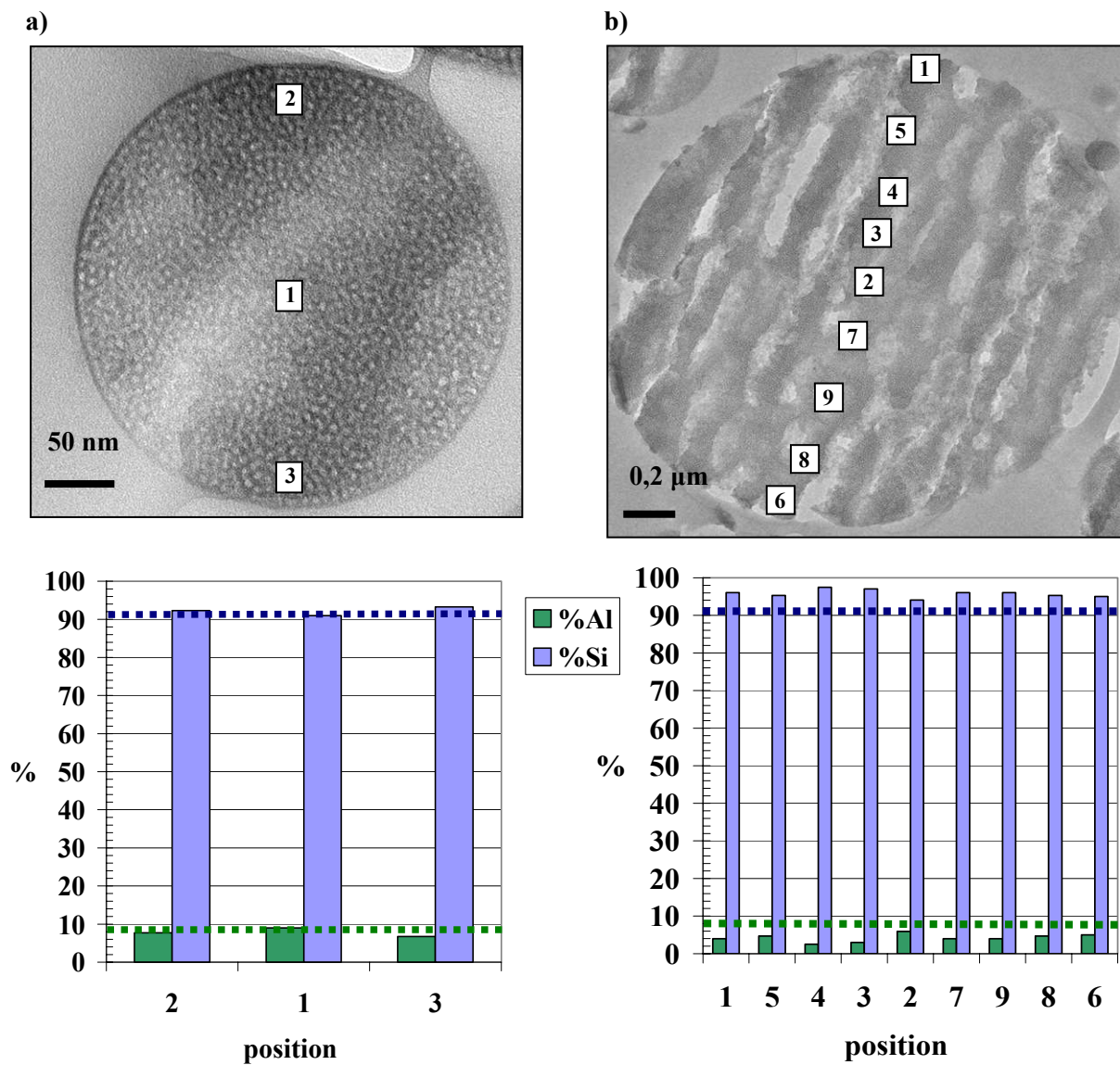


Figure III.12 : clichés MET de particules analysées par EDX de l'échantillon 017-12 de a) 350 nm et b) 2200 nm de diamètre ; l'histogramme associé récapitule les teneurs en Si et Al (% mol. de métalloïde) mesurées à chaque position matérialisée sur les clichés ; les lignes en pointillés sur les histogrammes matérialisent les teneurs globales en Si et Al de l'échantillon d'après l'analyse élémentaire

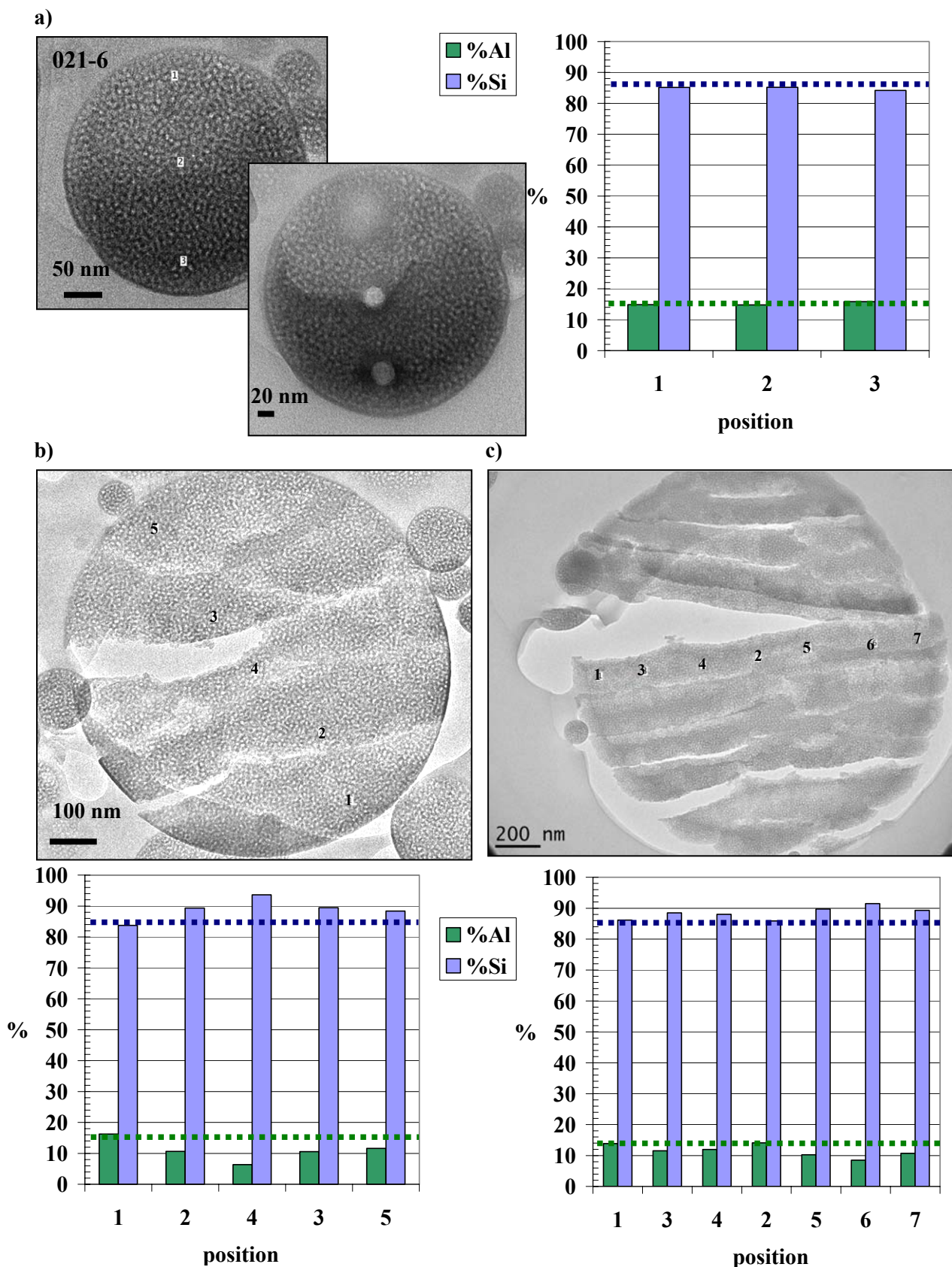


Figure III.13 : clichés MET de particules analysées par EDX de l'échantillon 021-6 de a) 300 nm (avant et après analyse) ; b) 800 nm et c) 1600 nm de diamètre ; l'histogramme associé récapitule les teneurs en Si et Al (% mol. de métalloïde) mesurées à chaque position matérialisée sur les clichés ; les lignes en pointillés sur les histogrammes matérialisent les teneurs globales en Si et Al de l'échantillon d'après l'analyse élémentaire

III.C Etude de la texture et de la structuration des matériaux aluminosilicates

III.C.1 Observation des matériaux par MET

Dans une première approche, la structure de matériaux obtenus pour différents couples (r ; Si/Al) a été observée par MET. Les clichés de différents échantillons homogènes en terme de porosité sont regroupés en figures III.14 et III.15. Pour ces échantillons, les billes aluminosilicates présentent une mésoporosité calibrée de type vermiculaire. L'homogénéité en taille des domaines vide/inorganique au sein d'une bille est illustrée par les anneaux de corrélation observables sur les transformées de Fourier de l'image d'une particule (incluses sur les clichés MET). Ceci montre bien une organisation du réseau poreux à courte distance.

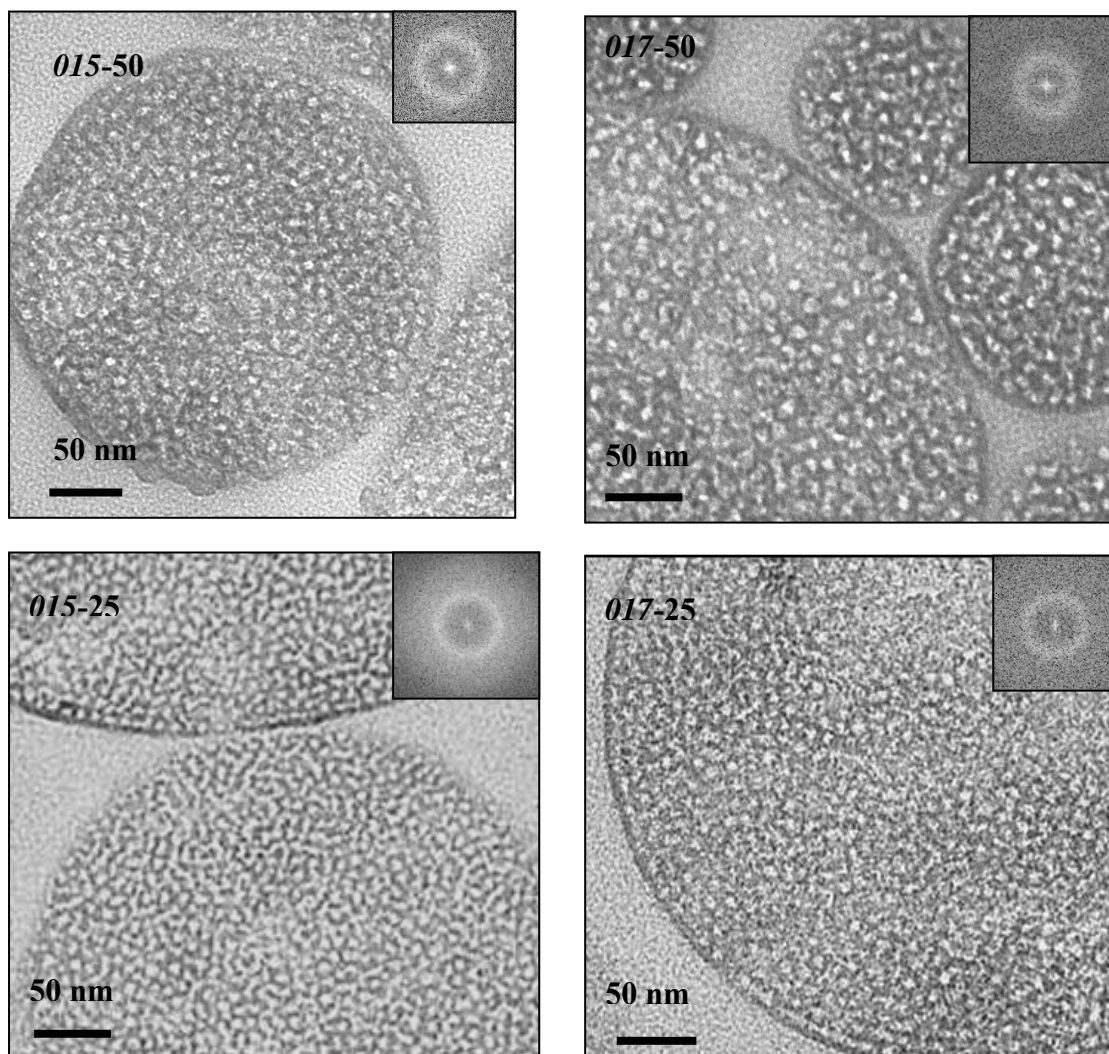


Figure III.14 : clichés MET des échantillons 015-50, 017-50, 015-25 et 017-25 (en coupe microtome) présentant une porosité homogène dans tout l'échantillon ; insert de la transformée de Fourier de l'image d'une particule

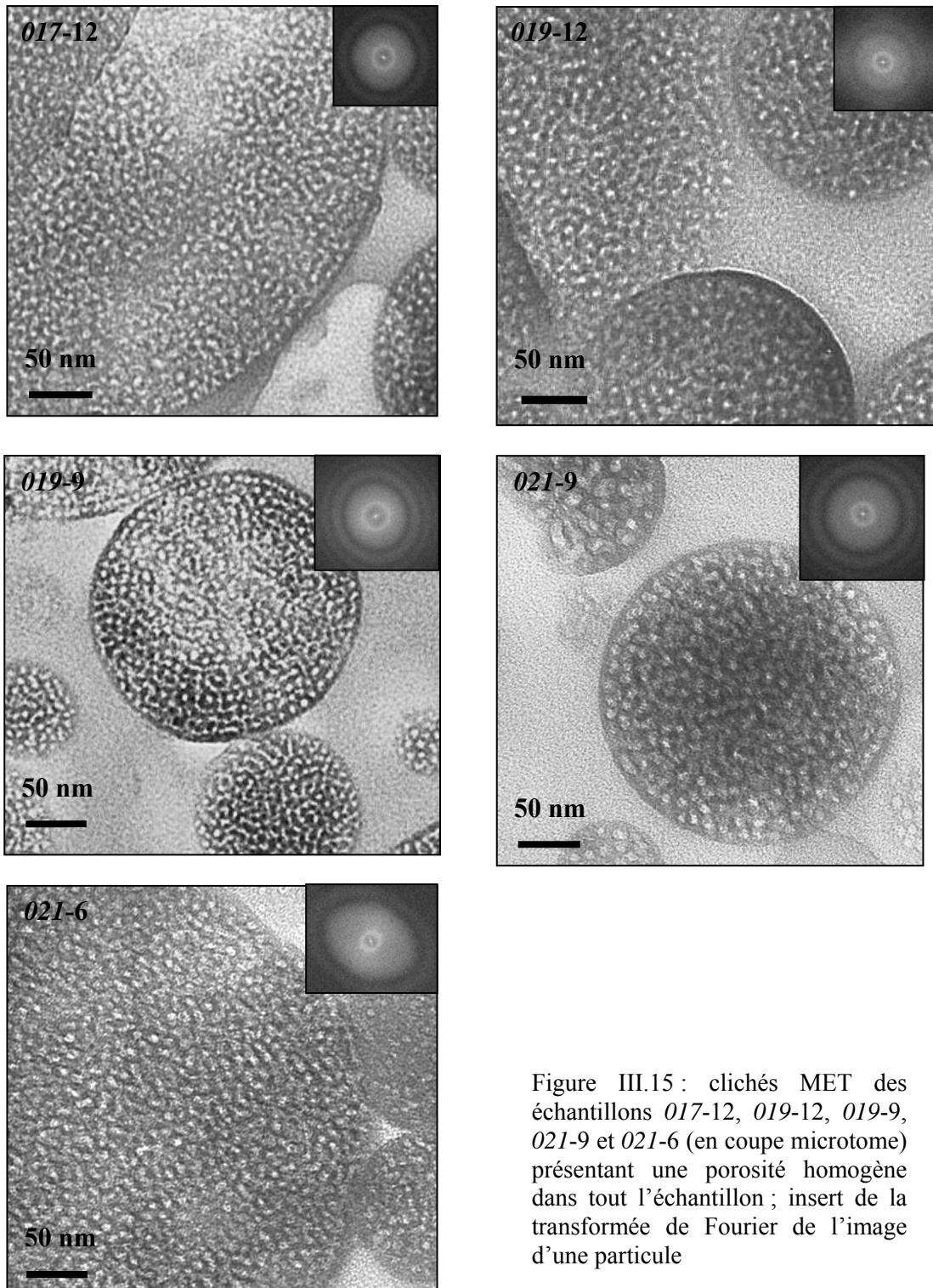


Figure III.15 : clichés MET des échantillons 017-12, 019-12, 019-9, 021-9 et 021-6 (en coupe microtome) présentant une porosité homogène dans tout l'échantillon ; insert de la transformée de Fourier de l'image d'une particule

Pour certains échantillons, une mésostructure très organisée peut être ponctuellement observée sur le bord d'une particule, le cœur étant désordonné (Fig. III.16). Ce type d'organisation est typique d'un mécanisme de structuration par nucléation-croissance et auto-assemblage des micelles de F127. L'examen des caractéristiques texturales observées sur

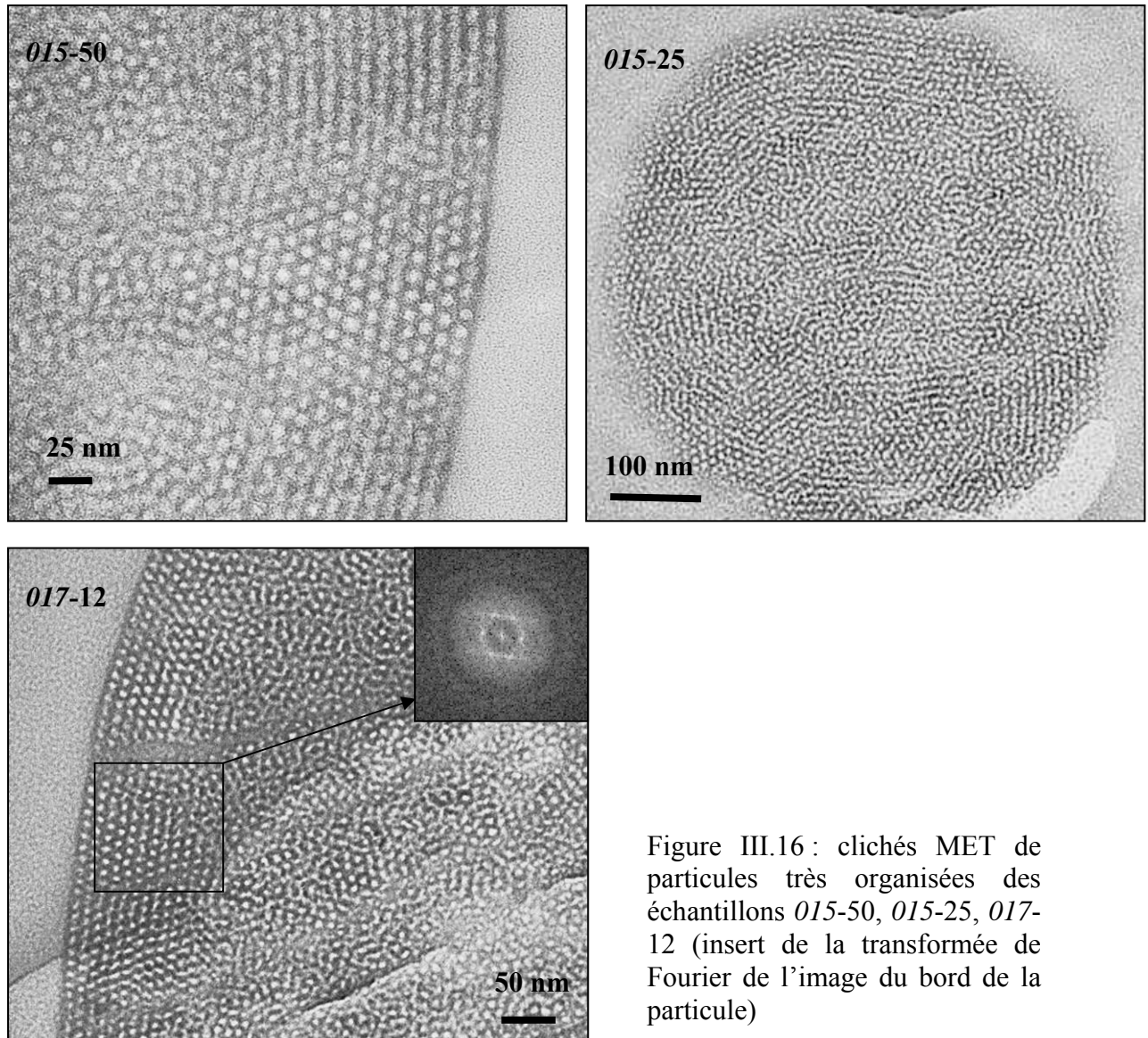


Figure III.16 : clichés MET de particules très organisées des échantillons 015-50, 015-25, 017-12 (insert de la transformée de Fourier de l'image du bord de la particule)

les clichés MET (Tab. III.7) montre que ces matériaux mésostructurés de manière homogène ont des tailles de pores comprises entre 5 à 9 nm et des épaisseurs de mur inorganique de l'ordre de 3 à 6 nm. De telles épaisseurs de mur correspondent à ce qui est classiquement reporté dans la littérature [11] pour des matériaux mésostructurés par du F127, mais en conditions acides. L'examen d'un grand nombre de particules pour chacun de ces échantillons semble montrer que toutes les particules d'un même échantillon présentent des pores de taille similaire.

Ce dernier point n'est pas vrai pour d'autres échantillons dont les clichés sont regroupés en figure III.17. En effet, ces échantillons présentent des tailles de pores homogènes au sein d'une même particule mais variable d'une particule à une autre – de même pour l'épaisseur des murs. Globalement, ces échantillons correspondent à des tailles de pore moyennes plus élevées que dans les échantillons homogènes de même rapport Si/Al décrits

Tableau III.7 : caractéristiques poreuses des matériaux d'après leur observation en MET

Echantillon	d_{pore} (nm)	d_{dff}^a (nm)	e_{mur} (nm)	$e_{\text{mur calc}}^b$ (nm)	homogénéité de la porosité
015-50	7	10,5	3,5	3,5	oui
017-50	8,5	13,3	5	5	oui
020-50	5 à 20	-	10 à 25	-	non
025-50	≥ 50	-	≥ 50	-	non
015-25	6	10,5	3,5	4,5	oui
017-25	7	11,4	5,5	4,5	oui
017-12	5	10	4,5	5	oui
019-12	6	11,5	6,5	5,5	oui
023-12	5 à > 50	-	4 à > 50	-	non
019-9	5	9	4,5	4	oui
021-9	7	13	6	6	oui
021-6	6	10,5	4	4,5	oui
023-6	4 à 11	12 à 16	5 à 8	-	non

Note : les valeurs reportées dans ce tableau sont des estimations qui ne sont basées que sur un nombre limité de mesures et n'ont donc pas de valeur statistique mais sont des observations qualitatives

^a distance de corrélation mesurée sur la transformée de Fourier de l'image d'une particule

^b évaluation de l'épaisseur des murs par $e_{\text{mur calc}} = d_{\text{dff}} - d_{\text{pore}}$

précédemment. Ils ont été synthétisés dans un milieu plus riche en TPAOH. Dans le cas des échantillons 023-6 et 020-50, la porosité reste dans le domaine mésoscopique avec des tailles de pores inférieures à 25 nm. Au contraire, l'échantillon 023-12 est constitué d'un mélange de particules, les unes mésoporeuses et les autres à la limite de la macroporosité avec des pores d'environ 50 nm de diamètre. L'échantillon 025-50 est quant à lui complètement macroporeux (Tab. III.7 et Fig. III.17). De telles particules macroporeuses sont plus probablement obtenues par un mécanisme de type séparation de phases. C'est probablement également le cas pour le mélange de particules avec des porosités différentes au sein d'un même échantillon. En effet, ce mécanisme est intrinsèquement sensible à la cinétique de séchage de la goutte et donc aux éventuels gradients de température dans la zone de séchage de l'aérosol. Il est ainsi propice à la formation de particules ayant des porosités variées au sein d'un même échantillon.

Conclusions :

D'après les observations en MET, il est possible d'obtenir des particules aluminosilicates mésostructurées par la voie de synthèse basique en présence de TPAOH et de

F127. Des compositions jusqu'à 14% (mol.) d'aluminium, soit $Si/Al = 6$, ont pu être atteintes. De la même manière que pour le système pure silice le mécanisme de structuration – par auto-assemblage ou décomposition spinodale de phase – semble varier selon la teneur en TPAOH de la solution de synthèse. Une augmentation de la concentration en TPAOH semble induire une augmentation du diamètre des pores, une moins bonne calibration de leur taille et une

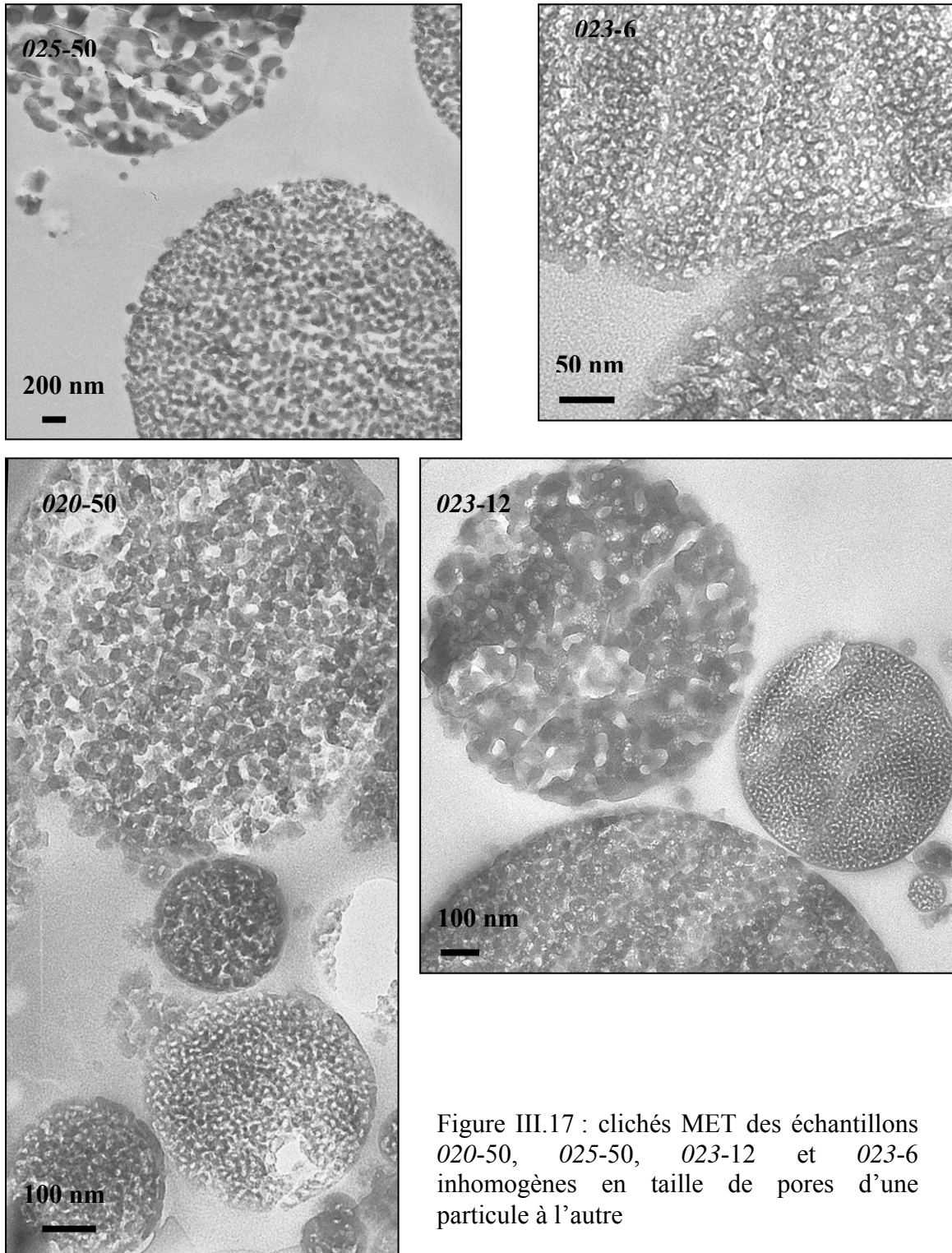


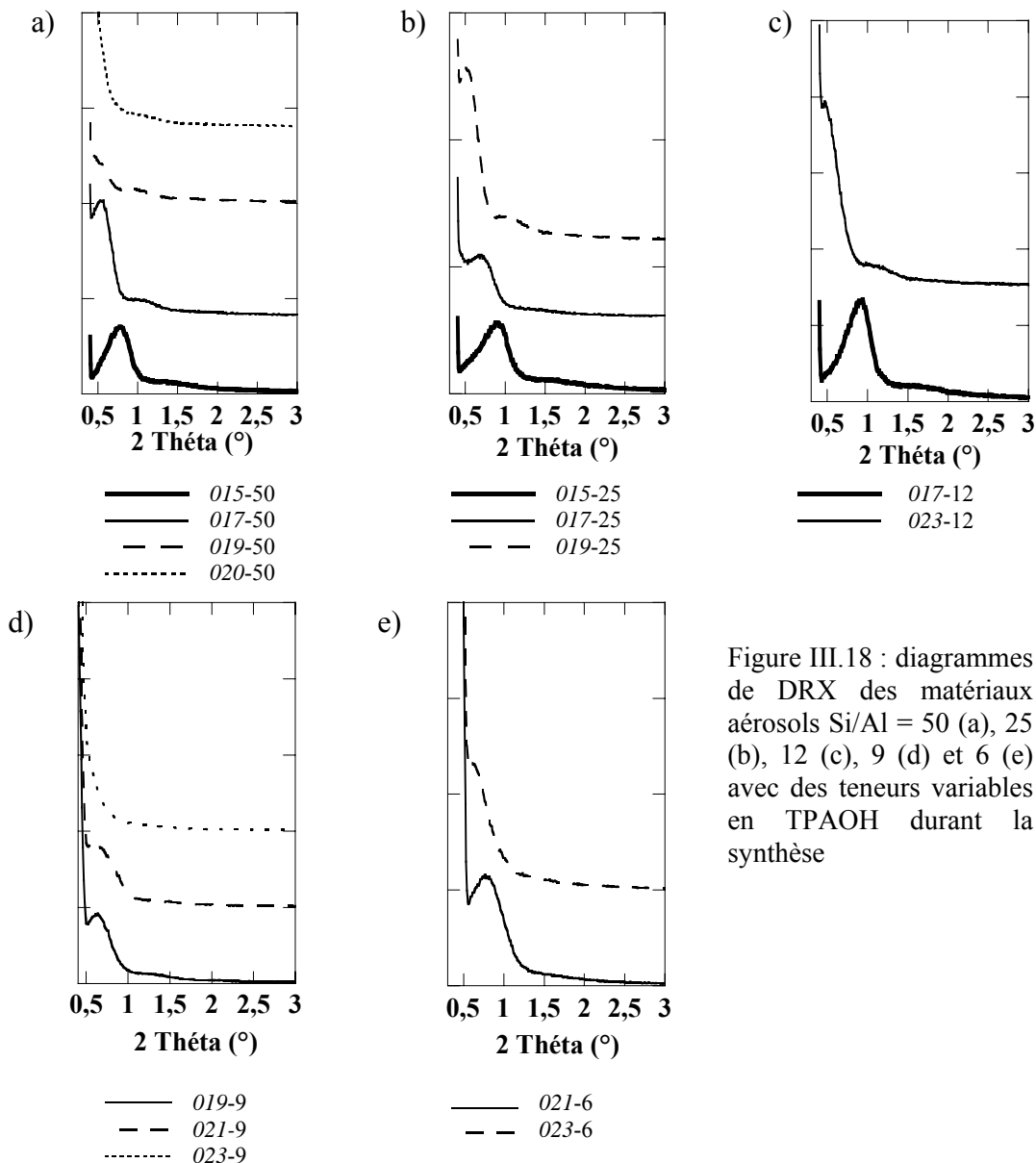
Figure III.17 : clichés MET des échantillons 020-50, 025-50, 023-12 et 023-6 inhomogènes en taille de pores d'une particule à l'autre

orientation vers un mécanisme de structuration par séparation de phase. Nous allons par la suite caractériser de manière plus précise par volumétrie à l'azote et DRX la texture et la structure des matériaux en fonction de la teneur en TPAOH dans le milieu de synthèse.

III.C.2 Influence du TPAOH

Les caractéristiques poreuses des matériaux obtenus pour différents couples (r ; Si/Al) a été caractérisée plus avant par volumétrie d'adsorption à l'azote et DRX aux bas angles.

La figure III.18 représente les signaux de diffraction des RX obtenus pour différents matériaux. Pour chaque rapport Si/Al, un pic de corrélation assez bien résolu est obtenu pour la synthèse la plus faible en TPAOH, ceci traduisant la régularité du réseau poreux à l'échelle de tout l'échantillon. Lorsque la quantité de TPAOH dans la synthèse augmente, le pic de corrélation des matériaux est décalé vers les bas angles. Pour les plus hautes valeurs de r , le



pic n'est plus observable, soit parce que le matériau n'est pas assez organisé, soit parce que la distance de corrélation est hors de la limite de détection – environ 17 nm. Les distances de corrélation sont reportées dans le tableau III.8 et peuvent ainsi augmenter à Si/Al constant de 10 nm à plus de 17 nm comme par exemple pour la série Si/Al = 25.

Les isothermes représentés en figure III.19 sont de type IV, caractéristiques de matériaux mésoporeux. Conjointement avec l'augmentation de la distance de corrélation précédemment décrite, une augmentation de la taille des pores est détectée par volumétrie à l'azote lorsque r augmente. Pour chaque série à rapport Si/Al donné, le phénomène de condensation capillaire à l'adsorption se décale en effet vers les hautes pressions relatives lorsque r croît. Leur diamètre moyen, reporté dans le tableau III.8, a été

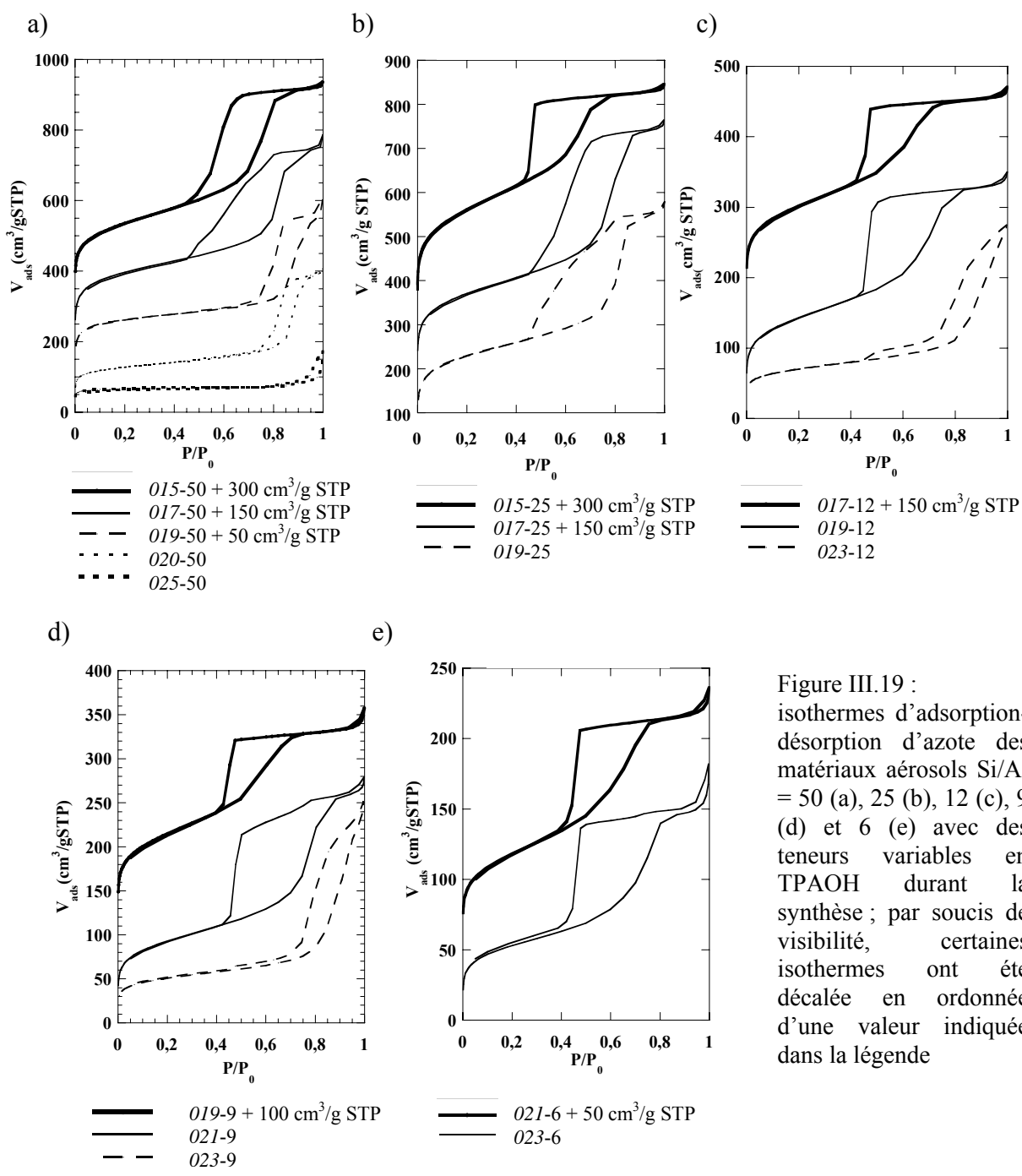


Figure III.19 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux aérosols Si/Al = 50 (a), 25 (b), 12 (c), 9 (d) et 6 (e) avec des teneurs variables en TPAOH durant la synthèse ; par soucis de visibilité, certaines isothermes ont été décalée en ordonnée d'une valeur indiquée dans la légende

Tableau III.8 : caractéristiques structurales et texturales des matériaux synthétisés avec différents couples (r ; Si/Al) déterminées par volumétrie à l'azote et DRX aux bas angles

Référence	S_{BET} $\pm 8\%$ (m^2/g)	$S_{\text{micro}}^{\text{a}}$ $\pm 8\%$ (m^2/g)	$S_{\text{més0}}^{\text{a}}$ $\pm 8\%$ (m^2/g)	V_{tot} $\pm 0,05$ (cm^3/g)	$V_{\text{micro}}^{\text{a}}$ $\pm 0,005$ (cm^3/g)	$V_{\text{més0}}^{\text{a}}$ $\pm 0,05$ (cm^3/g)	$d_{\text{pore}}^{\text{b}}$ (nm)	$\Delta_{1/2}d_{\text{pore}}^{\text{c}}$ (nm)	$d_{\text{corr RX}}$ $\pm 0,5$ (nm)	$e_{\text{mur calc}}^{\text{d}}$ (nm)	organisation
015-50	845	278	543	0,97	0,10	0,83	8,0	3	13,5	5,5 \pm 2	més0structuré
017-50	880	487	354	0,97	0,20	0,67	11,5*	4	16,5	5 \pm 2,5	més0structuré
019-50	720	480	108	0,78	0,20	0,39	16,0	7	>17	-	
020-50	464	300	118	0,61	0,12	0,41	17,0	7,5	-	-	
025-50	255	242	-	0,20	0,10	-	>20	-	-	-	
015-25	742	183	537	0,66	0,06	0,56	5,5	2	10	4,5 \pm 1,5	més0structuré
017-25	790	330	422	0,93	0,13	0,74	9,0	3	13,5	4,5 \pm 2	més0structuré
019-25	824	447	294	0,89	0,18	0,55	10,5	5	17,5	7 \pm 3	
017-12	587	178	382	0,52	0,06	0,41	5,0	3	9,5	4,5 \pm 2	més0structuré
019-12	553	208	327	0,53	0,08	0,41	6,0	3	n.m.	-	més0structuré
023-12	282	162	5	0,46	0,07	0,18	13,0	6,5	>16	-	
019-9	409	94	290	0,38	0,03	0,3	5,0	2,5	13,8	8,8 \pm 3	més0structuré
021-9	330	103	197	0,41	0,04	0,33	9,0	3	13,8	4,8 \pm 3	més0structuré
023-9	182	94	-	0,37	0,04	0,13	14,0	12	> 15	-	
021-6	240	31	187	0,27	0,01	0,22	5,5	4,5	11	5,5 \pm 3	més0structuré
023-6	191	35	-	0,26	0,01	0,19	7,5	6,5	>16	-	
029-6	24	16	-	0,11	0,01	-	>20	-	-	-	

^a déterminé par la méthode de l' α -plot avec pour référence non poreuse la silice LiCrospher

^b diamètre moyen des pores pris comme le maximum de la distribution BJH de tailles de pores en adsorption

^c largeur à mi-hauteur de la distribution BJH de tailles de pores en adsorption

^d épaisseur des murs inorganiques évaluée par $e_{\text{mur calc}} = d_{\text{corr RX}} - d_{\text{pore}}$

- = non mesurable ou non calculable

* différent de plus de 2 nm de la valeur trouvée par observation en MET

évalué au maximum en volume adsorbé de la distribution de tailles de pores obtenue par la méthode BJH en adsorption. Les valeurs obtenues sont en assez bon accord avec les valeurs qui avaient été trouvées par observation de quelques particules par MET (Tab. III.7) et peuvent varier de 5 nm à plus de 20 nm pour un même rapport Si/Al (Tab. III.8).

D'autre part, la taille des pores est d'autant moins bien calibrée que leur diamètre est grand – et r élevé. En effet, la largeur à mi-hauteur de la distribution ($\Delta_{1/2d_{\text{pore}}}$) peut être aussi étroite que 2 nm pour l'échantillon 015-25 par exemple, mais elle s'élargit quand la taille des pores augmente avec jusqu'à $\Delta_{1/2d_{\text{pore}}} = 7,5$ nm pour le matériau 020-50 par exemple. Ceci indique une moins bonne calibration de la taille des pores et donc une structuration moins bien contrôlée en présence d'un taux élevé de TPAOH. De plus, les matériaux synthétisés à très forte concentration en TPAOH comme 025-50 ou 029-6 se révèlent macroporeux d'après la volumétrie à l'azote. Ceci confirme la tendance déjà observée en MET : le mécanisme de structuration tend vers une décomposition spinodale de phases lorsque r augmente. Enfin, il semble raisonnable de discriminer nos matériaux en considérant comme 'mésostructurés' les échantillons pour lesquels on peut observer un signal de DRX aux bas angles et pour lesquels $\Delta_{1/2d_{\text{pore}}} \leq 5$ nm (Tab. III.8).

La forme de l'hystérèse des isothermes fournit également des informations quant à la géométrie des pores. Quelque soit le rapport Si/Al, les matériaux qui ont des pores de diamètre moyen inférieur à 8 nm présentent souvent un retard à la désorption et une fermeture verticale de l'hystérèse à $P/P_0 = 0,4$ (Fig. III.19, échantillons 015-25, 017-12, 019-12, 019-9, 021-6, 023-6). Ceci peut indiquer que les pores présentent des goulots d'étranglement ou encore qu'il existe une croûte plus dense en surface des particules. Toutefois, l'existence d'une telle croûte n'a pas été mise en évidence de manière probante par MET. Pour les tailles de pores les plus grandes, l'intégralité ou presque de la désorption se fait de manière parallèle à l'adsorption ce qui indique que le diamètre des pores est constant, sans restrictions géométriques (Fig. III.19, échantillons 019-50, 020-50, 023-12, 023-9). Ces textures seraient *a priori* plus favorables à la diffusion d'espèces encombrées dans la mésoporosité. Pour des quantités de TPAOH et donc des tailles de pore intermédiaires, des situations mixtes peuvent apparaître avec une fermeture de l'hystérèse semblant mélanger une part de désorption catastrophique à $P/P_0 = 0,4$ et une part de désorption parallèle à l'adsorption (Fig. III.19, échantillons 017-50, 019-25, 021-9). Ceci peut indiquer, par exemple, que si une croûte existe en surface des particules, elle n'est pas présente sur toutes les particules de l'échantillon mais sur une partie seulement.

Les surfaces spécifiques des matériaux obtenus peuvent être très élevées avec, par exemple, des surfaces de plus de 800 m²/g pour les matériaux 015-50, 017-50 et 019-25. D'après les données texturales des séries à Si/Al = 50, 12, 9 et 6, il semble que la surface spécifique chute pour les plus hautes valeur de r . Ceci résulte la plupart du temps d'une perte de surface mésoporeuse due à une augmentation du diamètre des mésopores. Les matériaux

développent également un volume microporeux variable : de 0,01 cm³/g pour la série Si/Al = 6 à 0,20 cm³/g pour 019-50. L'évolution des volumes microporeux observés pour la série à Si/Al = 50 semble montrer qu'il existe une valeur optimale de r pour laquelle le volume microporeux est maximal : r = 0,17 ou 0,19 pour Si/Al = 50 (Tab. II.10). Cependant, cet optimum n'est pas clairement observé pour les autres séries à Si/Al constant. Il semble surtout que plus la teneur en aluminium est élevée, plus les volumes microporeux observés sont faibles. Nous détaillerons dans la suite (partie II. C. 5) l'influence de la teneur en aluminium sur la texture des matériaux obtenus.

Enfin, les isothermes d'adsorption d'azote peuvent également être exploités pour calculer la rugosité de surface des matériaux [12]. Une méthode a été dérivée de l'approche fractale des surfaces des matériaux décrite par Avnir *et. al.* [13] pour évaluer la dimension de surface (D_s) des matériaux en exploitant les données de volumétrie à l'azote [12, 14]. Le calcul, détaillé dans l'annexe D.2.iv, est effectué dans la gamme des P/P₀ correspondant à l'adsorption multicouche dans les mésopores, hors condensation capillaire. Ainsi, la rugosité calculée ne tient pas compte de la microporosité qui est déjà remplie à ces pressions

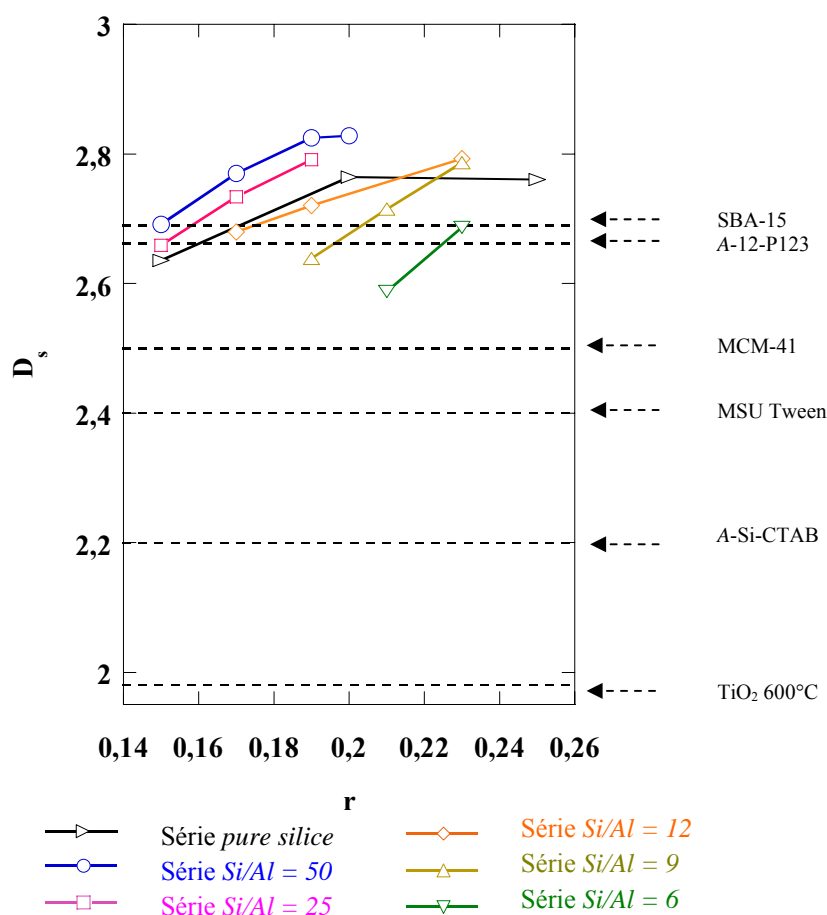


Figure III.19.bis : dimension de surface des matériaux synthétisés par atomisation en milieu basique selon la composition de la solution de synthèse (r ; Si/Al) et comparés à des matériaux de référence

partielles : c'est une rugosité à l'échelle de la mésoporosité. Plus D_s est proche de 2, plus la surface est lisse et plus D_s est proche de 3, plus la surface est rugueuse. Les valeurs de D_s calculées pour les matériaux correspondant à différents couples (r ; Si/Al) sont reportées sur la figure II.19.bis et comparées à différents matériaux de référence. L'oxyde de titane calciné à 600°C est un matériau très peu rugueux dont la dimension de surface mesurée est de 1,98. De leur côté, les matériaux MSU Tweens, MCM-41 et SBA-15 sont trois matériaux siliciques mésostructurés. Le matériau SBA-15 ressort comme nettement plus rugueux que les autres avec $D_s = 2,7$. Ceci est compatible avec le fait que les mésopores de ce type de matériau soient entourés d'une couronne microporeuse due à l'interpénétration de la silice et des chaînes PEO du structurant [15]. D'autre part, deux matériaux de référence ont synthétisés par atomisation en pH acide selon [10]. Le matériau silicique synthétisé en présence de CTAB, A-Si-CTAB, se révèle peu rugueux alors que le matériau Si/Al = 12 synthétisé en présence du copolymère à blocs P123, A-12-P123, a une rugosité similaire au matériau SBA-15. Comparativement à tous ces matériaux, nos solides s'avèrent très rugueux avec des valeurs de D_s entre 2,6 et 2,8. A Si/Al donné, la rugosité augmente avec le paramètre $r = \text{TPAOH}/M$ et semble atteindre un palier pour r élevé (cf. séries Si/Al = 50 et pure silice Fig.III.19.bis), c'est-à-dire lorsque les matériaux sont macroporeux, obtenus par décomposition spinodale.

En conclusions :

Les résultats obtenus pour le système aluminosilicate sont cohérents avec les résultats préalablement décrits pour le système modèle pure silice (cf. partie III.A). De manière similaire, la quantité de TPAOH présent au moment de la synthèse influe sur la taille des pores obtenus, probablement via une modification du mécanisme de structuration. En effet, plus r est élevé, plus les pores obtenus sont grands et moins la distribution de tailles de pores est étroite : les matériaux semblent obtenus par décomposition spinodale de phases. A ce stade, le mécanisme selon lequel le TPAOH influe sur la structuration des solides n'est pas encore élucidable. Deux hypothèses sont toujours envisageables : i) un effet de gonflement de la phase organique, si l'on considère que le TPAOH peut être soluble dans la micelle de F127 ; ii) un effet dû à la quantité d'hydroxydes apportés par le TPAOH introduit en solution. Ces deux hypothèses sont étudiées dans la partie du travail présentée ci-après.

III.C.3 Influence de l'alcalinité du milieu et des ions TPA^+

Comme précédemment décrit dans la partie bibliographique (chapitre I), les espèces aluminiques et siliciques peuvent exister en solution basique sous des formes variées, monomères et/ou oligomères en équilibre et dans des états variables de condensation et de déprotonation. L'activité des ions HO^- ne s'exprime donc pas simplement dans ces solutions. C'est pourquoi, il est d'usage de définir l'alcalinité du milieu comme étant la concentration en HO^- apportée par la source alcaline introduite dans la composition de la solution, c'est à dire la concentration en NaOH, KOH ou hydroxyde d'ammonium, par exemple. Nous allons donc définir l'alcalinité de nos systèmes comme étant la concentration en TPAOH du milieu de synthèse.

Afin de mieux comprendre par quel mécanisme le TPAOH influe sur la structuration des matériaux, deux séries de matériaux de rapport $Si/Al = 50$ ont été synthétisées à teneurs comparables en TPA^+ mais différentes en HO^- . La première série est synthétisée en utilisant uniquement le TPAOH comme source de TPA^+ et a déjà été décrite en partie III.C.2 : $r = TPAOH/M$ varie de 0,15 à 0,20. Pour la deuxième série, l'apport en TPAOH est fixe ($TPAOH/M = 0,15$) et du TPABr est utilisé ($r' = TPABr/M = 0,02$ à $0,05$) afin de moduler la concentration en TPA^+ tout en gardant l'apport en HO^- , et donc l'alcalinité du milieu, fixe. Les matériaux synthétisés en présence de T^+PABr , notés *015-50-002*, *015-50-004* et *015-50-005* sont donc synthétisés avec une teneur en TPA^+ identique respectivement aux matériaux *017-50*, *019-50* et *020-50*. Par contre, l'alcalinité de leur milieu de synthèse est fixée, contrairement à ces derniers, puisque $TPAOH/M = 0,15$ pour les trois synthèses en présence de TPABr, tout comme pour l'échantillon de référence *015-50*. Cette série de matériaux élaborés en présence de TPABr comparée à la série synthétisées avec TPAOH/M variable doit ainsi nous permettre d'étudier distinctement l'effet de l'alcalinité du milieu de l'effet des ions TPA^+ .

La comparaison des isothermes d'adsorption d'azote des deux séries représentées en figure III.20 montre tout de suite une nette différence de comportement entre la série à alcalinité variable et la série à alcalinité fixe. En effet, comme précédemment décrit dans le paragraphe III.C.1, les isothermes de la figure III.20.b traduisent une augmentation de la taille moyenne des pores lorsque le rapport TPAOH/M augmente. De plus, il existe pour ces matériaux un optimum en terme de rapport TPAOH/M pour lesquels le volume poreux total, la surface spécifique et le volume microporeux sont maximisés : $TPAOH/M = 0,17$ (Tab. III.9). Au contraire, lorsque la teneur en HO^- est fixée et que seule la teneur en TPA^+ varie *via* l'ajout de TPABr, les tailles des pores obtenus restent comparables : 8 ± 1 nm (Tableau III.9, à droite). L'échantillon *015-50-002* présente des volumes microporeux et mésoporeux supérieurs au matériau *015-50* de référence, synthétisé sans TPABr. L'ajout supplémentaire de TPABr, donnant les échantillons *015-50-004* et *015-50-005*, semble provoquer

Tableau III.9 : caractéristiques texturales d'après traitement des isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux Si/Al = 50 synthétisés avec des teneurs variables en TPAOH (à gauche) ou en TPABr (à droite)

Ref	S _{BET} ± 10 (m ² /g)	V _{micro} ^a ± 0,005 (cm ³ /g)	V _{méso} ^a ± 0,05 (cm ³ /g)	V _{tot} ± 0,05 (cm ³ /g)	d _{pore} ^b (nm)	Ref	S _{BET} ± 10 (m ² /g)	V _{micro} ^a ± 0,005 (cm ³ /g)	V _{méso} ^a ± 0,05 (cm ³ /g)	V _{tot} ± 0,05 (cm ³ /g)	d _{pore} ^b (nm)
015-50	802	0,10	0,57	0,76	7	015-50	802	0,10	0,57	0,76	7
017-50	880	0,20	0,67	0,97	11,5	015-50-002	930	0,14	0,76	0,97	9
019-50	720	0,20	0,39	0,78	16	015-50-004	997	0,17	0,81	1,05	9
020-50	464	0,12	0,41	0,61	17	015-50-005	1063	0,19	0,80	1,05	8

^a d'après les courbes α -plot en référence à la silice non poreuse LiChrospher

^b diamètre moyen estimé au maximum de la distribution BJH de taille de pore en adsorption

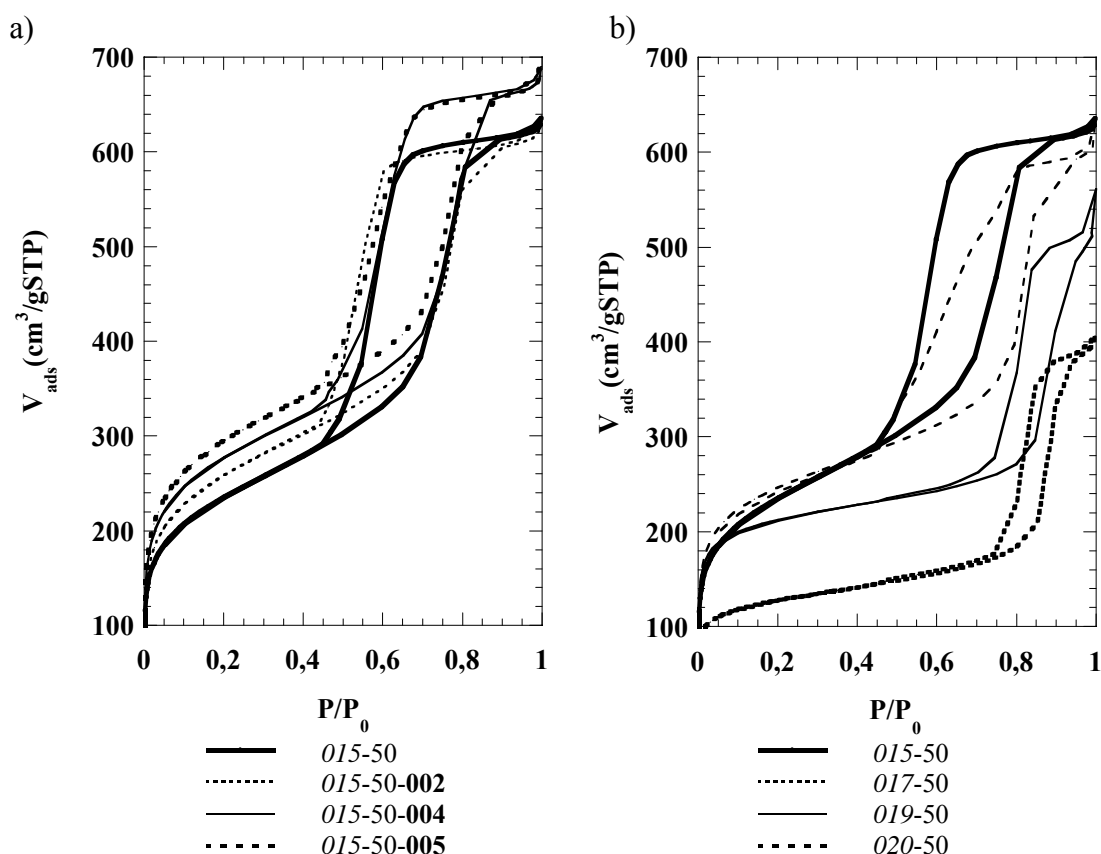


Figure III.20 : isothermes d'adsorption d'azote des séries de matériaux Si/Al = 50 synthétisés avec a) TPA⁺/M variable et HO⁻/M = constante = 0,15 b) et avec TPA⁺/M = HO⁻/M variables.

essentiellement une augmentation de la microporosité par rapport à l'échantillon 015-50-002. En effet, jusqu'à 0,19 cm³/g de volume microporeux sont atteints pour l'échantillon 015-50-005 au lieu de seulement 0,10 cm³/g pour 015-50. Enfin, les surfaces spécifiques de ces

échantillons sont nettement plus grandes que celles des échantillons synthétisés sans TPABr et peuvent dépasser 1000 m²/g (Tableau III.9, échantillon 015-50-005). La teneur en TPA⁺ dans la synthèse à alcalinité constante semble donc n'avoir pour principal effet que d'augmenter le volume microporeux des matériaux.

Il ressort de ces observations que le paramètre faisant varier la taille des pores est manifestement l'activité en HO⁻ du milieu de synthèse et non un effet gonflant du TPAOH qui serait solubilisé dans le F127. Ceci explique le fait que des différences drastiques de structuration sont parfois observées pour des variations relativement faibles de la concentration en TPAOH. En réalité, cette augmentation de la taille des pores semble être la conséquence d'une transition continue en fonction du paramètre TPAOH/M d'un mécanisme de structuration par auto-assemblage vers un mécanisme de décomposition spinodale. Les ions hydroxydes peuvent influencer à la fois les charges de surface des espèces inorganiques en formation lors de l'évaporation, mais aussi la cinétique de condensation de celles-ci tout comme la nature des oligomères initialement présents en solution à l'issue de l'étape d'hydrolyse. Tous ces phénomènes sont susceptibles de modifier drastiquement la structure des matériaux obtenus par atomisation. D'autre part, nous pouvons rappeler ici que pour un taux de TPAOH intermédiaire, des échantillons constitués de mélanges de particules ayant des porosités très différentes peuvent être obtenues (cf. paragraphe II.C., échantillon 023-12 par exemple). Or chaque goutte de l'aérosol possède *a priori* la même composition. L'explication de l'obtention de tels échantillons réside donc plus probablement dans les aspects cinétiques des phénomènes se produisant lors de l'évaporation.

Conclusions :

Nous avons donc mis en évidence que le mécanisme de structuration des matériaux est très dépendant de l'activité du milieu de synthèse en HO⁻. D'une manière ou d'une autre, une forte alcalinité du milieu de synthèse induit le passage d'un mécanisme de structuration par auto-assemblage à un mécanisme de décomposition spinodale. L'augmentation de la taille des pores avec la teneur en TPAOH est une conséquence de cette transition. D'autre part, l'ajout de TPA⁺ à concentration en HO⁻ constante, via par exemple l'ajout de TPABr, semble permettre d'augmenter de manière contrôlée le volume microporeux des matériaux sans modifier la taille des mésopores. Ce paramètre de synthèse peut donc être d'un grand intérêt en terme d'application en catalyse comme nous le verrons dans le Chapitre V. Il semble raisonnable de supposer que l'origine de cette microporosité doit être liée à la fixation de TPA⁺ au sein de la matrice inorganique. Les micropores seraient ainsi générés lors de l'élimination des molécules organiques par traitement thermique. Nous allons chercher à vérifier cette hypothèse, notamment en étudiant par RMN du solide les espèces organiques dans les matériaux bruts de synthèse.

III.C.4 Origine de la microporosité – étude des espèces organiques dans les produits bruts

A notre connaissance, aucun matériau mésostructuré à base de silice préparé en milieu basique et structuré par un copolymère amphiphile de type $[\text{PEO}]_x\text{-}[\text{PPO}]_y\text{-}[\text{PEO}]_x$ n'a encore été reporté dans la littérature. Notre but est donc de comprendre le mécanisme de formation des matériaux mésostructurés obtenus dans le cadre de ce travail. En milieu basique, le mur aluminosilicate en formation porte des charges négatives et développe *a priori* avec le copolymère des interactions plutôt répulsives. Ceci est défavorable à la formation de matériaux mésostructurés. Nous supposons donc que le TPA^+ doit jouer un rôle crucial qui est à élucider. Nous allons, dans cette partie, nous attacher à étudier par spectroscopie RMN ^{13}C du solide les espèces organiques, au sein des matériaux bruts de synthèse, afin de mieux comprendre leur agencement dans le système. Ceci devrait à la fois nous éclairer quant au mécanisme d'auto-assemblage, mais aussi nous permettre comprendre l'origine de la microporosité qui est observée en quantité variable dans nos matériaux.

III.C.4.i Expériences 2D RMN MAS HETCOR $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$

Dans un premier temps, des expériences de corrélation HETCOR $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ ont été menées sur l'échantillon 017-25 qui se révèle microporeux après calcination ($V_{\text{micro}} = 0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$). Une carte 2D est obtenue par acquisition sur la voie ^{13}C après transfert de polarisation des protons vers les carbones *via* l'interaction dipolaire. La dimension ^1H est une dimension reconstruite. L'interaction dipolaire est spatiale et ne nécessite donc pas de liaison chimique entre le proton et le carbone pour s'établir. A temps de contact τ_c fixe, l'efficacité du transfert *via* cette interaction dépend de plusieurs facteurs : le nombre de protons à proximité du carbone considéré ; leur distance au carbone ; la mobilité du groupement carboné. Le dernier point s'explique par le fait que lorsque le groupement considéré est mobile, l'interaction dipolaire est moyennée à l'échelle du temps de la mesure. Le transfert par polarisation croisée *via* cette interaction a donc une efficacité limitée dans le cas d'un groupement mobile et devient même impossible dans le cas d'un liquide par exemple [16]. Dans les composés qui nous intéressent, tous les carbones portent des protons. Ainsi, l'existence d'un signal de corrélation $\{^1\text{H}\}\text{-}^{13}\text{C}$ pour nos matériaux dépend en première approximation essentiellement de la mobilité des groupements organiques.

Deux cartes de corrélation représentées en figure II.23 ont été obtenues avec des temps de contact, τ_c , différents. A temps de contact long ($\tau_c = 5 \text{ ms}$, Fig. III.21.a), les signaux de tous les types de carbones appartenant soit au F127 soit au TPA^+ sont nettement visibles sur la carte. Les déplacements chimiques expérimentaux relevés, leur attribution ainsi que les déplacements chimiques théoriques simulés sont récapitulés dans le tableau III.10. Avec un tel temps de contact, le transfert d'aimantation est efficace pour les espèces de mobilité

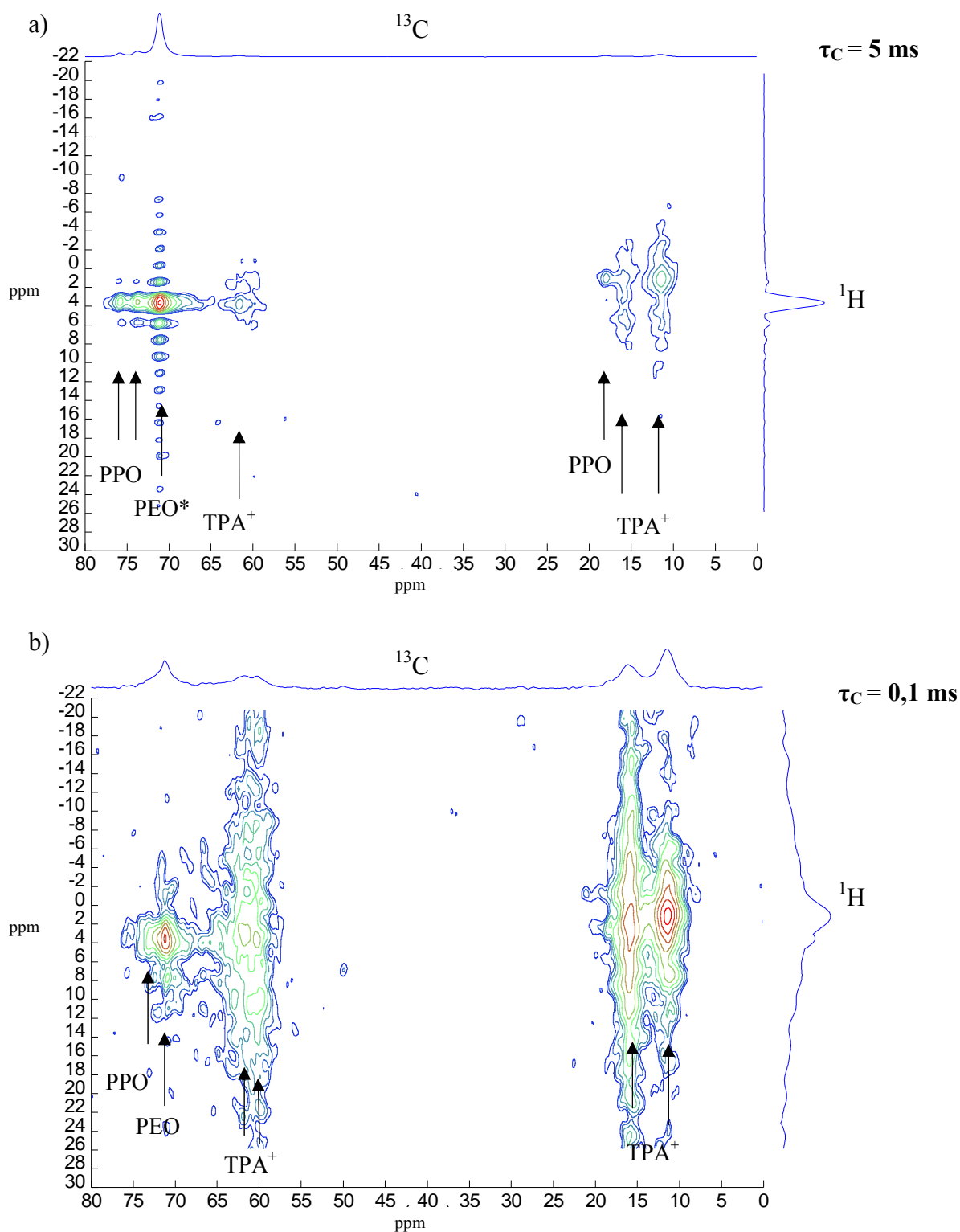


Figure III.21 : cartes 2D de corrélation HETCOR $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C du matériau 017-25 brut à différents temps de contact a) $\tau_C = 5$ ms, b) $\tau_C = 0,1$ ms (Bruker AV 300 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 12$ kHz)


* les nombreux pics fins régulièrement espacés dans la dimension ^1H sont un artefact dus à une troncature du signal

Tableau III.10 : déplacements chimiques ^1H et ^{13}C calculés sous ChemDraw et observés expérimentalement par expériences 2D HETCOR $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C dans le matériau 017-25 brut

Groupements	^{13}C		^1H	
	δ_{th} (ppm)	δ_{exp} (ppm)	δ_{th} (ppm)	δ_{exp} (ppm)
$[-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-]_x$	71,0	71,2	3,5	3,5
$[-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_y$	73,0	73,7	3,7	3,5
$[-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_y$	75,5	75,8	3,5	3,5
$[-\text{O}-\text{CH}_2(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-]_y$	17,0	18,0	1,2	1,0
$^+\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$	63,8	61,9 60,2*	3,2	3,1 3,7*
$^+\text{N}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$	16,8	16,1	1,7	1,9
$^+\text{N}(\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3)_4$	12,5	11,5	0,9	1,1

* visible uniquement à $\tau_c = 0,1$ ms, espèce très peu mobile

variées : de faible à plus élevée. C'est pourquoi tous les carbones du matériau sont visibles sur cette carte. Par contre, la largeur dans la dimension ^1H des signaux du TPA^+ , notamment à 12 et 16,8 ppm $_{^{13}\text{C}}$, indique que ces groupements sont plus rigides que ceux du F127.

A temps de contact court ($\tau_c = 0,1$ ms), certains signaux semblent disparaître et d'autres sont modifiés (Fig. III.21.b). Les signaux du TPA^+ sont cette fois bien plus intenses par rapport aux signaux du F127. Ceci confirme que les ions TPA^+ sont globalement moins mobiles que le F127. La grande mobilité du F127 dans le matériau brut est compatible avec le fait que le cœur des micelles dans les matériaux mésostructurés bruts de synthèse  en général un milieu caractérisé par une assez grande mobilité des chaînes de tensioactif par rapport à la fraction d'organique en contact avec la surface inorganique [17]. Les signaux du PPO semblent avoir disparu de la carte à τ_c court. En réalité, les signaux des carbones à 73-75 ppm sont faibles et contenus dans le pied large du signal à 71,25 ppm du PEO. La largeur des pics et leur observation à τ_c court indiquent qu'une partie du F127 existe sous une forme peu mobile dans le matériau. D'autre part, la faible mobilité du TPA^+ est compatible avec l'hypothèse qu'il soit en interaction avec le mur inorganique : soit à l'interface organique/inorganique, soit piégé dans le mur. D'autre part, le signal du carbone du TPA^+ résonant vers 61 ppm semble être constitué de deux composantes : une à 61,9 ppm que l'on retrouve à temps de contact long, et une à 60,2 ppm qui n'est observable qu'à temps de contact court. Les deux déplacements chimiques observés pour ce carbone pourraient indiquer que le TPA^+ existe dans le matériau dans 2 environnements locaux différents.

Nous avons donc montré que le TPA^+ est beaucoup moins mobile que le F127 dans le matériau 017-25 brut qui est très microporeux une fois calciné. Cependant, de nombreuses questions restent en suspens. Le TPA^+ peu mobile est-il fixé en surface du mur ou dans le mur ? Quelle est l'origine du F127 peu mobile ? Y-a-t-il un lien entre volume microporeux

après calcination et proportion de TPA⁺ et/ou de PEO non mobile ? Nous avons tenté de répondre à ces questions en suivant la même philosophie d'exploration de la mobilité des espèces organiques mais dans un plus grand nombre de matériaux. Pour cela, nous avons utilisé des expériences RMN du ¹³C en 1D moins gourmandes en temps d'expérimentation.

III.C.4.ii Expériences RMN 1D ¹³C MAS, {¹H}-¹³C CP MAS et {¹H}-¹³C INEPT MAS

L'étude de la mobilité des espèces organiques au sein de différents matériaux bruts a été menée en utilisant plusieurs séquences RMN pour chaque échantillon. Parmi les différentes séquences utilisées, l'expérience RMN {¹H}-¹³C CP MAS consiste en un transfert de polarisation croisée via l'interaction dipolaire. Elle permet avec un temps de contact court de sonder les espèces les moins mobiles. Au contraire, l'expérience RMN INEPT {¹H}-¹³C MAS utilise le transfert de polarisation *via* le couplage J, *i.e.* la liaison chimique C-H. Cette interaction de faible énergie (cf. annexe A.1) a un temps caractéristique long. Or les espèces peu mobiles relaxent rapidement *via* le T2, ce qui ne laisse pas le temps au transfert *via* le couplage J de s'établir. Ce transfert n'est efficace que pour les espèces les plus mobiles [16]. Enfin, l'expérience RMN ¹³C MAS simple, sans aucun transfert de polarisation, permet d'obtenir les signaux de tous les carbones présents dans le matériau de manière quantitative. De leur côté, les expériences CP et INEPT ne sont pas strictement quantitatives. Cependant, les échantillons synthétisés par aérosol sont de nature voisine, analysés dans les mêmes conditions et sur une même quantité de poudre. Les spectres CP sont donc comparables entre eux de manière semi-quantitative, de même pour les spectres INEPT. La description des séquences ainsi que des conditions d'acquisitions sont données en annexe A.2.

Différents échantillons ont été analysés. A r constant, le rapport Si/Al ne semble pas modifier de manière importante l'allure des spectres (non présentés ici). En conséquence, nous n'allons présenter ici que les résultats des échantillons 015-Si, 020-Si et 025-Si bruts de synthèse. La mobilité du TPA⁺ et du F127 est ainsi étudiée dans des matériaux ayant la même composition de mur inorganique mais des textures très variées : de mésostructuré (015-Si) à macroporeux (025-Si) et de très peu microporeux ($V_{\text{micro}} = 0,01 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour 025-Si) à microporeux ($V_{\text{micro}} = 0,05 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour 020-Si). Les spectres obtenus sont représentés en figure III.22. Pour les trois matériaux, on retrouve bien sur les spectres MAS tous les signaux des carbones des groupements PEO, PPO et TPA⁺ décrits précédemment dans le tableau III.10. Les spectres CP MAS, caractéristiques des espèces peu mobiles, sont similaires à la projection dans la dimension ¹³C de la carte HETCOR obtenue à τ_C court (Fig. III.21). On y retrouve en effet les trois signaux assez larges à 11, 16 et 61 ppm attribués aux TPA⁺ ainsi que le signal large à 71 ppm attribué au F127 peu mobile. En ce qui concerne les spectres INEPT, ils semblent complémentaires des spectres CP MAS avec la présence majoritaire de signaux fins et intenses à 18, 71, 74 et 76 ppm, attribués aux groupements PEO et PPO mobiles.

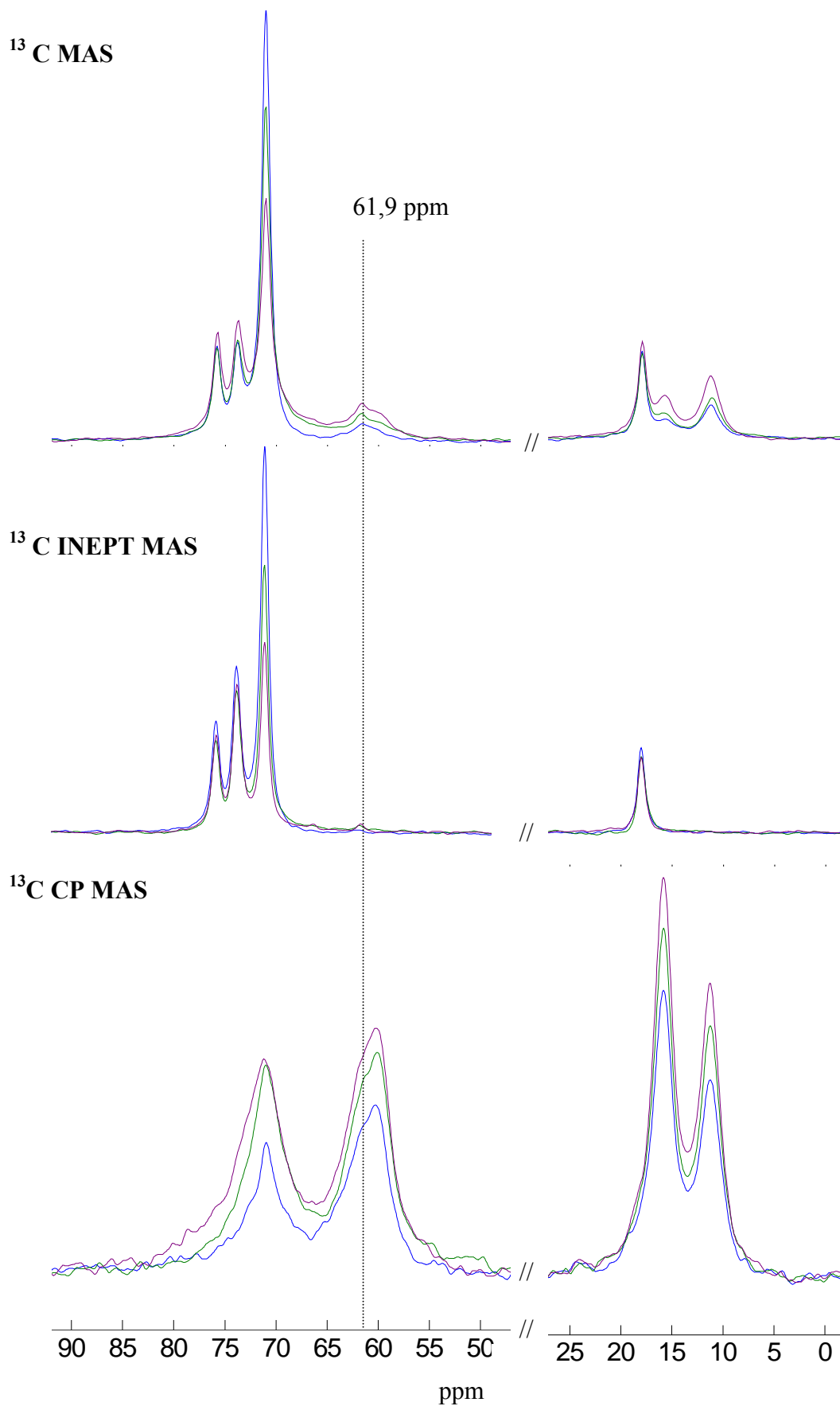


Figure III.22 : spectres RMN ^{13}C MAS, $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C INEPT MAS et $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C CP MAS des échantillons (en bleu) 015-Si, (en vert) 020-Si et (en mauve) 025-Si (Bruker Avance 300 MHz, rot = 12 kHz, détails des conditions d'acquisition en annexe A.2)

Toutefois, on peut également noter sur les spectres INEPT l'apparition pour r élevé d'un faible signal à 61,9 ppm attribuable à du TPA^+ mobile.

En comparant les 3 matériaux entre eux par les expériences INEPT et CP, il est intéressant de noter que la proportion de F127 peu mobile croît et la proportion mobile décroît lorsque la quantité de TPAOH augmente dans la synthèse. Par analogie avec l'étude de Melosh *et. al.* [17], il est possible que la fraction de polymère peu mobile corresponde à des chaînes en interaction étroite avec le mur inorganique, donc localisées à l'interface micelle-mur. Cependant, si l'on s'intéresse aux signaux ^{13}C CP et INEPT du F127 pur (Fig. III.23), qui est un solide semi-cristallin¹, on s'aperçoit que nos signaux caractéristiques du F127 peu mobile pourraient également être attribués à une proportion de polymère cristallisé. Bien que nos produits ne diffractent pas les RX aux grands angles, il est possible que des chaînes de polymère soient cristallisées sur de très petits domaines.

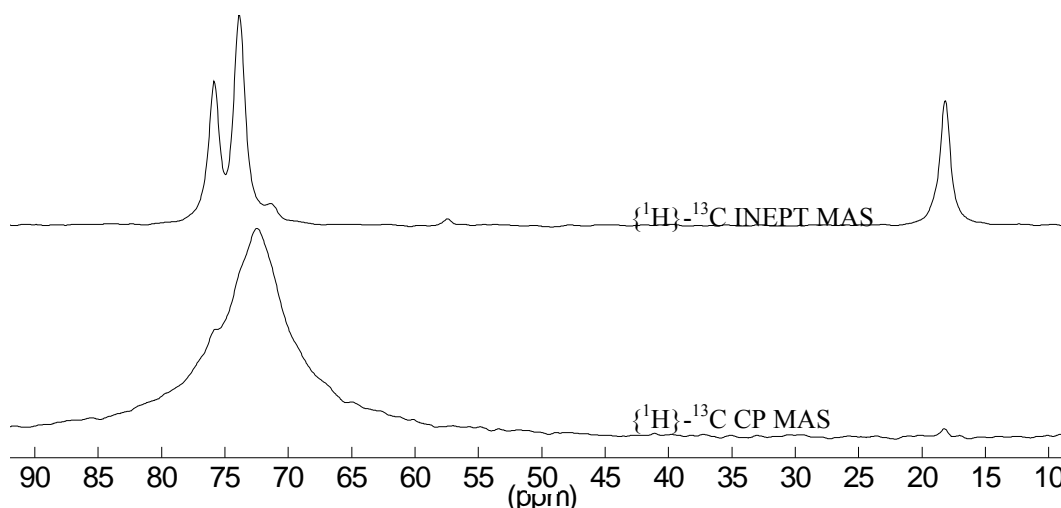


Figure III.23 : spectres RMN MAS (en haut) $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C INEPT et (en bas) $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C CP du F127 pur (semi-cristallin) : la partie mobile est constituée essentiellement de PPO alors que le PEO est principalement dans la partie non mobile cristallisée

En ce qui concerne le TPA^+ , il est frappant que ses signaux n'apparaissent majoritairement que sur les spectres CP MAS et non sur les spectres INEPT quelque soit le matériau considéré (Fig. III.22). D'autre part, la nature complexe du signal à 61 ppm du carbone $\text{N}^+(\underline{\text{C}}\text{H}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_3)_3$ sur ce spectre indique qu'il existe plusieurs environnements pour le TPA^+ figé. On pourrait envisager par exemple des TPA^+ en tant que cations compensateurs du réseau inorganique, en paires d'ions avec un hydroxyle, positionnés en surface du mur inorganique, inclus dans le mur ou encore piégés dans des zones cristallines du copolymère. Nous avons essayé d'élucider quelles espèces pouvaient correspondre à nos signaux en

¹ Diffracte les RX aux grands angles ($2\theta = 19,2^\circ$ et $23,4^\circ$ avec comme source la raie K_α du Cu)

comparant les spectres du matériau 025-Si avec plusieurs matériaux, décrits dans le tableau III.11², contenant du TPA⁺ dans différents environnements. L'échantillon F127/TPA contient du F127 semi-cristallin d'après son diagramme de DRX. L'absence de signaux du TPA⁺ sur son spectre CP MAS (non montré ici) montre qu'il ne comporte pas de TPA⁺ peu mobile piégé dans les zones cristallines du copolymère. Au contraire, la présence d'un signal à 60 ppm sur le spectre INEPT de ce matériau (Fig. III.24) montre que le TPA⁺ est mobile dans ce mélange solide F127/TPA. Les signaux du TPA⁺ peu mobile dans nos matériaux correspondent donc vraisemblablement à des ions TPA⁺ en interaction avec la phase inorganique. D'autre part, la comparaison en CP MAS du spectre de 025-Si avec le spectre du TPA⁺ inclus dans la zéolithe 017-25-MFI montre que le TPA⁺ dans nos matériaux ne se trouve pas dans un environnement similaire à la structure zéolithique. En effet, le carbone primaire N⁺(CH₂-CH₂-CH₃)₃ résonne à 64 ppm dans la zéolithe au lieu de 61 ppm dans nos matériaux. Ceci n'est pas très surprenant étant donné la nature amorphe de ces derniers. Le signal complexe à 61 ppm est plutôt similaire aux signaux du N⁺(CH₂-CH₂-CH₃)₃ dans les deux échantillons de référence SiO₂/TPA et G-023-12 signant respectivement à 62 et 61,5 ppm. Dans l'échantillon SiO₂/TPA, qui est une silice pyrogénique imprégnée de TPAOH, le TPA⁺ est *a priori* plutôt en interaction avec la surface des nanoparticules de silice, soit en tant que contre-ion, soit dans une paire d'ion TPA⁺HO⁻ adsorbée. Le deuxième échantillon G-023-12 est un xerogel aluminosilicate amorphe qui contient du TPAOH. Ainsi, le signal à 61 ppm sur les spectres CP MAS de nos matériaux est probablement un mélange de contributions de TPA⁺ en interaction avec la surface et emprisonné dans un mur aluminosilicate amorphe. Toutefois, les proches déplacements chimiques de ces différentes espèces nous empêchent de pouvoir les distinguer les unes des autres et de mesurer leurs contributions respectives.

Quelle que soit la texture finale du matériau, micro et/ou méso- ou macro-poreux, le TPA⁺ est essentiellement immobilisé dans le matériau brut obtenu par atomisation. Ceci nous indique qu'il n'existe pas de corrélation directe entre la quantité de TPA⁺ figé avant calcination et le volume microporeux développé après calcination. Cependant, cette non corrélation n'est pas forcément incompatible avec le fait que la microporosité soit générée par la dégradation du TPA⁺ emprisonné dans la phase inorganique. En effet, il est possible que la stabilité hydrothermale du mur inorganique varie selon le pH de synthèse et/ou la teneur en aluminium par exemple. La microporosité s'effondrerait alors plus ou moins à la calcination. Il est d'ailleurs possible de vérifier par un calcul géométrique simpliste que tous les ions TPA⁺ ne peuvent se trouver uniquement en surface du solide. En effet, en partant de l'hypothèse que les TPA⁺ sont répartis en monocouche sur une surface d'environ 55 m² pour 1 g d'échantillon 025-Si (S_{BET} = 55 m²/g), on aboutit à une aire occupée de l'ordre de 2.10⁻³ Å²

² Les matériaux G-023-12 et 017-25-MFI sont décrits plus amplement en annexe G.

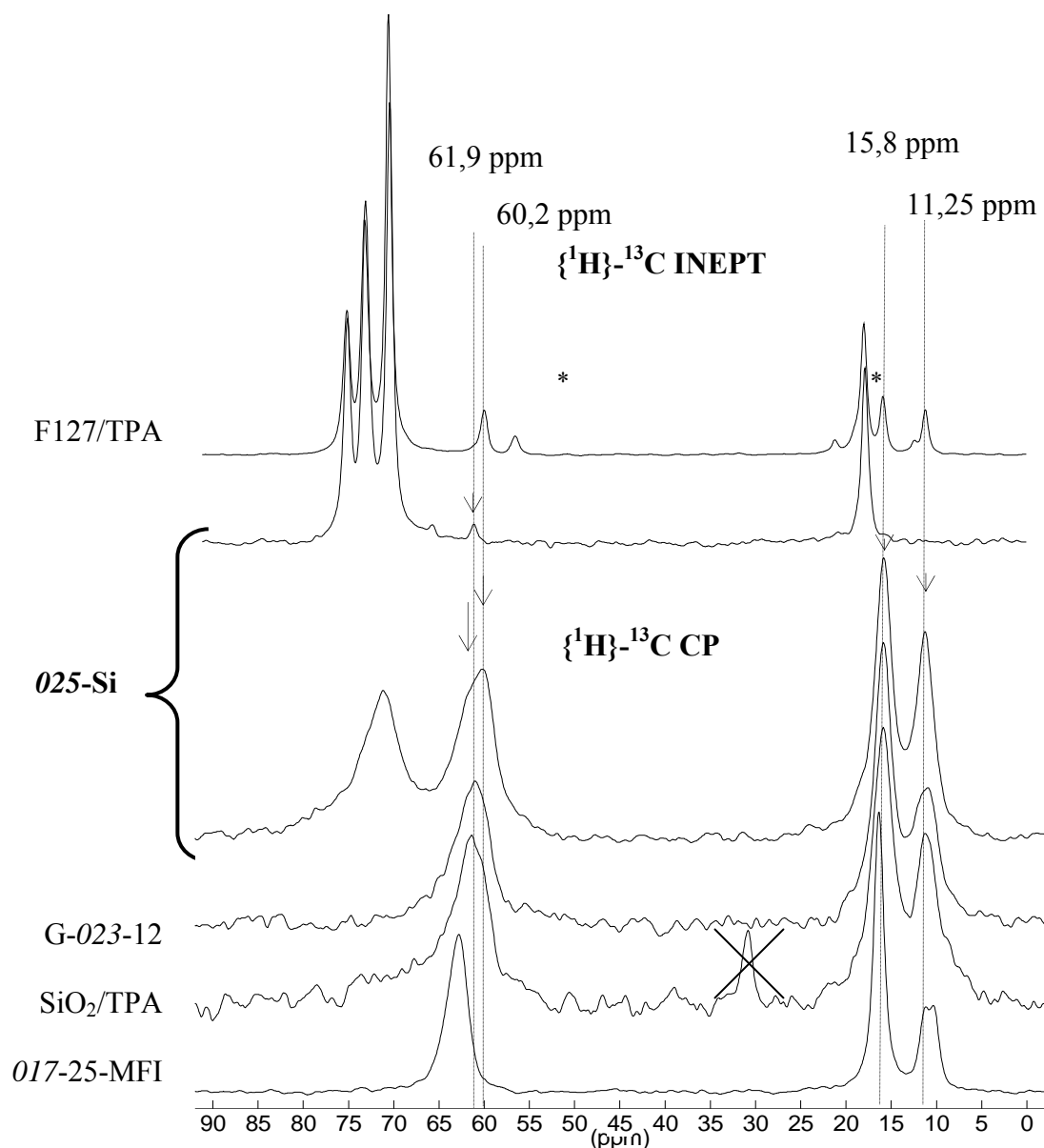


Figure III.24 : spectres RMN ^{13}C INEPT et CP MAS de l'échantillon 025-Si comparés aux échantillons de référence correspondant à différents environnement du TPA⁺ (* résidu d'éthanol)

Tableau III.11 : description des matériaux de référence pour l'étude de l'environnement du TPA⁺

Echantillon	Description	Préparation
F127/TPA	mélange solide homogène F127:TPAOH / 70:30 (mass.)	F127 (1 g) + TPAOH 40% en sol. aqueuse (1 g) puis évaporation du solvant sous flux d'air à T _{amb}
SiO ₂ /TPA	mélange solide de silice fumée (20 nm) et de TPAOH	imprégnation de 200 mg de silice pyrogénique par 1 g de TPAOH 40% en sol. aqueuse puis évaporation du solvant sous flux d'air à T _{amb}
G-023-12	xerogel aluminosilicate contenant du TPAOH	traitement hydrothermal à 170°C pendant 5 jours de la solution 'MFI' s023-12 puis séchage sous flux d'air à T _{amb} du gel obtenu
017-25-MFI	nanozéolithe MFI	traitement à 80°C pendant un mois de la solution 'MFI' s017-25 puis centrifugation/lavage de la suspension de nano-zéolithe et séchage sous flux d'air à T _{amb}

du TPA⁺ total pouvant se placer en surface du mur inorganique n'atteint pas 1 %³. Ainsi nous pouvons conclure que des TPA⁺ doivent être essentiellement piégés dans les murs, même dans les matériaux qui s'avèrent non microporeux après calcination.

Nous venons de voir que la majorité du TPA⁺ est peu mobile dans les matériaux. Cependant, il apparaît tout de même sur les spectres INEPT des matériaux synthétisés avec une teneur élevée en TPAOH un faible signal à 61,9 ppm attribuable à des cations TPA⁺ mobiles (Fig. III.22, spectres INEPT de 020-Si et 025-Si). Or le TPA⁺ contenu dans la solution solide de TPAOH dans le F127 donne sur le spectre INEPT un déplacement chimique de 60,5 ppm pour le carbone considéré (Fig. III.23 échantillon F127/TPA). Ceci montre que le TPA⁺ mobile dans nos matériaux n'est pas simplement une paire TPA⁺HO⁻ solubilisée par la micelle de copolymère. Son environnement est un peu différent, peut-être, par exemple, intercalé dans les chaînes de copolymère mais aussi à proximité du mur inorganique. Parmi les matériaux analysés par RMN du ¹³C, ce signal a pu être observé pour les échantillons 020-Si, 025-Si et 023-12 et non pour 015-Si, 021-6, 017-25 et 019-12 (cf. spectres en annexe A.2.iv). Or ces deux groupes de matériaux correspondent respectivement à des matériaux non homogènes en porosité ou macroporeux pour les premiers et mésostructurés pour les deuxièmes (Tab. III.8). Ainsi, l'existence d'une petite proportion de TPA⁺ mobile dans les composés non mésostructurés est peut-être significative du mécanisme par lequel le mode de structuration bascule de l'auto-assemblage à la décomposition spinodale de phases en fonction de la concentration en TPAOH.

Conclusions :

Pour résumer les informations tirées de cette étude par spectroscopie RMN, les espèces organiques ont été identifiées dans les matériaux bruts sous les formes suivantes :

- TPA⁺ majoritairement peu mobile; essentiellement piégé dans le mur inorganique; tapissant probablement aussi la surface du mur; pas d'information sur la spéciation TPA⁺HO⁻ ou TPA⁺ en contre-ion du réseau inorganique; environnement local différent d'une zéolithe (amorphe);
- TPA⁺ minoritairement mobile, uniquement si le matériau a de larges pores issus d'un mécanisme de structuration tendant vers la décomposition spinodale;
- F127 mobile (habituel dans le coeur des micelles ou dans une phase organique plus étendue);
- F127 peu mobile (plutôt les chaînes PEO), soit en interaction avec le mur inorganique, soit cristallisé sur de petits domaines.

³ en considérant qu'un cation TPA⁺ représente une surface de 100 Å² par analogie avec la surface connue de la tête polaire du cétyltriprylammonium

D'autre part, nous n'avons pas pu établir ici de corrélation entre le volume microporeux des matériaux et l'existence d'une espèce TPA^+ peu mobile identifiable en RMN. Toutefois, nous postulons que le TPA^+ piégé dans les murs est bien responsable de la microporosité observée dans les matériaux. En effet, ceci serait cohérent avec le fait que le volume microporeux augmente lorsque $[\text{TPA}^+]$ augmente dans la solution de synthèse à alcalinité constante, comme cela a été décrit dans la partie III.C.3. Par contre, nous avons également vu dans le paragraphe III.C.2 que le volume microporeux n'évoluait pas de manière proportionnelle à la quantité de TPAOH présente lors de la synthèse. Notamment, la microporosité semblait particulièrement dépendante du rapport Si/Al des matériaux. Nous allons maintenant étudier l'effet de ce paramètre sur la structuration des matériaux.

III.C.5 Influence de la teneur en aluminium

Les caractéristiques texturales des matériaux synthétisés pour différents couples (r ; Si/Al) ont déjà été présentées précédemment dans le tableau III.8 dans la partie III.C.2. Plusieurs tendances peuvent être dégagées de ces données si elles sont cette fois comparées à $r = \text{TPAOH}/M$ fixe et Si/Al variable. D'une part, la teneur en aluminium à r constant influe sur la taille finale des pores, comme l'illustre la figure III.25.a. Lorsque les échantillons pure silice sont comparés aux matériaux de rapport Si/Al = 50 à même taux de TPAOH ($r = 0,15$ ou $r = 0,20$), il apparaît que le diamètre moyen des pores augmente lorsque 2 % molaire de silicium sont substitués par de l'aluminium dans le matériau. Au contraire, si les matériaux aluminosilicates sont comparés entre eux, le diamètre des pores semble plutôt diminuer quand la teneur en aluminium augmente (Fig. III.25.a). Par exemple, si l'on examine la série de matériaux synthétisés avec $r = 0,19$, les diamètres moyens des pores sont de 16, 10,5 et 6 nm respectivement pour Si/Al = 50, 25 et 12. On peut également noter, à l'examen du tableau III.8 que l'épaisseur des murs des matériaux mésostructurés ne semble pas évoluer de manière significative avec la taille des pores.

Un autre paramètre textural semble largement influencé par la teneur en aluminium à tout autre paramètre de synthèse constant : le volume microporeux. Ceci est illustré par la figure III.25.b. Là encore, les matériaux de rapport Si/Al = 50 (ou $\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al}) = 2\%$) se révèlent être plus microporeux que les matériaux pure silice synthétisés en présence d'une même proportion de TPAOH (Fig. III.25.b, $r = 0,15$ et $0,20$) alors que les aluminosilicates comparés entre eux sont de moins en moins microporeux lorsque la teneur en aluminium augmente. Il faut noter que les volumes microporeux maximaux obtenus, pour Si/Al = 50, sont vraiment très élevés : $0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$ pour les échantillons 017-50 et 019-50, à comparer avec $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ environ pour une zéolithe MFI (cf. Tab. III.2, zéolithe 036-Si-MFI).

Les deux paramètres texturaux, la taille des mésopores et le volume microporeux, semblent donc évoluer de manières similaires en fonction du rapport Si/Al : ils augmentent

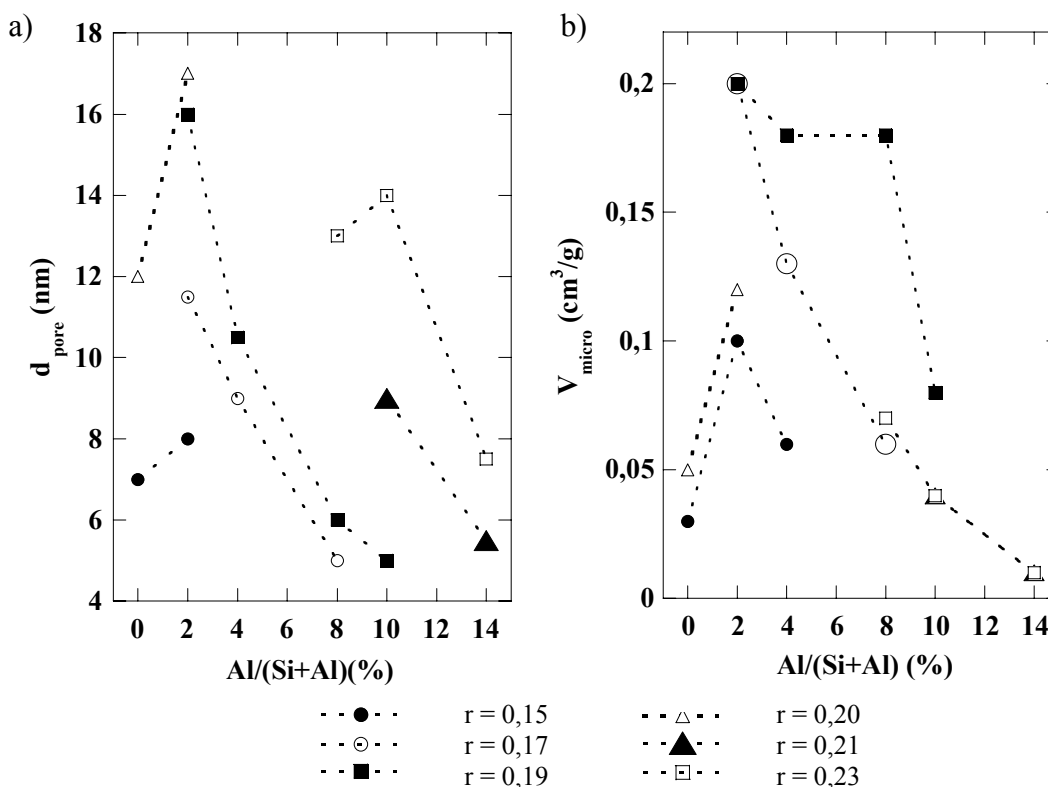


Figure III.25 : a) diamètre moyen des pores et b) volume microporeux des matériaux en fonction de leur teneur molaire en aluminium (séries à quantité de TPAOH constantes dans le milieu de synthèse)

lorsqu'on substitue 2% molaire de silicium par de l'aluminium dans la synthèse puis diminuent lorsqu'on augmente encore la teneur en aluminium. Cependant, il n'existe pas de corrélation directe entre ces deux paramètres texturaux. Leurs variations ont donc

probablement des origines différentes. Pour ce qui est du volume microporeux, nous avons postulé que le TPA⁺ emprisonné dans les murs lors de la synthèse par évaporation est à l'origine des micropores détectables après calcination. Or à quantité fixe en TPAOH, le volume microporeux diminue avec la teneur en aluminium pour devenir quasiment nul pour Si/Al = 6. Nous proposons que la diminution du volume microporeux lorsque la teneur en aluminium augmente est due à une variation de la tenue thermomécanique du mur inorganique lorsque sa composition varie. Il a été largement reporté dans la littérature que la substitution croissante de silicium par de l'aluminium dans un réseau de silice se traduit la plupart du temps à la fois par une organisation moins régulière de la mésophase et une résistance thermomécanique diminuée [18]. Pour ce qui est de l'évolution de la taille des pores lorsque le rapport Si/Al varie, c'est probablement un aspect de cinétique de structuration et/ou condensation au moment de l'évaporation qui est modifié par la teneur en aluminium. Ceci sera abordé dans la discussion concernant le mécanisme de structuration de notre système dans le paragraphe III.C.6 ci-après.

III.C.6 Mécanisme de structuration – rationalisation de l'influence des différents paramètres

Nous avons, dans ce travail, synthétisé en présence de TPAOH des matériaux aluminosilicates ($Al/(Si+Al) = 0$ à 14 % molaire) à larges pores, structurés par du F127. Le procédé de synthèse par atomisation-évaporation fait que la structure finale des matériaux dépend grandement de la balance obtenue entre les différentes cinétiques mises en jeu lors de l'évaporation du solvant : évaporation du solvant, condensation des précurseurs inorganiques, organisation de la mésophase. Nous avons jusqu'à présent étudié les propriétés structurales et texturales des matériaux finaux ainsi que l'influence des différents composants de la solution de précurseurs sur ces propriétés. Les paramètres chimiques ayant le plus d'influence sur la structuration semblent être la teneur en aluminium et en TPAOH dans le milieu de synthèse. Suivant les valeurs de ces 2 paramètres, des architectures poreuses très différentes peuvent être obtenues : a) des matériaux mésostructurés avec une taille de pore calibrée ; b) des matériaux macroporeux ; c) des intermédiaires, *i.e.* des mélanges macro-mésoporeux et/ou des mésoporeux à plus larges pores moins régulièrement structurés. Il semble en fait que le mécanisme de structuration aboutissant à ces différentes textures soit différent suivant le couple (r ; Si/Al). Les matériaux a) sont caractéristiques d'un mécanisme de nucléation-croissance d'une mésophase avec auto-assemblage des micelles et de la phase inorganique. Les matériaux b) macroporeux sont caractéristiques d'une séparation des phases organiques et inorganiques par décomposition spinodale. Il est important de noter que le passage d'un mécanisme à l'autre semble se faire de manière continue : un mécanisme intermédiaire entre auto-assemblage et séparation de phases semble être responsable de l'obtention des matériaux de type c).

Avant de proposer une hypothèse quant aux mécanismes impliqués dans la structuration de nos matériaux pendant le séchage de l'aérosol, nous allons synthétiser les principaux résultats obtenus concernant les relations entre la composition de la solution de synthèse et la texture finale. Pour ce faire, la figure III.28 récapitule les caractéristiques texturales principales, *i.e.* type de méso- et/ou macroporosité et quantité de microporosité obtenus en fonction des rapports molaires TPAOH/M et Al/M dans la synthèse. Pour la partie du diagramme (r ; Al/M) qui autorise la synthèse par atomisation de poudres, les trois types de matériaux a), b), et c), peuvent être regrouper suivant 3 zones continues correspondant aux 2 mécanismes de structuration et à la zone de transition de l'un à l'autre. A tout autre paramètre chimique constant, l'augmentation de l'alcalinité (fixée par TPAOH/M) et/ou la diminution de la proportion d'aluminium dans la solution tendent à faire évoluer le mécanisme de structuration depuis l'auto-assemblage vers la décomposition spinodale de phases.

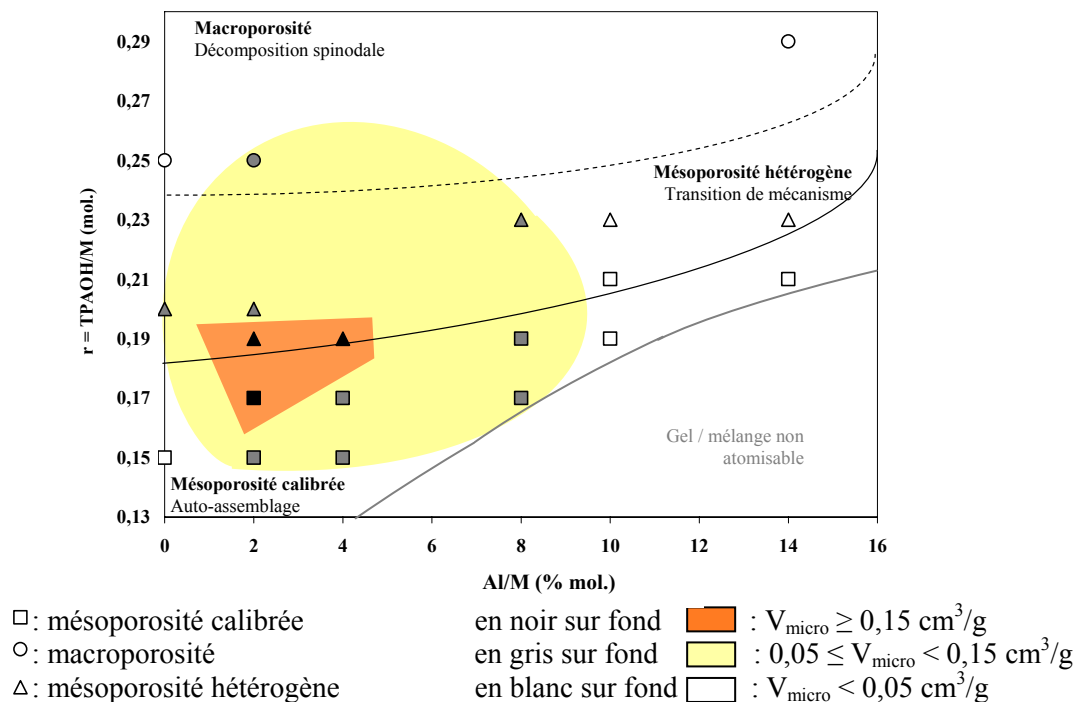


Figure III.28 : diagramme d'état des différents matériaux discriminés suivant leur micro- et/ou mésoporosité en fonction de TPAOH/M et Al/M les proportions molaires de TPAOH et d'aluminium par rapport à la quantité M = Si+Al totale ; la ligne continue noire traduit la limite pour laquelle le mécanisme de structuration commence à basculer vers une décomposition spinodale de phase

Comme décrit dans la partie bibliographique I.A.2.ii, les deux paramètres, alcalinité et teneur en aluminium, ont été identifiés dans les travaux de North *et al.* [19] comme modifiant grandement la cinétique de condensation des systèmes aluminosilicates en milieu fortement alcalin. Il a été montré dans ces travaux que pour une teneur en aluminium, comme dans notre cas, inférieure à Al/M = 30 %, le temps de prise du gel diminue drastiquement lorsque la teneur en aluminium augmente. D'autre part, à teneur en aluminium constante, il a été observé que l'augmentation de l'alcalinité du milieu de $[\text{K}_2\text{O}] = 3 \text{ mol.kg}^{-1}$ à 5 mol.kg^{-1} ralentit la prise en gel du système d'au moins un ordre de grandeur. Toutefois, cette étude a été menée sur des solutions ayant des concentrations totales en précurseurs inorganiques autour de 0,1 mol/l et dans des solutions aqueuses de potasse. Or, dans le cas de notre système, la concentration des précurseurs inorganiques est plus élevée dans la solution atomisée (0,45 mol/l) et ceci est encore accru si l'on considère que les phénomènes de condensation qui nous intéressent se produisent dans les gouttes en cours d'évaporation, c'est-à-dire dans un milieu beaucoup plus concentré et à une température voisine de 95°C. D'autre part, notre milieu de synthèse contient de l'éthanol et la source d'alcalinité est une base organique : le TPAOH. Le mode de synthèse en lui-même rend très difficile la caractérisation du milieu

dans lequel se passent les réactions de condensation pendant l'évaporation du solvant. Cependant, il paraît évident que le système de la goutte qui sèche présente de nombreuses différences par rapport aux conditions de l'étude décrite précédemment. En dépit de ces différences, il est vraisemblable que les grandes tendances décrites dans l'étude de North *et al.* restent valables : la condensation des aluminosilicates est plus rapide quand la teneur en aluminium augmente et l'alcalinité décroît. Nous proposons donc que la variation de la cinétique de condensation inorganique soit la clé expliquant les différences texturales observées d'un matériau à l'autre sur le diagramme d'état en fonction du couple (r ; Si/Al) (Fig. III.28).

En partant sur cette base, nous proposons le scénario suivant illustré par la figure III.30 :

➤ Quelle que soit la composition de la solution et la texture finale du matériau, une mésophase primaire se forme dans les premiers temps de l'évaporation du solvant. Cette mésophase consiste en micelles de F127 organisées et entourées de la phase inorganique en cours de condensation. Le TPA⁺, à la fois soluble dans la phase hydrophile et cation compensateur des charges négatives portées par les aluminosilicates, se retrouve mélangé à la phase inorganique. Une partie de ces TPA⁺ est probablement localisée à l'interface inorganique/F127, sans quoi les interactions entre les entités inorganiques chargées négativement et le F127 seraient probablement trop répulsives pour stabiliser une mésophase (Fig. III.30.a1)

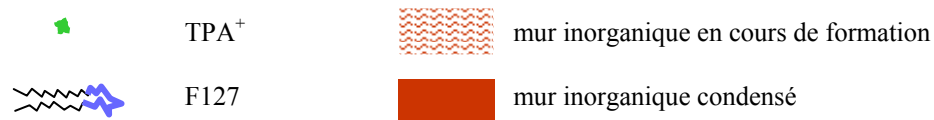
➤ Dans le cas où la condensation de la phase inorganique est rapide, *i.e.* à taux d'aluminium élevé et/ou à alcalinité peu élevée, cette mésophase primaire est figée. Un matériau mésostructuré est alors obtenu (Fig. III.30.a2).

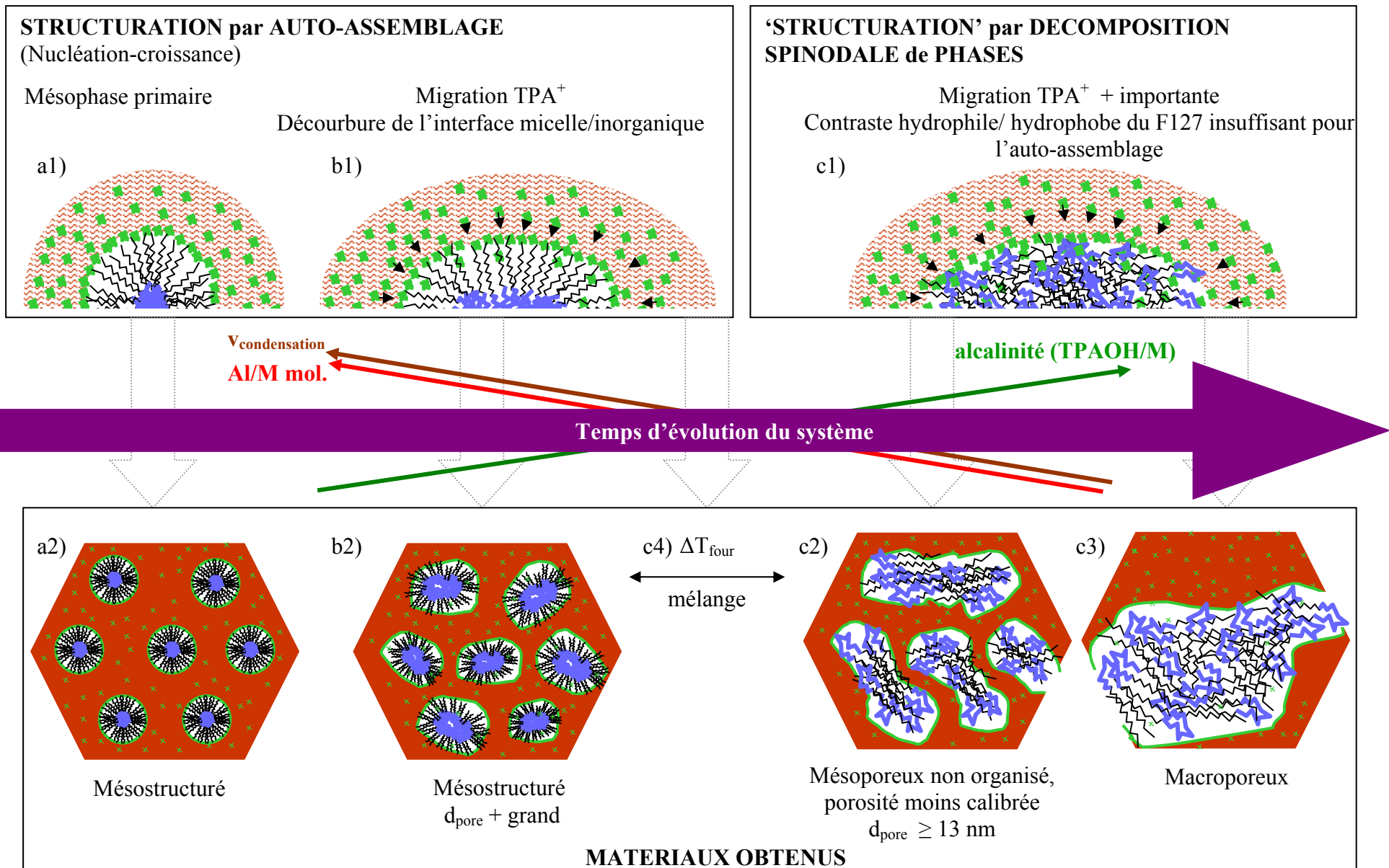
➤ Dans le cas où la condensation de la phase inorganique est moins rapide, le système a le temps d'évoluer. Notamment, une partie des ions TPA⁺ migre depuis la phase inorganique vers les micelles. Cette petite proportion de TPA⁺ solubilisée dans la couronne externe de PEO peut suffire à modifier le contraste hydrophile/hydrophobe du triblocs. Ceci provoque une décourbure de l'interface organique/inorganique (Fig. III.30.b1). Il en résulte au final un matériau mésostructuré avec des tailles de pores plus élevées (Fig. III.30.b2).

➤ Si la condensation inorganique est encore un peu plus lente, une plus grande proportion de TPA⁺ a le temps de migrer et déstabilise les micelles au point qu'un processus

Figure III.30 (ci-après) : schéma exposant le scénario proposé pour expliquer la structuration des matériaux synthétisés par copolymérisation en présence de F127 et de TPAOH

Légende :





de séparation de phases s'enclenche entre phases organique et inorganique (Fig. III.30.c1). Selon le temps qu'aurait la décomposition spinodale pour évoluer avant que le système soit figé, des matériaux mésoporeux (Fig. III.30.c2) ou macroporeux (Fig. III.30.c3) seraient obtenus. L'apparition de la séparation de phase étant alors extrêmement dépendante de la cinétique de condensation, elle serait sensible à des paramètres de procédé tels que des gradients de température dans le montage expérimental. Pour un système à la limite de l'apparition de la séparation de phases, un mélange de particules avec des textures et des tailles de pores différentes pourrait être obtenu dans un même échantillon (Fig. III.30.c4).

En plus d'expliquer les différentes structures obtenues en fonction de la composition de la solution de précurseur, le scénario proposé ci-dessus a l'avantage d'être compatible avec la l'existence d'une petite proportion d'ions TPA^+ mobiles spécifiquement dans les matériaux bruts correspondant à une décomposition spinodale débutante ou plus avancée, et non dans les matériaux mésostructurés (cf. paragraphe III.C.4.ii). De plus, il est possible de prévoir, avec ce mécanisme, qu'à cinétique de condensation constante (*i.e.* TPAOH/M et à Al/M fixes) et favorable à la formation d'un matériau mésostructuré, l'augmentation de $[\text{TPA}^+]$ dans le milieu de synthèse va augmenter la quantité de TPA^+ inclus dans le mur inorganique et donc éventuellement la microporosité finale des matériaux. Or c'est bien ce qui a été décrit dans la partie III.C.3.

Enfin, nous proposons que tous les types de textures finales observées sont issues au départ d'une mésophase primaire qui peut évoluer ou pas au court du temps de séchage. Il devrait donc être envisageable de vérifier notre scénario en effectuant des caractérisations *in-situ* lors du séchage de l'aérosol. Par exemple, le montage décrit en figure III.31 pourrait être envisagé. Il permettrait d'analyser par SAXS le flux d'aérosol à différentes positions et donc à différents temps de séchage dans le four. Si notre hypothèse est juste, une composition donnant au final un matériau macroporeux ou un intermédiaire méso- et macroporeux doit donner, à des états de séchage de plus en plus avancés, des signaux en SAXS correspondant à des distances de corrélation de plus en plus grandes. Au contraire, dans le cas d'un matériau mésostructuré, la distance de corrélation observée ne doit pas augmenter mais diminuer à cause de la contraction du réseau inorganique en fonction du temps passé dans le four (Fig. III.31).

Conclusions :

Grâce à l'étude texturale des matériaux combinée à une étude par spectroscopie RMN des composants organiques des matériaux bruts, nous avons pu proposer un mécanisme pour la structuration des matériaux aluminosilicates synthétisés par aérosol en présence de TPAOH et de F127. Ce mécanisme, illustré par la figure II.32, propose la formation d'une mésophase primaire dans les premiers stades de l'évaporation de la goutte de solution. Cette

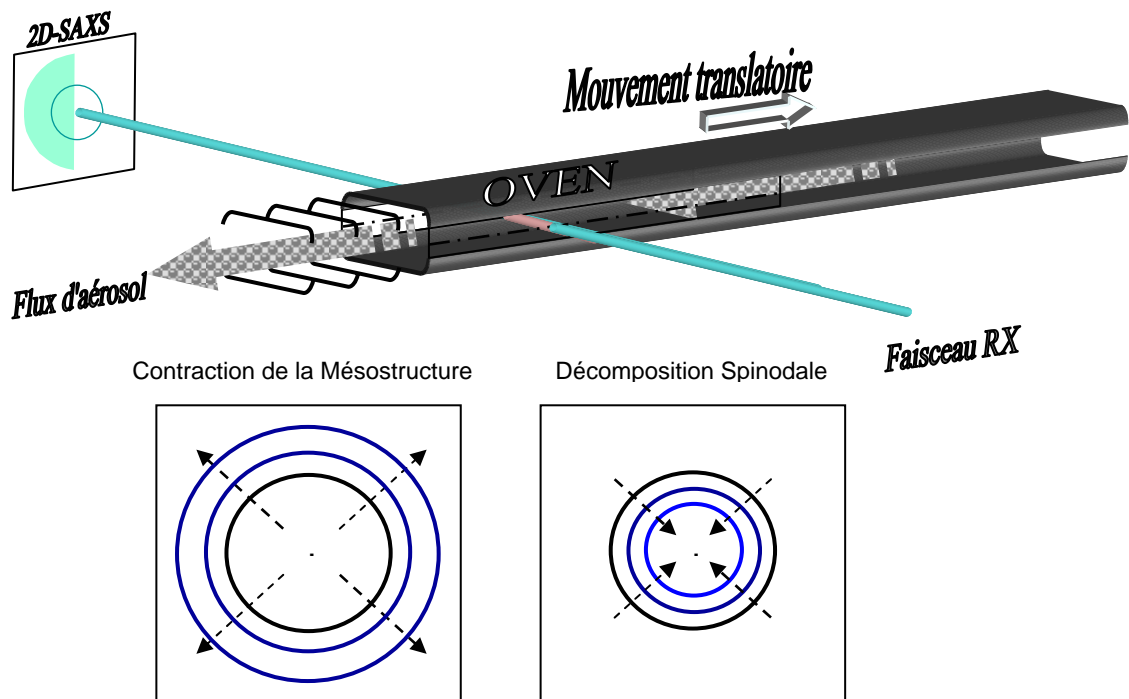


Figure III.31 : expérience SAXS proposée pour vérifier *in-situ*, *i.e.* sur l'aérosol en court de séchage/structuration, le mécanisme de structuration proposé

mésophase est constituée de micelles de F127 entourées de la phase inorganique mélangée au TPAOH. A l'interface, des ions TPA^+ écrantent les charges négatives de la surface inorganique en formation. L'évolution de la mésophase pendant la suite de l'évaporation dépend grandement de la vitesse de condensation de la phase inorganique qui est d'autant plus grande que la teneur en aluminium est grande et l'alcalinité faible. Lorsque la vitesse de condensation est grande, la mésophase primaire est figée et donne au final un matériau mésostructuré. Lorsque la vitesse de condensation est faible, le TPA^+ migre en partie depuis la phase inorganique vers la phase organique. La solubilisation d'une petite quantité de TPA^+ dans le la micelle de F127 modifie le contraste hydrophile-hydrophobe du copolymère et provoque une séparation de phases. Suivant l'amplitude de cette décomposition spinodale, des matériaux mésoporeux avec des diamètres de pores plus grands et moins bien calibrés ou bien des matériaux totalement macroporeux peuvent être obtenus.

Si ce scénario est vrai, nous aurions tous les outils de compréhension nécessaires pour pouvoir synthétiser à façon des matériaux avec une texture et une teneur en aluminium ciblées. Outre la méso- et/ou macroporosité qui peut être réglée par le choix du couple (TPAOH/M ; Si/Al), l'ajout d'une proportion de TPABr dans les synthèses semble permettre d'augmenter le volume microporeux dans les matériaux, sous réserve d'une tenue mécanique suffisante de la phase inorganique pour conserver de la microporosité à l'issue de la calcination. Nous allons étudier dans la suite la possibilité de moduler séparément du reste les

caractéristiques mésoporeuses (taille des pores, volume et surface mésoporeux) dans les matériaux en jouant sur la teneur de la solution de synthèse en F127.

III.C.7 Influence du F127

Nous avons décrit jusqu'ici l'influence de différents composants de la solution de précurseurs sur la structure finale des matériaux. Notamment, la concentration du milieu en TPA⁺ à alcalinité et teneur en aluminium constantes semblent permettre de moduler le volume microporeux du matériau final. Afin d'évaluer la possibilité de moduler également la mésoporosité indépendamment, nous avons étudié l'influence de la concentration en F127 sur la mésostructuration. Cette étude a été effectuée pour un rapport Si/Al = 12 qui, comme nous le verront dans le chapitre IV, se trouve être la composition de mur inorganique optimale en terme d'acidité des matériaux. Des échantillons ont donc été synthétisés avec une teneur variable en F127 à tout autre paramètre constant avec : F127/M (mol.) = 0 ; 5.10^{-3} ; $6,6.10^{-3}$ et $9,8.10^{-3}$ respectivement pour 017-12-sCP ; 017-12-5,0 ; 017-12-6,6 et 017-12-9,8 comme décrit dans le tableau récapitulatif des synthèses III.4.

Les isothermes d'adsorption d'azote des matériaux obtenus sont représentés sur la figure III.32 et les données texturales qui en sont extraites sont présentées dans le tableau II.14. L'échantillon 017-12-sCP, synthétisé sans copolymère, se révèle purement microporeux avec un isotherme de type II et un volume microporeux total de $0,12 \text{ cm}^3/\text{g}$. Ceci semble confirmer que le TPA⁺ comme seul structurant organique génère de la microporosité. L'ajout de F127 dans la synthèse induit l'apparition de mésopores caractérisés par la présence d'une boucle d'hystérèse sur les isothermes d'adsorption-désorption d'azote (Fig. III.32). Le volume mésoporeux des matériaux est quasiment proportionnel à la quantité de copolymère introduite comme le montrent la figure III.33 et la courbe de tendance linéaire compatible avec les points expérimentaux. Le diamètre moyen des pores augmente de 4,5 à 7 nm avec la concentration en F127 (Fig. III.33) alors que la distribution de tailles de pores reste étroite avec $\Delta_{1/2d_{\text{pore}}} \leq 3,5 \text{ nm}$ (Tab. III.12). La surface spécifique augmente légèrement avec la teneur en F127 notamment grâce à l'augmentation de la surface mésoporeuse de 339 à 459 m^2/g entre l'échantillon 017-12-5,0 et 017-12-9,8. Ainsi 645 m^2/g de surface spécifique sont atteints pour la teneur la plus élevée en F127 au lieu de 564 m^2/g pour la teneur standard en F127 de F127/Si = $5,0.10^{-3}$ molaire. Les volumes microporeux de leur côté varient peu dans les matériaux mésoporeux avec 0,04 à 0,07 cm^3/g selon les échantillons (Tab. III.12).

Nous avons montré que jouer sur la quantité de F127 introduite dans la synthèse permet de moduler finement la taille des mésopores ainsi que les surfaces et volumes mésoporeux. Il faut souligner que ceci a été achevé en conservant la composition du mur inorganique ainsi que le mécanisme de structuration des matériaux, par auto-assemblage, fixé par le couple (r ; Si/Al). Les caractéristiques mésoporeuses semblent donc effectivement

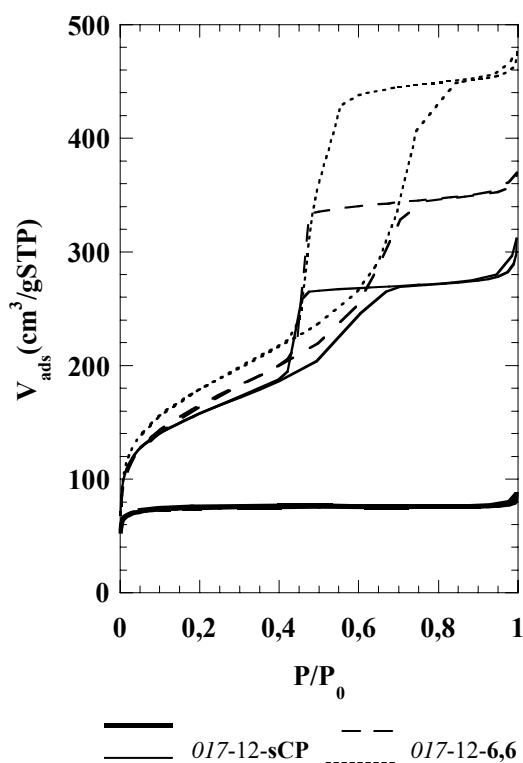


Figure III.32 : isothermes d'adsorption d'azote des matériaux Si/Al = 12 synthétisés en présence de quantités variables de F127 à tout autre paramètre constant

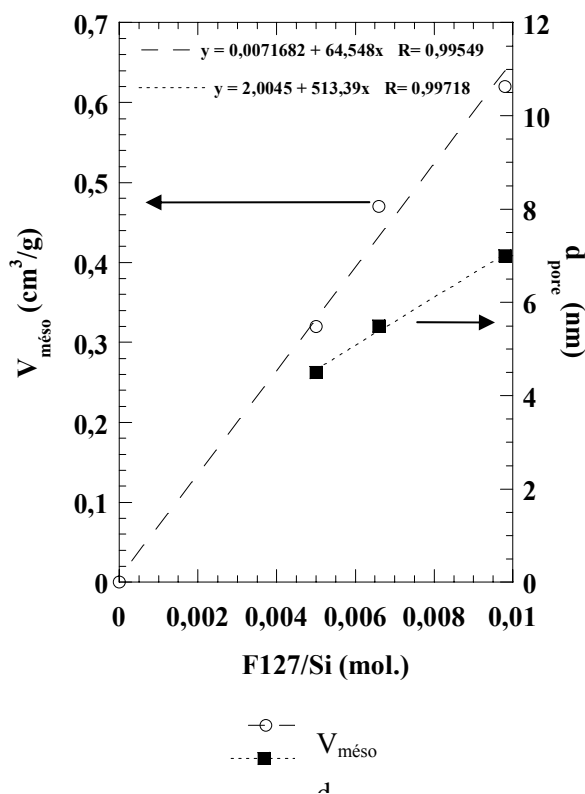


Figure III.33 : volume mésoporeux et diamètre moyen des pores des matériaux calcinés en fonction de la teneur molaire en F127 de leur solution de synthèse (avec courbes de tendance linéaire)

Tableau III.12 : caractéristiques texturales des matériaux Si/Al = 12 synthétisés à quantité de F127 variable

Ref	S_{BET} ± 10 (m ² /g)	$S_{\text{mésop}}^a$ ± 10 (m ² /g)	V_{micro}^a $\pm 0,005$ (cm ³ /g)	$V_{\text{mésop}}^a$ $\pm 0,05$ (cm ³ /g)	V_{tot} $\pm 0,05$ (cm ³ /g)	d_{pore}^b (nm)	$\Delta_{1/2}d_{\text{pore}}^c$ (nm)	$d_{\text{corr RX}}$ (nm)	e_{mur}^d ± 2 (nm)
017-12-sCP	295	0	0,12	0	0,12	< 2	-	-	-
017-12-5,0	564	339	0,07	0,32	0,46	4,5	2,5	9,7	5
017-12-6,6	592	429	0,04	0,47	0,56	5,5	3,5	n.m.	n. m.
017-12-9,8	645	459	0,05	0,62	0,72	7	3	11,3	4,5

^a d'après les courbes α -plot en référence à la silice non poreuse LiChrospher

^b diamètre moyen estimé au maximum de la distribution BJH de taille de pore en adsorption

^c largeur à mi-hauteur de la distribution BJH de taille de pores en adsorption

^d évalué par $d_{\text{corr RX}} - d_{\text{pore}}$

pouvoir être optimisées indépendamment du reste en jouant sur ce paramètre de la synthèse. Nous allons dans la partie suivante tester brièvement un dernier paramètre : la nature du solvant.

III.C.8 Synthèse pauvre en éthanol

Les synthèses présentées jusqu'ici ont été inspirées de l'expertise acquise dans l'équipe 'matériaux hybrides' du LCMCP concernant la synthèse par évaporation de matériaux mésostructurés. Notamment, le mélange de co-solvants H₂O : 57 / EtOH : 20 (mol.) utilisé est assez bien adapté pour la mésostructuration de beaucoup de systèmes à base de silice. Toutefois, il est souhaitable pour des raisons évidentes de sécurité d'éviter l'utilisation de solvants inflammables tel que l'éthanol dans le cas d'un procédé par évaporation à l'échelle industrielle. Aussi, nous avons voulu tester la faisabilité d'une synthèse pauvre en éthanol, c'est à dire sans autre source d'éthanol que l'hydrolyse du TEOS. Pour garder constante la concentration de la solution de précurseur en espèces non-volatiles, le volume d'éthanol manquant est remplacé par un volume équivalent d'eau. La composition molaire finale de la solution de précurseurs pour la synthèse du matériau *017-12-sEtOH* est 0,923 : 0,077 : 0,17 : 0,005 : 109 : 3,69 respectivement en Si : SBA : TPAOH : F127 : H₂O : EtOH.

Les caractéristiques texturales du matériau *017-12-sEtOH* obtenu par la synthèse pauvre en éthanol sont très proches du matériau *017-12* synthétisé dans solvant standard aquo-éthanolique comme le montrent les résultats présentés dans le tableau III.13 et sur la figure III.34. En effet, seule la taille moyenne des pores diffère d'environ 1 nm, ce qui reste une variation faible. Nous avons donc montré à travers cet exemple qu'il est probablement possible d'adapter les synthèses des matériaux décrites dans ce travail en limitant la quantité d'éthanol dans la synthèse sans induire de différences drastiques dans la structuration des matériaux. Cette prise en compte des contraintes industrielles à grande échelle pourrait être encore poussée plus loin en essayant de s'affranchir de l'utilisation du TEOS en tant que source de silice. Cependant le remplacement du TEOS par une autre source de silice non alcoxyde et meilleur marché n'est pas trivial et n'a pas eu le temps d'être abordé dans ce travail.

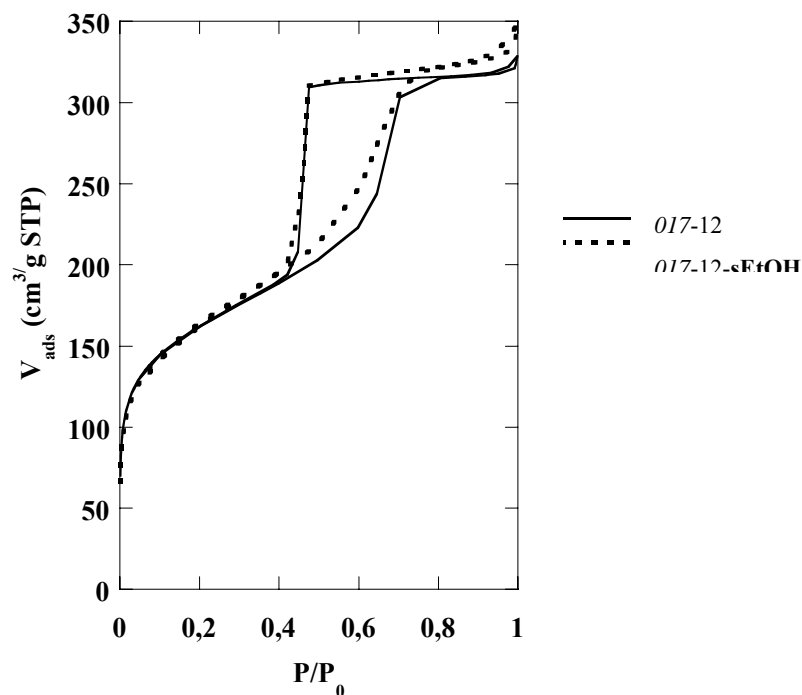


Figure III.34 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux Si/Al = 12 synthétisés dans le solvant standard aquoéthanolique (017-12) ou dans le solvant pauvre en éthanol (017-12-sEtOH)

Tableau III.13 : caractéristiques texturales des matériaux Si/Al = 12 synthétisés dans le solvant aquoéthanolique (017-12) ou dans le solvant pauvre en éthanol (017-12-sEtOH)

Réf:	S_{BET} ± 10 (m^2/g)	$V_{\text{micro}}^{\text{a}}$ 0,005 (cm^3/g)	$V_{\text{més0}}^{\text{a}}$ $\pm 0,05$ (cm^3/g)	V_{tot} $\pm 0,005$ (cm^3/g)	$d_{\text{pore}}^{\text{c}}$ (nm)	$\Delta_{1/2} d_{\text{pore}}^{\text{d}}$ (nm)
017-12	587	0,06	0,41	0,52	5,5	2,5
017-12-sEtOH	580	0,08	0,40	0,50	6,5	2

^a évalué par la méthode α -plot avec pour référence la silice LiCrospher

^c maximum de la distribution BJH de tailles de pores en adsorption

^d largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore BJH

III.D Conclusions

L'objectif de cette thèse est de développer de nouveaux matériaux aluminosilicates structurés à larges pores, par synthèse en voie aérosol, et qui aient des caractéristiques acides et une résistance hydrothermales meilleures que les aluminosilicates amorphes 'classiques' : c'est à dire tendant vers celles de zéolithes. Pour atteindre ces objectifs, nous avons élaboré une stratégie de synthèse qui se rapproche le plus possible d'une synthèse de zéolithe mais adaptée au procédé aérosol. D'autre part, nous avons également choisi de nous imposer l'absence de sodium dans les synthèses afin d'éviter d'avoir recours à une étape d'échange ionique pour générer le matériau dans sa forme acide. Pour cela, nous avons choisi de préparer la solution de précurseurs à partir d'une composition capable de donner de la nanozéolithe MFI à base de TEOS et de TPAOH. Celle-ci est additionnée d'une solution de F127, copolymère à blocs amphiphile entrant classiquement dans la synthèse de matériaux mésostructurés à large pores. Aucun matériau n'ayant été reporté dans la littérature structuré par ce type de copolymère en pH basique, nous pensions à l'origine travailler sur un système structuré par séparation de phases.

Il s'avère, d'après les résultats présentés dans ce chapitre, que des matériaux mésostructurés avec des pores vermiculaires de diamètre de 5 à 12 nm environ et des rapports Si/Al de ∞ à 6 ont pu être synthétisés. Nous postulons que ceci est rendu possible par la présence dans le milieu de synthèse des ions TPA^+ qui écrantent la charge négative du mur inorganique et autorisent ainsi la formation d'une mésophase, *i.e.* un assemblage de micelles de F127 entourées de la phase inorganique. Nous avons également montré que des textures variées pouvaient être obtenues pour ces matériaux synthétisés par atomisation. En effet, nous avons établi un diagramme d'état montrant que, suivant le choix du couple alcalinité/teneur en aluminium, des matériaux de structure et texture modulables pouvaient être obtenus, de mésostructurés à macroporeux, avec une évolution continue de la taille des pores. Ces différentes structures poreuses sont issues de mécanismes de ségrégation des phases organique/inorganique différents. L'étude des paramètres chimiques influençant la structure des matériaux, ainsi que l'étude par RMN des structurants organiques au sein des matériaux, nous ont permis de proposer un scénario qui explique comment la structuration peut passer d'un régime de nucléation-croissance (auto-assemblage) à un régime de séparation de phases par décomposition spinodale.

Outre le couple de paramètres chimiques (TPAOH/M ; Si/Al) qui fixe le type de texture obtenue, nous avons montré que d'autres paramètres chimiques permettent de moduler plus finement certaines propriétés texturales. Par exemple lorsque la quantité de F127 introduite est variée, il est possible de moduler la taille des mésopores de quelques nanomètres mais aussi la surface mésoporeuse et donc la surface spécifique, ainsi que le volume poreux du matériau tout en conservant une mésostructuration régulière. D'un autre

coté, augmenter la concentration en TPA^+ dans la solution de synthèse peut permettre d'augmenter la microporosité des matériaux. Il est possible de jouer sur ce paramètre sans modifier l'alcalinité du milieu en introduisant par exemple du TPABr dans la synthèse pour augmenter le volume microporeux final. Cependant, il est possible que ceci ne fonctionne que pour certaines teneurs en aluminium. En effet, le volume microporeux des matériaux semble varier de manière drastique avec la teneur en aluminium de la phase inorganique. Nous proposons donc que la faible microporosité observée à Si/Al faible est due à un problème de tenue mécanique du mur inorganique à la calcination.

Si une suite devait être donnée à ce travail, il serait intéressant d'utiliser les résultats décrits ici pour tenter d'optimiser la synthèse d'un matériau à Si/Al donné en terme à la fois de volume mésoporeux et de volume microporeux, et ce, *via* une synthèse sans éthanol. D'autre part, la perspective de l'expérience SAXS décrite dans le paragraphe II.D.6 pourrait également permettre de confirmer ou d'infirmer le mécanisme de structuration proposé. Enfin, rappelons que les matériaux décrits dans ce chapitre sont des matériaux amorphes. Nous ne savons donc pas encore à ce stade du travail quelles sont leurs propriétés acides et leur intérêt potentiel pour des applications catalytiques. Ceci sera abordé dans le chapitre IV. Entre temps, nous nous sommes attachés, conformément à la stratégie décrite dans la partie II.A, à essayer de synthétiser des matériaux mésostructurés comportant des entités zéolithiques cristallines en jouant sur un mûrissement préalable à 80°C de la solution 'MFI'. C'est ce qui sera développé dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1]. J.-P. Jolivet, *De la solution à l'oxyde*. InterEditions/CNRS Editions ed. Vol. 1. **1994**, Paris.
- [2]. T.W. Swaddle, *Coordination Chemistry Reviews*, (219-221), **2001**, 665-686.
- [3]. M.R. North and T.W. Swaddle, *Inorg. Chem.*, (39), **2000**, 2661-2665.
- [4]. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, M. Tarmak, and G. Engelhardt, *J. Am. Chem. Soc.*, (**1981**, 4492).
- [5]. E. Lippmaa, M. Magi, A. Samoson, G. Engelhardt, and A. Grimmer, *J. Phys. Chem.*, (**1984**, 1518).
- [6]. D. Müller, W. Gessner, H.-J. Behrens, and G. Scheler, *Chem. Phys. Lett.*, (**1981**, 59).
- [7]. D. Müller, D. Hoebbel, and W. Gessner, *Chem. Phys. Lett.*, (**1981**, 25).
- [8]. D. Müller, I. Grunze, E. Hallas, and G. Ladwig, *Anorg. Allg. Chem.*, (**1983**, 80).
- [9]. P. Innocenzi, *Journal of Non-Crystalline Solids*, (**2002**, 1_11).
- [10]. A. Coupé, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris), **2005**
- [11]. Y. Liu and T.J. Pinnavaia, *Journal of Materials Chemistry*, (12), **2002**, 3179-3190.
- [12]. E. Prouzet, C. Boissiere, S.S. Kim, and T.J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, (**2008 (in press)**).
- [13]. D. Avnir, D. Farin, and P. Pfeifer, *Nature*, (308), **1984**, 261-263.
- [14]. M.K.I. Ismail and P. Pfeifer, *Langmuir*, (10), **1994**, 1532-1538.
- [15]. G.J.d.A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, D. Grosso, and C. Sanchez, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, (8), **2003**, 109-126.
- [16]. C. Bonhomme, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, (40), **2007**, 738-746.
- [17]. N.A. Melosh, *et al.*, *Macromolecules*, (32), **1999**, 4332-4342.
- [18]. A. Stein and B. Holland, *Journal of Porous Materials*, (**1996**, 83-92).
- [19]. M.R. North, M. Alejandra Fleischer, and T.W. Swaddle, *Can. J. Chem.*, (79), **2001**, 75-79.

Chapitre IV :
**structuration en milieu basique d'aluminosilicates
contenant des entités zéolithiques préformées**

<i>Introduction</i>	121
<i>IV.A Système modèle pure silice : synthèse et structuration avec mûrissement</i>	121
IV.A.1 Cristallisation et cinétique de croissance de la nano-MFI pure silice	121
IV.A.2 Synthèses	126
IV.A.3 Structuration	127
IV.A.3.i Matériaux synthétisés avec $r = 0,20$	127
IV.A.3.ii Matériaux synthétisés avec $r = 0,15$	131
<i>IV.B Synthèse et structuration de matériaux aluminosilicates avec mûrissement</i>	134
IV.B.1 Cristallisation et cinétique de croissance de la nano-MFI en présence d'aluminium	134
IV.B.1.i Possibilité de cristallisation du système aluminosilicate	134
IV.B.1.ii Etude de la cinétique de cristallisation dans la solution s017-25	137
IV.B.2 Synthèses	139
IV.B.3 Caractérisations	140
IV.B.3.i Composition chimique	140
IV.B.3.ii Structure des matériaux de la série '017-25'	141
IV.B.3.iii Structure des matériaux de la série '017-12'	146
<i>IV.C Conclusions</i>	149
<i>Références bibliographiques</i>	150

Introduction

Afin d'explorer les cas 2 et 3 de la stratégie de synthèse exposée dans la partie de II.A, nous nous sommes attachés à synthétiser des matériaux par atomisation à partir de solutions 'MFI' préalablement mûries à 80°C. Nous espérons ainsi inclure dans les murs des particules des entités zéolithiques et/ou proto-zéolithiques préformées. D'après de nombreux travaux de synthèse par précipitation de matériaux mixtes 'mésostructurés-zéolithiques' [1-3], cette approche pourrait avoir un intérêt dans l'optique d'améliorer la résistance hydrothermale et/ou l'acidité des matériaux. Encore une fois, nous avons vérifié la validité de l'approche en travaillant d'abord sur le système pure silice, plus simple et dont la cristallisation est bien documentée dans la littérature [4-6]. L'aluminium a été réintroduit dans la synthèse dans un second temps, avec toutes les modifications que cela implique concernant la cinétique de cristallisation de la zéolithe.

IV.A Système modèle pure silice : synthèse et structuration avec mûrissement

Le principe des synthèses présentées dans ce chapitre est de traiter à 80°C les solutions de précurseurs de MFI, appelées solutions 'MFI', afin d'y générer des entités zéolithiques avant de leur ajouter le F127 dilué et de les atomiser. Pour ce faire, le temps de pré-traitement thermique doit être ajusté de manière à contrôler la nature et de la taille des entités introduites dans la synthèse en voie aérosol. C'est pourquoi nous avons d'abord suivi en fonction du temps la cristallisation de la zéolithe dans les solutions 'MFI'. Pour rappel, la nomenclature des solutions 'MFI' est indiquée dans la partie II.C ainsi que sur le marque page accompagnant ce document.

IV.A.1 Cristallisation et cinétique de croissance de la nano-MFI pure silice

Afin de maîtriser les objets formés en solution par mûrissement de la solution 'MFI' et ensuite introduits dans la synthèse par atomisation, nous avons étudié la cristallisation de la zéolithe MFI en conditions douces (80°C, P_{atm}). Nous nous sommes intéressés, d'une part à la solution *s036-Si*, qui correspond à la synthèse de référence sur laquelle ce travail est basé, et d'autre part aux solutions 'MFI' avec quantité de TPAOH variable qui sont utilisées pour la synthèse des matériaux poreux purement siliciques présentés dans la partie III.A. La composition de ces différentes solutions est rappelée dans le tableau IV.1. Après 16 h d'hydrolyse à température ambiante, les solutions ont été traitées thermiquement à 80°C dans des flacons de polypropylène clos et analysées sur une période de 6 jours par diffusion de lumière (dynamic light scattering, *DLS*). Les tailles moyennes des particules, déterminées par

Tableau IV.1 : composition des solutions ‘MFI’ pure silice traitées à 80°C rapportée à 1 mol de Si

Référence	Si	TPAOH	H ₂ O
s015-Si	1	0,15	19,2
s020-Si	1	0,20	19,2
s025-Si	1	0,25	19,2
s036-Si	1	0,36	19,2

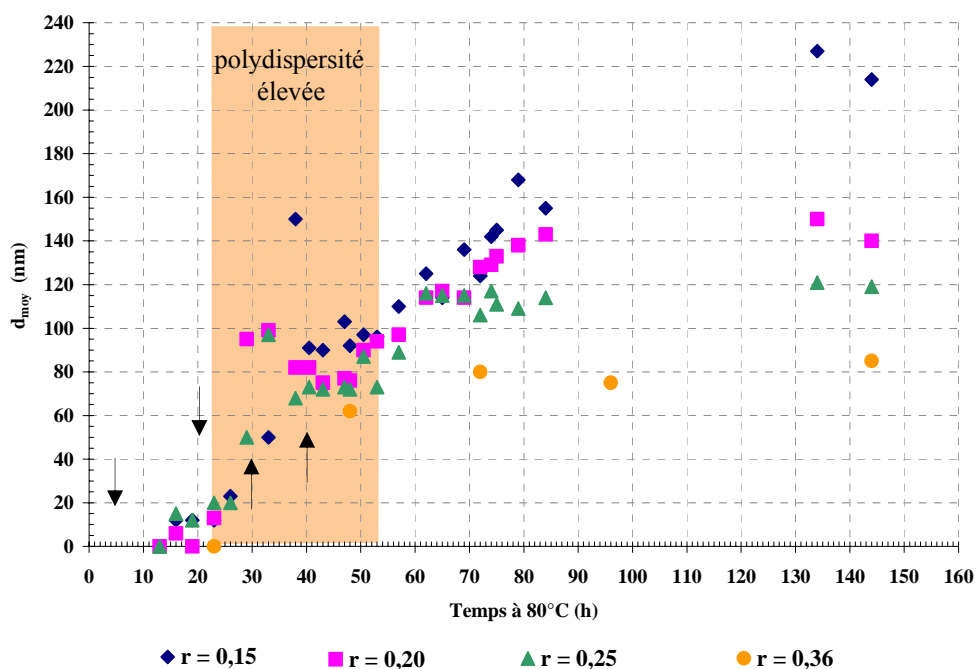


Figure IV.1 : évolution du diamètre moyen mesuré par DLS des objets en suspension dans les solutions ‘MFI’ pure silice en fonction du temps de traitement à 80°C

- le diamètre moyen est estimé comme étant le diamètre correspondant au maximum d’intensité de diffusion de lumière sur la distribution de taille de particules calculée par la modèle NNLS
- la zone colorée en orange correspond à une zone de temps pour laquelle les objets en suspension ont des tailles très polydisperses : de 30 à 300 nm pour $r = 0,15$; de 10 à 180 nm pour $r = 0,20$; de 10 à 150 nm pour $r = 0,25$; le reste des points correspond à des distributions de taille monodisperses (± 2 nm) selon le modèle de calcul NNLS
- les flèches matérialisent les temps de mûrissement choisis pour synthétiser les matériaux par atomisation décrits en partie IV.A.2

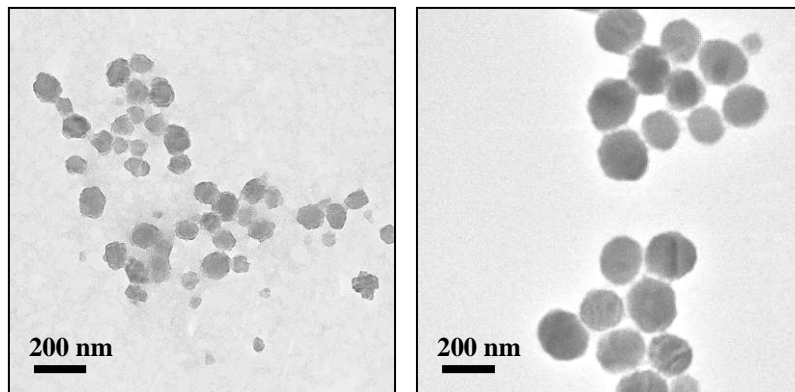


Figure IV.2 : clichés MET des suspensions *s025-Si* (à gauche) et de *s015-Si* (à droite) après 4 jours de traitement des solutions à 80°C

DLS selon la méthode décrite en annexe C.2, sont reportées en fonction du temps sur la figure IV.1. Les courbes obtenues pour les différents taux de TPAOH ont la même allure sigmoïdale caractéristique de la cinétique de cristallisation de la zéolithe [4, 5]. Jusqu'à 15-20 h de traitement thermique selon les solutions, aucun objet n'est détecté par DLS et aucun solide n'a pu être récupéré par centrifugation de la solution. Après environ 15 à 20 h de traitement thermique, de petits objets (< 20 nm) que nous n'avons pas réussi à isoler par centrifugation sont détectés par DLS. Ils croissent ensuite de manière explosive et à une vitesse comparable pour les 4 concentrations en TPAOH. Pendant cette phase de croissance, les objets détectés en solution sont très polydisperses avec des tailles parfois très élevées comparées à la taille finale des cristaux. Cet aspect sera plus détaillé lors de l'étude du système aluminosilicate en paragraphe IV.B.1.ii. Les courbes atteignent ensuite un palier, correspondant à la taille finale des cristaux, qui est d'autant plus petite que la concentration en TPAOH est grande conformément à ce qui est reporté dans la littérature [4]. Au bout de trois jours et demi de cristallisation, les suspensions observées en MET (Fig. IV.2) contiennent des cristaux de 160 nm de diamètre moyen pour $r = 0,15$ et 100 nm de diamètre moyen pour $r = 0,25$. Ceci est compatible avec les tailles moyennes observées en DLS (Fig. IV.1 à 84 h). Enfin, bien que le rendement des diverses cristallisations n'ait pas été déterminé de manière précise, nous pouvons qualitativement indiquer que plus la concentration en TPAOH est faible, plus le rendement est grand.

En ce qui concerne la solution *s036-Si*, un solide a pu être isolé par centrifugation après 48 h de traitement thermique. Son diffractogramme RX, présenté en figure IV.3, est caractéristique d'une zéolithe MFI bien cristallisée. Le diffractogramme du solide isolé à 96 h comporte des pics similaires mais plus fins, ce qui confirme que la taille des cristaux augmente encore un peu entre 48 h et 96 h de traitement thermique. Des diffractogrammes identiques sont obtenus après 96 h et 144 h à 80°C. D'un autre côté, les entités en suspension durant la période de croissance explosive sont difficiles à caractériser. En effet, les objets en

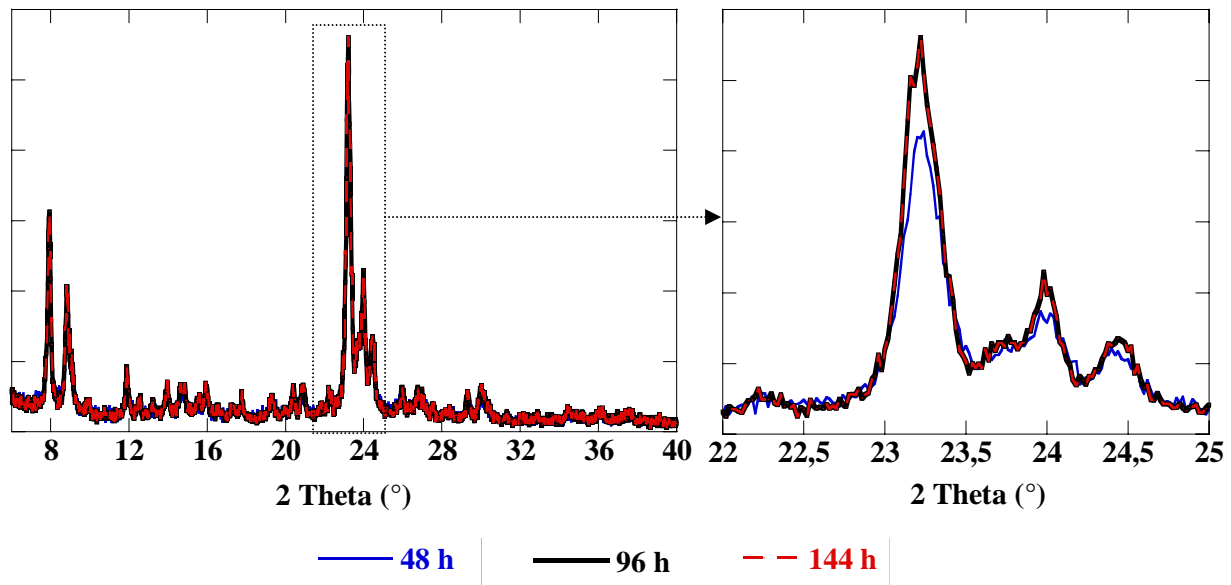


Figure IV.3 : diffractogramme RX de la zéolithe MFI pure silice obtenue pour différents temps de chauffage à 80°C de la solution *s036-Si*.

suspension en début de croissance font moins de 100 nm de diamètre, sont peu concentrés et ont une densité peu éloignée de celle du solvant. C'est pourquoi nous n'avons pas réussi à les isoler par simple centrifugation. Toutefois, certains détails mis en relation avec les différents mécanismes de formation de la zéolithe MFI proposés dans la littérature et présentés dans la partie bibliographique I.B.3 peuvent nous permettre d'émettre des hypothèses quant à la nature des particules primaires précurseurs de la MFI. Notamment, deux faits remarquables et systématiques sont : d'une part, la grande polydispersité en taille des objets en suspension observés par DLS lors de la phase de croissance explosive ; d'autre part, le fait que leur taille puisse atteindre des valeurs bien plus élevées que la taille finale des cristaux. Ces deux observations ne semblent pas compatibles avec le mécanisme 1 proposé par Martens *et coll.* qui consiste en l'agrégation d'entités pré-structurées, encore appelées 'nanoslabs' ou 'nanotabs'. En effet, ce mécanisme 1 est sensé se traduire par une augmentation régulière de la taille des cristaux par agrégation/fusion des 'nanoslabs' en surface. Au contraire, nos observations par DLS plaident plutôt en faveur du mécanisme de formation de la MFI en deux étapes par proposés par Pople *et coll.* [5] : tout d'abord, des particules amorphes s'agrègent en surface des germes ou cristaux, ce qui peut raisonnablement donner des objets polydisperses ayant des rayons hydrodynamiques importants ; dans une deuxième étape, les particules amorphes fusionnent et se réarrangent structurellement pour former la zéolithe.

Conclusions :

Cette étude nous a permis d'établir les courbes de croissance en fonction du temps des cristaux de nano-zéolithe MFI pure silice pour les différents taux de TPAOH utilisés en partie III.A pour les synthèses par atomisation de matériaux siliciques poreux. Il a été vérifié

expérimentalement que la croissance de la zéolithe est sigmoïdale. Plusieurs étapes ont pu être mises en évidence pour ce système pure silice cristallisé à 80°C :

- pour $t < 15$ à 20 h : aucun objet n'est visible en solution par DLS, c'est l'étape d'induction de la cristallisation ;

- pour $t = 15 - 20$ h , de petits objets de moins de 20 nm apparaissent puis croissent de manière explosive à la même vitesse pour tous les taux de TPAOH ; les objets détectés en suspension ont des tailles très polydisperses et sont probablement des agrégats ;

- après un temps variable suivant la concentration en TPAOH, la taille finale des cristaux, monodisperse, est atteinte : cette taille est d'autant plus petite que la concentration en TPAOH est grande.

Il a été vérifié pour $r = 0,36$ que dans le haut du 'saut de croissance', c'est à dire dès que la taille des objets atteint environ 80% de la taille finale, les solides en suspension sont des nano-zéolithes bien cristallisées dans le système MFI. De leur côté, les particules proto-zéolithiques n'ont pu être étudiées directement. Toutefois, nous postulons suivant la proposition de mécanisme de Pople *et coll.* [5] que les petites particules détectées en début de croissance explosive sont de petites particules amorphes en interaction avec le TPA^+ des germes qui donnent, par agrégation, des objets de taille très variée avant de fusionner et de se réarranger en cristaux finalement monodisperses.

Grâce à ces courbes de cinétique de croissance ($d_{\text{moyen}} = f(\text{temps à } 80^\circ\text{C})$), nous avons pu sélectionner différents temps de mûrissement matérialisés par des flèches sur la figure IV.1. Ces temps correspondent normalement à des objets en suspension de taille inférieure à 100 nm en moyenne et seront utilisés comme temps de mûrissement pour les synthèses par atomisation.

IV.A.2 Synthèses

En ce qui concerne la synthèse par atomisation de matériaux pure silice à partir de solutions ‘MFI’ non mûries, nous avons vu en partie III.A que des matériaux mésoporeux pouvaient être obtenus avec des rapports TPAOH/M de $r = 0,15$ et $r = 0,20$. Nous avons donc étudié la possibilité de synthétiser des matériaux mésoporeux avec mûrissement préalable de la solution ‘MFI’ pour ces mêmes concentrations en TPAOH. Le protocole de synthèse est similaire à celui décrit en partie II.C. La seule différence est qu’avant d’être mélangée à la solution ‘F127’ pour l’atomisation, la solution ‘MFI’ est chauffée pendant une durée variable à l’étuve à 80°C dans un flacon de polypropylène scellé. D’après l’étude cinétique précédemment décrite, nous avons choisi pour les deux compositions des temps de mûrissement correspondant à des stades variés de la cristallisation : début de la période d’induction, fin de la période d’induction, juste avant la croissance explosive, dans le début et sur la fin de la croissance explosive (Fig. IV.1, flèches). Les matériaux correspondants et leurs conditions de synthèse sont décrits dans le tableau IV.2.

Tableau IV.2. : nomenclature des matériaux pure silice synthétisés avec mûrissement préalable de la solution ‘MFI’ et composition molaire de la solution de synthèse rapportée à 1 mol de Si

Référence	$t_{80^\circ\text{C}}$	Si	TPAOH	F127	H ₂ O	EtOH
020-Si-5h	5 h	1	0,20	0,005	57	20
020-Si-20h	17,5 h	“	“	“	“	“
020-Si-30h	29 h	“	“	“	“	“
020-Si-40h	41 h	“	“	“	“	“
015-Si-5h	5 h	1	0,15	0,005	57	20
015-Si-16h	16 h	“	“	“	“	“
015-Si-30h	30 h	“	“	“	“	“
015-Si-40h	44 h	“	“	“	“	“

Ces matériaux ont été caractérisés après calcination à 550°C par volumétrie à l’azote, DRX aux bas angles et aux grands angles, IRTF, et MET.

IV.A.3 Structuration

IV.A.3.i Matériaux synthétisés avec $r = 0,20$

Dans un premier temps, nous avons voulu vérifier le caractère zéolithique des matériaux synthétisés en fonction du temps de mûrissement. Pour cela, ils ont été analysés par DRX aux grands angles et IRTF. Ils ont été comparés à la zéolithe *020-Si-MFI* synthétisée également à partir de la solution *s020-Si* par traitement à 80°C pendant 4 jours. Les graphes obtenus sont représentés en figure IV.4.a et b. En DRX, des signaux zéolithiques n'apparaissent aux grands angles pour les matériaux synthétisés par atomisation que

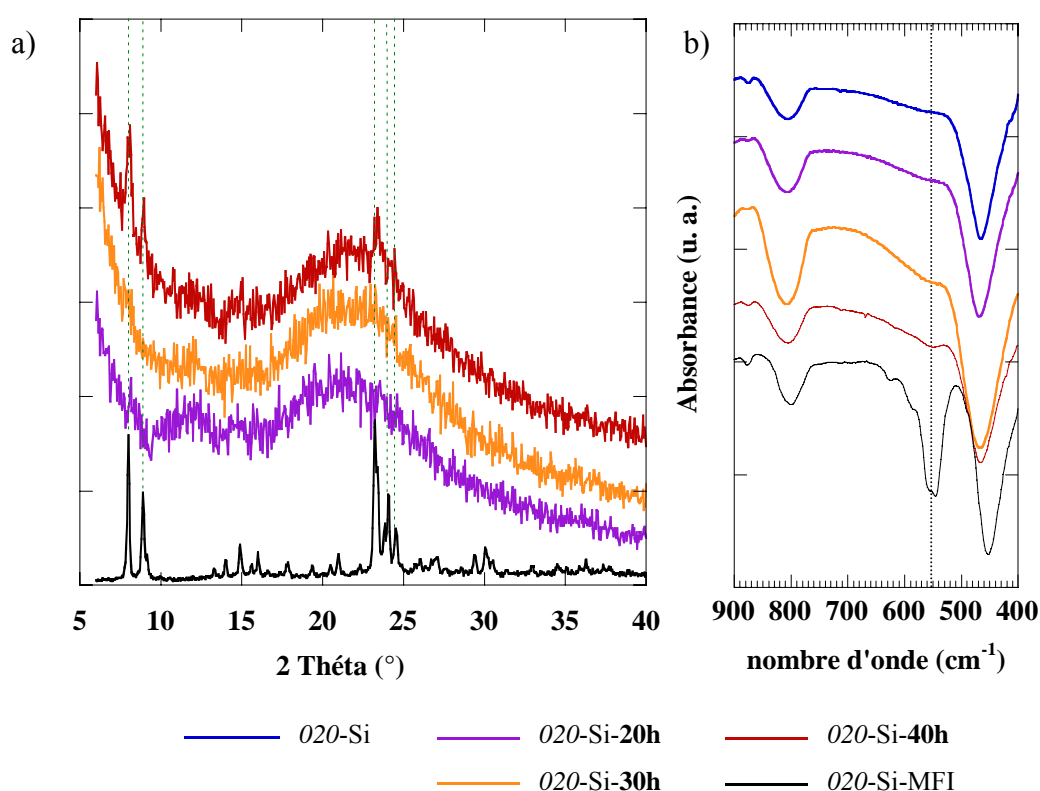


Figure IV.4 : diffractogramme RX aux grands angles (a) et spectre IRTF (b) des matériaux *020-Si-20h* / *-30h* et *-40h* comparés à la zéolithe *020-Si-MFI*

pour un temps de mûrissement de la solution *s020-Si* d'au moins 40 h (Fig. IV.4.a). Le signal est toutefois très faible par rapport à la bosse large autour de 20° caractéristique de la silice amorphe. En IRTF, c'est la bande de vibration à 550 cm^{-1} attribuée au mode respiratoire des pentasilis qui est caractéristique de la structure MFI. Elle est intense dans le cas de la zéolithe *020-Si-MFI*. Dans le cas des matériaux synthétisés par atomisation, une bande faible et large entre 560 et 600 cm^{-1} est visible à un temps de mûrissement nul ou faible (20 h) et correspond aux respirations de cycles à 5 ou à 6 du réseau amorphe. Lorsque le temps de mûrissement croît de 20 à 30 puis 40 h, cette bande semble se décaler progressivement vers 550 cm^{-1} et

devenir de plus en plus nette. Cependant, même après 40 h de vieillissement, elle reste très faible comparée à la réponse IR de la zéolithe 020-Si-MFI. Pourtant, le matériau 020-Si-40h donne des signaux de diffraction RX aux grands angles. La bande de vibration à 550 cm^{-1} , bien que peu intense, est donc effectivement caractéristique de cristaux de MFI présents dans le matériaux 020-Si-40h. Nous pouvons donc ici mesurer la difficulté de caractériser la composante zéolithique de nos matériaux. Cette difficulté est due en partie au fait que les entités zéolithiques sont diluées dans une matrice essentiellement amorphe. Ainsi, même lorsque des cristaux de MFI d'une centaine de nanomètres sont formés pendant l'étape de mûrissement – cas du matériau 020-Si-40h d'après la cinétique de cristallisation (Fig. IV.1) – ceux-ci sont néanmoins difficiles à mettre en évidence. Nous pouvons dès lors prévoir que la formation potentielle d'entités zéolithiques encore moins nombreuses ou plus petites, *i.e.* cas éventuel des mûrissements plus courts que 40 h, sera très difficile à mettre directement en évidence par DRX ou IRTF dans les matériaux finaux.

La texture des matériaux a été étudiée par volumétrie à l'azote. Les isothermes des matériaux sont représentées sur la figure IV.5 et leurs caractéristiques texturales sont données dans le tableau IV.3. Les isothermes des 4 matériaux mûris présentent toutes des boucles d'hystérèse décalées vers les hautes pressions partielles par rapport au matériau obtenu sans mûrissement. Elles sont caractéristiques de tailles de pores supérieures à 20 nm. Ceci est vrai même pour le matériau mûri pendant seulement 5 h à 80°C , temps pour lequel aucun objet

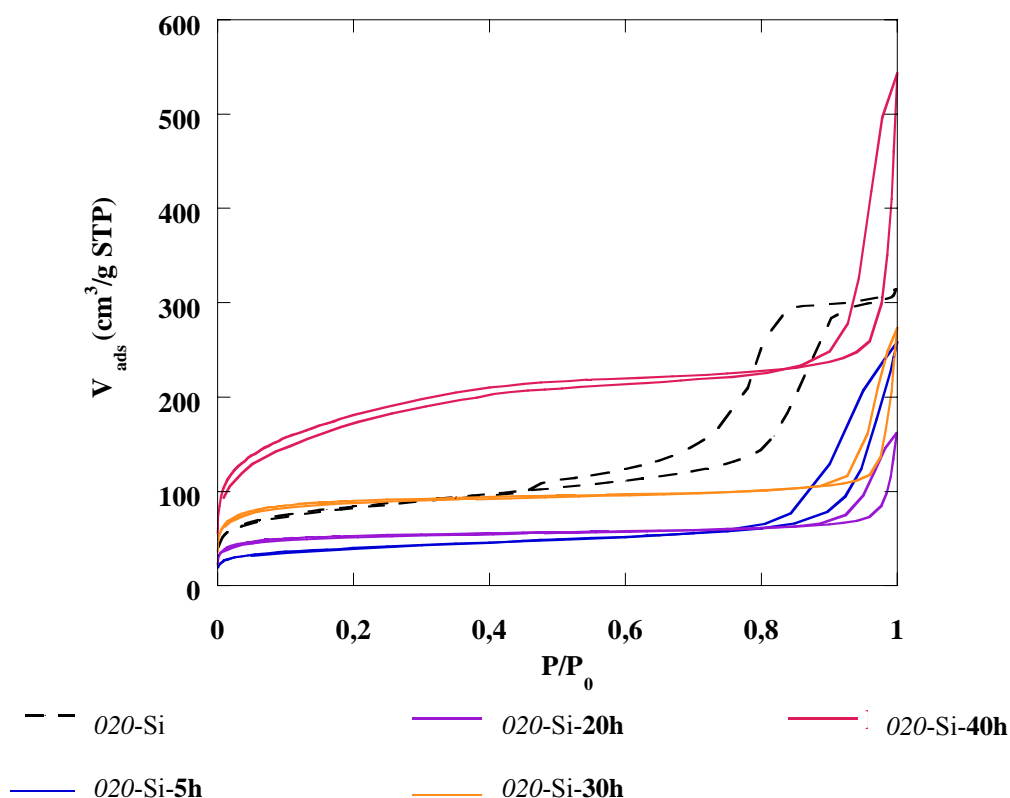


Figure IV.5 : isothermes d'adsorption-désorption d'azote des produits pure silice synthétisés avec $r = 0,20$ et un temps variable de mûrissement de la solution 'MFI'

Tableau IV. 3 : propriétés texturales des matériaux pure silice synthétisés avec $r = 0,20$ et un temps variable de mûrissement de la solution ‘MFI’ ; comparaison avec une nano-zéolithe MFI pure silice (036-Si-MFI^a)

Réf:	S_{BET} ± 10 (m^2/g)	V_{poreux} $\pm 0,05$ (cm^3/g)	$V_{\text{micro}}^{\text{b}}$ $\pm 0,005$ (cm^3/g)	$d_{\text{pore}}^{\text{c}}$ (nm)	$\Delta_{1/2} d_{\text{pore}}^{\text{d}}$ (nm)
020-Si	303	0,47	0,05	12	8,5
020-Si-5h	139	0,39	0,03	20 - 50	-
020-Si-20h	196	0,17	0,07	> 50	-
020-Si-30h	336	0,36	0,13	> 50	-
020-Si-40h	643	0,68	0,30	> 50	-
036-Si-MFI ^a	521	0,65	0,17	< 2	-

^a décrite en II.C

^b évalué par la méthode α -plot avec pour référence la silice Li-Crospher

^c maximum de la distribution BJH dans la gamme des mésopores sur la branche d’adsorption

^d largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore BJH à l’adsorption

n’est observable par DLS dans la solution ‘MFI’ mûrie. Le cliché MET de l’échantillon 020-Si-40h présenté sur la figure IV.6.a est représentatif des 3 échantillons 020-Si-40h, 020-Si-30h et 020-Si-20h. Les particules sphériques sont macroporeuses, constituées d’un assemblage discontinu de sous-particules inorganiques. La tenue mécanique des sphères est faible comme l’atteste la destruction d’un grand nombre d’entre elles par la préparation en coupe microtome. Les nano-cristaux de zéolithe présents dans le matériaux n’ont pu être mis en évidence par MET. On peut noter que la morphologie de la porosité de 020-Si-40h observée en MET est très similaire à celle de l’échantillon macroporeux 025-Si représenté sur la figure IV.6, qui avait été décrit dans la partie III.A. et préparé sans mûrissement de la solution ‘MFI’.

D’autre part, les matériaux mûris présentent une microporosité variable en fonction du temps de mûrissement. Lorsque le temps de mûrissement est inférieur à la période d’induction de la cristallisation, *i.e.* de 0 à 20 h à 80°C, les matériaux obtenus présentent des volumes microporeux comparables : $0,05 \pm 0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$ (Tab. IV.3). Au contraire, pour des temps de mûrissement plus longs, notamment correspondant à la période de croissance explosive de la zéolithe (cf. Fig. IV.1), la microporosité croît nettement avec $0,13 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivement pour des temps de mûrissement de 30 h et 40 h. Cette augmentation se produit de manière simultanée avec l’apparition en IRTF d’un signal caractéristique de la zéolithe MFI. Cette microporosité est donc très probablement liée à la présence croissante, en nombre et/ou en taille, d’entités zéolithiques dans les matériaux atomisés. Cependant, le volume microporeux obtenu à 40 h de mûrissement est largement supérieur au volume microporeux

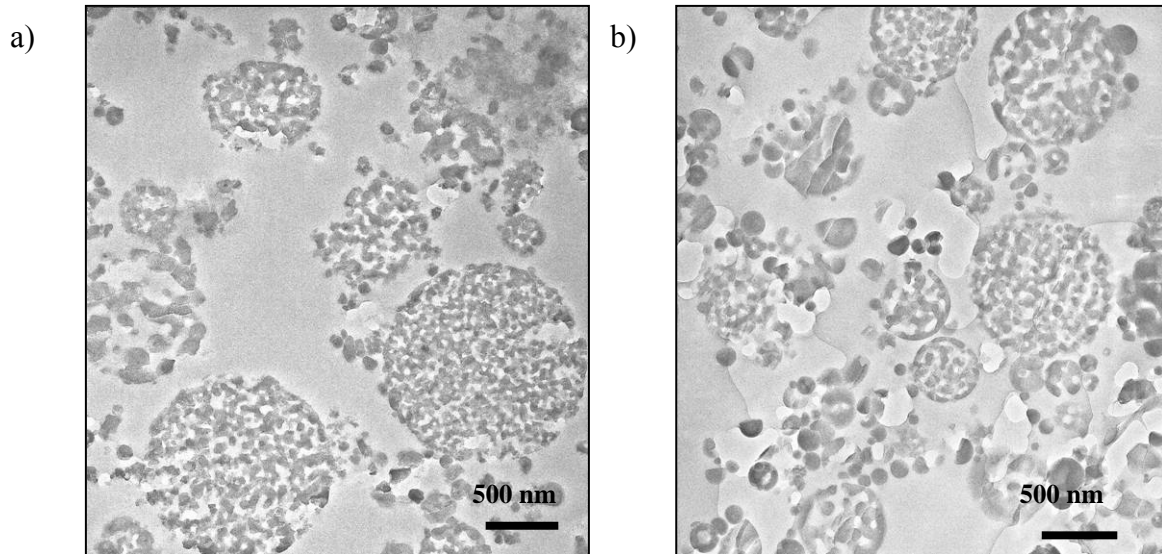


Figure IV.6 : clichés MET des échantillons macroporeux a) *020-Si-40h* et b) *025-Si*

de $0,17 \text{ cm}^3/\text{g}$ mesuré dans le matériau purement zéolithique *036-Si-MFI*. De plus, la forme de l'isotherme de *020-Si-40h* entre $P/P_0 = 0,1$ et $P/P_0 = 0,4$ (Fig. IV.5) indique que des ultra-micropores de diamètre proche de 2 nm contribuent au volume microporeux. Il est possible que ces ultra-micropores résultent de défauts de structures dus à des nano-particules inorganiques générées par l'étape de mûrissement et empilées de manière aléatoire pendant l'étape d'évaporation.

Conclusions :

En maîtrisant le mûrissement du système zéolithique, nous avons donc réussi à obtenir par atomisation, pour $r = 0,20$, des matériaux comportant des nano-cristaux de zéolithe inclus dans les particules sphériques et des volumes microporeux élevés. Malgré tout, les matériaux obtenus avec mûrissement se révèlent jusqu'ici macroporeux et non mésoporeux. Nous avons donc par la suite essayé de trouver des conditions permettant d'obtenir des matériaux avec à la fois une composante cristalline zéolithique et une mésoporosité contrôlée. Pour ce faire, nous avons essayé de travailler avec une quantité plus faible de TPAOH : $r = 0,15$.

IV.A.3.ii Matériaux synthétisés avec $r = 0,15$

Les temps de mûrissement pour les synthèses avec $r = 0,15$ ont été choisis similaires à ceux de l'étude précédente ($r = 0,20$). Pourtant, les matériaux obtenus ne présentent cette fois ni signal de diffraction des RX aux grands angles, ni bande significative à 550 cm^{-1} en IRTF caractéristiques d'entités MFI cristallines, même pour un temps de mûrissement de 44 h à 80°C . La nature et/ou le nombre des particules présentes dans les solutions 'MFI' au même temps de mûrissement sont donc probablement dépendant de la composition en TPAOH.

Les distributions BJH de tailles de pores des matériaux de la série '015-Si' sont présentées sur la figure IV.7.b. Elles ont été déterminées à partir des isothermes d'adsorption d'azote représentées sur la figure IV.7.a. Les données de BJH montrent que la taille des pores augmente dès que la solution 'MFI' est préalablement mûrie, de manière similaire à ce qui a été décrit pour la série '020-Si'. Par contre cette fois, les matériaux obtenus sont mésoporeux puisque le diamètre moyen des pores varie de 7 nm à seulement 16 nm lorsque le temps de mûrissement à 80°C passe de 0 à 44 h. Suivant la tendance générale décrite dans la partie III, les pores plus grands ont aussi une distribution de tailles plus large (Fig. IV.7.b et Tab. IV.4).

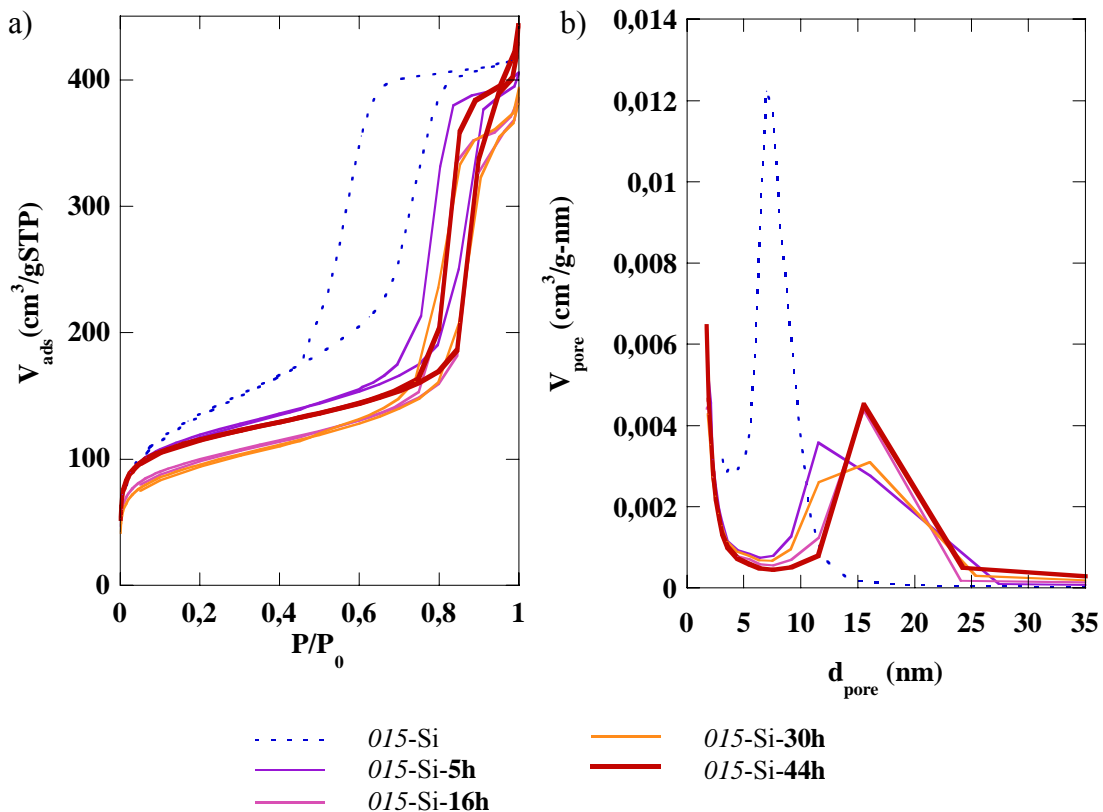


Figure IV.7 : a) isothermes d'adsorption-désorption d'azote et b) distributions de taille de pores d'après le modèle BJH appliqué à la branche d'adsorption des matériaux pure silice synthétisés avec des temps de mûrissement variables à 80°C avec $r = 0,15$

Tableau IV. 4 : propriétés texturales des matériaux pure silice synthétisés avec $r = 0,15$ et un temps variable de mûrissement de la solution ‘MFI’ ; comparaison avec une nano-zéolithe MFI pure silice (036-Si-MFI^a)

Echantillon	S_{BET} ± 10 (m^2/g)	V_{poreux} $\pm 0,05$ (cm^3/g)	$V_{\text{micro}}^{\text{b}}$ $\pm 0,005$ (cm^3/g)	$d_{\text{pore}}^{\text{c}}$ (nm)	$\Delta_{1/2} d_{\text{pore}}^{\text{d}}$ (nm)
015-Si	482	0,64	0,02	7	3,5
015-Si-5h	420	0,60	0,09	11	~10
015-Si-16h	351	0,55	0,07	16	~10
015-Si-30h	337	0,56	0,06	16	~10
015-Si-44h	412	0,62	0,10	16	~10
036-Si-MFI ^a	521	0,65	0,17	< 2	-

^a décrite en II.C

^b évalué par la méthode α -plot avec pour référence la silice Li-Crospher

^c maximum de la distribution BJH dans la gamme des mésopores sur la branche d’adsorption

^d largeur à mi-hauteur de la distribution de taille de pore BJH en adsorption

Les caractéristiques poreuses extraites des données d’adsorption d’azote sont reportées dans le tableau IV.4. Elles sont très similaires pour les différents matériaux synthétisés avec mûrissement : volume poreux totaux de $(0,59 \pm 0,03) \text{ cm}^3/\text{g}$, surfaces spécifiques de 340 à $420 \text{ m}^2/\text{g}$ et volumes microporeux de $(0,08 \pm 0,02) \text{ cm}^3/\text{g}$. Ainsi, les matériaux mûris développent plus de volume microporeux que le matériau non mûri pour lequel $V_{\text{micro}} = 0,02 \text{ cm}^3/\text{g}$. Cependant, on n’observe pas d’augmentation nette de la microporosité en fonction du temps de vieillissement contrairement à la série ‘020-Si’ synthétisée avec des temps de mûrissement comparables et commentée dans la partie IV.A.3.i. Les clichés MET des

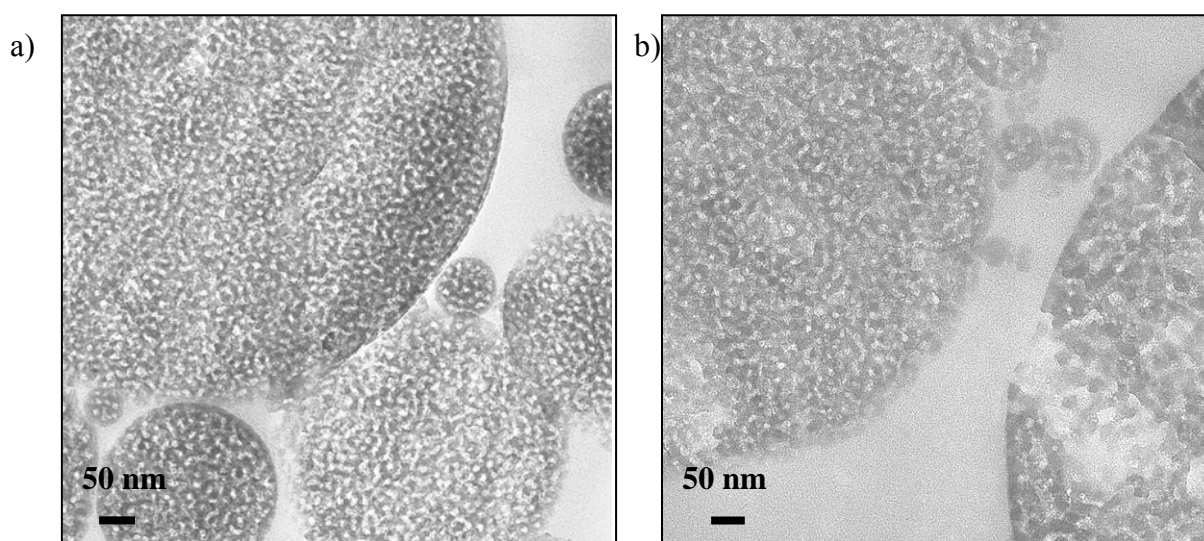


Figure IV.8 : clichés MET des matériaux 015-Si-5h et 015-Si-44h (représentatif également des matériaux mûris 16 h et 30 h) en coupes microtomes

matériaux *015-Si-5h* et *015-Si-44h* sont représentés en figure IV.8. Ce dernier est également représentatif des matériaux obtenus pour des temps de 16 h et 30 h de mûrissement. Les clichés sont cohérents avec les données d'adsorption d'azote puisque les deux matériaux ont des pores de diamètre nettement inférieur à 50 nm. De plus, ces échantillons sont constitués de particules ayant des tailles de pores et de murs variables, comme on peut le voir sur la figure IV.8.b, ce qui explique la polydispersité en tailles de pores de la distribution BJH.

Conclusions :

Les résultats obtenus pour les synthèses avec $r = 0,15$ sont cohérents avec ceux de la série '*020-Si*' : la taille moyenne des pores augmente dès que la solution 'MFI' est préalablement vieillie à 80°C. Nous proposons que cette augmentation de l'épaisseur respective des domaines inorganiques et des domaines organiques dans le matériau brut de synthèse doit être liée à la nature des espèces inorganiques existant en solution avant l'atomisation. En effet, des particules et/ou oligomères plus ou moins étendus doivent être générés en fonction du prétraitement thermique, tout en restant assez petit pour ne pas être détectables avec notre appareillage de DLS. D'autre part, il semblerait qu'une quantité restreinte de TPAOH dans la solutions de synthèse favorise la formation de mésopores de taille plus faible dans le cas des synthèses avec mûrissement. Ainsi, nous avons pu obtenir des matériaux mésoporeux malgré l'étape de mûrissement à 80°C avec $\text{TPAOH}/\text{M} = 0,15$. D'autre part, le mûrissement à 80°C de la solution MFI a également pour conséquence d'augmenter le volume microporeux des matériaux. Celui-ci peut dépasser $0,10 \text{ cm}^3/\text{g}$ voire même atteindre jusqu'à $0,30 \text{ cm}^3/\text{g}$ lorsque des cristaux de MFI sont mis en évidence au sein de l'échantillon par DRX et IRTF (échantillon *020-Si-40h* par exemple).

Bien que le système le plus pauvre en TPAOH semble prometteur afin d'obtenir des matériaux mixtes cristallins/mésoporeux, nous n'avons pas présenté jusqu'ici de matériau présentant effectivement ces deux caractéristiques combinées. Ceci aurait certainement été possible en prolongeant le temps de mûrissement du système *015-Si* au-delà de 44 h. Cependant, nous avons préféré entamer la partie suivante du travail, à savoir les synthèses avec aluminium, plutôt que de pousser plus loin l'exploration du système pure silice.

IV.B Synthèse et structuration de matériaux aluminosilicates avec mûrissement

Forts des données acquises lors de l'étude sur la synthèse avec mûrissement de matériaux pure silice, nous avons voulu aborder la synthèse d'aluminosilicates en suivant la même démarche. Cependant, comme il a été exposé dans la partie bibliographique I.B.3, la présence d'aluminium dans la solution de précurseurs a une influence sur la cristallisation de la zéolithe MFI. Il a notamment été montré que la teneur croissante en aluminium provoque une diminution importante de la vitesse de cristallisation du système[7-9]. D'autre part, ces travaux se limitent en général à l'étude de système ayant des rapports Si/Al supérieurs à 23. Nous avons donc dans un premier temps vérifié pour quelles teneurs en aluminium en solution il était possible de cristalliser de la zéolithe MFI. Dans un deuxième temps, la cinétique de cristallisation du système aluminosilicate choisi a été étudiée. Enfin, des matériaux aluminosilicates ont été synthétisés par atomisation avec mûrissement préalable de la solution 'MFI'.

IV.B.1 Cristallisation et cinétique de croissance de la nano-MFI en présence d'aluminium

IV.B.1.i Possibilité de cristallisation du système aluminosilicate

Dans un premier temps, nous avons étudié la possibilité de cristalliser de la zéolithe de structure MFI à partir de solutions 'MFI' contenant de l'aluminium. Des teneurs en aluminium de Si/Al = 100 à 6 ont été testées. Il a été vérifié pour le système pure silice que plus la concentration en TPAOH est faible, plus le rendement de la cristallisation et la taille des cristaux sont élevés. Nous avons donc choisi de travailler avec un taux de TPAOH plutôt bas afin de nous placer dans les conditions les plus favorables à la formation de cristaux MFI détectables en solution. Les compositions des solutions aluminosilicates traitées à 80°C sont données dans le tableau IV.5. Les solutions sont portées à 80°C en flacons de polypropylène sans agitation.

Tableau IV.5 : composition des solutions 'MFI' aluminosilicates traitées à 80°C (rapportée à 1 mole de métalloïde) et solide obtenu en suspension

Solution	Si	SBA	TPAOH	H ₂ O	Si/Al	solide obtenu
s015-100	0,990	0,01	0,15	19,2	100	015-100-MFI
s015-50	0,980	0,02	0,15	19,2	50	015-50-MFI
s015-25	0,961	0,039	0,15	19,2	25	015-25-MFI
s017-12	0,923	0,077	0,17	19,2	12	-
s021-6	0,857	0,143	0,21	19,2	6	021-6-amorphe

Les solutions les moins concentrées en aluminium, *i.e.* avec des rapports molaires Si/Al = 100 et 50, deviennent blanches et opaques aussi rapidement que le système pure silice. Ces suspensions sont centrifugées après 4 jours de traitement thermique. La solution *s015-25* commence à devenir opalescente après 10 jours de traitement thermique. A 12 jours elle a légèrement blanchi mais reste translucide : elle est alors centrifugée. La solution *s017-12* ne devient pas diffusante, même après plus de 30 jours à 80°C. Enfin, la solution *s021-6* blanchit au bout de 8 jours et le précipité sédimente rapidement, contrairement aux suspensions plus riches en silice qui sont stables plusieurs semaines.

Les différents solides isolés par centrifugation et référencés dans le tableau IV.5 ont été analysés par DRX aux grands angles. Pour des solutions ‘MFI’ de Si/Al de 100 à 25, les diffractogrammes des solides obtenus sont caractéristiques de zéolithes de structure MFI (Fig. IV.9). Les pics de diffraction plus larges pour Si/Al = 25 que pour les teneurs plus faibles en aluminium montrent qu’après 12 jours de traitement thermique, les cristaux formés sont probablement de petite taille. Pour les teneurs plus élevées en aluminium, aucun cristal de zéolithe n’a pu être obtenu. En effet, le solide précipité à partir de la solution *s021-6* se révèle complètement amorphe d’après la DRX (Fig. IV.9). Dans le cas de la solution *s017-12*, aucune particule n’a été détectée par DLS après plus de 30 jours de traitement thermique. Il pouvait alors être envisagé, soit qu’aucun cristal ne peut se former dans une solution aussi

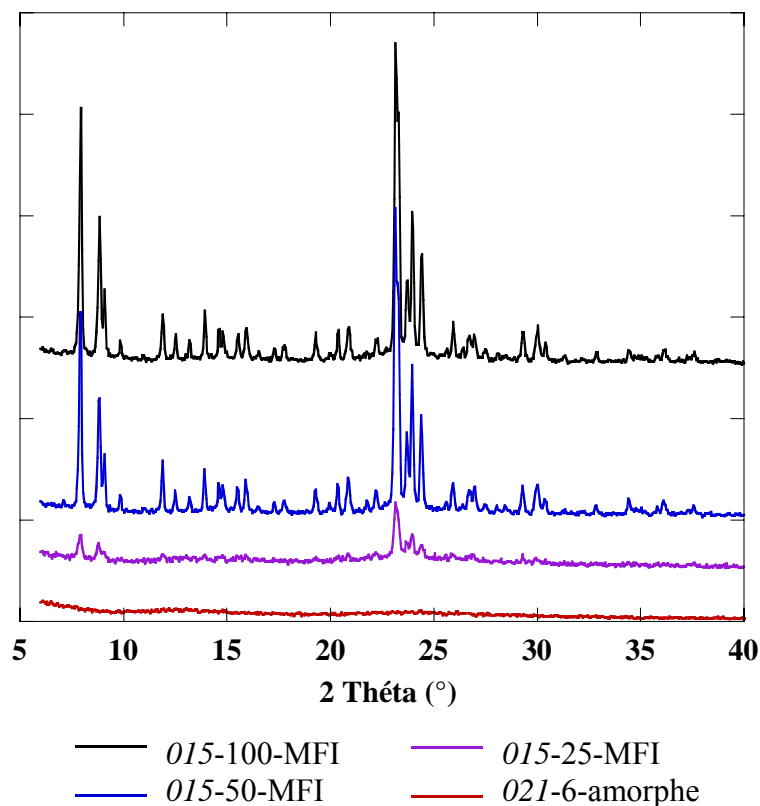


Figure IV.9 : diffractogrammes RX des solides obtenus par traitement thermique des solutions ‘MFI’ aluminosilicates

riche en aluminium, soit que la cinétique est trop lente à l'échelle du temps sur lequel se déroule notre étude. Afin d'essayer de trancher entre ces deux hypothèses, nous avons traité hydrothermalement à 170°C pendant 6 jours la solution *s017-12* mais aussi *s023-12*, dans l'espoir de faciliter la cristallisation. Les compositions de ces solutions ainsi que la nomenclature des solides obtenus sont reportées dans le tableau IV.6. Quelle que soit la teneur en TPAOH ($r = 0,17$ ou $0,23$) un gel monolithique et transparent est obtenu à l'issue du traitement hydrothermal. Les gels ont été lyophilisés puis calcinés à 550°C sous air. L'analyse par DRX aux grands angles des solides avant et après calcination indique qu'ils sont complètement amorphes. Il semble donc que nos solutions 'MFI' de rapport Si/Al supérieur à 25 ne permettent pas de former des cristaux de zéolithe de structure MFI.

Tableau IV.6 : composition des solutions 'MFI' aluminosilicates traitées à 170°C pendant 6 jours, rapportée à 1 mole de métalloïde

Solution	Si	SBA	TPAOH	H ₂ O	Si/Al	gel obtenu
<i>s017-12</i>	0,923	0,077	0,17	19,2	12	G-017-12
<i>s023-12</i>	0,923	0,077	0,23	19,2	12	G-023-12

Enfin, il faut noter que les teneurs réelles en aluminium des zéolithes formées sont beaucoup plus faibles que celles des solutions aluminosilicates dont elles sont issues. Par exemple, les rapports molaires Si/Al des zéolithes *015-50-MFI* et *015-25-MFI* déterminés à partir d'analyses élémentaires sont tous deux très supérieurs à 300.

Conclusions :

Nous avons pu montré par cette étude qu'il est possible de cristalliser de la nano-zéolithe MFI à 80°C, sans sodium, à partir de solutions aluminosilicates ayant des teneurs en aluminium allant de 0 à 8% molaires, soit $\text{Si/Al} = \infty$ à 25. Cependant, les cristaux formés sont beaucoup plus pauvres en aluminium que la solution de synthèse. Pour un rapport Si/Al inférieur à 50, la cristallisation est plus lente que pour les systèmes plus riches en silice. Notamment, la période d'induction, qui est d'environ 20 h pour la formation de zéolithe pure silice, passe à environ 10 jours pour un rapport Si/Al de 25.

Bien que la teneur en aluminium des cristaux de zéolithe soit faible, la préformation d'entités cristallines pourrait éventuellement apporter aux matériaux un gain de résistance hydrothermale. D'autre part, étant donné que le domaine d'application de nos solides est la catalyse acide, nous avons choisi de développer la synthèse par atomisation avec mûrissement pour des teneurs en aluminium les plus hautes possibles. Nous allons donc par la suite travailler sur le système Si/Al = 25 pour lequel nous devrions être capable d'établir la courbe

cinétique de croissance de manière analogue à ce qui a été achevé pour le système pure silice (partie IV.A.1).

IV.B.1.ii Etude de la cinétique de cristallisation dans la solution *s017-25*

Nous venons de voir précédemment qu'il est possible de synthétiser de la zéolithe MFI à 80°C à partir de la solution *s015-25* de rapport Si/Al = 25. Nous allons donc ici décrire plus précisément la cinétique de cristallisation de la MFI dans une solution proche, *s017-25*, de composition 0,961 : 0,039 : 0,17 : 19,8 respectivement en TEOS : SBA : TPAOH : H₂O. Le rapport TPAOH/M = 0,17 semble en effet un meilleur choix pour les synthèses par atomisation car il fournit une solution de viscosité adéquate pour le procédé d'atomisation alors que $r = 0,15$ donne en général des solutions trop visqueuses (Fig. II.8). Cette solution a été placée à 80°C après 16 h d'hydrolyse à température ambiante puis analysée par DLS à différents temps de traitement thermique. La taille moyenne des particules détectées est reportée en fonction du temps sur la figure IV.10. La courbe obtenue montre encore une fois le caractère sigmoïdal de la cristallisation de la zéolithe. La grande différence avec le système pure silice est la vitesse de cristallisation puisque la taille finale de 250 nm n'est atteinte qu'au bout de 40 jours environ au lieu de 4 jours environ en l'absence d'aluminium. De même, l'étape de croissance explosive n'intervient qu'au bout de 13 jours environ au lieu d'une

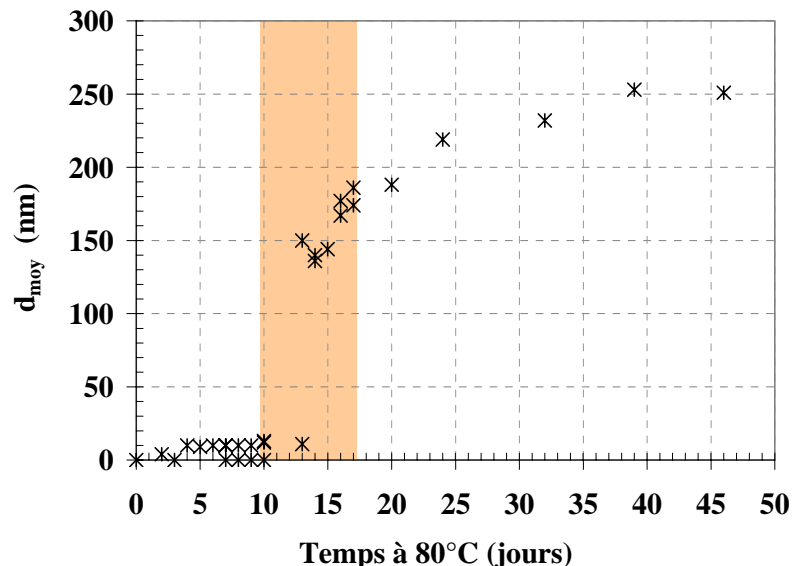


Figure IV.10 : diamètre moyen des objets détectés en DLS en fonction du temps de traitement de la solution *s017-25* à 80°C

- le diamètre moyen est estimé comme étant le diamètre correspondant au maximum de diffusion de lumière sur la distribution de taille de particules calculée par la modèle NNLS
- la zone matérialisée en orange correspond à une grande polydispersité en taille des particules détectées en suspension : la distribution peut s'étaler de 10 à plus de 500 nm dans le cas le plus extrême (cf. Fig. IV.11)

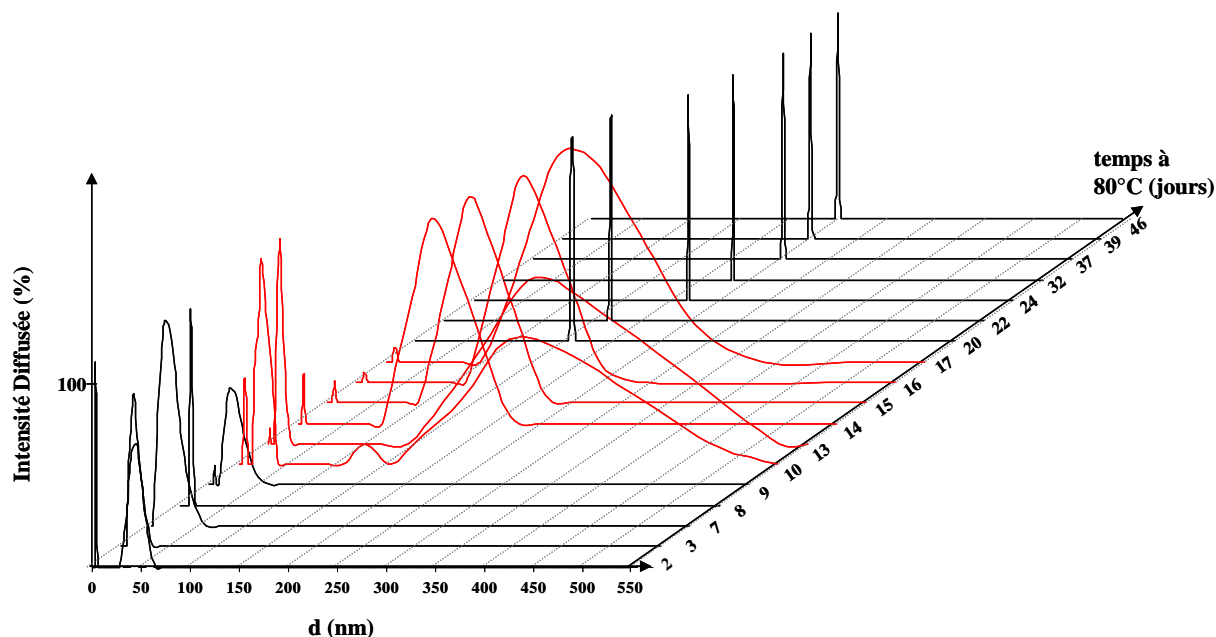


Figure IV.11 : distribution en taille des particules en suspension en fonction du temps de mûrissement à 80°C pour la solution 'MFI' *s017-25*, calculée avec le modèle NNLS par traitement des données de diffusion de lumière ; en rouge les distributions très polydisperses caractéristiques du 'saut' de croissance sigmoïdale

vingtaine d'heures pour le système pure silice. Le ralentissement de la cristallisation lorsque la teneur en aluminium augmente est cohérente avec ce qui a été reporté dans la littérature [7-9].

Les mêmes grandes étapes dans le processus de cristallisation sont observées que pour le système pure silice: tout d'abord, une période d'induction d'environ 13 jours est observée pendant laquelle de petites particules de diamètre moyen inférieur à 20 nm peuvent être détectées ; la croissance explosive des objets en suspension débute à l'issue de la période

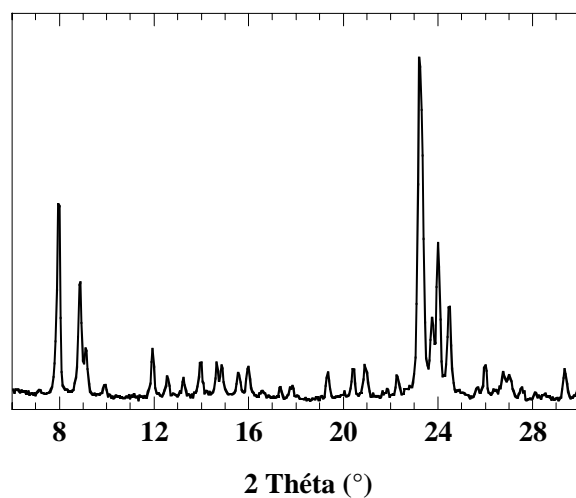


Figure IV.12 diagramme de DRX de la zéolithe *017-25-MFI* obtenue par cristallisation à 80°C pendant 40 jours de la solution *s017-25*

d'induction et est caractérisée par une grande polydispersité en taille. Ceci est illustré par la figure IV.11 qui présente les distributions de tailles de particules en fonction du temps; à l'issue de la phase de croissance explosive, des cristaux de taille bien définie croissent lentement pour atteindre leur taille finale vers 40 jours de traitement thermique. Le solide 017-25-MFI, obtenu par centrifugation de la suspension finale, est une zéolithe de structure MFI, bien cristallisée d'après son diagramme de DRX présenté en figure IV.12. La teneur en aluminium de cette zéolithe est en dessous de la limite détectable par analyses élémentaires.

Conclusions :

Nous avons pu montrer que la solution s017-25 (Si/Al = 25) peut donner de la zéolithe MFI par cristallisation à 80°C. Nous avons également réussi à établir sa courbe de croissance en fonction du temps par diffusion de lumière. Pour cette teneur en aluminium, le temps d'induction est long, approximativement de 10 jours. Cependant, les analyses élémentaires de la zéolithe finale indiquent que sa teneur en aluminium est si faible qu'elle est en dessous de la limite de détectabilité par analyses élémentaires. Toutefois, il n'est pas impossible que la présence de précurseurs et/ou de nano-cristaux MFI, même pauvres en aluminium, permette d'améliorer la résistance hydrothermale des matériaux. Nous voulions donc vérifier concrètement ce que peut apporter, en terme de propriété catalytique des matériaux, une étape de mûrissement de la solution de précurseurs. Pour cela, nous avons expérimenté pour le système '017-25' la synthèse par atomisation avec mûrissement contrôlé de la solution 'MFI'.

D'autre part, comme nous le verrons dans le chapitre V, les solides synthétisés sans mûrissement de la solution MFI et avec un rapport Si/Al = 12 se révèlent particulièrement efficaces comme catalyseurs de l'isomérisation du m-xylène. Aussi, bien que cette composition ne permette pas de former de la zéolithe MFI par traitement à 80°C, nous allons tout de même étudier l'effet que peut avoir un mûrissement de ce système en choisissant des temps arbitraires de vieillissement.

IV.B.2 Synthèses

Des matériaux aluminosilicates ont été synthétisés suivant le même protocole que celui décrit en IV.A.3 pour la synthèse de matériaux pure silice avec mûrissement. Cette fois, à la place de la solution 'MFI' pure silice, les solutions utilisées sont soit s017-25, soit s017-12. La composition globale en **Si : SBA : TPAOH : F127 : H₂O : EtOH** de la solution de précurseurs atomisée est **0,961 : 0,039** : 0,17 : 0,005 : 57 : 20 ou **0,923 : 0,077** : 0,17 : 0,005 : 57 respectivement pour s017-25 et s017-12. Le temps de mûrissement à 80°C de la solution s017-25 a été variés de 5 h à 24 jours en se basant sur la courbe de croissance de la zéolithe en

fonction du temps présentée en figure IV.10. Dans le cas de la solution *s017-12*, qui ne cristallise pas, deux temps de mûrissement à 80°C ont été fixé arbitrairement à 7 et 19 jours.

Tous les matériaux ont été caractérisés après calcination à 550°C. Etant donné que nous souhaitons éventuellement tester ces échantillons comme catalyseurs de l'isomérisation du m-xylène, ils ont été synthétisés en volume plus important que tous les matériaux présentés jusqu'à présent. Ainsi, des volumes de solution de synthèse de 200 ml environ ont été préparés au lieu de 66 ml précédemment. La nomenclature de ces échantillons sera *c017-X-Y* où 'c' désigne un matériau synthétisé en quantité suffisante pour effectuer un test catalytique, X = Si/Al et Y est le temps de mûrissement de la solution 'MFI' à 80°C.

IV.B.3 Caractérisations

IV.B.3.i Composition chimique

La teneur en aluminium des matériaux synthétisés avec mûrissement a été déterminée par analyses élémentaires. Les résultats ainsi que les teneurs théoriques sont présentés dans le tableau IV.7. Certains matériaux (*c017-25-3j*, *c017-25-16h*, *c017-25-5h*, *c017-12-7j*) présentent des teneurs en aluminium plus faibles qu'attendues. Nous avons identifié la cause comme étant un réactif, le SBA, nécessitant d'être remplacé par un lot plus frais. Une fois ce remplacement effectué, la composition des matériaux s'est trouvée à nouveau

Tableau IV.7 : pourcentage molaire d'aluminium par rapport à la teneur totale en Si+Al dans les matériaux calcinés d'après analyses élémentaires

Echantillon :	%Al _{th.} (mol.)	%Al _{mes.} (mol.) ± 0,2	Echantillon	%Al _{th.} (mol.)	%Al _{mes.} (mol.) ± 0,2
<i>017-25</i>	3,9	3,9	<i>c017-12</i>	7,7	6,3*
<i>c017-25-5h</i>	3,9	3,1*	<i>c017-12-7j</i>	7,7	6,0*
<i>c017-25-16h</i>	3,9	3,5*	<i>c017-12-19j</i>	7,7	7,9
<i>c017-25-3j</i>	3,9	3,3*			
<i>c017-25-17j</i>	3,9	3,9			
<i>c017-25-24j</i>	3,9	4,2			

* décalage par rapport à la teneur théorique dû au réactif SBA trop ancien

précisément contrôlées, comme l'attestent les teneurs en aluminium reportées pour les autres matériaux (Tab. IV.7).

IV.B.3.ii Structure des matériaux de la série '017-25'

Les données texturales des matériaux de la série '017-25' synthétisés avec un temps de mûrissement variable sont regroupées dans le tableau IV.8. Les distributions BJH de taille de pores, présentées sur la figure II.13.b, sont calculées à partir des isothermes d'adsorption d'azote représentés sur la figure II.13.a. L'évolution des distributions BJH de taille de pores montre que le diamètre moyen augmente dès un temps de mûrissement court avec 11 nm pour un temps de mûrissement de 5 h au lieu de 9 nm pour le matériau non mûri. D'autre part, de la même manière que pour les matériaux de la série '015-Si', commentés en partie IV.A.3.ii, les pores s'élargissent avec le temps de mûrissement mais restent dans le domaine mésoporeux avec un diamètre moyen inférieur à 20 nm (Tab. IV.8). Les clichés MET représentés sur la figure IV.14 illustrent l'évolution de la porosité en fonction du mûrissement. D'autre part, la distribution de taille de pores est globalement plus large pour les matériaux mûris comme l'indiquent les valeurs de $\Delta_{1/2} d_{\text{pore}}$ reportées dans le tableau IV.8. Les tailles de pores les plus polydisperses sont observées pour les temps de mûrissement longs, *i.e.* 17 ou 24 jours, qui correspondent à la fin de la phase de croissance explosive des cristaux de zéolithe d'après la courbe de croissance présentée en figure IV.10.

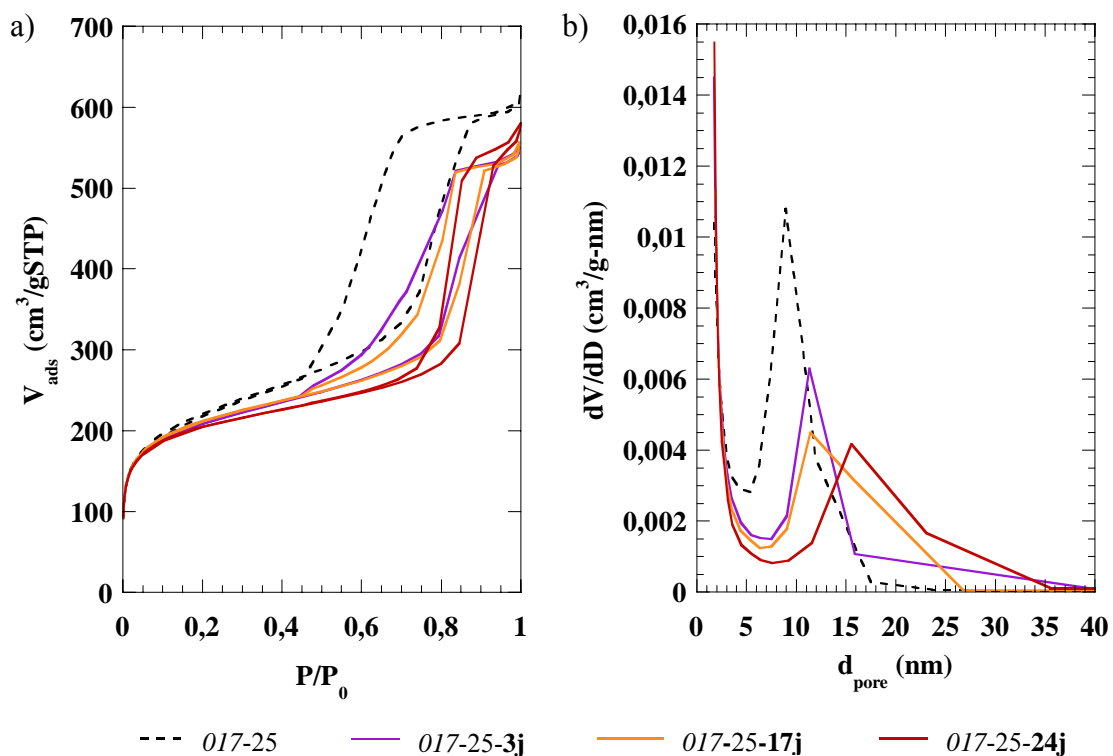


Figure IV.13 : a) isothermes d'adsorption-désorption d'azote et b) distribution BJH en adsorption des tailles de pores d'échantillons de la série 017-25 avec des temps variables de mûrissement de la solution 'MFI'

Tableau IV. 8 : caractéristiques poreuses des matériaux de la série ‘017-25’ synthétisés avec un temps variable de mûrissement de la solution ‘MFI’ ; comparaison avec la nano-zéolithe 017-25-MFI^a

Réf:	S _{BET} ± 10 (m ² /g)	V _{poreux} ± 0,05 (cm ³ /g)	V _{micro} ^b ± 0,005 (cm ³ /g)	V _{méso} ^b ± 0,05 (cm ³ /g)	d _{pore} ^c (nm)	Δ _{1/2} d _{pore} ^d (nm)
017-25	790	0,93	0,13	0,74	9	3
c017-25-5h	750	0,92	0,17	0,66	11	9
c017-25-3j	748	0,84	0,16	0,60	12	5
c017-25-7j	712	0,81	0,15	0,57	12	6
c017-25-17j	761	0,62	0,20	0,55	12	10
c017-25-24j	734	0,62	0,21	0,54	16	10
017-25-MFI ^a	523	0,51	0,14	-	45*	-

^a synthèse décrite en IV.B.1.ii

^b évalué par la méthode α -plot avec pour référence la silice LiCrospher

^c maximum de la distribution BJH dans la gamme des mésopores sur la branche d’adsorption

^d largeur à mi-hauteur de la distribution BJH des tailles de pores en adsorption

* origine interparticulaire

La mésostructuration des matériaux a également été étudiée par DRX aux bas angles. Les diffractogrammes correspondants sont donnés en figure IV.15.a. Ils montrent qu’en parallèle de l’augmentation de la taille des pores, la distance de corrélation obtenue par DRX augmente pour le matériaux mûri 5 h par rapport au non mûri. Cependant, alors que la taille moyenne des pores continue d’augmenter avec le vieillissement de la solution ‘MFI’, le signal de corrélation des différents matériaux mûris semble correspondre à une distance de corrélation plutôt stable mais avec une intensité de plus en plus faible quand le temps de mûrissement augmente. En réalité, on peut supposer que parmi les particules avec différentes diamètres de pores qui constituent ces échantillons à large distribution de taille de pores, seules les distances de corrélation correspondant aux pores les plus petits sont visibles en DRX alors que les plus grandes ne sont pas observables. Il est donc probable que ce soit la proportion de particules structurées avec de ‘petites’ tailles de pores qui diminue quand le temps de vieillissement de la solution ‘MFI’ augmente.

Si les surfaces spécifiques des matériaux restent dans la gamme 700-800 m²/g indépendamment du temps de mûrissement (Tab. IV.8), le volume poreux, de son côté, chute de 0,93 à 0,62 cm³/g et le volume microporeux augmente de 0,13 à 0,21 cm³/g lorsque le temps de mûrissement passe de 0 à 24 jours (Tab. IV.8). Le volume microporeux n’augmente en fait de manière significative qu’à partir de 17 jours de mûrissement : plus de 0,20 cm³/g de microporosité est alors obtenue. C’est aussi le temps à partir duquel la bande à 550 cm⁻¹ caractéristique des cycles à 5 de la zéolithe ‘MFI’ est observable sur les spectres IRTF présentés en figure IV.16. Par contre, les pics de diffraction des RX caractéristiques de la MFI

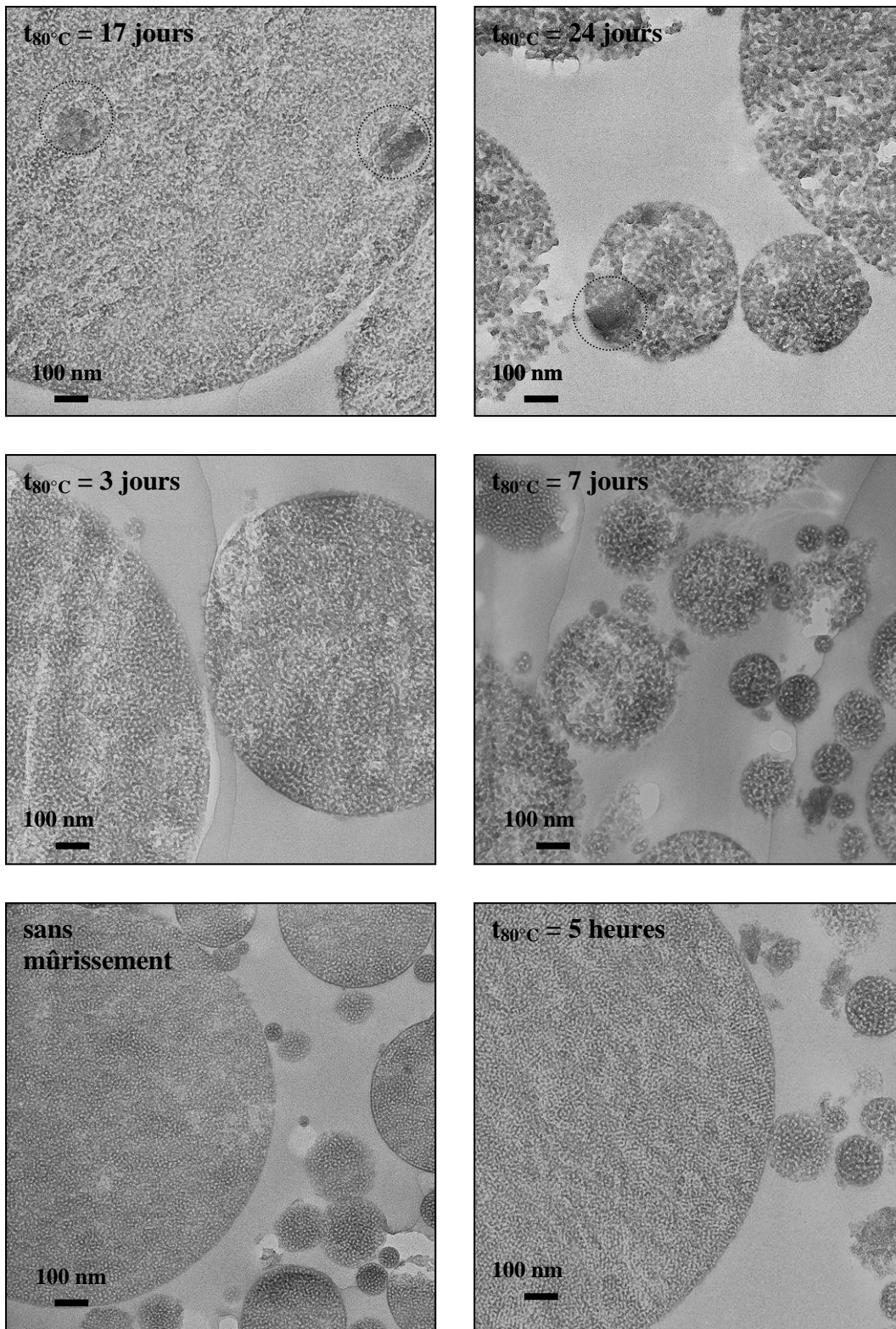


Figure IV.14 : clichés MET des échantillons de la série '017-25' synthétisés avec un temps variable de mûrissement de la solution 'MFI' à 80°C (indiqué sur le cliché) ; cristaux de zéolithe inclus dans la matrice mésoporeuse entourés sur les clichés de c017-25-17j et -24j

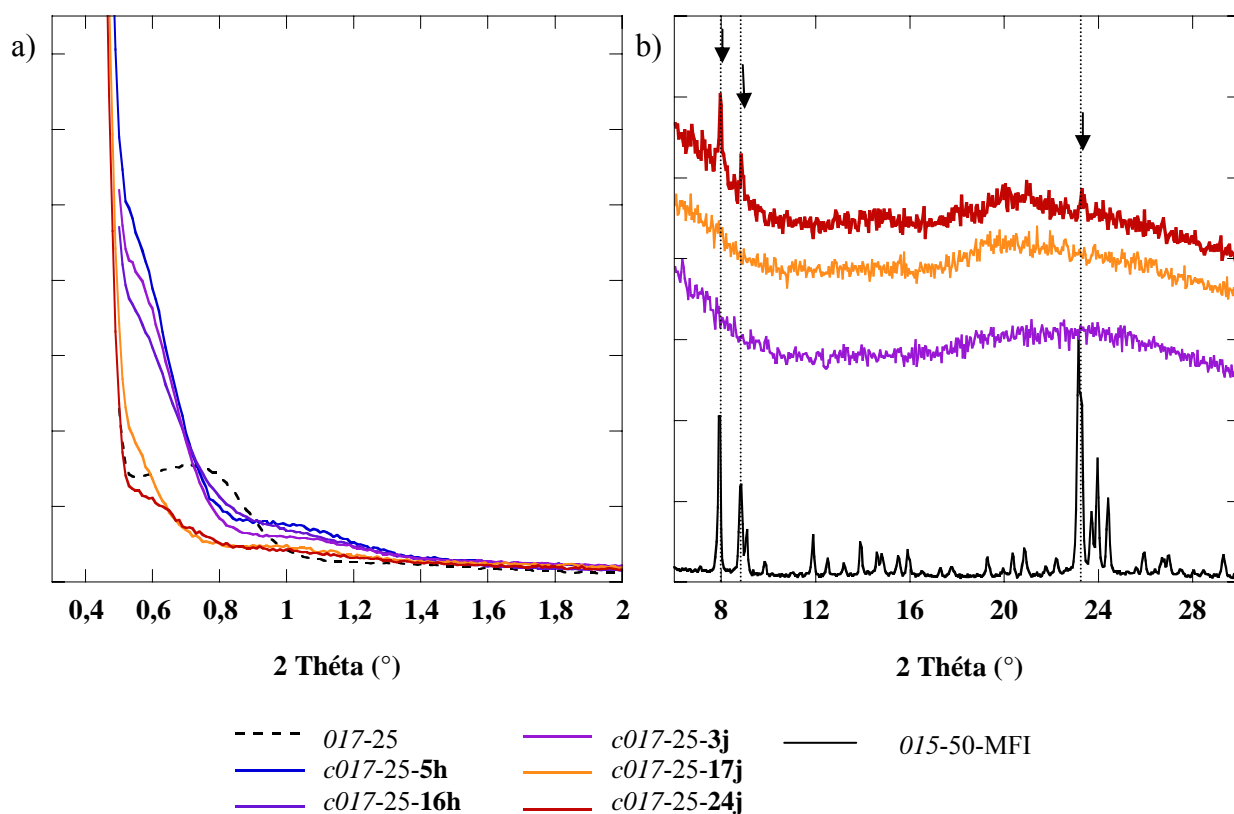


Figure IV.15 : diagrammes de DRX (a) aux bas angles et (b) aux grands angles des échantillons de la série *017-25* synthétisés avec différents temps de mûrissement de la solution 'MFI' (de 0 à 24 jours) et d'une référence purement zéolithique *015-50-MFI*

ne sont détectables qu'à partir de 24 jours de mûrissement, comme on peut le voir sur la figure II.15.b. L'observation des matériaux par MET confirme la présence de cristaux de zéolithe, de 150 à 200 nm de diamètre, inclus dans les sphères mésoporeuses des échantillons *c017-25-17j* et *c017-25-24j* (Fig. IV.14). Avant 17 jours de mûrissement, les matériaux sont amorphes et leurs spectres IRTF dans la zone $550-600\text{ cm}^{-1}$ sont très similaires à celui du matériau *017-25* synthétisé sans mûrissement. A titre de comparaison, les spectres IRTF du matériau *A-12-P123*, qui est un aluminosilicate ($\text{Si/Al} = 12$) mésostructuré synthétisé par atomisation en milieu acide selon le travail de A. Coupé [10], ainsi que du xerogel amorphe *G-023-12*, synthétisé en présence de TPAOH comme décrit en IV.B.1.i, sont représentés sur la figure IV.16. Les spectres de ces différents matériaux synthétisés aussi bien en présence de TPAOH qu'en milieu acide sont très similaires. La bande large entre 500 et 600 cm^{-1} caractéristique des cycles à 5 ou à 6 du réseau aluminosilicate semble juste un peu plus intense dans le cas des matériaux synthétisés en présence de TPAOH (*017-25* et *G-023-12*, Fig. IV.16). Ceci semble toutefois insuffisant pour en conclure que la structure du réseau aluminosilicate à l'échelle atomique est réellement différente selon que la synthèse est effectuée en présence de TPAOH ou pas.

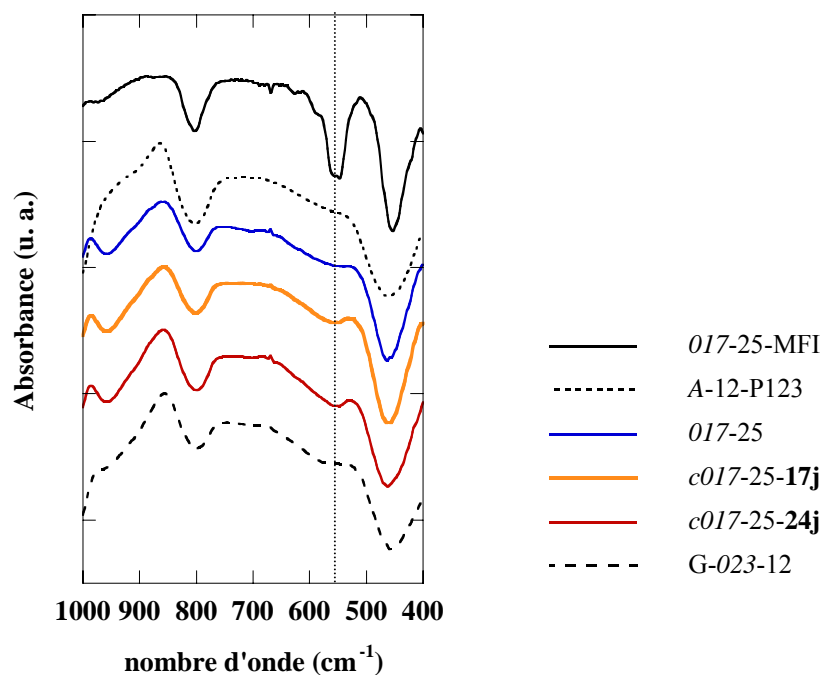


Figure IV.16 : spectres IRTF des échantillons de la série *017-25* avec ou sans mûrissement de la solution MFI ; les spectres correspondant aux temps de mûrissement inférieurs à 17 jours sont similaires au spectre de *017-25* ; comparaison avec la zéolithe *017-25-MFI*, le xerogel amorphe *G-023-12* (cf. II.B.1.i) et un matériau mésostructuré Si/Al = 12 synthétisé par atomisation selon[10] en milieu acide et en présence de Pluronic P123

Enfin, un dernier paramètre a été évalué pour les différents matériaux en fonction du temps de mûrissement à 80°C : la rugosité de la surface des mésopores. Pour rappel, la méthode de mesure du paramètre D_s représentant la rugosité de surface est expliquée en annexe D.2.iv. L'évolution de D_s en fonction du temps de mûrissement ainsi que les valeurs de D_s d'un certain nombre de matériaux de référence sont illustrées en figure IV.17. Nous avons déjà commenté dans la partie III.C.2 le fait que nos matériaux synthétisés sans mûrissement se positionnaient comme très rugueux en comparaison avec les différents matériaux de référence. Nous pouvons, à l'examen de la figure IV.17, observer une évolution de la rugosité en fonction du temps de mûrissement de la solution 'MFI' pour les matériaux de la série '*017-25*'. Dès que la solution 'MFI' est vieillie, même pendant seulement 5 h, la rugosité augmente puisque le matériau *c017-25-5h* présente une valeur de D_s de 2,80 au lieu de 2,73 sans mûrissement. La rugosité de surface semble ensuite stagner tant que le temps de traitement à 80°C reste inférieur au temps d'induction de la cristallisation, *i.e.* de 5 h à 7 jours. Ensuite, le paramètre D_s croît lorsque les temps de mûrissement permettent la formation d'entités zéolithiques cristallines clairement identifiables, *i.e.* 17 et 24 jours à 80°C.

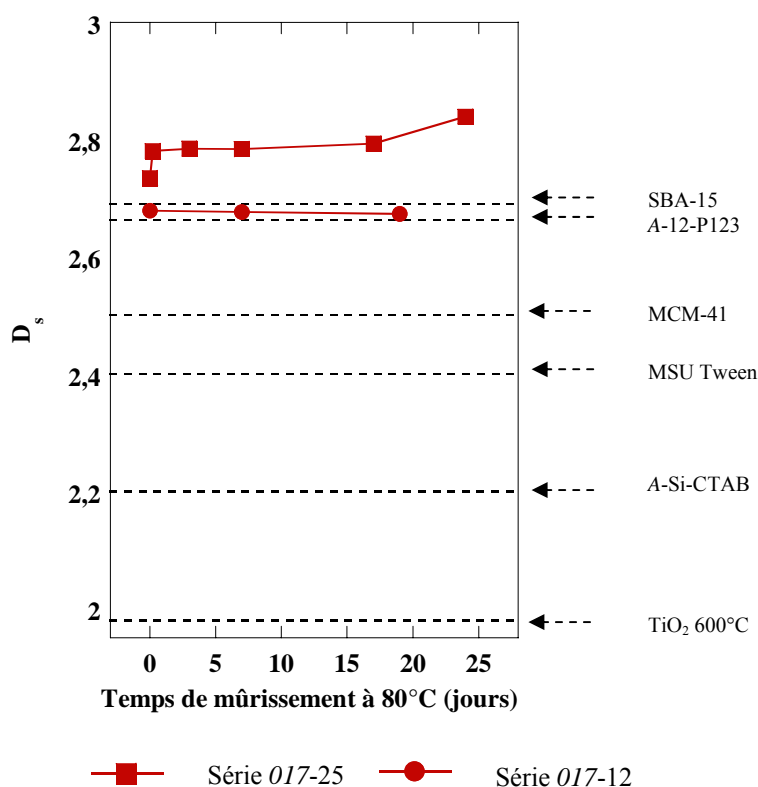


Figure IV.17 : dimension de surface des matériaux des séries ‘017-25’ et ‘017-12’ en fonction du temps de mûrissement de la solution ‘MFI’ utilisée pour leur synthèse ; comparaison avec les dimensions de surface de matériaux de référence extraites de [11]

IV.B.3.iii Structure des matériaux de la série ‘017-12’

Indépendamment du temps de mûrissement (de 0 à 19 jours), aucun signal caractéristique de la présence d’entités cristallines MFI n’a pu être observé pour les différents matériaux Si/Al = 12, ni par DRX aux grands angles, ni par spectroscopie IRTF. Même avec 19 jours de vieillissement de la solution ‘MFI’, la bande de vibration entre 550 et 600 cm^{-1} de l’échantillon *c017-12-19j* reste, en effet, large et similaire à la bande correspondant au matériau non vieilli (Fig. IV.18).

Les caractéristiques poreuses de ces matériaux, tirées de la volumétrie à l’azote, sont reportées dans le tableau IV.9 et les isothermes des 3 matériaux sont présentées sur la figure IV.19. Les isothermes des deux matériaux mûris étant quasiment superposables, il semble que la durée du mûrissement à 80°C influence peu les caractéristiques texturales des matériaux. Par contre, des différences sont observées selon qu’un prétraitement à 80°C ait eu lieu ou non. En effet, la surface spécifique, le volume poreux total, la taille des mésopores et le volume microporeux sont plus élevés pour les deux matériaux synthétisés avec mûrissement de la solution ‘MFI’ (Tab. IV.9). De plus, malgré leurs pores plus larges (8 nm au lieu de 5,5 nm),

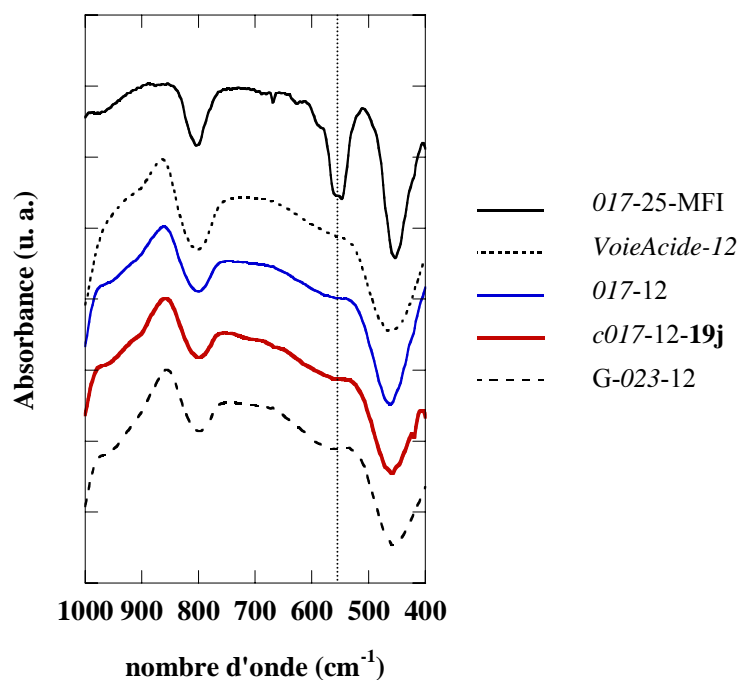


Figure IV.18 : spectres IRTF des échantillons de la série 017-12 avec ou sans mûrissement de la solution MFI ; comparaison avec la zéolithe 017-25-MFI, le xerogel amorphe G-023-12 et un matériau mésostructuré Si/Al = 12 synthétisé selon [10] en milieu acide et en présence de Pluronic P123

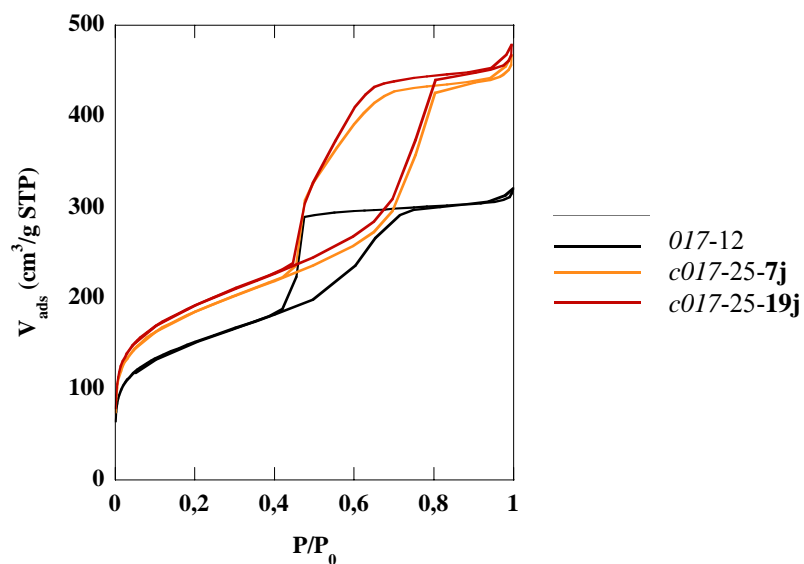


Figure IV.19 : isothermes d'adsorption désorption d'azote des matériaux de la série 017-12 avec mûrissement variable de la solution 'MFI'

Tableau IV. 9 : propriétés texturales des matériaux pure silice synthétisés avec $r = 0,17$, $Si/Al = 12$ et un temps variable de mûrissement de la solution ‘MFI’

Réf:	S_{BET} ± 10 (m^2/g)	V_{poreux} $\pm 0,05$ (cm^3/g)	V_{micro}^a $\pm 0,005$ (cm^3/g)	$V_{més0}^a$ $\pm 0,05$ (cm^3/g)	d_{pore}^b (nm)	$\Delta_{1/2} d_{pore}^c$ (nm)
<i>017-12</i>	543	0,48	0,05	0,39	5,5	3
<i>c017-12-7j</i>	665	0,71	0,08	0,56	7,5	4
<i>c017-12-19j</i>	689	0,71	0,08	0,58	8	4

^a évalué par la méthode α -plot avec pour référence la silice LiCrospher

^b maximum de la distribution BJH dans la gamme des mésopores sur la branche d’adsorption

^c largeur à mi-hauteur de la distribution BJH de taille de pores en adsorption

les matériaux obtenus avec mûrissement restent mésostructurés. Certaines zones en surface des particules peuvent même se révéler très organisées, comme on peut le voir sur le cliché MET de l’échantillon *c017-12-19j* présentés sur la figure IV.20. Enfin, malgré les variations texturales induites par le mûrissement pour ce système, il faut noter que la rugosité de surface, de son côté, ne semble pas être affectée. Le paramètre D_s mesuré pour les trois matériaux est en effet de 2,7 quel que soit le temps de prétraitement de la solution ‘MFI’ (Fig. IV.18). Il semble donc qu’il y ait une réelle différence d’évolution de la texture en fonction du temps de mûrissement selon que les système est capable de cristalliser (série ‘017-25’) ou pas (série ‘017-12’).

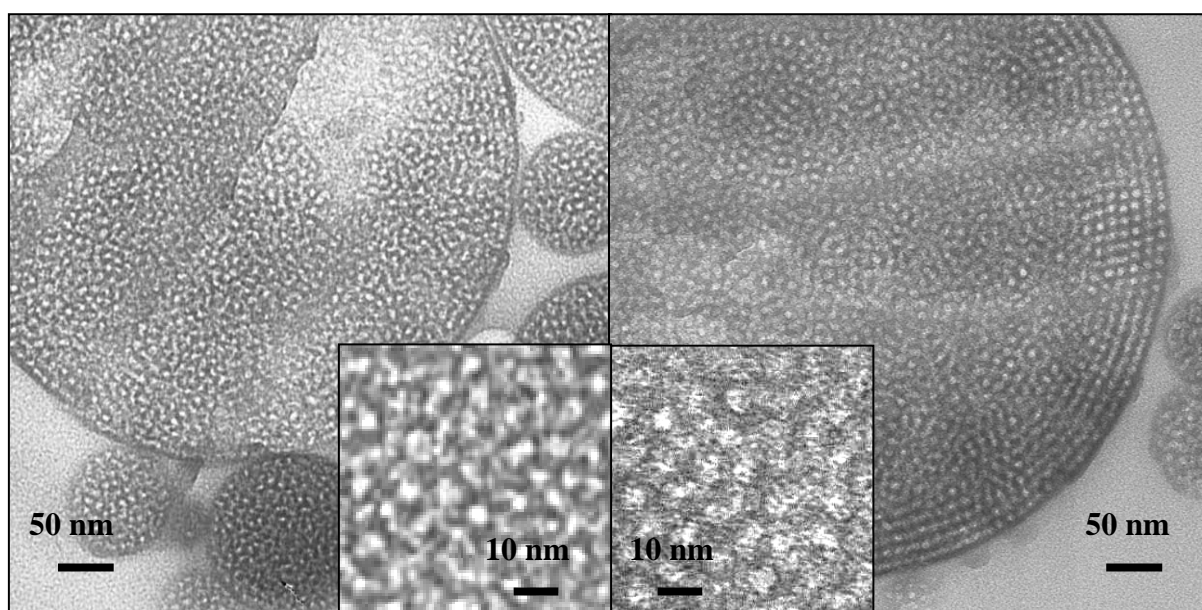


Figure IV.20 : clichés MET des échantillons *017-12* (à gauche) et *c017-12-19j* (à droite)

IV.C Conclusions

Grâce à l'étude préliminaire de la cinétique de croissance de la zéolithe MFI à partir de la solution *s017-25*, nous avons pu maîtriser l'étape de traitement thermique préliminaire aux synthèses par atomisation. Ceci nous a permis, notamment, d'obtenir des matériaux aluminosilicates combinant à la fois de hautes surface spécifique ($SBET > 700 \text{ m}^2/\text{g}$), des volumes mésoporeux et microporeux importants ($V_{\text{més}} \geq 0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$ et $V_{\text{micro}} \geq 0,20 \text{ cm}^3/\text{g}$) et des nanoparticules MFI cristallines incluses dans les particules sphériques issues de l'atomisation.

Toutefois, certaines limitations à cette approche peuvent être mises en avant. D'une part, la composition en aluminium des solutions telles que nous les formulons pouvant effectivement cristalliser de la zéolithe est limitée à $Al/(Si+Al) = 4\%$ molaire au maximum ($Si/Al > 25$). D'autre part, la teneur réelle en aluminium des cristaux de zéolithe formés est extrêmement faible ($Si/Al > 300$). De plus, l'avantage de la synthèse en voie aérosol en tant que procédé rapide et pratique est contrebalancé en terme de temps par la longueur de l'étape de mûrissement de la solution 'MFI' de $Si/Al = 25$. Enfin, la composante zéolithique des matériaux, lorsqu'elle est avérée, consiste en cristaux de 200 nm de diamètre environ inclus dans les particules sphériques mésoporeuses et non d'un matériau homogène avec des murs méso-organisés partiellement cristallisés.

Enfin, la preuve de la présence d'entités zéolithiques n'a pu être obtenue ni pour les matériaux de rapport $Si/Al = 25$ synthétisés avec des temps de mûrissement plus court que 17 jours, ni pour les matériaux de rapport $Si/Al = 12$, quel que soit le temps de mûrissement (testé jusqu'à 19 jours). Cependant, nous avons pu mettre en lumière que les signaux caractéristiques de la structure MFI étaient difficiles à mettre en évidence par DRX ou par spectroscopie IRTF, même lorsqu'une phase zéolithique étendue existe au sein du matériau. Il reste donc une incertitude quant à la possibilité que ces matériaux contiennent des entités structurées à courte distance qui seraient quand même potentiellement intéressantes en terme d'application catalytique ou de résistance hydrothermale. L'étude des performances catalytiques des matériaux ainsi que des propriétés physicochimiques et acides de leur réseau inorganique seront donc déterminantes afin d'essayer de répondre à ces questions. C'est ce qui sera abordé dans le chapitre suivant.

Références bibliographiques

- [1]. Y. Liu, W. Zhang, and T.J. Pinnavaia, *Angewandte Chemie International Edition*, (40), **2001**, 1255-1258.
- [2]. F.-S. Xiao, *Catalysis Surveys from Asia*, (8), **2004**, 151.
- [3]. Y. Liu and T.J. Pinnavaia, *Journal of Materials Chemistry*, (12), **2002**, 3179-3190.
- [4]. C.S. Tsay and A.S.T. Chiang, *Microporous and Mesoporous Materials*, (26), **1998**, 89-99.
- [5]. S. Yang, A. Navrotsky, D.J. Wesolowski, and J.A. Pople, *Chem. Mater.*, (16), **2004**, 210-219.
- [6]. T.M. Davis, *et al.*, *Nature Materials*, (5), **2006**, 400-408.
- [7]. G. Giannetto, F. Dos Santos, R. Monque, R. Galiasso, and Z. Gabelica, *Zeolites*, (15), **1995**, 719-724.
- [8]. K.-J. Chao, T.C. Tasi, M.-S. Chen, and I. Wang, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, (77), **1981**, 547-555.
- [9]. A.E. Persson, B.J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt, *Zeolites*, (15), **1995**, 611-619.
- [10]. A. Coupé, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris), **2005**
- [11]. E. Prouzet, C. Boissiere, S.S. Kim, and T.J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008 (in press)**.

Chapitre V :
caractérisation du réseau inorganique et des
propriétés acides

Introduction	153
V.A Physico-chimie du réseau inorganique – étude par spectroscopie RMN du solide.	153
V.A.1 Spectroscopie RMN ^{27}Al MAS et MQ-MAS des matériaux hydratés	154
V.A.2 Spectroscopie RMN ^{27}Al écho MAS des matériaux déshydratés	160
V.A.3 Spectroscopie RMN ^1H écho MAS et TRAPDOR $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H des matériaux déshydratés	165
V.B Propriétés catalytiques et acides	171
V.B.1 Matériaux étudiés.....	171
V.B.2 Test catalytique d'isomérisation du m-xylène.....	172
V.B.3 Etude de l'acidité des matériaux par adsorption-désorption de lutidine suivie par IRTF	181
V.B.4 Corrélation entre propriétés acides et propriétés catalytiques ?	185
V.C Conclusions	190
Références bibliographiques	192

Introduction

Nous nous intéressons dans ce chapitre aux propriétés acides des matériaux synthétisés en milieu basique par atomisation. Pour cela, nous avons sélectionné un test catalytique servant de référence au sein de l'IFP : le test d'isomérisation du m-xylène. Les propriétés catalytiques mesurées ont ainsi pu être comparées à toute une gamme de matériaux en cours de développement et à des références comme des aluminosilicates amorphes commerciaux ou des catalyseurs à base de zéolithe. En parallèle, la force et le nombre de sites acides de Brønsted ont été évalués dans les matériaux par l'adsorption d'une sonde basique, la lutidine (ou 2,6-diméthylpyridine) puis sa désorption en température suivie par IRTF.

D'autre part, un effort particulier a été dédié à la mise en évidence de corrélations entre les propriétés catalytiques des matériaux, leurs propriétés acides ainsi que leur structure poreuse. Ceci devrait nous apporter une meilleure compréhension de la réaction catalytique et de la manière dont les diverses propriétés du matériau orientent ses performances en catalyse. L'objectif final est d'avoir dégagé les paramètres critiques à prendre en compte pour adapter au mieux un matériau catalytique à une application donnée. Ceci devrait en effet permettre d'orienter judicieusement les futures synthèses vers des matériaux encore mieux optimisés.

Les propriétés acides des matériaux aluminosilicates sont liées à l'insertion d'atomes d'aluminium en coordinence 4 dans le réseau de silice qui génère des protons acides compensateurs de charges. C'est pourquoi nous avons commencé par étudier les propriétés physico-chimiques du réseau inorganique par spectroscopie RMN des noyaux ^{27}Al et ^1H .

V.A Physico-chimie du réseau inorganique – étude par spectroscopie RMN du solide

Le réseau inorganique de nos matériaux a été étudié par spectroscopie RMN du solide en collaboration avec Thierry Azais et Guillaume Laurent qui font actuellement partie du groupe de Florence Babonneau au sein du laboratoire (LCMCP). Nous nous sommes notamment intéressés à l'état de coordinence des atomes d'aluminium dans les matériaux par l'étude du noyau ^{27}Al . Dans un premier temps, la coordinence de l'aluminium a été étudiée dans les produits hydratés, *i.e.* stockés à l'air ambiant. Dans un deuxième temps, deux produits déshydratés ont été étudiés, l'état déshydraté étant a priori plus pertinent pour décrire le matériau en conditions de catalyse. Enfin, nous nous sommes intéressés aux protons de ces produits déshydratés dans le but de caractériser les sites acides du matériau.

V.A.1 Spectroscopie RMN ^{27}Al MAS et MQ-MAS des matériaux hydratés

La plupart des expériences RMN ^{27}Al MAS ont été menées en collaboration avec l'équipe d'Anne-Agathe Quoineaud du service de spectroscopie de l'IFP-Lyon. Celles qui n'ont pas été menées à l'IFP l'ont été au sein du LCMCP. Les spectres RMN ^{27}Al MAS ont été obtenus selon une séquence d'impulsion simple à 104,26 MHz sur un spectromètre Avance 400 (Bruker) dans les deux laboratoires. Seules les transitions centrales sont présentées. Du fait de la nature quadrupolaire du noyau ^{27}Al , le pulse appliqué est de $\pi/12$ afin de se placer dans des conditions d'excitation quantitative de tous les sites aluminiques. La rotation du rotor à l'angle magique pendant l'acquisition permet d'affiner les signaux en moyennant l'interaction dipolaire, l'interaction quadripolaire au premier ordre ainsi qu'une partie de l'interaction quadripolaire au second ordre. La fréquence de rotation à l'angle magique est de $\nu_{\text{rot}} = 12$ kHz. Les conditions d'acquisition sont plus amplement détaillées dans l'annexe A.2.

Nous avons tout d'abord étudié l'état de coordination de l'aluminium dans le matériau brut de synthèse le plus riche en aluminium, l'échantillon 021-6. Son spectre, présenté en figure V.1.a, ne présente qu'un seul signal positionné à 52 ppm caractéristique d'atomes d'aluminium en coordinence 4. Les atomes d'aluminium de ce matériau, semblent donc être totalement incorporés dans le réseau par substitution d'atomes de silicium en coordinence 4. Il est vraisemblable que ceci soit également vrai pour les autres matériaux synthétisés par

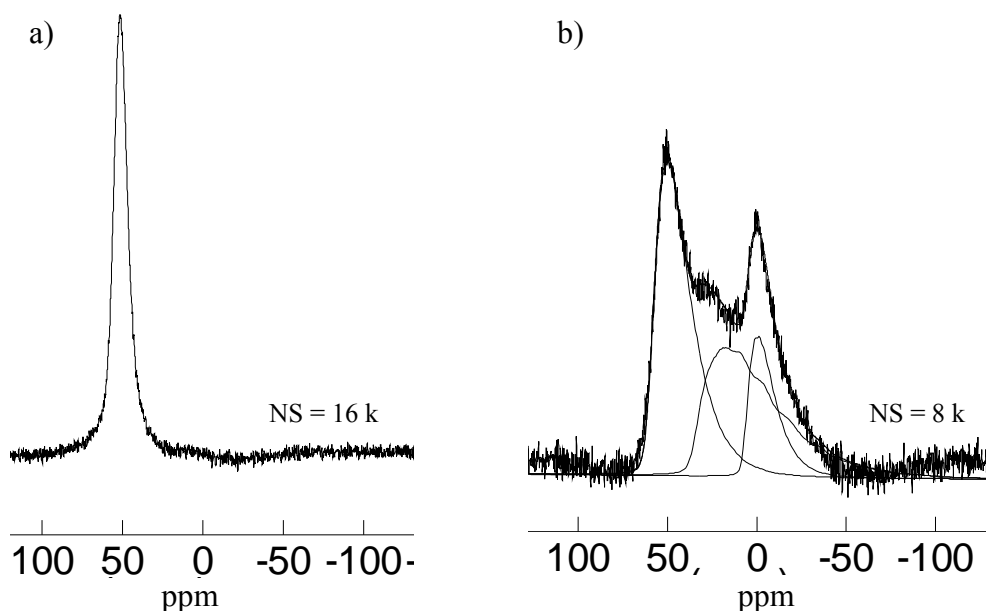


Figure V.1 : spectres RMN ^{27}Al MAS de l'échantillon 021-6 (a) brut de synthèse et (b) après calcination (AV 400, $\nu_{\text{rot}} = 12$ kHz, $\pi/12(^{27}\text{Al}) = 1$ μs , temps de recyclage = 0,5 s, référence $\delta(^{27}\text{Al}) = 0$ ppm : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 M))

atomisation en milieu basique, qui présentent tous une teneur en aluminium inférieure ou égale à celle de l'échantillon 021-6. Il est intéressant de comparer ce résultat avec l'étude, dans le cadre du travail d'A. Coupé [1], des matériaux aluminosilicates mésostructurés synthétisés par atomisation en milieu acide. Les matériaux en question, de rapport Si/Al compris entre 1 et 9,3, sont préparés à $\text{pH} = 2$, aussi bien avec du CTAB que du Pluronic P123 comme structurant. Or ces solides synthétisés en milieu acide présentent tous une proportion non négligeable d'atomes d'aluminiums en coordinence 5 et 6 avant l'élimination du structurant organique par traitement thermique. Les espèces en coordinence 5 et 6 additionnées représentent 20 à 80 % des sites aluminiques de ces matériaux, selon leur teneur croissante en aluminium. Ainsi, l'incorporation exclusive des atomes d'aluminium en coordinence 4 dans nos matériaux non calcinés pourrait être attribuable aux conditions de synthèse en milieu basique, puisque celles-ci favorisent la coordinence 4 de l'aluminium dans la solution de précurseurs. Cependant, l'influence du pH sur la coordinence de l'aluminium n'a pas été aussi clairement mise en évidence dans la littérature pour les aluminosilicates synthétisés par précipitation. Par exemple, les matériaux Al-MCM-41, pourtant synthétisés en milieu basique, peuvent comporter des aluminiums en coordinence 6 avant l'élimination du structurant organique. D'autres paramètres que le pH semblent influencer sur l'état de coordinence des atomes d'aluminium dans les Al-MCM-41 à l'issue de la synthèse, notamment la nature du précurseur aluminique [2, 3].

Le spectre du matériau 021-6 après calcination (Fig. V.1.b) présente des signaux supplémentaires par rapport au spectre du matériau non calciné (Fig. V.1.a), positionnés à environ 30 ppm et 0 ppm et attribuables respectivement à des sites Al[V] et Al[VI]. Ces espèces en coordinence 5 et 6 sont donc formées durant l'étape de traitement thermique. Les spectres de différents matériaux calcinés de teneur variable en aluminium ou synthétisés avec un temps de mûrissement variable sont présentés respectivement en figure V.2.a et V.2.b. De manière similaire au spectre de l'échantillon 021-6 calciné, deux à trois signaux sont observables sur ces spectres, attribuables à des atomes d'aluminium en coordinence 4, 5 et 6 aux alentours respectivement de 50, 30 et 0 ppm. La largeur des signaux indique une distribution de déplacements chimiques caractéristique d'une distribution de sites aluminiques due au fait que les matériaux sont amorphes. L'asymétrie des signaux, qui s'étalent vers les hauts champs, est issue de l'interaction quadripolaire au second ordre. Ainsi, les formes de raies obtenues pour ces matériaux amorphes proviennent certainement de la contribution de plusieurs des sites aluminiques l'ensemble étant caractérisé par une distribution de paramètres quadripolaires (C_Q , η_Q) et une distribution de déplacements chimiques ou isotopes. Le nombre de ces sites peut être important dans un solide amorphe, nous avons seulement cherché ici à déterminer les différentes coordinences d'aluminium existant dans le matériau ainsi que leurs proportions relatives par déconvolution des spectres. Cependant, la complexité des spectres des matériaux 017-12, 021-9 ou 021-6, par exemple,

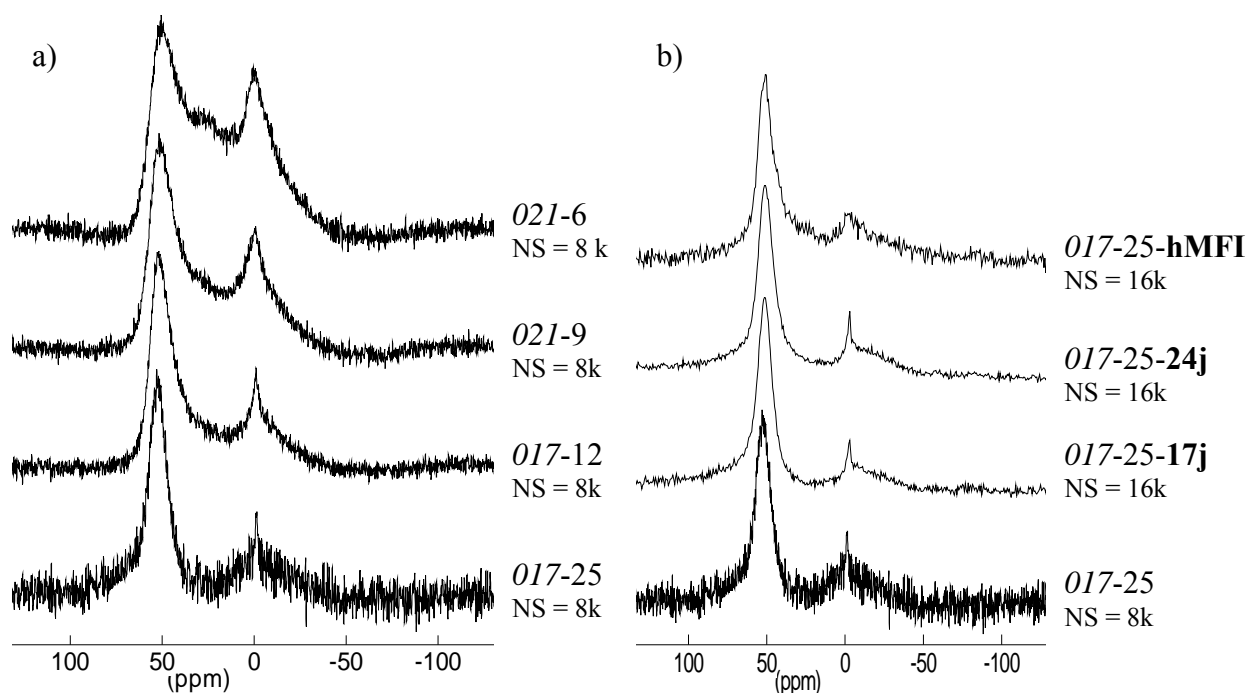


Figure V.2 : spectres RMN ^{27}Al MAS des matériaux (a) à teneur croissante en aluminium et (b) à temps de mûrissement croissant pour $\text{Si}/\text{Al} = 25$; comparaison avec la zéolithe 017-25-hMFI¹ (AV 400, $\nu_{\text{rot}} = 12$ kHz, $\pi/12(^{27}\text{Al}) = 1$ μs , temps de recyclage = 0,5 s, référence $\delta(^{27}\text{Al}) = 0$ ppm : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 M))

rend difficile l'évaluation des différentes coordinences dont les signaux sont asymétriques et se recouvrent. C'est pourquoi avons donc eu recours à une expérience MQ-MAS ^{27}Al afin d'avoir une idée des déplacements chimiques isotopes et de la largeur de chaque raie.

Afin de pouvoir décomposer les spectres RMN ^{27}Al MAS de manière satisfaisante, nous avons effectué une expérience MQ-MAS à trois quanta pour l'un des matériaux calciné (conditions expérimentales détaillées dans l'annexe A.2.vi). Cette expérience permet d'obtenir une carte en deux dimensions : la dimension F2 correspond aux signaux ^{27}Al anisotropes tels qu'observés sur les spectres RMN ^{27}Al MAS ; l'autre dimension F1 correspond aux signaux ^{27}Al exempts de l'élargissement dû à l'interaction quadrupolaire. La carte ^{27}Al MQ-MAS du matériau 017-12 est présentée en figure V.3. Trois signaux sont visibles sur cette carte. La tache de corrélation positionnée à $\delta_{\text{F1}} = 5$ ppm est attribuable à des atomes d'aluminium en coordinence 6. Ces aluminiums peuvent correspondre soit à des espèces du réseau dont la coordinence est complétée par des molécules d'eau, soit à des atomes d'aluminium extra-réseau (EFAL). La tache de corrélation large à $\delta_{\text{F1}} = 63$ ppm correspond est attribuable aux aluminium en coordinence 4. Il est très probable que cette résonance soit essentiellement la signature d'atomes d'aluminium insérés dans le réseau

¹ obtenue par synthèse hydrothermale à partir de la solution s017-25, détails donnés en annexe F

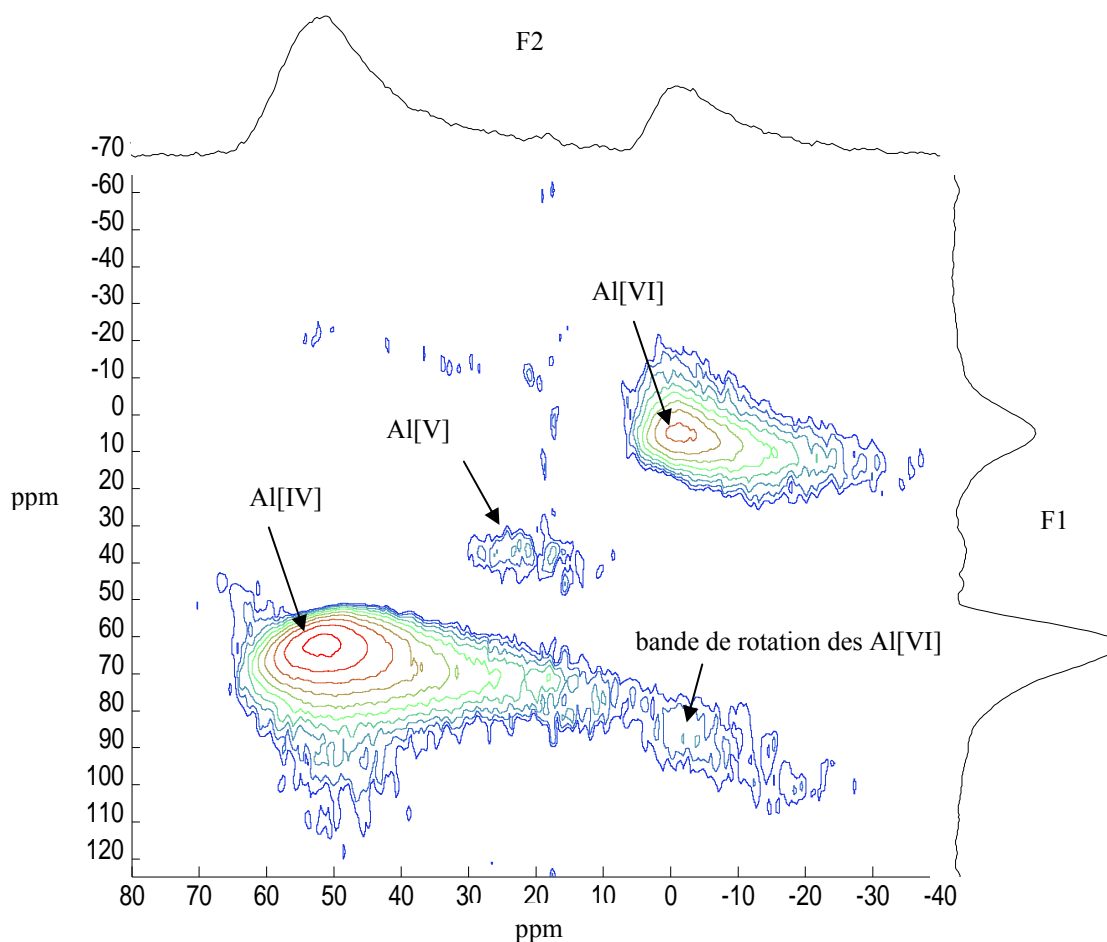


Figure V.3 : carte 2D ^{27}Al MQ-MAS de l'échantillon 017-12 calciné (hydraté) ; la projection selon la dimension F1 représente la dimension exempte du couplage quadripolaire

(AV 400, $\nu_{\text{rot}} = 12 \text{ kHz}$, $\pi/12(^{27}\text{Al}) = 1 \mu\text{s}$, temps de recyclage = 0,25 s, largeur spectrale de 40 kHz, 64 tranches, carte 'shearée', référence $\delta(^{27}\text{Al}) = 0 \text{ ppm}$: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 M))

aluminosilicate. D'autre part, cette tache de corrélation est très asymétrique dans la dimension F2, ce qui traduit une distribution importante de paramètres quadripolaires. Cependant, l'étalement de signal vers la zone $\delta_{\text{F1}} = 70 \text{ ppm}$ et $\delta_{\text{F2}} = 40$ à 30 ppm pourrait éventuellement être la signature d'un type spécifique d'aluminium en coordinence 4 : un site de coordinence 4 appartenant au réseau aluminosilicate compensé par un cation aluminique extra-réseau [4]. Les signaux des atomes d'aluminium en coordinence 4 et 6 projetés dans la dimension isotrope F1 sont larges, ce qui traduit une distribution de déplacements chimiques isotropes caractéristique d'un matériau amorphe. Enfin, le troisième signal à $\delta_{\text{iso}} = 38 \text{ ppm}$ est attribuable à des aluminium en coordinence 5. Bien que l'expérience MQ-MAS ne soit pas quantitative, nous avons pu nous baser sur ces observations pour estimer la largeur et la position des signaux constituant les spectres RMN ^{27}Al MAS.

En tenant compte des données de l'expérience MQ-MAS, nous avons procédé à la décomposition des spectres RMN ^{27}Al MAS présentés en figure V.2. Pour cela, nous avons utilisé le logiciel Dmfit 2007 développé par Dominique Massiot. Le modèle utilisé pour simuler les signaux est le modèle CzSimple qui simule des distributions gaussiennes de paramètres quadripolaires associées à un élargissement gaussien correspondant à une distribution de déplacements chimiques. La distribution gaussienne de paramètres quadripolaires a été établie par Czjzek [5] dans le cadre d'un travail sur la répartition des charges électriques à l'origine des gradients de champs électriques dans les solides amorphes. Nous avons utilisé trois signaux selon ce modèle positionnés à 59, 35 et 7 ppm pour décomposer les spectres. Le signal à 59 ppm s'élargit lorsque la teneur des matériaux en aluminium augmente. En conséquence, des constantes quadripolaires de 3 à 5 MHz ont été utilisées pour le signal à 59 ppm selon les échantillons. Les signaux à 35 ppm et à 7 ppm ont été simulés avec des constantes C_Q de l'ordre de 5 MHz. Ces valeurs de C_Q sont classiques pour des matériaux aluminosilicates amorphes calcinés [1]. L'erreur relative sur la détermination des différentes proportions de sites aluminiques est estimée à 10 %. Les proportions des différents sites aluminiques ainsi déterminées sont présentées dans le tableau V.1 et un exemple de déconvolution est représenté sur la figure V.1.b.

Tableau V.1 : proportions molaires d'aluminium en coordinence 4, 5 et 6 (calculées par décomposition et intégration des spectres RMN ^{27}Al MAS avec le logiciel Dmfit et des formes de raies du modèle CzSimple) et teneurs molaires en aluminium et en sites aluminiques en coordinence 4 par rapport aux Si+Al totaux dans les matériaux

	Al[IV] %	Al[V] %	Al[VI] %	Al[V] + Al[VI] %	Al/(Si+Al) %	Al[IV]/(Si+Al) %
021-6 brut	100	0	0	0	10,5	10,5
017-25	79	0	21	21	4,0	3,2
017-12	62	15	23	38	7,9	4,9
021-9	51	33	16	49	10,0	5,1
021-6	47	38	15	53	14,3	6,7
017-12-19j	58	18	25	43	7,9	4,6
017-25-17j	82	0	18	18	3,9	3,2
017-25-24j	80	0	20	20	4,2	3,4
017-25-hMFI	66	12	22	34	4,2	2,8

Les spectres RMN ^{27}Al MAS des matériaux synthétisés avec une concentration variable en TPAOH mais une teneur fixe en aluminium se sont révélés très similaires (non présentés ici). La teneur en TPAOH du milieu de synthèse ne semble donc pas influencer les

proportions des différents sites aluminiques mesurées après calcination des matériaux. Au contraire, les spectres présentés sur la figure V.2.a évoluent selon la teneur en aluminium des matériaux. La contribution relative des atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6 par rapport à la coordinence 4 augmente lorsque la teneur en aluminium augmente de Si/Al = 25 à Si/Al = 6 (Tab. V.1). Les premiers représentent en effet 21 % des sites aluminiques du matériau 017-25 contre 53 % dans le matériau 021-6. Toutefois, étant donné que la concentration totale en aluminium augmente dans les matériaux, la teneur absolue en Al[IV] augmente quand même, de 3,2 à 6,7 % molaire (par rapport aux Si + Al totaux) lorsque la teneur en aluminium augmente de 4 à 14,3 % molaire (Tab. V.1). Étant donné que la présence de sites acides de Brønsted est conditionnée par l'existence d'atomes d'aluminium en coordinence 4 dans le réseau, il est donc probable que le nombre de sites acides augmente également avec la teneur en aluminium dans les matériaux calcinés. D'autre part, les proportions de sites tétraédriques sont de l'ordre de 50 à 60 % dans nos matériaux ayant des rapports Si/Al = 9 ou 6, ce qui est du même ordre de grandeur que les proportions observées dans les matériaux synthétisés par atomisation en milieu acide [1]. Ainsi, la quantité d'atomes d'aluminium incorporée en coordinence 4 dans les matériaux synthétisés en milieu basique est plus grande que dans les matériaux synthétisés en milieu acide à l'issue de la synthèse, mais est équivalente après l'étape de traitement thermique.

D'autre part, les spectres des matériaux de la série '017-25', synthétisés avec et sans mûrissement à 80°C de la solution 'MFI', ont été comparés sur la figure V.1.b. Ces spectres sont très similaires et présentent essentiellement deux résonances centrées sur 52 et 0 ppm, attribuables à des sites Al[IV] et Al[VI]. Les proportions d'aluminium en coordinence 4 et 6 calculées dans ces matériaux sont, à l'erreur de mesure près, les mêmes avec 80 % de sites tétraédriques et 20 % de sites octaédriques (Tab. V.1). Ces proportions n'évoluent pas en fonction du temps de mûrissement de la solution 'MFI'. La zéolithe 017-25-hMFI², cristallisée en conditions hydrothermales à partir de la même solution 'MFI', présente d'ailleurs un spectre similaire aux matériaux synthétisés par atomisation. La seule différence consiste en un épaulement supplémentaire discernable aux alentours de 30 ppm qui démontrerait la présence d'une faible proportion (12 %) d'atomes d'aluminium en coordinence 5 dans le matériau. Nous pouvons donc en conclure que nos matériaux amorphes sont difficilement discernables de la zéolithe 017-25-hMFI par RMN de l'²⁷Al, et ce, quel que soit le degré de mûrissement de la solution 'MFI' utilisée pour leur synthèse. D'autre part, leur réseau minéral ne semble pas être modifié de manière plus drastique que celui de la zéolithe lors de l'étape de calcination. Enfin, le spectre (non montré ici), ainsi que les proportions de sites Al[IV], [V] et [VI] associées, du matériau 017-12-19j sont semblables aux données obtenues pour l'échantillon non mûri 017-12 (Tab. V.1). Ainsi, le mûrissement

² matériau dont la synthèse et les propriétés sont détaillées en annexe F

de la solution 'MFI' ne semble pas plus affecter l'état de coordinence de l'aluminium dans les matériaux de la série '017-12', que dans les matériaux de la série '017-25'.

Nous avons pu grâce, à cette étude par spectroscopie RMN de ^{27}Al obtenir des informations sur l'état de coordinence de l'aluminium dans les matériaux synthétisés par atomisation en milieu basique. Ceci est important dans la mesure où les propriétés acides de Brønsted des solides sont liées aux atomes d'aluminium insérés en coordinence 4 dans le matériau. Cependant, leurs propriétés acides sont généralement mises à profit pour la catalyse après activation préalable du matériau, c'est à dire après au moins la déshydratation du solide par traitement thermique. Il a donc semblé judicieux d'étudier plus avant la nature du réseau inorganique des matériaux à l'état déshydraté.

V.A.2 Spectroscopie RMN ^{27}Al écho MAS des matériaux déshydratés

Les matériaux 017-25 et 017-12, qui ont été précédemment décrits dans l'étude par spectroscopie RMN ^{27}Al MAS des matériaux hydratés, ont également été étudiés à l'état déshydraté. Pour cela, les deux échantillons ont été placés, dans leur rotor respectif ouvert, sous vide à 75°C pendant une nuit, puis à 200°C pendant 4 h. Les rotors ont ensuite été fermés en boîte à gants et conservés dans un dessiccateur. Les matériaux aluminosilicates déshydratés présentent en règle générale un fort élargissement des signaux aluminiques traduisant une augmentation de la constante quadripolaire C_Q sous l'effet de la déshydratation [6-8]. C'est pourquoi nos matériaux déshydratés ont été caractérisés en utilisant une séquence RMN ^{27}Al écho MAS qui doit permettre, grâce à l'écho de spin $\theta - \tau - 2\theta - \tau$ - acquisition, de refocaliser les composantes larges du spectres [9]. La séquence, ainsi que les paramètres d'acquisition, sont détaillés dans l'annexe A.2.

Dans un premier temps, le matériau 017-12 déshydraté a été analysé avec un spectromètre AV 400 (Bruker) dans un rotor de 4 mm avec une rotation à l'angle magique de 12 kHz. Le spectre ^{27}Al écho MAS obtenu est présenté sur les figures V.4.a et V.4.b (agrandissement de la raie centrale). Comparativement au spectre RMN ^{27}Al MAS de l'échantillon hydraté, représenté en figure V.4.c, les signaux de l'échantillon déshydraté sont beaucoup plus larges, traduisant des constantes quadripolaires plus grandes, et les bandes de rotations sont contenues en partie dans le pied de pic de la raie centrale. Ces deux points rendent la décomposition du spectre difficile. Afin d'en savoir plus sur le nombre de sites aluminiques, leur déplacement chimique isotrope et leur élargissement quadripolaire nous avons à nouveau eu recours à l'expérience MQ-MAS à trois quanta, pour étudier cette fois l'échantillon 017-12 déshydraté.

La carte MQ-MAS de l'échantillon 017-12 déshydraté, présentée sur la figure V.5, comporte une fois encore trois signaux attribuables à des atomes d'aluminium en coordinence 4, 5 et 6. Les déplacements chimiques isotropes sont les mêmes que ceux observés pour l'échantillon hydraté. Toutefois, cette carte MQ-MAS est très différente de celle de

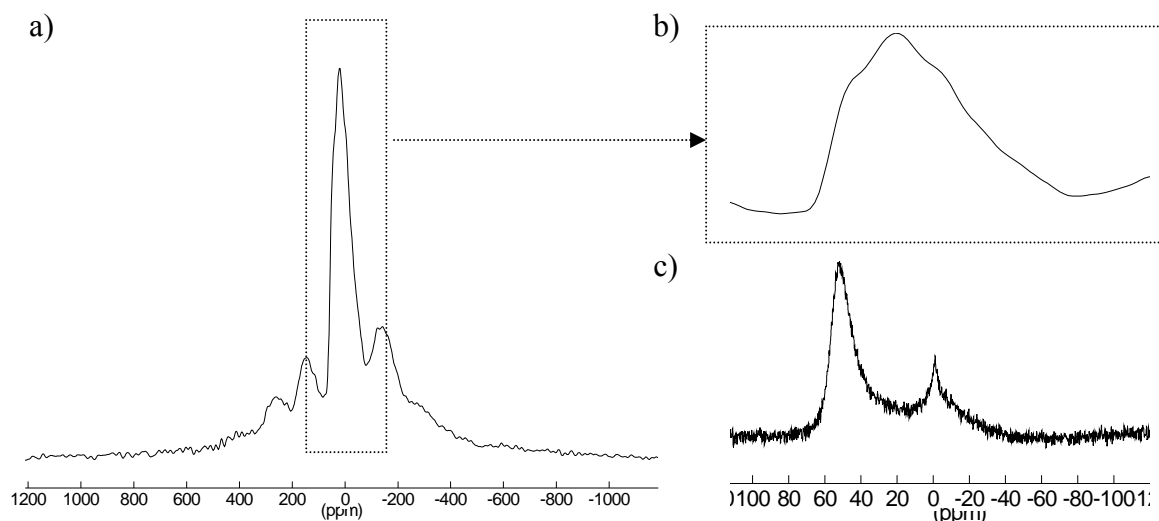


Figure V.4 : (a) et (b) spectre RMN ^{27}Al écho MAS de l'échantillon 017-12 déshydraté ; (c) spectre RMN ^{27}Al MAS de l'échantillon 017-12 hydraté

(déshydratés : AV 400, $\nu_{\text{rot}} = 14$ kHz, $\tau_{\text{écho}} = 71$ μs , $\pi/12$ (^{27}Al) = 0,6 s, référence $\delta(^{27}\text{Al}) = 0$ ppm : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 M))

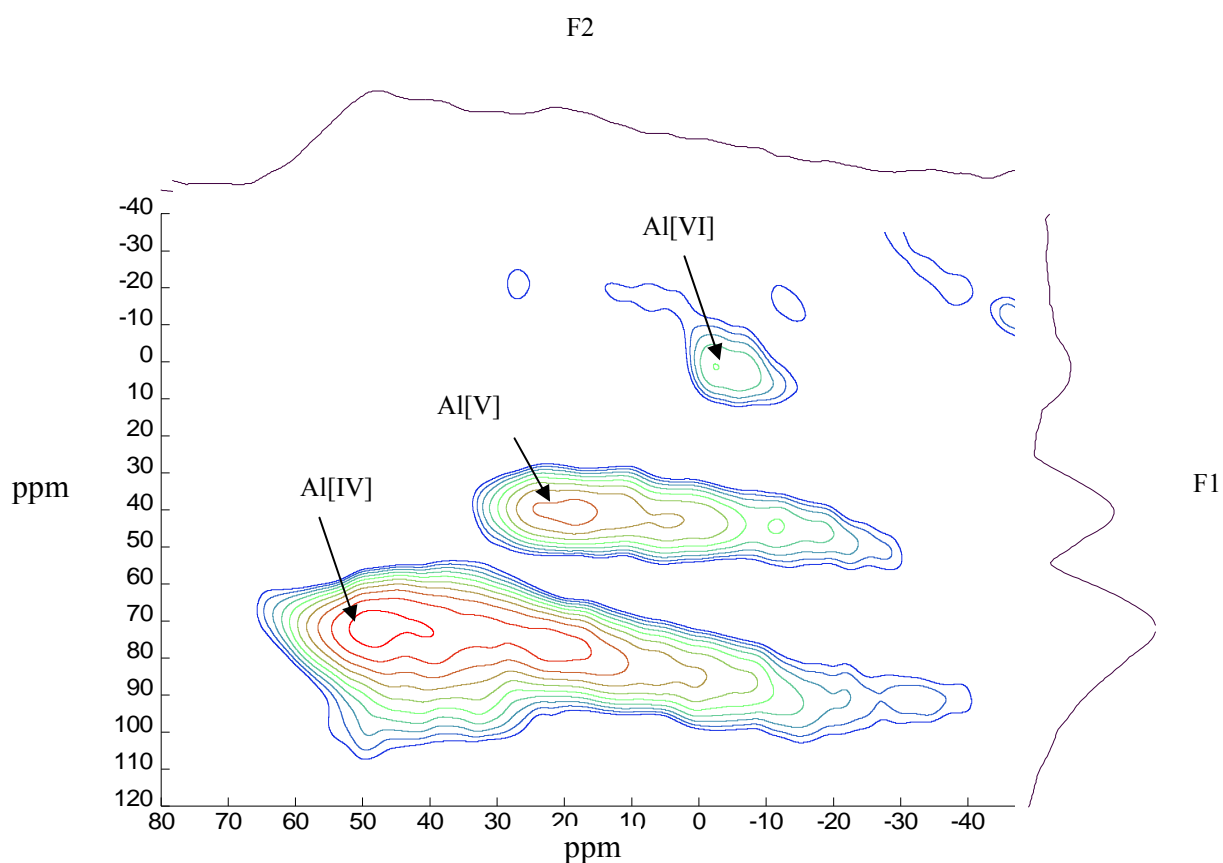


Figure V.5 : carte 2D ^{27}Al MQ-MAS de l'échantillon 017-12 déshydraté ; la projection selon la dimension F1 représente la dimension isotrope exempte du couplage quadripolaire

(AV 400, $\nu_{\text{rot}} = 12$ kHz, $\pi/12$ (^{27}Al) = 1 μs , temps de recyclage = 0,1 s, largeur spectrale de 40 kHz , 32 tranches, carte 'shearée', référence $\delta(^{27}\text{Al}) = 0$ ppm : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 M))

l'échantillon hydraté (Fig. V.3). En effet, alors que les signaux des sites Al[VI] étaient intenses et ceux des Al[IV] faibles dans le cas de l'échantillon hydraté, la tendance est complètement inversée pour l'échantillon déshydraté. De plus, les sites Al[IV] et Al[V] donnent des résonances extrêmement larges dans la dimension anisotrope F2. Ceci montre que les constantes quadripolaires C_Q de ces sites sont très élevées et ont notablement augmenté par le biais de la déshydratation du matériau. Ce phénomène a été reporté dans le cas de zéolithes déshydratées pour lesquelles des constantes quadripolaires de 12 à 15 MHz ont pu être observées pour les sites en coordinence 4 [6-8].

Les informations fournies par l'expérience MQ-MAS ont permis d'évaluer la largeur et la position des raies à utiliser pour la décomposition des spectres RMN ^{27}Al écho MAS des deux échantillons déshydratés. Toutefois, la largeur des signaux, et surtout la proximité des bandes de rotation avec la raie centrale, rendent le traitement du spectre présenté sur la figure V.4.b difficile. C'est pourquoi nous avons décidé de réitérer l'expérience avec une sonde de 2,5 mm afin de pouvoir tourner à une fréquence de rotation plus élevée (31,3 kHz), ce qui permet d'éloigner les bandes de rotation de la raie centrale. D'autre part, nous avons également décidé de travailler à haut champ afin d'obtenir des signaux plus fins en s'affranchissant un peu plus de l'interaction quadripolaire au second ordre. Ceci a pu être concrétisé grâce à une collaboration avec le groupe de Dominique Massiot (laboratoire CEHMTI d'Orléans) qui nous a permis d'accéder à leur spectromètre AV 750 (Bruker).

Les spectres des deux échantillons 017-25 et 017-12 déshydratés ainsi obtenus sont présentés sur la figure V.6. Ils ont pu être décomposés par trois raies du modèle CzSimple positionnées à 59, 35 et 3 ppm. Les proportions relatives ainsi que l'ordre de grandeur des constantes quadripolaires C_Q des atomes d'aluminium en coordinence 4, 5 et 6 ainsi évaluées sont reportées dans le tableau V.2. Pour les deux échantillons, la proportion d'aluminium en coordinence 6, qui est d'environ 20 % à l'état hydraté, chute à 3 % après déshydratation. Cette disparition de la coordinence 6 n'est pas compatible avec la présence de clusters d'alumine dans les matériaux, ou alors en très faible quantité. Ainsi, si des espèces extra-réseau sont formées lors de la calcination, ce sont plutôt des espèces aluminosiliciques ou des espèces cationiques. D'autre part, la disparition quasi-totale des Al[VI] se fait au profit des deux coordinences 4 et 5 (Tab. V.2). L'élimination de molécules d'eau de la sphère de coordinence d'espèces octaédriques pour donner des espèces tétra- et penta-édriques est vraisemblablement à l'origine de cette évolution. Ce scénario est illustré par la figure V.7. Enfin, les constantes quadripolaires des sites Al[IV] et [V] augmentent drastiquement avec la déshydratation atteignant jusqu'à des valeurs de l'ordre de 11-12 MHz contre 3 à 5 MHz avant déshydratation (Tab. V.2). De telles constantes de couplage ont été reportées dans la littérature pour les sites tétraédriques AlO_4 des zéolithes déshydratées [8, 10, 11]. Une explication proposée est que les molécules d'eau présentes à l'état hydraté participent à

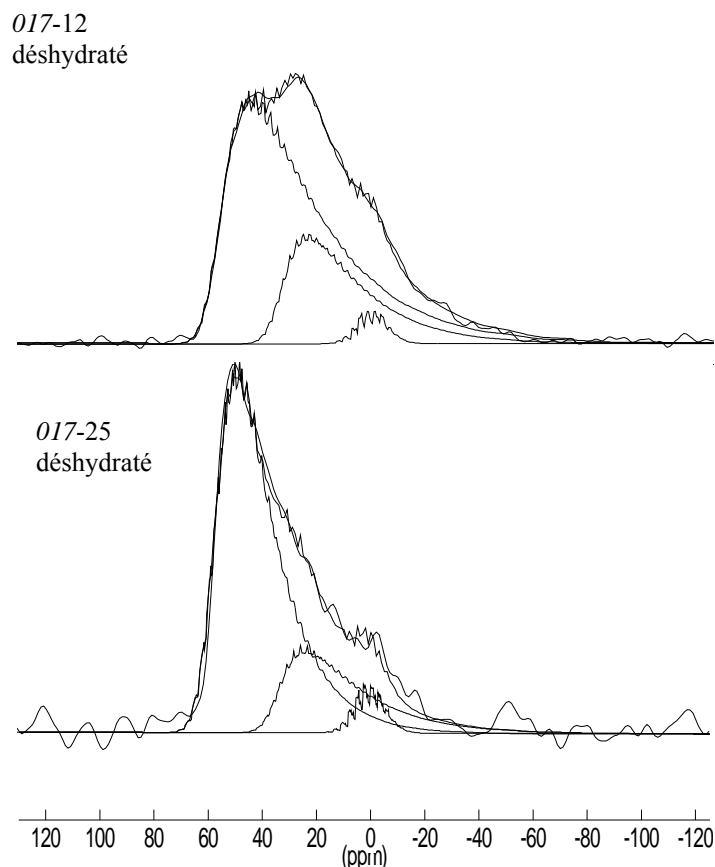


Figure V.6 : spectre RMN ^{27}Al écho MAS des échantillons déshydratés (a) 017-12 et (b) 017-25 ; décomposition du spectre b) en utilisant le logiciel Dmfit avec 3 raies du modèle CzSimple

(Bruker AV 750, $\nu_{\text{rot}} = 33,3$ kHz, $\tau_{\text{écho}} = 730$ μs , $\pi/12(^{27}\text{Al}) = 10$ μs , référence $\delta(^{27}\text{Al}) = 0$ ppm : $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ (1 M))

Tableau V.2 : évaluation des proportions relatives et de l'ordre de grandeur des paramètres C_Q des sites Al[IV], [V] et [VI] dans les matériaux 017-12 et 017-25 hydratés et déshydratés par simulation des spectres *via* le logiciel Dmfit et le modèle CzSimple

	017-12				017-25			
	déshydraté		hydraté		déshydraté		hydraté	
	%	$C_Q(\text{MHz})$	%	$C_Q(\text{MHz})$	%	$C_Q(\text{MHz})$	%	$C_Q(\text{MHz})$
Al[IV]	72	12	62	4	73	9	79	3
Al[V]	25,5	11	15	5	24	11	0	-
Al[VI]	2,5	3,5	23	4,5	3	3,5	21	4,5

(erreur relative sur l'intégration des raies : environ 10 %)

stabiliser le champ électrostatique généré par le proton de Brönsted Si-(OH)-Al, ce qui limite la valeur de la constante quadripolaire dans les échantillons hydratés [12].

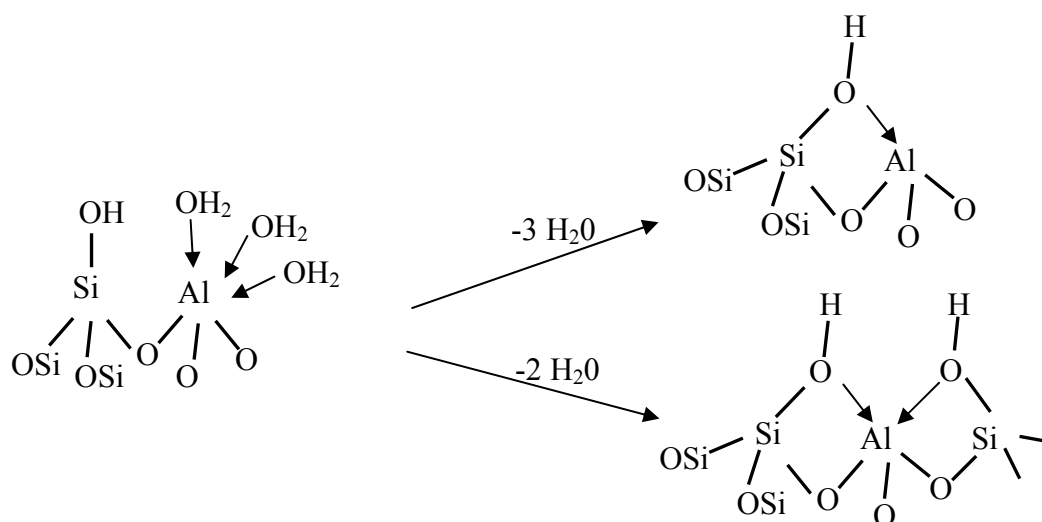


Figure V.7 : proposition de mécanisme de transformation de sites Al[VI] en sites Al[IV] ou [V] par déshydratation

Conclusions :

L'étude du réseau inorganique par RMN de l' ^{27}Al a permis de montrer que celui-ci est intégré totalement en coordinance 4 dans le matériau le plus aluminé brut de synthèse. Toutefois, l'étape de calcination modifie l'environnement local des atomes d'aluminium en menant à la formation d'atomes en coordinance 5 et 6. Ces derniers sont soit des atomes d'aluminium du réseau aluminosilicate dont la sphère de coordination est complétée par des molécules d'eau, soit des espèces extra-réseau. La coordinance 4 reste toutefois majoritaire puisqu'elle représente de 79 à 47 % des sites aluminiques selon la teneur croissante en aluminium respectivement de Si/Al = 25 à 6. Nous avons également montré que les sites aluminiques en coordinance 6 à l'état hydraté sont, pour la plupart, transformés en sites de coordinance inférieure (4 ou 5) sous l'effet de la déshydratation des matériaux. Les solides, en conditions proches de conditions catalytiques (déshydratés) comportent donc essentiellement des atomes d'aluminium en coordinance 4 ou 5. Ces espèces présentent des constantes quadripolaires importantes traduisant de forts gradients de champ électrique dans leur environnement local.

Nous avons étudié l'état de coordinance de l'aluminium dans nos matériaux car c'est l'insertion en coordinance 4 dans le réseau inorganique qui génère les sites acides de Brönsted qui nous intéressent pour les applications catalytiques. Nous allons maintenant nous intéresser

à l'étude directe des protons dans les matériaux déshydratés afin d'essayer de caractériser les protons acides de Brønsted.

V.A.3 Spectroscopie RMN ^1H écho MAS et TRAPDOR $\{^{27}\text{Al}\}$ - ^1H des matériaux déshydratés

En parallèle de l'étude par spectroscopie RMN ^{27}Al écho MAS, les échantillons déshydratés 017-12 et 017-25 ont également été étudiés par spectroscopie RMN ^1H sur le spectromètre AV 750 du CEHMTI, toujours en collaboration avec le groupe de Dominique Massiot, et plus particulièrement avec Pierre Florian. Une séquence d'écho de spin 90° - τ - 180° - τ -acquisition, où τ est un multiple de la période de rotation du rotor, a été utilisée afin de refocaliser les signaux qui sont très larges dans les matériaux déshydratés. Les spectres protons ainsi obtenus pour les matériaux 017-12 et 017-25 déshydratés sont présentés en figure V.8.

Les signaux des protons des matériaux 017-12 et 017-25 déshydratés sont assez similaires (Fig. V.8). Dans les deux cas, le spectre est constitué d'un massif large, résultant probablement d'un grand nombre de protons différents. Il a été décomposé arbitrairement par une douzaine de raies gaussiennes entre 1 et 10 ppm de manière à reproduire au mieux l'enveloppe du signal (Fig. V.8). Nous ne prétendons pas attribuer chacune de ces raies à un

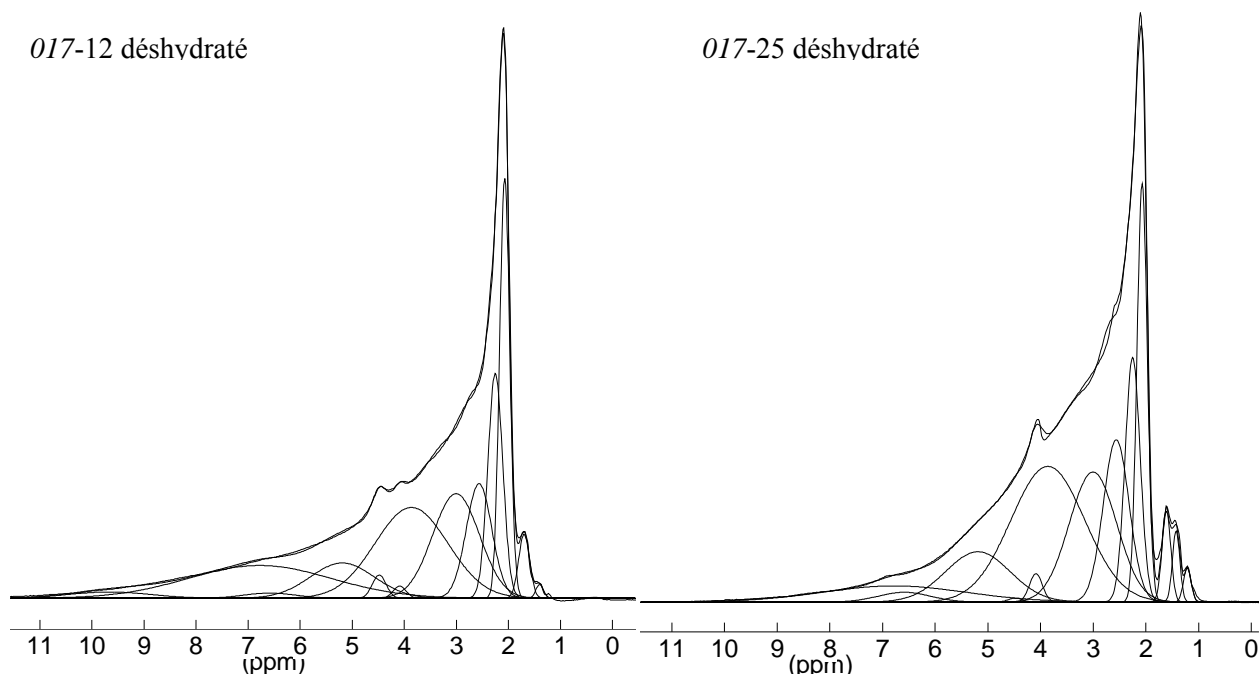


Figure V.8 : spectres RMN ^1H écho MAS des échantillon 017-12 et 017-25 déshydratés

(Bruker AV 750 MHz, $\nu_{\text{rot}} = 33,3$ kHz, sonde de 2,5 mm, $\tau_{\text{écho}} = 146$ μs , $\pi/2 = 5$ μs , temps de recyclage = 0,5 s, référence $\delta(^1\text{H}) = 0$ ppm : TMS)

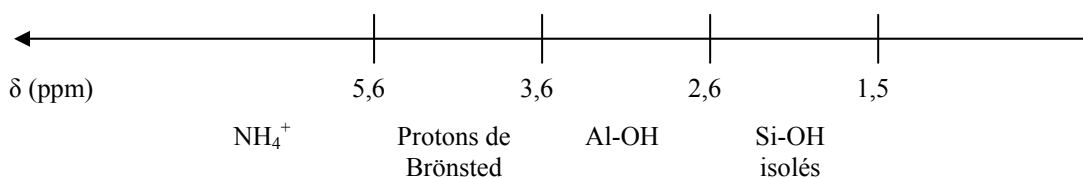


Figure V.9 : attribution commune des signaux RMN ^1H observés dans les zéolithes d'après [13]

type de proton. Par contre, nous pouvons discuter des attributions en fonction des gammes de déplacement chimique en se référant à ce qui a été proposé dans la littérature pour les zéolithes et qui est schématisé dans la figure V.9 [13].

Les signaux entre 1,5 et 2 ppm, dont le pic fin et intense à 2,1 ppm, sont caractéristiques de silanols Si-OH isolés. En dehors de ce pic fin et intense, le spectre est essentiellement constitué d'une large traîne s'étalant de 2 ppm jusqu'à 10 ppm environ. Les signaux entre 2,6 et 3,6 ppm sont généralement attribués à des groupements Al-OH et les signaux entre 3,6 et 5,6 ppm aux protons acides de Brønsted. Nous n'avons pas d'hypothèse arrêtée pour expliquer les épaulements visibles à 4,0 et 4,5 ppm. Nous pouvons également rappeler qu'un signal assez fin et intense à 4,2 ppm est attribué à des sites acides de Brønsted de la zéolithe ZSM-5 (cf. chapitre I, Fig.I.5.c) [14]. Il faut également noter que malgré les précautions prises pour conserver les matériaux déshydratés, il reste possible que de l'eau résiduelle fortement physisorbée soit présente dans les solides et participe aux signaux supérieurs à 4 ppm. Les signaux observés au-delà de 6 ppm sont souvent attribués dans la littérature à des ions ammoniums. Cette hypothèse paraît plausible dans le cas des matériaux reportés dans la littérature car ceux-ci contiennent généralement du sodium à l'issue de leur synthèse. Le sodium est généralement échangé en solution par des ammoniums, qui sont ensuite éliminés par calcination, afin de générer le solide dans sa forme acide (avec des protons compensateurs de charges) [15]. Dans notre cas, l'absence de sodium dans la solution de synthèse a rendu inutile cette étape d'échange ionique. Il y a donc peu de chances que des ions NH_4^+ soient responsable des signaux au-delà de 6 ppm. Des protons ayant des déplacements chimiques aussi élevés peuvent correspondre soit à des espèces fortement acides, soit à des groupes -OH engagés dans des liaisons hydrogène. Des études consistant à modéliser les sites acides des aluminosilicates par des complexes aluminosilsesquioxanes ont montré que des déplacements chimiques de l'ordre de 7 et 8,5 ppm pourraient correspondre à des hydroxyles engagés dans une liaison hydrogène comme représentés respectivement en figure V.10.a et V.10.b [16]. Au global, nous observons donc dans nos matériaux une large distribution de protons donnant un signal entre 3,5 et 10 ppm pouvant correspondre à des sites acides Brønsted. Ces derniers peuvent être des hydroxyles pontant, comme dans les zéolithes, mais aussi d'autres structures coexistant dans le solide, comme des silanols à proximité

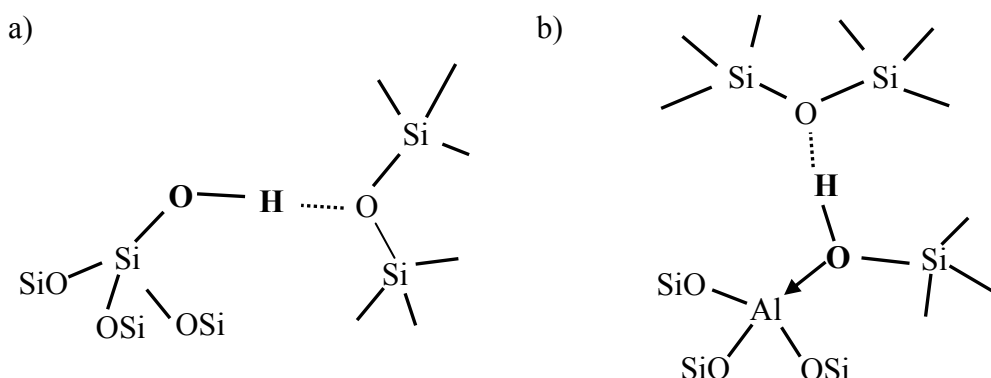


Figure V.10 : exemples d'espèces hydroxyles engagées dans une liaison hydrogène qui pourraient correspondre à des déplacements chimiques de l'ordre de (a) 7 ppm et (b) 8,5 ppm [16]

d'atomes d'aluminium en insaturation de coordinence, ou encore des Al-OH, tels que cela a été proposé pour les aluminosilicates amorphes 'classiques' [17, 18].

Afin d'en savoir plus expérimentalement sur les espèces pouvant correspondre aux signaux RMN ^1H observés précédemment, des expériences TRAPDOR $\{^{27}\text{Al}\}\text{-}^1\text{H}$ ont été menées afin d'obtenir des informations sur les interactions $^{27}\text{Al}\text{-}^1\text{H}$ dans nos matériaux. Comme détaillé en annexe A.2, la séquence TRAPDOR (transfert de population par double résonance) consiste en un écho de spin ^1H $\pi/2 - \tau - \pi - \tau$ - acquisition, similaire à l'expérience précédente, avec en plus une réintroduction de l'interaction dipolaire $^1\text{H}\text{-}^{27}\text{Al}$ par irradiation de l'aluminium pendant la première période τ . Concrètement, un proton sensible à un aluminium voisin voit son signal diminué sur le spectre TRAPDOR par rapport au signal obtenu par la même séquence ^1H écho MAS sans irradiation de l' ^{27}Al . Pour une valeur de τ donnée, la différence entre le spectre RMN ^1H écho MAS et le spectre TRAPDOR permet de déterminer la fraction de protons sensibles à l'irradiation de l'aluminium. Plusieurs couples de spectres (^1H écho MAS ; TRAPDOR) sont enregistrés en faisant varier le temps τ . Tous les spectres d'un échantillon sont décomposés avec la même base de raies gaussiennes, représentée sur les spectres ^1H écho MAS présentés sur la figure V.8, en faisant seulement varier leur intensité. Ainsi, la fraction relative de protons sensibles à l'effet TRAPDOR peut être calculée par $(S_0 - S)/S_0$, où S_0 est l'aire du signal RMN ^1H écho MAS et S l'aire du signal TRAPDOR. Ce calcul est effectué pour chaque valeur de τ et pour chaque raie gaussienne séparément. Les signaux semblant évoluer de manière similaire sont ensuite regroupés. Les courbes d'évolution des fractions TRAPDOR en fonction de τ sont représentées sur les figures V.11.a et b respectivement pour les matériaux 017-12 et 017-25 déshydratés.

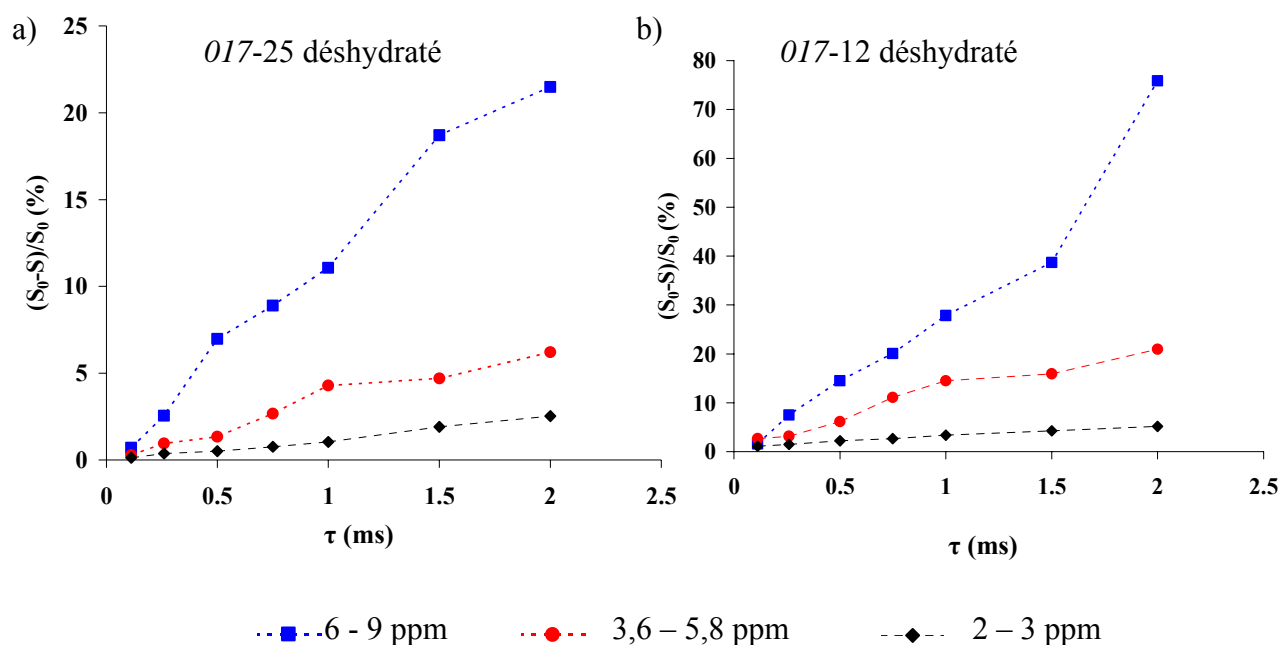


Figure V.11 : évolution des fractions de protons $(S_0-S)/S_0$ touchés par l'effet TRAPDOR en fonction du temps τ d'irradiation de l'aluminium

Les protons résonnant entre 1,5 et 2 ppm ne sont pas sensibles au TRAPDOR et ne sont pas représentés sur la figure V.9. Ces protons sont donc effectivement attribuables à des silanols qui n'ont *a priori* pas d'aluminium dans leur voisinage direct. Les protons résonnant à 2 – 3 ppm sont assez peu influencés par l'effet TRAPDOR alors que les protons plus déblindés réagissent dans une plus grande mesure. Or l'effet TRAPDOR est proportionnel au couplage dipolaire $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$. Aussi, nous pouvons déduire de ces courbes que les protons à 2 - 3 ppm, 3,6 - 5,8 puis à 6 - 9 ppm dans cet ordre développent un couplage dipolaire, avec un aluminium voisin, d'intensité croissante. Ce couplage étant lui-même proportionnel à $1/r^3$, les interprétations de l'effet TRAPDOR reposent souvent sur l'analyse des proximités spatiales $^1\text{H}-^{27}\text{Al}$. Or les signaux à 2 – 3 ppm sont visiblement peu sensibles au TRAPDOR, avec seulement 2,5 à 5 % de ces protons touchés pour $\tau = 2$ ms selon le matériau (Fig. V.11). Ces protons pourraient donc être des silanols possédant un aluminium dans leur voisinage. Les protons signant à 3,6 – 5,8 ppm sont plus sensibles au TRAPDOR que les précédents. Ceux-ci seraient compatibles avec des sites acides de Brønsted, éventuellement des hydroxyles pontant $\text{Si}(\text{OH})\text{Al}$. Enfin, le groupe de protons fortement déblindés entre 6 et 9 ppm est étonnamment sensible à l'effet TRAPDOR (Fig. V.11). Ils sont donc manifestement localisés à proximité d'un aluminium. Toutefois, si l'on considère que le couplage dipolaire est également dépendant de la rigidité/mobilité du groupement considéré, nous pouvons proposer que cette grande sensibilité à l'effet TRAPDOR peut être due à une moins grande mobilité de

ces protons déblindés par rapport aux précédents. Ceci pourrait être cohérent avec la proposition d'attribution des signaux à 6 – 9 ppm à des hydroxyles pontant Si(OH)Al engagés dans une liaison hydrogène (Fig. V.10.b).

Conclusions :

L'étude du réseau inorganique par spectroscopie RMN ^{27}Al a permis de montrer que l'aluminium est intégré totalement en coordinence 4 dans notre matériau le plus aluminé. Il est probable qu'il en soit de même pour les matériaux moins riches en aluminium. Toutefois, la calcination des matériaux provoque des modifications structurales dans le réseau. La formation de sites Al[V] et Al[VI] est en effet observée, dans une proportion d'autant plus grande que la teneur en aluminium du matériau est élevée. La coordinence 4 reste toutefois majoritaire et la teneur des matériaux en sites de coordinence 4 augmente de $\text{Al[IV]/(Si+Al)} = 3,2$ à $6,2$ % molaire lorsque la teneur en aluminium des matériaux augmente de $\text{Al/(Si+Al)} = 4$ à $14,3$ % molaire. Une augmentation de la concentration en sites acides de Brönsted est donc attendue avec la teneur en aluminium.

Les atomes d'aluminium en coordinence 5 et 6 correspondent soit à des espèces du réseau aluminosilicate dont la sphère de coordination est complétée par des molécules d'eau, soit à des espèces extra-réseau générées par hydrolyse du mur inorganique pendant la calcination. Après calcination puis déshydratation, les sites Al[VI] ont quantitativement disparu au profit de l'apparition de sites Al[IV] et Al[V]. La coordinence 6 étant réversible selon les conditions d'hydratation, nous en avons déduit que si des EFAl sont formés au moment de la calcination, ils ne sont pas constitués de particules d'alumine mais plutôt de clusters aluminosiliciques ou d'espèces cationiques. Les aluminiums 4 et 5 des échantillons déshydratés affichent des constantes quadripolaires très importantes, ce qui traduit l'existence de forts gradients de champ électrique dans leur environnement local.

L'étude des matériaux déshydratés par spectroscopie RMN ^1H a montré l'existence d'une large distribution de sites de protons dans les deux échantillons 017-12 et 017-25 étudiés déshydratés. L'expérience $\{^{27}\text{Al}\}\text{-}^1\text{H}$ TRAPDOR nous a permis de proposer une attribution expérimentale des signaux RMN ^1H . Les signaux à plus haut champ, entre 1,5 et 3 ppm, seraient des silanols. Les silanols résonnant entre 1,5 et 2 ppm, ne comporteraient pas d'aluminium dans leur voisinage, alors que ceux résonnant entre 2 et 3 ppm se situeraient à proximité d'un aluminium. Les signaux entre 3,6 et 5,6 ppm sont attribués à des sites acides de Brönsted, éventuellement sous la forme d'hydroxyles pontant Si(OH)Al par similitude avec la zéolithe H-ZSM-5. Nous proposons pour les signaux fortement déblindés, de 6 à 9 ppm, une attribution également à des hydroxyles acide de Brönsted qui seraient de surcroît engagés dans une liaison hydrogène avec un oxygène du réseau inorganique, ou encore un oxygène d'une espèce extra-réseau.

Enfin, bien que cela n'ait pas été effectué dans ce travail, nous aurions pu étudier par spectroscopie IRTF directe la zone de vibration des -OH . Un échange isotopique progressif des protons par du deutérium, aurait pu éventuellement nous donner une idée plus précise du nombre de types de protons présents dans nos solides, ainsi que de la force des liaisons O-H.

A la suite de cette approche spectroscopique, nous allons aborder la caractérisation de l'acidité de nos matériaux de manière plus indirecte, mais probablement plus riche en informations pour ce qui est de l'évaluation du potentiel de nos matériaux pour la catalyse acide. Nous avons, en effet, étudié leurs propriétés catalytiques pour une réaction test nécessitant un catalyseur acide de Brønsted : l'isomérisation du métaxylène. En parallèle, l'interaction des sites acides de Brønsted avec une sonde basique a été suivie par IRTF afin d'évaluer leur force et leur nombre.

V.B Propriétés catalytiques et acides

Les propriétés acides des aluminosilicates mésoporeux synthétisés en milieu basique ont été évaluées au sein de l'IFP-Lyon par des expériences de catalyse de l'isomérisation du m-xylène et par adsorption-désorption de lutidine suivie par IRTF. Les tests catalytiques ont été effectués dans le département Génie des Matériaux Divisés qui exploite cette expérience en routine afin d'évaluer le potentiel des matériaux par rapport à des catalyseurs de référence comme la zéolithe Y. Les expériences d'adsorption de lutidine ont été menées en collaboration avec l'équipe 'spectroscopie' d'Anne-Agathe Quoineaud. La comparaison des résultats avec à d'autres matériaux de type zéolithe ou Al-SBA-15 a ainsi permis d'évaluer le potentiel de nos matériaux en tant que catalyseurs acides.

V.B.1 Matériaux étudiés

Les matériaux synthétisés par atomisation, sans mûrissement de la solution 'MFI', étudiés dans cette partie V.B, ne sont pas strictement les mêmes que ceux présentés dans le chapitre III. En effet, afin de pouvoir tester les matériaux en catalyse de l'isomérisation du m-xylène, ils ont du être synthétisés en plus grande quantité que pour les études texturales précédentes, soit avec une quantité totale de précurseurs inorganiques dans la solution de synthèse de $n_{\text{Si+Al}} = 0,09$ mol au lieu de 0,03 mol. Ces nouveaux matériaux seront notés cX-Y où 'c' désigne un matériau synthétisé en quantité suffisante pour effectuer un test catalytique ; X = 015 à 023 selon la valeur du rapport molaire TPAOH/M de 0,15 à 0,23 ; Y = Si/Al molaire.

A titre de comparaison, les isothermes d'adsorption d'azote des différents matériaux synthétisés en petite quantité et en grande quantité ont été superposées et regroupées sur la figure F.1 présentée dans l'annexe F. Il s'avère, d'après l'examen de ces isothermes que la modification du volume de synthèse induit, dans certains cas, l'obtention de caractéristiques texturales différentes. Les tailles de pores sont en général similaires quel que soit le volume de la synthèse. Au contraire, les volumes méso- ou microporeux de certains matériaux sont différents de ceux présentés dans le chapitre III. A cause de ces variations, la surface spécifique peut être aussi modifiée. D'autre part, l'accessibilité des mésopores semble également varier pour certaines compositions puisque des fermetures verticales d'hystérèse à la désorption peuvent être obtenues alors qu'elles n'existaient pas pour un petit volume de synthèse. Il ne nous est pas possible pour le moment d'expliquer ces variations. A notre connaissance, elles ne proviennent pas de l'étape de calcination mais bien de l'étape de synthèse. Les paramètres de débit et de température du procédé n'ont pas été variés. A notre connaissance, les variations de la température ambiante durant la phase d'hydrolyse du TEOS dans la solution 'MFI' ne semblent pas non plus être incriminables. Au contraire, nous

soupçonnons que les conditions d'agitation durant cette étape sont critiques. Toutefois, nous n'avons pas pu pour le moment confirmer cette hypothèse de manière systématique. La composition et les caractéristiques poreuses des matériaux synthétisés pour l'étude de leur acidité et de leur activité catalytique sont également récapitulées dans le tableau V.3.

Nous rappelons également que les matériaux aluminosilicates synthétisés avec mûrissement de la solution 'MFI' présentés dans le chapitre IV avaient été synthétisés dès l'étude structurale en quantité suffisante pour effectuer les études d'acidité et d'activité catalytique (quantité de solution de synthèse : $n_{\text{Si+Al}} = 0,09$ mol). C'est pourquoi ils avaient été désignés dès le chapitre IV selon une nomenclature similaire : cX-Y-Z où Z indique le temps de mûrissement de la solution 'MFI'. La composition et les caractéristiques texturales de ces différents matériaux synthétisés sont rappelées dans le tableau V.3.

Tableau V.3 : composition chimique et caractéristiques poreuses des matériaux testés en catalyse de l'isomérisation du m-xylène

Echantillon	Si/Al _{mes} ^a (mol.)	%Al _{mes} ^a (mol.)	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} ^b (m ² /g)	S _{mésomacro} ^b (m ² /g)	V _{tot} (cm ³ /g)	V _{micro} ^b (cm ³ /g)	V _{mésom} ^b (cm ³ /g)	d _{pore} ^c (nm)
c015-50	47	2,1	802	267	535	0,76	0,10	0,57	7
c019-50	39	2,5	796	611	145	0,78	0,24	0,37	16
c017-25	24	4,0	779	325	454	0,71	0,12	0,52	7
c017-25-3j	29	3,3	748	408	340	0,84	0,17	0,60	12
c017-25-7j	24	4,0	712	382	330	0,81	0,15	0,57	12
c017-25-17j	25	3,9	761	471	290	0,84	0,20	0,55	12
c017-25-24j	23	4,2	735	494	241	0,87	0,21	0,54	16
c023-12	12	8,0	412	282	130	0,5	0,11	0,24	12
c019-12	12	7,7	553	208	345	0,53	0,08	0,41	6,5
c017-12	15	6,3	635	216	419	0,52	0,08	0,41	5,5
017-12-7j	16	6,0	665	226	439	0,71	0,08	0,56	8
017-12-19j	12	7,9	689	227	462	0,71	0,08	0,58	7
c021-9	9	10,1	351	143	208	0,41	0,04	0,33	8

^a déterminé par analyses élémentaires

^b déterminé par la méthode de l'alpha-plot en référence à la silice non poreuse LiCrospher

^c correspondant au maximum de la distribution BJH de taille de pores en adsorption

V.B.2 Test catalytique d'isomérisation du m-xylène

Les tests d'isomérisation du métaxylène ont été effectués à l'IFP-Lyon. 500 mg de matériaux sont mélangés avec du carborendum et placés dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Le catalyseur est activé par un traitement thermique à 350°C sous air sec. Un flux de m-xylène à 0,01 ml/min est ensuite fixé en entrée du réacteur. Les différents produits formés,

selon le schéma réactionnel de l'isomérisation du m-xylène présenté en figure V.10, sont principalement l'o-xylène, le p-xylène, le benzène et le triméthylbenzène. La proportion de ces différents produits formés, ainsi que celle du m-xylène non converti ou reformé, sont mesurées par chromatographie en phase gaz (CPG) du flux sortant. Ces analyses sont effectuées toutes les 15 min, en démarrant 10 min après le début d'injection du m-xylène. L'activité catalytique d'un matériau à un instant t peut être calculée à partir de la conversion mesurée à ce temps t par :

$$\text{Activité (t)} = \frac{\text{Conversion (t)} \times D_{\text{xyl.}} \times \rho_{\text{xyl.}}}{M_{\text{xyl.}} \times m_{\text{cata}}} \quad (\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1})$$

où la conversion est le pourcentage de réactif consommé à l'instant t déterminé par CPG des effluents, $D_{\text{xyl.}}$ est le débit de m-xylène durant le test catalytique en cm^3/h , $\rho_{\text{xyl.}}$ est la densité du m-xylène en g/cm^3 , $M_{\text{xyl.}}$ la masse molaire du m-xylène et m_{cata} la masse de matériau introduite dans le réacteur. La grandeur 'activité catalytique' des matériaux dont nous discuterons par la suite pour comparer les matériaux est définie ici comme étant l'activité calculée dans les premiers temps du contact du catalyseur avec les réactifs, c'est à dire au premier temps de mesure, $t = 10 \text{ min}$. Cette grandeur, ainsi que les caractéristiques des différents matériaux testés, sont reportées dans le tableau V.4.

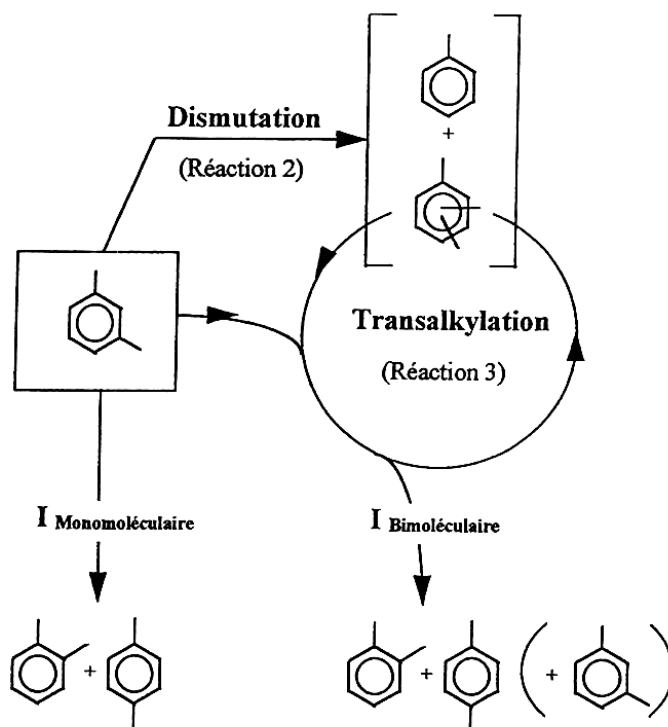


Figure V.10 : schéma réactionnel de la réaction d'isomérisation m-xylène

Tableau V.4 : composition, propriétés texturales et activités catalytiques des matériaux synthétisés par atomisation en milieu basique testés en isomérisation du m-xylène ; comparaison avec des matériaux de référence amorphe ou cristallins

Echantillon	Si/Al _{mes} ^a (mol.)	%Al _{mes} ^a (mol.)	S _{BET} (m ² /g)	S _{micro} ^b (m ² /g)	S _{mésio+macro} ^b (m ² /g)	activité iso- masse (mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	activité iso- S _{BET} (μmol.h ⁻¹ .m ⁻²)	activité iso- S _{micro} (μmol.h ⁻¹ .m ⁻²)
c015-50	47	2,1	802	267	535	0,78	0,97	2,91
c019-50	39	2,5	796	611	145	1,00	1,32	1,63
c017-25	24	4,0	779	325	454	2,34	3,01	7,21
c017-25-3j	29	3,3	748	408	340	2,90	3,90	7,15
c017-25-7j	24	4,0	712	382	330	2,88	4,04	7,53
c017-25-17j	25	3,9	761	471	290	3,09	4,07	6,58
c017-25-24j	23	4,2	735	494	241	3,17	4,32	6,43
017-25-hMFI ¹	23	4,2	538	195	343	3,23	6,01	16,58
SBA-1 ²	25	3,9	881	285	596	1,32	1,50	4,64
c023-12	12	8,0	412	282	130	3,61	8,77	12,81
c019-12	12	7,7	553	208	345	3,48	6,29	16,72
c017-12	15	6,3	635	216	419	3,12	4,91	14,43
c017-12-7j	16	6,0	665	226	439	3,51	5,29	15,57
c017-12-19j	12	7,9	689	227	462	2,44	3,54	10,74
Y/Alumine ³	15	6,2	309	84	225	2,64	8,64	31,78
SBA-2 ⁵	12	7,7	739	183	596	1,65	2,24	9,05
A-12-P123 ^{4*}	12	7,7	299	73	226	0,27	0,91	-
Grace 94 ⁶	13	7,0	457	-	-	0,42	0,92	-
c021-9	9	10,1	351	143	208	2,35	6,71	16,47

^a déterminé par analyses élémentaires

^b déterminés par la méthode des α -plot avec pour référence non-poreuse la silice LiCrospher

¹ zéolithe MFI aluminée synthétisée par traitement hydrothermal (170°C, 5 jours) d'une solution s017-25 ; test effectué avec 500 mg de zéolithe pure

² matériaux types Al-SBA-15, synthétisés par précipitation à l'IFP-Lyon suivant [19]

³ 10% en masse de zéolithe Y (Si/Al = 15, Si/Al de charpente = 19) dans de l'alumine

⁴ xerogel synthétisé par traitement hydrothermal (170°C, 5 jours) d'une solution s023-12

⁵ matériau aluminosilicate mésostructuré par du P123 synthétisé en voie aérosol selon [1]

⁶ aluminosilicate amorphe commercial de chez Grace

* matériau dont la préparation et les caractérisations sont récapitulées en annexe G

En théorie, l'étude du rapport des produits o-xylène/p-xylène, ou encore l'étude de la proportion de produits formés selon le mécanisme mono-moléculaire comparé au mécanisme bi-moléculaire, peuvent donner des informations plus fines sur les effets éventuels de confinement dus à la structure poreuse du matériau, ou encore sur la force des sites acides. Toutefois, ces grandeurs doivent en toute rigueur être comparées entre les différents matériaux à iso-conversion. Or nous allons voir que les données que nous possédons ne permettent pas d'extraire des données à iso-conversion. Aussi, de telles analyses fines ne pourront pas être effectuées ici.

Les courbes de conversion en fonction du temps de contact des matériaux avec le flux de réactif sont représentées en figure V.11. Nos matériaux synthétisés par atomisation en milieu basique, même avec une composition en aluminium aussi faible que $Si/Al = 50$, présentent sur toute la durée du test des conversions toujours supérieures à la silice-alumine amorphe commerciale (Grace 94) de rapport $Si/Al = 13,3$ (Fig. V.11). L'activité de nos matériaux de rapport Si/Al supérieur ou égal à 25 (ou encore leur conversion à $t = 10$ min) est plutôt dans la même gamme voire supérieure à celle du catalyseur à base de zéolithe Y (Fig. V.11 et Tab. V.4). Notons d'ailleurs que ce catalyseur à base de zéolithe se désactive rapidement puisque sa conversion au bout de 250 min n'est que de 10 %, ce qui est 73% de moins que sa conversion initiale (37 % de conversion au bout de 10 min de réaction). Une telle désactivation du catalyseur Y/Alumine est caractéristique des problèmes de cokage communément rencontrés dans le cas des catalyseurs à base de zéolithe. La formation de coke est favorisée par le faible diamètre de leurs pores. Au contraire, la désactivation de nos matériaux est modérée par rapport au catalyseur à base de zéolithe. Leur conversion diminue en effet, en général assez lentement en fonction du temps et semble atteindre un plateau

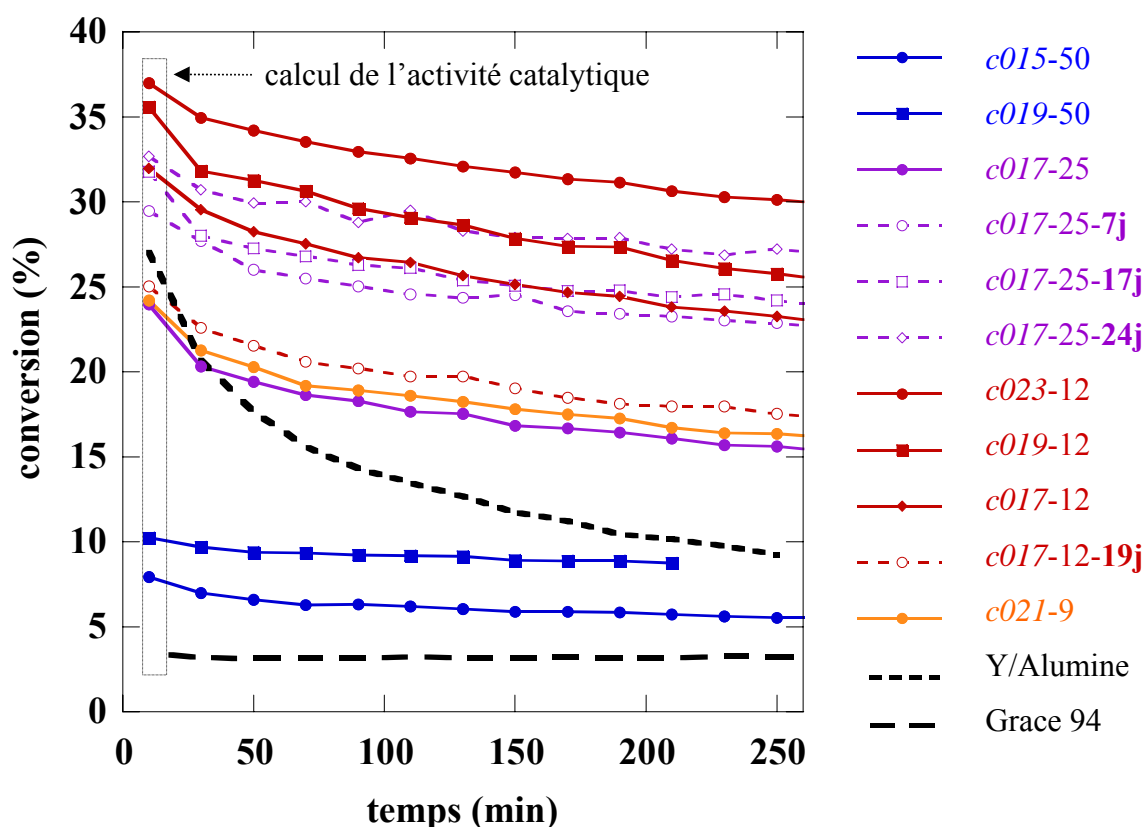


Figure V.11 : conversion du m-xylène en fonction du temps pour les différents matériaux synthétisés par atomisation en milieux basique ; comparaison avec un catalyseur de référence à base de zéolithe Y (Y/Alumine) et un aluminosilicate commercial (Grace 94)

correspondant à une valeur de conversion de 65 à 80 % de la conversion initiale (Fig. V.11). Dans les zéolithes, la formation de coke est généralement associée à la force élevée des sites acides et au faible diamètre des micropores. La lente désactivation de nos matériaux peut donc être expliquée à la fois par une acidité plus modérée et/ou la plus grande taille des pores.

En comparaison avec les différents matériaux de référence, les activités de nos matériaux synthétisés en milieu basique sans mûrissement reportées dans le tableau V.4 semblent remarquablement élevées. Si l'on compare en effet tous les matériaux ayant des rapports Si/Al proches de 12, nos matériaux sont environ 10 fois plus actifs à iso-masse que la silice-alumine commerciale Grace 94 et que l'aluminosilicate mésostructuré A-12-P123 synthétisé par atomisation en milieu acide. Par rapport au matériau SBA-2, qui est du type Al-SBA-15 synthétisé par précipitation, les activités à iso-masse aussi bien qu'à iso-surface spécifique de *c023-12*, *c019-12* et *c017-12* sont au moins 2 fois supérieures. En parallèle, le matériau *c017-25*, est lui aussi environ 2 fois plus actif, aussi bien à iso-masse qu'à iso-surface spécifique, que le matériau de référence SBA-1 de rapport Si/Al équivalent. Ces données montrent que le réseau minéral de nos matériaux diffère certainement de celui d'aluminosilicates plus 'classiques' : les sites acides ne sont effectivement pas de même nature dans nos matériaux que dans les aluminosilicates amorphes 'classiques'.

D'autre part, l'activité massique de nos matériaux de rapport Si/Al = 12, de l'ordre de $3,4 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$, surpasse de loin le catalyseur de référence à base de zéolithe Y, qui a une activité de $2,7 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ (Tab. V.4). Cette supériorité est imputable à la grande surface spécifique de nos matériaux. Comparées à même quantité de surface, l'activité du catalyseur à base de zéolithe est en effet similaire à celle du meilleur de nos matériaux : l'échantillon *c023-12* (Tab. V.4). Les propriétés catalytiques intrinsèques à la nature du réseau inorganique de nos matériaux semblent donc proches de celles d'un catalyseurs à base de zéolithe. Pourtant, nous n'avons trouvé jusqu'à présent aucune preuve spectroscopique claire qui montrerait que le réseau minéral, amorphe à l'échelle des rayons X, aurait une topologie comparable à la zéolithe à l'échelle locale. Nous pouvons toutefois, à la lumière des résultats obtenus en catalyse d'isomérisation du m-xylène, en conclure que le structurant zéolithique TPA⁺ présent dans le milieu de synthèse de nos matériaux influe sur la nature et/ou le nombre de sites acides générés dans leur réseau aluminosilicate.

Nous avons observé par RMN ²⁷Al des échantillons *017-12* et *017-25* déshydratés (cf. V.A.2) que tous les atomes d'aluminium ne sont pas en coordinence 4 dans ces matériaux. Aussi, la teneur en aluminium des solides n'est pas assimilable à la teneur en sites acides de Brønsted attendue dans ces matériaux. Toutefois, les activités catalytiques des matériaux synthétisés par atomisation sans mûrissement de la solution 'MFI' ont été étudiées en fonction de leur teneur en aluminium (Fig. V.12). Comparées à iso-masse de catalyseur, les activités

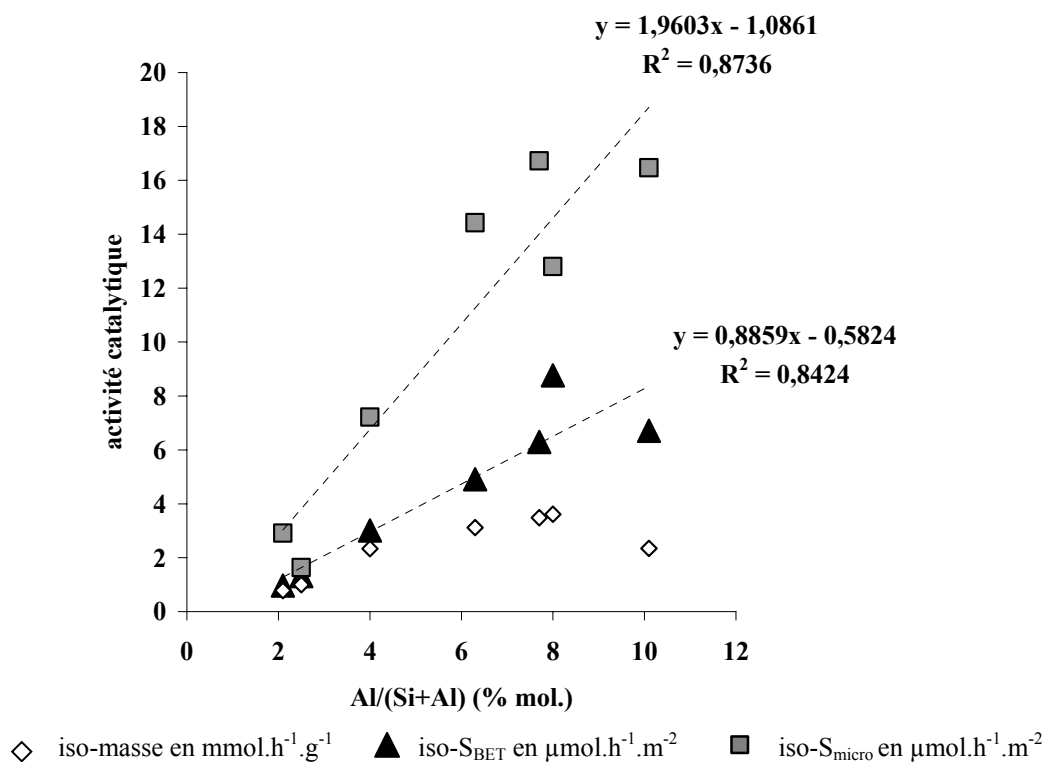
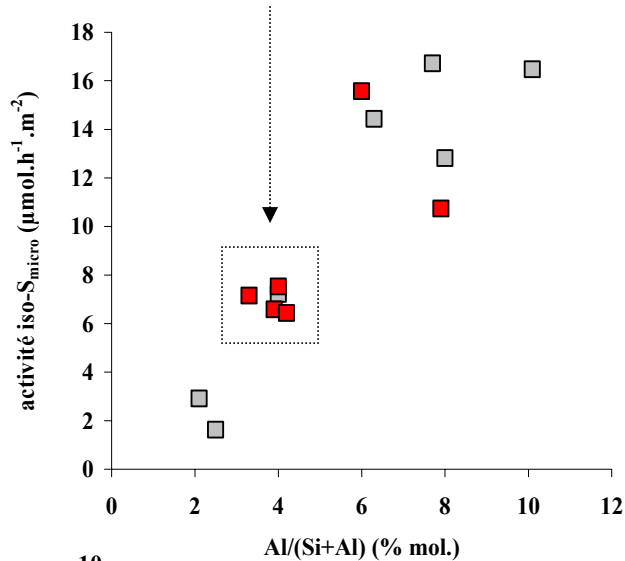


Figure V.12 : activités catalytiques à iso-masse, iso-surface et iso-surface microporeuse en fonction de la teneur en aluminium des matériaux synthétisés par atomisation en milieu basique, sans mûrissement de la solution 'MFI'

catalytiques ne semblent pas proportionnelles à la teneur en aluminium. Il semble en effet qu'il existe un optimum voisin de Si/Al = 12 (Al/(Si+Al) = 8 % mol.), pour lequel l'activité catalytique massique est maximale. Afin de s'affranchir des effets dus à la structure poreuse des matériaux, les activités ont été rapportées à iso-surface, en les normalisant par la surface BET, ou encore à iso-surface microporeuse, dans l'hypothèse où la réaction catalytique aurait essentiellement lieu au niveau des sites acides les plus confinés. Dans les deux cas, il apparaît sur la figure V.12 une tendance à la proportionnalité entre les activités ainsi normalisées et la teneur en aluminium des matériaux de Al/(Si+Al) = 2 à 8 % molaire.

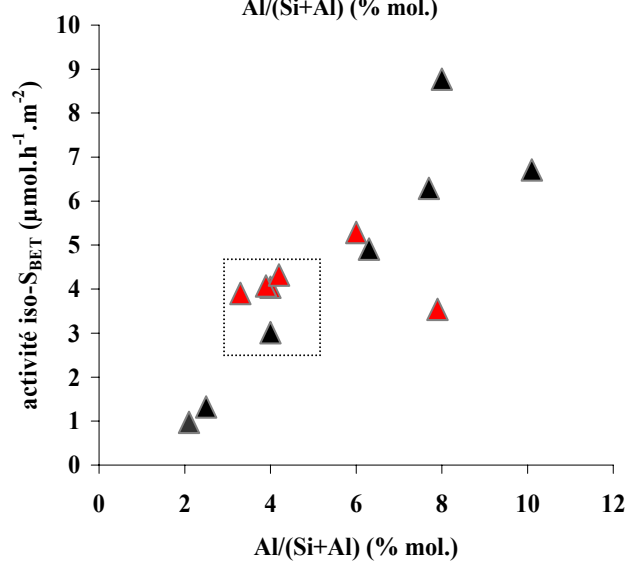
Considérons maintenant l'effet du mûrissement de la solution 'MFI' sur les propriétés catalytiques des matériaux. Par soucis de clarté, les données de la figure V.13 sont reprises sur les trois graphiques présentés en figure V.13 additionnées des valeurs obtenues pour les matériaux synthétisés avec mûrissement. L'échantillon c017-12-7j démontre une activité à iso-masse aussi bien qu'à iso-surface légèrement plus élevée que le matériau équivalent

série '017-25'



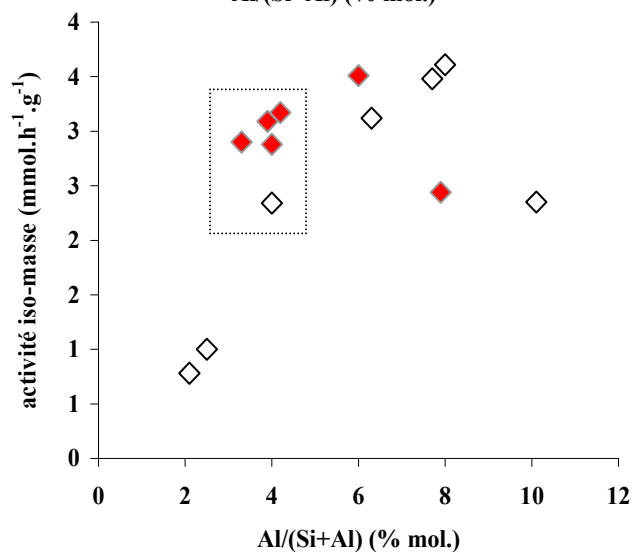
Activités à iso-surface microporeuse :

- sans mûrissement
- avec mûrissement



Activités à iso-surface spécifique :

- ▲ sans mûrissement
- ▲ avec mûrissement



Activités à iso-masse :

- ◇ sans mûrissement
- ◆ avec mûrissement

Figure V.13 : activités iso-masse, iso-surface et iso-surface microporeuse des matériaux synthétisés avec mûrissement comparés aux matériaux synthétisés sans mûrissement

synthétisé sans mûrissement : *c017-12* (Tab. V.4). Au contraire, l'échantillon synthétisé avec un mûrissement de 19 jours, et qui a de surcroît une teneur en aluminium un peu plus élevée ($\text{Al}/(\text{Si}+\text{Al}) = 8\%$ mol. contre 6 % pour les précédents), a des activités à iso-masse et à iso-surface bien plus faibles (Tab. V.4). Nous ne pouvons pas expliquer ces variations et par conséquent, aucune tendance ne peut en être dégagée en fonction du mûrissement pour les matériaux de rapport $\text{Si}/\text{Al} = 12$. En ce qui concerne la série de matériaux '017-25' synthétisés avec des temps variables de mûrissement, il apparaît sur la figure V.13 que les activités à iso-masse et à iso-surface des matériaux synthétisés avec mûrissement sont plus élevées par rapport au matériau *c017-25* synthétisé sans mûrissement. Pour 24 jours de pré-traitement de la solution MFI à 80°C, le gain d'activité massique est de 34 % par rapport au matériau non mûri, soit une valeur de $3,17 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ au lieu de $2,34 \text{ mmol.h}^{-1}.\text{g}^{-1}$ sans mûrissement.

Il faut noter ici que l'augmentation de l'activité avec le temps de mûrissement n'est explicable, ni par les teneurs en aluminium des matériaux, qui sont inférieures ou égales à celle de *c017-25*, ni par une augmentation de la surface spécifique, qui reste comparable à celle de *c017-25* (Tab. V.4). En réalité, comme cela est illustré par la figure V.14, l'activité massique des échantillons de la série '017-25' semble plutôt évoluer de manière linéaire avec la surface microporeuse développée par les matériaux. Ceci tendrait à indiquer que l'essentiel de l'activité catalytique de l'isomérisation du m-xylène a lieu dans la microporosité des matériaux. En parallèle, lorsqu'elles sont rapportées à iso-surface microporeuse, les activités

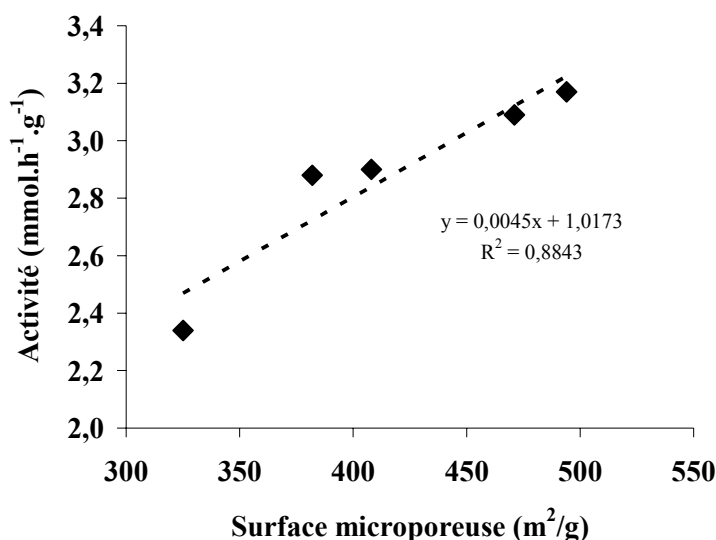


Figure V.14 : évolution de l'activité en fonction de la surface microporeuse des matériaux de la série 017-25 avec ou sans mûrissement ; le rapport Si/Al et la surface spécifique respectivement d'environ 25 et $750 \text{ m}^2/\text{g}$ sont comparables pour les 5 matériaux

catalytiques de ces différents matériaux retrouvent des valeurs comparables, avec ou sans mûrissement (Fig. V.13). Ceci tendrait à montrer que les propriétés de surface au niveau des micropores sont très similaires dans ces matériaux, qu'ils soient synthétisés avec ou sans mûrissement. Ceci n'est pas très surprenant étant donné que la quantité d'aluminium incorporée au sein de nos cristaux de zéolithe MFI formés à 80°C est infime. Ainsi, l'augmentation de l'activité massique observée dans le cas des matériaux synthétisés avec le temps mûrissement croissant est donc due uniquement à la quantité de surface microporeuse exposée aux réactifs. Deux hypothèses sont alors envisageables. D'un côté, les sites acides localisés dans la microporosité peuvent être de nature différente des sites localisés en dehors de la microporosité. Ils pourraient, par exemple être des sites acides de type Si(OH)Al similaires à ceux d'une zéolithe. Au contraire, il se peut également que les sites acides soient de même nature dans les micropores qu'ailleurs. Dans ce cas, l'activité catalytique serait plus importante dans les micropores par un effet de confinement des molécules de réactif, ou encore grâce à une concentration locale de sites acides plus grande (plus de surface dans un espace restreint).

Une fois mis en évidence le fait que la réaction d'isomérisation du m-xylène semble préférentiellement s'opérer au sein des micropores, nous pouvons tenter de comparer avec un regard neuf les données de nos matériaux synthétisés par atomisation en milieu basique et les différents matériaux de référence. Si nous posons en effet l'hypothèse que la réaction se fait de manière prépondérante dans les micropores, quel que soit le type de matériau, nous pouvons comparer les activités rapportées à iso-surface microporeuse des différents matériaux reportés dans le tableau V.4. Il en ressort aussi bien pour les matériaux de rapport Si/Al = 25 ou 12 que nos matériaux (synthétisés sans mûrissement) sont de l'ordre de 50 % plus actifs à iso-surface microporeuse que les matériaux de type Al-SBA-15 et environ 2 fois moins actifs que les zéolithes. Ceci confirme que la nature du mur inorganique est différente de matériaux aluminosilicates 'classiques' tels que les Al-SBA-15. Par contre, ces nouvelles données montreraient que les sites acides, bien que probablement plus forts que dans les aluminosilicates classiques, restent moins forts que dans les zéolithes de rapport Si/Al comparables. Nous serions donc en présence de matériaux d'acidité intrinsèque intermédiaire entre amorphes 'classiques' et zéolithes.

Conclusions :

L'étude de nos matériaux en catalyse de l'isomérisation du m-xylène s'est montrée riche en informations. D'une part, nos matériaux amorphes, même synthétisés sans mûrissement préalable de la solution 'MFI', se révèlent très actifs pour cette réaction : ils sont de loin supérieurs aux aluminosilicates amorphes 'classiques'. L'activité à iso-surface de nos matériaux semble proportionnelle à leur teneur en aluminium pour la gamme de composition étudiée : de Si/Al = 50 à 9.

A masse équivalente de catalyseur, nos matériaux de rapport Si/Al = 12 surpassent même le catalyseur à base de zéolithe de référence grâce à leur surface spécifique plus importante. Leur structuration leur apporte un autre avantage : ils sont moins soumis à la désactivation par formation de coke que le catalyseur à base de zéolithe Y.

Enfin, une augmentation de l'activité massique des matériaux liée à l'étape de pré-mûrissement de la solution 'MFI' à 80°C a pu être mise en évidence pour les matériaux de rapport Si/Al = 25. Il ressort de nos observations que cette augmentation de l'activité massique est en réalité liée à la quantité de surface microporeuse développée par les matériaux. Il semblerait, que la réaction d'isomérisation du m-xylène se fasse préférentiellement dans la microporosité des matériaux. Ainsi, la réactivité des sites acides serait différente selon leur localisation dans le matériau : dans des micropores ou sur une surface moins propice au confinement.

La comparaison à iso-surface microporeuse des activités de nos matériaux avec celles des matériaux de référence tendrait à montrer que l'acidité du mur aluminosilicate formé dans nos conditions de synthèse est intermédiaire entre celle des aluminosilicates amorphes 'classiques' et celle des zéolithes.

V.B.3 Etude de l'acidité des matériaux par adsorption-désorption de lutidine suivie par IRTF

Les propriétés acides de certains matériaux ont pu être étudiées par adsorption puis thermodésorption d'une sonde basique suivie par IRTF. Ces expériences ont été menées au service de spectroscopie de l'IFP-Lyon en collaboration avec l'équipe de spectroscopie dirigée par Anne-Agathe Quoineaud. La sonde basique utilisée est la 2,6-diméthylpyridine, encore appelée lutidine. Les matériaux sont pastillés puis activés par traitement thermique à 300°C sous vide secondaire pendant 10 h. De la lutidine est ensuite injectée dans l'enceinte à 25°C. En IRTF, la région 1700-1300 cm⁻¹ correspond à l'interaction de la sonde avec la surface. Les spectres de cette région sont enregistrés après thermodésorption sous vide pendant 4 h à 25°C, 1 h à 100°C, 1 h à 200°C et 1 h à 300°C comme présenté en figure V.15. Les signaux du massif entre 1680 et 1595 cm⁻¹ sont attribuables à la lutidine en interaction avec les sites acides de Brønsted et de Lewis du matériau. Ce massif est décomposé à l'aide de 5 gaussiennes comme représenté sur la figure V.16. L'intégration des bandes à 1630, 1640 et 1650 cm⁻¹ permet d'évaluer la quantité de sites acides de Brønsted. Les forces des sites sont définies comme suit : l'aire de Brønsted mesurée à 100°C correspond à la contribution des sites acides faibles, moyens et forts ; à 200°C aux sites acides moyens et forts ; à 300°C aux sites acides forts. Des détails concernant la méthode de mesure et l'exploitation des données sont donnés en annexe B.

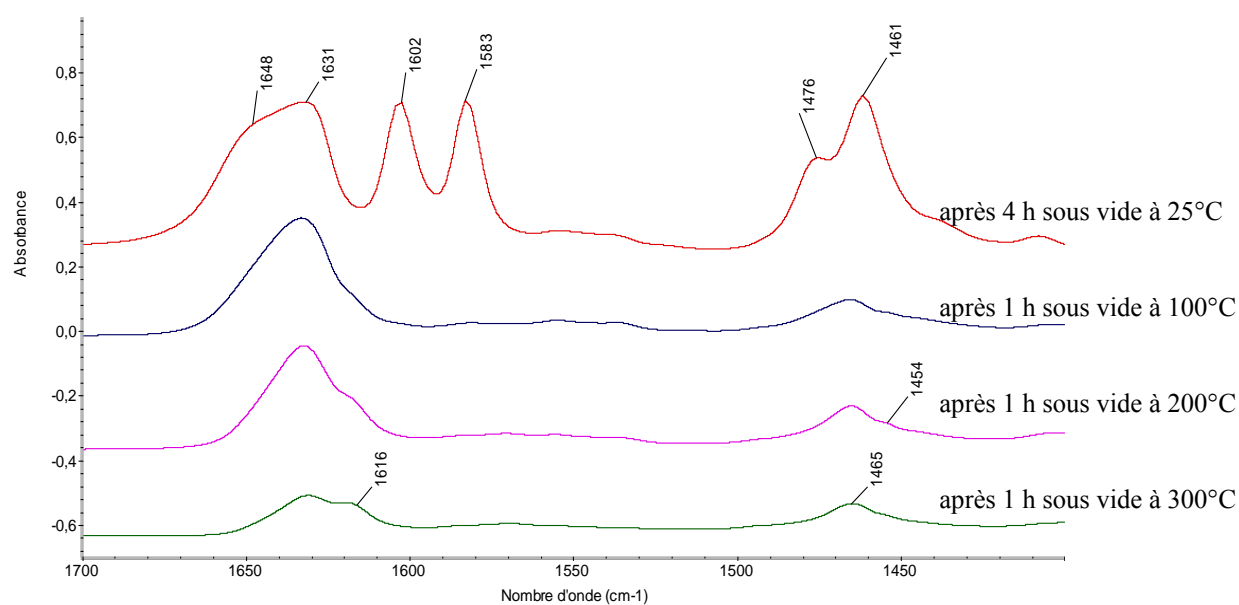


Figure V.15 : à titre d'exemple, spectres IRTF enregistrés en fonction des conditions de thermodésorption de la lutidine pour l'échantillon *c023-12*

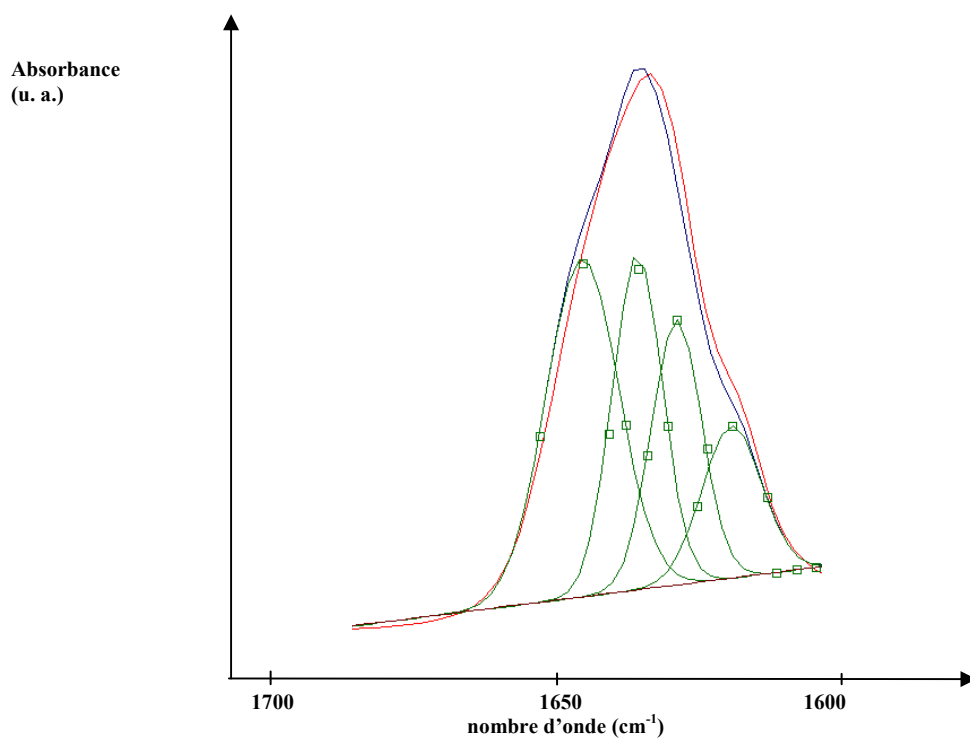


Figure V.16 : décomposition du massif à $1680 - 1595 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'interaction de la lutidine avec les sites de Brönsted et de Lewis pour le calcul des aires de Brönsted

Les échantillons regroupés dans le tableau V.5 ont pu être caractérisés par cette technique. Les aires de Brønsted reportées, déduites de l'intégration des bandes d'un spectre IRTF, sont exprimées en unités arbitraires et pour 20 mg de solide. Etant donné que l'adsorption se produit sur les sites accessibles en surface, nous avons également exprimé ces aires à iso-surface spécifique pour les différents matériaux.

Les quantités de sites de Brønsted ont été reportées en fonction de la teneur en aluminium, en figure V.17, pour les matériaux synthétisés sans mûrissement. A iso-masse, comme illustré sur la figure V.17.a, la quantité de sites acides accessibles à la lutidine, toutes forces confondues, ne semble pas augmenter mais au contraire diminuer à partir de Si/Al = 12 (*i.e.* Al/(Si+Al) = 8%). De manière similaire à ce qui a été observé pour l'activité catalytique massique en isomérisation du m-xylène, un optimum semble exister pour le rapport Si/Al = 12, cette fois en terme de quantité de sites acides forts et moyens (Fig. V.17). Si l'on s'intéresse maintenant à la concentration des sites en surface, c'est à dire aux aires de Brønsted rapportées à iso-surface (Fig. V.17.b), la concentration totale de sites de Brønsted semble plutôt augmenter lorsque la teneur en aluminium augmente de 4 à 10%. Malgré tout, la concentration en sites acides forts et moyens semble toujours se trouver maximisée pour un rapport molaire optimum proche de Si/Al = 12 (*i.e.* Al/(Si+Al) = 8 % mol.) comme le montre la figure V.17.b.

Tableau V.5 : aires de Brønsted mesurées par adsorption puis thermodésorption de lutidine sur différents matériaux synthétisés par atomisation en milieu basique

Echantillon	Al _{mes.} ^a (% mol.)	S _{BET} (m ² /g)	Aire de Bronsted iso-masse (u. a.)			Aire de Bronsted Lutidine iso-S _{BET} (u. a.)		
			100°C (f+m+F)	200°C (m+F)	300°C (F)	100°C (f+m+F)	200°C (m+F)	300°C (F)
c019-50	2,5	756	11	5,8	2	1,5	0,8	0,3
c017-23	4,0	779	11	5,8	2	1,4	0,7	0,3
c017-25-17j	3,9	761	10,7	5,9	2,8	1,4	0,8	0,4
c017-25-24j	4,2	735	4,6	3	1,2	0,6	0,4	0,2
c023-12	7,9	459	10,3	7,7	3,4	2,2	1,7	0,7
c019-12	7,7	553	10,3	7,5	5,9	1,9	1,4	1,1
c017-12-7j	6,0	665	7,7	7,9	2,5	1,2	1,2	0,4
c017-12-19j	7,9	689	7,9	-	-	1,1	-	-
c021-9	10,1	351	7,3	3	0,9	2,1	0,9	0,3

^a Al/(Si+Al) en % mol., déterminé par analyses élémentaires

f : sites acides faibles ; m : sites acides moyens ; F : sites acides forts

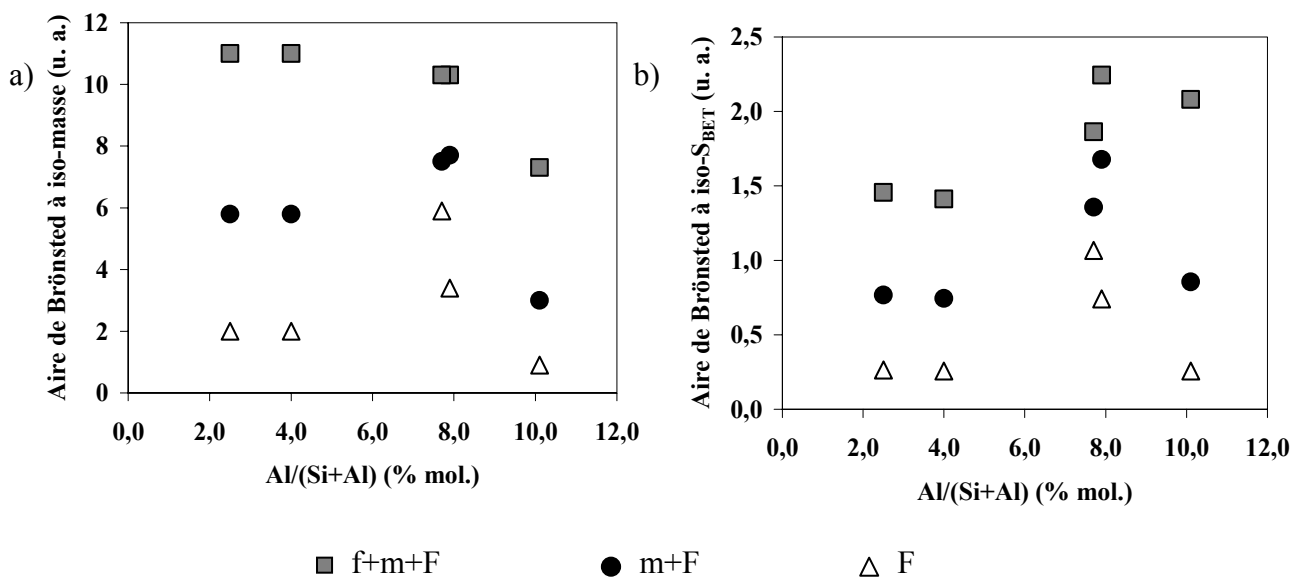


Figure V.17 : évolution des aires de Brønsted correspondant aux sites acides (f) faibles, (m) moyens et (Forts) en fonction de la teneur en aluminium des matériaux synthétisés par atomisation sans mûrissement ; quantités de sites acides exprimées (a) à masses équivalentes d'échantillon et (b) à surfaces d'échantillon équivalentes

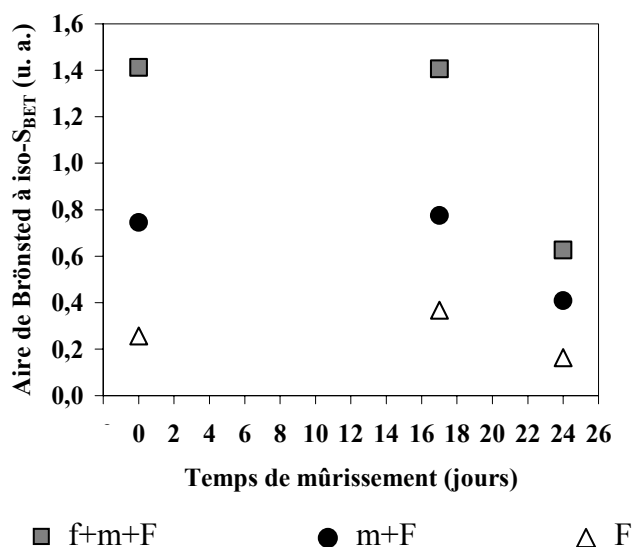


Figure V.18 : aires de Brønsted des sites acides (f) faibles, (m) moyens et (F) forts exprimées à iso-surface spécifique pour les échantillons de la série '017-25' en fonction du temps de mûrissement de la solution 'MFI'

En ce qui concerne les matériaux de rapport Si/Al = 25 synthétisés avec ou sans mûrissement de la solution 'MFI', les différentes aires de Brønsted sont sensiblement les mêmes pour les échantillons *c017-25* et *c017-25-17j* (Fig. V.18). Etonnamment, les aires rapportées à iso-surface diminuent lorsque le temps de vieillissement est porté à 24 jours. L'échantillon *c017-25-24j*, comparé à iso-surface (Fig. V.18), semblerait comporter un moins grand nombre de sites acides accessibles à la lutidine, toutes forces confondues. Ceci est difficile à expliquer dans la mesure où cet échantillon présente une teneur en aluminium ainsi qu'une surface spécifique très voisines des échantillons *c017-25* et *c017-25-17j*.

D'autre part, nous avons vu précédemment que l'activité catalytique massique de cette série d'échantillons '*c017-25*' augmente entre 17 et 24 jours de mûrissement. Au contraire, l'adsorption de lutidine semble montrer que le nombre de sites acides forts, moyens et faibles diminue dans le même temps. Nous pouvons donc légitimement nous poser la question suivante : quelle corrélation existe-t-il entre l'acidité de Brønsted mesurée par adsorption de lutidine et l'activité catalytique en isomérisation du m-xylène ?

V.B.4 Corrélation entre propriétés acides et propriétés catalytiques ?

De telles corrélations directes entre la quantification des sites acides par des données spectroscopiques et la mesure d'une activité catalytique n'ont pas été, à notre connaissance, reportées dans la littérature pour le moment. Nous avons tout de même voulu aborder cette problématique. En effet, d'un côté l'isomérisation du xylène est une réaction qui exploite les sites acides de Brønsted et d'un autre côté l'adsorption de lutidine permet de quantifier lesdits sites acides de Brønsted. Nous pouvons donc raisonnablement penser qu'une telle corrélation puisse exister. D'autre part, l'activité catalytique dépend aussi de la texture des matériaux considérés, propriétés que nous avons également étudiées. Nous allons donc essayer de trouver un lien entre les différentes données que nous avons en terme de texture, d'activité catalytique et d'acidité des matériaux. Ceci sera effectué en prenant en compte tous les échantillons synthétisés par atomisation en voie basique confondus, avec ou sans mûrissement, pour lesquels nous avons les données nécessaires, c'est-à-dire les données à la fois d'adsorption de lutidine et de catalyse.

Dans un premier temps, nous avons reporté les activités catalytiques massiques des matériaux en fonction des aires de Brønsted mesurées à masses équivalentes d'échantillon. La figure V.19.a, ainsi obtenue, est constituée de nuages de points sans aucune corrélation. Nous en déduisons donc que l'activité catalytique des matériaux ne semble pas dépendre directement de la concentration massique en sites acides dans les matériaux. Nous avons donc décidé de prendre en compte les propriétés texturales des matériaux. Pour cela, nous avons cette fois reporté l'activité catalytique des différents matériaux à iso-surface en fonction de la concentration de surface en sites acides accessibles à la lutidine. Le graphe présenté en figure V.19.b a ainsi été obtenu. Si les points sont moins désordonnés que sur la figure V.19.a, les

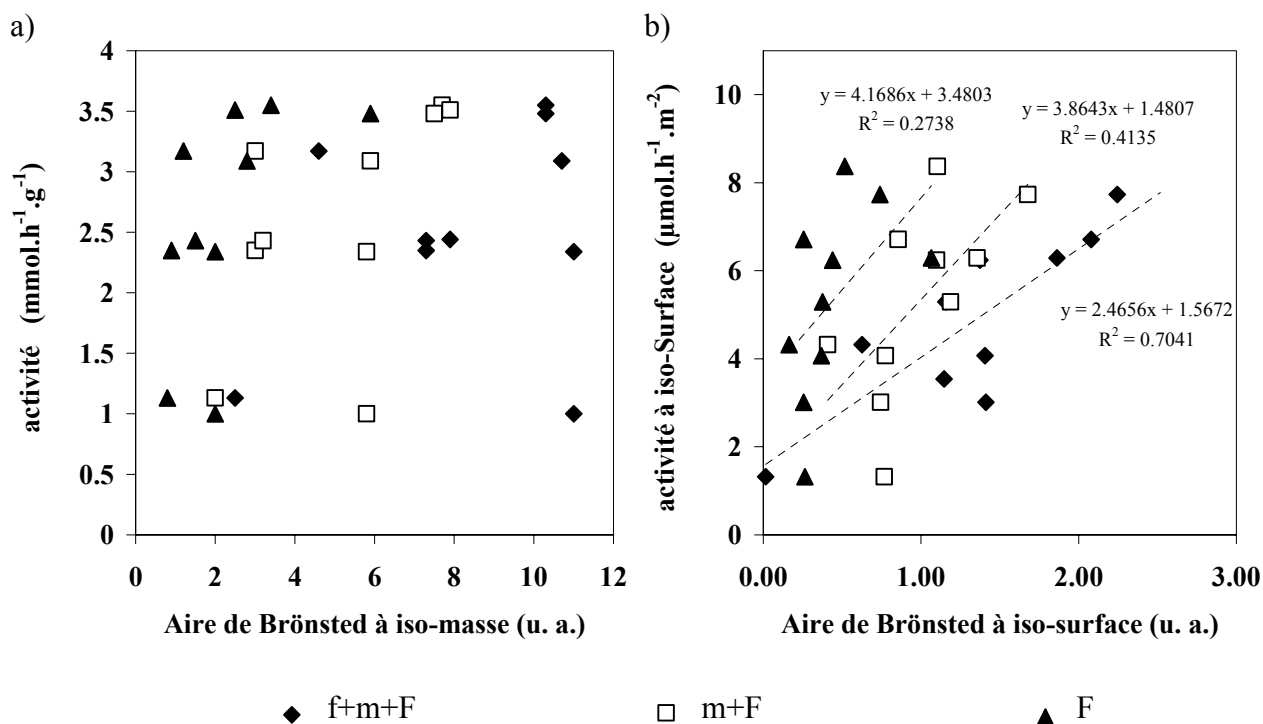


Figure V.19 : activités en isomérisation du m-xylène en fonction des aires des sites (f) faibles, (m) moyens et (F) forts mesurées par adsorption de lutidine, pour tous les matériaux confondus synthétisés par atomisation en milieu basique et caractérisés par les 2 techniques ; (a) les grandeurs sont comparées à masse équivalente des différents solides ; (b) les grandeurs sont comparées à surface d'échantillon équivalente

tentatives de modélisation par des courbes de tendances linéaires donnent des coefficients de corrélation faibles : r^2 de 0,29 à 0,60 selon les types de sites acides considérés. Ainsi, si la prise en compte des paramètres texturaux des matériaux semble nécessaire afin d'établir une corrélation, le paramètre textural 'surface spécifique' pris en compte ne semble pas être le plus adéquat.

Rappelons ici que l'activité catalytique semblait particulièrement dépendante de la surface microporeuse. Ceci semblait notamment mis en évidence dans le cas de la série de matériaux 'c017-25' synthétisés avec un temps de mûrissement variable, qui avaient la spécificité d'avoir à la fois des teneurs en aluminium et des surfaces spécifiques équivalentes mais des surfaces microporeuses variables (Fig. V.14). Ainsi, en suivant la même approche, nous avons cette fois normalisé les données par rapport à la surface microporeuse des échantillons. La figure V.20 est ainsi obtenue. La corrélation entre les activités catalytiques à iso-surface microporeuse et les aires de Brønsted rapportées à la surface microporeuse n'est pas parfaite puisque les coefficients de corrélation r^2 obtenus varient de 0,71 à 0,89 (Fig. V.20). Cependant c'est de loin la meilleure relation directe que nous ayons pu entrevoir entre les deux familles de données expérimentales. Cette corrélation *via* la prise en compte de la

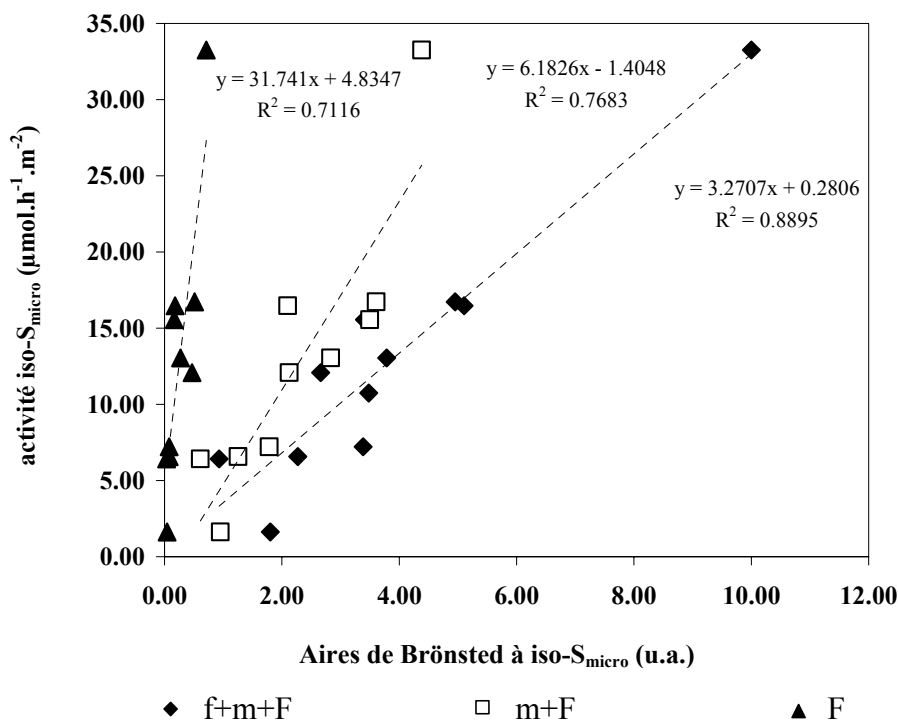


Figure V.20 : activité en isomérisation du m-xylène exprimées à iso-surface microporeuse en fonction des aires acides de Brønsted normalisées par la surface microporeuse pour tous les matériaux confondus synthétisés par atomisation en milieu basique et caractérisés par les 2 techniques

surface microporeuse développée par les matériaux indique que la réaction d'isomérisation du m-xylène se fait préférentiellement dans les micropores : soit par le biais de sites acides de nature particulière localisés dans les micropores, soit parce que la réactivité des molécules est sensible au confinement. C'est une information importante dans l'optique de comprendre quelles caractéristiques texturales doivent éventuellement pouvoir être contrôlées au niveau de la synthèse des matériaux afin de développer les catalyseurs optimaux pour un type d'application.

Ainsi, outre la composition du mur inorganique et la surface spécifique des matériaux, le confinement des sites acides pourrait également être un paramètre critique en ce qui concerne la réactivité catalytique. Il est cependant possible que cet aspect soit dépendant de la réaction catalytique considérée. Toutefois, dans l'hypothèse où le confinement est effectivement un paramètre important influant sur l'activité du catalyseur, comment cela peut-il être pris en compte dans le cas de la conversion de molécules encombrées, qui est l'objectif vers lequel tend ce travail ?

Pour rappel, le but de ce travail de thèse est de développer des catalyseurs acides les plus actifs possibles, d'où la recherche de sites acides forts et/ou nombreux, mais aussi

capables de convertir des molécules de haut poids moléculaire rencontrées dans les bruts lourds, d'où la recherche de grandes tailles de pores. Alors, si le confinement est également un paramètre de réactivité important pour la conversion de grosses molécules, comment combiner deux propriétés qui semblent contradictoires ? Comment rendre possible la diffusion de molécules de haut poids moléculaire dans le matériau, tout en souhaitant l'existence de sites de confinement pour ces molécules afin d'avoir une activité maximale en catalyse ? Nous aurions évidemment souhaité étudier la réactivité de nos matériaux sur des molécules encombrantes afin d'avoir des données concrètes pour répondre à ces questions. Par exemple, de nombreux travaux dans la littérature ont mis en évidence la supériorité des matériaux à larges pores par rapport aux matériaux microporeux pour le craquage du 1,3,5-triisopropylbenzène (TIPP) [20] qui est plus encombré que le m-xylène. Malheureusement, un test catalytique équivalent n'a pu être mis en œuvre dans le temps imparti pour cette étude.

Cependant, nous allons proposer ici quelques pistes qui mériteraient d'être explorées ultérieurement. Les matériaux microporeux tels que les zéolithes étant inefficaces pour la conversion de molécules encombrées comme le TIPP, nous pouvons raisonnablement penser que l'activité de nos matériaux sur une telle molécule ne dépendra pas, au premier ordre, de la surface microporeuse, puisque les petits micropores ne leur seront pas accessibles. Par contre, l'existence de sites de confinement à l'échelle de la molécule encombrée pourrait éventuellement être intéressante. Or nous avons mis en évidence, dans les chapitres III et IV, que nos matériaux présentent une importante rugosité de surface à l'échelle des mésopores. Les dimensions de surfaces reflétant la rugosité de nos matériaux sont, en effet, rappelées sur la figure V.21, où elles sont comparées à des matériaux de référence. Il est donc probable que cette rugosité puisse tenir lieu de sites de confinement pour des molécules encombrées, sans toutefois empêcher que leur diffusion soit empêchée puisque le diamètre des mésopores est grand. Ainsi, une importante rugosité de la surface mésoporeuse, par exemple comme schématisée sur la figure V.22, pourrait permettre le confinement à plusieurs échelles de molécules de tailles variées. De tels matériaux micro-, mésoporeux et rugeux pourraient permettre de réaliser une catalyse à plusieurs étage, par exemple en réalisant un pré-craquage des molécules de plus haut poids moléculaire dans la rugosité de surface, suivi d'un craquage plus poussé des produits de la première réaction dans la microporosité. Un tel agencement 'intelligent' de la porosité du catalyseur devrait permettre d'obtenir des degrés de conversion élevés tout en limitant considérablement le cokage des solides et l'extraction des produits de la réaction. Ainsi, la rugosité de surface pourrait devenir un paramètre critique à prendre en

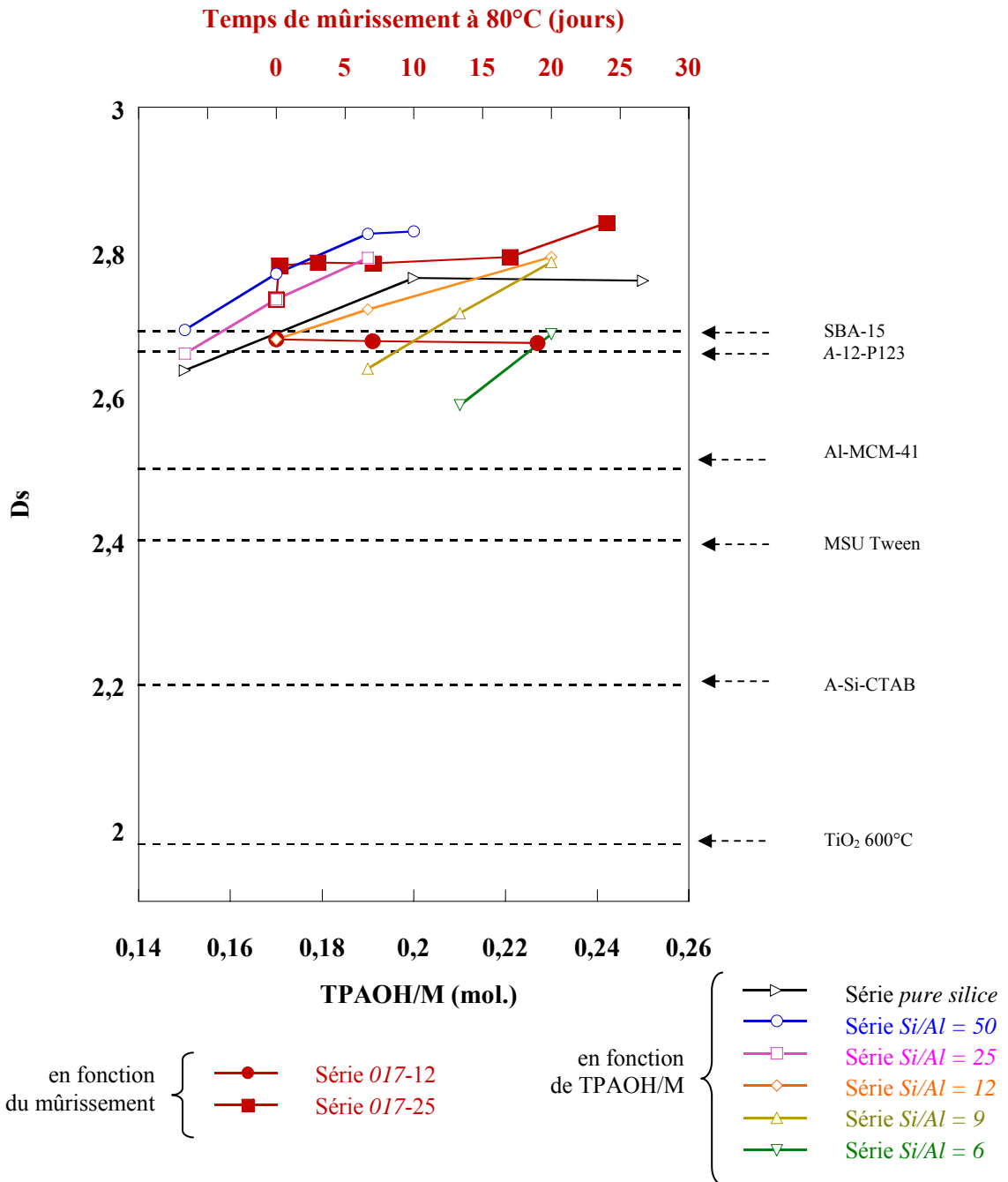


Figure V.21 : dimension de surface calculées à partir des isothermes d'adsorption d'azote des matériaux synthétisés par atomisation en milieu basique avec et sans mûrissement ;

comparaison avec :

- deux matériaux synthétisés par atomisation en milieu acide dans le cadre de ce travail (A-Si-CTAB : pure silice structurée par du CTAB ; A-12-P123 : Si/Al = 12 structuré par le copolymère P123)

- trois silices mésostructurées synthétisées par précipitation et un oxyde de titane non rugueux calciné à 600°C dont la rugosité a été caractérisée dans le travail de Prouzet *et. al.* [21]

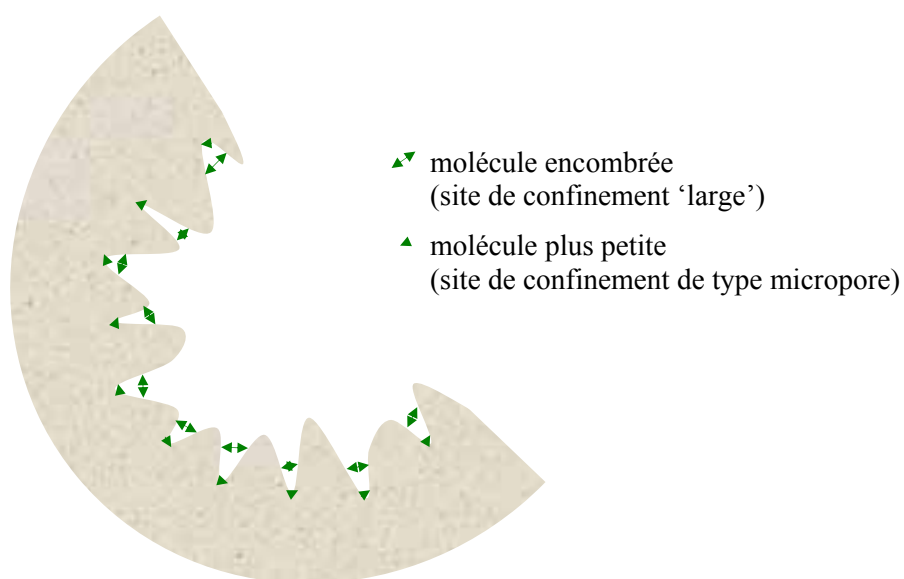


Figure V.21 : schématisation de la rugosité de la surface d'un mésopore et de sites d'adsorption correspondant à des confinements à différentes échelles : microporeuse et mésoporeuse

compte dans la conception de catalyseurs acides visant à convertir des molécules de haut poids moléculaires.

V.C Conclusions

Les matériaux synthétisés par atomisation en présence de TPAOH et de F127 présentent des activités catalytiques remarquables en isomérisation du m-xylène. A rapport Si/Al équivalent, ils présentent des activités massiques très supérieures aux aluminosilicates amorphes mais aussi supérieures à la référence zéolithique pour ce test : une zéolithe Y diluée dans de l'alumine. Ces résultats sont d'autant plus prometteurs qu'ils ont été obtenus pour les matériaux purement amorphes synthétisés sans étape de mûrissement de la solution de 'MFI'. Les caractérisations par RMN ^1H et ^{27}Al de nos solides amorphes ne montrent pas de différences drastiques entre le réseau de nos matériaux et le réseau d'une zéolithe désaluminée de même composition, mais n'ont pas, non plus, fourni de preuve quant à l'existence d'une structuration locale voisine de la topologie zéolithique.

En essayant d'établir une corrélation entre la mesure de l'acidité par spectroscopie avec adsorption de sonde et l'activité catalytique des matériaux, nous avons trouvé que la surface microporeuse développée par les matériaux est un paramètre pertinent influant sur la réaction d'isomérisation du m-xylène. L'examen de certains de nos matériaux de composition et de surface spécifique voisines, mais de surface microporeuse variable, a confirmé que la réaction semblait se dérouler essentiellement dans la microporosité. Nous ne savons pas pour

le moment si cela est dû à des sites acides de nature particulière ou à un effet de confinement des réactifs.

La comparaison à iso-surface microporeuse des activités de nos matériaux avec les aluminosilicates amorphes standards et la zéolithe et à teneur comparable en aluminium montre que l'acidité intrinsèque de nos matériaux semble très supérieure aux matériaux aluminosilicates classiques mais reste intermédiaire entre celle de ces derniers et celle des zéolithes.

Ainsi, la supériorité de nos matériaux par rapport à la zéolithe d'un point de vue de l'activité massique provient de leur texture puisqu'ils développent plus de surface totale et plus de surface microporeuse que le catalyseur zéolithique de référence (avec une acidité probablement plus modérée mais somme toute élevée). La combinaison de la mésostructuration avec une acidité un peu plus modérée qu'une zéolithe confère également à nos matériaux une moindre tendance à la désactivation par cokage que le catalyseur à base de zéolithe Y. En conséquence, l'activité massique de nos matériaux de rapport Si/Al = 12 se révèle être plus de deux fois supérieure à la zéolithe dès 250 minutes de réaction, à teneur comparable en aluminium. Au final, les matériaux synthétisés dans ce travail les plus performants en catalyse de l'isomérisation du m-xylène sont ceux qui combinent de manière optimale une teneur en aluminium élevée et une microporosité importante, c'est à dire la série de matériaux avec Si/Al = 12. Nous proposons que les aspects de confinement qui sont ainsi mis en avant pourraient également être déterminants pour la réactivité vis à vis de molécules plus encombrées. Ces molécules ne pouvant pas diffuser dans les micropores, la rugosité de la surface des mésopores pourrait alors devenir un paramètre textural pertinent. Nos matériaux démontrant d'importantes rugosité de surface, cet aspect mériterait également d'être vérifié dans de futures études. Malheureusement, nous n'avons pas eu la possibilité, dans le temps imparti, d'évaluer le potentiel de nos matériaux pour la conversion de molécules encombrées. C'est un point qu'il sera crucial d'aborder dans l'éventuelle continuité de ce travail.

Enfin, si l'activité catalytique des nos matériaux semble extrêmement prometteuse, il faut souligner ici qu'un autre point important n'a pas été abordé au cours de notre étude : la résistance hydrothermale des matériaux. En effet, leur faible résistance hydrothermale est le talon d'Achille des aluminosilicates mésostructurés 'classiques'. Les travaux reportés dans la littérature concernant les matériaux mésostructurés synthétisés à partir de solutions de précurseurs de zéolithe semblent montrer que leur résistance hydrothermale est accrue par rapport aux amorphes classiques. Nous pouvons donc espérer que cette propriété soit également améliorée dans le cas de nos matériaux. Cependant, c'est un point essentiel qui fera probablement l'objet d'études postérieures à ce travail.

Références bibliographiques

- [1]. A. Coupé, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris), **2005**
- [2]. S. Biz and M.L. Occelli, *Catalysis Reviews*, (40), **1998**, 329 - 407.
- [3]. S. Biz and M.G. White, *J. Phys. Chem. B*, (103), **1999**, 8432-8442.
- [4]. J. Jiao, *et al.*, *Physical Chemistry Chemical Physics*, (7), **2005**, 3221-3226.
- [5]. G. Czjcek, *et al.*, *Phys. Rev. B*, (23), **1981**, 2513.
- [6]. V. Montouillou, S. Aiello, F. Fayon, and D. Massiot, *Geochemica et Cosmochimica Acta*, (68), **2004**, 5071.
- [7]. M. Weckhuisen, *In-situ spectroscopy of catalysts*. **2004**, American Scientific Publishers, California.
- [8]. J. Jiao, S. Altawasser, W. Wang, J. Weitkamp, and M. Hunger, *J. Phys. Chem. B*, (108), **2004**, 14305.
- [9]. C. Bonhomme, *et al.*, *Acc. Chem. Res.*, (40), **2007**, 738-746.
- [10]. C.P. Grey and A.J. Vega, *J. Am. Chem. Soc.*, (117), **1995**, 8232.
- [11]. H. Ernst, D. Freude, and L. Wolf, *Chem. Phys. Lett.*, (212), **1993**, 588.
- [12]. J.A.v. Bokhoven, M.J.v.d. Eerden, and R. Prins, *J. Am. Chem. Soc.*, (126), **2004**, 4506.
- [13]. M. Stocker, *Stud. Surf. Sci. Catal.*, (**1996**).
- [14]. P. Sarv, C. Hernandez, J.-P. Amoureux, and K. Keskinen, *J. Phys. Chem.*, (**1996**, 19223).
- [15]. D. Freude, J. Klinowski, and H. Hamdan, *Chemical Physics Letters*, (149), **1988**, 355.
- [16]. R. Duchateau, *et al.*, *Chem. Eur. J.*, (5), **1999**, 3130.
- [17]. B. Bonelli, *et al.*, *Microporous and Mesoporous Materials*, (67), **2004**, 95.
- [18]. G. Crepeau, Thèse de doctorat, (Caen), **1998**
- [19]. Y.H. Yue, *et al.*, *Chemical Communications*, (**1999**, 1967-1968).
- [20]. F.-S. Xiao, *Topics in Catalysis*, (35), **2005**, 9-24.
- [21]. E. Prouzet, C. Boissiere, S.S. Kim, and T.J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, (**2008 (in press)**).

Chapitre VI :
**synthèse en voie aérosol – une approche modulable
pour la synthèse de catalyseurs hétérogènes
spécifiques**

VI.A Introduction	195
VI.B Silices fonctionnalisées acides sulfoniques synthétisées en milieu acide	196
VI.B.1 Introduction – rappels bibliographiques	196
VI.B.2 Partie expérimentale	196
VI.B.3 Caractérisation des matériaux	197
VI.B.3.i Matériaux obtenus avec post-traitement d'oxydation ou de sulfonation	197
VI.B.3.ii Synthèse directe	202
VI.B.4 Test catalytique	203
VI.C Matériau Titano-alumino-silicate mésostructuré synthétisé en milieu basique par atomisation	206
VI.B.1 Synthèse d'un matériau de rapports molaires Si/Al = 12 et Si/Ti = 25	206
VI.C.2 Caractérisations	207
VI.D Conclusions	209
Références bibliographiques	210

VI.A Introduction

Les objectifs principaux de ce travail, exposés dans le chapitre I, étaient assez ambitieux en terme de développement de nouveaux matériaux. Nous voulions en effet arriver à combiner plusieurs propriétés hautement intéressantes pour le raffinage de charges pétrolières lourdes : de larges tailles de pores associées à une grande surface spécifique et dans le même temps une activité catalytique élevée grâce à des propriétés acides améliorées par rapport aux aluminosilicates amorphes classiques. Cependant, nous nous sommes imposés une contrainte supplémentaire : celle d'utiliser le procédé de synthèse par voie aérosol qui s'avère particulièrement attractif pour une production de matériaux à l'échelle industrielle. Nous avons montré dans les chapitres II à IV que les objectifs avaient pu être en grande partie atteints puisque nous avons obtenus des matériaux aluminosilicates à larges pores, avec des activités catalytiques en isomérisation du m-xylène proches de celles de catalyseurs à base de zéolithe. Le procédé de synthèse choisi ne s'est donc pas révélé être un obstacle majeur, moyennant la prise en compte de contraintes telles qu'une solution de précurseurs nécessairement homogène et fluide. Au contraire, il est même possible que ce soit le procédé en lui-même qui ait permis d'obtenir cette nouvelle famille de matériaux synthétisée en milieu basique. Au moment où est écrit ce manuscrit, les travaux, menés au sein du LCMCP ou de l'IFP pour reproduire par précipitation nos synthèses en présence de TPAOH et de F127, semblent en effet jusque là peu concluants.

Pour rappel, des matériaux mésostructurés avec des acidités faibles caractéristiques d'aluminosilicates amorphes classiques, ont pu être obtenus dans des travaux antérieurs par voie aérosol [1, 2]. D'un autre côté, le présent travail a traité jusqu'ici des aluminosilicates mixtes 'mésostructurés-zéolithiques'. Nous n'avons donc pour le moment abordé par voie aérosol que la synthèse de matériaux fonctionnels de la famille des aluminosilicates. Nous allons montrer dans ce chapitre que ce procédé peut également être mis à profit pour la synthèse relativement simple d'autres familles de catalyseurs. Les matériaux hybrides, par exemple les silices fonctionnalisées par des acides organiques, peuvent en effet se révéler intéressants pour la catalyse de réactions de chimie lourde. Nous avons donc voulu montrer en partie VI.B que ce type de matériau mésostructuré peut également être synthétisé *via* le procédé aérosol. D'autre part, les réactions catalytiques nécessitent souvent l'association de plusieurs fonctions chimiques différentes. Or un avantage spécifique au procédé aérosol est de pouvoir combiner dans les billes solides finales en stoechiométrie contrôlée l'ensemble des composés non volatils pouvant être mélangés et être stabilisés dans une solution de précurseurs. Ainsi, des combinaisons originales de plusieurs fonctionnalités chimiques peuvent être imaginées en synthèse 'one-pot', comme par exemple l'inclusion de nanoparticules métalliques dans une matrice mésostructurée [3, 4]. D'autre part, il a été montré que

la synthèse d'oxyde mésostructuré à base de Ti, Zr, Ce ou Al est possible par voie aérosol [1, 2, 5-7]. Nous nous sommes donc attachés, comme cela sera décrit dans la partie VI.C, à montrer qu'il est possible *via* la synthèse en voie aérosol de combiner deux types de fonctions catalytiques différentes dans un même matériau mésostructuré en jouant sur la composition du réseau inorganique. En l'occurrence, nous avons choisi comme exemple l'association des propriétés acides apportées par l'insertion d'aluminium dans un réseau de silice aux propriétés oxydantes de centres titane tétracoordinés.

VI.B Silices fonctionnalisées acides sulfoniques synthétisées en milieu acide

VI.B.1 Introduction – rappels bibliographiques

Le type de synthèse présenté dans cette partie VI.B. est quelque peu différent des synthèses en voie basique présentées dans le reste de ce travail. Cette étude a en fait été initiée durant le stage de Master effectué dans le cadre de la même collaboration LCMCP-IFP Lyon et a été poursuivie au cours de la première année de thèse, en parallèle du travail sur le système aluminosilicate. Ces synthèses de matériaux hybrides ont été inspirées de travaux reportés dans la littérature concernant la synthèse de silices mésostructurées fonctionnalisées acide sulfonique. Trois stratégies mettant en jeu la co-condensation en milieu acide d'un précurseur de silice avec un organosilane ressortent de la littérature. La première consiste en la fonctionnalisation 'one-pot' de la matrice silicique par une fonction mercaptopropyle suivie par un post-traitement d'oxydation [8-10]. Dans la deuxième approche, la matrice acide est fonctionnalisée en 'one-pot' par des fonctions acide éthylphénylsulfonique [11]. Enfin une troisième voie est inspirée de travaux sur des oxydes de zircone [12] ou des silices fonctionnalisées par greffage [13] et consiste en la fonctionnalisation directe par des fonctions phényléthyles, puis leur sulfonation dans une deuxième étape. Jusqu'au démarrage de ce travail, seules des fonctions méthyle, fluoroalcane, vinyle ou méthacrylate avaient été introduites par co-condensation en voie aérosol dans des silices mésostructurées [14, 15]. Nous nous sommes donc attachés à synthétiser des silices mésostructurées fonctionnalisées acide sulfonique *via* la synthèse aérosol en suivant les trois approches extraites de la littérature sur les solides mésostructurés hybrides synthétisés par précipitation décrites plus haut. L'article dans lequel ces travaux ont été publiés est joint en annexe H.

VI.B.2 Partie expérimentale

Le bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB) et le TEOS ont été respectivement utilisés comme structurant et comme source de silice. L'organosilane utilisé pour la fonctionnalisation 'one-pot' par synthèse en voie aérosol est soit le mercaptopropyltriéthoxysilane (MPTS), soit le phényléthyltriméthoxysilane (PETMS), soit le

chlorosulfonylphényléthyltriméthoxysilane (Cl-SPETMS). La solution de précurseurs atomisée a la composition molaire suivante :

$$\begin{array}{cccccc} \text{TEOS} : \text{organosilane} : \text{CTAB} : \text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} : \text{HCl} \\ (1-x) & x & 0,18 & 40 & 30 & 0,02 \end{array}$$

avec $x = 0,1$ ou $0,2$. Les solutions de précurseurs ont été atomisées dans les conditions décrites en partie II.A.1 après 2 h 30 d'agitation à température ambiante. Les poudres obtenues ont été conservées une nuit à 130°C . Le CTAB a été extrait des solides par traitement à reflux pendant 2 h dans l'éthanol pour les solides fonctionnalisés mercaptopropyle (MP) et phényléthyl (PE), et par 18 h de reflux dans une solutions aquo-ethanolique contenant du HCl (1 M) pour les matériaux fonctionnalisés acide éthylphénylsulfonique (EPS). Après extraction, les silices fonctionnalisées PE ont été sulfonées dans des conditions anhydres en utilisant un excès d'acide chlorosulfonique dans le chloroforme, d'après [12] ; les silices fonctionnalisées MP ont été oxydées par un traitement de 24 h sous agitation, soit par H_2O_2 selon [9], soit par l'acide nitrique selon [16]. Les poudres oxydées ou sulfonées, aussi bien que les poudres fonctionnalisées EPS après extraction du CTAB, ont été acidifiées par de l'acide sulfurique 0,05 M et lavées à l'eau jusqu'à pH neutre. Tous les produits ont été finalement séchés une nuit à 60°C .

Les solides ont été caractérisés par spectroscopie IRTF, DRX aux bas angles, spectroscopie RMN $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C CP MAS ($t_{\text{CP}} = 1$ ms ; $v_{\text{MAS}} = 5$ kHz, rotor de 7 mm) sur un spectromètre Bruker Avance 300, ATG ($5^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1000°C sous air), volumétrie à l'azote après dégazage à 130°C sous vide et MET. Les capacités d'échange de protons (CEP) ont été évaluées par dosage acido-basique avec une solution de soude 0,01 M après que la poudre (50 mg) aient été dispersée dans 50 ml de solution de NaCl (100g/l) et laissée sous agitation un jour à température ambiante. Les matériaux obtenus ainsi que leurs caractéristiques physico-chimiques et leur surface spécifique sont reportées dans le tableau VI.1.

VI.B.3 Caractérisation des matériaux

VI.B.3.i Matériaux obtenus avec post-traitement d'oxydation ou de sulfonation

Il a été vérifié par analyses élémentaires de l'azote et par IRTF (non montré ici) qu'entre 90 et 95 % du CTAB initialement contenu dans les matériaux ont pu être extraits par le reflux dans l'éthanol. La fonctionnalisation par synthèse aérosol ainsi que l'oxydation ou la sulfonation effective des fonctions organiques ont été vérifiées par RMN $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C CP MAS. Comme le montre la figure VI.1 pour les matériaux fonctionnalisés à 10% molaire, le spectre du matériau 10-MP présente une résonance à 27 ppm caractéristique des carbones C^1 et C^2 du groupement $(-\text{O})_3\text{Si}-\text{C}^3\text{H}_2-\text{C}^2\text{H}_2-\text{C}^1\text{H}_2-\text{SH}$ (Fig. VI.1.a). Après l'oxydation par HNO_3 (Fig.

Tableau VI.1: propriétés chimiques et surface spécifique des matériaux hybrides synthétisés

Nomenclature	R-Si/Si _i (% mol.)	Fonction. initiale ^f	Post- traitement ^a	S/Si ^b (% mol.)	H ⁺ (mmol/g SiO ₂) ^c	Rdt Post- traitement ^d (% mol.)	S _{BET} (m ² /g)
10-MP	10	MP	-	10	0.40	-	1200
10-MP-H ₂ O ₂	10	MP	H ₂ O ₂	7	1.28	77	1010
10-MP-HNO ₃	10	MP	HNO ₃	10	1.42	86	800
10-PE	10	PE	-	-	-	-	1220
10-PE-S	10	PE	S	10	1.11	67	952
10-EPS	10	EPS	-	9	1.10	-	810
20-MP	20	MP	-	20	-	-	1140
20-MP-H ₂ O ₂	20	MP	H ₂ O ₂	16	2.03	61	590
20-MP-HNO ₃	20	MP	HNO ₃	19	1.75	53	460
20-PE	20	PE	-	-	-	-	830
20-PE-S	20	PE	S	20	2.44	73	260
20-EPS	20	EPS	-	16	1.70	-	n. m. ^e

^a **S** pour ‘sulfonation’ ; **H₂O₂** et **HNO₃** pour ‘oxydation’ respectivement par l’un ou l’autre des agents oxydants ; après simple extraction du CTAB pour les autres

^b par analyses élémentaires ICP

^c par dosage acido-basique, teneur en SiO₂ évaluée par ATG à 990°C ; les capacités théoriques sont de 1,66 and 3,33 mmol H⁺/g respectivement pour S/Si = 10 % et 20 % ;

^d pourcentage molaire d’acide sulfonique détectable par dosage acido-basique par rapport aux nombre de groupements organiques introduits dans le matériaux par co-condensation

^e non mesurable

^f **MP** : fonction mercaptopropyle, **PE** : fonction phényléthyle et **EPS** : fonction acide éthylphénylsulfonique

VI.1.b) ou par H₂O₂ (Fig. VI.1.c), ce signal à 27 ppm n’est plus détectable alors que deux nouvelles résonances apparaissent à 18,5 et 54 ppm. Ces dernières sont attribuables respectivement aux carbones C^{2'} et C^{1'} dans le groupement oxydé (-O)₃Si-C^{3'}H₂-C^{2'}H₂-C^{1'}H₂-SO₃H. D’autre part, la fonctionnalisation par le groupement PE est confirmée par le spectre ¹³C CP-MAS NMR de l’échantillon 10-PE (Fig. VI.1.d). Des modifications dans les gammes de fréquence des carbones aromatiques (120-150 ppm) peuvent être observées sur le spectre de l’échantillon sulfoné (Fig. VI.1.e). Le spectre est de surcroît similaire au spectre de l’échantillon directement fonctionnalisé acide phényléthylsulfonique en utilisant comme organosilane le Cl-SPETMS (Fig. VI.1.f). L’état sulfoné de l’échantillon 10-PE-S est ainsi confirmé. Les spectres RMN pour les matériaux fonctionnalisés à 20 % suivant les mêmes protocoles sont respectivement similaires aux spectres des matériaux fonctionnalisés à 10 %.

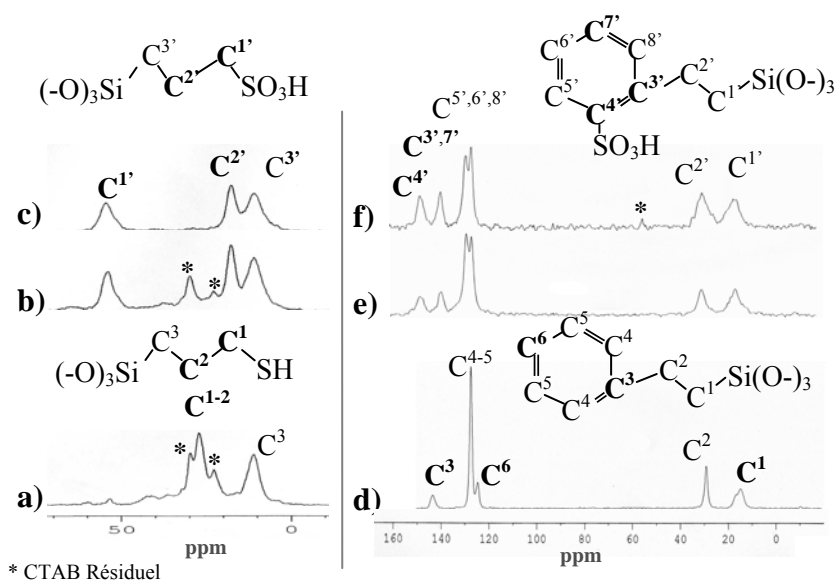


Figure VI.1: spectres ^{13}C CP-MAS NMR des matériaux a) 10-MP, b) 10-MP-HNO₃, c) 10-MP-H₂O₂, d) 10-PE, e) 10-PE-S et f) 10-PES (Bruker AV 300, $t_{\text{CO}}=1\text{ms}$, $\nu_{\text{MAS}} = 5\text{ kHz}$)

Les teneurs en soufre ont été vérifiées par analyses élémentaires dans les matériaux fonctionnalisés MP ainsi que PE sulfonés. Les rapports S/Si molaires mesurés sont compatibles avec les rapports molaires [R-Si]/[Si] de 10 % ou 20 % introduits dans la solution de synthèse (Tab. VI.1). Ceci montre i) que la synthèse par atomisation permet un contrôle précis du taux de fonctionnalisation et ii) que la sulfonation des groupements PE est quantitative avec 1 groupement acide sulfonique introduit par groupement benzénique. Les matériaux type PE sulfonés démontrent d'ailleurs une très forte CEP, jusqu'à 2,44 mmol H⁺/g de silice pour 20% de fonctionnalisation (Tab. VI.1, échantillon 20-PE-S). L'oxydation des fonctions MP a été comparée pour deux protocoles différents. Le rapport molaire S/Si trouvé dans le matériau non oxydé est conservé dans les matériaux oxydés par HNO₃ alors qu'il diminue dans ceux oxydés par H₂O₂ (Tab. VI.1). Ceci montre que des groupements thiols sont perdus *via* le traitement à l'eau oxygénée. Toutefois, il peut s'avérer que le matériau oxydé par H₂O₂ démontre tout de même une CEP plus élevée, comme dans le cas de 10-MP-H₂O₂ par rapport à 10-MP-HNO₃. Ceci tendrait à montrer que, malgré le nombre plus faible de fonctions soufrées du matériau 10-MP-H₂O₂, une plus grande proportion est sous forme acide et accessible au dosage. La tendance étant inverse pour 20 % de fonctionnalisation, il devient difficile de trancher quant au traitement d'oxydation préférable pour obtenir une CEP maximale.

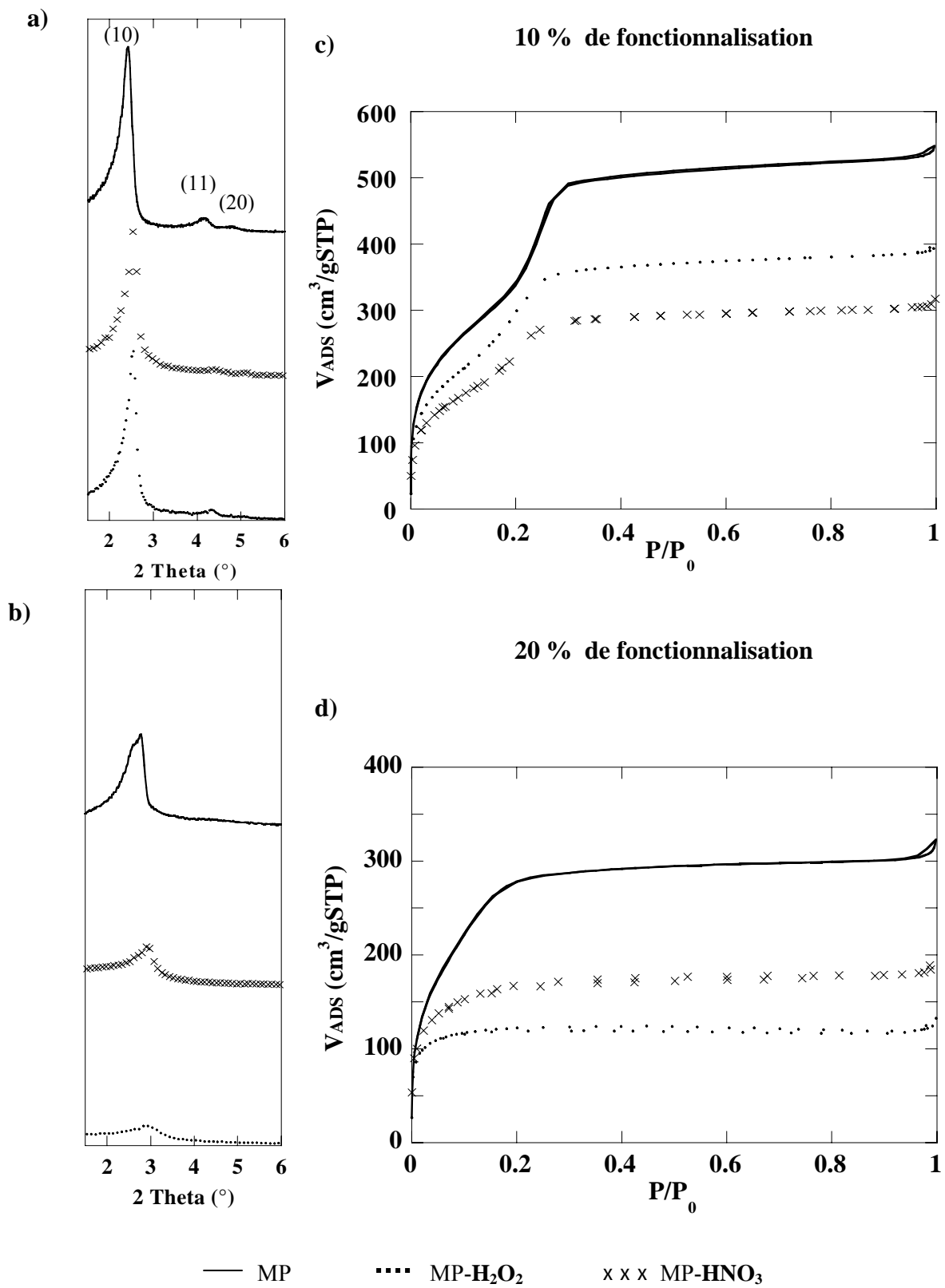


Figure VI.2 : diagrammes de DRX et isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux fonctionnalisés à 10% (respectivement a et c) et à 20% (respectivement b et d) de la série MP avant et après oxydation

Les caractéristiques poreuses des matériaux ont été étudiées par volumétrie à l'azote et DRX aux bas angles. Les diagrammes de DRX des matériaux 10-MP et 10-PE, respectivement présentés sur les figures VI.2.a et b, sont caractéristiques, avec la présence de pics (10), (11) et (20), d'une organisation de la porosité dans le système 2D hexagonal. Les isothermes d'adsorption d'azote correspondant sont typiques de matériaux avec une distribution de tailles de pores étroites centrées entre 2 et 3 nm (Fig. VI.2. a et c). Les surfaces spécifiques de ces matériaux sont très élevées avec environ 1200 m²/g (Tab. VI.1). Ces matériaux fonctionnalisés à 10% retiennent une bonne mésostructuration après traitement d'oxydation ou de sulfonation. Ceci est notamment démontré par les diagrammes de DRX (Fig. VI.2.a) et les isothermes (Fig. VI.2.c) des matériaux post-traités. Ils développent des surfaces spécifiques entre 800 et 1000 m²/g (Tab. VI.1). D'un autre côté, les matériaux fonctionnalisés MP ou PE à 20% molaire ont des pics de diffraction plus larges caractéristiques d'un réseau moins ordonné à longue distance (Fig. VI.2.b et VI.3.a). Ils développent tout de même des surfaces importantes avec 830 m²/g pour 20-PE et 1140 m²/g pour 20-MP. Par contre, leur structuration est drastiquement dégradée par les post-traitements de sulfonation ou d'oxydation. Les pics de diffraction des matériaux acides sont en effet larges et peu intense (Fig. VI.2.b et VI.3.a) alors que leurs surfaces spécifiques sont nettement plus faibles que le matériau avant post-traitement (Tab. VI.1). Ceci est d'autant plus vrai pour le matériau 20-PE-S alors que 20-MP-H₂O₂ et 20-MP-HNO₃ gardent tout de même des surfaces spécifiques intéressantes d'au moins 450 m²/g, associées à des CEP élevées, jusqu'à 2 mmol H⁺/g de silice.

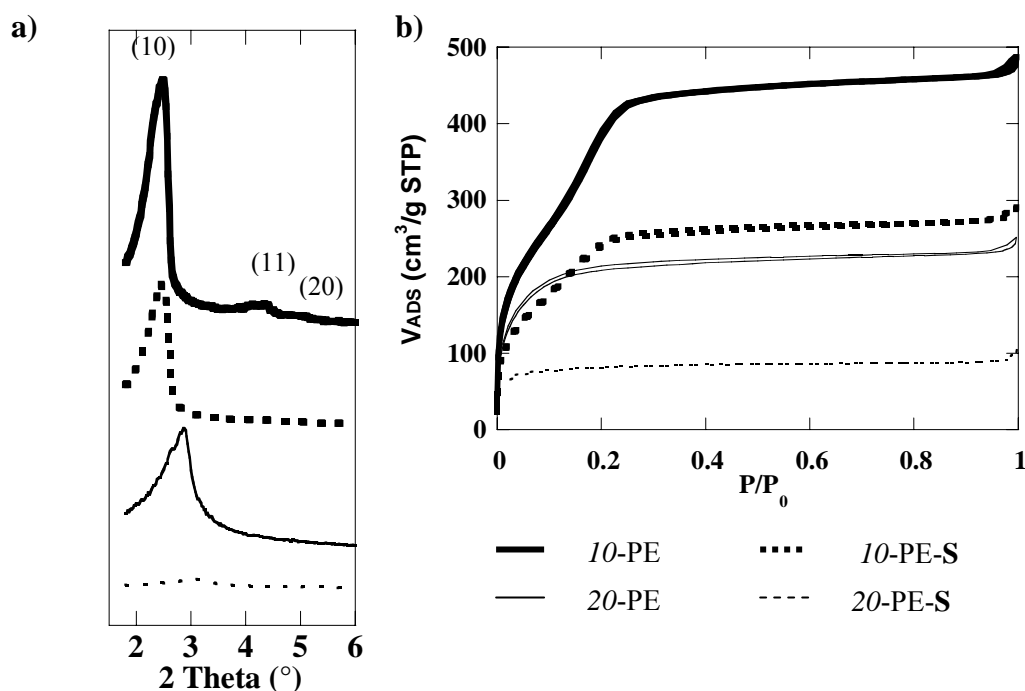


Figure VI.3 : a) diagrammes de DRX et b) isothermes d'adsorption-désorption d'azote des matériaux fonctionnalisés PE avant et après sulfonation (PE-S = après sulfonation)

VI.B.3.ii Synthèse directe

La co-condensation du TEOS avec un organosilane sulfoné tel que le CI-PETMS a été utilisée ici afin de s'affranchir des étapes de post-traitement qui s'avèrent destructrices pour la mésostructure à taux élevé de fonctionnalisation. Cependant, contrairement aux matériaux fonctionnalisés MP ou PE, le reflux à l'éthanol ne suffit pas à extraire le CTAB des matériaux fonctionnalisés EPS. Nous avons donc dû recourir à un autre protocole d'extraction en milieu fortement acide pour y parvenir. La faiblesse du signal vers 54 ppm sur le spectre ^{13}C CP-MAS du matériau 20-EPS (Fig. VI.1.f), caractéristique des carbones de la tête polaire du CTAB résiduel, atteste de sa majoritaire extraction du matériau. Il est probable que des interactions ioniques entre les groupements $(-\text{O})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{PhSO}_3^-$ et la tête polaire du CTA^+ soient responsables de la difficulté à extraire le CTAB. C'est également la raison pour laquelle l'extraction doit être effectuée en présence d'un large excès de protons : afin d'effectuer un échange ionique avec les CTA^+ .

Les matériaux fonctionnalisés EPS obtenus après extraction s'avèrent assez mal structurés. Le matériau fonctionnalisé à 20% est en effet non poreux et ne diffracte pas du tout les RX. Le matériau 10-EPS, lui, donne un signal faible et large en DRX (Fig. VI.4) et développe tout de même $800 \text{ m}^2/\text{g}$ mais semble essentiellement microporeux (Fig. VI.4.b). En outre, les CEP de ces deux matériaux sont les plus faibles mesurées à taux de fonctionnalisation équivalents (Tab. VI.1). Ces matériaux ne semblent donc aucunement compétitifs par rapport aux matériaux obtenus *via* les fonctionnalisations MP ou PE. Le principal point faible mis en évidence est l'étape d'extraction du CTAB qui est peut-être également responsable de la mésostructuration pauvre des matériaux. Or il est envisageable d'éviter la formation de ces interactions ioniques surfactant-groupements organiques en

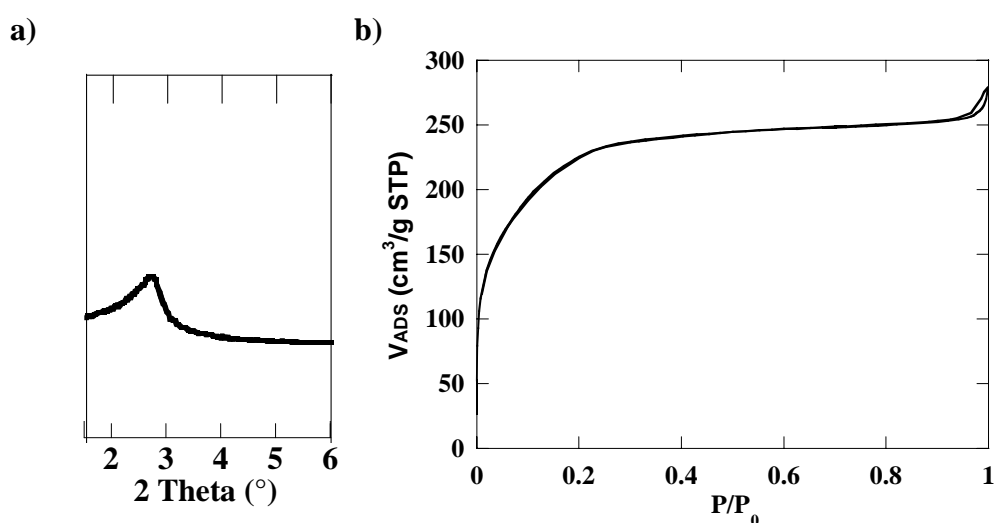


Figure VI.4 : a) diagramme de DRX et b) isotherme d'adsorption-désorption d'azote du matériau 10-EPS

changeant l'agent structurant pour un amphiphile non ionique [11]. Ceci permettrait probablement d'effectuer l'extraction du surfactant en conditions plus douces et peut-être de préserver la mésostructure. Cette voie de synthèse directe n'est donc pas dénuée d'intérêt mais demanderait de plus amples investigations en variant le structurant organique.

VI.B.4 Test catalytique

L'éthyltertioamyléther (ETAE) est un éther de formule 1,1-diméthylpropyléthyléther ($\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$). C'est une molécule dont le craquage permet de produire des isoamylènes, *i.e.* des oléfines tertiaires, le 2-méthylbut-1-ène et le 2-méthylbut-2-ène que l'on cherche en général à produire sélectivement. Les réactions secondaires telles que la dimérisation et l'hydratation des isoamylènes, l'éthérification des oléfines secondaires telles que le pent-2-ène (isomères *cis* et *trans*), la déshydratation intermoléculaire de l'éthanol formé, les réactions de transfert d'hydrogène et les réactions d'isomérisation de la position de la double liaison se font au détriment de la production des oléfines souhaitées. Ce type de réaction se fait en général dans des conditions peu sévères, typiquement à une température entre 100 et 200°C. Des solides fonctionnalisés acides sulfoniques peuvent être utilisés pour catalyser ces réactions. Par exemple, le DELOXAN ASP [17, 18], commercialisé par la société Degussa, est un catalyseur commercial très efficace pour ces réactions. Il s'agit d'un solide non mésostructuré de type polysiloxane greffé par au moins un groupement organique de type acide sulfonique. Il se présente sous forme de particules de diamètre compris entre 0,4 et 1,6 mm non mésostructurées.

Notre matériau hybride 20-MP- H_2O_2 a été testé pour la réaction de craquage de l'ETAE et comparé au catalyseur commercial DELOXAN ASP placé dans les mêmes conditions opératoires. 1,8 g de catalyseur sont introduits dans un réacteur autoclave de 500 cm³. 250 cm³ d'une charge constituée de 95% en masse d'ETAE et de 5% en masse d'heptane sont également introduit. La réaction est réalisée à une température égale à 140°C, sous une pression égale 2.10⁵ Pa et sous agitation maintenue à une vitesse de 200 trs/min. Une analyse de la composition des réactifs par CPG est effectuée dès que la température dans le réacteur autoclave a atteint 140°C. Cet instant est noté t_0 . Au bout de 4,5 heures, le réacteur autoclave est placé dans la carboglace pour stopper la réaction et l'effluent liquide est analysé après refroidissement. Les performances catalytiques du catalyseur sont déterminées en termes de conversion molaire de l'ETAE et de sélectivité en isoamylènes, à savoir en 2-méthylbut-1-ène et en 2-méthylbut-2-ène.

La conversion molaire de l'ETAE est calculée comme suit :

$$C_{ETAE} = 100 \cdot \frac{N_{ETAE}^0 - N_{ETAE}^t}{N_{ETAE}^0}$$

où N_{ETAE}^0 est le nombre de moles d'ETAE présent dans la charge initiale avant son introduction dans le réacteur autoclave et N_{ETAE}^t est le nombre de moles d'ETAE présent dans le réacteur autoclave au temps $t = 4,5$ heures.

La sélectivité en isoamylènes tertiaires est calculée comme suit:

$$S_{C_3T} = \frac{N_{2Me2Bu}^t + N_{2Me1Bu}^t}{N_{ETAE}^0 - N_{ETAE}^t}$$

où N_{2Me2Bu}^t et N_{2Me1Bu}^t sont respectivement le nombre de moles de 2-méthylbut-2-ène et de 2-méthylbut-1-ène présents dans le réacteur autoclave au temps $t = 4,5$ heures.

Le rendement en isoamylènes est défini comme étant le produit de la conversion de l'ETAE par la sélectivité en isoamylènes tertiaires.

Les résultats figurant dans le tableau VI.2 démontrent que dès que la réaction commence, la conversion de l'ETAE est déjà bien meilleure avec le matériau 20-MP- H_2O_2 qu'avec le catalyseur commercial. Le temps de montée en température pour atteindre la température de réaction de 140 °C est, en effet, déjà suffisant pour obtenir une conversion de l'ETAE égale à 43,13 % molaire avec notre matériau contre seulement 7,71 % pour la référence commerciale. Cette tendance est observée tout au long de la réaction. En fin de réaction, la conversion de l'ETAE réalisée par notre matériau est égale à 85,34 % molaire contre 75,47 % pour le

Tableau VI.2 : performances catalytiques de 20-MP- H_2O_2 comparé à un catalyseur commercial

	20-MP- H_2O_2		Deloxan ASP	
	t_0	4,5 h	t_0	4,5 h
Conversion ETAE (% mol)	43,13	85,34	7,71	75,47
Sélectivité en isoamylènes (% mol)	86,17	85,12	90,50	82,19
Rdt isoamylènes (%)	37,16	72,65	6,98	62,03

Deloxan. Ces résultats révèlent que notre matériau est beaucoup plus actif que le catalyseur commercial. De plus, il démontre une sélectivité en isoamylènes au bout de 4 h 30 de réaction au moins aussi bonne que le Deloxan avec 85 % de sélectivité contre 82 % pour le DELOXAN. Les deux matériaux ayant sensiblement la même teneur en sites acides avec 1,17 mmol H⁺/g de 20-MP-H₂O₂ contre 1,1 mmol H⁺/g de Deloxan, les résultats supérieurs du solide 20-MP-H₂O₂ peuvent être liés à la mésostructuration du matériau. En effet, la plus grande activité du matériau peut être expliquée par la diffusion facilitée de l'ETAE dans les mésopores.

Conclusions :

Nous avons montré dans cette partie que le procédé aérosol pouvait également être mis à profit pour synthétiser des catalyseurs hybrides à base de silice portant des groupements acides sulfoniques. Nous avons utilisé le CTAB comme agent de mésostructuration afin d'obtenir des surfaces spécifiques importantes. Des surfaces spécifiques de 800 à 1000 m²/g ont effectivement pu être obtenues dans des matériaux acides synthétisés *via* les voies MP ou PE avec post-traitement, mais uniquement pour des taux de charge organique limités à R-Si/Si = 10 % molaires. Au contraire, des capacités d'échange de protons importantes mais combinées à des surfaces spécifiques plus faibles ont pu être obtenues pour 20 % molaire de fonctionnalisation. La mésostructure semble dans ce cas plus sensible aux post-traitements.

Un optimum de 2 mmol H⁺/g de silice associé à 590 m²/g de surface spécifique a pu être obtenu pour le matériau 20-MP-H₂O₂. Ce matériau s'est montré au moins aussi sélectif en isoamylènes et plus actifs que le catalyseur commercial de référence pour la réaction de craquage de l'éthyltertioamyléther. Ces résultats prometteurs sont éventuellement imputables à l'organisation poreuse du matériau mésostructuré qui permettrait une meilleure diffusion du réactif et donc une meilleure accessibilité aux sites actifs par rapport au matériau commercial non structuré.

Les catalyseurs hybrides mésostructurés obtenus *via* la synthèse par atomisation ont donc, comme démontré dans cet exemple, un réel potentiel d'application industrielle. Les résultats obtenus ont d'ailleurs motivé le dépôt d'un brevet protégeant ces matériaux hybrides synthétisés en voie aérosol. Nous allons aborder dans le paragraphe suivant un autre exemple d'innovation que peut apporter ce procédé. Nous avons en effet testé la possibilité d'associer en une synthèse 'one-pot' deux propriétés chimiques bien distinctes dans un même matériau. Cet exemple pourrait valider le procédé aérosol comme procédé de synthèse particulièrement adaptée à la synthèse en nombre d'étapes réduites de catalyseurs bi ou multi-fonctionnels.

VI.C Matériau Titano-alumino-silicate mésostructuré synthétisé en milieu basique par atomisation

Il est connu en catalyse bifonctionnelle que le rendement global de deux réactions en chaînes, mettant en jeu deux fonctions catalytiques différentes, dépend, à force et nombre de sites actifs équivalents, de l'éloignement de la première fonction par rapport à la deuxième. Ainsi, le mélange à l'échelle macroscopique, par extrusion par exemple, de deux matériaux ayant chacun une fonction catalytique propre n'aura par la même efficacité en catalyse qu'un unique matériau associant intimement les deux types de fonctions à l'échelle nanométrique. Le matériau mixte a souvent de meilleures propriétés que l'association de deux matériaux.

Afin de valider l'intérêt du procédé aérosol de ce point de vue, nous avons synthétisé un matériau mixte titano-alumino-silicate mésostructuré en repartant du protocole de synthèse en présence de TPAOH et F127 développé dans le chapitre II. En plus du sec-butoxyde d'aluminium (SBA) comme précurseur aluminique, nous avons également remplacé une partie du TEOS par un alcoxyde de titane : le tri-isopropoxyde de titane. Les centres tétracoordinés de titane étant connus pour leurs propriétés oxydantes, leur insertion dans le réseau aluminosilicate devrait permettre d'associer les propriétés acides apportées par les centres aluminiques aux propriétés oxydantes apportées par les centres de titane tétracoordinés.

VI.B.1 Synthèse d'un matériau de rapports molaires $Si/Al = 12$ et $Si/Ti = 25$

Le précurseur de titane utilisé est le tri-isopropoxyde de titane (TIPT, 98% Aldrich). Le protocole de synthèse pour $n = 0,03$ mol de métalloïde est :

- 0,55 g de SBA est pesé dans un flacon de polypropylène et additionné de 1,66 g de TPAOH ;
- 0,31 g de TIPT est pesé dans un autre flacon de polypropylène et additionné de 1,25 g de TPAOH ;
- après environ une demi-heure sous agitation à température ambiante, 4,31 g d'eau sont ajoutés dans chacun des flacons ;
- après homogénéisation, 2,84 g de TEOS sont ajoutés dans chacun des flacons ;
- en parallèle, une solution de 1,91 g de F127 dans 20,41 g d'eau et 22,70 g d'éthanol est préparée par chauffage du mélange à 50°C sous agitation puis refroidissement à température ambiante ;
- après une nuit d'agitation à température ambiante des deux solutions de précurseurs d'oxyde, elles sont ajoutées toutes deux à la solution de F127 ;

- après 5 min d'homogénéisation, la solution jaune pale transparente est atomisée.

Les conditions d'atomisation puis de calcination sont toujours similaires à celles décrites dans la partie II.C.

VI.C.2 Caractérisations

La composition du matériau référencé 019-Al12-Ti25 a été déterminée par analyses élémentaires. Les rapports molaires ainsi déterminés sont de $\text{Si/Al} = 14$ et $\text{Si/Ti} = 27$, c'est à dire très proches des rapports théoriques attendus ($\text{Si/Al} = 12$ et $\text{Si/Ti} = 25$).

Le matériau obtenu a également été examiné par MET (Fig. VI.5). L'échantillon semble mésostructuré, homogène en taille de pores et aucune séparation de phase n'est apparue à la simple observation. L'organisation de la porosité est confirmée par la présence sur le diffractogramme RX (Fig. VI.6.a) d'un épaulement à très bas angle caractéristique d'une distance de corrélation de l'ordre de 18 nm. L'isotherme d'adsorption d'azote du matériau, présentée sur la figure VI.6.b est caractéristique d'un matériau mésoporeux. Les pores présentent peu de restrictions géométriques, ou goulots d'étranglement, puisque la branche de désorption de la boucle d'hystérèse est majoritairement parallèle à la branche d'adsorption. Les caractéristiques texturales du matériau sont récapitulées dans le tableau VI.3. Il présente une taille moyenne de pores de 9 nm avec une surface spécifique de $400 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume microporeux de $0,07 \text{ cm}^3/\text{g}$.

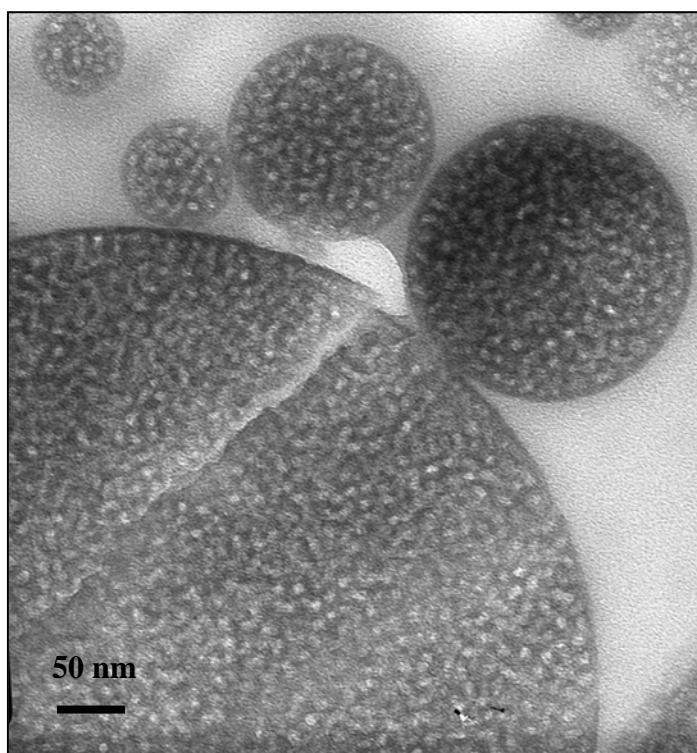


Figure VI.5 : cliché MET du matériau 019-Al12-Ti24 en coupe microtome

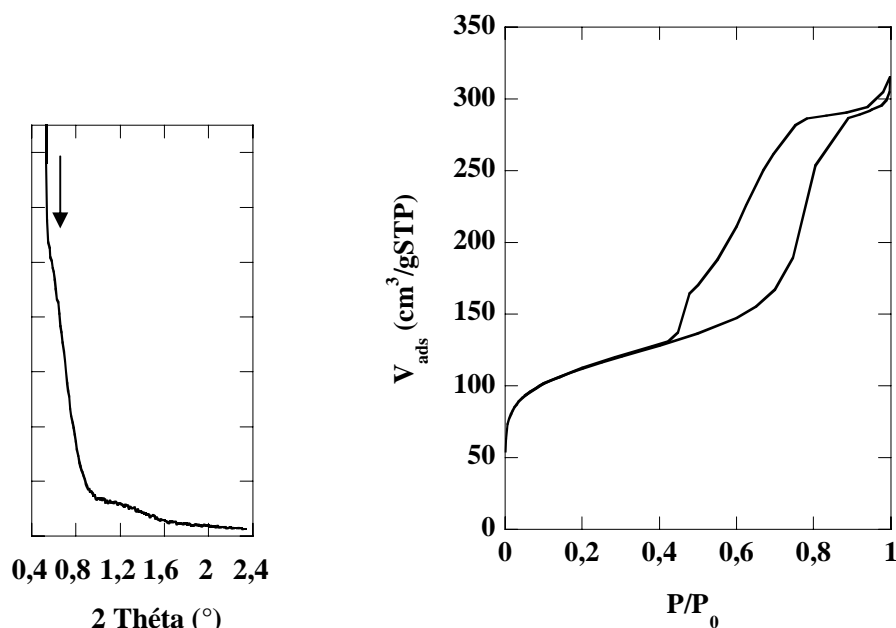


Figure VI.6 : a) diagramme de DRX et b) isotherme d'adsorption-désorption d'azote du matériau 019-Al12-Ti24

Tableau VI.3 : caractéristiques texturales du matériau 019-Al12-Ti24

S_{BET} m ² /g	$S_{\text{micro}}^{\text{a}}$ m ² /g	$S_{\text{més}}^{\text{a}}$ m ² /g	$S_{\text{ext}}^{\text{a}}$ m ² /g	$V_{\text{micro}}^{\text{a}}$ cm ³ /g	$V_{\text{més}}^{\text{a}}$ cm ³ /g	V_{tot} cm ³ /g	$d_{\text{pore}}^{\text{b}}$ nm	$d_{\text{corr RX}}$ nm
400	189	185	26	0,07	0,34	0,47	9	~ 18

^a déterminés à parti de l' α -plot construit en référence avec la silice non poreuse LiCrospher

^b diamètre correspondant au maximum de la distribution BJH de tailles de pore en adsorption

Conclusions :

Nous avons réussi à travers cet exemple à étendre le concept de la synthèse de matériaux mésostructurés à larges pores en présence de TPAOH et de F127 à un matériau à base de silice comportant non seulement des atomes d'aluminium (Si/Al = 12) mais également une proportion non négligeable d'atomes de titane (Si/Ti = 24). Malgré l'ajout de titane, le matériau obtenu est bien structuré avec un diamètre moyen de pores de 9 nm.

S'il est bien vérifié que les atomes de titane sont en coordinence 4 dans le matériau, il serait intéressant de tester les propriétés oxydantes, mais aussi acides du solide. Nous n'avons pas trouvé pour le moment de réaction catalytique qui pourrait nous permettre d'évaluer l'éventuelle synergie des fonctions acides et oxydantes associées intimement au sein d'un même réseau d'oxyde. Toutefois, ce court travail confirme la possibilité d'une synthèse relativement simple d'oxydes mixtes complexes *via* le procédé aérosol.

VI.D Conclusions

La synthèse par voie aérosol possède de nombreux avantages pour la production de matériaux à l'échelle industrielle. Ce procédé peut fonctionner en continu, la récupération du solide sec est immédiate rendant inutile les étapes de filtration/purification à partir d'un mélange solide/solvant, enfin le principe du procédé et l'appareillage nécessaire sont relativement simples. Il a été montré ces dernières années que ce procédé pouvait être utilisé pour la synthèse de matériaux mésostructurés. Or ces matériaux ont une texture originale particulièrement attractive pour des applications dans le domaine de la catalyse. Il semblait donc naturel de tester l'utilisation de ce procédé attractif pour la synthèse de matériaux mésostructurés potentiellement intéressants pour ce genre d'applications.

C'est pourquoi nous avons tenu à montrer ici que le champ de matériaux mésostructurés à fort potentiel d'application catalytique pouvant être synthétisé par ce procédé n'est pas restreint aux aluminosilicates. Les silices hybrides fonctionnalisées acide sulfonique décrites dans ce chapitre se révèlent être, pour certaines, concurrentielles avec les meilleurs catalyseurs commerciaux du moment. D'autre part, nous avons également apporté un exemple supplémentaire d'innovation aisément accessible grâce à ce procédé dans le domaine de la multi-catalyse. En effet, la versatilité de la synthèse par auto-assemblage induit par évaporation autorise de manière plus facile qu'en précipitation l'association de plusieurs fonctions chimiques au sein d'un même matériau mésostructuré de manière homogène et avec une stoechiométrie contrôlée. Ainsi, le procédé aérosol ouvre une porte sur d'immenses possibilités d'assemblages en 'one-pot' de fonctions catalytiques associées à des texturations contrôlées et modulables.

Références bibliographiques

- [1]. A. Coupé, Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie (Paris), **2005**
- [2]. M.T. Bore, R.F. Marzke, T.L. Ward, and A.K. Datye, *Journal of Materials Chemistry*, (15), **2005**, 5022-5028.
- [3]. J.E. Hampsey, S. Arsenault, Q. Hu, and Y. Lu, *Chem. Mater.*, (17), **2005**, 2475-2480.
- [4]. A. Chaumonnot, A. Coupe, C. Sanchez, C. Boissière, and D. Grosso, *Inorganic Materials Comprising Metal nanoparticles Trapped in a Mesoporous Matrix*, WO2006128988, **2006**, (International)
- [5]. D. Grosso, G.J. de A.A. Soler-Illia, E.L. Crepaldi, B. Charleux, C. Sanchez,, *Advanced Functional Materials*, (13), **2003**, 37-42.
- [6]. C. Boissiere, *et al.*, *Chemical Communications*, (22), **2003**, 2798-2799.
- [7]. C. Boissiere, *et al.*, *Chem. Mater.*, (18), **2006**, 5238-5243.
- [8]. D. Margolese, J.A. Melero, S.C. Christiansen, B.F. Chmelka, and G.D. Stucky, *Chem. Mater.*, (12), **2000**, 2448-2459.
- [9]. M.H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater.*, (10), **1998**, 467.
- [10]. S. Mikhailenko, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, and S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials*, (52), **2002**, 29-37.
- [11]. J.A. Melero, G. D. Stucky, R. Van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.*, (12), **2002**, 1664.
- [12]. S. Parambadath, M. Chidambaram, and A.P. Singh, *Catalysis Today*, (97), **2004**, 233-240.
- [13]. R. Badley and W.T. Ford, *J. Org. Chem.*, (54), **1989**, 5437.
- [14]. B. Alonso, C. Clinard, D. Durand, E. Véron, D. Massiot, *Chem. Commun.*, **2005**, 1746-1748.
- [15]. X. Ji, *et al.*, *Chem. Mater.*, (18), **2006**, 2265-2274.
- [16]. Q. Yang, *et al.*, *J. Mater. Chem.*, (15), **2005**, 666-673.
- [17]. P. Panster and P. Kleinschmit, *Shaped organosiloxanes containing sulfonate groups, a process for their production and their use*, US5354831, **1994**, (international)
- [18]. P. Panster, A. Jaenes, and T. Goebel, *Method of producing sulfonated organosilicon compounds and corresponding aqueous solutions*, US5380791, **1995**, (international)

Conclusion Générale

La gestion des ressources pétrolières restantes pose à l'heure actuelle des challenges technologiques et économiques concrets à tous les niveaux de l'exploitation du pétrole. Dans le domaine du raffinage, le développement de nouveaux matériaux catalytiques permettant la conversion optimale des charges pétrolières lourdes reste un défi important. D'autre part l'évolution du marché automobile européen génère un besoin de production préférentielle de gazole par rapport aux coupes plus légères, comme l'essence. Dans la dernière décennie, ce contexte économique et sociétal, a suscité de nombreux travaux scientifiques et technologiques dont le but est le développement de matériaux de structures et textures intermédiaires entre celles des zéolithes et des aluminosilicates amorphes. Ces recherches visent l'élaboration de supports acides optimisés pour la catalyse du craquage et de l'hydrocraquage catalytiques de coupes lourdes. C'est dans ce contexte que nous avons réalisé ce travail de thèse.

En particulier nous nous sommes attachés à développer une approche globale couplant chimie et procédé afin d'obtenir de nouveaux matériaux les plus attractifs possibles. Notre démarche avait un triple but :

- optimiser les propriétés acides des nouveaux catalyseurs synthétisés afin de permettre la conversion de coupes pétrolières lourdes ;
- développer un mode de synthèse et d'élaboration de ces matériaux, au moyen d'un procédé extrêmement attractif industriellement ;
- mieux appréhender les processus et mécanismes de formation des matériaux synthétisés afin de pouvoir ajuster sur mesure leurs structure, texture et acidité.

Notre étude s'est appuyée, sur des travaux antérieurs qui ont démontré que des aluminosilicates mésostructurés amorphes obtenus en milieu acide par auto-assemblage induit par évaporation (AAIE) pouvaient être synthétisés par voie aérosol. Ce procédé présente d'exceptionnels avantages d'un point de vue industriel puisqu'il peut fonctionner en continu et facilite les étapes de récupération du solide et de recyclage des effluents. C'est pourquoi nous avons exploité ce procédé original dans le but, cette fois, de développer des catalyseurs aluminosilicates plus performants pour les applications visées que les aluminosilicates amorphes 'classiques' ou les zéolithes. L'obtention de matériaux mixtes mésostructurés à caractère zéolithique, possédant une texture à la fois micro- et mésostructurée par AAIE en milieu basique en présence de gabarits volumineux tels que les polymères à blocs amphiphiles du type Pluronic était un pari ambitieux.

Pour mener à bien ce travail, nous nous sommes également appuyés sur la récente vague de travaux reportés dans la littérature portant sur la synthèse par précipitation de matériaux mésostructurés à partir de germes ou de pseudo-germes zéolithiques.

Dans ce cadre nous avons développé un protocole de préparation de matériaux aluminosilicates se basant sur une synthèse de zéolithe, à laquelle est ajoutée une molécule amphiphile pour obtenir une mésostructuration. Nous avons réussi, grâce à un choix judicieux du système chimique, à adapter notre mode de synthèse aux contraintes du procédé par atomisation (mélange de précurseurs nécessairement fluide et homogène). La solution de précurseurs telle que nous l'avons développée est formulée sur la base d'une solution de synthèse de nano-zéolithe MFI. Fortement basique, elle contient en plus du précurseur silicique (et éventuellement aluminique) du tétrapropylammonium, structurant moléculaire de la zéolithe. Dans certains cas, une étape de mûrissement de la solution à 80°C a été mise en œuvre afin de préformer des entités zéolithiques en suspension. Le tensioactif polymérique est ensuite ajouté pour obtenir une mésostructuration par AAEL. Cette stratégie de synthèse, qui contrairement aux méthodes par précipitation conserve totalement tous les réactifs non volatiles au sein d'un même matériau, nous a permis de synthétiser en milieu basique des matériaux aluminosilicates amorphes, de rapport Si/Al molaire variant de 50 à 6, sous forme de poudres sub-micrométriques, mésostructurés, avec des diamètres de pores ajustables entre 5 à 12 nm environ. D'autre part, le simple mûrissement à 80°C de la solution de précurseurs de zéolithe préalablement à l'étape atomisation, nous permet d'inclure aisément dans la matrice amorphe mésostructurée des cristaux de zéolithe MFI.

Afin d'obtenir des pores larges (supérieurs à 5 nm), qui devraient faciliter la diffusion de réactifs encombrés dans les matériaux, nous nous sommes imposé l'utilisation, d'un copolymère commercial et raisonnablement bon marché comme molécule amphiphile : le copolymère neutre Pluronic F127, qui est également non biotoxique.

D'autre part, dans l'idée de rendre le protocole de synthèse le plus économique possible, nous nous sommes contraints à élaborer ces matériaux en limitant au maximum le nombre d'étapes de préparation. Ainsi, nous nous sommes interdit l'introduction de sodium dans le milieu de synthèse, ce qui nous a permis d'obtenir les matériaux directement dans leur forme acide à l'issue de la calcination des structurants organiques, sans avoir besoin de procéder à l'échange ionique nécessaire à l'élimination du sodium dans les matériaux aluminosilicates. Une contrainte supplémentaire consiste à conserver le pH de synthèse basique, alors que la mésostructuration du copolymère F127 en présence de silice est réalisée classiquement en milieu acide. Il avait d'ailleurs été reporté dans la littérature que les milieux basiques ne génèrent que des textures constituées de grands mésopores ou de macropores obtenus *via* un mécanisme de séparation de phases.

Nos efforts ont été récompensés puisque des matériaux mésostructurés reproductibles ont pu être obtenus malgré les nombreuses contraintes imposées et les conditions alcalines de nos synthèses. Ce travail constitue une première dans la littérature et a motivé le dépôt courant 2007 de deux brevets protégeant ces matériaux aluminosilicates mésostructurés

synthétisés en milieu basique, en présence de F127 et par un procédé aérosol. L'optimisation du protocole de synthèse d'un point de vue industriel, nous a conduit à :

- démontrer que le solvant aquo-éthanolique pourrait probablement être remplacé par de l'eau pure ;
- proposer, pour la suite, que le TEOS soit substitué par un précurseur silicique plus réaliste dans le cadre de synthèses en volumes industriels, par exemple le silicate de sodium échangé sur résine cationique.

Ce dernier présenterait, en effet, l'avantage d'être moins coûteux et d'éviter les phénomènes exothermiques associés à l'hydrolyse du TEOS lors de la préparation de la solution de précurseurs pour l'atomisation.

L'obtention d'aluminosilicates mésostructurés par AAIE du F127, malgré le milieu de synthèse fortement alcalin, traduit l'existence d'un mécanisme de structuration inédit. Grâce à l'étude des différents paramètres chimiques de notre système, nous avons pu formuler une hypothèse quant au mécanisme de formation de nos matériaux. La mésostructuration serait notamment obtenue grâce à la présence simultanée des cations ammonium TPA^+ et du copolymère à blocs amphiphile dans le milieu. Nous proposons que les ions TPA^+ écrantent les charges négatives portées par la phase inorganique et limitent ainsi, au moment de l'évaporation, les interactions répulsives entre la phase inorganique en formation et les micelles de copolymère. D'autre part, nous avons également montré que, dans des conditions de synthèse voisines, une décomposition spinodale de phases pouvait aussi se produire au lieu d'une mésostructuration par auto-assemblage induit par évaporation. Nous avons mis en évidence que l'alcalinité ainsi que la teneur en aluminium du milieu sont les paramètres essentiels qui conditionnent l'orientation de la réaction vers l'un ou l'autre des deux mécanismes. Nous postulons également que, dépendante de ces deux paramètres chimiques, la cinétique de la condensation inorganique en est le paramètre clé car c'est elle qui permet de figer les structures métastables.

Dans une seconde étape, nos matériaux ont été évalués en tant que catalyseurs acides de Brønsted pour la réaction d'isomérisation du m-xylène. Les résultats ont montré que même les solides totalement amorphes (ne comportant pas d'entités zéolithiques cristallisées préformées) ont des propriétés acides très supérieures aux aluminosilicates amorphes 'classiques', et probablement intermédiaires entre ces derniers et les catalyseurs commerciaux à base de zéolithe. Ce résultat met en évidence une différence fondamentale entre la nature du réseau inorganique de nos matériaux et celle d'un réseau aluminosilicate amorphe 'classique'. Ces différences 'drastiques' d'activité indiquent, en effet, que les sites acides de nos matériaux synthétisés en présence de TPAOH sont probablement de nature radicalement différente. De manière similaire à ce qui a été proposé dans la littérature pour les matériaux mixtes 'mésostructurés-zéolithiques' synthétisés par précipitation, nous pouvons proposer que

les murs amorphes sont très localement structurés grâce à la présence du TPA⁺, bien qu'aucune preuve spectroscopique irréfutable n'ait pu en être obtenue dans ce travail.

Certains de nos matériaux ont montré des activités massiques supérieures à celles de catalyseurs à base de zéolithe. Suite à ces résultats prometteurs, l'IFP a décidé, courant 2008, de déposer 6 brevets d'applications concernant ces matériaux. Ces bonnes performances sont associées aux hautes surfaces spécifiques et microporeuses résultant de la micro- et mésostructuration de nos solides. De manière remarquable, nos matériaux démontrent une moins grande tendance à la désactivation par cokage que le catalyseur à base de zéolithe. Nous pensons que la plus grande ouverture de leur réseau poreux, *via* la mésostructuration, ainsi qu'une acidité probablement plus modérée, en sont les raisons principales. Les informations essentielles qui nous manquent encore à l'heure actuelle concernant nos matériaux sont leur tenue thermomécanique ainsi que leur activité catalytique pour la conversion de charges encombrées. Ces points importants sont en cours d'étude à l'IFP. Ils détermineront si ces nouveaux matériaux sont réellement susceptibles de remplacer les zéolithes pour certaines applications en raffinage.

Nous nous sommes également attachés à mieux appréhender les paramètres qui pouvaient influencer l'activité catalytique en isomérisation du m-xylène dans nos matériaux. Leur activité dépendant fortement de la quantité de surface microporeuse développée, nous avons été amenés à proposer deux hypothèses :

- soit les sites acides localisés dans la microporosité sont de nature différente des sites localisés sur la surface mésoporeuse ;
- soit la réaction catalytique est favorisée dans les micropores pour des raisons de confinement des réactifs et/ou de concentration locale de sites acides.

La seconde hypothèse laisserait entrevoir l'intérêt potentiel d'une certaine rugosité de surface des matériaux pour la conversion de molécules plus encombrées ne pouvant accéder à des micropores.

Notre étude a permis de mettre en évidence l'influence que peuvent avoir les paramètres texturaux sur l'activité catalytique. Ainsi, un 'portrait-robot' de la texture (éventuellement hiérarchique) optimale à atteindre, selon l'application visée, pourrait être tracé. En particulier, l'étude des différents paramètres de la synthèse de nos matériaux, et leur influence sur la structure obtenue, nous a permis de dégager des outils prédictifs nous permettant de moduler la porosité à différentes échelles. La mésoporosité peut en effet être ajustée, soit en modifiant la concentration de F127, soit en jouant sur le mécanisme de formation des matériaux : par auto-assemblage ou par décomposition spinodale contrôlée. D'un autre côté, augmenter la quantité de TPA⁺ introduite dans la solution de synthèse permet, dans une certaine mesure, d'accroître le volume microporeux des matériaux obtenus.

A travers ce travail, nous démontrons que l'utilisation du procédé de synthèse en voie aérosol pour l'élaboration de matériaux catalytiques (*aluminosilicates dans la majeure partie*

de notre étude) est facilement modulable et permet d'atteindre des compositions nouvelles ainsi que de construire sur mesure des matériaux à structures hiérarchiques variées. Nous avons d'ailleurs également pu montrer, à travers deux exemples différents, que d'autres fonctionnalités chimiques pouvaient être obtenues au sein de matériaux mésostructurés *via* ce procédé. C'est dans cette optique que nous avons décrit la synthèse de matériaux mésostructurés siliciques hybrides fonctionnalisés par des groupements acides sulfoniques, ou encore d'un matériau multifonctionnel homogène à base de Ti, Si et Al. Les performances catalytiques particulièrement remarquables des matériaux hybrides ont motivé le dépôt d'un brevet protégeant ces solides [1] ainsi que le dépôt supplémentaire par l'IFP courant 2007 de deux brevets d'application.

En conclusion, les nombreuses combinaisons possibles entre structures hiérarchiques modulables et associations de diverses fonctions chimiques, offertes par ce procédé de synthèse efficace, ouvrent une voie très riche et prometteuse pour l'élaboration de matériaux catalytiques multifonctionnels de plus en plus complexes, optimisés et performants.

[1] "Matériau hybride organique – inorganique mésostructuré", A. Chaumonnot, S. Pega, C. Sanchez, C. Boissière, D. Grosso, FR2894580, publication 15/06/07.

Annexes

Annexe A : RMN – éléments théoriques et compléments expérimentaux	ii
A.1 Eléments théoriques.....	ii
i) Interaction Zeemann : levée de dégénérescence en présence d'un champ magnétique.....	ii
ii) Magnétisation de l'échantillon.....	iii
iii) Déstabilisation du système – pulse radiofréquence.....	iii
iv. Retour à l'équilibre - acquisition.....	iii
v) Interactions fondamentales internes à l'échantillon.....	iv
A.2 RMN solide ¹³ C, ²⁷ Al, ¹ H.....	vi
i) Carte 2D HETCOR { ¹ H}- ¹³ C (AV 300).....	vi
ii) Spectres ¹³ C MAS (AV 300).....	vi
iii) Spectres { ¹ H}- ¹³ C CP MAS (AV 300).....	vi
v) Spectres ²⁷ Al MAS (AV 400).....	viii
vi) Carte ²⁷ Al MQ-MAS (AV 400).....	viii
vii) Spectre ²⁷ Al echo MAS (AV 400 – échantillon déshydraté 017-12).....	ix
viii) Carte ²⁷ Al MQ-MAS (AV 400 – échantillon déshydraté 017-12).....	ix
ix) Spectre ²⁷ Al echo MAS (AV 750 – échantillons déshydratés).....	ix
x) Spectres ¹ H echo MAS et TRAPDOR (AV 750 – échantillons déshydratés).....	ix
A.3 RMN liquide ²⁹ Si et ²⁷ Al.....	x
Annexe B : Adsorption de lutidine (2,6 diméthylpyridine)	xi
B.1 Principe.....	xi
B.2 Protocole expérimental.....	xiii
B.3 Traitement des spectres.....	xiv
Annexe C : DRX et DLS	xvi
C.1 Diffraction des rayons X.....	xvi
C.2 Diffusion de lumière (DLS).....	xvii
Annexe D : Volumétrie à l'azote [1,2].....	xviii
D.1 Théorie.....	xviii
i) Théories de l'adsorption.....	xviii
ii) Les différents types d'isothermes.....	xx
iii) Le phénomène d'hystérésis [6].....	xxi
iv) Détermination de la taille des pores.....	xxiii
v) Concept d'isothermes standards : application à la détermination du volume microporeux.....	xxiv
D.2 Conditions expérimentales et traitement des données.....	xxiv
i) Conditions d'analyse.....	xxiv
ii) exploitation des alpha-plot.....	xxv
iii) détermination de la taille moyenne des mésopores.....	xxvi
iv) Calcul de la dimension de surface Ds.....	xxvi
Annexe E : test d'isomérisation du méta-xylène.....	xxix
Annexe F. Comparaison des textures des matériaux synthétisés par atomisation selon le volume de la solution de synthèse.....	xxx
Annexe G. Synthèse et caractérisation des matériaux non synthétisés par atomisation.....	xxxiii
G.1 Xérogels G-017-12 et G-023-12 :.....	xxxiii
G.2 Zéolithes 036-Si-MFI et 017-25-MFI synthétisées à 80°C.....	xxxiv
G.3 Zéolithe 017-25-hMFI synthétisée en conditions hydrothermales.....	xxxv
Annexe H : Articles publiés ou en cours de publication	xxxvii

Annexe A : RMN – éléments théoriques et compléments expérimentaux

A.1 Eléments théoriques

La spectroscopie par Résonance Magnétique Nucléaire repose sur l'existence d'un moment magnétique nucléaire quantifié, généré par la rotation du noyau sur lui-même et qui ne peut être décrit correctement que par l'intermédiaire de la mécanique quantique.

Ce moment magnétique $\vec{\mu}$ est relié au moment cinétique de spin \vec{I} selon la relation suivante :

$$\vec{\mu} = \eta \gamma \vec{I}$$

avec η égale à $h/2\pi$, h étant la constante de Planck et γ est le rapport gyromagnétique du noyau.

i) Interaction Zeemann : levée de dégénérescence en présence d'un champ magnétique

En présence du champ magnétique B_0 , aligné par convention selon l'axe z du référentiel du laboratoire, il se produit une levée de dégénérescence des niveaux d'énergie selon l'équation $E = -\mu \cdot B_0$, qui projetée selon l'axe z équivaut à $E = -\mu_z B_0$. La figure ci-dessous représente le diagramme énergétique obtenu pour un noyau de spin nucléaire $I = 1/2$ placé dans le champ magnétique B_0 .

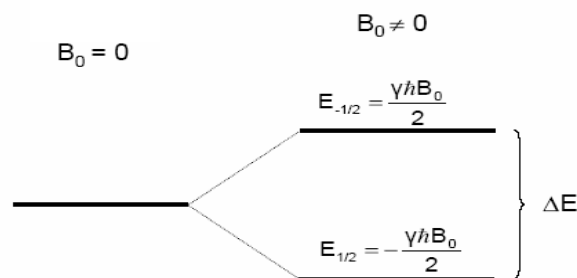


Fig A.1 : Diagramme d'énergie d'un spin nucléaire $I = 1/2$ généré par l'effet Zeeman

La différence d'énergie entre deux niveaux, reliée à la fréquence de Larmor ν_0 , est reliée à la différence d'énergie par $\nu_0 = \gamma B_0 / (2\pi)$

ii) Magnétisation de l'échantillon

L'échantillon analysé possède un grand nombre de noyaux identiques. Dans le champ magnétique, les différents spins vont se répartir dans les niveaux d'énergie résultant de l'effet Zeeman selon l'équation de Boltzmann. Par exemple, pour un noyau de spin nucléaire $I=1/2$, la probabilité d'occupation des deux niveaux d'énergie est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{N_{1/2}}{N_{-1/2}} = e^{\frac{-\Delta E}{kT}}$$

où $N_{1/2}$ et $N_{-1/2}$ sont les populations respectivement des deux niveaux d'énergie caractérisé par les états $m_I = +1/2$ et $m_I = -1/2$.

A l'équilibre, il résulte de cette très faible différence de population un vecteur magnétisation \vec{M}_0 colinéaire au champs \vec{B}_0 . Finalement, c'est cette magnétisation résiduelle qui va être manipulée pour étudier l'échantillon.

iii) Déstabilisation du système – pulse radiofréquence

Pour pouvoir observer un mouvement de précession de la magnétisation nette \vec{M}_0 , il faut créer une situation hors équilibre pour laquelle \vec{M}_0 ne sera plus colinéaire à \vec{B}_0 . Pour cela, on applique un champs de radiofréquence dépendant du temps dans le plan (xy) du référentiel du laboratoire perpendiculairement à l'axe z. Ce champs noté $B_1(t) = B_1 \cos(\omega_{rf}t + \alpha)$, beaucoup plus faible que le champ B_0 , génère un autre effet Zeeman qui est une perturbation du précédent.

On définit un nouveau référentiel, le référentiel tournant ($x'y'z$) qui tourne dans le plan (x,y) à la fréquence $\omega_{rf}t$ qui doit être égale à la fréquence de Larmor ω_0 pour satisfaire la condition de résonance. Finalement dans le référentiel tournant, le mouvement décrit par l'aimantation est un mouvement de précession autour de l'axe x avec une pulsation égale à $\omega_1 = \gamma B_1$.

Ainsi, lorsqu'on applique une impulsion radiofréquence définie par sa puissance et sa durée τ , la durée de l'impulsion conditionne l'angle θ d'inclinaison de l'aimantation par rapport à l'axe z selon la relation $\theta = \omega_1 \tau$.

iv. Retour à l'équilibre - acquisition

Après l'arrêt du pulse de radiofréquence, des phénomènes de relaxation dynamiques interviennent afin de ramener le système à l'équilibre et déterminent le retour à l'équilibre du système :

- la relaxation longitudinale (spin-réseau) : les spins en mouvement de précession subissent les champs magnétiques locaux. des interactions avec l'environnement entraînent une relaxation de la composante de l'aimantation selon l'axe z. La constante T_1 caractéristique de ce mode de relaxation est appelée le temps de relaxation longitudinale.

- la relaxation transversale (spin-spin) : cette relaxation est due aux interactions développées entre les spins qui entraînent le retour à zéro des composantes de l'aimantation dans le plan (x ;y). Elle est caractérisée par le temps de relaxation T_2 .

Une bobine de détection synchrone selon y' détecte la variation de l'aimantation au cours du temps à partir du pulse radiofréquence. Le signal RMN détecté selon cet axe est une sinusoïde amortie de pulsation ω_0 : la FID. L'enveloppe est une fonction $\exp(-t/T_2^*)$ où T_2^* correspond au temps de relaxation transversale qui tient compte des inhomogénéités de champs magnétique. La transformée de Fourier de ce signal est un pic de largeur à mi-hauteur égale à $1/(\pi T_2)$ et positionné en fréquence égale à ν_0 (Fig. A.2, haut). Cependant, pour avoir une meilleure précision, les fréquences de résonance sont exprimées en terme de déplacement chimique δ (ppm) par rapport à une référence.

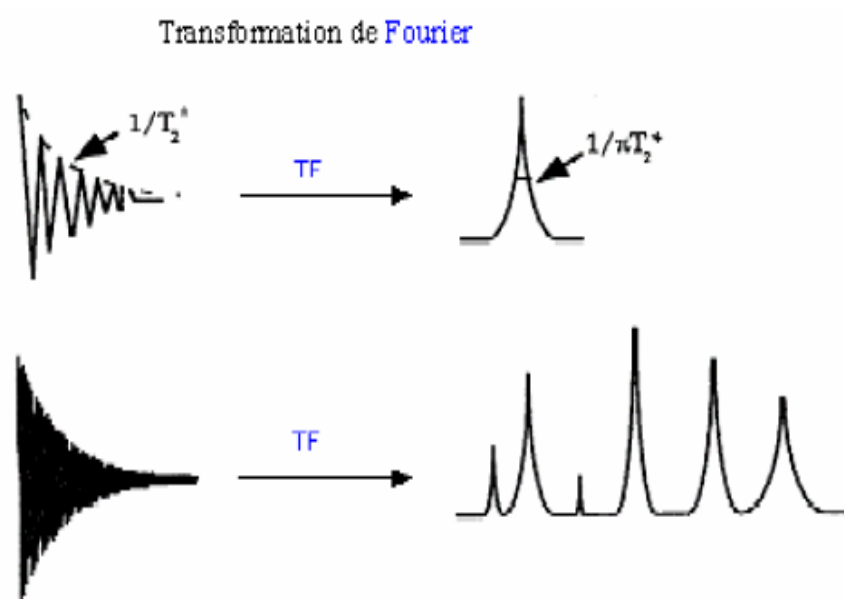


Fig A.2 : Représentation de la FID et du signal résultant de sa transformée de Fourier

v) Interactions fondamentales internes à l'échantillon

Des interactions internes caractéristiques de l'échantillon vont s'ajouter aux interactions externes générées par le champ magnétique B_0 et l'impulsion de radiofréquence. Ces interactions vont à la fois modifier la fréquence ν_0 , c'est à dire le déplacement chimique (cf figure A.2 bas), mais aussi les temps de relaxation T_1 et T_2 en introduisant des mécanismes de relaxation différents selon l'environnement local de chaque noyau.

Le signal obtenu présentera donc des caractéristiques différentes selon l'environnement des noyaux d'un même élément dans l'échantillon. Parmi ces interactions, on peut citer le déplacement chimique (Cs), le couplage dipolaire (D), le couplage direct J et l'interaction quadripolaire (Q) que nous allons détaillées dans le paragraphe suivant. L'hamiltonien décrivant le système en l'absence d'impulsion de radiofréquence s'écrit alors :

$$H = H_Z + H_{CS} + H_D + H_J + H_Q$$

Ces interactions ne sont pas isotropes et sont représentées par des tenseurs dans le repère du laboratoire.

En milieu liquide, l'ensemble des orientations est moyenné par le mouvement brownien, la trace du tenseur de l'interaction dipolaire et quadripolaire est nulle, ces interactions ne sont donc pas observées. Par contre, il faut les considérer à l'état solide. En milieu liquide, on n'observe pas d'anisotropie de déplacement chimique, seul le déplacement chimique isotrope et les couplages J sont observables.

Lors d'expériences RMN à l'état solide, tous les noyaux sont sensibles à l'anisotropie de déplacement chimique et au couplage dipolaire. Seuls les noyaux de spin nucléaire $I > \frac{1}{2}$ appelés noyaux quadripolaires sont en plus sensibles à l'interaction quadripolaire. L'allure des spectres va donc dépendre de ces interactions et surtout de l'interaction la plus forte. Ainsi, le spectre RMN d'une poudre est constitué d'autant de raies larges que de sites indépendants. Ces raies résultent de la superposition de toutes les contributions liées à chacune des orientations.

L'ordre de grandeur énergétique et le comportement de ces différentes interactions à l'état solide et à l'état liquide sont récapitulés dans le tableau A.1 suivant.

Tableau A.1 : récapitulatif des différentes interactions, de leur ordre de grandeur et de ce qui peut les influencer en RMN en phase solide et liquide

Interaction	Comportement	Phase liquide	Phase solide	Ordre de grandeur (à l'état solide)
Zeeman	linéaire avec B_0 (à haut B_0 : différence de population importante)	Levée de dégénérescence $\nu_0 = \gamma B_0 / (2\pi)$ dans les deux cas		50 MHz
Dipôle-dipôle (D)	dépend de γ et de la distance entre noyaux ($1/r^3$), indépendant de B_0	moyennée à zéro	dominant, T_2 court, signaux larges	≈ 15 kHz
Anisotropie de déplacement chimique (CSA)	linéaire avec B_0	valeurs isotropes	valeurs anisotropes	jusqu'à 10 kHz
Couplage spin-spin (couplage scalaire J)	indépendant de B_0	faible	significative mais pas dominante	≈ 200 Hz
Quadripolaire (Q) si $I > 1/2$	indépendant de B_0 , dépendant de $(3\cos^2\theta - 1)^*$	moyennée à zéro	dominante	1 - 15 MHz

En plus de ces interactions entre spins nucléaires, il faut considérer des temps de relaxation T_1 longs du fait du manque de translations et de rotations à l'état solide. Le temps de relaxation T_1 contrôle en général les temps de répétition des expériences RMN en phase solide.

vi) La rotation à l'angle magique

En ce qui concerne la RMN en phase solide, il est possible de s'affranchir de l'élargissement des spectres introduit par l'anisotropie de déplacement chimique et le couplage dipolaire grâce à la technique de rotation à l'angle magique (MAS 'Magic Angle

Spinning'). Elle consiste à faire tourner l'échantillon autour d'un axe faisant un angle de $54,74^\circ$ avec le champ statique B_0 . Cette valeur précise de l'angle θ permet d'annuler le polynôme de Legendre $(3\cos 2\theta - 1)$ et de s'affranchir des effets d'anisotropie.

Dans le cas de noyaux quadrupolaires, comme ^{27}Al par exemple, l'élargissement des spectres est également dû à l'interaction quadrupolaire Q . Celle-ci peut être moyennée au premier ordre par la technique MAS. Par contre, on ne peut s'affranchir de la constante quadrupolaire au second ordre par cette technique. Il en résulte pour ce type de noyau un signal complexe et asymétriques, caractérisés par des paramètres quadrupolaires CQ et ηQ , reflétant respectivement la largeur et la forme de la raie.

A.2 RMN solide ^{13}C , ^{27}Al , ^1H

i) Carte 2D HETCOR $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C (AV 300)

Les cartes RMN 2D HETCOR a été enregistrée sur un spectromètre AV 300 avec une fréquence de rotation MAS de 14 kHz. La durée d'impulsion sur la voie proton de correspondant à un angle d'impulsion de $\pi/2$ est de 3 μs . Les deux cartes ont été enregistrées avec des temps de contacts différents : 0,1 ms pour l'une et 5 ms pour l'autre. Ce temps correspond au temps de transfert d'aimantation. Le temps de recyclage est de 1 s. Les largeurs spectrales sont de 14 000 Hz dans la dimension ^1H (32 tranches) et de 20 000 Hz dans la dimension ^{13}C . Le temps d'acquisition est de 30 heures environ.

ii) Spectres ^{13}C MAS (AV 300)

Les spectres ^{13}C MAS ont été enregistrés sur un spectromètre AV 300 avec une fréquence de rotation MAS de 14 kHz. La durée de l'impulsion simple en carbone est de 3,3 μs , le temps de recyclage de 30 s et le nombre de scans de 1792. Un découplage ^1H - ^{13}C a été utilisé afin d'affiner les raies.

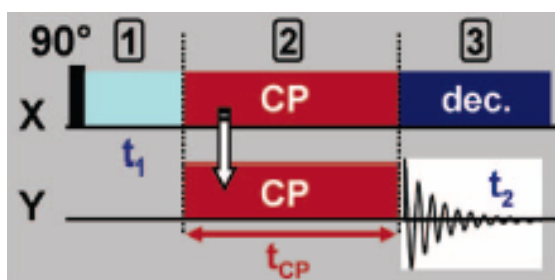
iii) Spectres $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C CP MAS (AV 300)

Les expériences de transfert polarisation ont dans un premier temps été inventée pour améliorer les rapport Signal/Bruit des spins rares. Ces expériences font intervenir un transfert de polarisation d'un réservoir abondant vers des spins rares ou relaxant lentement. L'efficacité du transfert de polarisation est proportionnelle à la force du couplage dipolaire entre les deux noyaux, elle-même proportionnelle à $1/r^3$ où r est la distance entre les noyaux sujets au transfert. Pour obtenir le transfert de polarisation entre les deux noyaux, le système doit vérifier la condition de Hartmann et Hahn, à savoir l'égalisation des champs de radiofréquences. Dans le cas de l'aluminium, cette condition s'écrit :

$$\omega_{1\text{H}} = 3\omega_{27\text{Al}} + \omega_r$$

ω_r étant la fréquence de rotation du rotor.

L'interaction dipolaire étant spatiale, elle est moyennée à l'échelle du temps de la mesure dans le cas où le groupement considéré est animée de mouvements browniens. Ce type de transfert est donc inefficace en phase liquide.

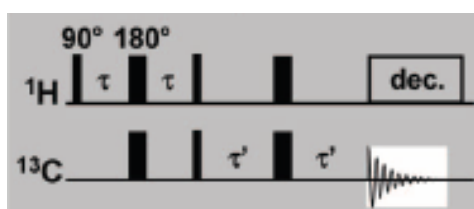


Séquence CP
dans notre cas, X = ^1H et Y = ^{13}C

Acquisition :

Les spectres ^{13}C MAS ont été enregistrés sur un spectromètre AV 300 avec une fréquence de rotation MAS de 14 kHz. La durée de l'impulsion ^1H est de 3,2 μs , le temps de recyclage de 1 s et le nombre de scans de 1792.

iv) Spectres $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C INEPT-MAS (AV 300)



Séquence INEPT

La séquence INEPT permet elle aussi d'améliorer le rapport signal sur bruit des noyaux peu sensibles et/ou peu abondant par transfert de polarisation. A la différence de la séquence CP, l'INEPT n'exploite pas l'interaction dipolaire mais l'interaction scalaire J établie dans le cas d'une liaison chimique entre deux noyaux. cette interaction ayant une faible énergie et son temps caractéristique est long. Aussi, cette interaction n'est pas exploitable dans le cas de solides rigides. En effet, la largeur des signaux solides ne permettent pas d'observer le couplage J sur les spectres et surtout la relaxation de l'aimantation dans ce type d'échantillon est plus rapide que le temps caractéristique du couplage. Aussi, seuls de composés possédant une certaine mobilité peuvent donner un signal *via* cette séquence.

Acquisition :

Les spectres INEPT $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C MAS ont été enregistrés sur un spectromètre AV 300 avec une fréquence de rotation MAS de 14 kHz. La durée de l'impulsion $\pi/2$ en proton est de 3,2 μs et celle de l'impulsion $\pi/2$ en en carbone est de 3,3 μs . Les temps d'évolution (τ) et de refocalisation (τ') sont synchronisés sur la période de rotation du rotor. Le temps de recyclage de 30 s.

Récapitulatif des spectres des différents matériaux synthétisés par atomisation en milieu basique :

Les spectres INEPT de différents matériaux mésoporeux synthétisés par atomisation sont comparés sur la figure ci-dessous. Le signal à 62 ppm caractéristique du TPA^+ n'est visible que sur les spectres des matériaux 023-12, 020-Si et 025-Si. D'après leur structuration (Tab. II.10), ces trois matériaux semblent issus d'un mécanisme de décomposition spinodale plus ou moins avancée.

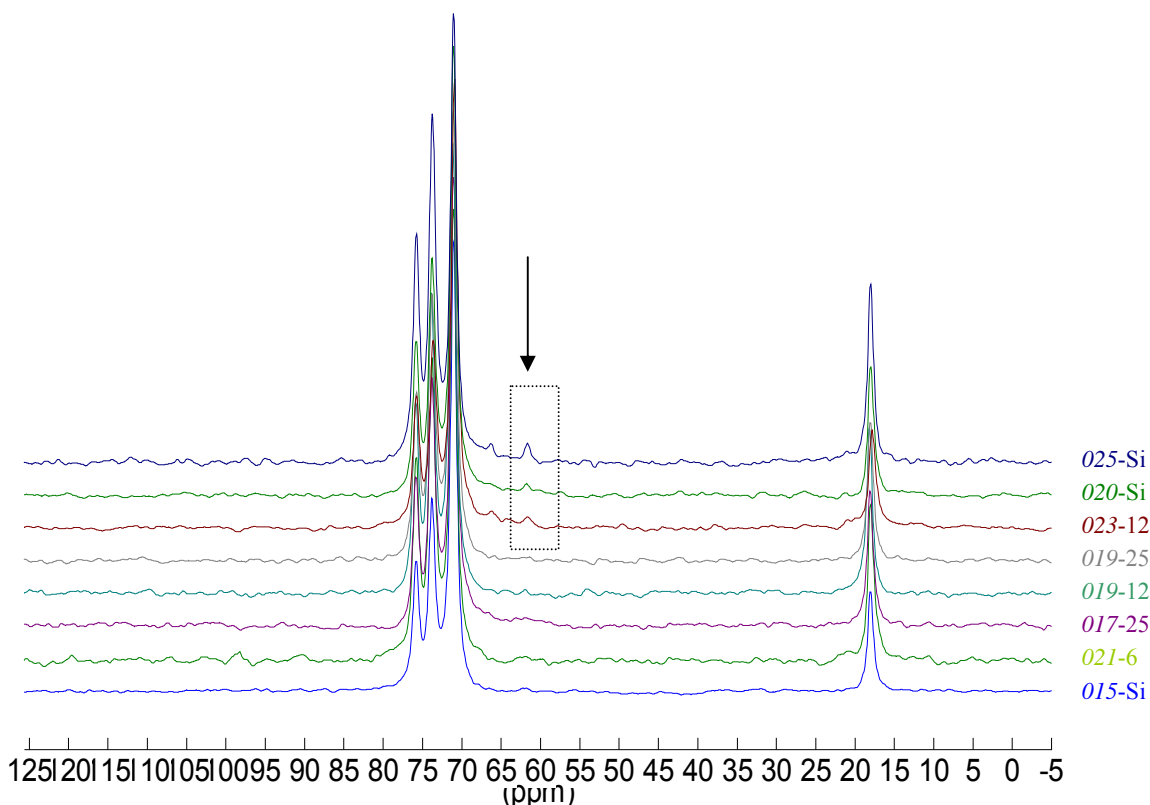


Figure A.1: spectres INEPT $\{^1\text{H}\}$ - ^{13}C de différents matériaux synthétisés par atomisation en voie basique

v) Spectres ^{27}Al MAS (AV 400)

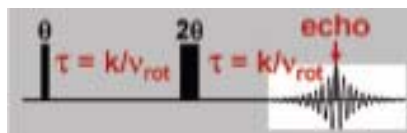
Les spectres ^{27}Al MAS ont été enregistrés sur un spectromètre AV 400 avec une fréquence de rotation MAS de 14 kHz. Une séquence simple impulsion a été utilisée avec un pulse $\pi/12$ de 1 μs calculé à partir du $\pi/2$ mesuré pour une solution de nitrate d'aluminium. Le pulse de $\pi/12$ permet en théorie d'exciter les différents sites dans la même mesure ce qui rend l'expérience quantitative. Le temps de recyclage est de 0,5 s.

vi) Carte ^{27}Al MQ-MAS (AV 400)

L'expérience MQ-MAS est utilisée pour construire une carte en 2 dimensions, pour un noyau quadripolaire, sur laquelle l'interaction quadripolaire est moyennée dans la dimension F1. Elle permet la visualisation des déplacements chimiques isotropes des noyaux quadripolaires. La carte 2D ^{27}Al MQ-MAS a été enregistrée sur un spectromètre AV 400 avec une fréquence de rotation MAS de 12 kHz. Une séquence d'excitation à 3 quanta Multiplex SPAM a été utilisée sur des fenêtres spectrales de 40 kHz dans les dimensions F1 (64 tranches) et F2. Le nombre de scans est de 1180 avec 64 tranches.

vii) Spectre ^{27}Al echo MAS (AV 400 – échantillon déshydraté 017-12)

Le spectre ^{27}Al écho MAS de l'échantillon 017-12 a été enregistré sur un spectromètre AV 400 avec une fréquence de rotation MAS de 14 kHz. Un écho de Hahn de type $(\theta - \tau - 2\theta)$ où τ est un multiple de la période de rotation du rotor a été utilisé afin de refocaliser les signaux larges et les détecter plus facilement. Le pulse θ est de 0,6 s et $\tau = 71 \mu\text{s}$ ce qui correspond à 1 période de rotation du rotor. Le nombre de scans est de 50 000 et le temps de recyclage de 0,1 s.



Séquence d'écho de Hahn

viii) Carte ^{27}Al MQ-MAS (AV 400 – échantillon déshydraté 017-12)

L'expérience MQ-MAS est utilisée pour construire une carte en 2 dimensions, pour un noyau quadripolaire, sur laquelle l'interaction quadripolaire est moyennée dans la dimension F1. Elle permet la visualisation des déplacements chimiques isotropes des noyaux quadripolaires. La carte 2D ^{27}Al MQ-MAS a été enregistrée sur un spectromètre AV 400 avec une fréquence de rotation MAS de 12 kHz. Une séquence d'excitation à 3 quanta Multiplex SPAM a été utilisée sur des fenêtres spectrales de 40 kHz dans les dimensions F1 (64 tranches) et F2. Le nombre de scans est de 5800 avec 32 tranches.

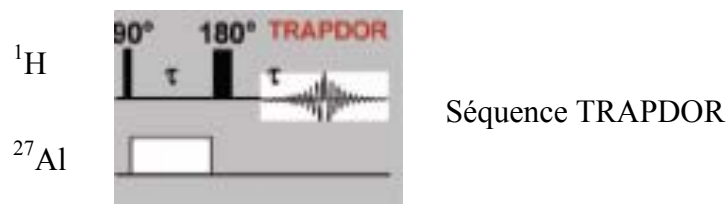
ix) Spectre ^{27}Al echo MAS (AV 750 – échantillons déshydratés)

Les spectres ^{27}Al echo MAS des échantillons 017-12 et 017-25 déshydratés ont été enregistrés sur un spectromètre AV 750 (17,6 T) avec une fréquence de rotation MAS de 31,3 kHz. Le pulse θ est de 10 μs et $\tau = 730 \mu\text{s}$ ce qui correspond à 25 périodes de rotation du rotor. Le nombre de scans est de 1024 et le temps de recyclage de 0,5 s.

x) Spectres ^1H echo MAS et TRAPDOR (AV 750 – échantillons déshydratés)

La séquence TRAPDOR (transfert de population par double résonance) $\{^{27}\text{Al}\}-^1\text{H}$ consiste en un écho de Hahn ^1H (cf. annexe A.2.vii) au cours duquel le ^{27}Al est irradié pendant la première période τ . Durant cette période d'irradiation, l'interaction dipolaire est réintroduite entre noyaux ^1H et ^{27}Al voisins et provoque une diminution sélective du signal des protons en interaction dipolaire avec l'aluminium. La comparaison du spectre TRAPDOR avec un spectre de référence sans irradiation du ^{27}Al permet de détecter quels sont les protons en interaction dipolaire avec l'aluminium ou non.

L'exploitation des données se fait par comparaison entre le spectre RMN ^1H écho MAS de référence et le spectre TRADOR, et ce pour différents temps τ d'évolution (et d'irradiation).



Les spectres ^1H echo MAS et TRADOR des échantillons déshydratés ont été enregistrés sur un spectromètre AV 750 (17,6 T) avec une fréquence de rotation MAS de 31,3 kHz. Le pulse θ est de 5 μs et $\tau = 112 ; 260 ; 500 ; 750 ; 1000 ; 1490$ et 2000 μs ce qui correspond respectivement à 5 ; 10 ; 17 ; 25 ; 35 ; 51 et 67 périodes de rotation du rotor. Le nombre de scans est de 192 et le temps de recyclage 2 s.

A.3 RMN liquide ^{29}Si et ^{27}Al

Les spectres ^{29}Si et ^{27}Al RMN ont été enregistrés à 25°C sur un spectromètre Bruker Avance 400 liquide à une fréquence de 79,5 MHz pour le silicium et de 104,3 MHz pour l'aluminium. Les spectres RMN ^{29}Si en solution ont été enregistrés à 79,5 MHz avec une séquence simple impulsion quantitative en prenant pour référence des déplacements chimiques le tétraméthylsilane (0 ppm). Les spectres RMN ^{27}Al en solution ont été enregistrés avec une séquence à deux impulsions séparées par un temps délai (écho de spins θ - τ - 2θ telle avec une impulsion de 15 μs et un délai τ de 0,04 s). La référence de déplacements chimiques est $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ en solution (1 M).

Annexe B : Adsorption de lutidine (2,6 diméthylpyridine)

B.1 Principe

La 2,6 diméthylpyridine (DMP) ou lutidine représentée sur la figure B.1 est une molécule employée comme molécule sonde plus basique ($pK_B = 7,3$) que la pyridine ($pK_B = 8,8$). Ainsi, cette sonde a permis de mettre en évidence la présence de sites acides de Brønsted sur des solides où la pyridine ne se protone pas (par exemple : ZrO_2-TiO_2) [1].

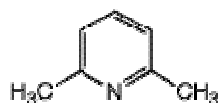


Fig B.1 : 2,6 diméthylpyridine ou lutidine

Le suivi par IRTF de la thermodésorption de la lutidine à différentes températures permet d'obtenir des informations sur la nature, la force et le nombre des sites acides présents dans un matériau. Le principe de la méthode consiste à adsorber à saturation et à température ambiante la lutidine à la surface d'un solide ayant subi au préalable un prétraitement adapté. Puis la désorption progressive de la molécule consécutive à une augmentation de la température est suivie par spectroscopie IRTF.

La différenciation des sites acides de Brønsted et de Lewis est permise car la lutidine présente des nombres d'onde spécifiques (communiqués dans le tableau B.1) selon ses modes d'interaction avec la surface représentés sur la figure B.2 : formation de liaison hydrogène avec la surface, la formation d'un ion lutidinium à partir d'un site acide de Brønsted de la surface et la formation d'un complexe de coordination entre la lutidine et un site de surface en insaturation de coordinence.

Mode de vibration	DMP physisorbée	DPM...H (liaison H)	DMP-L (coordination)	DMPH+ (protonation)
v8a	1595	1600	1619-1605	1650-1640
v8b	1580	1580	1573	1630
v19a	1468		1464	1473
v19b	1410		1410	1415
$\delta(NH)$	-	-	-	1270
$\delta_s(CH_3)$	1374	1374	1374	1374
$\delta_{as}(CH_3)$	1452	1452	1452	1452

Tableau B.2.1 : Nombre d'onde (cm^{-1}) et attribution des bandes de la lutidine en fonction des différents modes d'interaction avec la surface [2,3]

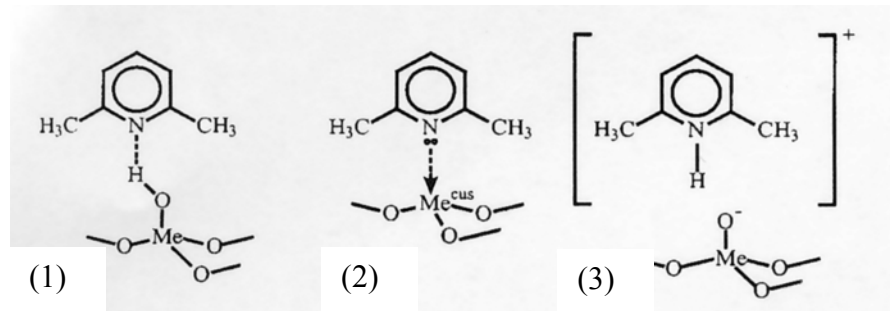


Figure B.2 : Représentation des interactions entre la 2,6 DMP et la surface [3]
 (1) Interaction par liaison H, (2) Coordination d'un acide de Lewis, (3) Protonation par un acide de Brønsted

Ainsi il est possible d'obtenir des informations d'ordre qualitatif par la simple observation des nombres d'ondes des bandes ν_{8a} et ν_{8b} qui permettent de différencier les sites acides de Lewis et de Brønsted.

Les sites de Brønsted assimilés aux espèces lutidinium sont caractérisés par les bandes de vibration ν_{8a} entre 1650 et 1640 cm^{-1} et par la bande de vibration ν_{8b} à 1630 cm^{-1} . Parallèlement à l'apparition de ces bandes de vibration, il apparaît des modifications dans la zone de vibration des hydroxyles avec la disparition des signaux des hydroxyles qui ont permis la protonation de la lutidine et l'apparition de signaux attribués à l'interaction par liaison hydrogène entre des hydroxyles de surface et la lutidine.

Les vibrations des sites de Lewis ont pu être attribuées grâce à des études réalisées sur différentes alumines [3]. Ainsi, sur des alumines dont le prétraitement à différentes températures a permis de réaliser une déshydroxylation de surface plus ou moins importante, Morterra *et al.* ont pu identifier trois types dont les liaisons vibrent à 1595 , 1604 et 1618 cm^{-1} [3].

Par ailleurs, l'attribution des bandes entre 1604 cm^{-1} et 1595 cm^{-1} peut être rendue difficile par la superposition possible avec les bandes de vibration ν_{8a} de la lutidine physisorbée ou en interaction par des liaisons hydrogène. C'est pourquoi nous n'avons pas abordé la quantification des sites acides de Lewis dans ce travail.

Il est possible d'évaluer la présence de sites de force différente en considérant l'évolution des spectres après désorption de la lutidine à des températures croissantes. Les vibrations qui subsistent à plus hautes températures correspondent à la lutidine en interaction avec les sites les plus forts. Dans notre cas, nous n'avons pas étudié la variation de la position des bandes mais nous avons distingué des sites acides faibles, moyens et forts par suivi de la thermo-désorption à 100 , 200 et 300°C .

La détermination de la concentration exacte de sites de Brønsted et de Lewis peut théoriquement être réalisée en appliquant la loi de Beer-Lambert. Toutefois, cela nécessite la connaissance des coefficients d'extinction molaire pour chaque type de sites. Or la valeur de ces coefficients varie selon la nature du matériau. Une comparaison relative de la quantité de sites de Brønsted peut être menée en déterminant l'aire d'une bande correspondant à un mode de vibration des espèces lutidinium après désorption à différentes températures. Ceci permet de comparer le nombre de sites d'une force donnée dans différents matériaux.

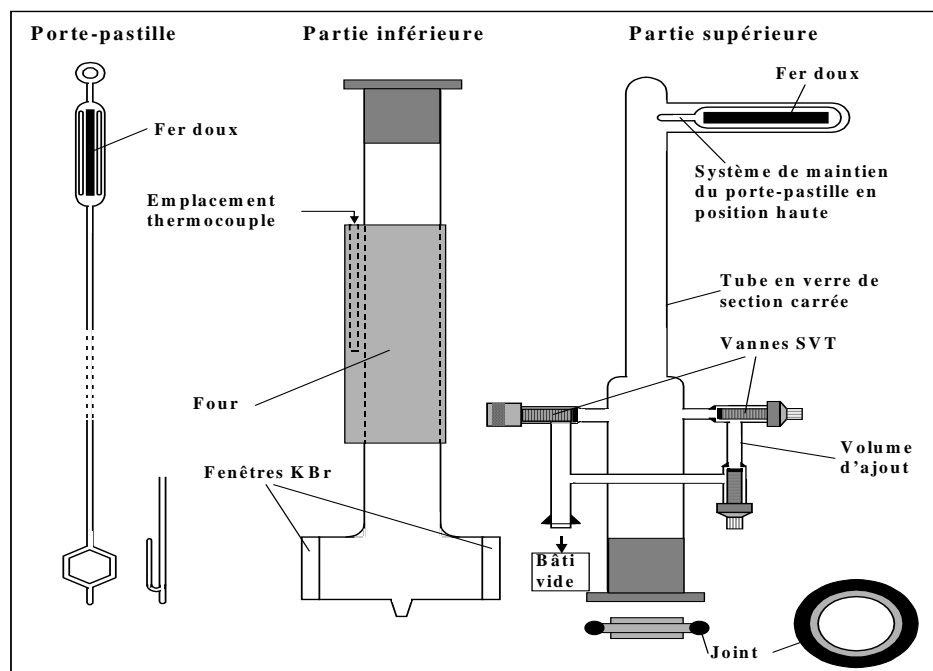
B.2 Protocole expérimental

Avant le prétraitement, environ 20 mg de solide sont pressés à 150 kg/cm^2 sous forme de pastille de 16 mm de diamètre. La pastille est ensuite activée à 300°C sous vide secondaire (10^{-6} mbar) pendant 10 h avec un palier intermédiaire de 1 h à 150°C . Ce prétraitement est réalisé dans une cellule statique représentée sur la figure B.3. Un système d'aimantation permet de faire transiter la pastille verticalement au niveau d'un four ou au niveau des fenêtres en KBr à température ambiante tout en la maintenant sous vide secondaire.

L'adsorption de lutidine se fait par ajouts de quantité croissante à partir d'un volume étalon jusqu'à saturation. Elle est réalisée à température ambiante. La thermo-désorption est ensuite réalisée sous vide secondaire (10^{-6} mbar) à :

- 25°C pendant 2 h
- 100°C pendant 1 h
- 200°C pendant 1 h
- 300°C pendant 1 h

Le spectre IRTF obtenu à température ambiante (25°C) n'est pas exploitable à cause de phénomènes marqués de physisorption. Le spectre de référence considéré est donc celui réalisé à 100°C . Entre chaque palier de thermo-désorption, le spectre infra-rouge de la pastille est enregistré à température ambiante. Le nombre de sites acides faibles du solide étudié est alors quantifié par la différence d'aire observée de ce massif entre le spectre de référence à 100°C et le spectre équivalent obtenu à 200°C . Les sites acides faibles sont donc, par définition, les sites désorbant la lutidine pour des températures comprises entre 100 et 200°C . De la même façon, les sites acides moyens sont quantifiés par la différence d'aire observée entre 200 et 300°C et l'aire du massif restant à 300°C est caractéristique des sites acides forts restants.



La figure B.3 schéma de la cellule d'analyse IRTF avec adsorption de lutidine

B.3 Traitement des spectres

Les spectres donnés sont ramenés à une masse de pastille de 20 mg de produit hydraté. On ne tient pas compte de la perte au feu et de la surface spécifique de l'échantillon. L'analyse des spectres obtenus sur nos échantillons est ensuite réalisée en considérant deux régions spectrales : le région des hydroxyles et la région correspond à l'interaction de la lutidine avec la surface.

Région des hydroxyles : 4000-3300 cm^{-1}

L'étude de cette région peut éventuellement permettre d'identifier la nature des groupes hydroxyles présents à la surface du matériau après le prétraitement et de suivre l'apparition ou la disparition d'espèces lors de l'adsorption de lutidine.

Région d'interaction de la sonde et de la surface 1700-1300 cm^{-1} :

Le massif à 1680-1595 cm^{-1} correspondant aux bandes de vibration caractéristiques des sites acides de Brönsted est décomposée, à l'aide du logiciel GRAMS, par 5 bandes de forme gaussienne définies par leur position (cm^{-1}), leur largeur à mi-hauteur (cm^{-1}) et leur hauteur telles que :

1650 \pm 10 cm^{-1} , largeur [0, 40]

1640 \pm 10 cm^{-1} , largeur [0, 40]

1630 \pm 3 cm^{-1} , largeur [0, 40]

1619 \pm 3 cm^{-1} , largeur [0, 30]

1605 \pm 10 cm^{-1} , largeur [0, 30]

et la hauteur est laissée libre pour chacune des bandes. La décomposition d'un massif suivant cette procédure est représentée sur la figure ci-dessous :

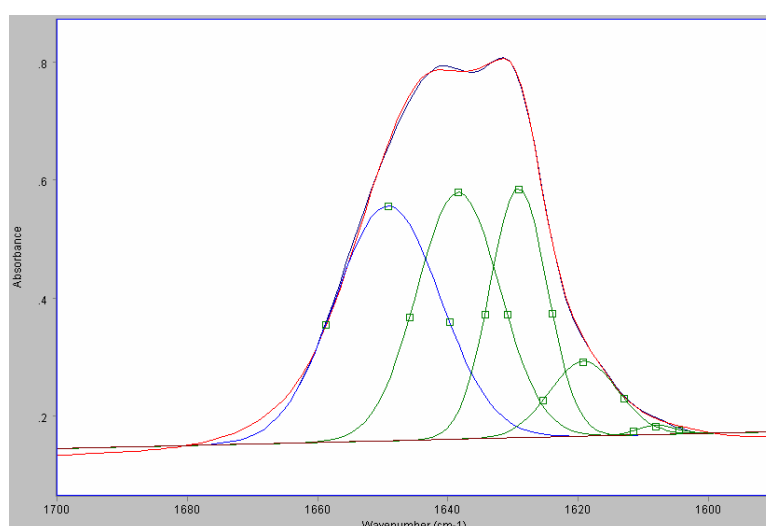


Fig B.4 : exemple d'un spectre de la région d'interaction de la lutidine avec la surface décomposé à l'aide du logiciel GRAMS

La quantification des sites acides de Brønsted se fait par l'intégration des bandes positionnées à 1650 et 1640 et 1630 cm^{-1} .

Références bibliographiques

- [1]. C. Lahousse, A. Aboulayt, F. Maugé, J. Bachelier, and J.C. Lavalley, *J. Mol. Catal.*, (84), **1993**, 283.
- [2]. A. Corma, C. Rodellas, and V. Fornes, *Journal of Catalysis*, (88), **1984**, 374.
- [3]. C. Morterra, G. Cerrato, and G. Meligrana, *Langmuir*, (17), **2001**, 7053.
- [4]. C. Morterra and G. Magnacca, *Catalysis Today*, (27), **1996**.

Annexe C : DRX et DLS

C.1 Diffraction des rayons X

La structure interne d'un matériau cristallisé est un réseau tridimensionnel, considéré comme un empilement régulier de mailles de réseau. Ces mailles sont constituées d'atomes arrangés périodiquement et qui forment des plans réticulaires espacés de d_{hkl} . Un rayonnement incident et de longueur d'onde λ est en général diffusé dans toutes les directions de l'espace. Mais ce rayonnement peut être diffracté si les conditions de Bragg sont remplies, alors à chaque famille de plan correspond une valeur de θ_{hkl} , on a lors la relation de Bragg :

$$n \lambda = 2 d_{hkl} * \sin \theta_{hkl}.$$

Pour une organisation de la porosité à l'échelle mésoscopique, les mailles sont constituées d'un arrangement tridimensionnel de pores. La figure C.1 illustre, dans le cas d'une maille 2D hexagonale, comment le diffractogramme peut donner accès par la relation de Bragg aux distances d_{10} , d_{11} et d_{20} du réseau poreux.

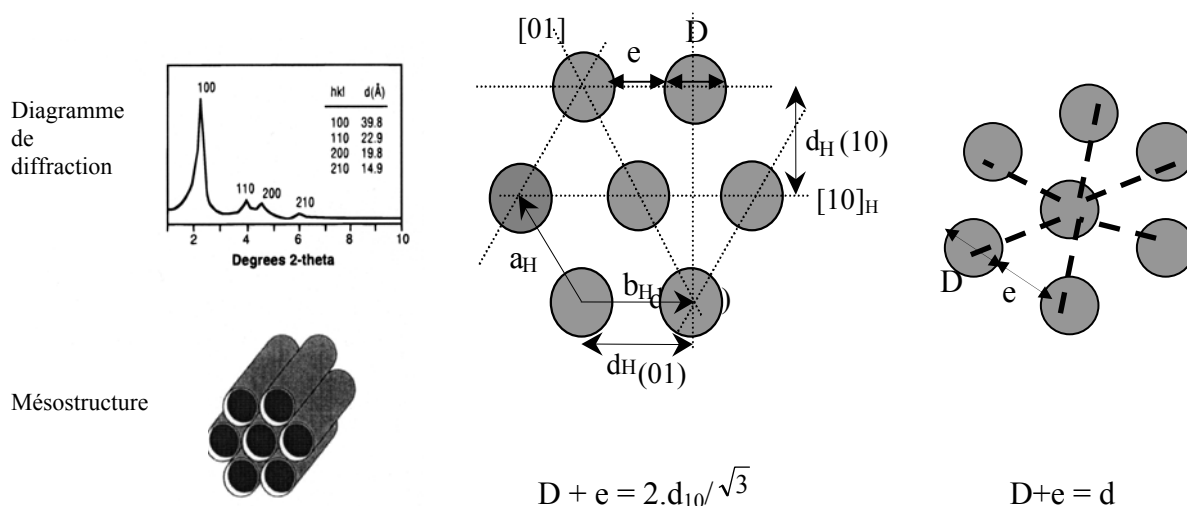


Figure C.1 : détermination des paramètres d'un réseau mésoporeux de maille 2D hexagonale à partir du diagramme de DRX du matériau

Dans le cas où le réseau n'est pas assez ordonné pour former des plans réticulaires on observe un unique pic de diffraction caractéristique d'une distance de corrélation entre pores, on parle de mésophase vermiculaire. On note D le diamètre du pore et e l'épaisseur du mur inorganique.

Acquisition :

Les diffractogrammes RX des poudres obtenues avec des copolymères à bloc ont été obtenus avec un diffractomètre bas angles D8 ADVANCE Bruker AXS en mode θ - 2θ avec un pas de 0,05. (raie $K\alpha$ du cuivre $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$).

C.2 Diffusion de lumière (DLS)

Les analyses par diffusion de lumière (Dynamic Light Scattering, *DLS*) ont été effectuées sur un appareil Zeta Potential Analyzer de chez Brookhaven Instrument Corp au moyen du logiciel B.I. DLS Software de la même compagnie.

Les analyses ont été effectuées à température ambiante. Dans le cas où les solutions sont très diffusantes, elles ont été diluées par de l'eau distillée de manière à obtenir une intensité diffusée d'environ 20 000 coups par seconde. L'accumulation des points de mesure est poursuivie jusqu'à ce que le nombre total de coups atteigne 10^7 . La distribution en taille des particules diffusantes est calculée par le modèle 'Non Negatively Constrained Least Squares : Multiple Pass'. Les données utilisées sont toujours les distributions 'intensité = f(diamètre)' et non 'volume' ou 'nombre' = f(diamètre). Ainsi, la distribution en taille surestime les populations de particules les plus volumineuse. Toutefois, le mode 'intensité' est le meilleur compromis que nous ayons trouvé afin d'observer toutes les tailles de particules en suspension, de quelques nanomètres jusqu'à plusieurs centaines de nanomètres.

Annexe D : Volumétrie à l'azote [1,2]

D.1 Théorie

L'adsorption-désorption d'azote (adsorbat) à 77 K sur une surface solide (adsorbant) est une technique expérimentale employée pour caractériser des solides poreux de diverses natures. Cette méthode volumétrique exploite le phénomène de physisorption qui se produit spontanément (phénomène exothermique) lorsque des molécules d'un gaz approchent de la surface d'un solide. La désorption est le phénomène inverse de l'adsorption. Cette technique d'analyse est non destructive et permet de déterminer la surface spécifique, le volume poreux et la taille moyenne des pores de l'échantillon étudié. Avant toute mesure, un dégazage de l'échantillon est réalisé afin d'en nettoyer la surface.

Le processus de physisorption est un phénomène complexe qui se fait différemment suivant que le solide considéré est poreux ou non. De plus, dans le cas d'un solide poreux, les phénomènes d'adsorption vont dépendre de la taille des pores. La première théorie relative à l'adsorption a été proposée en 1916 par Langmuir [3]. Elle concerne l'adsorption en monocouche. En 1938, Brunauer, Emmet et Teller [4] ont proposé celle relative à l'adsorption multicouche.

i) Théories de l'adsorption

L'adsorption en monocouche : théorie de Langmuir

La théorie de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes :

- la surface du solide à étudier est supposée homogène et possède un nombre fixe de sites d'adsorption ;
- l'adsorption des molécules de gaz se limite à une seule couche (adsorption monocouche) ;
- le gaz adsorbé est apporté par la phase gazeuse uniquement ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- l'adsorption est considérée comme un équilibre entre la condensation des molécules à la surface et leur désorption.

L'équation de Langmuir permet de relier la pression et la masse de gaz par unité de surface selon l'équation suivante :

$$\frac{P}{Y} = \frac{P}{aP(1 + bP)}$$

où a et b sont des constantes, P désigne la pression et y la masse de gaz adsorbée par unité de surface.

On en déduit alors la l'équation de l'isotherme de Langmuir qui décrit l'évolution du volume adsorbé avec la pression pour une adsorption monocouche.

$$V = \frac{AP}{1 + BP}$$

Cette théorie a été ensuite affinée pour tenir compte de l'existence de sites non uniformes en surface, de la possibilité d'avoir des phénomènes de chimisorption (interaction forte de type liaison covalente entre l'adsorbat et la surface). Ce modèle n'est toutefois plus valable dès que l'adsorption devient multicouche, dès que l'adsorbat et l'adsorbant interagissent chimiquement ou dès que la surface est non uniforme. La théorie BET (Brauener, Emmet et Teller) doit alors être considérée.

Adsorption multicouche : Théorie Brauener, Emmett et Teller (BET)

Inspirée de la théorie de Langmuir, elle traduit le phénomène d'adsorption en multicouches. Les principales hypothèses de cette théorie sont les suivantes :

- la surface est supposée plane et uniforme, on ne tient pas compte des hétérogénéités ;
- un nombre infini de couches peut se former sur la surface ;
- toutes les couches sont identiques entre elles sauf la première ;
- au sein des couches, il y a équilibre thermodynamique entre les molécules ;
- à partir de la seconde couche, l'énergie d'adsorption est assimilée à l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat à la température de l'adsorption. On peut donc considérer deux chaleurs d'adsorption, celle de la première couche adsorbée (E_1) et l'enthalpie de liquéfaction (E_L) ;
- il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées ;
- on suppose qu'une adsorption multicouche a lieu même à très basse pression.

Ces considérations conduisent à la formulation d'une nouvelle équation appelée équation BET [4] dérivée de l'équation de Langmuir :

$$\frac{P/P_0}{V(1 - P/P_0)} = \frac{1}{V_m C} \left(1 + \frac{P}{P_0} (C - 1) \right)$$

avec : P : Pression d'équilibre de la vapeur

P_0 : P : Pression de vapeur saturante de l'azote à 77K

V : Volume cumulé d'azote par gramme de solide

V_m : Volume de la monocouche d'azote

C : paramètre constant pour un adsorbant donné, défini par : $C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right)$

(avec E_1 = enthalpie d'adsorption de la première couche et E_L = enthalpie de liquéfaction du gaz (719,3J pour N_2))

C et V_m sont les paramètres de l'équation BET qui permettent d'avoir accès à la valeur de la surface spécifique du solide donnée par la relation ci-dessous. Ces paramètres sont déterminés à partir de données expérimentales fournies par l'isotherme d'adsorption-désorption d'azote que nous allons décrire dans le paragraphe suivant.

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{v}$$

Avec : v : Volume molaire de l'azote (22414 cm³/g)

N_A : Nombre d'Avogadro (6,023.10²³ mol⁻¹)

A_m : Surface recouverte par une molécule d'azote (Les interactions adsorbat-adsorbant conditionnent la surface recouverte par une molécule d'azote, cette surface a été évaluée à 13,5 Å pour les surfaces de type oxydes et à 16,2 Å pour des surfaces apolaires chimiquement modifiées).

L'équation BET ne prend en compte ni les hétérogénéités de surface qui affectent principalement l'isotherme aux basses pressions, ni les interactions latérales entre les molécules adsorbées qui deviennent de plus en plus importantes à haute pression. Ainsi, l'équation BET décrit correctement le phénomène d'adsorption pour un domaine de P/P_0 compris entre 0,05 et 0,35.

Etant donnée les hypothèses réalisées pour établir l'équation BET, celle-ci ne pourra s'appliquer en toute généralité qu'aux isothermes de type II et IV, à condition que la condensation capillaire se produise dans un gamme de pression relatives supérieure à 0,35. D'autre part, la présence de micropores engendre une forte adsorption aux faibles pressions relatives. Or celle-ci n'est pas forcément de type multicouche et fausse alors les résultats fournis par l'équation BET.

ii) Les différents types d'isothermes

Les mesures expérimentales effectuées sont des mesures volumétriques qui décrivent les variations du volume de gaz adsorbé en fonction de la pression relative P/P_0 . Les courbes correspondantes sont appelées isothermes. Brunauer et al. [5] ont regroupé les différents types d'isothermes d'adsorption-désorption en 5 catégories. Elles sont présentées sur la figure D.1.

L'isotherme de type I est aussi appelée isotherme de Langmuir car elle représente le mécanisme de recouvrement par une monocouche moléculaire. Cette forme est caractéristique d'un système microporeux pour lequel la taille des pores ne permet l'adsorption que d'une seule couche de gaz. Lorsque celle-ci est déposée, le volume adsorbé ne varie plus d'où l'existence d'un plateau

L'isotherme de type II: est obtenue pour des systèmes non poreux ou macroporeux. Dans ce cas, l'adsorption du gaz se fait par monocouche puis par multicouches de sorte que la quantité adsorbée augmente au fur et à mesure avec la pression relative. Le point B sur la courbe correspond à la formation d'une monocouche et sa position, si elle peut être déterminée précisément, permet de remonter à la surface spécifique de l'échantillon.

L'isotherme de type III Elle est peu courante. Tout comme l'isotherme de type II, elle correspond à

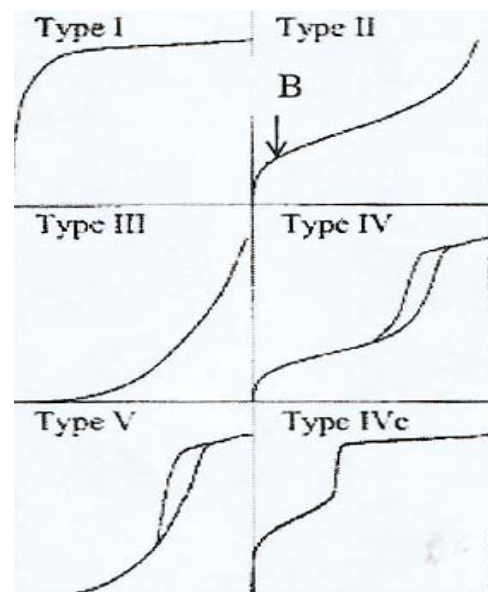


Figure D.1 : les différents types d'isotherme d'adsorption

un solide non poreux ou macroporeux mais dont la surface ne développe que peu d'interactions avec l'adsorbat. Les interactions entre molécules d'adsorbat sont alors prédominantes.

L'isotherme de type IV correspond à l'adsorption sur des systèmes mésoporeux. Le phénomène d'adsorption fait d'abord intervenir l'adsorption multicouches. Il est suivi par le remplissage des mésopores par condensation capillaire qui s'accompagne d'une augmentation brutale du volume adsorbé visualisé sous la forme d'une marche prononcée sur l'isotherme. Cette condensation capillaire correspond à la condensation du gaz dans les mésopores à une pression inférieure à sa pression de vapeur saturante à la température d'étude. Au delà de la condensation capillaire, le volume adsorbé atteint le plus souvent un palier. Ce phénomène de condensation capillaire peut ne pas avoir lieu à la même pression à l'adsorption et à la désorption ce qui entraîne l'apparition d'un cycle d'hystérésis sur l'isotherme. Dans le cas de matériaux mésoporeux de pores plus petits, certaines isothermes de type IV obtenus sont totalement réversibles. Elles ont été nommées récemment de type IVc.

L'isotherme de type V est à l'isotherme de type IV ce que l'isotherme de type III est à l'isotherme de type II à savoir qu'elle correspond à un échantillon mésoporeux pour lequel la surface n'a que très peu d'interaction avec l'adsorbat. Elle est rarement rencontrée.

iii) Le phénomène d'hystérésis [6]

La condensation capillaire s'accompagne souvent d'un phénomène d'hystérésis. A l'adsorption, elle résulte de la formation d'une phase liquide dans les pores, celle-ci se produisant à partir de couches de gaz déjà formées sur les parois et qui servent ainsi de germe de nucléation. La pression à laquelle cette condensation capillaire se produit dépend de la taille du pore. Selon la loi de Kelvin, si un ménisque liquide formé dans un capillaire est en équilibre avec sa vapeur, le rayon r_m , du ménisque est lié à la pression relative P/P_0 selon la relation ci-dessous. Cette équation stipule que la pression de vapeur à l'équilibre, P , au dessus d'un ménisque concave constituant une interface liquide-gaz doit être plus faible que la pression de vapeur saturante P_0 à la même température

$$\frac{P}{P_0} = \exp\left(\frac{2\gamma V_L}{RT} * \frac{1}{r_m}\right)$$

Avec : γ = tension superficielle du liquide

V_L = volume molaire du liquide

r_m = rayon de courbure moyen du ménisque

A la désorption, l'évaporation ne nécessite pas la présence de germes. La phase liquide est partout et son évaporation peut avoir lieu spontanément dès que la pression au ménisque est suffisamment basse. Les deux phénomènes dépendent donc de paramètres différents et ne se produisent donc pas à la même pression relative d'où l'apparition d'un cycle d'hystérésis. Si la taille des pores est telle que la pression relative correspondant à la condensation capillaire se produit à P/P_0 inférieure à 0,42 l'isotherme ne présente pas de cycle d'hystérésis. En effet, en dessous de ces pressions, les ménisques d'azote ne sont plus stables.

A côté des effets thermodynamiques expliqués ci-dessus peuvent venir s'additionner des effets du réseau. Selon comment les pores sont connectés ou suivant leur forme, des effets de piégeage du gaz peuvent avoir lieu et retardent la désorption. C'est le cas par exemple lorsque des pores d'un certain diamètre sont connectés entre eux par des pores de diamètre plus petits. La désorption du gaz dans les gros pores ne peut s'effectuer qu'à travers les petits

pores et se trouvent donc retardée. Ces effets du réseau sont souvent prépondérants. Sur les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de solides mésoporeux présentant un cycle d'hystérésis, plusieurs types ont pu être observés et ont été classés en 4 grandes catégories représentées sur la figure D.2.

Hystérésis de type H1 : l'isotherme présente des branches parallèles et presque verticales. Ces isothermes ont été rencontrés pour des matériaux possédant des pores de géométrie cylindrique avec une distribution très étroite de leur diamètre (Figure D.3). C'est donc la signature d'un matériau aux pores de taille très bien calibrée.

Hystérésis de type H2 : ce cycle de forme triangulaire est attribué à des pores de géométrie 'bouteilles d'encre' (ink-bottle) (Figure D.4). La forme de ces pores provoque un goulet d'étranglement qui ralentit la désorption. En fait, ce type de courbe peut également être observé lorsque la taille des pores est telle que la pression relative à laquelle se produit la condensation capillaire est à la limite du domaine d'existence de l'hystérésis. Dans le cas où le gaz utilisé est l'azote, la théorie montre que cette valeur limite est à $P/P_0=0,4$.

Hystérésis de type H3 : cet isotherme se caractérise par l'absence d'un palier à haute pression relative quand P/P_0 tend vers 1. Il correspond à des matériaux dont les particules sont des plaquettes qui s'agrègent et laissent entre elles des pores en forme de fentes (Figure D.5).

Hystérésis de type H4 : ce cycle se caractérise par deux branches parallèles presque horizontales. Il a été observé sur des matériaux mésoporeux possédant une porosité texturale.

Il est parfois difficile de déterminer la forme du cycle d'hystérésis car le cycle peut être un mélange du fait de la présence de pores de géométrie différentes au sein de l'échantillon.

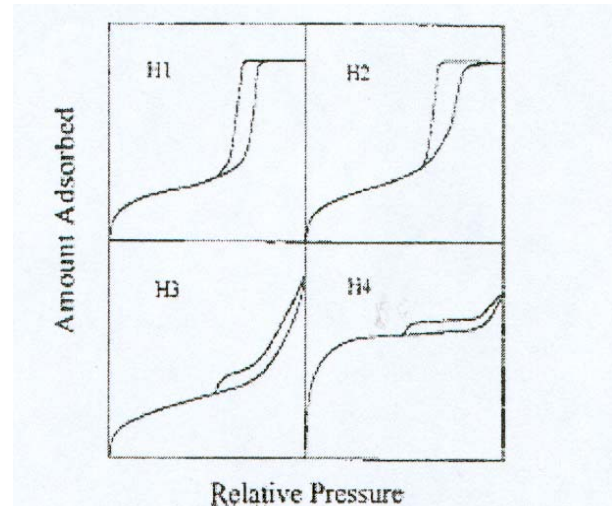


Figure D.2: Classification des différents types de cycles d'hystérésis

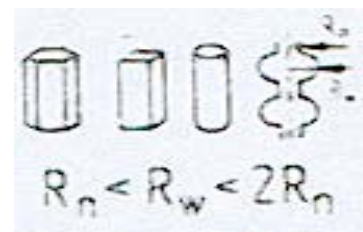


Figure D.3: Forme de pores pouvant donner lieu à une hystérésis de type H1

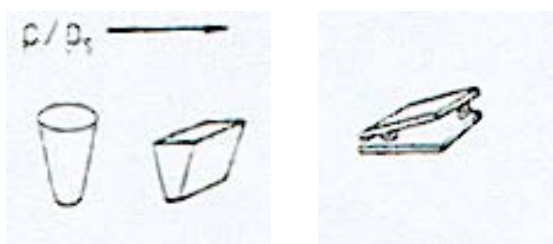


Figure D.5: Forme de pores pouvant donner lieu à une hystérésis de type H3

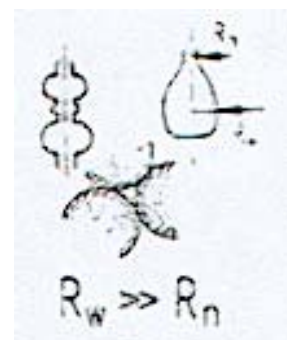


Figure D.4: Forme de pores pouvant donner lieu à une hystérésis de type H2

iv) Détermination de la taille des pores

Modèle géométrique

Pour des pores de géométrie cylindrique avec une distribution étroite de leur taille, le diamètre d_p de pores peut être déterminé en première approximation par la relation suivante :

$$d_p = \frac{4V}{S}$$

où : - V désigne le volume poreux total d'azote adsorbé au sommet de la marche d'adsorption. Ce volume correspond au volume adsorbé lorsque le palier est atteint, c'est à dire quand P/P_0 se rapproche de 1. Il suffit de multiplier cette valeur par le volume occupé par une mole de gaz dans les conditions standards de température et de pression pour en déduire le volume poreux par unité de masse. Pour l'azote à 77 K, cette valeur est $0,0015468 \text{ cm}^3$ en supposant que la densité du liquide dans les pores est la même que la densité du liquide en volume.

- S désigne la surface spécifique déterminé à partir de l'équation BET. Pour être plus rigoureux, il faudrait considérer la valeur de la surface interne que l'on peut déterminer à l'aide des isothermes de référence comme nous le verrons par la suite.

Modèle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) [7]

Cette méthode repose sur l'équation de Kelvin qui relie la valeur de la pression relative de la condensation capillaire au rayon du pore. Le vrai rayon du pore r_p est en fait la somme du rayon r_m déterminé par l'équation de Kelvin et de l'épaisseur de la multicouche adsorbée t sur les parois du pore à la même pression.

$$r_p = r_m + t$$

La difficulté consiste à choisir une expression analytique qui décrit le mieux la variation de t avec la pression relative et il faut que t soit indépendant du diamètre du pore. Il faut également spécifier quelle branche de l'isotherme est considérée (adsorption ou désorption). La méthode la plus souvent utilisée est celle de Barrett, Joyner et Halenda (BJH) datant de 1951. L'expression de t est basée sur l'isotherme d'adsorption d'une silice macroporeuse LiChrospher Si-4000. L'expression analytique utilisée pour décrire les variations de t avec la pression relative est explicitée dans l'équation ci-dessous. C'est l'équation dite de Halsey. Une autre forme analytique est l'équation de Harkins-Jura également usitée, valable sur presque tout le domaine des pressions relatives.

$$\text{en \AA} \quad t = 3,54 \left(\frac{5}{\ln\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right)^{\frac{1}{3}}$$

Modèle de Broekhoff de Boer [8]

L'inconvénient des méthodes précédentes est qu'elles ne prennent pas en compte les interactions entre les molécules adsorbées et les parois du pore. L'épaisseur t dépend du paramètre C_{BET} ce qui n'est pas pris en compte dans le modèle BJH. Broekhoff et de Boer ont introduit dans l'équation de Kelvin deux paramètres pour tenir compte de ces interaction, t_e

est l'épaisseur d'équilibre de la couche adsorbée et $F(t)$ une fonction analytique de t , le paramètre C_{BET} étant un paramètre de cette fonction. Plusieurs expressions empiriques de $F(t)$ sont reportées dans la littérature. Finalement, l'expression pour déterminer le rayon du pore est la suivante :

$$r_p - t_e = -\frac{2\gamma V}{RT \ln(P/P_0)} + F(t)$$

Ce modèle permet de déterminer des tailles de pores comprises entre 20 Å à 300 Å.

v) Concept d'isothermes standards : application à la détermination du volume microporeux

L'idée à la base de ces méthodes consiste à comparer l'échantillon à une référence non poreuse qui présente les mêmes propriétés de surface vis-à-vis de l'adsorbat choisi. Sur cet échantillon de référence, l'adsorption se fait uniquement par formation de multicouches sur presque toute la gamme de pressions relatives sauf lorsque celle-ci tend vers 1. On trace alors le volume adsorbé par l'échantillon en fonction d'une variable définie par rapport à la référence. Cette variable est soit l'épaisseur du film t de gaz adsorbé sur la référence (t-plot) soit l'adsorption réduite standard α définie par l'expression ci-dessous.

$$\alpha = \frac{\text{volume adsorbé par la référence à } P/P_0}{\text{volume adsorbé par la référence à } P/P_0 = 0,4}$$

Dans la méthode du t-plot, le volume adsorbé de l'échantillon à analyser est tracé en fonction de l'épaisseur t d'une couche d'azote adsorbée sur un échantillon de référence aux P/P_0 correspondants. En effet, à chaque valeur de P/P_0 correspondant à un volume adsorbé de l'échantillon à analyser, l'isotherme de l'échantillon de référence enregistrée préalablement permet de déterminer la valeur de t correspondante.

Pour la méthode du α -plot, le principe est le même excepté que le volume adsorbé de l'échantillon à analyser déterminé sur l'isotherme pour chaque valeur de P/P_0 est tracé en fonction de la variable α donnée ci-dessus.

Ces deux méthodes conduisent à l'obtention de courbes d'allure identiques. Le début du tracé suit une ligne droite traduisant l'adsorption multicouches sur la surface du matériau de façon analogue à l'adsorption sur la référence. Une déviations positive à cette droite traduit l'effet de la condensation capillaire dans des mésopores de formes cylindriques, en bouteilles d'encre ou dans des cavités sphéroïdales. Une déviations négative est observée pour une adsorption dans des micropores ou dans des pores en forme de fentes. Ces courbes de référence permettent de déterminer la valeur du volume microporeux ainsi que la valeur de la surface externe, totale, mésoporeuse et éventuellement de la surface microporeuse.

D.2 Conditions expérimentales et traitement des données

i) Conditions d'analyse

Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K ont été réalisées sur un appareil Micromeritics ASAP 2010. L'échantillon est préalablement dégazé sous vide secondaire pendant une demi-journée à une température de 150°C.

Les surfaces spécifiques de nos échantillons ont été calculées selon le modèle BET sur l'intervalle $0,05 < P/P_0 < 0,20$.

ii) exploitation des alpha-plot

Des courbes α -plot ont été tracées pour tous les échantillons, avec pour référence une silice macroporeuse Li-Chrospher. L'allure ces courbes permet de déterminer la nature des pores (micropores, mésopores). Les volumes microporeux, mésoporeux ainsi que les surfaces correspondantes peuvent être déterminées par extrapolation linéaire de certaines portions de la courbe.

L'exemple présenté sur la figure D.6 illustre la méthode employée :

L'ordonnée à l'origine de la droite bleue correspond au volume microporeux du matériau et l'ordonnée à l'origine de la droite verte correspond aux volumes microporeux et mésoporeux cumulés. Ces volumes, obtenus en cm^3/gSTP , c'est à dire exprimés en volume de gaz adsorbé, doivent être convertis en volume équivalent d'azote liquide. En effet, une fois adsorbée, l'azote est plus proche d'un état condensé que gazeux ainsi, c'est dans cet état qu'il

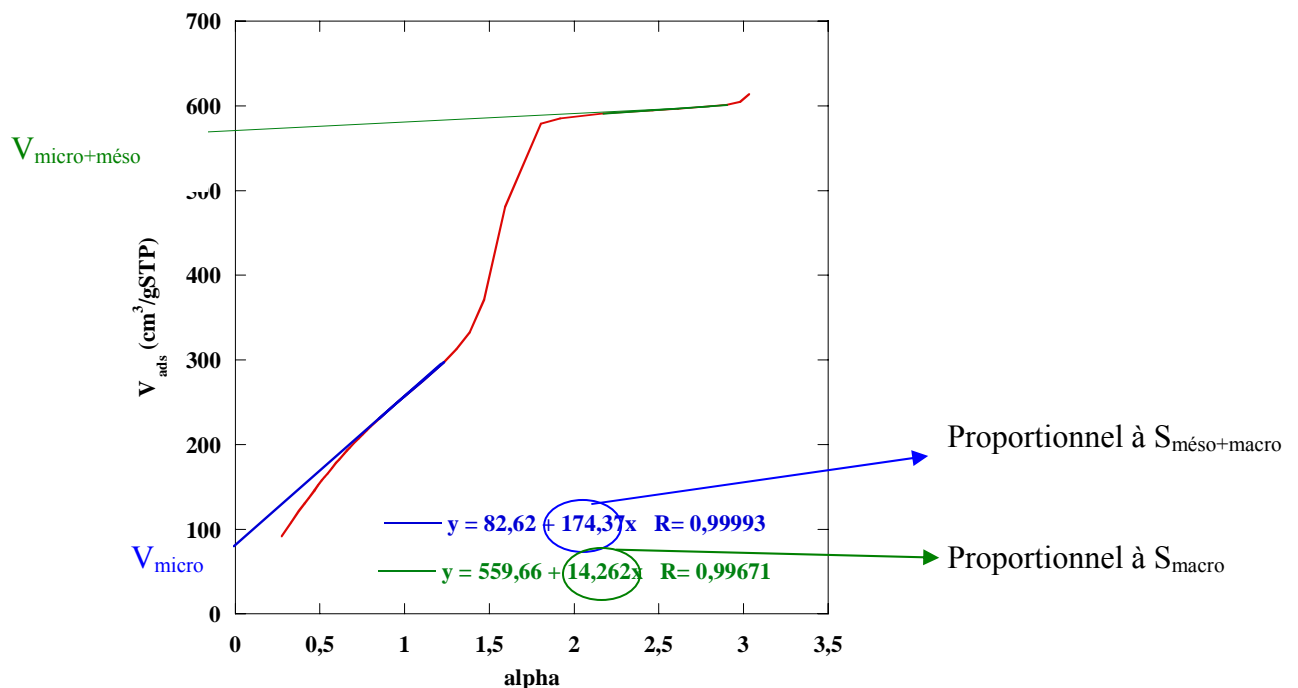


Figure D.6 : exemple de l'exploitation de l' α -plot de l'échantillon 017-25

faut calculer le volume d'azote adsorbé pour exprimer correctement les caractéristiques texturales du solide. Les volumes en cm^3/gSTP doivent donc être multipliés par 0,001547 pour obtenir les valeurs en cm^3/g .

De leur côté, les pentes des droites sont proportionnelles à la surface des mésopores et des macropores cumulée pour la droite bleue et à la surface de la macroporosité pour la droite verte. Afin de calculer les valeurs des surfaces spécifiques correspondantes (en m^2/g), nous nous sommes servis d'un de nos échantillons parfaitement non microporeux (025-Si) et nous avons considéré que la pente bleue de son α -plot est directement proportionnelle à sa surface

BET. Une simple règle de trois permet ensuite de calculer les surfaces spécifiques correspondant aux pentes mesurées sur tous les α -plot que nous avons eu à exploiter.

iii) détermination de la taille moyenne des mésopores

Les distributions BJH de taille de pores (courbe dV_{ads}/dr_p) ont été calculées en adsorption. Le diamètre moyen des pores retenu correspond au maximum de la distribution BJH en adsorption. Afin d'avoir une idée de la dispersion de la taille des mésopores, la largeur à mi-hauteur de la distribution BJH en adsorption est également mesurée et notée $\Delta_{1/2d_{pore}}$. Une illustration de la manière dont sont déterminées ces données est donnée sur la figure D.7.

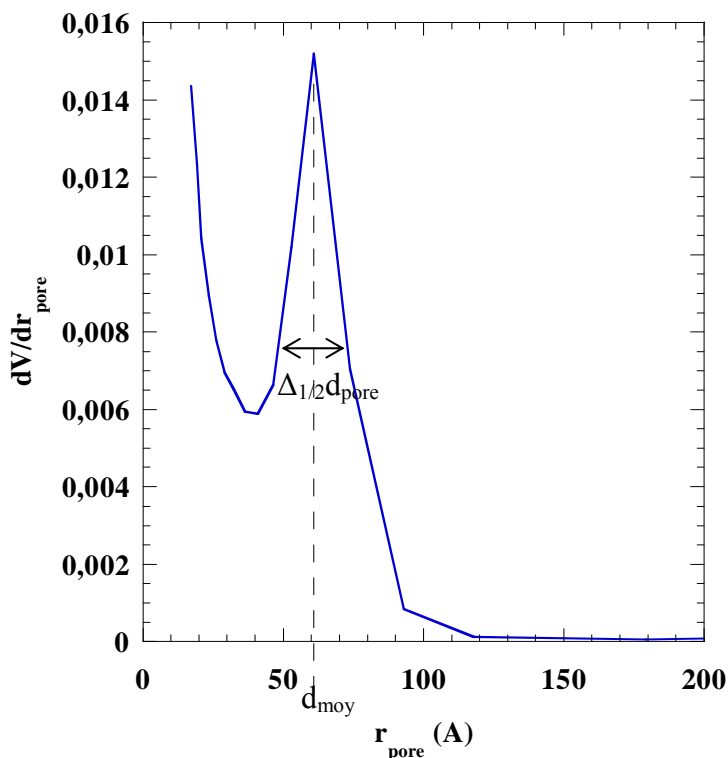


Figure D.7 : exemple de l'évaluation du diamètre moyen des mésopores et de la largeur de la distribution BJH de taille de pores (en adsorption) pour l'échantillon 015-25

La branche de désorption de l'isotherme des informations, notamment lorsqu'une désorption brutale (verticale) est observée pour un rayon de pore correspondant à $P/P_0 = 0,42$. Une telle désorption catastrophique est due à l'évaporation brutale de l'azote adsorbé dans des mésopores de type bouteille d'encre (possédant des restrictions à leurs extrémités).

iv) Calcul de la dimension de surface D_s

Une méthode a été dérivée de l'approche fractale des surfaces des matériaux décrite dans par Avnir *et. al.* [9] pour évaluer la dimension de surface (D_s) des matériaux en

exploitant les données de volumétrie à l'azote [10]. Le calcul de D_s à partir des données expérimentales repose sur la relation :

$$\ln(V/V_m) = Cte + (D_s - 3) \ln(\ln(P_0/P))$$

où V est le volume d'azote adsorbé, V_m le volume de la monocouche adsorbée, D_s la dimension de surface et P_0/P l'inverse de la pression partielle d'azote.

Plus D_s est proche de 2, plus la surface est lisse alors que plus il est proche de 3, plus la surface est rugueuse. Le calcul est effectué dans la gamme des P/P_0 correspondant à l'adsorption multicouche dans les mésopores, hors condensation capillaire. Ainsi, la rugosité calculée ne tient pas compte de la microporosité qui est déjà remplie à ces pressions partielles : c'est une rugosité à l'échelle de la mésoporosité.

Pour calculer le paramètre D_s à partir des données d'adsorption d'azote, il faut tracer la courbe $\ln(V_{ads}) = f(\ln(\ln(P_0/P)))$ comme représentée sur la figure D.8 pour l'échantillon 015-25. La courbe est modélisée par une droite dans la gamme de pressions partielles se situant, en adsorption, après le remplissage des micropores et avant la condensation capillaire). Si 'ax+b' est l'équation de cette droite, le paramètre D_s vaut 3-a.

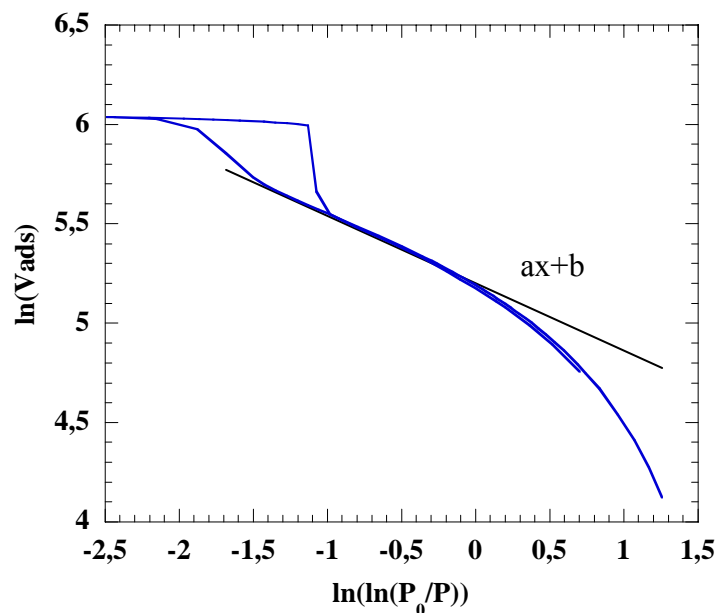


Figure D.8 : courbe $\ln(V_{ads}) = f(\ln(\ln(P_0/P)))$ permettant de calculer la dimension de surface D_s

Références bibliographiques :

- [1]. S.J. Gregg and K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area and porosity*. Academic Press ed. **1982**.
- [2]. A.J. Lecloux, ed. J.R. Anderson and M. Boudart. Vol. 2.
- [3]. I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, (38), **1916**, 2267.
- [4]. S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, (60), **1938**, 309.
- [5]. S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, (62), **1940**, 1723.
- [6]. K.S.W. Sing, D.H. Everett, R.A.W. Haul, R.A. Pierotti, and T. Siemieniowska, *Pure and Applied Chemistry*, (57), **1985**, 603.
- [7]. E.P. Barret, J.G. Joyner, and P.P. Halenda, *J. Am. Chem. Soc.*, (73), **1951**, 373.
- [8]. J.C.P. Broekhof and J.H. de Boer, *Journal of Catalysis*, (10), **1968**, 377.
- [9]. D. Avnir, D. Farin, and P. Pfeifer, *Nature*, (308), **1984**, 261-263.
- [10]. E. Prouzet, C. Boissiere, S.S. Kim, and T.J. Pinnavaia, *Microporous and Mesoporous Materials*, **2008 (in press)**.

Annexe E : test d'isomérisation du méta-xylène

Les tests d'isomérisation du métaxylène ont été effectués à l'IFP-Lyon. 500 mg de matériaux sont mélangés avec du carborendum et placés dans un réacteur tubulaire à lit fixe. Le catalyseur est activé par un traitement thermique à 350°C sous air sec. Un flux de m-xylène à 0,01 ml/min est ensuite fixé en entrée du réacteur.

Les différents produits formés, selon le schéma réactionnel de l'isomérisation du m-xylène présenté en figure E.1, sont principalement l'o-xylène, le p-xylène, le benzène et le triméthylbenzène. La proportion de ces différents produits formés, ainsi que celle du m-xylène non converti ou reformé, sont mesurées par chromatographie en phase gaz (CPG) du flux sortant. Ces analyses sont effectuées toutes les 15 min, en démarrant 10 min après le début d'injection du m-xylène.

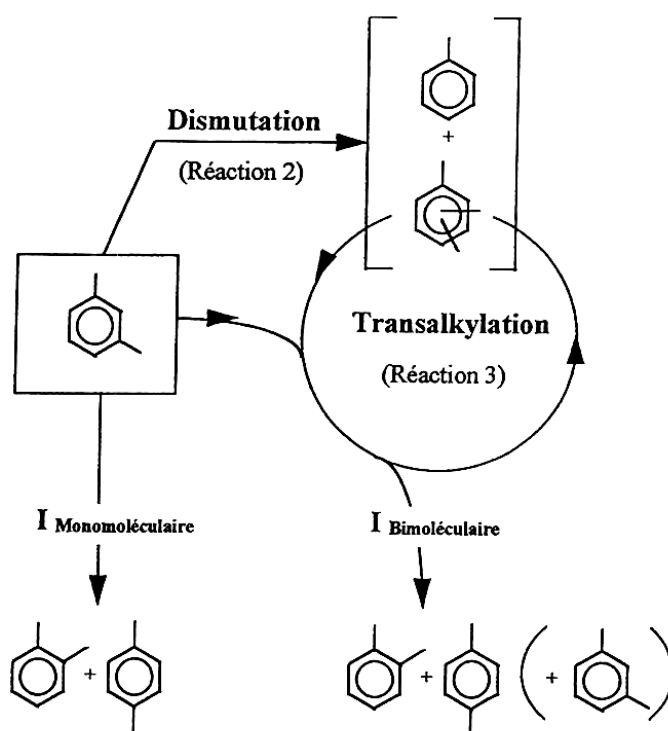


Figure E.1 : schéma réactionnel de la réaction d'isomérisation m-xylène

L'activité catalytique d'un matériau à un instant t peut être calculée à partir de la conversion mesurée à ce temps t par :

$$\text{Activité (t)} = \frac{\text{Conversion (t)} \times D_{\text{xyl.}} \times \rho_{\text{xyl.}}}{M_{\text{xyl.}} \times m_{\text{cata}}} \quad (\text{mol.h}^{-1}.\text{g}^{-1})$$

où la conversion est le pourcentage de réactif consommé à l'instant t déterminé par CPG des effluents, $D_{\text{xyl.}}$ est le débit de m-xylène durant le test catalytique en cm^3/h , $\rho_{\text{xyl.}}$ est la densité

du m-xylène en g/cm^3 , M_{xyl} la masse molaire du m-xylène et m_{cata} la masse de matériau introduite dans le réacteur.

La grandeur 'activité catalytique' des matériaux, dont nous discutons pour comparer les différents solides, est définie ici comme étant l'activité calculée dans les premiers temps du contact du catalyseur avec les réactifs, c'est à dire au premier temps de mesure, $t = 10 \text{ min}$.

En théorie, l'étude du rapport des produits o-xylène/p-xylène, ou encore l'étude de la proportion de produits formés selon le mécanisme mono-moléculaire comparé au mécanisme bi-moléculaire, peuvent donner des informations plus fines sur les effets éventuels de confinement dus à la structure poreuse du matériau, ou encore sur la force des sites acides. Toutefois, ces grandeurs doivent en toute rigueur être comparées entre les différents matériaux à iso-conversion. Or les données que nous possédons ne permettent pas d'extraire des données à iso-conversion. Aussi, de telles analyses fines ne sont pas effectuées dans ce travail.

Annexe F. Comparaison des textures des matériaux synthétisés par atomisation selon le volume de la solution de synthèse

Certains matériaux aluminosilicates synthétisés par atomisation en milieu basique ont été produits à la fois à partir de solutions de synthèses préparées en volume de 66 ml environ, mais aussi en plus grand volume, environ 200 ml, afin d'obtenir une quantité suffisante pour effectuer les caractérisations par test de catalyse et adsorption de lutidine. Des variations concernant la structuration des matériaux ont été parfois observées lorsque le volume de la solution de synthèse préparée est modifié. Afin d'illustrer ces variations de textures, les isothermes de deux matériaux obtenus pour un couple (r ; Si/Al) donné mais des volumes de synthèse différents ont été superposées sur la figure F.1.

De manière plus détaillée, les caractéristiques poreuses des matériaux sont récapitulées dans le tableau F.1.

Echantillon	S_{BET} ± 10 (m^2/g)	$S_{\text{micro}}^{\text{a}}$ ± 10 (m^2/g)	$S_{\text{mésos}}^{\text{a}}$ ± 10 (m^2/g)	V_{tot} $\pm 0,05$ (cm^3/g)	$V_{\text{micro}}^{\text{a}}$ $\pm 0,005$ (cm^3/g)	$V_{\text{mésos}}^{\text{a}}$ $\pm 0,05$ (cm^3/g)	$d_{\text{pore}}^{\text{b}}$ (nm)
015-50	845	278	543	0,97	0,10	0,83	8
c015-50	802	267	535	0,76	0,10	0,57	7
019-50	720	480	108	0,78	0,20	0,39	16
c019-50	796	611	145	0,78	0,24	0,37	16
017-25	790	330	422	0,93	0,13	0,74	9
c017-25	779	325	454	0,71	0,12	0,52	7
023-12	282	162	5	0,46	0,07	0,18	13
c023-12	412	282	130	0,50	0,11	0,24	12
017-12	587	178	382	0,52	0,06	0,41	5
c017-12	635	216	419	0,52	0,08	0,41	6
021-9	330	103	197	0,41	0,04	0,33	9
c021-9	351	143	208	0,41	0,04	0,33	8

Tableau F.1 : caractéristiques poreuses comparées des échantillons synthétisés par atomisation sans mûrissement pour un même couple (r ; Si/Al) mais un volume différent de solution de synthèse : 200 ml dans le cas des matériaux dont le nom est précédé par 'c' ou 66 ml pour les autres

^a déterminé par la méthode alpha-plot avec pour référence non poreuse la silice LiCrospher

^b déterminé au maximum de la distribution BJH de taille de pores en adsorption

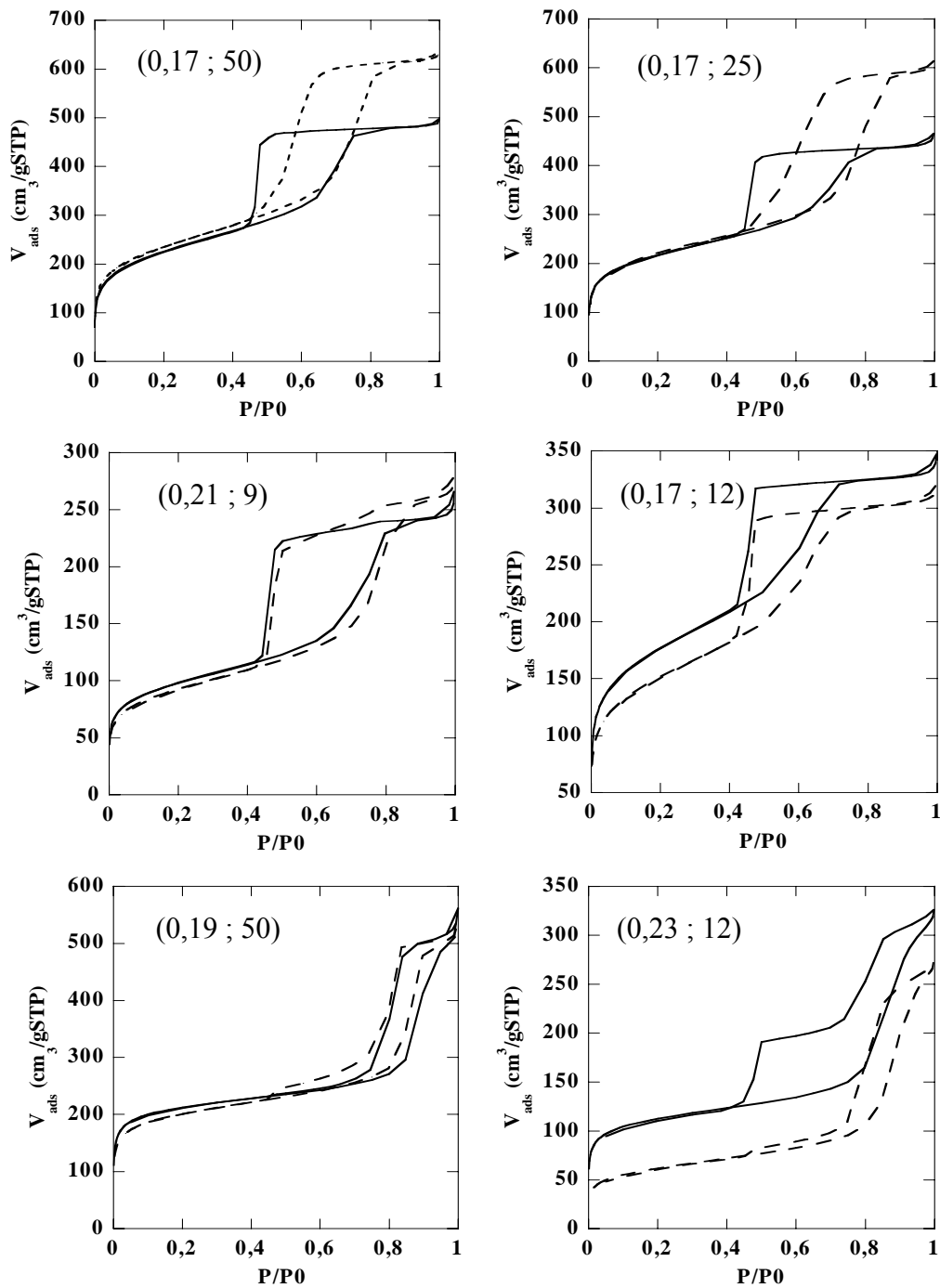


Figure F.1 : isothermes d'adsorption d'azote des matériaux correspondants à différents couples (r ; Si/Al) synthétisés par atomisation en milieu basique sans mûrissement

en trait plein : matériaux synthétisés en q.s.p. test d'isomérisation du m-xylène ($n_{\text{Si+Al}} = 0,09$ mol soit un volume de 200 ml environ de solution de synthèse)

en pointillés : matériaux synthétisés pour $n_{\text{Si+Al}} = 0,03$ mol, soit environ 66 ml de solution de synthèse

Annexe G. Synthèse et caractérisation des matériaux non synthétisés par atomisation

G.1 Xérogels G-017-12 et G-023-12 :

Les xérogels G-017-12 et G-023-12 ont été synthétisés par traitement hydrothermal à 170°C pendant 5 jours des solutions 'MFI' aluminées s017-12 et s023-12 de composition :

TEOS :	SBA :	TPAOH :	H ₂ O
0,923	0,077	r	19,6

avec respectivement $r = 0,17$ et $0,23$.

Le gel transparent obtenu est séché sous flux d'air ou lyophilisé puis calciné à 550°C pendant 8 h. Les gels séchés et calcinés ont été analysés par DRX. Dans tous les cas, aucun signal de diffraction aux grands angles n'ont été détecté, attestant de la nature amorphe de ces matériaux.

Le xérogel calciné G-023-12 a été caractérisé par volumétrie d'adsorption à l'azote. Son isotherme, représentée en figure G.1, est caractéristique d'un matériau essentiellement mésoporeux avec une large distribution de taille de pores. Ses caractéristiques poreuses, exposées dans le tableau G.1 confirment que le matériau ne développe que 0,03 cm³/g de volume microporeux sur les 0,93 cm³/g de volume poreux total.

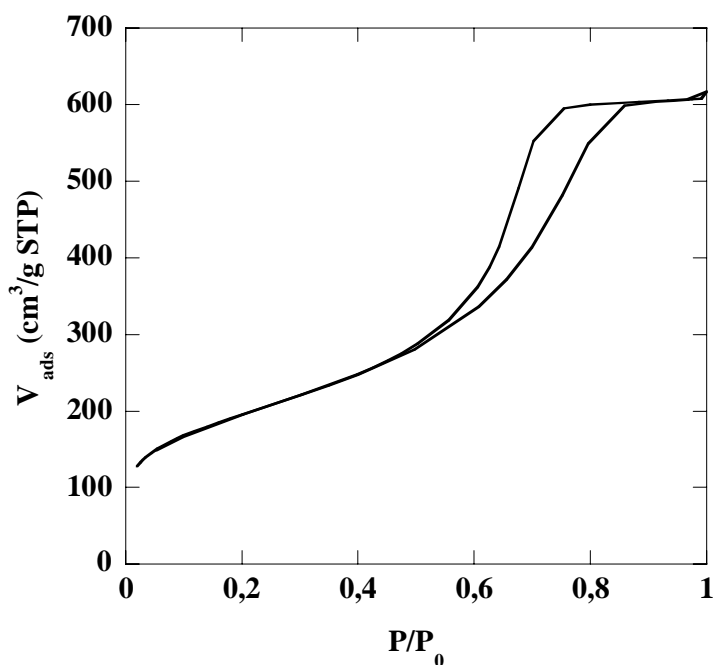


Figure G.1 : isotherme d'adsorption d'azote du matériau G-023-12

G.2 Zéolithes 036-Si-MFI et 017-25-MFI synthétisées à 80°C

La zéolithe 036-Si-MFI a été synthétisée à partir de la solution s036-Si de composition :

TEOS :	TPAOH :	H ₂ O
1	0,36	19,6

La zéolithe 017-25-MFI a été synthétisée à partir de la solution s17-25 de composition :

TEOS :	SBA :	TPAOH :	H ₂ O
0,98	0,02	0,17	19,6

Après les 16 h d'hydrolyse à température ambiante de la solution considérée, celle-ci a été placée à 80°C dans un flacon de polypropylène scellé. La zéolithe 017-25-MFI a été obtenue par centrifugation/lavage à l'eau de la suspension obtenue au bout de 40 jours de traitement thermique. La zéolithe 036-Si-MFI a été obtenue de la même manière mais au bout de 4 jours de traitement thermique. Les deux échantillons ont été calcinés à 550°C pendant 8 h.

Les diagrammes de DRX aux grands angles présentés sur la figure G.2 montrent que les deux échantillons sont cristallisés, de structure MFI. Les pics de l'échantillon 036-Si-MFI sont plus larges dû à la faible taille des cristaux (de l'ordre de 50 nm contre 250 nm pour la zéolithe 017-25-MFI)

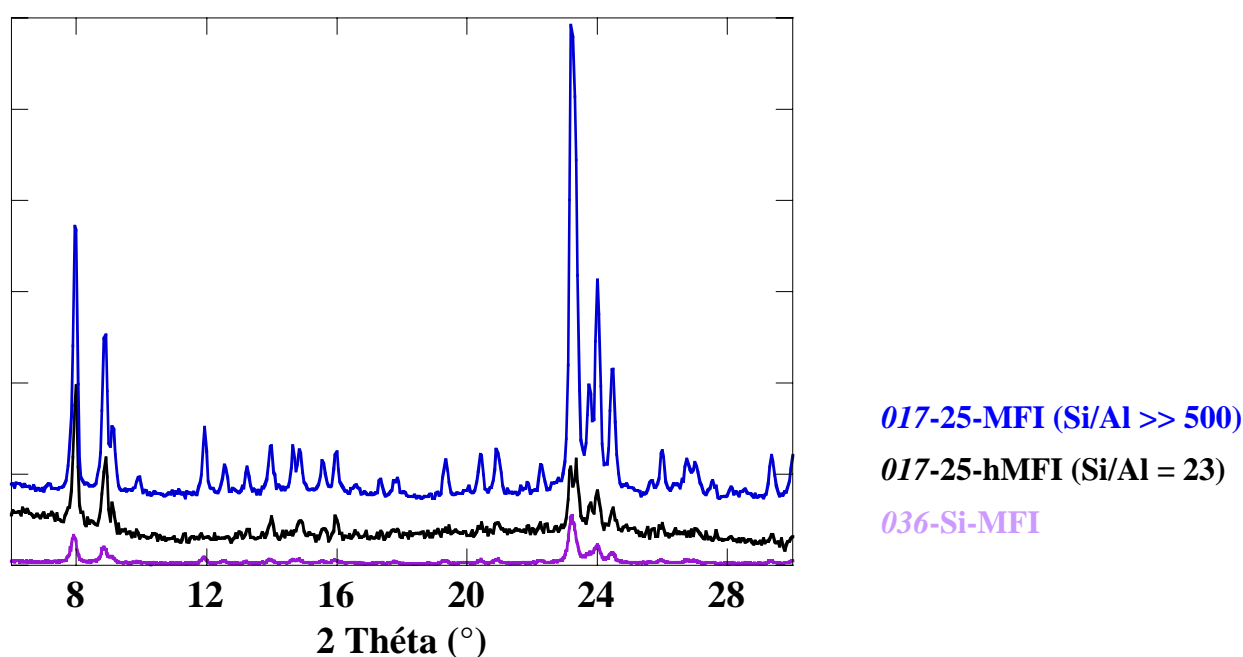


Figure G.2 : diagramme de DRX des échantillons zéolithiques 036-Si-MFI, 017-25-MFI et 017-25-hMFI

Les isothermes d'adsorption d'azote des deux matériaux, présentées sur la figure G.3 sont caractéristiques de matériaux microporeux présentant de surcroît une mésoporosité interparticulaire, de diamètre moyen plus faible pour 036-Si-MFI, ce qui est cohérent avec la plus faible taille des cristaux de cet échantillon.

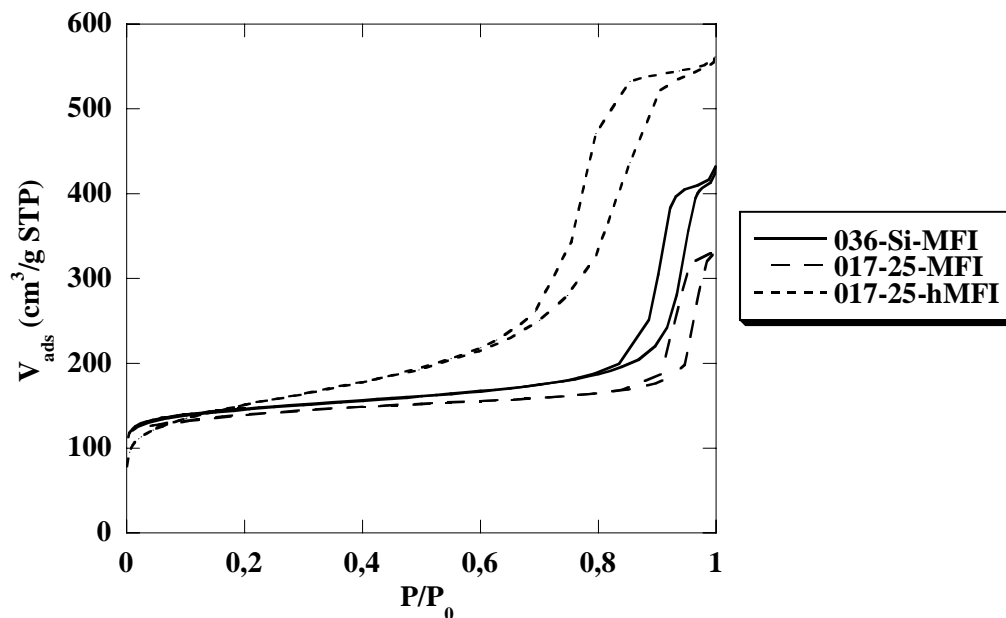


Figure G.3 : isothermes d'adsorption d'azote des zéolithes 036-Si-MFI, 017-25-MFI et 017-25-hMFI

Leurs caractéristiques poreuses sont reportées dans le tableau G.1.

Tableau G.1 : caractéristiques poreuses déterminées par exploitation des isothermes d'adsorption d'azote

matériau (calciné)	S_{BET} (m^2/g)	S_{micro} (m^2/g)	$S_{\text{més}}$ (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{micro} (cm^3/g)	$V_{\text{més}}$ (cm^3/g)	V_{macro} (cm^3/g)	$V_{\text{P/P0=0,99}}$ (cm^3/g)
036-Si-MFI	525	-	-	-	0,17	-	-	0,65
017-25-MFI	523	369	-	-	0,14	-	-	0,51
017-25-hMFI	538	195	298	45	0,07	0,70	0,08	0,86
G-023-12	723	143	562	18	0,03	0,88	0,02	0,93

Enfin, l'incorporation effective d'aluminium au sein de la zéolithe 017-25-MFI est tellement faible qu'elle est en dessous du seuil de détection de l'analyse élémentaire.

G.3 Zéolithe 017-25-hMFI synthétisée en conditions hydrothermales

La zéolithe 017-25-hMFI a été synthétisée à partir de la solution s17-25 de composition :

TEOS :	SBA :	TPAOH :	H ₂ O
0,98	0,02	0,17	19,6

traitée hydrothermalement à 170°C pendant 5 jours. Le solide précipité obtenu est séparé de la solution surnageante et lavé par cycles de centrifugation et de lavage à l'eau. Le solide séché à T_{amb} est ensuite calciné à 550°C.

Le diagramme de diffraction du matériau est présenté en figure G.2. Il est cristallisé, de structure MFI mais comporte probablement une fraction d'amorphe (signaux larges en dessous de 10° et entre 20-25°). Le volume microporeux de ce matériau plus faible que celui des deux matériaux 036-Si-MFI et 017-25-MFI (Tab. G.1) va dans ce sens.

La largeur des signaux de DRX indiquent probablement une faible taille de cristaux. Ceci n'a pas été vérifié par observation MET. Toutefois, la boucle d'hystérèse à pression relativement basse sur l'isotherme d'adsorption d'azote de ce matériau indique un faible diamètre d'interstice entre les particules, et donc un faible diamètre de cristaux.

Enfin, il faut souligner que l'incorporation de l'aluminium lors de la synthèse de ce matériau est quantitative puisque son rapport molaire final est de $Si/Al = 23$.

Annexe H : Articles publiés ou en cours de publication

SPRAY DRYING: A VERSATILE ROUTE FOR THE PREPARATION OF NEW ACIDIC MESOSTRUCTURED POWDERS

S. PEGA, A. COUPE, C. BOISSIERE, T. AZAIS, D. GROSSO, C. SANCHEZ*
Université Pierre et Marie Curie, CNRS, Laboratoire Chimie de la Matière Condensée de Paris, 4 place Jussieu, 75252 PARIS Cedex, FRANCE

J. BLANCHARD
Université Pierre et Marie Curie, CNRS, Laboratoire de Réactivité de Surface, 4 place Jussieu, 75252 PARIS Cedex, FRANCE

D. MASSIOT
CNRS, CRMHT, 1D avenue de la Recherche Scientifique, 45071 Orléans cedex 2, France

A. CHAUMONNOT
IFP-LYON, Rd point de l'échangeur de Solaize -BP3- 69360 Solaize, France

This work describes the preparation by spray drying and the characterization of acidic mesostructured powders. Two ways of promoting acidity were explored. In the first one, hybrid sulfonic acid functionalized silica particles were prepared by one pot grafting of organosilanes and, when required, chemical modification of the grafted molecules. Depending on the organosilane, materials could be obtained with varying degrees of mesostructuration and proton exchange capacity. Some samples exhibited exchange capacities higher than 2 mmol.g⁻¹ of silica. In a second approach, pure inorganic mesostructured aluminosilicate powders were synthesized with different [Si]/[Al] ratios using either ionic or non ionic surfactants. Both chemical and processing parameters were found having a tremendous effect on the homogeneity of incorporation of aluminum centers and the final textural properties. A detailed study of acidic properties performed by ²⁷Al, ¹H NMR and CO adsorption is presented.

1. INTRODUCTION

Since the first synthesis in late sixties [1] and later the first report of surfactant templated mesostructures in 1992 [2], lots of work have been dedicated to the preparation of high surface area acidic mesostructured materials shaped as films,

* Clems@ccr.jussieu.fr

powders or monoliths [3-6]. In the last fifteen years, the major part of the research effort in this field has focused on the preparation of precipitated silica and aluminosilicate powders, either in basic, neutral or acidic media [7-11]. Two strategies were mainly used for designing acidic mesoporous materials: the introduction of aluminum centers in the silica framework and the grafting of organosilane molecules (mainly sulfonates) to the silica walls [12-16]. Both methods have proved to be efficient for obtaining highly acidic mesoporous powders. However, the usual preparation mode employed (that is, precipitation) produces large amounts of waste solution, the recycling of which hinders mass production. In the late nineties, the evaporation induced self assembly of mesostructured silica powders by spray drying was reported as a very attractive alternative to the precipitation method [17,18]. Indeed, this process is already well implanted into the industrial network, produces no liquid waste and is a continuous and very rapid preparation process. For these reasons, the interest for spray drying preparation of mesostructured powders is growing very quickly [19-23]. So far, very little work has been dedicated to the spray drying preparation of mesostructured acidic powders [23-26].

This work focuses onto the preparation and the characterization of spray-dried acidic mesostructured powders. Two strategies have been investigated. The first, never adapted so far to the spray drying process, is the one pot grafting of organosilanes followed by the transformation of thiol or phenylethyl functions into grafted sulfonic acid functions. The direct grafting of sulfonic acid is given as a reference [26]. The second strategy is the direct incorporation of aluminum centers in the silica network, as already described in several patents [24,25] and one publication [23]. The first detailed study of acidic properties performed by ^{27}Al , ^1H NMR and CO adsorption is given. In both cases, spray drying was found to be a very versatile preparation route in which processing conditions are as important as the chemical parameters for the preparation of homogeneous powders.

2. EXPERIMENTAL

2.1. *Sulfonic acid functionalized powders*

Tetraethylorthosilicate (TEOS) and cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) were used respectively as silica precursor and structure directing agent (SDA) for these experiments. The organosilanes used for one-pot functionalization were either mercaptopropyltriethoxysilane (MPTS), phenylethyltriethoxysilane (PETMS) or chlorosulfonicphenylethyltrimethoxysilane (Cl-SPETMS). The

atomized precursor solutions had molar compositions in TEOS : organosilane : CTAB : H₂O : EtOH : HCl of (1-x) : x : 0.18 : 40 : 30 : 0.02 with x=0.1 to 0.2. The transparent solutions were atomized with a 6-Jet 9306A atomizer from TSI after stirring 2h30 at ambient temperature. Obtained powders were further dried one night at 130°C. CTAB extraction was performed by a 2 h reflux in ethanol for mercaptopropyl (MP) and phenylethyl (PE) functionalized products, and by a 18 h reflux in an hydro-ethanolic solution containing HCl (1M) for ethylphenylsulfonic (EPS) functionalized materials. CTAB-free PE functionalized products were sulfonated in anhydrous conditions using an excess of chlorosulfonic acid in CHCl₃ [27]. CTAB-free MP functionalized products were oxidized 24 h under stirring either by H₂O₂ [14] or by nitric acid [28]. Oxidized powders as well as CTAB-free EPS functionalized materials were acidified with 0.05 M sulfuric acid and washed with water until neutral pH. All the products were finally dried overnight at 60°C. The materials obtained were noted X-FUNC-POST where X is the [R-Si]/[Si] molar ratio, FUNC is the initial organic moiety introduced during the synthesis and POST the post-treatment undergone by the material (cf. Table 1). The solids were characterized by FTIR spectroscopy in KBr using a Nicolet 550 spectrometer; low angle XRD using a D8 diffractometer from Bruker instruments (wavelength 0.154 nm), ¹H}-¹³C CP MAS NMR (t_{CP} = 1 ms; ν_{MAS} = 5 kHz) on a Bruker Avance 300, and thermogravimetric analysis (TGA) on a SDT2960 TA apparatus (5°C/min until 1000°C under air flow). Nitrogen adsorption-desorption volumetry was performed on a Micromeritics ASAP 2010 (130°C vacuum out gassing). TEM imaging was done on microtome thin layers with a CM-12 Philips (120 kV acceleration). Proton exchange capacities were evaluation by acide-base titration using a 0.01M NaOH solution (powder dispersed in 50 mL NaCl (100g/L) solution and stirred one day at room temperature previous to titration).

2.2. Aluminosilicate powders

CTAB (or P123 block copolymer) was mixed with ethanol, water and hydrochloric acid to obtain a transparent solution. After dissolution of aluminum chloride (AlCl₃.6H₂O), TEOS was added. Molar ratio of (Si +Al) : EtOH : H₂O : HCl : CTAB (P123) used was 1 : 30 : 40 : 0.02 : 0.18 (0.01). Two hydrolysis times were tested, 10 or 1000 minutes (almost 18 hours) before atomization. The samples were referred as C(P)-X-Y, where X and Y denote the (Si/Al) molar ratio (particularly, X = Si for the pure silica reference) and the stirring time (Y = 10 or 1000 minutes); C and P refer to CTAB and P123 respectively. EDX

analyses were performed onto 50 nm thick slice of microtomed particles with a probe resolution of 15 nm.

The probing of CO adsorption was performed at 100 K on a powder pellet previously outgassed at 450°C for one hour. FTIR spectra of the pellet were registered upon successive introduction of CO (from 0.098 to 8.883 μmol). Experimental results are plotted as of the difference between the registered spectra and the reference spectrum as a function of wave number.

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Sulfonic acid functionalized mesoporous silica nanospheres

In literature, two different strategies implying the co-condensation of an organosilane with a silica precursor have been reported for the preparation of acidic hybrid organic/inorganic mesostructured silica: i) a one-pot mercaptopropyl functionalization followed by an oxidation post-treatment

Table 1: synthesized materials, their chemical properties and specific surface area (a: MP for mercaptopropyl, PE for phenylethyl, EPS for ethylphenyl sulfonic initial functionalization; b: S for sulfonation, H₂O₂ and HNO₃ for oxidations, '-' for CTAB extracted; c: by ICP; d: by acid-base titration, SiO₂ content evaluated by TGA at 990°C, theoretical capacities are 1.66 and 3,33 mmol H⁺/g respectively for S/Si = 10% and 20%; e: non measurable).

R-Si/Si (% mol.)	Initial funct. ^a	Post- treatment ^b	S/Si ^c (% mol.)	H ⁺ (mmol/g SiO ₂) ^d	S _{BET} (m ² /g)
10	MP	-	10	0.40	1200
10	MP	H ₂ O ₂	7	1.28	1010
10	MP	HNO ₃	10	1.42	800
10	PE	-	-	-	1220
10	PE	S	10	1.11	952
10	EPS	-	9	1.1	810
20	MP	-	20	-	1140
20	MP	H ₂ O ₂	16	2.03	590
20	MP	HNO ₃	19	1.75	460
20	PE	-	-	-	830
20	PE	S	20	2.44	260
20	EPS	-	16	1.70	n. m. ^e

[13-15]; ii) and a direct one-pot functionalization with ethylphenylsulfonic acid moieties [16]. A third route, inspired from works on grafted silicas [29] or zirconium oxide [27] can be imagined by one-pot ethylphenyl functionalization followed by a sulfonation post treatment. At the moment, only methyl, fluoroalkane, vinyl or methacrylate groups were reported to be introduced in silica matrices by co-condensation using the spray-drying synthesis [30,31].

The present work was focused on the synthesis of sulfonic acid functionalized silicas by spray-drying following the three functionalization routes already explored with conventional precipitation methods.

3.1.1. Synthesis with post-sulfonation or post-oxidation

Between 90 to 95% of CTAB initially contained in MP and PE functionalized materials have been successfully removed by the ethanolic reflux according to C, Si and N elemental analysis and FTIR studies (not shown here).

The initial materials' functionalization and the efficiency of post-oxidation (or post-sulfonation) of the organic moieties have been confirmed by ^{13}C CP-MAS NMR experiments. As shown in Figure 1 (for R-Si/Si = 10%), MP functionalized materials exhibit in particular the 27 ppm resonance due to

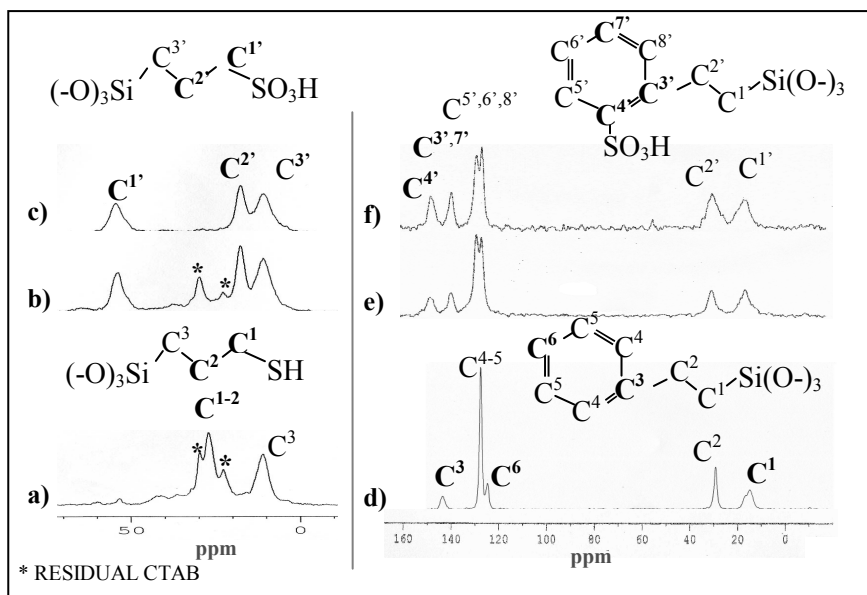


Figure 1: ^{13}C CP-MAS NMR spectra of a) 10-MP, b) 10-MP- HNO_3 , c) 10-MP- H_2O_2 , d) 10-PE, e) 10-PE-S and f) 10-PES materials. (Performed on a Bruker AV300 $t_{\text{CO}}=1\text{ms}$, $\nu_{\text{MAS}} = 5\text{ kHz}$)

C^1 and C^2 in $(-O)_3Si-C^3H_2-C^2H_2-C^1H_2-SH$ (Fig. 1.a). After oxidation, either by HNO_3 (Fig. 1.b) or by H_2O_2 (Fig. 1.c), this 27 ppm signal is no longer detectable while two new resonances appear at 18.5 and 54 ppm. These are attributed respectively to $C^{2'}$ and $C^{1'}$ in the oxidized moiety $(-O)_3Si-C^{3'}H_2-C^{2'}H_2-C^{1'}H_2-SO_3H$. The PE functionalization is also confirmed by ^{13}C CP-MAS NMR (Fig. 1.d). Modifications in the aromatic frequencies (120-150 ppm) can be observed in the post-sulfonation spectrum (Fig. 1.e), which is similar to 10-EPS spectrum, the ethylphenylsulfonic material that was directly synthesized by use of the Cl-SPETMS precursor (Fig. 1.f). All of these spectroscopic features are characteristic of the sulfonation on the aromatic moieties. Similar NMR observations were found for R-Si/Si = 20% materials.

In both MP and PE-S materials, [S]/[Si] ratios evaluated by ICP elemental analysis are consistent with the [R-Si]/[Si] organosilane ratio of 10 % or 20 % introduced in the initial precursor solutions (Tab.1). This demonstrates i) that the aerosol synthesis allows a very good control of the functionalization ratio and ii) that sulfonation of PE groups was quantitative, leading to highly acidic powders, up to 2.44 mmol H^+ /g of silica (Tab.1 sample 20-PE-S). The oxidation of MP moieties can be optimized depending on the nature of the oxidant. Indeed, the [S]/[Si] ratio is preserved after the HNO_3 treatment whereas its decrease during H_2O_2 treatment indicates that some thiols groups are lost during the H_2O_2 treatment (Tab.1). However, it is not possible to conclude on which treatment should be preferred if only considering the proton exchange capacities (Tab. 1). It is noteworthy that our spray dried powders present, after oxidation of MP material proton exchange capacities (Tab. 1) higher than those previously reported for materials with comparable functionalization ratios but prepared by co-precipitation (and post-oxidation) [13-15]. This result may be explained by an enhanced accessibility of the organic functions, during post-treatments and/or titration steps, provided by the nanometer size of spherical particles generated by spray-drying.

XRD patterns of 10% MP and PE functionalized materials (respectively Fig. 2.a and 3.a) show a long range 2D-hex organization of the porosity since (10), (11) and (20) diffraction peaks are exhibited. The corresponding N_2 adsorption-desorption isotherms are typical of materials with a narrow pore size distribution centered between 20 and 30 Å (Fig. 2.c and 3.b) and very high specific surface areas around 1200 m^2/g (Tab.1). These 10% functionalized materials retain good mesostructuration after oxidation or sulfonation post-treatment as demonstrated by XRD patterns (Fig. 2.a and 3.a respectively) and high specific surface areas from 800 to 1000 m^2/g (Tab. 1). On the contrary, 20% MP and PE functionalized materials exhibit broader XRD peaks, characteristic of a short

range meso-organization (Fig. 2.b). Their pore size distribution remains, however, narrow and centered around 2 nm (Fig. 2.d). As previously reported for materials processed either by EISA [32,33] or by precipitation [13], increasing the organosilane to silica ratio influences the mesostructure. In the case of

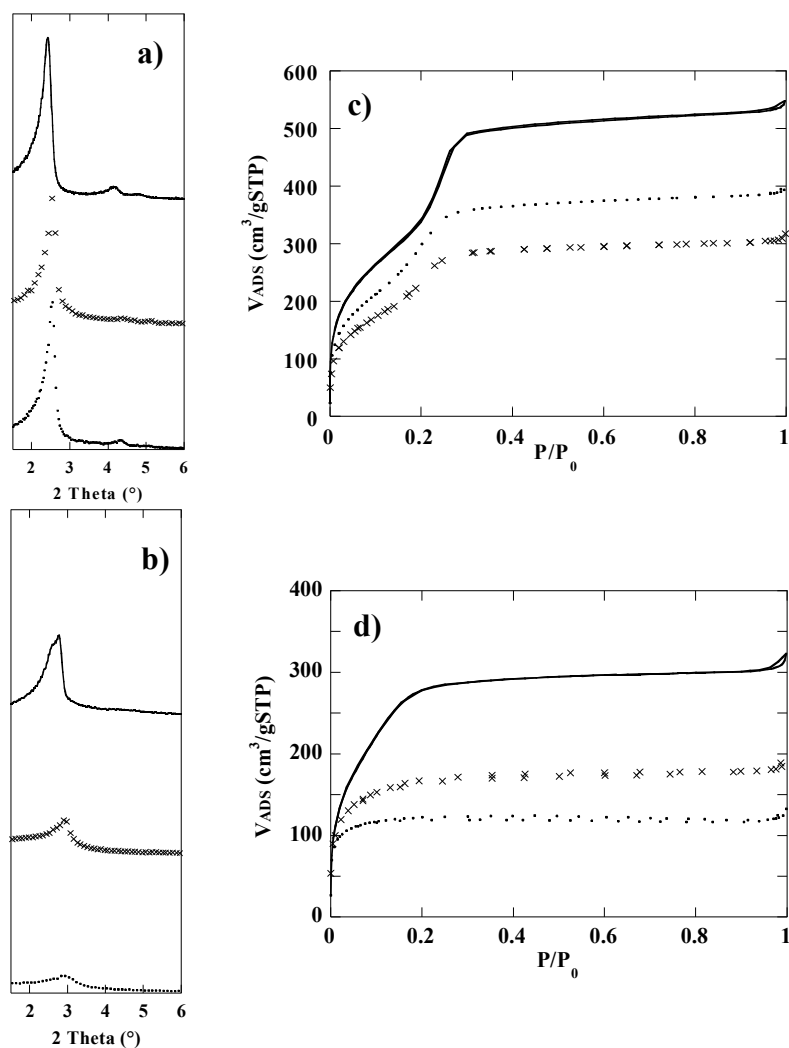


Figure 2: XRD diffraction patterns and N_2 adsorption isotherms (respectively a and c) of 10% functionalized and (respectively b and d) of 20% functionalized materials, plain lines for MP, crosses for MP-HNO₃ and dots for MP-H₂O₂ materials. capacities (up to 2 mmol H⁺/g of silica).

our materials, it yields a lower degree of organization. Moreover, the structuration of 20% functionalized materials is hardly maintained upon post-treatments as evidenced by broad diffraction peaks (Fig. 2.a and 3.a) and the reduction of the specific surface area (Tab.1). This effect is especially dramatic for the 20-PE-S compound whereas 20-MP-H₂O₂ and 20-MP-HNO₃ materials still exhibit specific surface areas higher than 450 m²/g coupled with high proton exchange capacities (up to 2 mmol H⁺/g of silica).

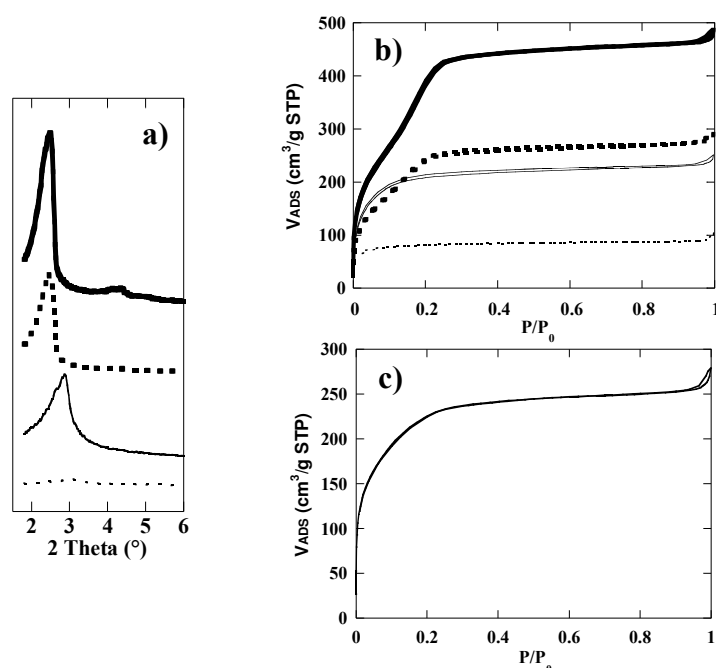


Figure 3: (a) XRD diffraction patterns and (b) N₂ adsorption isotherms of: PE materials (plain lines) and PE-S materials (dashed lines) with thick lines for 10% and thin lines for 20% functionalization; (c) N₂ adsorption isotherm and XRD diffraction pattern of 10-EPS sample.

3.1.2. Direct synthesis

The direct co-condensation of a sulfonic organosilane (Cl-SPETMS) by aerosol synthesis was used here to avoid the oxidation or sulfonation post-treatments which were proved in this work to affect the structure of the materials, especially at high functionalization ratios (cf. 3.1.1.). However, contrary to MP and PE functionalized materials, ethanolic reflux was not sufficient. Only a strongly acidified media allowed the extraction of CTAB in EPS materials, as verified by the absence of CTAB signals on ¹³C MAS-NMR spectra (Fig. 2.f). Ionic

interactions between the $(-\text{O})_3\text{Si}(\text{CH}_2)_2\text{-PhSO}_3^-$ groups and the polar head of the CTA^+ are assumed to be responsible for the difficulty of CTB extraction: a cationic exchange with a large excess of proton is needed to remove the CTA^+ . EPS materials demonstrate a dramatic loss of structuration during acidic extraction. Indeed, 10-EPS exhibited XRD peaks of poor quality (Fig. 3.c) but conserved the high surface area of $810 \text{ m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ (Tab. 1). With twice this functionalization ratio, 20-EPS was found nearly non-porous ($80 \text{ m}^2/\text{g}$) and gave no diffraction peaks (data not shown here). 10% and 20% EPS materials also exhibit quite poor proton exchange capacities compared to the other two sulfonic acid functionalization routes (Tab.1). This is partly explained by the loss of sulfonic moieties during reflux as ICP analysis show lower $[\text{S}]/[\text{Si}]$ molar ratios than the starting solutions (Tab. 1). Thus, even if this synthesis pathway is promising because no post-treatment is needed to generate sulfonic moieties, drawbacks arise concerning the extraction of CTA^+ . A non ionic surfactant will be likely better adapted for successful one-pot direct synthesis of hybrid silica-sulfonic mesostructured materials [16].

3.2. *Aluminosilicate mesoporous nanospheres*

Among the different synthesis processes leading to mesostructured aluminosilicate powders, spray drying is increasingly attractive because it is the only one that forces the stoichiometry of the final product above conventional limits. Indeed, by using the usual precipitation route, aluminum centers introduced in the reactive medium are only partially incorporated to the silica matrix. Experimentally, the result of this partition is a limitation of the powders $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ ratio to values higher than 10 (some rare publications report ratios of 5). On the other hand, spray dried powders exhibit the exact composition of non-volatile compounds as in precursor solution, overcoming the thermodynamic limit of incorporation of aluminum usually met in precipitation. However, along to this compositional freedom, difficulties in controlling the homogeneous distribution of aluminum atoms in the material may arise [23]. Here we analyse the chemical and processing parameters influencing the incorporation of aluminum centers of spray dried mesostructured nanoparticles with low $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ ratios (< 10).

We investigated the aluminum loading capacity of the powders by varying the structuring agents (CTAB or P123), the $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ ratio and the silica hydrolysis time which influences the size of silica oligomers in the solution before the spray. TEM analysis showed that all prepared powders (Fig. 4) are mesostructured materials with periodically arranged pores. The pure silica

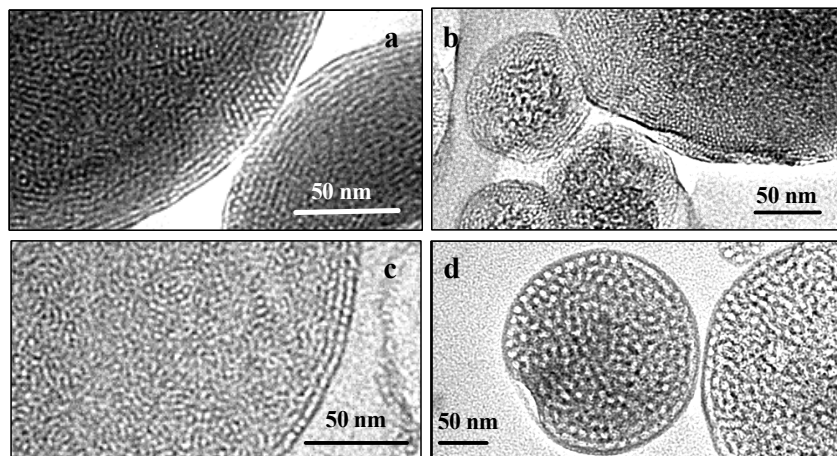


Figure 4: TEM pictures of microtomed aerosols prepared with a) CTAB, [Si]/[Al] = 9.3 and hydrolysis time of 10 min, b) CTAB, [Si]/[Al] = 4 and hydrolysis time of 1000 min, c) CTAB, [Si]/[Al] = 4 and hydrolysis time of 10 min, d) P123, [Si]/[Al] = 4 and hydrolysis time of 1000 min.

Table 2: Summary of porous structure parameters of aerosol powders.
* From BJH model. ** From Broekhoff and DeBoer model

SAMPLE	[Si]/[Al]	Hydrolysis time (min)	Phase separation	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Vp ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	Pore Size (nm)
C-Si-10	8	10	NO	791	0.72	3.1 *
C-9.3-10	9.3	10	NO	741	0.58	3.1 *
C-4-10	4.0	10	NO	646	0.50	3.1 *
C-2.3-10	2.3	10	YES	514	0.38	2.9 *
C-1-10	1.0	10	YES	556	0.44	2.3 *
C-Si-1000	8	1000	NO	995	0.82	3.2 *
C-9.3-1000	9.3	1000	NO	832	0.51	2.4 *
C-4-1000	4.0	1000	YES	839	0.57	<2.0 *
C-2.3-1000	2.3	1000	YES	664	0.44	<2.0 *
C-1-1000	1.0	1000	YES	482	0.39	<2.0 *
P-4-10	4.0	10	NO	207	0.32	10.3 **
P-4-1000	4.0	1000	NO	238	0.38	7.2 **
P-2.3-1000	2.3	1000	NO	190	0.30	7.8 **
P-1-1000	1.0	1000	NO	156	0.26	7.8 **

references prepared with CTAB (C-Si-10 and C-Si-1000) exhibited porous structures that appear homogeneous all over the particles, regardless of their size (from 50 nm to 1500 nm). As a general trend, when more and more silica centers were substituted by aluminum centers, the average ordered domain size decreased (as attested by the progressive broadening of X-Ray diffraction peaks not shown here). Above a certain substitution ratio, some powders exhibited a composite structure made of what appears to be an amorphous worm like core and a mesostructured shell. The critical aluminum content was found to be related to the type of structuring agent used (CTAB powders exhibited this phase separation -Fig.4b-, but not P123 powders-Fig.4d), and also to the hydrolysis time of the solution before spraying (for 1000 min hydrolysis, separation happened for $[\text{Si}]/[\text{Al}] \leq 4$, whether for 10 min hydrolysis, separation happened

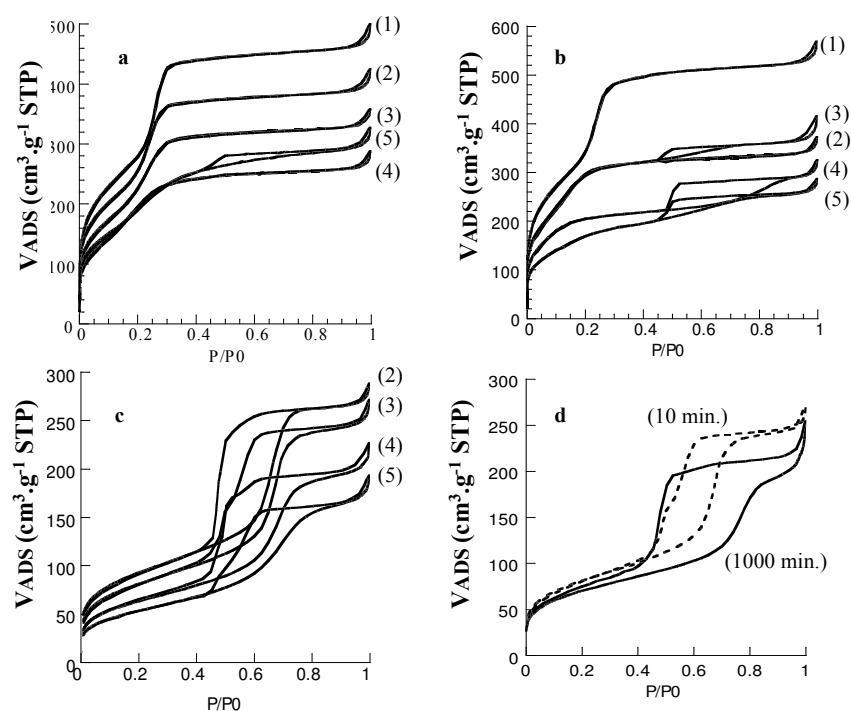


Figure 5: Nitrogen adsorption-desorption isotherms of mesostructured aerosol powders prepared with: a) CTAB surfactant and hydrolysis time of 10 minutes, b) CTAB surfactant and hydrolysis time of 1000 minutes, c) P123 surfactant and hydrolysis time of 1000 minutes. (1), (2), (3), (4), and (5) account for $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ ratio equal to ∞ , 9.3, 4, 2.3 and 1. The d) diagram gives a comparison of 2 aerosols prepared with P123 and hydrolysis times of 10 and 1000 minutes.

for $[\text{Si}]/[\text{Al}] \leq 2.3$). The porous structure characterization, made by N_2 adsorption-desorption (Fig. 5), showed that samples looking homogeneous in TEM present a monomodal mesopore size distribution similar to those obtained by precipitation (cf. Table 2). For samples exhibiting the phase separation, an additional second adsorption step, characteristic of a very broad pore size distribution, appeared at high relative pressure (Fig. 5). Consistent with previous reports, the surface area of the powders decreases with increasing aluminum content [23]. A more local probing of the particles composition was made by localized EDX analysis of microtomed particles. With a spatial resolution of 15 nm, we measured the dispersion of Al atoms from the edge to the center of the particles. As shown in the figure 6 for C-4-10 and C-4-1000 examples, homogeneously textured particles are also homogeneous in composition. In contrast, phase separated particles exhibit cores heavily enriched in aluminum when compared to their edges. The phase separation phenomenon observed in aluminum-rich particles is thus linked to a migration of aluminum during the drying of the CTAB structured particles. This inhomogeneity can be rationalized by several arguments. In the acidic precursor solution ($\text{pH} = 2$), aluminum species are stable as very mobile hexaaquo cations $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$. The hydrolysis of TEOS in similar medium leads to the slow homo-condensation of $\text{Si}(\text{OH})_4$ tetrahedra. ^{29}Si NMR (not shown here) showed that after 10 minutes of hydrolysis, silica species form monomers and dimers. Extending hydrolysis to 1000 minutes leads to larger silica oligomers, mainly composed of Q^2 and Q^3 silicon centers.

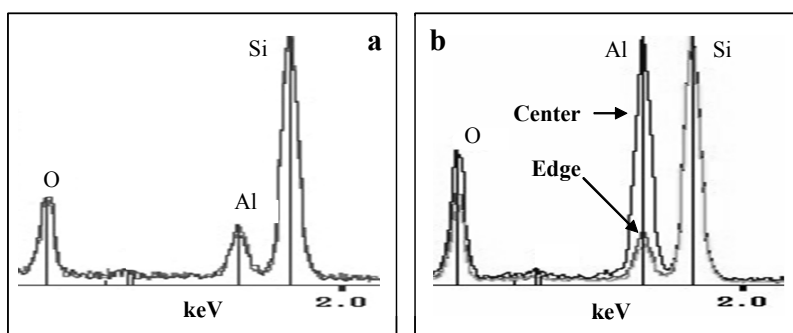


Figure 6: EDX spectra of the center and the edge of microtomed C-4-10 aerosol particles with a) hydrolysis time of 10 min and b) hydrolysis time of 1000 min.

An estimation of the hydrodynamic radius of silica oligomers by a Flory approach and the Stoke-Einstein equation gives a first order approximation of

the diffusion coefficients of linear silica oligomers with different molecular weights M_w (equation 1).

$$\frac{D_{OLIGOMER}}{D_{MONOMER}} = \frac{1}{(M_w)^{0.6}} \quad (1)$$

From this, one can qualitatively see that as hydrolysis time increases, silica oligomers diffuse more slowly. For example, a linear oligomer of only 14 tetrahedra diffuses about 5 times slower than the monomer. During spray drying, the progressive evaporation of solvent creates a radial concentration gradient within droplets that leads to a migration of non-volatile species from the edge to the center. At long hydrolysis times, it is likely that silica oligomers diffuse much more slowly than monomeric $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ions, thus promoting the observed Al enrichment of the center of the particles. According to Fick's law, the flux of $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ is proportional to its original concentration. As a consequence, below a certain $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ ratio, the particle center can attain a critical alumina concentration that hinders the mesostructuration, promoting the appearance of a second type of phase. However, with P123 block copolymer, no phase separation was observed. We assume that both the higher viscosity of these solutions (about seven times that of CTAB solutions) and the complexing ability of PEO chains for Al cations strongly limited the phase separation by limiting the mobility of aluminum species.

The acidic properties of the homogeneous powders were probed using the FTIR analysis of CO adsorption. The progressive adsorption of CO molecules (example of C-4-10 powder is given in Figure 7) demonstrated that these

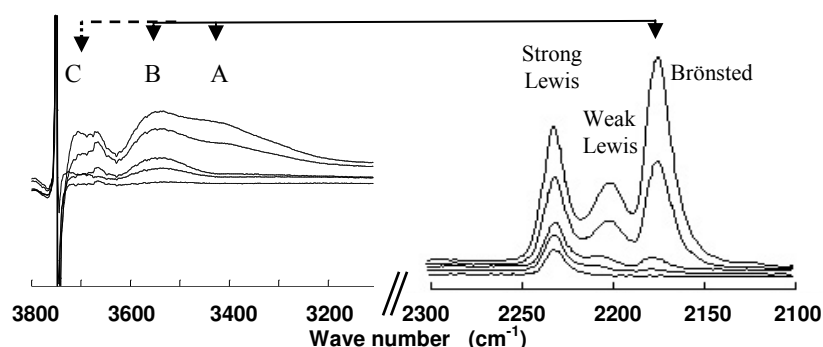


Figure 7: FTIR followed adsorption of CO on C-4-10 particles previously out gazed at 450°C.

powders exhibit strong and weak Lewis acidity ($\nu_{\text{CO}} = 2210$ and 2228 cm^{-1} respectively), as well as strong, medium and weak Brønsted acidity ($\nu_{\text{CO}} = 2171$

$\text{cm}^{-1} + \nu_{\text{OH}} = 3400, 3530 \text{ and } 3660 \text{ cm}^{-1}$ respectively). These acidic properties are similar to those of precipitated aluminosilicate powders [34].

Further characterizations of dehydrated samples by solid state NMR were performed in conditions as close as possible to those used for the CO adsorption measurements. Thus, calcined sample where first studied (^1H and ^{27}Al NMR) through MAS conditions. Then, the powder was kept in open rotor and dehydrated one night at 75°C and 3h30 at 200°C before sealing under argon. Figure 8 shows the ^1H MAS spectrum of dehydrated C-4-10 and the corresponding deconvolution. The spectrum reveals three components at 1.7, 2.5 and 3.8 ppm. The absence of any signal around 5 ppm characteristic of adsorbed water confirms the efficiency of dehydration process. The intense signal at 1.7

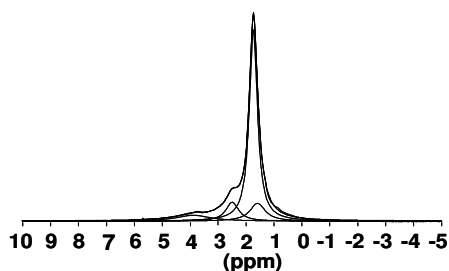


Figure 8: ^1H ECHO MAS spectrum of dehydrated C-4-10 ($\gamma^1\text{H} = 750 \text{ MHz}$; $\nu_{\text{MAS}} = 14 \text{ kHz}$ on a Bruker AV750; $D1 = 30\text{s}$, $\tau = 0,13 \text{ ms}$).

ppm can be safely assigned to isolated Si-OH [35]. The signal at 2.5 ppm can be assigned to Al-OH by analogous results obtained on zeolites [36]. The signal at 3.8 ppm could be assigned to bridging hydroxyl groups Si-OH-Al corresponding to the Brönsted acidic sites in zeolites according to previous studies [37-41]. The latter signal is usually intense for zeolites, which is not the case with our material. However, the amorphous nature of our materials leads to a distribution in bonds and angles within Si-OH-Al groups. This induces a chemical shift distribution that can explain the broadness of the peak at 3.8 ppm. Three different hydroxyl groups in our dehydrated material are evidenced by solid state NMR. Interestingly, a similarity between these results and those concerning the CO adsorption measurements is observed. Thus, the following comparison can be done: isolated silanols Si-OH have been identified by both solid state NMR and CO adsorption measurements as weak Brönsted sites. Brönsted sites (A), that are the most acidic, could be assigned to the 3.8 ppm signal. Thus, Brönsted sites (B) could be assigned to the 2.5 ppm signal. Weakly acidic groups at 1.7 ppm were labeled (C) in the Figure 7.

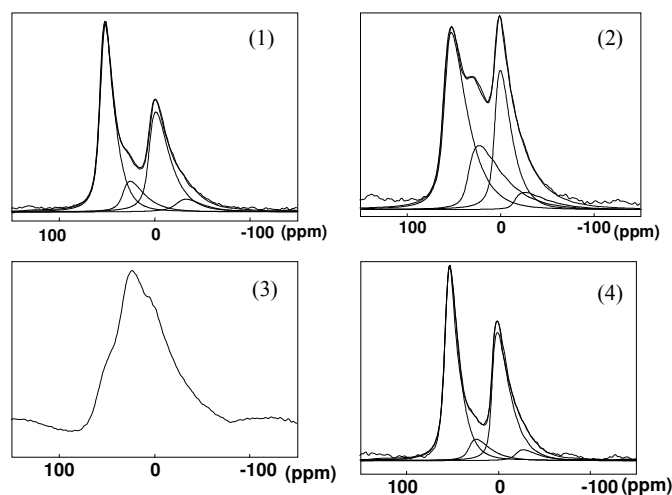


Figure 9: ^{27}Al echo MAS spectra of (1) as-synthesized, (2) calcined, (3) dehydrated and (4) rehydrated C-4-10 ($B_0 = 9.4 \text{ T}$; $\nu_{\text{MAS}} = 14 \text{ kHz}$).

The figure 9 displays the ^{27}Al echo MAS spectra of as-made, calcined, dehydrated and rehydrated C-4-10 ($B_0 = 9.4 \text{ T}$; $\nu_{\text{MAS}} = 14 \text{ kHz}$) with their respective deconvolutions. The deconvolution was obtained with the GIM model (Gaussian Isotropic Model) [40] implemented in the DmFit software [41] where the lineshapes correspond to a Gaussian distribution of quadrupolar parameters $P(\nu_Q, \eta_Q)$ associated to Gaussian distribution of chemical shifts that allows to extract the ratios of 4, 5, 6-fold coordinated aluminum sites (Table 3). For the calcined sample, besides 4-fold coordinated aluminum sites, a large amount of 5 (22 %) and 6-fold (38 %) coordinated sites is observed with quadrupolar constants C_Q around 2-3 MHz.

Table 3: Coordination of aluminum centers in C-4-10

Coord	As made "Hydrated"	Calcined "Hydrated"	Calcined "Dehydrated"		Calcined "Dehydrated" "Rehydrated"
	$B_0 = 9.4 \text{ T}$ (%)	$B_0 = 9.4 \text{ T}$ (%)	$B_0 = 17.6 \text{ T}$ (%)	C_Q (MHz)	$B_0 = 9.4 \text{ T}$ (%)
AlO_4	47	42	64	14.2	42
AlO_5	11	22	37	11.4	13
AlO_6	42	38	2	0.5	45

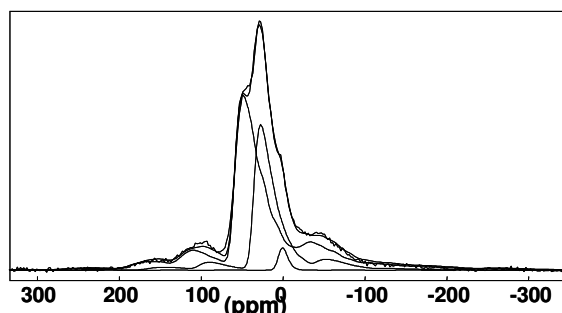


Figure 10: ^{27}Al echo MAS spectrum of dehydrated C-4-10 recorded at high magnetic field (17.6 T ; $\nu_{\text{MAS}} = 14$ kHz)

The profile of the dehydrated sample (the catalytically active form) is radically different from the others in the sense that the lineshapes are much broader. Furthermore, the spinning side bands of the central transition are clearly observable. These observations are evidence of an increased quadrupolar interaction. To improve the spectral resolution, a ^{27}Al echo MAS experiment of dehydrated C-4-10 was recorded at higher magnetic field (17.6 T ; $\nu_{\text{MAS}} = 14$ kHz) (Fig. 10). Indeed, after dehydration, the proportion of 4-fold and 5-fold aluminum is increasing but 6-fold aluminum with small CQ (0.5 MHz) is still present as it is evidenced by MQ MAS experiment (not shown). The dramatic increase of the quadrupolar interaction ($C_Q = 14$ and 11.4 MHz for 4-fold and 5-fold aluminum, respectively) indicates a distortion of the coordination polyhedra of 4-fold and 5-fold aluminum during the dehydration process. This phenomenon is complex and concerns the environment modifications of all the aluminum sites. It does not correspond to a simple desorption of the physisorbed water onto the surface. This conclusion is of paramount importance for the study of acid catalysts since it proves that, to be relevant (that is to help at the prediction of catalytic properties), an ^{27}Al NMR study has to be performed with carefully dehydrated aluminosilicate samples.

Finally, cross polarization $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al CP MAS experiments were done to investigate spatial proximities. Figure 11 displays the $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al CP MAS spectrum of dehydrated C-4-10 recorded with a contact time $t_{\text{CP}} = 500$ μs . The CP MAS signal is very broad and could correspond to 5-fold aluminum close to a proton source in the sample.

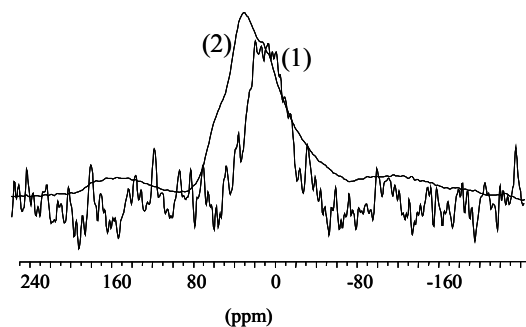


Figure 11: (1) $\{^1\text{H}\}$ - ^{27}Al CP MAS spectrum recorded with a contact time $t_{\text{CP}}=500 \mu\text{s}$ and (2) ^{27}Al echo MAS spectrum of dehydrated C-4-10 ($B_0 = 9.4 \text{ T}$; $\nu_{\text{MAS}} = 14 \text{ kHz}$).

4. CONCLUSIONS:

The successful coupling of sol-gel chemistry and spray drying process allows the fast and continuous preparation of acidic silica-based mesostructured powders under a variety of synthesis approaches.

Hybrid sulfonic acid functionalized mesostructured silica nanoparticles were successfully prepared. Very good structuration with high organization and specific surface areas could be obtained for 10% functionalized materials. 20% functionalized materials were initially less organized and underwent dramatic losses in structuration during post-treatments. However materials with surface areas larger than $450 \text{ m}^2/\text{g}$ coupled with proton exchange capacities of 1.75-2.03 $\text{mmol H}^+/\text{g}$ of silica could still be obtained by the thiol/oxidation route with 20% functionalization. Aside from the rapidity and the simplicity of the process, it could be emphasized that the nanospheres exhibited proton exchange capacities globally higher than those reported for precipitated materials with similar functionalization ratios.

On the other hand, pure homogeneous inorganic aluminosilicate nanoparticles with $[\text{Si}]/[\text{Al}]$ as low as 1 were successfully prepared. Both the hydrolysis time and the nature of the structuring agent were found having an important impact on the composition homogeneity of the final particles. The powders, dehydrated for the realistic simulation of catalytic conditions, exhibited acidic properties similar with those of precipitated aluminosilicate powders. A correlation between vibrational ν_{CO} and ν_{OH} bands, and local environment of OH acidic groups could be given by crossing FTIR and solid NMR data.

Acknowledgments

The authors would like to thank very much Jean Marc Krafft from LRS for CO adsorption measurements, Guillaume Laurent and Jocelyne Maquet for NMR analyses, Patricia Beaunier for EDX measurements and the French Institute of Petroleum for funding.

References

1. F. Di Renzo, H. Cambon, R. Dutartre, *Microporous Materials* **10**, 283, (1997).
2. C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, *Nature* **359**, 710, (1992).
3. C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, C. Laberty, L. Nicole, *Chemistry of Materials (special Issue on templated materials)* (**in press**), (january 2008).
4. A. Sayari, S. Hamoudi, *Chem. Mater.* **13** (10), 3151, (2001).
5. A. Tagushi, F. Schuth, *Microporous and Mesoporous Materials* **77** (1), 1, (2005).*
6. G. J. d. A. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, *Chemical Reviews* **102**, 4093, (2002).
7. S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. Pinnavaia, *Science* **269**, 1242, (1995).
8. P. Yang, D. Zhao, D. I. Margolese, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Nature* **396**, 152, (1998).
9. C. Boissière, A. van der Lee, A. E. Mansouri, A. Larbot, E. Prouzet, *Chemical Communications*, 2047, (1999).
10. E. Prouzet, F. Cot, G. Nabias, A. Larbot, P. Kooyman, T. J. Pinnavaia, *Chemistry of Materials* **11** (6), 1498, (1999).
11. H. Wang, Y. Liu, T. Pinnavaia, *Journal of physical chemistry B* **110** (10), 4524, (2006).
12. J. A. Melero, R. vanGrieken, G. Morales, *Chem. Rev.*, (2006).
13. D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **12** (8), 2448, (2000).
14. M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, *Chem. Mater* **10**, 467, (1998).
15. S. Mikhailenko, D. Desplandier-Giscard, C. Danumah, S. Kaliaguine, *Microporous and Mesoporous Materials* **52**, 29, (2002).
16. J. A. Melero, G. D. Stucky, R. Van Grieken, G. Morales, *J. Mater. Chem.* **12**, 1664, (2002).
17. C. J. Brinker, Y. Lu, A. Sellinger, H. Fan, *Advanced Materials* **11** (7), 579, (1999).
18. C. Boissière, D. Grosso, H. Amenitsch, A. Gibaud, A. Coupé, N. Baccile, C. Sanchez, *Chemical Communications*, 2798–2799, (2003).

19. Y. Lu, H. Fan, A. Stump, T. L. Ward, T. Rieker, C. J. Brinker, *Nature* **398**, 223, (1999).
20. D. Grosso, G. Illia, E. L. Crepaldi, B. Charleux, C. Sanchez, *Advanced Functional Materials* **13** (1), 37, (2003).
21. S. Areva, C. Boissiere, D. Grosso, T. Asakawa, C. Sanchez, M. Linden, *Chemical Communications* (14), 1630, (2004).
22. C. Boissiere, L. Nicole, C. Gervais, F. Babonneau, M. Antonietti, H. Amenitsch, C. Sanchez, D. Grosso, *Chemistry of Materials* **18** (22), 5238, (2006).
23. M. T. Bore, R. F. Marzke, T. L. Ward, A. K. Datye, *Journal of Materials Chemistry* **15**, 5022, (2005).
24. A. Chaumonnot, A. Coupé, C. Sanchez, P. Euzen, C. Boissiere, D. Grosso, N° FR 2872151, **2005**.
25. A. Chaumonnot, A. Coupé, C. Sanchez, P. Euzen, C. Boissiere, D. Grosso, N° WO 2006128989, **2006**.
26. A. Chaumonnot, S. Pega, C. Sanchez, C. Boissiere, D. Grosso, N° WO 2007065982, **2007**.
27. S. Parambadath, M. Chidambaram, A. P. Singh, *Catalysis Today* **97** (4), 233, (2004).
28. Q. Yang, M. P. Kapoor, N. Shirokura, M. Ohashi, S. Inagaki, J. N. Kondo, K. Domen, *J. Mater. Chem.* **15**, 666, (2005).
29. R. Badley, W. T. Ford, *J. Org. Chem.* **54**, 5437, (1989).
30. B. Alonso, C. Clinard, D. Durand, E. Véron, D. Massiot, *Chem. Commun.*, 1746, (2005).
31. X. Ji, Q. Hu, J. E. Hampsey, X. Qiu, L. Gao, J. He, Y. Lu, *Chem. Mater.* **18** (9), 2265, (2006).
32. F. Cagnol, D. Grosso, C. Sanchez, *Chem. Commun.*, 1742, (2004).
33. L. Nicole, C. Boissiere, D. Grosso, A. Quach, C. Sanchez, *J. Mater. Chem.* **15**, 3598, (2005).
34. C. Morterra, G. Cerrato, G. Meligrana, *Langmuir* **17**, 7053, (2001).
35. E. Brunner, *Catalysis Today* **38**, 361, (1997).
36. C. Crépeau, V. Montouillout, A. Vimont, L. Mariey, T. Cseri, F. J. Maugé, *Journal of Physical Chemistry B* **110**, 15172, (2006).
37. L. W. Beck, J. L. White, J. F. Haw, *J. Am. Chem. Soc.* **116** (9657), (1994).
38. D. Freude, *Chem. Phys. Lett.* **235**, 69, (1995).
39. P. Sarv, C. Fernandez, J. P. Amoureux, K. Keskinen, *J. Phys. Chem* **100**, 19223, (1996).
40. D. R. Neuville, R. Cormier, D. Massiot, *Geochemica et Cosmochimica Acta* **68**, 5071, (2004).
41. D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le Calvé, B. Alonso, J. O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoaston, *Magnetic Res. Chem.* **40**, 70, (2002).

TUNING PORE SIZE AND ACIDITY OF MESOSTRUCTURED ALUMINOSILICATES MADE BY SPRAY-DRYING: DESIGN OF NEW CATALYSTS

Stéphanie Pega,^{a,b} Cédric Boissière,^{a,b} Alexandra Chaumonnot,^c
Clément Sanchez^{a,b}

^aUPMC Univ Paris 06, UMR 7574, Chimie de la Matière Condensée de Paris, F-75005, Paris, France

^bCNRS, UMR 75 74, Chimie de la Matière Condensée de Paris, F-75005, Paris, France

^cIFP-Lyon, F-69360, Solaize, France

Abstract

This work describes the unique preparation and the characterization of strongly acidic mesostructured aluminosilicate powders made by spray-drying. We followed here a global approach, taking into account at the same time the synthesis process industrial suitability and the tunability of both the mesostructure and the acidity of the aluminosilicates obtained. Particles are submicrometric spheres with tunable and uniform pore size from 5 nm to 16 nm and thick inorganic walls of 5 to 10 nm. For the first time, such large porosity mesostructured powders could be structured by a [PEO]_m-[PPO]_n-[PEO]_m block copolymer in alkaline media (pH~11) by coupling it with tetrapropylammonium hydroxide as both alkaline source and co-structuring agent. Materials with controlled Si/Al molar ratios from 50 to 6 and high specific surface areas were synthesized. The aluminium incorporation in the oxide network through those synthesis conditions led to very acidic catalysts compared with standard amorphous aluminosilicates – mesostructured or not. Indeed, the iso-surface activity of 8.77 mmol.h⁻¹.m⁻² exhibited in m-xylene isomerization by a Si/Al = 12 material reported here is equivalent to the activity of the Y-zeolite based catalytic reference (8.64 mmol.h⁻¹.m⁻²).

Keywords: spray-drying, self-assembly, aluminosilicate, acidity, catalyst

1. Introduction

Since the first report of surfactant templated mesostructures in 1992 [1], a lot of work has been dedicated to the preparation of high surface area acidic mesostructured materials [2,3]. During the last 15 years, many efforts have been made in order to develop mesostructured materials that could be easily produced at large scale and would combine both large mesopores and near-zeolite acidic properties [4-8]. In particular, highly acidic mesostructured aluminosilicate powders could be obtained by precipitation of zeolite seeds in presence of surfactants [4,5]. Until now, only ionic or amine surfactants have been used for the mesostructuring of aluminosilicates at pH close to zeolite formation conditions, *i.e.* in alkaline conditions [4]. With such structure directing agents, the resulting pore size is limited to 5 nm maximum without employing any swelling agent. Alternatively, materials with larger pores, templated by neutral block co-polymer, could be obtained with one more synthesis step: by acidifying the strongly alkaline suspensions of preformed ‘seeds’ from near-neutral to strongly acidic

pH [5]. Moreover, quantitative incorporation of aluminium over 10 mol.% is generally difficult by co-precipitation and the mesostructuration quality is decreasing with increasing aluminium content [2,9].

Recently, spray-drying process has been successfully used to synthesize in a continuous process mesostructured aluminosilicates with high aluminium loadings [10-12]. The evaporation synthesis process ensured a great control of the composition up to Si/Al = 1. Mesostructured materials with pore diameters up to 10 nm could be obtained with this process by use of Pluronic P123 copolymer as template in acidic conditions [11-12].

In this work, we report a very unique synthesis of mesostructured sub-micrometric aluminosilicate spheres with Si/Al molar ratios ranging from 50 to 6 and pore size from 5 to 16 nm. These powders were prepared in a continuous process by direct spray-drying of an alkaline solution containing aluminosilicate inorganic precursors, short chain quaternary ammonium hydroxide acting both as alkalinity source and co-structuring agent, and Pluronic block copolymer as structuring agent. Being synthesized without sodium, the materials obtained are, just after calcination treatment, extremely efficient acid catalysts with isosurface activity close to that of Y-zeolite in m-xylene isomerisation.

2. Experimental

2.1. Synthesis

Tetraethylorthosilicate (TEOS) and aluminium tri-sec-butoxide (ASB) were used respectively as silica and alumina precursors for these experiments. [PEO]₁₀₆-[PPO]₇₀-[PEO]₁₀₆ Pluronic F127 copolymer and tetrapropylammonium hydroxide (TPAOH 40%, Alfa) were used both as structure directing agents (SDA). The atomized precursor solutions had molar compositions in TEOS : ASB : TPAOH : F127 : H₂O : EtOH of (1-x) : x : y : 0.005 : 40 : 30 with x = 0.020 to 0.143 and y = 0.15 to 0.23. Typically, for x = 0.02 and y = 0.15, ASB (0.15 g) and TPAOH solution (2.29 g) were mixed and stirred for 30 min. 9 g of water followed by TEOS (8.81 g) were then added. After 16 h stirring at room temperature, the homogenous clear solution is mixed with the F127 (1.91 g) previously dissolved in a solution of water (20.41 g) and ethanol (19.98 g). The transparent solutions obtained (pH ~ 11) were directly sprayed in an air flux (8 Psi) with a 6-Jet 9306A atomizer from TSI. The aerosol was dried by passing through an oven at 350°C (residence time ~ 1s). Obtained powders were further let one night at 95°C. Organic SDAs were removed by 6 h calcination at 550°C. The materials obtained were noted y/X where X is the Si/Al molar ratio and y is the TPAOH/Metal molar ratio.

2.2. Characterization

The solids were characterized by low angle XRD using a D8 diffractometer from Bruker instruments (wavelength 0.154 nm); nitrogen adsorption-desorption volumetry performed on a Micromeritics ASAP 2010 (150°C vacuum out gassing); TEM imaging done on microtome thin layers with a CM-12 Philips (120 kV acceleration). SAXS analyses were performed at ELETTRA synchrotron of Trieste (Italy). Catalytical metaxylene isomerisation experiments were performed at 350°C

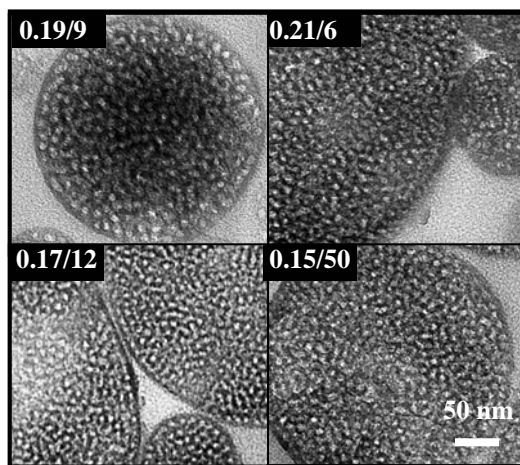


Figure 1 : TEM pictures of the mesostructured submicrometric spheres

under 0.01 mL/min m-xylene flow on 0.5 g of aluminosilicate powder previously activated 2 hours at 350°C under air flow. Reaction products were analysed by gas phase chromatography every 15 min, starting 10 min after the beginning of the m-xylene injection.

3. Results and discussion

3.1. Composition and structure of the materials

As can be seen on TEM pictures (Fig. 1), particles obtained by spray-drying are very regular spheres. Diameter of the particles varies from 50 nm to 3 000 nm with a mean diameter of 360 nm. Polydispersity in size of the particles is due to the apparatus used to generate the droplets. The composition of the powders was analysed by ICP elemental analysis. No carbon was detected in the calcined materials confirming the complete degradation of the SDAs during calcination. Aluminium contents measured from Si/Al = 47.2 to 6.0 are in fine agreement with the Si/Al ratios of the initial solutions (Tab. 1). This demonstrates the good control of the chemical composition allowed by spray-drying synthesis [10-12].

Both composition and pore size could be independently tuned thanks to the control of TPAOH amount introduced. Indeed, the TPAOH concentration in precursor solutions has to be adapted to the aluminium content in order to avoid gelling that can occur with low TPAOH concentrations at highest aluminium contents. For example, materials with comparable pore size between 5 and 6.5 nm could be synthesized with Si/Al ratios from 50 to 6 by adjusting the molar TPAOH/(Si+Al) ratio from 0.15 to 0.21 (Tab. 1, samples 0.15/50 to 0.21/6). N₂ adsorption isotherms of these materials (Fig. 2) are characteristic of mesoporous materials with varying microporous volume and calibrated mesopores – as confirmed by the narrow pore size distribution calculated by BJH model (Tab. 1). TEM pictures (Fig. 1) evidence a wormlike porosity that can turn into a more organized network close to the surface of the particles (Fig. 1, 0.17/12). It has to be emphasized here that mesostructured aluminosilicates with large pores

Table 1: Structural properties of spray-dried aluminosilicate powders

y	Si/Al _{th}	Si/Al _{meas.}	S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} ^a (cm ³ /g)	V _{pore} ^b (cm ³ /g)	d _{pore} ^c (nm)	Δd _{pore} ^d (nm)
0.20	50	-	464	0.12	0.61	16	3.5
0.17	50	-	880	0.20	0.97	11.5	2
0.15	50	47.2	802	0.10	0.76	6.5	1
0.15	25	24.7	904	0.10	0.87	6	1
0.17	12	11.7	543	0.05	0.48	5.5	1.5
0.19	9	9.0	409	0.03	0.38	5	1
0.21	6	6.0	240	0.01	0.27	5.5	2

^a evaluated by α -plot method with Li-Chrosfer silica reference; ^b P/P₀ = 0.95 (N₂ adsorption); ^c maximum of the pore size distribution according to BJH model applied on the adsorption branch; ^d half-width at half-height of the BJH pore size distribution

synthesized in alkaline media had never been reported before by use of a non ionic copolymer template.

On the other hand TPAOH seems also to behave partly like a swelling agent of the Pluronic bloc copolymer. Bigger mesopores could be obtained at fixed aluminium content by increasing the TPAOH amount introduced into the solution. The SAXS pattern of 0.15/50 material for example, exhibits a sharp correlation peak that evidences the regularity of the porous network in the sample (Fig. 3). When the composition in TPAOH of the precursor solutions is increased to $y = 0.17$ and 0.20 , the correlation distance increases and the signal is less and less resolved (Fig. 3). This is consistent with the increase in the pore diameter and the enlargement in the pore size distribution observed through BJH datas (Tab. 1). One explanation could be that the ammonium compound participates together with the F127 copolymer to the organic mesophase formed during the evaporation step. Increasing the TPAOH loading to obtain larger pores was also achieved for other Si/Al ratios but not shown here.

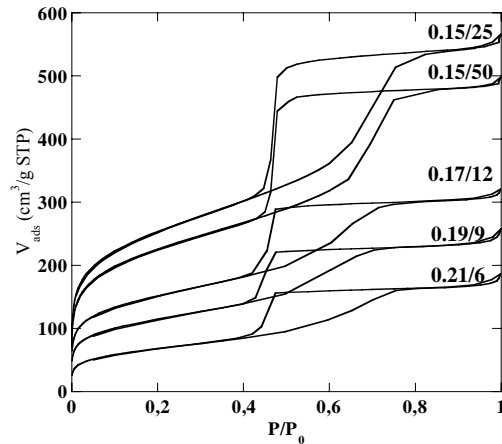


Figure 2 : N₂ adsorption-desorption isotherms of the aerosol synthesized powders with different Si/Al ratios

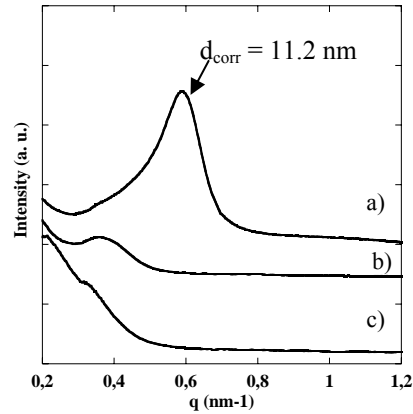


Figure 3 : SAXS patterns of a) 0.15/50 b) 0.17/50 c) 0.20/50 materials

Silica rich 0.15/50 and 0.15/25 materials exhibit high specific surface areas around 800-900 m²/g with sharp pore diameter distribution (Tab. 1) and organized porous network (Fig. 3a). Materials with corresponding pore size (Tab. 1, sample 0.15/50 to 0.21/6) but increasing aluminium content exhibit lower specific surface area, the lowest value being 240 m²/g for the Si/Al = 6 powder. This is partly due to a decrease in the micropore volume from 0.10 cm³/g for silica-rich materials to 0.01 cm³/g for Si/Al = 6. However, there is likely a decrease in the mesostructure quality while increasing aluminium amount. This is also consistent with the enlargement of the pore size distribution at high aluminium loadings (Tab. 1). Such influence of aluminium content on the mesostructure has already been reported for both precipitated [2,9] and spray-dried materials [10-11] and leads to lower porous volume and surface areas (Tab. 1).

3.2. Activity in *m*-xylene isomerisation

Three materials with Si/Al = 12, 25 and 50 were tested as acid catalysts in *m*-xylene isomerisation (Tab. 2). They exhibit a catalytic activity toward this reaction that increases with the aluminium content. When compared with Al-SBA-15 materials of same Si/Al ratio, respectively SBA – 1 and SBA – 2, it is striking that 0.19/25 and 0.23/12 samples exhibit isosurface activities nearly four times higher (Tab. 2). This points out that materials prepared in TPAOH presence contain acid sites of different and more active nature than in standard amorphous aluminosilicates. Indeed, the Brønsted acidity of our materials seems to be closer from zeolite acidity than amorphous acidity since isosurface activity of 0.23/12 is nearly the same as Y zeolite catalyst of Si/Al = 15 (Tab. 2). This result was not expected as our materials are made from precursor solutions directly sprayed after hydrolysis at room temperature and not, on the contrary to most of the highly acidic mesostructured materials already reported in the literature, from zeolite ‘seeds’ obtained by short hydrothermal treatment [5,13]. Further investigations are still in progress to understand the origin of the high activity of our materials. In particular, the nature the force and the number of the acid sites as well as the nature of the aluminium sites in the materials are being studied through solid NMR and infrared spectroscopy with probe adsorption experiments.

Table 2: Textural data and catalytic performances of spray-dried materials in *m*-xylene isomerisation and comparison to amorphous, mesostructured and zeolitic reference materials

material	Si/Al _{th}	S _{BET} (m ² /g)	V _{pore} (cm ³ /g)	d _{pore} (nm)	Activity (mmol.h ⁻¹ .g ⁻¹)	Isosurf. Activity (μmol.h ⁻¹ .m ⁻²)
0.15/50	50	802	0.76	6.5	0.78	0.97
0.19/25	25	413	0.46	9	2.15	5.21
0.23/12	12	412	0.50	13	3.61	8.77
Y/alumina ^a	15	309	-	-	2.64	8.64
SBA – 1 ^b	25	881	1.07	8.5	1.32	1.50
SBA – 2 ^b	12	739	1.23	9.3	1.65	2.24
Grace 94 ^c	13.3	-	-	-	0.42	-

^a 10% wt. of Y zeolite (Si/Al=15) dispersed in γ -alumina ^b Al-SBA-15 materials prepared by precipitation from TEOS/Al(OtBu)₃/Pluronic P123 in strongly acidic media [14] ^c commercial amorphous aluminosilicate from Grace

4. Conclusions

As reported here, the combination of the spray-drying process with an original templating approach in basic medium, using both F127 copolymer and TPAOH as SDAs, allowed us to produce in a very simple and continuous way new mesostructured aluminosilicates very active as acid catalysts.

The materials are mesostructured submicrometric spheres with a wormlike porosity. Pore size and aluminium content are tunable, respectively from 5 to 16 nm and from Si/Al = 50 to 6. It is suggested here that the ammonium compound participates with the F127 to the organic mesophase formed during evaporation, allowing the formation of large pore mesostructured materials.

Activities measured in m-xylene isomerisation are closer to zeolite-based catalysts activities than to amorphous aluminosilicates. As a consequence, even if the materials are completely amorphous, the acid sites generated in the oxide walls by the aluminium incorporation in presence of TPAOH seem to be different from standard amorphous aluminosilicates – mesostructured or not.

5. Acknowledgments

The authors would like to thank very much Emmanuelle Trela from IFP-Lyon for catalytic experiments and the IFP-Lyon for funding.

References

1. J. S. Beck, *et al.* 1992, *J. Am. Chem. Soc.*, 114, 10834.
2. A. Corma, 1997, *Chem. Rev.*, 97, 6, 2373.
3. G. J. d. A. Soler-Illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, 2002, *Chem. Rev.*, 102, 11, 4093.
4. Y. Liu, W. Zhang, T. J. Pinnavaia, 2000, *J. Am. Chem. Soc.*, 122, 36, 8791.
5. F.-S. Xiao, 2004, *Catal. Surv. Asia*, 8, 3, 151.
6. S. P. Naik, A. S. T. Chiang, R. W. Thompson, 2003, *J. Phys. Chem. B*, 107, 29, 7006.
7. D. Trong On, S. Kaliaguine, 2001, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 17, 3248.
8. C. E. A. Kirschhock, S. P. B. Kremer, J. Vermant, G. Van Tendeloo, P. A. Jacobs, J. A. Martens, 2005, *Chem. Eur. J.*, 11, 15, 4306.
9. R. Mokaya, 2000, *J. Phys. Chem. B*, 104, 34, 8279.
10. M. T. Bore, R. F. Marzke, T. L. Ward, A. K. Datye, 2005, *J. Mater. Chem.*, 15, 47, 5022.
11. S. Pega, A. Coupe, C. Boissiere, A. Chaumonnot, T. Azais, D. Grosso, J. Blanchard, D. Massiot, C. Sanchez, in *Nanoporous Materials, Vol. V* (Ed.: Elsevier), Vancouver, 2008
12. A. Chaumonnot, A. Coupé, C. Sanchez, P. Euzen, C. Boissière, D. Grosso, N° WO 2006128989, 2006.
13. K. S. Triantafyllidis, E. F. Iliopoulou, E. V. Antonakou, A. A. Lappas, H. Wang, T. J. Pinnavaia, 2007, *Microporous and Mesoporous Materials*, 99, 1-2, 132.
14. Y. H. Yue, A. Gedeon, J. L. Bonardet, N. Melosh, J. B. D'Espinose, J. Fraissard, 1999, *Chem. Commun.*, 19, 1967.