HAL
open science

Nanocomposites zéolithe/polymère à fonctionallité multiple (NANOPOZE)

Jean-Marc Thibaud

▶ **To cite this version:**

Jean-Marc Thibaud. Nanocomposites zéolithe/polymère à fonctionallité multiple (NANOPOZE). Matériaux. Université Montpellier, 2016. Français. NNT : 2016MONTT240 . tel-01809039

HAL Id: tel-01809039

https://theses.hal.science/tel-01809039v1

Submitted on 6 Jun 2018

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.

THÈSE

Pour obtenir le grade de Docteur

Délivré par l'Université de Montpellier

Préparée au sein de l'école doctorale ED459
Et de l'unité de recherche UMR5253 et UMR5635

Spécialité : Chimie et Physicochimie des matériaux

Présentée par THIBAUD Jean-Marc

Nanocomposites zéolithe/polymère à fonctionnalité multiple (NANOPOZE)

Soutenue le 21 octobre 2016 devant le jury composé de

Pr. Rossella ARLETTI, Professeur associé, Université de Turin	Rapporteur
Pr. Philippe GUIONNEAU, Professeur, Université de Bordeaux	Rapporteur
Dr. Svetlana MINTOVA, D. R. CNRS, Université de Caen	Examinateur
Dr. Arie VAN DER LEE, Ingénieur de recherche, Institut Européen des Membranes de Montpellier	Co-encadrant de thèse
Dr. Francesco DI RENZO, D. R. CNRS, Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier	Co-directeur de thèse
Dr. Julien HAINES, D. R. CNRS, Université de Montpellier	Directeur de thèse

Remerciement

L'ensemble des travaux exposés au cours de la thèse ont été effectués dans 3 laboratoires de Montpellier : dans l'équipe C2M (Chimie et Cristallochimie des Matériaux) et MACS (Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé) de l'ICGM et l'IEM.
Je tiens donc dans un premier temps à remercier ces trois laboratoires, et les personnes en leur sein m'ayant permis de travailler dans ces unités de recherche.

Je remercie également l'ensemble des membres du jury : le Dr. Svetlana MINTOVA pour avoir pris part dans le jury en tant que présidente, ainsi que le Pr. Rossella ARLETTI et Pr. Philippe GUIONNEAU pour avoir accepté d'être rapporteur et pris sur leur temps pour émettre un avis sur ce mémoire de thèse.

Je tiens vivement à remercier le Dr. Haines Julien, le Dr. Di Renzo Francesco, le Dr. Van Der Lee Arie, le Dr. Rouquette Jérôme et le Dr. Cambon Olivier pour leurs soutien, le suivi tout au long de la thèse, leurs expériences transmises au travers de conseils ou de savoirs faire, leur présence irréprochable, et également pour tous les bons moments passés ensemble au laboratoire ou à l'extérieur.

Je remercie fortement le Dr. Santoro Mario, le Dr. Dziubek Kamil, le Dr. Gorelli Federico et les autres personnes du laboratoire de LENS à Florence avec qui nous avons collaboré au cours de cette thèse.

Je remercie également l'ensemble des personnes des différents laboratoires pour la bonne ambiance apportée et l'aide qu'ils ont pu m'apporter.

J'adresse des remerciements aux personnes ayant apporté leur aide et leur savoir au cours des manips synchrotrons, je pense notamment au Dr. Alabarse Frederico à SOLEIL et Dr. Garbarino Gaston à l'ESRF.

Je tiens à remercier également le LabEx CheMISyst (ANR-10-LABX-05-01) pour avoir supporté le travail réalisé à Montpellier.

Je termine en remerciant ma famille et mes amis qui m'ont soutenu durant ces trois ans et avec qui j'ai passé d'excellents moments.

Table des matières

Chapitre I : Introduction 7

1) Polymères π-conjugués et polymères conducteurs 9

2) Les zéolithes 11

A) Zéolithes siliceuses 13

B) Cas particulier de la TON 14

C) Synthèse des zéolithes et en particulier de la TON 14

3) Nanocomposites polymère/zéolithe 15

A) Méthodes de préparation 15

B) Exemple de nanocomposites 16

C) Synthèse de nanocomposites sous haute pression 21

4) Objectifs de la thèse 23

Chapitre II : Partie expérimentale 27

1) Synthèse de monocristaux de zéolithe 28

2) Effet de la pression 31

A) La cellule à enclumes de diamant 33

B) Préparation d'une cellule à enclume de diamant 35

C) Particularité de la cellule à enclumes de diamant 38

3) Diffraction des rayons X 40

A) Principe 40

B) Le « problème de phase » 41

C) Techniques expérimentales 43

a) Les monocristaux 43

b) Les poudres 44

D) Cas pour une étude sous pression 45

E) Mise en place d'un nouveau dispositif expérimental 46

F) Utilisation d'un rayonnement synchrotron 48

G) Traitement des données 50

4) Spectroscopie infrarouge 53

A) Définition d'une méthode spectroscopique 53

B) Spectroscopie infrarouge 54

D) Spectroscopie infrarouge sous pression 58

5) Méthode volumétrique 62
6) Analyse thermogravimétrique (ATG) 63
7) Microscopie électronique à balayage (MEB) 63
Chapitre III : Élaboration et préparation des zéolithes TON 67
1) Préparation de la zéolithe TON microcristalline 69
A) Synthèse 69
B) Activation 69
2) Vers la synthèse de monocristaux de TON 74
A) Synthèse selon J. Williams 74
B) Synthèse selon B.Marler 75
Chapitre IV : Étude du comportement en pression de la TON 79
1) Diffraction des rayons X sous haute pression 81
A) Préparation 81
B) Résultats 83
2) Spectroscopie infrarouge sous haute pression 89
A) Préparation 89
B) Résultats 89
Chapitre V : Synthèse de nanocomposites polymère/zéolithe à une dimension 97
1) Nanocomposite polyacétylène/TON (PA/TON) 99
A) Préparation 99
B) Caractérisations 100
a) Spectroscopie Infrarouge 100
b) Diffraction des rayons X 103
c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 107
2) Nanocomposite polycarbonyle/TON (pCO/TON) 108
A) Préparation 108
B) Caractérisations 108
a) Spectroscopie Infrarouge 108
b) Diffraction des rayons X 111
c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 115
Chapitre VI : Conclusion générale 119
Perspectives 121
ANNEXE 127
Références Bibliographiques 142

Introduction générale

Ce travail de thèse, financé par le LabEx CheMISyst (ANR-10-LABX-05-01), a pour objectif de synthétiser de nouveaux nanocomposites polymère conducteur/zéolithe afin de stabiliser les polymères réactifs et d'améliorer leurs propriétés électriques et optiques.

Des études précédentes ont montré qu'il est possible d'utiliser uniquement la pression pour faire entrer le monomère dans une zéolithe à porosité 3D, pour ensuite réaliser la polymérisation toujours grâce à la pression.

Afin d'améliorer les propriétés physiques du matériau, l'idée est alors de passer à une seule dimension en utilisant une zéolithe disposant uniquement de pores 1D. En effet cela va permettre de limiter grandement les défauts de la chaine (terminaison, ramification) et augmenter le confinement.

Ces recherches sur les nanocomposites 1D ont été effectuées dans les équipes C2M et MACS de L'Institut Charles Gerhardt, ainsi qu'à l'Institut Européen des Membranes à Montpellier.

Ce manuscrit de thèse est organisé en six chapitres. Le premier évoque les polymères π-conjugués et polymères conducteurs, les zéolithes pour ensuite parler des nanocomposites polymère/zéolithe.

Le second chapitre présente toutes les parties techniques du projet que ce soit au niveau de la synthèse de la zéolithe ou du nanocomposite, ainsi que toutes les caractérisations nécessaires.

Le troisième chapitre concerne la préparation et l'activation de la zéolithe 1D nécessaire à la synthèse du nanocomposite, mais également les différentes techniques mises en œuvre afin de synthétiser des monocristaux de cette zéolithe 1D.

Le quatrième chapitre reporte l'étude sous pression de la zéolithe TON à l'aide de la spectroscopie infrarouge et de la diffraction des rayons X. Ces deux techniques de caractérisations ont permis de mettre en évidence une transition de phase et l'amorphisation du matériau.

Le cinquième chapitre énonce les différents nanocomposites réalisés au cours de la thèse : leurs synthèses ainsi que leurs caractérisations permettant au maximum de définir ces matériaux (structures, comportements en pression,…).

Et pour finir une conclusion générale résumant les résultats de ce projet et discutant des voies possibles pour faire suite à ce travail de thèse.

Chapitre I : Introduction

Sommaire

Chapitre I : Introduction 7

1) Polymères π-conjugués et polymères conducteurs 9

2) Les zéolithes 11

A) Zéolithes siliceuses 13

B) Cas particulier de la TON 14

C) Synthèse des zéolithes et en particulier de la TON 14

3) Nanocomposites polymère/zéolithe 15

A) Méthodes de préparation 15

B) Exemple de nanocomposites 16

C) Synthèse de nanocomposites sous haute pression 21

4) Objectifs de la thèse 23

Résumé

Ce premier chapitre a pour objectif d'appréhender le contexte de l'étude sur les nanocomposites polymère/zéolithe. De ce fait il faut tout d'abord présenter les polymères et plus particulièrement ceux qui sont conducteurs, quel sont les problèmes rencontrés avec ceux-ci et quelle est la méthode choisie pour les résoudre. Puis nous aborderons les zéolithes : comment sont-elles généralement synthétisées et pour quelles applications sont-elles notamment intéressantes. L'accent sera ensuite mis sur les nanocomposites polymère/zéolithe à proprement parler dans le but d'évoquer cette nouvelle classe de matériaux, leur formation, leurs propriétés exceptionnelles et leurs applications.

Dans un second temps on discutera de l'intérêt de passer d'un système à trois dimensions à une seule dimension, et les conséquences que cela va avoir.

Pour finir les objectifs de la thèse et la méthode suivie pour les réaliser seront évoqués.

1) Polymères π-conjugués et polymères conducteurs

Les polymères conducteurs, ou plus précisément polymères conducteurs intrinsèques (PCI), ont suscité un grand intérêt du fait de leurs importances dans les recherches scientifiques de bases et les applications industrielles potentielles grâce à leurs propriétés semi-conductrices et optoélectriques[1-11]. On parle de polymère conducteur ou semi conducteur lorsque le gap entre la LUMO (lowest unoccupied molecular orbital) et la HOMO (highest occupied molecular orbital) est suffisamment faible. Selon le principe de la levée de dégénérescence, le gap tend vers 0 avec l'augmentation du nombre de groupements conducteurs (voir Figure 1 pour le cas du polyacétylène).

On peut citer le polyacétylène (Figure 2a), qui peut avoir une conductivité électrique comparable à celle du cuivre s'il est exposé à des agents oxydants ou réducteurs appropriés (4×10^6 pour le polyacétylène comparé à $59{,}6\times10^6$ S/m pour le cuivre)[12-14]. Ses propriétés physiques dépendent à la fois des conditions de synthèse et des traitements post synthèses. L'instabilité à l'air limite ses applications potentielles en tant que polymère conducteur. Des études d'inclusion du polyacétylène à l'intérieur d'une zéolithe ont eu pour but la protection du polymère du milieu extérieur. (Voir « III-Nanocomposite comprenant le polyacétylène » pour plus de détails)

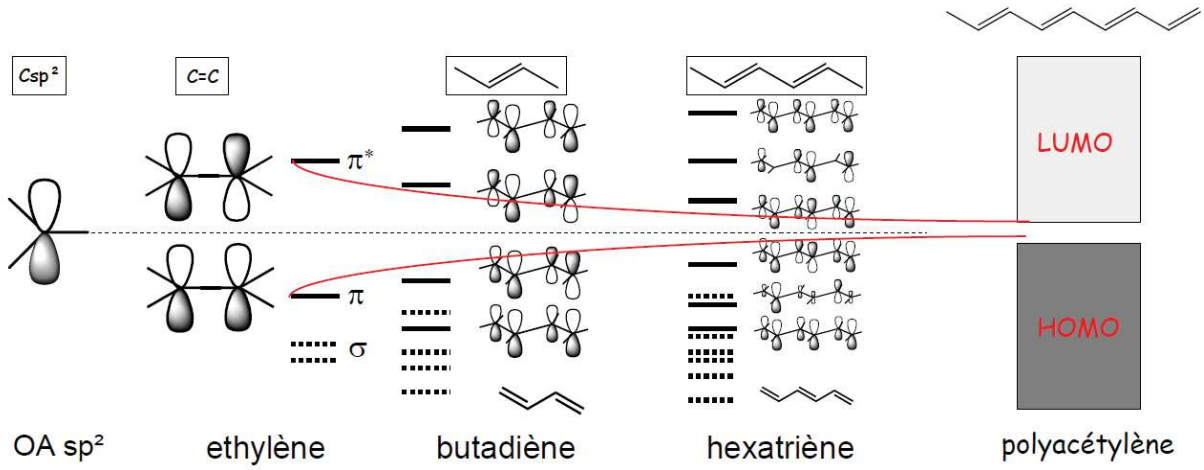


Figure 1 : Cas du polyacétylène : représentation par le trait rouge de la diminution du gap (ou bande interdite) lorsque le nombre d'atome augmente.

Le polymonoxyde de carbone (Figure 2b) fait partie des polymères qui ont été beaucoup étudiés. En effet il s'agit d'un matériau solide amorphe, possédant des groupements carbonyles, disposant d'un désordre chimique, structural, conformationnel et orientationnel. C'est pour cela que généralement le polymonoxyde de carbone était obtenu au détriment du polycarbonyle. Ce polymonoxyde de carbone est obtenu pour la première fois en utilisant la polymérisation sous pression[15]. Ce polymère est hautement photosensible, hygroscopique et métastable à atmosphère et pression ambiantes. Un intérêt supplémentaire de ce polymère est qu'il est capable de stocker de l'énergie (quelques kJ/g) sous conditions ambiantes[16].

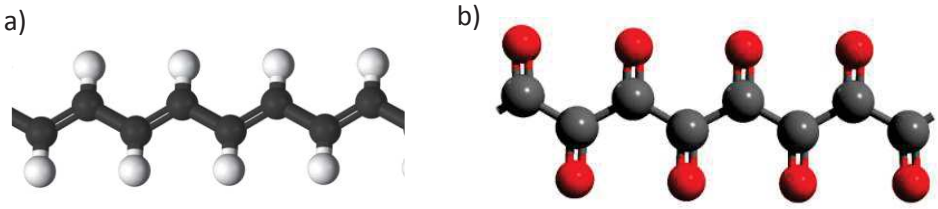


Figure 2 : Représentation d'une chaine de polyacétylène (a) et de polycarbonyle (b). En noir sont représentés les atomes de carbones, en blanc les atomes d'hydrogènes et en rouge les atomes d'oxygènes.

On peut également citer le polythiophène (PTh), le polypyrrole (PPy), la polyaniline (PANI) et leurs dérivés qui se démarquent de tous les polymères conducteurs par leur comportement électrique unique, leur excellente stabilité thermique et environnementale, leur coût de synthèse faible et leur résistance mécanique[17-21]. De par ces propriétés ils se prêtent avantageusement à des applications en blindage électromagnétique[22-26], batteries rechargeables[27-29], capteurs chimiques[30-34], cellules photovoltaïques[34-37], membranes séparatrices[38-41].

Tous ces polymères conducteurs peuvent être synthétisés par électrochimie ou oxydation chimique des monomères correspondant dans des solvants organiques et/ou dans des milieux aqueux. Le procédé électrochimique est devenu le plus avantageux depuis que l'on peut contrôler les propriétés du film (comme la conductivité ou l'épaisseur) à l'aide des paramètres de synthèse comme la densité de courant, le substrat, le pH, la nature et la concentration de l'électrolyte. De plus cette technique facilite le dopage, le piégeage des molécules dans les polymères conducteurs, et la synthèse[42-49].

La polymérisation des monomères peut se réaliser en appliquant uniquement une pression (et si ce n'est pas suffisant en ajoutant une irradiation ultraviolette). En effet, au-delà d'une certaine pression critique Pp le système va diminuer son volume en polymérisant grâce à l'énergie d'activation apportée par la pression. L'avantage de cette technique est qu'elle ne nécessite ni initiateur ni catalyseur pour amorcer la polymérisation (Figure 3).

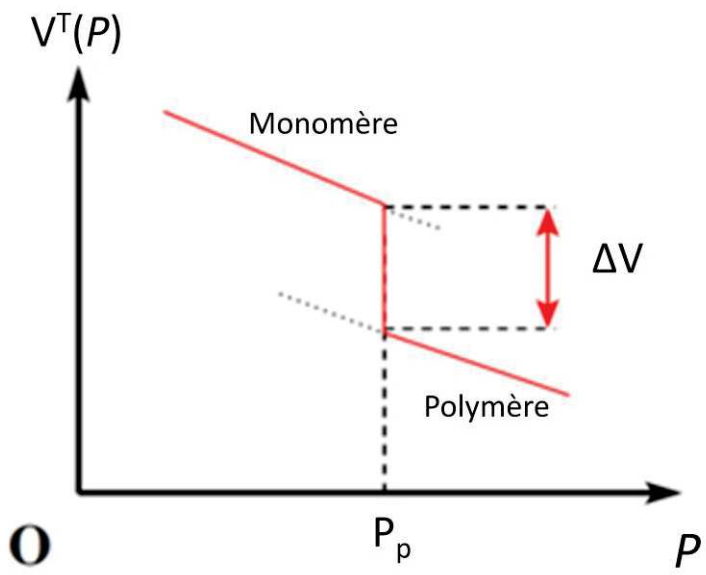


Figure 3 : Chemin de polymérisation à l'augmentation de la pression avec $V^T(P)$ le volume. Au delà d'une pression de polymérisation P_p, le système diminue son volume en polymérisant.

À l'aide de cette technique le polyacétylène peut être obtenu avec une pression appliquée de 3 GPa conduisant à un produit solide rouge ayant un grand nombre de ramifications (comme l'indique le nombre important d'atomes de carbones Csp^3 saturés présents dans le matériau).

Lorsque l'on prend le cas du polymonoxyde de carbone obtenu par polymérisation sous pression (une pression de 3 à 4 GPa suffit), celui-ci présente un grand nombre de groupes fonctionnels (carbonyles, cycles époxys, liaisons C-C-O et C-O-C, molécules de CO_2) avec une disposition dans les trois dimensions[50]. Lorsque ce polymère est mis en contact avec l'atmosphère il réagit rapidement avec les molécules d'eau donnant des groupes carboxyliques.

La polymérisation sous pression est donc possible pour un grand nombre de monomères et a l'avantage de ne nécessiter aucun autre composé chimique. Dans certains cas il est nécessaire de rajouter une irradiation ultraviolette pour amorcer la polymérisation. Dans plusieurs cas le contrôle de la chaine polymère n'est cependant pas possible sans utilisation d'une matrice de confinement, comme une zéolithe par exemple.

2) Les zéolithes

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallins qui présentent une grande variété de topologies. Leur réseau cristallin est formé par condensation de tétraèdres (SiO_4, AlO_4,...) autour d'agents structurants labiles. Leur première découverte date de 1756 quand le minéralogiste suédois

Axel Frederik Cronstedt a identifié la première zéolithe minérale (la stilbite). Il met rapidement en évidence que ce minéral contient de l'eau et que lorsqu'il le chauffe avec une simple flamme, il dégage de la vapeur d'eau. Il nomme ainsi « zéolithes » cette famille de minéraux, des mots « zeo » et « lithos » qui signifient la pierre qui bout. Ces zéolithes naturelles proviennent de la recristallisation de sédiments volcaniques par des eaux de percolation.

Pendant près de 200 ans, les zéolithes ne furent considérées que comme une curiosité minéralogique et on ne leur trouvait une utilité potentielle que comme échangeurs de cations ou amendement de béton ou terrains agricoles. La diversification de leur utilisation ne se fera que grâce à l'avènement des zéolithes de synthèse, réalisé dans le XXème siècle, la diffraction des rayons X ayant permis de définir la structure de plusieurs zéolithes naturelles.

L'étape majeure se déroule en 1948 lorsque Richard Maling Barrer, dans l'objectif de reproduire les propriétés d'échanges cationiques des zéolithes naturelles, synthétise la première zéolithe artificielle qui reproduit la structure de la chabazite naturelle[51]. Il a pour cela réalisé la synthèse de façon hydrothermale en utilisant un autoclave en acier inoxydable.

Aujourd'hui les zéolithes permettent de disposer d'une grande variété de topologie de réseau, de composition et de porosité. Cette diversité est témoignée par les 86 zéolithes naturelles référencées par l'International Mineralogical Association[52] (qui se sont formées à partir de matériaux volcaniques ou par transformation hydrothermale de roches alcalines) ainsi que par les 231 topologies de réseaux cristallins différentes répertoriées par l'International Zeolite Association[53], qui prend en compte les zéolithes synthétiques et naturelles.
Les zéolithes naturelles étant souvent non pures, les zéolithes synthétiques ont pris de l'importance pour pallier ce problème, et obtenir des matériaux à la porosité homogène. De nouvelles structures qui n'existent pas à l'état naturel ont également été synthétisées. De plus, celles-ci possèdent une grande portée d'application et une plus grande variété de composition comparée à leurs homologues naturels[54-55]. Les principaux constituants, la silice et l'alumine, sont en abondance sur la Terre et ne limitent pas leur industrialisation, qui peut être cependant limitée quand des structurants organiques coûteux sont nécessaires pour obtenir des structures particulières.

Quant à leurs applications, cette classe de matériaux dispose d'un grand champ d'utilisation qui est la conséquence de leurs grandes variétés. Leurs applications relèvent de leurs micropores qui permettent un effet de tamisage moléculaire et apportent de grandes surfaces spécifiques. De plus leur composition est à la base de leur capacité d'échange, de leur acidité intrinsèque, et de leur grande stabilité thermique et chimique. Ces propriétés sont à la base de leurs applications dans des procédés de séparation, catalyse, échanges d'ions, adsorption. De plus des zéolithes naturelles bon marché sont utilisées comme composants de ciments, systèmes de dépollution de déchets nucléaires ou organiques, et amendements de terrains agricoles[3, 56-63].

Dans cette classe de matériaux, les aluminosilicates sont formés par l'enchainement de tétraèdres (SiO_4, AlO_4,...) reliés entre eux par des ponts oxygènes. Cependant un agent structurant est nécessaire pour orienter l'organisation structurale de l'aluminosilicate et conduire à la cristallisation d'une structure ouverte. Les agents structurants (cations minéraux hydratés ou molécules organiques à caractère basique) jouent un rôle déterminant dans l'obtention de la

structure finale du fait de leurs différentes propriétés physiques (tailles, charges, forme géométrique). Pour finir, il y a un grand nombre de facteurs jouant également sur la structure finale : les différentes sources réactives (aluminium, phosphore,..), la quantité d'eau, le pH de la solution de gel, la montée en température, la température et le temps de cristallisation.

La structure finale peut être représentée par la formule chimique suivante [68-72] :

Équation 1 $$\boldsymbol{M_{x/n}\left[(AlO_2)_x\,(SiO_2)_y\right].wH_20}$$

Ou : M est le cation structurant
n la valence du cation
w le nombre de molécules d'eau par maille
x et y sont respectivement le nombre de tétraèdres Al et Si par maille

A) Zéolithes siliceuses

Dans le cadre de la synthèse de nanocomposites polymère/zéolithe il est intéressant voir nécessaire d'utiliser des zéolithes fortement siliciques (également appelées zéolithes siliceuses). Le but d'utiliser des zéolithes siliceuses est d'éviter toutes charges locales dans la structure de la zéolithe induites par la présence d'aluminium. Ces charges locales favoriseraient l'adsorption d'eau, néfaste pour les polymères désirés, en perturbant le processus de remplissage et de polymérisation dans les pores.

On peut prendre l'exemple de la structure MFI qui peut être fortement silicique. La silicalite, complètement silicique, présente cette structure, monoclinique $P2_1/n$, formée d'anneaux à 4, 5, 6, 8 et 10 chainons, avec les paramètres de maille suivants : a = 19.8933(3) Å, b = 20.1227(3) Å, c = 13.3746(3) Å et β = 90.657(2)°. Les pores sont constitués par des anneaux à 10 chainons dans les trois dimensions de l'espace[64].

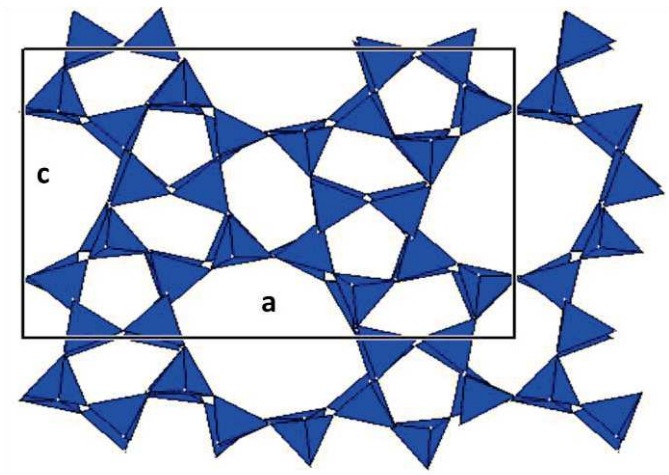


Figure 4 : Projection de la structure de la silicalite dans la direction [010] avec en bleu la représentation des tétraèdres de SiO_4. On peut y observer les différents regroupements des tétraèdres dont les anneaux à 10 chainons pour les pores.

B) Cas particulier de la TON

Une autre zéolithe pouvant être fortement silicique est la TON (également appelé ZSM-22 ou thêta-1 de formule chimique $|Na^{+}_{n}\ (H_2O)_4|\ [Al_nSi_{24-n}\ O_{48}]$-TON, n < 2) ce qui en fait une zéolithe intéressante dans le cadre de synthèse de nanocomposites polymères/zéolithe. Mais ce n'est pas tout, en effet celle-ci dispose de pores unidimensionnels d'une taille de 4.6 Å sur 5.7Å accordant la possibilité d'y mettre des polymères. Du fait du caractère 1D des pores, il est possible de forcer la polymérisation en chaines linéaires en afin d'introduire des propriétés directionnelles dans le nanocomposite. Il s'agit également d'une zéolithe fortement silicique hydrophobe, qui présente une structure orthorhombique $Cmc2_1$ avec les paramètres de maille suivants : a = 13.836 Å, b = 17.415 Å et c = 5.042 Å[65-66]. La structure est construite avec 5 et 6 chainons, et les pores avec 10 chainons se trouvent selon l'axe c. Voir Figure 5.

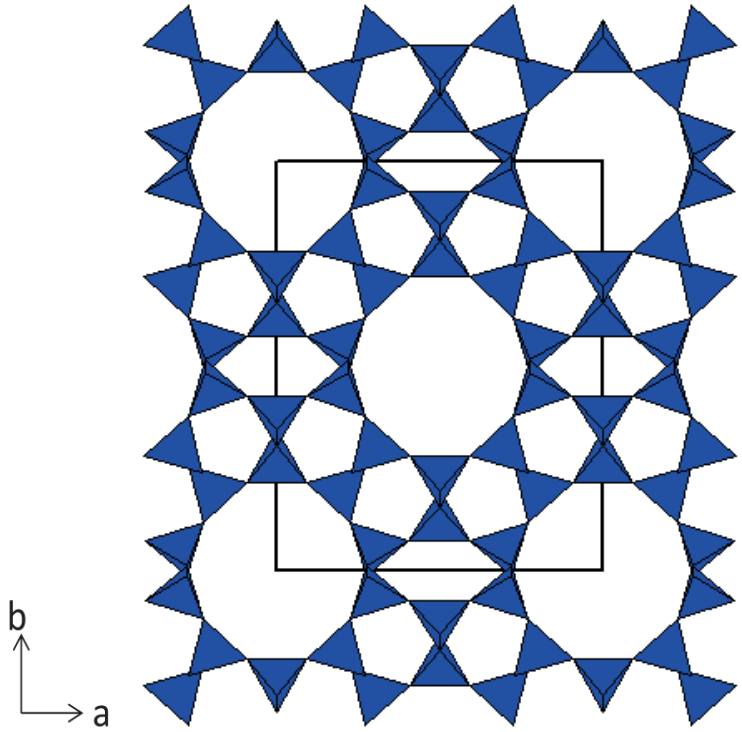


Figure 5 : Projection de la structure de la TON selon [001] avec en bleu la représentation des tétraèdres de SiO_4. On peut y observer les différents regroupements des tétraèdres dont les anneaux à 10 chainons pour les pores.

C) Synthèse des zéolithes et en particulier de la TON

La synthèse des zéolithes a essentiellement était basé sur le traitement hydrothermale de gels aluminosiliceux précurseurs en présence d'agents structurants (cations minéraux ou agents organiques) et d'agents minéralisateurs (anions hydroxyles ou fluorures)[67-68].

Pour le cas particulier de la TON, les agents structurants les plus utilisés ont été la diéthanolamine et des polyamines, comme la triétylènetétramine ou l'hexanediamine[69-72] mais aussi un organique non azoté comme le méthanol a été utilisé avec succès[73-74]. Les synthèses ont généralement été effectuée entre 160 et 170°C et ont porté à la formation de TON en rendements élevés sous forme de cristaux en aiguilles de quelques dizaines de nanomètres de diamètres.

Ces cristaux se sont avérés trop petits pour des déterminations structurales sur monocristaux. Des méthodes de synthèse monocristaux de zéolithe sont décrits dans la partie expérimentale intitulée « Synthèse de monocristaux de zéolithe »

3) Nanocomposites polymère/zéolithe

Dans les dernières décennies, des nouveaux matériaux hybrides organique-inorganique ont été développés. Ces matériaux ont pour objectifs d'exploiter les propriétés complémentaires de leurs composants ou de créer entre eux une synergie, on parle alors de composites. De plus, lorsque la phase dispersée se trouve à l'échelle nanométrique (dans au moins une dimension) on parle de nanocomposites[75-80]. Les nanocomposites polymère/zéolithe, et plus particulièrement les nanocomposites polymère conducteur/zéolithe, font partie de ces matériaux et disposent de propriétés physico-chimiques originales dues à la dispersion du polymère à l'échelle nanométrique dans la matrice inorganique[81-85]. Ainsi ces matériaux possèdent un grand nombre d'applications potentielles (microélectronique, fibre optique, guide d'onde, membrane,…).

A) Méthodes de préparation

Il existe quatre grandes méthodes de préparation d'un nanocomposite polymère/zéolithe :

- Le monomère est dissout dans un solvant organique et par un procédé de diffusion encapsulé dans les cavités de la zéolithe. Les chaines polymères sont ensuite obtenues par une méthode de polymérisation par oxydation[86-88].
- La zéolithe possédant des ions oxydants, comme Fe^{3+} ou Cu^{2+}, est exposée au monomère et à des vapeurs acides[89-90].
- Par mélange mécanique du polymère conducteur et de la zéolithe sous forme de poudre
- Par polymérisation in situ du monomère dans les pores de la zéolithe, avec formation de polymère à l'intérieur mais aussi à l'extérieur de la zéolithe.

Les polymères conducteurs les plus étudiés à l'intérieur d'une zéolithe sont à ce jour le polyacétylène, la polyaniline, le polypyrrole, le polythiophène et le polyacrylonitrile.

B) Exemple de nanocomposites

Nanocomposites comprenant le polyacétylène

On peut citer l'étude de G. J. Millar et al. qui a démontré que du trans-polyacétylène (PA) pouvait être formé dans une zéolithe et que le taux de polymérisation dépendait de la nature du cation présent, de l'occupation des sites cationiques par l'acétylène et par la présence de sites acides de Lewis dans la zéolithe (une mordénite désaluminée)[91]. Ils ont également noté que, lorsque l'on utilise la pression pour faire entrer le monomère et le polymériser, l'occupation de l'acétylène sur les sites cationiques est meilleure. Cela a pour conséquence d'augmenter le taux de polyacétylène obtenu. En observant une augmentation de la quantité de polyacétylène grâce à cela, le modèle développé par Tsai et al.[92], dans lequel la longueur de la chaine polymère est limitée par la présence de sites cationiques non occupés dans la zéolithe X, est conforté. Cependant il reste encore du monomère (l'acétylène), peut être attribué à l'utilisation dans ces deux études de zéolithes à grands pores, dans lesquelles une partie importante du monomère n'est pas activé par les cations de surface.

En effet une chaine linéaire de polyacétylène a une section d'environ 4.8x3 Å, bien inférieure à la section de 6.5x7 Å des canaux de la mordénite. R. Lewis et al.[93] ont cependant revendiqué que la porosité linéaire de la mordénite limite la présence du polyacétylène à une chaine par pore, empêchant la possibilité de ramification. Le protocole expérimental consistait à mettre en contact la mordénite avec des vapeurs d'acétylène sous une pression de 80 kPa. Ils ont d'ailleurs constaté que les molécules d'oxygène sont suffisamment petites pour passer dans les canaux occupés par le polymère et causer des dégradations irréversibles conduisant à l'interruption de la conjugaison. Ils ont aussi proposé que, une fois la polymérisation amorcée, le polymère bloque l'accès aux nouvelles molécules gazeuses d'acétylène empêchant ainsi leur diffusion. Cela aurait pour conséquence de limiter le rendement et la longueur du polyacétylène final. Pourtant, la section des molécules d'acétylène est de 1.5 Å, très proche de la section de 1.45 Å de la molécule d'oxygène, et cela rend peu probable que la présence d'une chaine de polyacétylène sans ramifications empêche la pénétration des monomères dans les pores du matériau. La pénétration de l'oxygène dans les canaux à 12 chainons occupée par le polymère suggère clairement la nécessité de protéger le polyacétylène dans des canaux linéaire de plus petite taille.

Nanocomposites comprenant le polyaniline

La polyaniline (PANI), polymère conducteur relativement stable utilisé pour revêtement de protection de l'acier en milieu acide, fut couplée :

- avec la clinoptilolite (Olad and Naseri[94], zéolithe naturelle riche en silice avec une structure HEU, pores 2D) : l'étude a montré qu'en milieu acide la protection contre l'effet de la corrosion est supérieure dans le cas d'un revêtement avec le nanocomposite comparé au revêtement avec uniquement la polyaniline.

- avec des zéolithe Y ou la mordénite (Do-Nascimento and Temperini[89]) : il a été montré que dans les deux cas la PANI formée dans la zéolithe dispose d'une structure différente comparée à la PANI formée librement sans matrice inorganique, avec la présence de sections partiellement oxydées (PANI-ES emeraldine salt) particulièrement conductrices. De plus la présence d'ions Cu^{2+} conduit à l'adjonction d'une ramification constituée par une seule molécule d'aniline, avec formation d'anneaux tricondensés de type phénosafranine contribuant à l'augmentation de la stabilité thermique observée pour les deux composites.
- En mélange mécanique du polymère avec la zéolithe LTA (Chuapradit et al.[95]) et des zéolithes commerciales Y et 13X (Densakulprasert et al.[96]) échangées au Cu^{2+} afin d'étudier la conductivité électrique du composite utilisé comme capteur de monoxyde de carbone. La présence de zéolithe X permettait de presque doubler la sensibilité du matériau à la détection de CO.
- avec une zéolithe Y (Shyaa et al.[97]) pour former des composites pour l'adsorption d'ions de métaux lourds : la zéolithe est complètement amorphisée par un traitement en HCl 1 M mais la décomposition de l'organique a lieu à plus haute température dans le nanocomposite comparée à la PANI seule (560°C contre 490°C) indiquant ainsi la forte interaction entre le polymère et les produits d'amorphisation de la zéolithe. L'effet du pH sur l'adsorption de chromates a également été étudié et les résultats indiquent un maximum d'adsorption de pH 2 à 6.
- avec la zéolithe β et la zéolithe FUYB (Ma et al.[98]) pour préparer des capteurs composites pour la détection de vapeurs organiques : l'étude de la sensitivité du gaz aux vapeurs de triméthylamine a montré que le nanocomposite avec la zéolithe-β est nettement moins sensible, et avec la zéolithe FUYB il est grandement plus sensible, comparé à un film de PANI. La zéolithe β utilisée avait un rapport Si/Al 60 et la zéolithe Y avec un rapport Si/Al 12 a été ultérieurement désaluminée pendant la préparation du composite, tout en gardant sa structure.
- Avec la zéolithe 5A (Ivan et al.[99]) : le but était d'étudier la récupération ou l'élimination d'ions de cobalt provenant d'eaux usés par ultrafiltration. Dans le cas du nanocomposite on obtient un meilleur taux de rétention (98.20%) comparé à la zéolithe 5A (67.58%) et à la PANI (77.43%).
- Avec la ZSM-5 (Milojevic-Rakic et al.[100]) : le but était d'évaluer les absorbants de l'herbicide organique glyphosate [N-(phosphonomethyl)glycine] en solution aqueuse. La meilleure adsorption observée à eu lieu avec le PANI déprotoné (98.5 mg/g) suivi par le nancomposite PANI/ZSM-5 (61.9 mg/g)
- Avec des zéolithes HY (Safidine et al.[101]) : l'étude s'est portée sur la capacité des nanocomposites à agir en tant que capteur à CO_2. La conductivité du PANI/HY obtenue est plus faible que celle du PANI dopé par HCl ($10^{\wedge 2}$ S/cm comparé à $7.74.10^{\wedge 3}$ S/cm). Mais celle-ci augmente avec le temps d'exposition au CO_2, résultat de l'interaction entre le PANI et les molécules acides de CO_2. A noter que l'on a un rapide temps de réponse au CO_2 avec le nanocomposite.
- Avec l'aluminosilicate mésoporeux MCM-41[102-103] : l'aniline est insérée sous forme vapeur dans la MCM-41, puis est polymérisée en plongeant le mélange dans une solution de peroxodisulfate (un changement de couleur est alors observé). La longueur des chaines polymères a été déterminée par chromatographie de perméation de gel (après décomposition du MCM-41 dans 5% de HF en sachant que HF ne détériore pas les chaines de

polyaniline) conduisant à un résultat d'une centaine d'anneaux d'aniline. Pour ce qui est des propriétés conductrices le nanocomposite dispose d'une conductivité de 10^{-8} S/cm, et l'on trouve une conductivité de 10^{-2} S/cm lorsque l'on enlève la MCM-41. Cette variation indique que le polymère était bien à l'intérieur des pores mais les valeurs absolues mesurées montrent bien que la méthode d'activation de la polyaniline est essentielle pour ses propriétés de conduction : Densakulprasert et al.[96] ont mesuré une conductivité de 1 S/cm pour des mélanges mécanique de polyaniline et MCM-41, la même valeur mesurée pour leur polyaniline seule.

Nanocomposites comprenant le polypyrrole

Le polypyrrole (PPy) fut couplé :

- Avec des bicouches de tensioactifs adsorbées sur la zéolithe TS-1 pour produire des nanocomposites colloïdaux avec une coquille de polypyrrole[104]. La conductivité de contact pour le nanocomposite est de 5 S/cm pour un échantillon avec 8% en masse d'incorporation de PPy, comparé à 0.03 S/cm dans le cas du PPy poudre.
- Avec la clinoptilolite (Rashidzadeh et al.[87]) : le nanocomposite synthétisé est composé de 9.18% massique de PPy. Celui-ci a montré une conductivité de 45.57 S/cm comparé à 34.72 S/cm pour uniquement du PPy. Cela peut être expliqué par un alignement des chaines PPy déposées à la surface des feuillets de clinoptilolite.
  Olad et al.[105] ont étudié les capacités du nanocomposite à enlever le Ni^{2+} de solutions aqueuses. Les effets de différents paramètres ont été étudiés comme le pH, le temps de contact et la concentration de Ni^{2+}. Les conditions optimales ont été définies comme étant à un pH de 4 et pour une période de contact de 24H. Les résultats se rapprochent plus d'un isotherme de Freundlich plutôt que de Langmuir, et que le mécanisme d'adsorption du nanocomposite est défini par échange d'ions et par chélation.
- Avec deux types de zéolithe Y (NaY et ultrastable Y (USY)) afin d'encapsuler le PPy à l'intérieur (Uehara et al.[106]) à l'aide d'ions Cu^{2+} nécessaires à la polymérisation. Les études thermiques indiquent que le PPy est plus stable dans le cas du PPy/Cu-USY que dans le cas du PPy/Cu-NaY. Des études de conductivité électrique montrent que les nanocomposites disposent d'une meilleure conductivité (notamment pour des hautes fréquences) grâce à la présence de PPy dans leurs pores. À noter que la conductivité électrique obtenue est faible et que cela peut être expliqué par le fait que les électrodes ne sont pas complètement en contact avec le PPy dans les pores de la zéolithe[106]. À haute fréquence la conductivité électrique du PPy/Cu-NaY est quatre fois supérieure à celle du PPy/Cu-USY.
- Avec la clinoptilolite (HNZ) et une zéolithe Y sous sa forme acide (HY) (Trueba et al.[107]) : leur conclusion est que l'électropolymérisation de PPy est favorisée dans le cas d'un environnement nanométrique fortement acide. L'hypothèse faite pour expliquer cela est que la réponse d'oxydation/réduction est une conséquence de la protonation/déprotonation du polymère où les ions H^+ sont les porteurs de transfert de charge.
- Avec une zéolithe Y (Nakayama et al.[108]) où la présence de PPy à l'intérieur des pores a été révélée par diffraction des rayons X. Le PPy cationique est neutralisé par les anions de réseau

de la zéolithe Y. Cet effet est mis en évidence par spectroscopie de résonance de spin électronique, où on observe que l'intensité optique du spectre du composite est plus faible que dans le cas de PPy pur. Cela suggère qu'une partie de PPy dans la zéolithe est stabilisée par la formation de bipolarons (groupes diamagnétiques formés par deux cations en interaction dans la même chaine).

- En mélange physique avec avec la zéolithe 3A (Wannatong and Sirivat[109]) dans le but d'agir comme un capteur d'espèces. Les vapeurs de composés chimiques ciblés sont l'acétone, le méthanol, le toluène et l'éthyl méthyl cétone (MEK) car ils sont les composants majeurs des solvants de vernis. La mise en forme du composite est un facteur critique, la meilleure sensibilité étant obtenue par un contact rapproché du polymère conducteur et de la zéolithe.

Nanocomposites comprenant le polythiophène

Le polythiophène (PTh) est un des polymères π-conjugué les plus prometteurs et possède une excellente stabilité thermique et environnementale, une résistance mécanique, magnétique et des propriétés optiques. Toutes ces propriétés ont conduit à de nombreuses applications[110-117].

Afin d'obtenir des nanocomposites, il fut notamment couplé :

- Avec la ZSM-5 afin d'avoir un système photobactéricide (Cık et al.[118]) par polymérisation par oxydation in situ du thiophène (avec $FeCl_3$) dans une suspension de zéolithe Na-ZSM-5. L'étude a montré que le polythiophène absorbe des radiations dans le domaine du visible du spectre électromagnétique, et qu'il génère des dérivés réactifs de l'oxygène (DRO) ***dans l'eau*** lorsqu'il est éclairé par de la lumière visible. Lors de l'illumination du polythiophène la présence de radicaux hydroxyles réactifs a été détectée.
  Le système photobactéricide a ensuite été testé sur deux bactéries, les résultats ont montré un nombre de cellules vivantes de 50% dans le cas du nanocomposite, contre 65% avec uniquement le polythiophène. Cette différence est expliquée par la présence de radicaux $^{\cdot}OH$.
- Avec une zéolithe Y pour développer des propriétés conductrices [Arvand et al.[119]]. Le nanocomposite est obtenu par polymérisation par oxydation chimique du thiophène (avec $FeCl_3$) en présence d'une dispersion de zéolithe Y (sous forme de poudre) et avec du chloroforme comme solvant. Le nanocomposite dispose d'une grande conductivité DC (10^{-2} S/cm) comparée aux autres systèmes basés sur le polythiophène. L'utilisation sous forme d'électrode a également été réalisée pour déterminer la présence de S^{2-} dans des solutions aqueuses.
- Avec la zéolithe 13X [Ballav and Biswas[86]] afin d'obtenir un nanocomposite conducteur par polymérisation par oxydation chimique du thiophène (avec $FeCl_3$) en présence d'une dispersion de la zéolithe 13X dans un solvant (le chloroforme). La conductivité en courant continu obtenue pour le nanocomposite est de 10^{-2} S/cm. Le résultat est similaire au cas précédent et le procédé ne diffère qu'au niveau de la teneur en aluminium de la faujasite.
- Avec la mordénite [McCann et al.[120]], par polymérisation dans les canaux catalysée par cations Cu^{2+}. Grâce à des mesures en résonance paramagnétique électronique (RPE) et par

spectroscopie UV-VIS ils ont pu déterminer la longueur de chaine du polythiophène qui est constitué par oligomères de 5-7 unités de monomère et par des chaines plus longues. Les auteurs ne tirent pas de conclusions sur cette dispersion de longueur de chaine mais elle pourrait être expliquée par des limitations diffusionnelles, dans la zéolithe, au cours de la croissance du polymère.

Nanocomposites comprenant le polyacrylonitrile

Les études du polypyrrole indiquent que la mobilité des porteurs est fortement influencée par les interactions électrostatiques entre la chaine du polymère conjuguée et la zéolithe hôte. [P. Enzel et T. Bein[121] se sont alors intéressés au cas où l'on a des polymères non chargés dans une zéolithe et quelles sont les propriétés électroniques des charbons obtenus par pyrolyse des polymères. C'est dans le cadre de cette étude qu'ils ont désiré synthétiser trois nanocomposites avec le polyacrylonitrile (PAN). Les zéolithes hôtes choisies ont été une zéolithe Y, la mordénite ou la silicalite. L'acrylonitrile est inséré dans chacune des zéolithes sous forme vapeur, et ensuite polymérisé à l'aide d'initiateurs anioniques (le Bisulfite de sodium et le peroxodisulfate de potassium).

Au final, 3.4, 2 et 1.6 mmol/g d'acrylonitrile sont adsorbée à partir de phase vapeur dans la zéolithe Y, la mordénite et la silicalite respectivement. 30% des monomères adsorbés sont polymérisés dans le cas de la Y et 18% dans le cas de la mordénite. Cependant dans le cas de la silicalite aucune polymérisation n'est observée : cela peut être expliqué par la taille des pores (5.5Å) qui n'est pas suffisante pour avoir la diffusion de l'initiateur radicalaire. De plus le polyacrylonitrile dispose de groupes nitrile polaire conduisant à une conformation hélicoïdale irrégulière qui peut être résumée par un cylindre de 6Å de diamètre. Il n'y aurait donc pas la place dans les pores de 5.5Å de la silicalite.
La plus faible longueur des chaines polymères dans le cas de la mordénite est expliquée par le caractère 1D des pores comparé aux pores 3D de la zéolithe Y.

L'étude a également montrée que le polymère pouvait être récupéré, sans dégradation, par dissolution de la zéolithe par traitement chimique en HF. Ceci a permis de mettre en évidence la conductivité, en régime semi-conducteur, des produits de pyrolyse des polymères.

Il faut noter deux effets majeurs de la zéolithe sur le produit de pyrolyse : le degré d'aromatisation et la graphitisation. En effet dans la zéolithe il est impossible d'avoir une graphitisation complète avec la formation de structure plane, à cause de la dimension insuffisante des pores. À cause de cela le carbone extrait de la zéolithe a une conductivité cinq ordres de grandeur inférieure à la conductivité du PAN bulk.

Chun-Guey Wu et Thomas Bein[122] ont également réalisé un nanocomposite polyacrylonitrile/MCM-41. Le monomère est inséré dans les pores sous forme vapeur ou par solution de transfert, pour être ensuite polymérisé par des initiateurs radicaux externe. La conductivité ainsi mesurée est de 10^{-7} S/cm (similaire à la conductivité de MCM-41) ce qui est plus faible que dans le cas du PAN bulk. Cette

conductivité peut cependant être augmentée en pyrolysant le matériau jusqu'à 1000°C permettant d'atteindre 10^{-1}S/cm en courant continu.

La MCM-41 disposant de plus larges pores (4 nm), comparés à la zéolithe Y, permet de former une structure graphitique avec délocalisations transverses. Ainsi en diffusion Raman, dans le nanocomposite pyrolisé la largeur à mi-hauteur est de 100 cm^{-1} comparé à 130 cm^{-1} dans le cas du produit de pyrolyse du polyacrylonitrile bulk. Cela indique que la MCM-41 joue un rôle dans l'organisation des feuilles graphitiques probablement par l'alignement parallèle des chaines polymères dans les pores.

C) Synthèse de nanocomposites sous haute pression

Il a été évoqué un grand nombre d'études visant à synthétiser des nanocomposites dans le but d'obtenir de meilleures propriétés physiques. Une caractéristique importante peut être apportée en encapsulant un polymère dans une zéolithe : la protection du polymère du milieu extérieur. C'est avec cet objectif que certaines études ont vu le jour.

Pour cela il faut choisir quelle zéolithe utiliser, en sachant que le monomère doit pouvoir rentrer dans les pores et que le polymère doit disposer de suffisamment de place. Le choix s'est porté dans un premier temps sur la silicalite qui convient aux exigences précédentes. Le PESIL[123], un nanocomposite polyéthylène/silicalite, a été synthétisé en utilisant uniquement une pression appliquée de l'extérieur : l'éthylène fluide supercritique est inséré dans la zéolithe avec une pression de 0.5 à 1.5 GPa. Initier la polymérisation uniquement par pression n'est pas possible dans la gamme de pression atteignable par le dispositif utilisé. Cependant afin d'amorcer la polymérisation, il suffit de soumettre l'échantillon à une irradiation UV (de 351 à 364 nm), pendant quelques heures, d'une densité de puissance de 1.6-3.2 W/mm^2.
La pression est appliquée à l'aide d'une cellule à enclumes de diamant (CED), qui permet de réaliser de la spectroscopie infrarouge, de la diffusion Raman et de la diffraction des rayons X *in situ* permettant par exemple de déterminer, dans ce cas, que le chargement de l'éthylène dans la silicalite était complet. (Voir partie expérimentale pour les détails expérimentaux). Avec cette méthode de chargement du monomère on a un remplissage de 100%, c'est-à-dire que tous les pores sont pleins ce qui n'était pas forcément le cas dans les études précédentes.

Les mêmes caractérisations sont ensuite réalisées à atmosphère ambiante dans le but de prouver la stabilité du nanocomposite et notamment du composant polymère. La diffraction des rayons X sur le nanocomposite (ici un monocristal) permet de déterminer la structure : on a bien une chaine de polyéthylène dans chaque pore de la silicalite (Voir Figure 6).

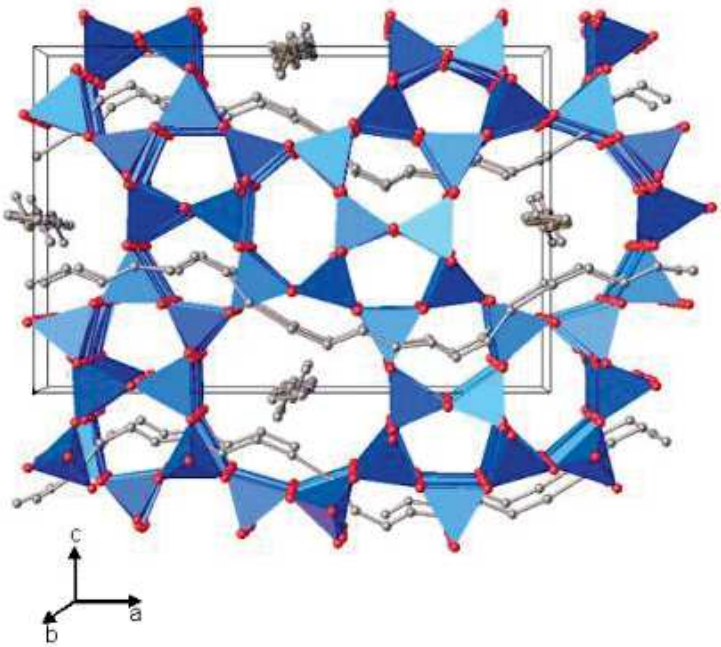


Figure 6 : Structure du PESIL ($(SiO_2)_{96}(C_2H_4)_{34}$, groupe d'espace Pnma, vue le long de b)). Polyèdres bleus : tétraèdres SiO_4; chaines de sphères grise (atomes de carbones) : chaines de polyéthylène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas affichés.

En utilisant un protocole similaire, le nanocomposite polyacétylène/silicalite (PASIL[124]) et le nancomposite polycarbonyle/silicalite (COSIL[125]) sont obtenus.

Dans le cas du PASIL l'acétylène est chargé à basse température (170K) dans la zéolithe afin qu'il soit solide pour que par la suite la pression appliquée soit uniforme. Pour les mêmes raisons, dans le cas du COSIL le monoxyde de carbone est chargé à 77K dans la phase liquide.

Ces matériaux ont donc notamment été étudiés par spectroscopie infrarouge, diffusion Raman et par diffraction des rayons X, permettant entre autre de déterminer la structure et le taux de remplissage du polymère. Les résultats montrent que l'on obtient un meilleur taux de remplissage lorsque l'on insère le monomère et le polymérise avec la pression. De plus ces études ont également été réalisées sur le nanocomposite ramené à atmosphère ambiante, mettant en évidence la protection du polymère instable par la zéolithe.

On remarque alors que les chaines de polymères conjuguées présentent des défauts : elles possèdent des ramifications, ce qui diminue leurs propriétés électriques et optiques. Cette forte présence de ramification est due à l'utilisation d'une zéolithe possédant des pores tridimensionnels ce qui confère au matériau un plus faible degré de confinement.

4) Objectifs de la thèse

Mis à part les quelques polymères cités précédemment, on trouve d'autres polymères conducteurs étudiés dans la littérature comme le polyfurane, poly(N-vinylcarbazole), poly(p-phénylène vinylène), ou encore le poly(p-phénylène). Malgré cela les nanocomposites polymères conducteur/zéolithe restent encore sous exploités. La dernière décennie ayant montrée un intérêt croissant pour les matériaux composites, afin de créer des synergies au niveau des propriétés physiques, les nanocomposites polymères conducteur/zéolithe peuvent être le bon choix au vu de leur vaste domaine applicatif.

Un nombre important d'applications a été évoqué plus haut, mais une propriété intéressante des nanocomposites n'est que peu exploitée : la protection du polymère du milieu extérieur. C'est dans le but de protéger des polymères instables à l'air, et donc de les stabiliser, que nous avons développé de nouveaux nanocomposites polymères/zéolithe. Comme polymère conducteur instable à l'air on a cité le polyacétylène, qui représente le polymère conducteur idéal (car il est composé uniquement d'une chaine carbone π-conjuguée), et le polycarbonyle linéraire qui en plus est un matériau énergétique pouvant stocker cette énergie avec une densité énergétique comparable à celle d'une dynamite. L'énergie est libérée lors de la décomposition du CO en C et CO_2[126]. Ce dernier peut également disposer de propriétés optiques. Cependant, un polymonoxyde de carbone est généralement obtenu à sa place qui possède un grand désordre (sp^2, sp^3, groupes fonctionnels, liaison C-O-C,…).

Le polyacétylène est un des matériaux les plus prometteurs pour les applications intelligentes dans les futures technologies. Sa capacité à former les composants de base pour la conversion d'énergie solaire, ainsi que pour l'électronique organique et l'optoélectronique, a suscité de l'intérêt dans divers champs comme la biophysique, et l'exploitation des sources à énergie renouvelable. Cependant du fait de son instabilité à l'air, à cause de l'humidité atmosphérique et de la lumière, cela limite son application à grande échelle[15, 127-128].

Comme évoqué précédemment, la polymérisation de l'acétylène uniquement induite par la pression a été réalisée et nécessite une pression de 3 GPa afin d'obtenir un solide de couleur rouge composé de chaines de PA[129-131]. Alors que la polymérisation de l'éthylène conduit à un polymère cristallin avec un poids moléculaire important, dans le cas de l'acétylène et du monoxyde de carbone le produit final est structuralement et chimiquement désordonné. Cela limite leurs applications technologiques potentielles. Un grand nombre d'atomes de carbones Csp^3 saturés sont présents dans le matériau, indiquant la présence de terminaison et la réticulation des chaines. Dans le cas du poly-CO on a un polymère 3D entièrement aléatoire et composé d'une grande variété de groupes fonctionnels comme les carbonyles, les cycles époxy, ou les liaisons C-C-O et C-O-C.

Afin d'éviter les défauts observés dans le cas des nanocomposites PESIL, PASIL et COSIL, l'idée est de synthétiser un nanocomposite polymère/zéolithe avec une zéolithe ayant des pores le long d'une seule direction. C'est là que le choix s'est porté sur la TON (également nommé ZSM-22 ou théta-1) dont les pores sont de 4.6 Å sur 5.7Å permettant le passage des monomères et laissant suffisamment de place pour les polymères. De plus, disposer de pores 1D fait intervenir des propriétés

directionnelles ce qui améliore les propriétés physiques (électriques et optiques) du nanocomposite final.

C'est donc à partir de l'état de l'art que le travail de thèse a commencé avec pour but la synthèse et la caractérisation du nanocomposite polyacétylène/TON et polycarbonyle/TON afin de protéger les différents polymères tout en améliorant leurs propriétés physiques.

Table des figures du chapitre I

Figure 1 : Cas du polyacétylène : représentation par le trait rouge de la diminution du gap (ou bande interdite) lorsque le nombre d'atome augmente. 9
Figure 2 : Représentation d'une chaine de polyacétylène (a) et de polycarbonyle (b). En noir sont représentés les atomes de carbones, en blanc les atomes d'hydrogènes et en rouge les atomes d'oxygènes..... 10
Figure 3 : Chemin de polymérisation à l'augmentation de la pression. Au delà d'une pression de polymérisation P_p, le système diminue son volume en polymérisant. 11
Figure 4 : Projection de la structure de la silicalite dans la direction [010] avec en bleu la représentation des tétraèdres de SiO_4. On peut y observer les différents regroupements des tétraèdres dont les anneaux à 10 chainons pour les pores. 13
Figure 5 : Projection de la structure de la TON selon [001] avec en bleu la représentation des tétraèdres de SiO_4. On peut y observer les différents regroupements des tétraèdres dont les anneaux à 10 chainons pour les pores..... 14
Figure 6 : Structure du PESIL ($(SiO_2)_{96}(C_2H_4)_{34}$, groupe d'espace Pnma, vue le long de b)). Polyèdres bleus : tétraèdres SiO_4; chaines de sphères grise (atomes de carbones) : chaines de polyéthylène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas affichés. 22

Chapitre II : Partie expérimentale

Chapitre II : Partie expérimentale 27
1) Synthèse de monocristaux de zéolithe 28
2) Effet de la pression 31
A) La cellule à enclumes de diamant 33
B) Préparation d'une cellule à enclume de diamant 35
C) Particularité de la cellule à enclumes de diamant 38
3) Diffraction des rayons X 40
A) Principe 40
B) Le « problème de phase » 41
C) Techniques expérimentales 43
a) Les monocristaux 43
b) Les poudres 44
D) Cas pour une étude sous pression 45
E) Mise en place d'un nouveau dispositif expérimental 46
F) Utilisation d'un rayonnement synchrotron 48
G) Traitement des données 50
4) Spectroscopie infrarouge 53
A) Définition d'une méthode spectroscopique 53
B) Spectroscopie infrarouge 54
D) Spectroscopie infrarouge sous pression 58
5) Méthode volumétrique 62
6) Analyse thermogravimétrique (ATG) 63
7) Microscopie électronique à balayage (MEB) 63

1) Synthèse de monocristaux de zéolithe

Le mécanisme de cristallisation des zéolithes se décompose en deux étapes : la nucléation suivie de la croissance cristalline. Ainsi deux voies de synthèses ont été proposées :

- La transformation directe d'intermédiaires amorphes (hydrogels) en zéolithes : réorganisation d'une phase gélifiée impliquant la diffusion des espèces dans le gel
- La dissolution d'intermédiaire amorphe dans des espèces solubles, suivie de la nucléation et de la croissance cristalline des zéolithes à partir des espèces solubilisées : dans ce cas le gel subit une phase de dissolution suivie d'une phase de recristallisation autour des agents structurants (cations hydratés, templates organiques).

Ce mécanisme de cristallisation n'est pas totalement compris, il est lié à la présence de nombreux facteurs qui vont agir sur celui-ci comme la composition de départ, la rampe en température, l'agitation, le pH, la température et le temps de synthèse.

Si l'on décrit de manière générale cette synthèse on peut dire que l'on part de matériaux de départ (Si-O et Si-Al) qui sont convertis par un milieu aqueux minéralisant (OH^- et/ou F^-) en structure cristalline avec création des liaisons SI-O-SI et Si-O-Al. Voir Figure 7.

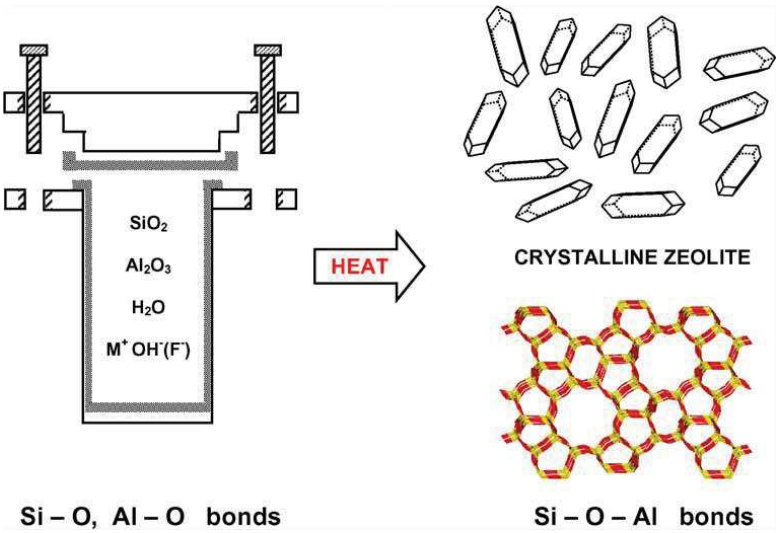


Figure 7 : Schéma résumé de la cristallisation d'une zéolithe
Illustration de la revue « The hydrothermal synthesis of zeolites: Precursors, intermediates and reaction mechanism » par Colin S. Cundy et Paul A. Cox

Dans notre cas il faut rappeler que l'on veut une zéolite fortement silicique, et donc limiter les liaisons Si-O-Al, afin de limiter la présence d'aluminium qui créerait des charges locales compensées alors par des cations (comme Na^+ ou K^+) qui se logeraient dans les pores limitant ainsi leurs accès.

Afin d'obtenir des monocristaux, des synthèses hydrothermales ont été réalisées en suivant la seconde voie. Pour cela des autoclaves doublé par du téflon (un revêtement qui assure une bonne inertie chimique ainsi qu'une température plus table, permettant de protéger le dispositif de la

corrosion mais en contrepartie augmente le temps de chauffage nécessaire) ont été utilisés. Un autoclave est un dispositif permettant de réaliser des synthèses sous pression dans un milieu fermé. Cette pression est autogène et dépendante du remplissage de l'autoclave ainsi que de la température de la synthèse et peut être déterminée grâce au diagramme de Kennedy. C'est pour cela que toutes les expériences ont été réalisées avec un taux de remplissage fixe de 60% : toutes les synthèses ont été réalisées avec une pression de 15 à 20 bars comme le montre la Figure 9 . A cette pression l'eau n'est pas affectée : son ionicité n'est pas modifiée. La pression ne modifie pas la constante d'acidité. La pression ne jouant pas un rôle essentiel dans notre cas, l'autoclave permet de réaliser des synthèses en milieu fermé chimiquement inerte et jusqu'à 200°C.

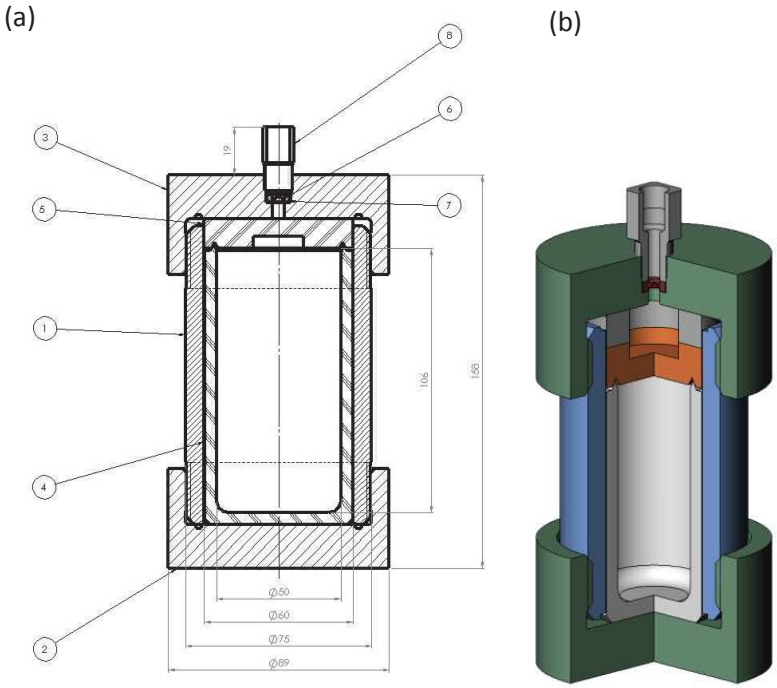


Figure 8 : Schéma (a) et illustration (b) des autoclaves utilisés.

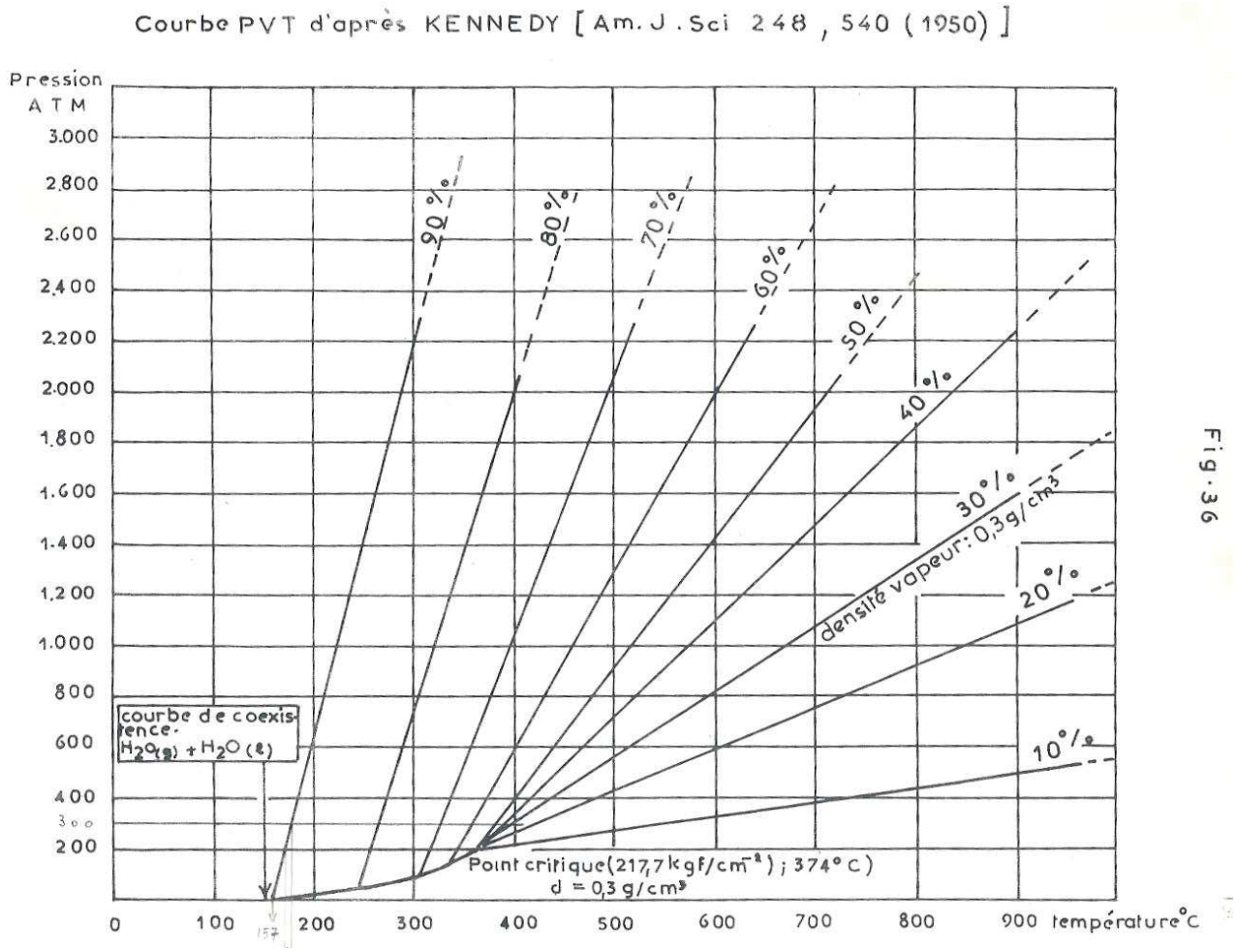


Figure 9 : **Diagramme de Kennedy : pression en fonction de la température en fonction du taux de remplissage de l'autoclave.**

Toutes les montées en température ont été réalisées sur 24H suivie d'un plateau à la température voulue à l'aide d'un contrôleur de température mesurant celle-ci, avec deux thermocouples de type K : un à l'intérieur de l'autoclave à l'aide d'un doigt de gant et un à l'extérieur fixé au collier chauffant. Dans les premières synthèses la température intérieure était directement obtenue grâce à ce doigt de gant, cependant du fait qu'il soit en verre et que les gels étaient basique le verre était attaqué et perdait son intégrité. La mesure de la température s'est donc rapidement faite uniquement avec le thermocouple extérieur : il a fallu réaliser l'étalonnage pour les différents autoclaves afin que la mesure reste précise.

A la fin de la réaction pour obtenir la TON, qui est une phase métastable, on réalise une trempe qui permet de faire chuter la température rapidement et permettant de figer le système dans cet état. Les cristaux obtenus sont alors caractérisés par microscopie électronique à balayage (MEB) puis par diffraction des rayons X sur monocristal. Si la taille n'est pas suffisante quelques cristaux sont broyés pour les caractériser en DRX poudres.

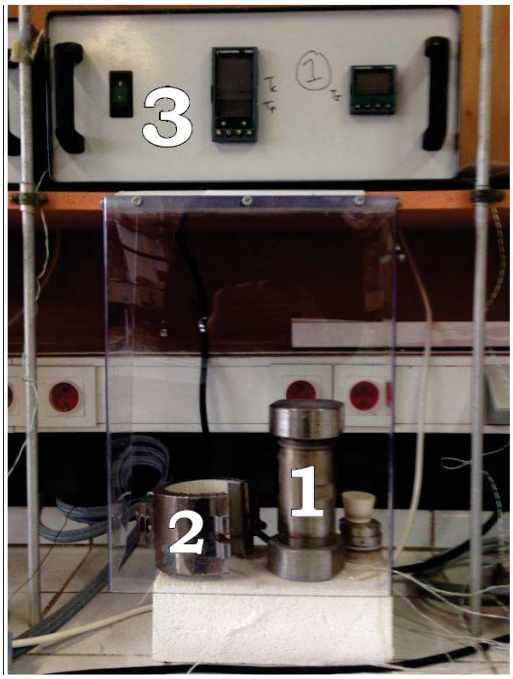


Figure 10 : Photo de l'espace de travail avec quatre autoclaves. 1. Autoclave 2. Collier chauffant 3. Thermostat.

2) Effet de la pression

Réaliser des études sous pression permet de déterminer des diagrammes de phases pression-température et pression-composition et de synthétiser de nouveaux matériaux.
Comme on la vu dans l'introduction l'idée de la thèse est de synthétiser de nouveaux nanocomposites polymère/zéolithe. Pour réaliser cela la pression va nous être utile pour deux raisons :

1) Afin de faire rentrer le monomère dans la zéolithe à porosité 1D
2) Pour polymériser ce monomère : au delà d'une certaine pression critique Pp le système va diminuer sont volume en polymérisant grâce à l'énergie d'activation apportée par la pression (Figure 11b).

(Équation 2) $$P = \frac{F}{S}$$

Où P : pression exprimée en Pascal (Pa)
F : force appliquée en Newton
S : surface sur laquelle la force est appliquée en m^2

La pression étant le rapport d'une force sur une surface (Équation 2), afin d'appliquer une pression il faut maximiser la force appliquée et minimiser la surface.

Si G est l'enthalpie libre de Gibbs on a :

(Équation 3) $$\left(\frac{\partial G}{\partial P}\right)_{N,T} = V$$

Avec N le nombre de particules, T la température, P la pression et V le volume.

Ensuite lorsque l'on dérive par la pression :

(Équation 4) $$\left(-\frac{\partial^2 G}{\partial P^2}\right)_{N,T} = \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_{N,T}$$

Et on définit la compressibilité (k) ainsi :

(Équation 5) $$k = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T = \frac{1}{K}$$

Où K est le module de compression.

On peut alors étudier le comportement de l'enthalpie libre G en fonction de la pression P comme le montre la Figure 11a, qui ici met en évidence une transition de phase, avec une pente qui traduit le volume.

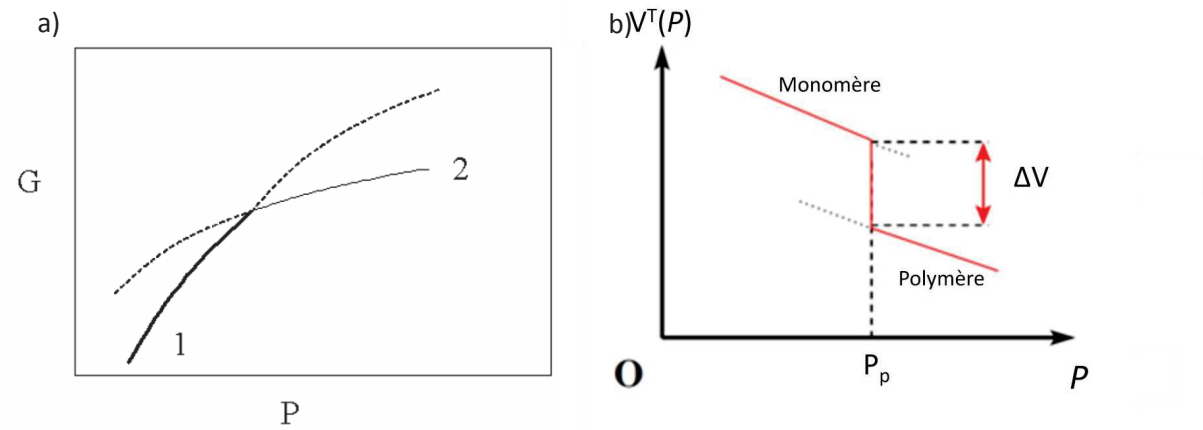


Figure 11 : a) Enthalpie libre en fonction de la pression. b) Variation du volume en fonction de la pression pour une transition de phase de 1ère espèce.
Les états métastables sont représentés en pointillés.

On peut également obtenir des valeurs thermodynamiques comme le module de compression K_0, ($K_0 = \frac{1}{k}$ avec k la compressibilité définie par $k = -\frac{1}{V}\left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T$), sa dérivée première K'_0 et sa dérivée seconde K''_0.
La pression *P* et le volume *V* peuvent être reliés par une équation d'état. Celle qui est la plus utilisée est celle de Birch-Murnaghan, basée sur le modèle d'une déformation finie (développement de l'énergie libre en fonction de la déformation finie limitée au 2ème, 3ème ou 4ème ordre).

(Équation 6)

$$\boldsymbol{P = \frac{3}{2} K_0 \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}}\right]\left[1 + \frac{3}{4}(K'_0 - 4)\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} - 1\right]\right]}$$

Ou V_0 = volume à P = 0

K_0 = module de compression

K'_0 = dérivée première par rapport à la pression

A) La cellule à enclumes de diamant

Pour appliquer la pression on va utiliser une cellule à enclumes de diamant (CED) qui dérive des enclumes de Bridgman (voir Figure 12) qui disposent d'enclumes en carbure de tungstène. L'utilisation de diamants (un des matériaux les plus durs aux caractéristiques de résistance à la compression exceptionnelles) va permettre, du fait de sa transparence sur une large bande de longueur d'onde (voir Figure 13), de mesurer in-situ les caractéristiques du matériau à haute pression à l'aide de la diffraction des rayons X ou de la spectroscopie infrarouge par exemple.

Les diamants utilisés sont de type IIa, dits « purs », lorsque l'on veut faire de l'infrarouge car ceux-ci ne disposent pas d'impuretés d'azote qui absorbent dans l'infrarouge. Si l'on veut faire de la diffraction des rayons X on peut utiliser les diamants de type IIa mais aussi les diamants de type Ia, contenant des impuretés d'azote qui donnent une couleur jaune aux diamants, afin de baisser le coût de la CED.

Avec ce genre de dispositif on maximise la pression avec une force appliquée importante permise grâce à la résistance des diamants et une faible surface (l'échantillon ne dépasse pas les 300 microns).

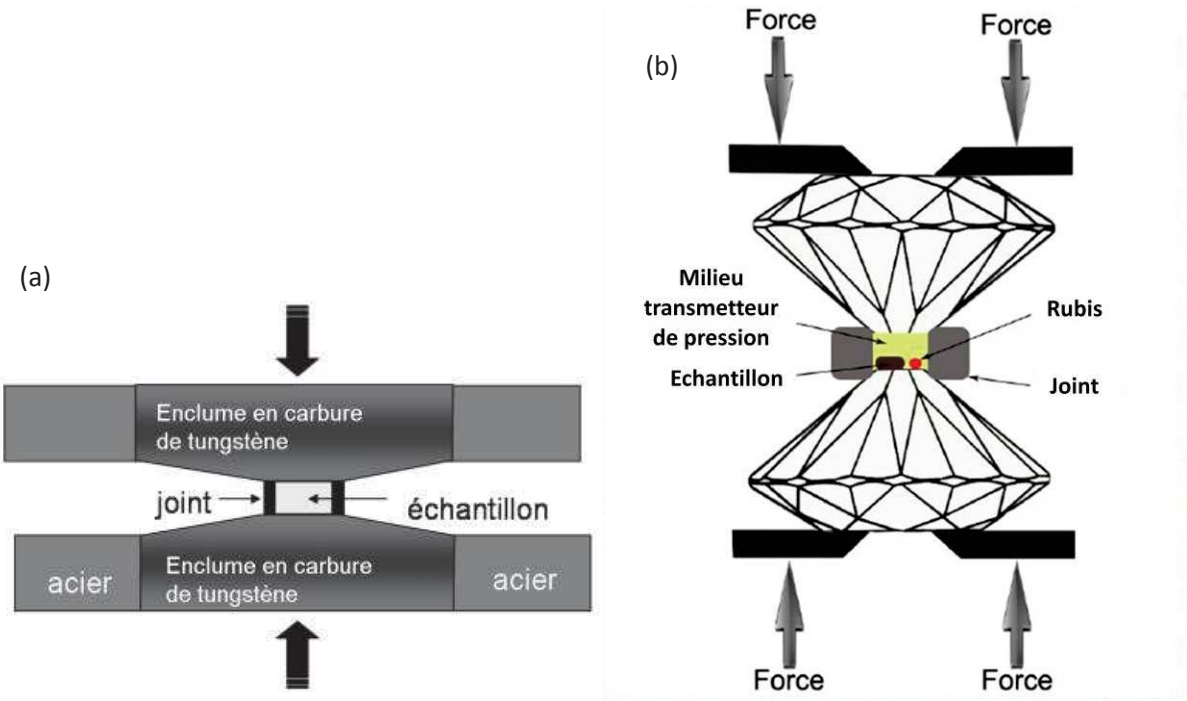


Figure 12 : a) Schéma du principe d'une enclume de Bridgman b) Cellule à enclumes de diamant. Illustration réalisée par Philipe Gillet (http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/cellule-diamant.xml)

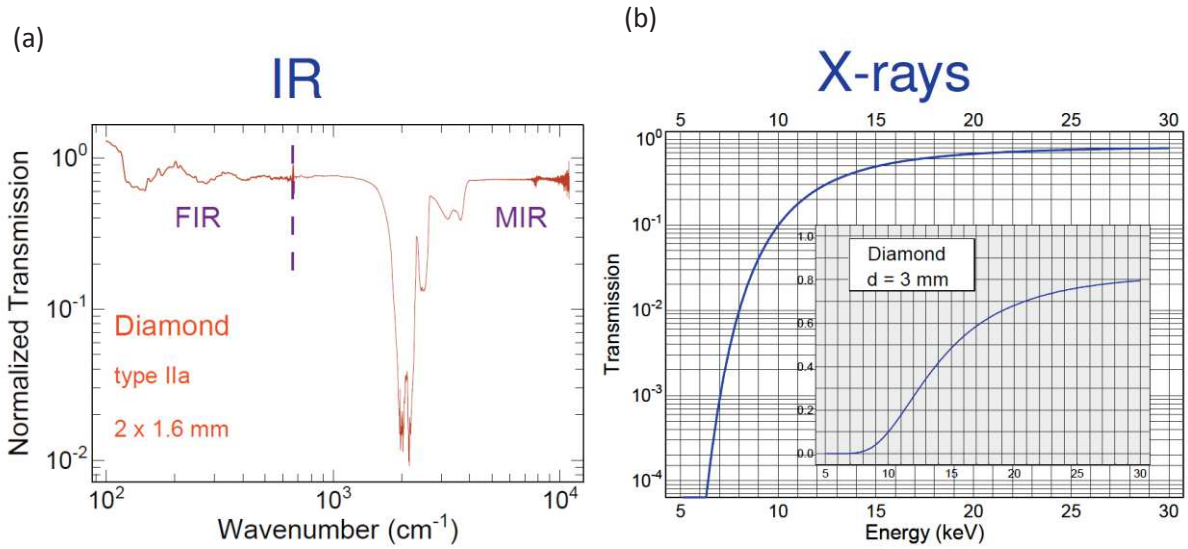


Figure 13 : a) Spectre de transmission du signal au travers du diamant en IR b) Transmission du signal au travers du diamant en DRX.

B) Préparation d'une cellule à enclume de diamant

Afin de réaliser des études en pression et la synthèse de nanocomposites ainsi que de les caractériser il faut préparer la cellule à enclumes de diamant. Le matériau à étudier (dans notre cas la zéolithe) est placé à l'intérieur d'un trou, préalablement foré par électroérosion dans un joint de tungstène préindenté par les diamants (Figure 16 (1)), d'une taille allant de 10 à 300 microns (Figure 16 2A)). Les caractéristiques de ce trou (diamètre, épaisseur) vont alors jouer sur la pression maximale que l'on peut atteindre.
Avec l'échantillon il est nécessaire de rajouter le milieu transmetteur de pression ou le monomère que l'on veut introduire (et qui joue également le rôle de transmetteur de pression) et mettre un marqueur de pression (NaCl ou un rubis par exemple) afin de mesurer celle-ci de façon précise et in situ. Cette mesure de pression s'effectue de deux manières selon le marqueur de pression utilisé.

a) Détermination de la pression par fluorescence du rubis[132]

On illumine le rubis avec un laser afin de l'exciter et d'observer sa fluorescence : la longueur d'onde de la raie R_1, qui varie en fonction de la pression comme le montre la Figure 14, donnera la pression de la CED. De plus la largeur à mi-hauteur de R_1 et R_2 nous renseigne quant à elle sur les conditions d'hydrostaticité : plus il existe de gradients de pression et plus la distribution d'énergie des photons émis sera large. Cette mesure de la pression se fait à l'aide de ce que l'on appelle un « Pressure by Ruby Luminescence » (PRL) couplé d'un monochromateur avec un détecteur « charge coupled device » (CCD) qui convertit un signal lumineux en signal électrique. Il est courant d'utiliser un spectromètre pour remplir ces deux fonctions et sa calibration se fait généralement à l'aide d'une lampe à néon.

Cette calibration peut également se faire avec d'autres lampes comme celles à argon ou à mercure. Le principe est de fixer à l'aide d'une Gaussienne la valeur de l'émission mesurée à la valeur théorique.

Il faut ensuite coupler ce spectromètre à un microscope équipé d'une caméra CCD à l'aide d'une fibre optique et d'un laser vert ou bleu (de longueur d'onde respective 532 nm et 488 nm) pour exciter la luminescence du rubis. La configuration complète peut être observée sur la Figure 15 qui est un dispositif PRL de Betsa.

Une fois la longueur d'onde de la raie R_1 déterminée on calcule la pression avec la formule suivante :

(Équation 7)

$$\boldsymbol{P = \frac{A}{B}\left\{\left[1 + \left(\frac{\Delta\lambda}{\lambda_0}\right)\right]^B - 1\right\}}$$

Avec : P : la pression en GPa
λ : la longueur d'onde du rubis
$\lambda_0 = 694{,}24\ \mathrm{nm}$: la longueur d'onde du rubis à pression ambiante
A et B des constantes de valeur respective 1904 GPa et 7.665

b) Détermination de la pression à partir de l'équation d'état de NaCl

La seconde possibilité pour déterminer la pression est de faire diffracter le marqueur de pression par le faisceau des rayons X en même temps que l'échantillon, réalisable avec le chlorure de sodium par exemple. On compare ensuite la position des raies du marqueur de pression qui varient en fonction de la pression avec celles à pression ambiante. Le module de compression et ses dérivées en pression sont K_0 = 23,88 GPa, K'_0 = 5,20.

L'(Équation 6 devient alors :

(Équation 8) $$P = \frac{3}{2} * 23.88 * \left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{7}{3}} - \left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{5}{3}}\right]\left[1 + \frac{3}{4}(5.20 - 4)\left[\left(\frac{V}{V_0}\right)^{-\frac{2}{3}} - 1\right]\right]$$

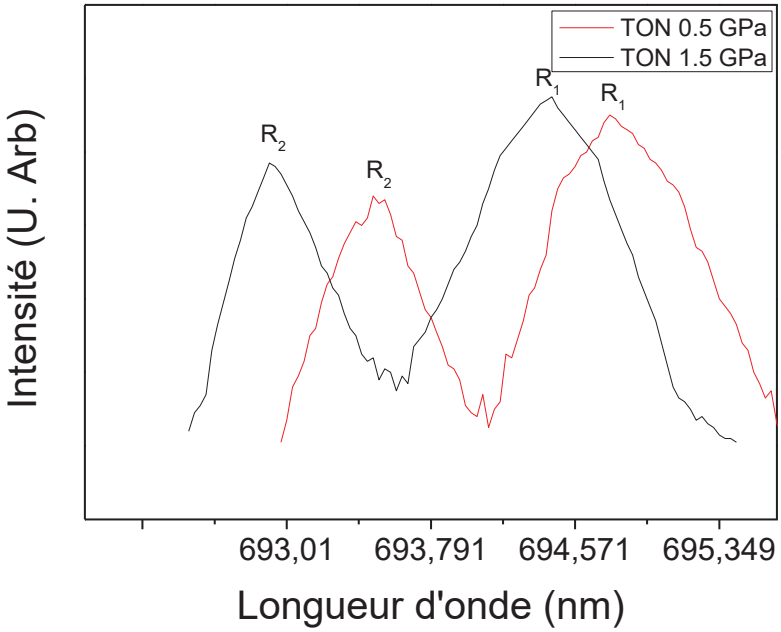


Figure 14 : Exemple de la dépendance en pression de la fluorescence du rubis. Cas de la TON à 0.5 GPa et 1.5 GPa. (U. Arb = Unité Arbitraire)

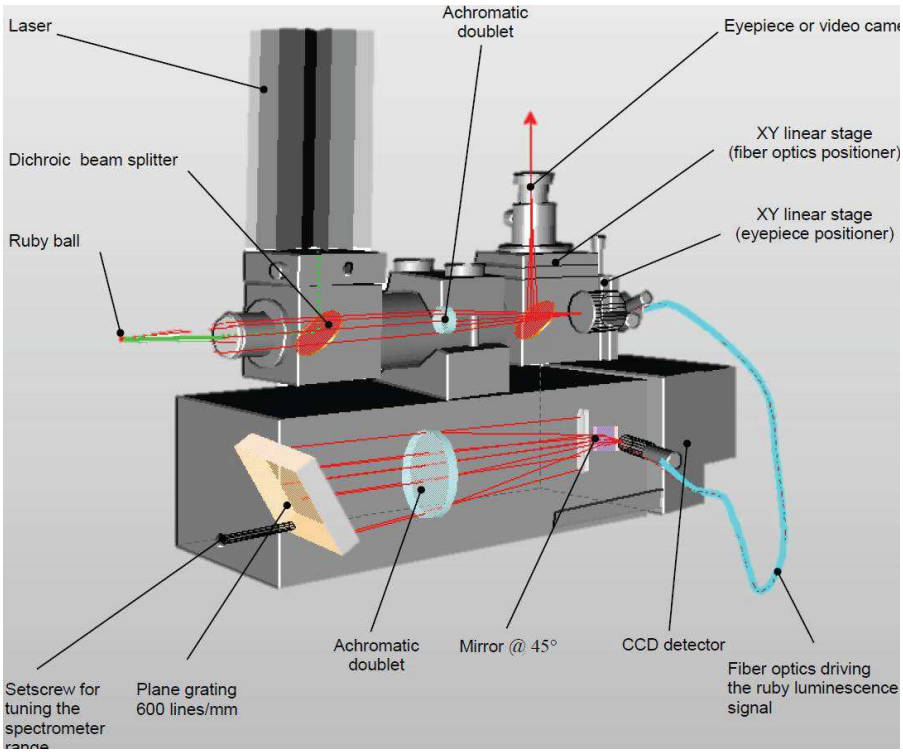


Figure 15 : Schéma de fonctionnement du PRL de BETSA
Illustration de la documentation du PRL de BETSA (http://betsa.fr/_pdf/pressure-ruby-luminescence-prl-betsa.pdf)

Afin de convertir la force uniaxiale (Figure 12b) appliquée par les diamants en pression hydrostatique il est nécessaire d'avoir un milieu transmetteur de pression (Figure 16 2B). Ce rôle peut être joué par le monomère lui-même (voir chapitre V et VI où l'acétylène et le CO jouent ce rôle par exemple) mais doit parfois être joué par un composé supplémentaire : pour étudier la zéolithe TON le choix s'est porté sur le daphne7474[133]. Il s'agit d'un mélange d'huile de silicone et d'alkylsilane qui est hydrostatique jusqu'à 3.7 GPa, pression à laquelle il devient solide et donc non hydrostatique. L'autre particularité importante est que ses composantes ne peuvent pas pénétrer dans la zéolithe du fait de leurs tailles, permettant de réaliser l'étude sans altérer celle-ci. La taille du DAPHNE 7474 étant très largement supérieure à celle des pores, on reste dans un système fermé.

Les deux diamants sont parfaitement alignés et parallèles (Figure 16 2C), avec au milieu l'échantillon à étudier, à l'aide d'un système cylindre/piston ou des guides. L'application de la force (Figure 16 2D) et donc l'augmentation de la pression s'effectue de deux façons selon les cellules :

- A l'aide de vis que l'on serre manuellement
- Ou avec une membrane métallique reliée à une bouteille de gaz d'hélium (qui permet de travailler à très basse température) : la pression membranaire est mesurée in situ et permet un ajustement précis.

La cellule à enclumes de diamant est maintenant fermée et correctement préparée.

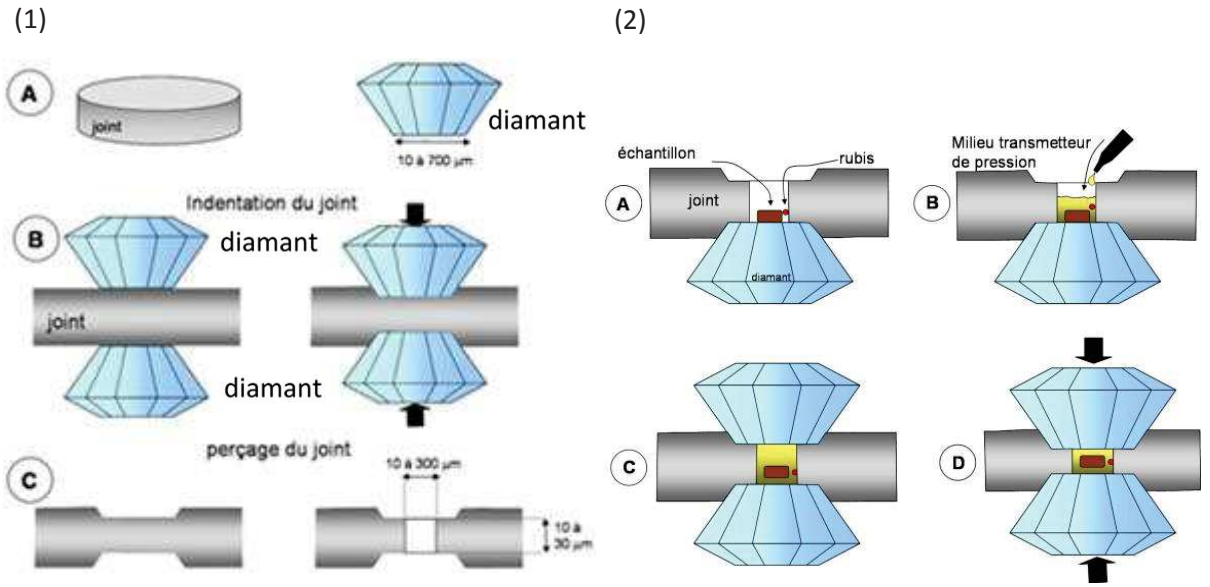


Figure 16 : Schéma de la préparation d'un joint métallique à gauche (1) et d'un chargement d'une cellule à droite (2).
Illustration réalisée par Philipe Gillet (http://planet-terre.ens-lyon.fr/article/cellule-diamant.xml)

C) Particularité de la cellule à enclumes de diamant

Au final on a donc un système avec l'échantillon pouvant atteindre des pressions élevées (allant jusqu'à 50 GPa) et permettant le passage de rayons X ou d'un rayonnement infrarouge. Cela est permis grâce à la géométrie particulière des diamants Boehler-Almax qui laisse une ouverture angulaire de 80° comme le montre la Figure 17. Cette limitation d'ouverture angulaire va conduire à une restriction de l'espace réciproque accessible.

Il faut également considérer le système en entier, c'est-à-dire tout ce qui est nécessaire pour réaliser la pressurisation. De nombreux systèmes ont été réalisés afin d'optimiser le dispositif final : ceux qui sont couramment utilisés sont les cellules Merrill-Basset (notamment utilisées par rapport à leurs petite taille ce qui est pratique pour les expériences de laboratoire) et les cellules à membrane. Voir Figure 18. Les premières utilisent des vis afin d'augmenter la pression alors que les secondes utilisent une membrane métallique reliée à une bouteille de gaz d'hélium par un fin tuyau métallique (un capillaire) permettant de pousser le piston et le diamant afin d'augmenter la pression de manière précise.

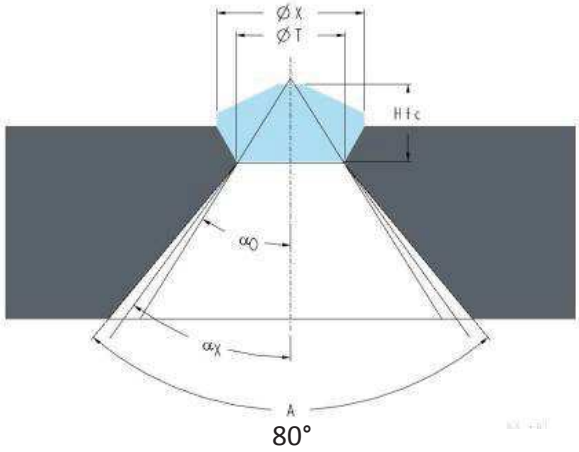


Figure 17 : Schéma d'un diamant Boehler-Almax
Illustration de la documentation sur les diamants Boehler-Almax (http://www.almax-easylab.com/TypeIIacBoehlerAlmaxdesign.aspx)

(a) (b)

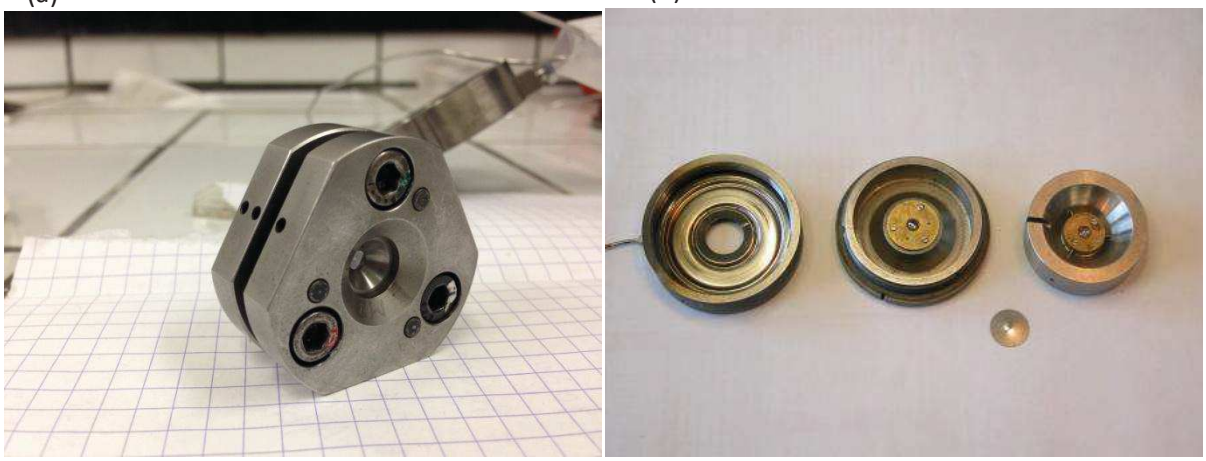


Figure 18 : a) Photo d'une presse Merrill-Basset. b) Photo d'une CED à membrane avec de gauche à droite le capot avec la membrane reliée par un capillaire au système de compression (gonfleur), le corps de la cellule qui supporte un des diamants et le piston mobile avec le deuxième diamant déplacé par l'action de la membrane
Photo b) provenant de l'université de Lyon (http://plece.univ-lyon1.fr/index.php/uipements-mainmenu-38/dac)

3) Diffraction des rayons X

A) Principe

Les rayons X sont des radiations électromagnétiques disposant d'une longueur d'onde de l'ordre de l'Angström. Un cristal, agencement d'atomes se répétant périodiquement dans les trois dimensions, a des distances interatomiques du même ordre de grandeur : ils vont pouvoir diffracter les rayons X. Lorsque l'on représente ce cristal par le schéma de la **Figure 19**, on peut voir que le chemin optique entre deux rayons X particuliers représentés vaut $\mathrm{AC} + \mathrm{CB} = 2\mathrm{d}\sin\theta$. Ces deux rayons vont interférer de manière constructive lorsque la différence de marche est égale à un nombre entier n de longueur d'onde.
C'est la loi de Bragg :

Équation 9 $$\boldsymbol{2d\sin\theta = n\,\lambda}$$

Où d : distance interréticulaire

θ : angle de Bragg (angle du faisceau X incident sur les plans réticulaires)

n : nombre entier

λ : longueur d'onde du faisceau X incident

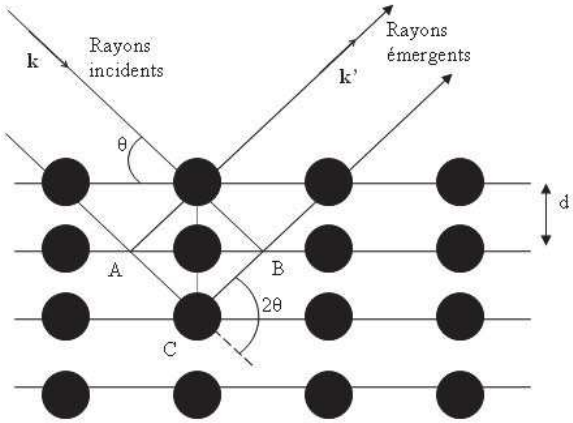


Figure 19 : Schéma de réflexion des rayons X sur un cristal avec k le vecteur d'onde (de norme 1/λ) Illustration provenant de « Techniques et études des structures cristallines » de Christophe Aronica Et Erwann Jeanneau (http://culturesciencesphysique.ens-lyon.fr/ressource/Diffraction-rayons-X-techniques-determination-structure.xml)

Dans le cas présenté on se trouve en géométrie de réflexion, mais on peut également se mettre en géométrie de transmission : ce sera notamment le cas lorsque l'on utilise une cellule à enclumes de diamant.

L'intensité du signal diffractée est une donnée importante à analyser du fait qu'elle dépend de la nature des atomes et de leurs positions suivant le facteur de structure :

Équation 10 $$F_{calc,hkl} = \sum_j^{maille} f_j \, e^{2\pi i(hx_j+ky_j+lz_j)}$$

Où : x_j , y_j, z_j : les coordonnées de l'atome j dans la maille

$f_j = f_0 \, e^{(-B_j \frac{\sin(2\theta)}{\lambda^2})}$: le facteur de forme de l'atome j avec B_j le facteur de déplacement atomique

L'intensité mesurée est proportionnelle au carré du module du facteur de structure et permet de déterminer la nature atomique des éléments chimiques et leur position dans la maille ; il est donc possible de caractériser entièrement le motif cristallin. (Équation 11)

Équation 11 $$|F_{hkl}|^2 = \frac{I_{hkl}}{K_0 L_{hkl} \, P_{hkl} \, T_{hkl} \, Ts_{hkl} m_{hkl} Pr_{hkl}}$$

Avec I_{hkl} : intensité de la réflexion hkl
K_0 : facteur d'échelle commun à toutes les raies du diffractogramme qui regroupe les différents termes constants lors de l'enregistrement (caractéristiques du montage expérimentale et caractéristiques physique de l'échantillon)
$L_{hkl}.P_{hkl}$: facteur de Lorentz-polarisation pour la raie hkl
T_{hkl} : facteur de transmission pour la raie hkl
Ts_{hkl} : facteur de microabsorption de rugosité de surface pour la raie hkl
M_{hkl} : facteur de multiplicité pour la raie hkl
Pr_{hkl} : coefficient d'orientation préférentielle pour la raie hkl

B) Le « problème de phase »

Le plus grand problème pour déterminer une structure cristalline est l'absence d'information sur la phase du facteur de structure : en effet expérimentalement on va pouvoir mesurer l'amplitude du facteur de structure mais pas sa phase. C'est ce que l'on appelle le « problème de phase ».

Or la phase est un paramètre important de ce facteur de structure. Pour pallier à cela il faut utiliser la densité électronique de la maille qui est obtenu par transformée de Fourier inverse sur le facteur de structure :

Équation 12 $$\rho\,(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{hkl} F_{hkl} \, e^{-2\pi i(hx+ky+lz)}$$

F_{hkl} peut s'exprimer en notation complexe (avec un module et une phase) :

Équation 13 $$F_{hkl} = |F_{hkl}| \, e^{i\alpha_{hkl}}$$

La densité électronique de la maille devient alors :

Équation 14 $$\boldsymbol{\rho\ (x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}|F_{hkl}|\ e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+\ i\alpha_{hkl}}}$$

Où V est le volume de la maille.

F_{hkl} le facteur de structure.

x , y, z les coordonées de l'atome dans la maille.

α_{hkl} la phase.

Il existe plusieurs méthodes pour déterminer la structure cristalline avec la densité électronique de la maille : les méthodes « directes », « Patterson » ou « itératives » par exemple. Etant donné que l'on possède la structure partielle du nanocomposite synthètisé, celle que nous avons utilisé est appelée synthèses de Fourier différences. Elle consite à réaliser la différence entre la densité électronique de la maille observée et densité électronique de la maille calculée.

Équation 15 $$\boldsymbol{\Delta\rho\ (x,y,z) = \rho_{obs}\ (x,y,z) - \rho_{calc}\ (x,y,z)}$$

Avec chaques termes :

Équation 16 $$\boldsymbol{\rho_{calc}\ (x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}|F_{calc}(hkl)|\ e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+\ i\alpha_{calc}(hkl)}}$$

Équation 17 $$\boldsymbol{\rho_{obs}\ (x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}|F_{obs}(hkl)|\ e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+\ i\alpha_{vrai}(hkl)}}$$

L'Équation 16 donne les maxima de densité aux positions des atomes du modèle structural utilisé, tandis que l'Équation 17 donne les maxima de densité correspondant à la structure réelle.
Comme les phases α_{vrai} ne sont pas connues, il faut faire l'approximation $\alpha_{vrai} \approx \alpha_{calc}$ ce qui est vrai d'autant plus que le modèle initial est proche de la structure réelle. On a donc au final :

Équation 18 $$\boldsymbol{\Delta\rho\ (x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_{hkl}(|F_{obs}(hkl)| - |F_{calc}(hkl)|)\ e^{-2\pi i(hx+ky+lz)+\ i\alpha_{calc}(hkl)}}$$

Ainsi lorsqu'il manque des atomes on va pouvoir l'observer à l'aide de cartes de Fourier différence. Celles-ci permettent également de repérer les anomalies dans le modèle initial se traduisant par un excès de densité se trouvant à proximité d'un défaut de densité. S'il s'agit du mauvais atome qui est placé on va avoir un excès (atome trop léger dans le modèle) ou un défaut (atome trop lourd dans le modèle) de densité électronique au niveau de l'atome concerné.

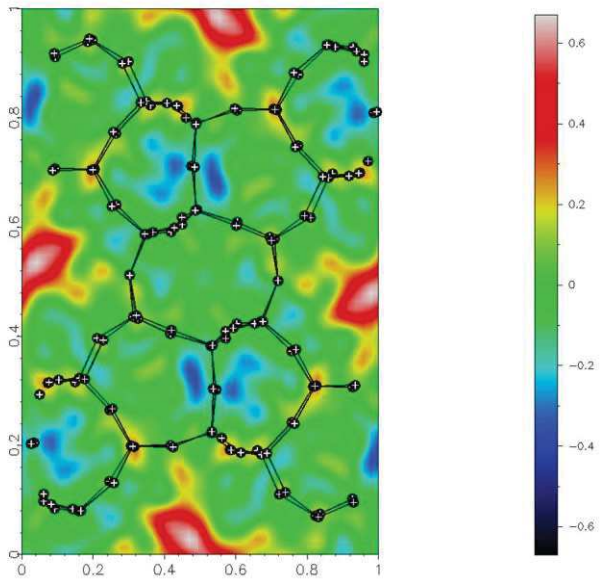


Figure 20 : Carte de Fourier différence permettant de déterminer la position des atomes manquant représentés par les zones rouges (cas du nanocomposite silicalite/polyCO)[125].

Une carte de Fourrier différence permet de superposer la charpente ce qui met en valeur les atomes manquants en rouge. La charpente doit être superposée sur une zone de densité 0 sinon cela veut dire qu'il y a un problème avec la charpente (Figure 20). Au final à l'aide de cette méthode on va pouvoir compléter le modèle structural.

C) Techniques expérimentales

Selon la nature de l'échantillon (un monocristal de l'ordre de 0.1 mm ou une poudre cristalline constituée de cristaux microscopiques (un matériau polycristallin)) il va y avoir une méthode particulière.

a) Les monocristaux

Un monocristal est composé d'un seul arrangement périodique du même motif. Les cristaux étant des systèmes anisotropes du fait de leurs paramètres de maille différents (hormis dans le cas du cubique), ils ont une direction privilégiée pour la propagation de la lumière : c'est ce que l'on appelle le phénomène de biréfringence (qui permet généralement une première sélection parmi tous les cristaux).

Afin de réaliser la caractérisation, un cristal est sélectionné visuellement (notamment pour sa forme) et est ensuite monté sur une tige ou une Cryo-Loop en étant fixé respectivement à l'aide d'un vernis ou de Paratone-N (pour travailler à basse température) qui ne diffracte pas. Cette tige ou Cryo-Loop est ensuite disposée sur une tête goniométrique ce qui va permettre de faire tourner le cristal sur 3 angles afin de faire diffracter tout les plans interréticulaires.

Une fois ce cristal exposé aux rayons X on obtient alors une image constituée des taches de diffractions dont l'angle de diffraction est relié à la distance interréticullaire de la maille unitaire du cristal par la loi de Bragg (Équation 9). Voir Figure 22a.

b) Les poudres

Pour les matériaux polycristallins on va devoir utiliser une autre technique pour les caractériser : celle-ci reste néanmoins rapide et non destructive. Une poudre est constituée de microcristaux idéalement disposée dans toutes les orientations cristallines possibles. Ainsi on perd l'orientation (on passe de 3D à 1D) et on va avoir un recouvrement des taches (Figure 21).

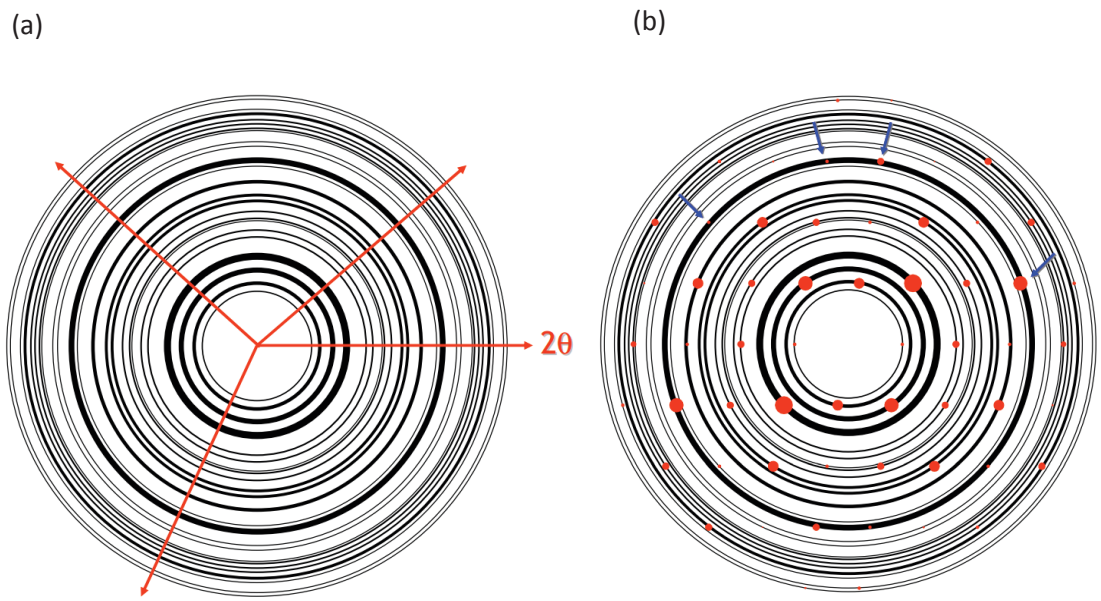


Figure 21 : a) Représentation de la perte de l'orientation. b) Mise en évidence du recouvrement des taches

La préparation dans ce cas là est plus simple : il suffit de disposer la poudre sur un support qui ne diffracte pas (généralement en plexiglass). L'échantillon reste fixe tandis que la source et le détecteur du dispositif bouge, toujours afin de faire varier l'angle θ précédent (Équation 9).

L'image de diffraction obtenue est constituée des anneaux de Debye Scherrer dont l'angle de diffraction est relié à la distance interréticulaire de la maille unitaire du cristal par la loi de Bragg (voir Figure 22.b).

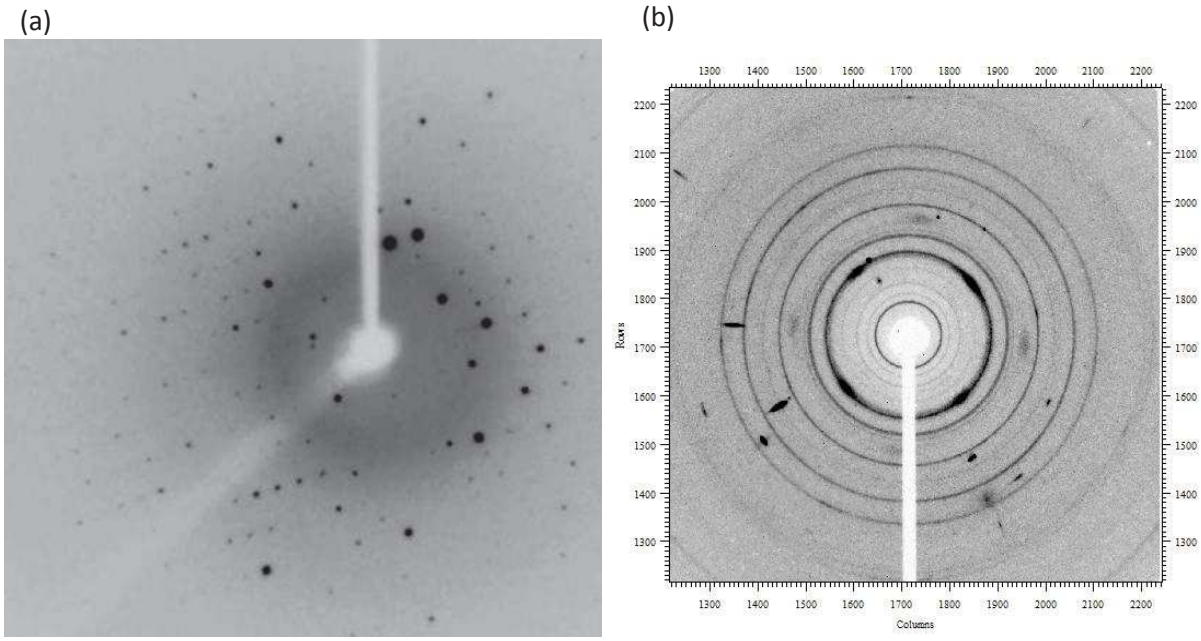


Figure 22 : a) Exemple d'une image de diffraction d'un monocristal b) Exemple d'une image de diffraction d'une poudre.

D) Cas pour une étude sous pression

La diffraction des rayons X sur poudre permet de déterminer la structure cristalline d'un matériau avec une source de rayon X de laboratoire ou de synchrotron. Dans le cas d'une étude sous pression, ces données sont obtenues en transmission par la méthode classique de dispersion angulaire de Debye Scherrer (Figure 22.2). Couplé avec une cellule à enclumes de diamant on va alors pouvoir étudier in situ l'évolution de cette structure en fonction de la pression appliquée sur l'échantillon.

Cependant il faut noter que l'utilisation d'une cellule à enclumes de diamant réduit la qualité des diffractogrammes obtenus et rend plus difficile l'accès à la structure fine (coordonnées des atomes de la charpente et du polymère dans les pores pour les nanocomposites). Tout d'abord cela est dû à la géométrie de la cellule à enclumes de diamant qui permet une ouverture angulaire de 80° ce qui limite l'accès à l'espace réciproque. Ensuite cela s'explique par la contribution de la presse qui augmente la présence de fond continu présent à cause de l'effet Compton : il s'agit d'une diffusion élastique qui est observée lorsqu'un photon incident entre en collision avec un électron libre d'un atome. Il y a également des taches du diamant diffracté ainsi que la diffraction du joint qui vont nuire à la qualité du diffractogramme.

La diffraction du joint est notamment due à la taille du faisceau. En effet dans le cas d'échantillons poudres au laboratoire celui-ci doit être suffisamment grand pour diffracter une grande partie de la poudre mais celui-ci entre également en interaction avec le joint le faisant diffracter également.

Pour avoir ces informations sur la structure fine il est nécessaire d'avoir des diffractogrammes avec une bonne résolution et un rapport signal sur bruit élevé, c'est pour cela qu'il faut utiliser un rayonnement synchrotron (Voir Utilisation d'un rayonnement synchrotron). Avec une source laboratoire on obtient alors uniquement les paramètres de maille et donc le volume du matériau.

E) Mise en place d'un nouveau dispositif expérimental

Afin de réaliser ces études en pression au laboratoire, deux dispositifs étaient utilisables. Quel que soit le système utilisé la préparation de la CED reste la même, seul la mise en place de celle-ci dans l'environnement va varier.

Etant donné que l'échantillon se trouve à l'intérieur d'une cellule à enclumes de diamant, la source utilisé est une source au molybdène (Kα(Mo) = 0.71073 Å) : en effet afin de traverser les diamants il faut un faisceau suffisamment énergétique et donc avoir une longueur d'onde faible. Par contre lorsque l'échantillon est récupéré à la fin de la synthèse, la caractérisation peut se faire avec une source Cu Kα(Cu) = 1.54056 Å) qui est donc moins énergétique mais permet une meilleure résolution.

Le premier est un diffractomètre en transmission avec un détecteur image plate. Il s'agit d'une source molybdène où la radiation K_α (K_α (Mo) = 0,71073Å) est délivrée par un tube microfoyer de 800W et un filtre Zr. Le faisceau est alors réduit à un diamètre de 100 microns et guidé aussi près que possible de l'échantillon (grâce à une fibre à rayons X). Avec ce montage il faut 3 jours pour obtenir les clichés de diffractions.

Afin améliorer la qualité des données, on a décidé de travailler en pression sur un diffractomètre Gemini (diffractomètre 4 cercles avec détecteur CCD, collimateur 0.5 mm, source Mo : K_α (Mo) = 0,71073Å) utilisé pour les monocristaux afin de travailler sur poudre (et avec cellule à enclumes de diamant). (**Figure 23**)

(a) (b)

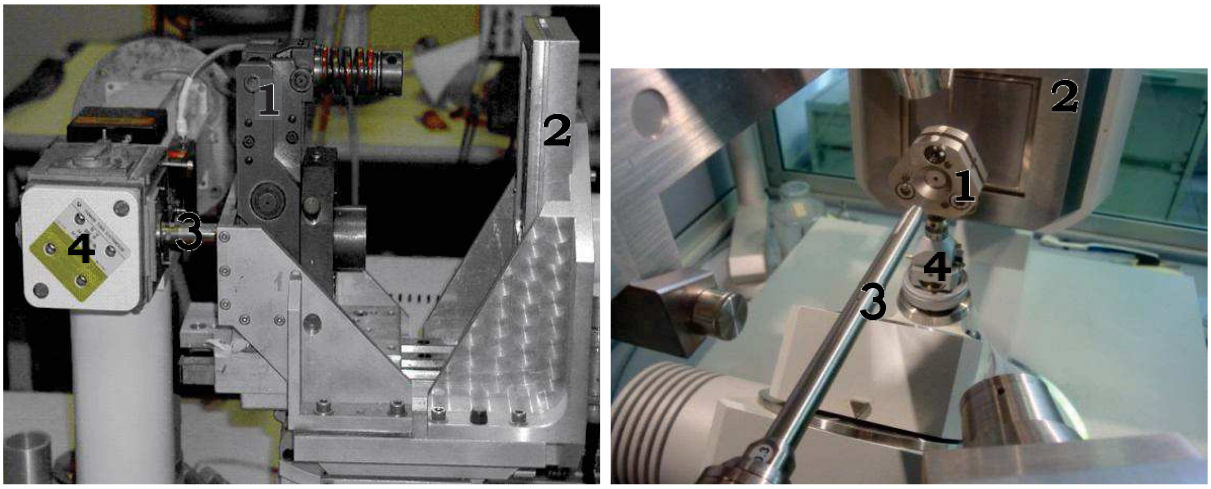


Figure 23 : a) Photo du diffractomètre en transmission avec un détecteur image plate. 1. CED 2. Détecteur image plate 3. Fibre pour rayons X 4. Source Molybdène. B) Diffractomètre 4 cercles mis en place pour travailler en pression. 1. CED 2. Détecteur CCD 3. Collimateur 4. Tête Goniométrique

Ce second dispositif a été mis en place sur la Plateforme d'Analyse et de Caractérisation du Pôle chimie Balard.

Les anneaux de diffractions sont enregistrés par un détecteur CCD disposé à une distance minimale de l'échantillon dans le but d'augmenter la gamme angulaire et d'obtenir une intensité suffisante (dans notre cas 65 mm car il faut pouvoir effectuer les rotations de la CED et laisser la place au beam stop afin de bloquer le faisceau direct qui endommagerai le détecteur CCD). De meilleurs résultats sont obtenus et en moins de temps comparé au dispositif image plate « classique » (diffractomètre poudre en transmission avec détecteur image plate) vu précédemment : le temps d'acquisition nécessaire est passé de 3 jours à seulement 2h pour de meilleurs diffractogrammes avec une augmentation du rapport signal sur bruit. **Figure 24**.

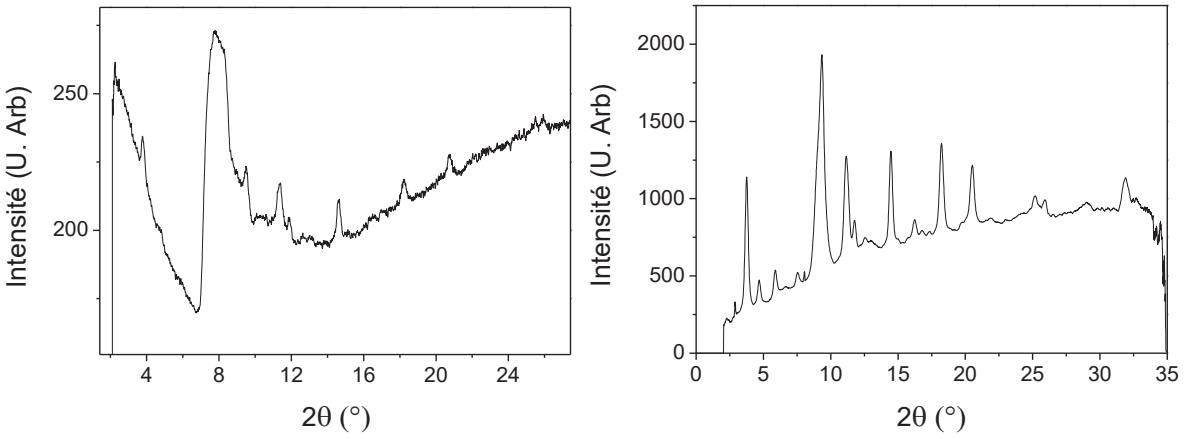


Figure 24 : Comparaison d'un diffractogramme de la ZSM-22 à 0 GPa d'un dispositif classique à gauche et un diffractomètre 4 cercles à droite.

Malgré la mise en place de ce nouveau dispositif, il existe toujours certaines limites. L'une d'entre elle est la divergence du faisceau (de l'ordre de 5 mrad) qui limite la résolution que l'on va avoir. Il y a également la brillance, qui permet de réaliser l'expérience de diffraction plus rapidement et d'augmenter le rapport signal/bruit, qui est limitée en laboratoire.

F) Utilisation d'un rayonnement synchrotron

Un synchrotron est un grand instrument destiné à produire un rayonnement électromagnétique qui est ensuite envoyé sur les matériaux à caractériser.

Pour créer ce rayonnement, un faisceau d'électrons tourne dans l'anneau de stockage et est accéléré à l'aide de dispositifs magnétiques (les aimants de courbures). Les électrons perdent alors de l'énergie sous forme d'une lumière appelée rayonnement synchrotron. Cette lumière est suffisamment énergétique pour qu'elle pénètre la matière permettant ainsi de l'étudier. Le rayonnement synchrotron possède un spectre d'émission allant de l'infrarouge aux rayons X ce qui permet de réaliser quelques méthodes spectroscopiques (voir **Tableau 1**) et ainsi caractériser la matière. Les stations d'expériences où travaillent les équipes de chercheurs sont appelées les lignes de lumières.

Lorsque l'on veut étudier un matériau à l'aide d'interaction rayonnement-matière il va falloir faire un compromis entre la résolution finale et l'énergie nécessaire pour avoir le phénomène de diffraction. En effet une énergie trop importante aurait pour conséquence une faible résolution et donc la perte d'information.

L'autre paramètre à prendre en compte en diffraction est la brillance qui tient compte de plusieurs paramètres :

- Le nombre de photons produit par second
- La divergence angulaire du faisceau de photons
- La section efficace du faisceau
- Les photons dans une largeur de bande (BW) de 0.1% de la longueur d'onde centrale

On a alors la formule de la brillance suivante :

$$brillance = \frac{photon}{seconde * mrad^2 * mm^2 * 0.1\%\ BW}$$

L'unité de la brillance est souvent abrégé ub pour unité de brillance. Plus la brillance est élevée et plus les photons d'une longueur d'onde et d'une direction donnée sont concentrés en un endroit par unité de temps.

Lorsque l'on se trouve sous rayonnement synchrotron la brillance est nettement plus élevée (d'un facteur minimum de $10^{\wedge 5}$) comparée à une source laboratoire : elle est de 10^{20} ub dans les synchrotrons de 3ème génération contre 10^{10} ub en laboratoire. Voir **Figure 25**.

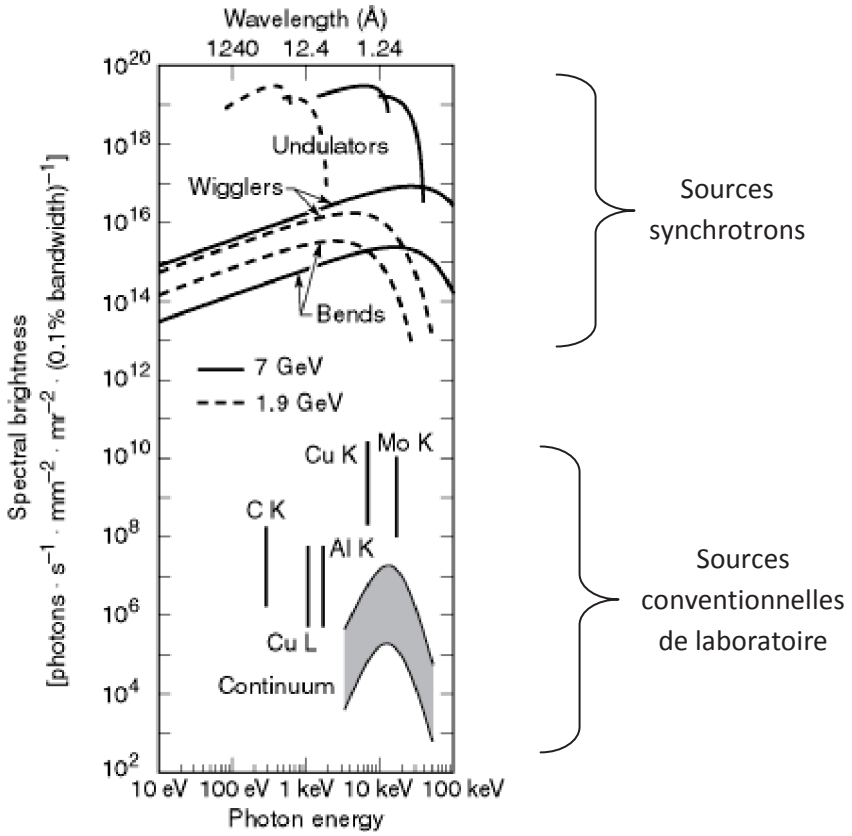


Figure 25 : Brillance en fonction de l'énergie des photons
Illustration de « X-Ray Data Booklet Section 2.1 Characteristics of Synchrotron Radiation » de Kwang-Je Kim (http://xdb.lbl.gov/Section2/Sec_2-1.html)

Afin d'avoir une résolution suffisante, des études en diffraction des rayons X ont été faites en synchrotron (SOLEIL et ESRF qui sont des synchrotrons de 3ème génération). En effet le faisceau dispose d'une divergence inférieure à 0.5 mrad. Cela permet notamment de déterminer la position des atomes de la charpente de la zéolithe et du polymère qui se trouve à l'intérieur des pores.

Lors des discussions sur l'étude en DRX la nature de la source sera alors précisé (source synchrotron ou laboratoire).

Les expériences synchrotrons ont été réalisées à l'ESRF de Grenoble sur la ligne ID09A équipée d'un onduleur. La ligne permet donc d'envoyer le rayonnement synchrotron sur l'échantillon à analyser. Il s'agit d'un faisceau monochromatique pour une longueur d'onde avoisinant les 0.4141 Å, qui est la longueur d'onde optimale de la ligne afin d'avoir un maximum de flux. Celui-ci diffracte et l'information est récupérée à l'aide d'un détecteur à panneau plat MAR555. Avec ce système, la taille du point focale est d'environ 20 microns.

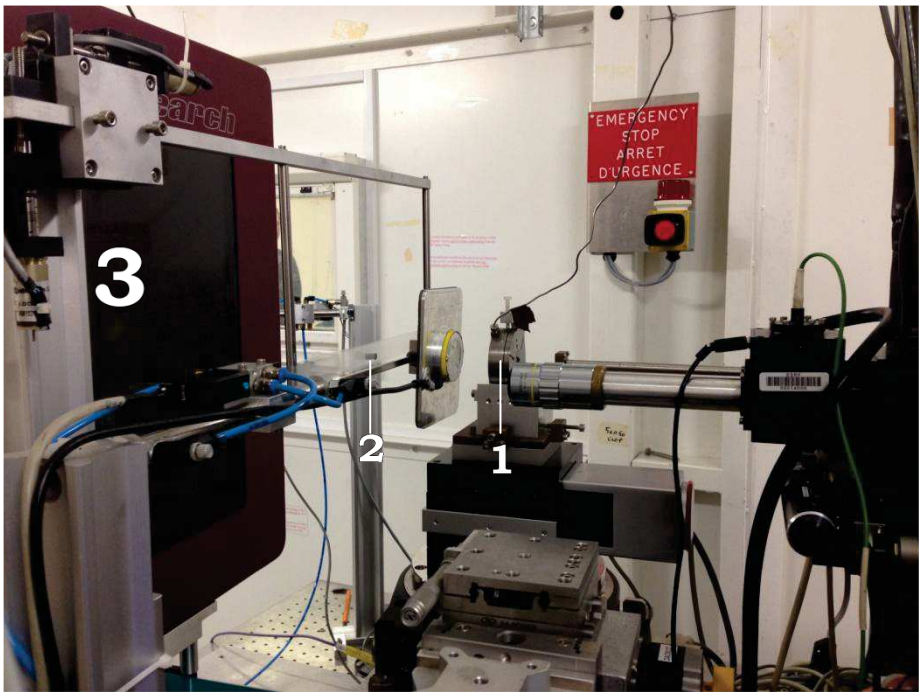


Figure 26 : Photo du dispositif à l'ESRF 1. CED 2. Beam stop 3. Détecteur à panneau plat MAR555.

G) Traitement des données

Une fois les images obtenues, celles-ci sont traitée avec le logiciel Fit2D (développé par l'ESRF, voir le protocole suivi en annexe) qui permet d'obtenir les diffractogrammes.

Les données structurales sont généralement traitées dans un premier temps par méthode LeBail. En effet il s'agit d'une méthode d'ajustement d'un diffractogramme expérimental par un diffractogramme simulé, qui ne nécessite pas un calcul de l'intensité via les facteurs de structure. Cette méthode, qui ne requiert pas un modèle structural, consiste à affiner les paramètres de maille, les profils de raies et l'intensité des pics à l'aide du groupe de symétrie.

La formule mise en jeu est :

Équation 19 $$y_{i,c} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,c}^k \quad \text{avec} \quad y_{i,c}^k = I_{hkl}\Phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right)$$

Au départ il est nécessaire de générer un fichier contenant toutes les valeurs possibles des couples ($2\theta_k$, I_{hkl}) pour le diffractogramme étudié (dans le cas du logiciel Fullprof il s'agit du fichier HKL). Les valeurs de $2\theta_k$ sont obtenues à partir du groupe d'espace et des valeurs approchées des paramètres de maille, tandis que les intensités I_{hkl} vont êtres fixée de manière à être égales au départ (50% de la valeur maximum observée). Ce fichier ainsi crée permet de calculer les valeurs de $y_{i,c}^k$.
L'algorithme de H.M. Rietveld est ensuite appliqué :

Équation 20 $$y_{i,obs}^k = \left(y_{i,obs} - y_{i,f}\right)\left(\frac{y_{i,c}^k}{\sum_k y_{i,c}^k}\right)$$

Pour la raie k on peut obtenir une estimation de l'intensité observée I_{obs}^k par la relation :

Équation 21

$$I_{obs}^{k} = \sum_i y_{i,obs}^{k}$$

Comme le processus est itératif les I_{obs}^{k} obtenues constituent les I_{hkl} du cycle suivant.
L'intensité I_c^k de la raie k est ensuite déterminée à l'aide de la formule suivante :

Équation 22

$$I_c^k = \sum_i y_{i,c}^{k} = \sum_i I_{hkl} \Phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right) = \sum_i I_{obs} \Phi\left(\frac{2\theta_i - 2\theta_k}{H_k}\right)$$

Il est important de noter que plus les raies sont individualisées plus le LeBail est fiable. En effet lorsque l'on a des raies qui se superposent, le Lebail va attribuer une intensité égale à celles-ci. (Figure 27)

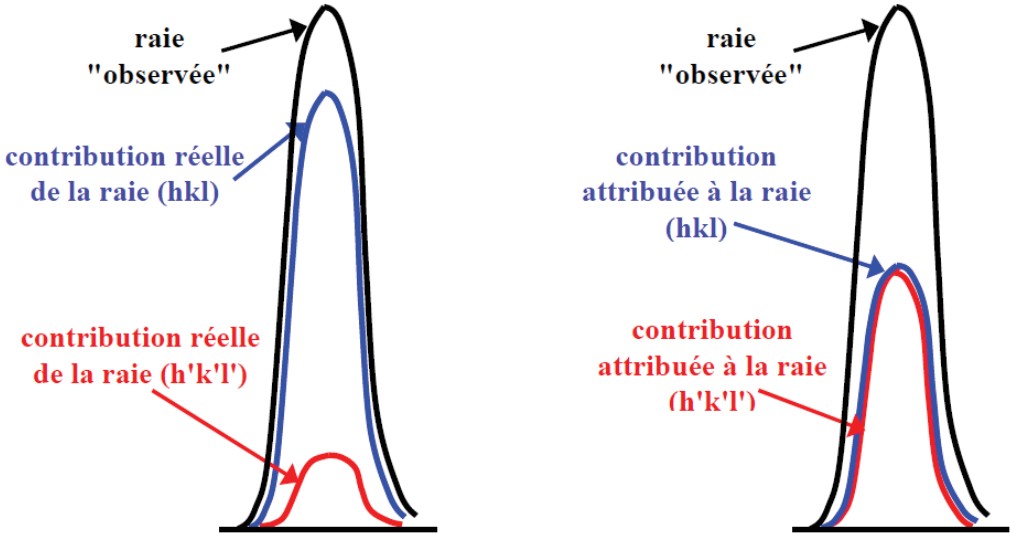


Figure 27 : Illustration des « erreurs » d'attributions d'intensités avec l'algorithme de LeBail dans le cas d'une superposition de raies.
« Introduction à la pratique de la diffraction des rayons X par les poudres » de Pierre Gravereau

Une fois les valeurs obtenues avec la méthode LeBail raisonnables, elles sont utilisées comme départ pour un affinement Rietveld qui lui nécessite un modèle structural pour simuler un diffractogramme. Il faut noter que les positions des différents atomes sont fixes dans le cas d'une source du laboratoire (qui ne permet pas une résolution suffisante) et libre dans le cas d'une source synchrotron.

Dans la méthode Rietveld les valeurs observées y_{obs} sont comparées aux valeurs calculées y_c à l'aide de la formule suivante :

Équation 23

$$y_c(2\theta) = y_f(2\theta) + \left[S_0 \sum_k L_k P_k T_k m_k |F_{hkl}|^2 Pr_k \Phi\left(\frac{2\theta - 2\theta_k}{H_k}\right) As_k\right]$$

Les différents paramètres affinés, pour que ce diffractogramme simulé corresponde le plus possible au diffractogramme observé, sont les paramètres qui déterminent les positions, les formes et les intensités des raies via les paramètres structuraux atomiques (coordonnées réduites et paramètres de déplacements). En effet les intensités des raies I_k sont calculées à partir des facteurs de structure (Équation 10).

Pour ce qui est des valeurs calculés, celles-ci sont les mêmes que précédemment et correspondent à l'Équation 19 et l'Équation 22.

De l'autre coté pour les valeurs observées, l'information expérimentale est obtenue avec l'équation suivante :

$$y_{i,obs} = y_{i,f} + \sum_k y_{i,obs}^k$$

Si l'on a accès à l'information globale $y_{i,obs}$, on ne connait pas les contributions partielles expérimentales $y_{i,obs}^k$ des diverses raies k au point considéré. Pour l'obtenir il faut appliquer l'algorithme de H.M. Rietveld (Équation 20) ce qui permet par la suite de déterminer l'intensité observée grâce à l'Équation 21.

La qualité des affinements réalisées est ensuite mesurée à l'aide du facteur de fiabilité $R_p = \sum_i |y_{O,i} - y_{C,i}| / \sum_i y_{O,i}$ et du facteur de fiabilité pondéré $R_{wp}^2 = \sum_i w_i \left(y_{O,i} - y_{C,i}\right)^2 / \sum_i w_i \left(y_{O,i}\right)^2$, du « goodness of fit » $\chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}}\right)^2$ et du facteur de Bragg $R_{bragg} = \frac{\sum_{i=1,n} |I_{O,i} - I_{C,i}|}{\sum_{i=1,n} I_{O,i}}$.[134]

Ou : $y_{O,i}$: les intensités observées et i indique que la mesure a été réalisée à chaque $2\theta_i$

$y_{C,i}$: les intensités calculées et i indique que la mesure a été réalisée à chaque $2\theta_i$

$w_i = \frac{1}{y_{O,i}}$: facteur de pondération

$R_{exp} = \left(\frac{\mathrm{N - P + C}}{w_i \left(y_{O,i}\right)^2}\right)^{1/2}$: le facteur espéré avec N le nombre de points mesuré, P le nombre de paramètres à affiner et C le nombre de contraintes imposées

I_O et I_C représentent les intensités intégrées observées et calculées, et i indique que la mesure a été réalisée à chaque $2\theta_i$.

4) Spectroscopie infrarouge

A) Définition d'une méthode spectroscopique

L'objectif de ces méthodes est de récupérer des informations des spectres, qui relatent la variation d'intensité en fonction de la longueur d'onde, en sondant la matière afin de déterminer par exemple la structure des molécules qui composent le matériau, la présence de groupe fonctionnels ou réaliser un suivi réactionnel. Ces techniques ont l'avantage de ne pas détériorer ou détruire le matériau.

Selon la longueur d'onde utilisée pour le rayonnement incident, l'interaction produite ne sera pas la même et sera analysée par la méthode appropriée à chaque méthode spectroscopique (voir **Tableau 1**).

Parmi les méthodes spectroscopiques, la spectroscopie infrarouge apporte les informations les plus utiles à l'étude de l'organisation des liaisons des matériaux siliciques et organiques (molécules et polymères).

Domaines de fréquences	Domaines	Interactions	Spectroscopie associée
Radiofréquences	$< 10^{-1}$ m	Spins nucléaires	RMN
Micro-ondes	10^{-3} à 10^{-1} m	Rotation	RPE, Résonnance ferromagnétique, rotationnelle
Infrarouges	800 nm à 10^{-3} m	Vibrations des liaisons	IR, vibrationnelle, Raman
Ultraviolet-visible	10^{-8} m à 800 nm	Electron de valence	UV-visible, fluorescence, spectrophotométrie, Brillouin
Rayons X	10^{-11} à 10^{-8} m	Electrons internes	SAXS, EXAFS, XANES, fluorescence X, EPMA, EDX
Rayons γ	$> 10^{-11}$ m	Effets photoélectriques, Diffusion Compton, Production de paires	Gamma, Mössbauer

Tableau 1 : Techniques spectroscopiques associées aux domaines de fréquences

B) Spectroscopie infrarouge

Cette méthode spectroscopique consiste à étudier les liaisons au sein du matériau. A une fréquence précise une liaison va rentrer en résonnance : l'énergie apportée est absorbée et on a donc une diminution de la transmission. Il ne reste plus qu'a tracer l'évolution de la transmission en fonction du nombre d'onde pour observer les variations.

Lorsque l'on a un cristal le comportement n'est plus celui d'une molécule mais comme un ensemble d'atome liés les uns les autres, le tout se comportant comme une infinité d'oscillateurs harmoniques ayant des constantes de forces k différentes (dépendant de la nature des atomes impliqué dans la liaison ainsi que de sa longueur).

On peut résoudre ce système grâce à la mécanique quantique avec une équation à un nombre fini de solutions, les énergies de liaison sont définies ainsi :

$$E_n = hc\bar{\nu}\left(n + \frac{1}{2}\right)$$

Où : E_n : énergie du niveau vibrationnel n de la liaison (en eV)

n : niveau vibrationnel quantique

h,c : constante de Planck et célérité de la lumière

$\bar{\nu}$: nombre d'onde du niveau vibrationnel en cm^{-1}

Pour que l'on observe une raie d'absorption infrarouge il faut qu'il y ait interaction entre le champ électromagnétique et l'un des dipôles constituant le matériau. Le champ oscillant périodiquement créée ainsi une vibration induite au sein de l'édifice cristallin en lui cédant de l'énergie. Le moment dipolaire devient proportionnel au déplacement :

$$\mu\,(r) = \mu_e + \mu_1\, r$$

Où : $\mu\,(r)$ et μ_e : respectivement les moments dipolaires à la distance r et à l'équilibre

$\mu_1 = \left(\frac{d_\mu}{d_r}\right)_e$: le moment dipolaire induit

Ce n'est que lorsque $\mu_1 \neq 0$ que l'on a une activité infrarouge, c'est pour cela que certains modes n'induisant pas de variation de moment dipolaire ne sont pas observables (certains modes d'élongations ou les déformations symétriques par exemple).

Au final dans le spectre infrarouge d'un édifice cristallin, chaque bande ou raie d'absorption transcrira une transition entre niveaux vibrationnels d'une vibration bien définie du réseau.

On découpe l'infrarouge en trois zones selon la longueur d'onde du rayonnement émis : le proche, le moyen et le lointain infrarouge pour des longueurs d'onde respective de 0.78 à 3 µm, 3 à 50 µm, 50 à 1000 µm. Il est important de noter que selon le type d'infrarouge, différents dispositifs et différentes techniques seront mises en œuvre.

Classement	Longueur d'onde	Fréquence (nombre d'onde)	Domaine d'étude
Infrarouge proche (PIR, IR-A, NIR)	0.7 – 3 µm	14285 - 3333 cm^{-1}	Vibrations harmoniques
Infrarouge moyen (MIR, IR-B)	3 – 50 µm	3333 – 200 cm^{-1}	Elongation ou déformation des liaisons
Infrarouge lointain (LIR, IR-C, FIR)	50 – 1000 µm	200 - 10 cm^{-1}	Vibration collectives

Tableau 2 : Classement des longueurs d'ondes infrarouges selon la norme ISO 20473 :2007

C) Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Un dispositif classique de spectroscopie infrarouge fonctionne par spectroscopie dispersive : on envoie sur l'échantillon une lumière monochromatique avec une longueur d'onde donnée, et on mesure la quantité de lumière absorbée. Il ne reste plus qu'à faire varier la longueur d'onde pour obtenir le spectre d'absorption à l'aide de la loi de Beer-Lambert :

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Équation 24

$$\boldsymbol{A = -\log(T) = -\log(\frac{I}{I_0})}$$

$$A = \varepsilon bc$$

Avec : T la transmittance (quantité de lumière relative qui passe à travers l'échantillon)
I, I_0 respectivement l'intensité transmit et l'intensité incidente (en Wm^{-2})
A l'absorbance (quantité relative de lumière absorbée par l'échantillon)
ε l'aborption molaire (m^2 mol^{-1})
b la distance parcouru par la lumière dans l'échantillon (en m)
c la concentration molaire des espèces chimiques (en mol L^{-1})

Ici on a un spectromètre à transformée de Fourier (IRTF ou FTIR). Dans ce cas on va envoyer sur l'échantillon un faisceau de lumière composé de multiples fréquences et on mesure l'absorption de

l'échantillon. On réitère l'opération une multitude de fois en modifiant la combinaison des fréquences du faisceau incident et on obtient l'absorption en fonction des différentes longueurs d'ondes par transformée de Fourier.

Pour obtenir ce faisceau on utilise un interféromètre de Michelson. Il s'agit d'un dispositif constitué par deux miroirs M_1 et M_2 orthogonaux ainsi que d'une lame semi transparente (la séparatrice S) placée à 45° des axes des miroirs. Les rayons qui traversent cette lame (et ce dirige vers le miroir M_2) sont retardés par rapport à ceux qui sont réfléchis (et ce dirige vers le miroir M_1) : c'est pour cela que l'on ajoute une lame compensatrice C. (Figure 28)

Ainsi si l'on veut modifier la longueur d'onde de la lumière du faisceau incident, et avoir un faisceau sortant avec un spectre modulé dans le temps, il suffit de déplacer un miroir en le gardant toujours orthogonal par rapport à l'autre.

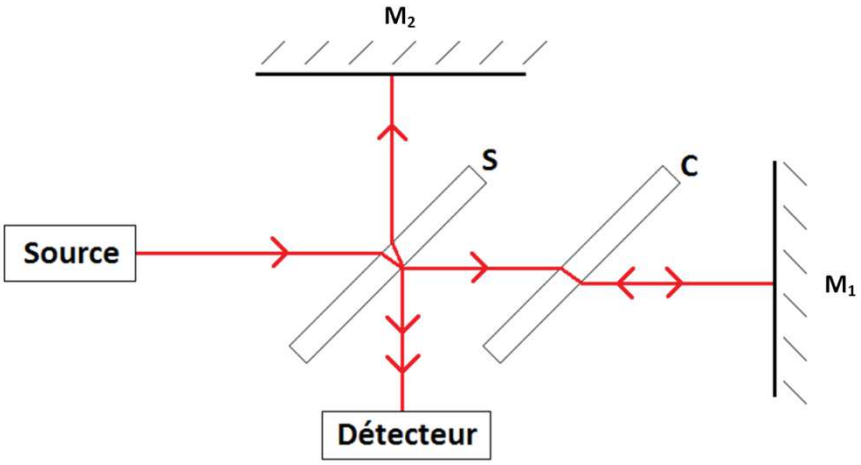


Figure 28 : Schéma d'un interféromètre de Michelson.

Caractériser par méthode infrarouge est utile pour étudier les changements au niveau structural à l'aide des bandes caractéristiques du matériau.

Les spectres IR sur les échantillons de départ ont été obtenus par méthode ATR (réflexion totale atténuée) qui consiste à mettre en contact avec une partie de l'échantillon un diamant : le faisceau infrarouge va se propager dans le cristal et va subir des réflexions totales ***au-delà d'un angle d'incidence à l'interface échantillon/cristal*** (dans le cas où l'indice de réfraction du cristal est supérieur à celui de l'échantillon, ce qui est souvent le cas car l'indice du diamant est élevé : 2,4) à l'exception d'une onde évanescente qui va être absorbée par l'échantillon. C'est cette onde évanescente qui pénètre l'échantillon de quelques micromètres ce qui retient une partie de l'énergie et atténue la réflexion totale. L'intensité de la lumière réfléchie I_R est alors mesurée par un détecteur de réflexion et la réflectance est définie comme $R = \frac{I_R}{I_0}$. L'intensité est ensuite convertie par transformée de Fourier inverse et le spectre est obtenu.

En pratique de nombreuses réflexions internes sont réalisées afin d'amplifier l'intensité d'absorption.

L'avantage de cette méthode est surtout d'un point de vue pratique, avec une préparation de l'échantillon minimale ainsi qu'un nettoyage du dispositif facile, mais permet aussi de travailler en température tout en étant une méthode très reproductible.

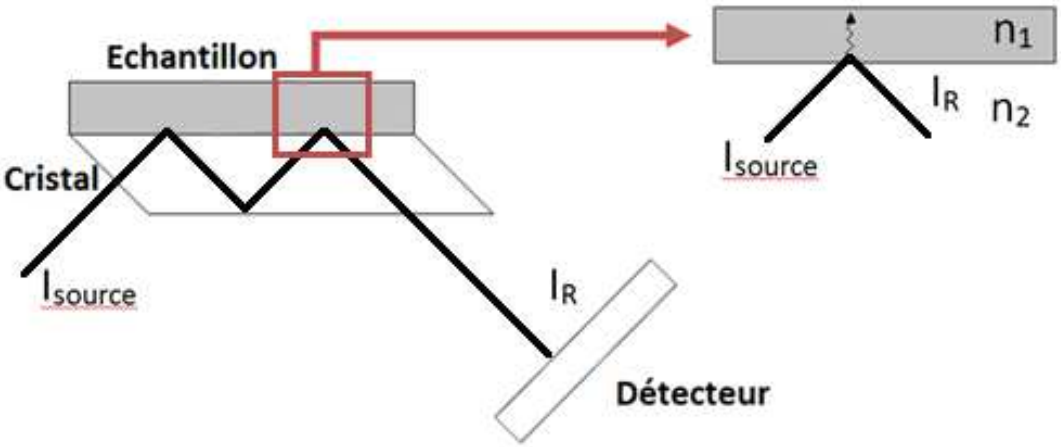


Figure 29 : Schéma du fonctionnement de l'ATR

D) Spectroscopie infrarouge sous pression

Comme indiqué précédemment il est possible de réaliser de la spectroscopie infrarouge sous pression à l'aide des cellules enclumes diamant.

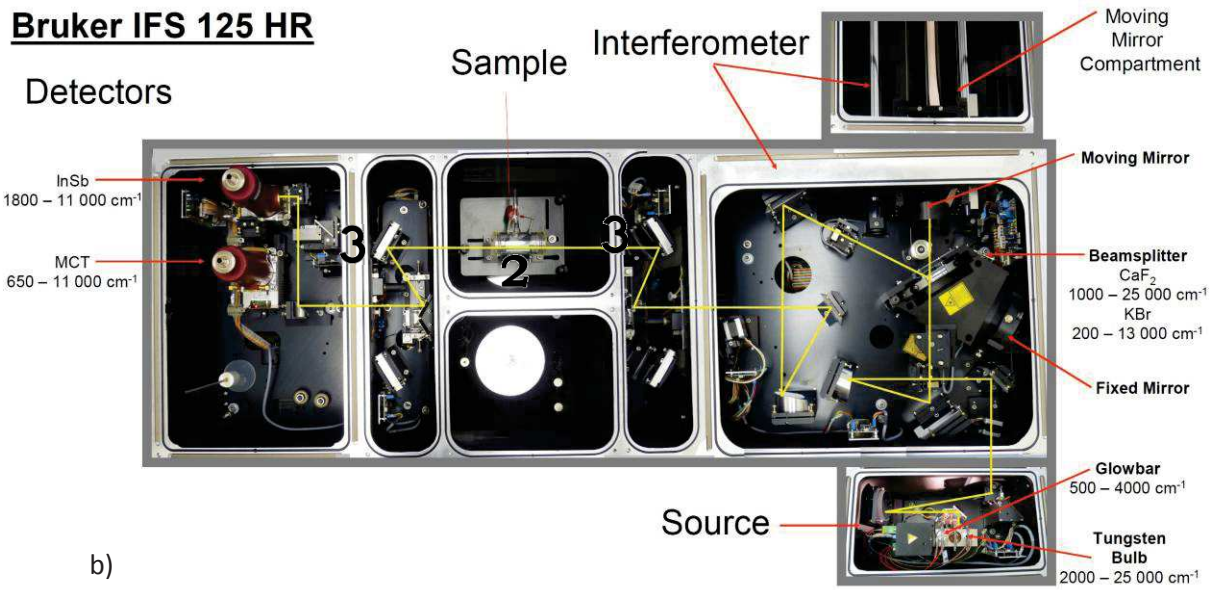
Les deux configurations pour étudier les matériaux sous pression ont été celle du laboratoire LENS (European Laboratory for Non-Linear Spectroscopy) à Florence et celle de la ligne AILES au synchrotron SOLEIL : la première à été utilisée pour le moyen infrarouge et la seconde pour le moyen et lointain infrarouge.

En effet au laboratoire LENS les spectres d'absorption ont été mesurés avec un spectromètre Bruker IFS-120[135] à transformée de Fourier (avec une précision de 0.002 cm^{-1} pour des fréquences atteignable de 10 à 15000 cm^{-1}). Celui-ci permet de travailler dans le moyen et proche infrarouge de 700 à 5500 cm^{-1} lorsque l'on travaille avec une cellule à enclumes de diamant. Afin de limiter la contribution de l'absorption de l'atmosphère et des perturbations acoustiques, l'expérience est réalisée sous vide à l'aide d'une pompe.

La taille du faisceau est de 8 mm en utilisant l'ouverture expérimentale la plus grande et sans condenseur de faisceau, et peut être réduite de 15 à 6 fois en faisant bouger les miroirs extérieur symétriquement.

La cellule à enclumes de diamant utilisée est une LOTO5[136] : elle dispose de deux diamants de type IIa avec des culasses de 600 microns. L'échantillon quand à lui est chargé dans un joint en acier inoxydable d'un diamètre de 160 micron et de 30 microns d'épaisseur.
La pression de l'échantillon est déterminée en mesurant la raie de fluorescence R_1 du rubis. Pour détecter cette fluorescence du rubis un miroir déplaçable peut être positionné le long du chemin optique, entre la CED et le détecteur. Un laser d'argon, d'une longueur d'onde de 514,532 nm, est focalisé sur le rubis. La fluorescence est alors collectée vers l'arrière en utilisant le même chemin et concentrée sur une fibre optique de 300 microns couplée à un spectromètre dédié avec un détecteur refroidit. Du fait des multiples optiques nécessaires pour focaliser le laser et recueillir la fluorescence de rubis, le spectre de fluorescence peut être mesuré en 10-20 secondes à la température ambiante.

a)



b)

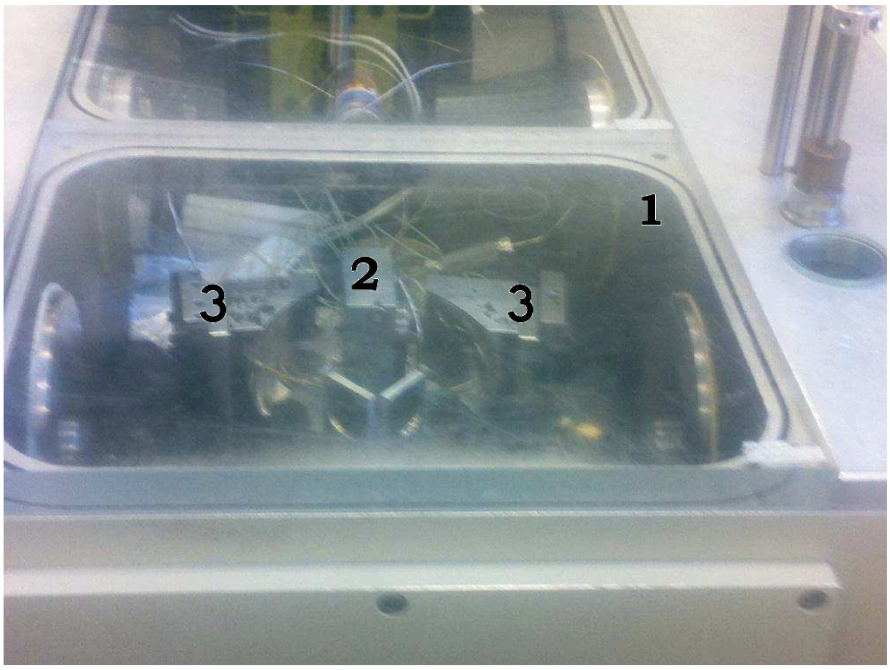


Figure 30 : a) Schéma du dispositif Bruker IFS-125 (qui ne diffère du modèle 120 qu'au niveau de la longueur du tunnel)

b) Photo du dispositif Bruker IFS-120 au cours de l'expérience.

1. Enceinte sous vide 2. Cellule à enclumes de diamant 3. Miroirs optiques du condenseur de faisceau

Le second dispositif utilisé est celui de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. Il utilise également la spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier avec un spectromètre Bruker IFS-125 modifié permettant de travailler avec le rayonnement synchrotron. L'utilisation du synchrotron conduit à un meilleur rapport signal sur bruit dû à la plus forte brillance du rayonnement. L'ensemble rend accessible le lointain, moyen et proche infrarouge de 5 à 15000 cm^{-1} avec une résolution de 0.008 cm^{-1}.

Dans le cas du moyen infrarouge il s'agit d'un couplage d'un détecteur MCT (« mercury cadmium telluride », 4000-400 cm^{-1}) avec une séparatrice de faisceau en KBr ; et dans le cas du lointain infrarouge d'un détecteur bolomètre (700-10 cm^{-1}) avec une séparatrices de faisceau en Mylar. Au final dans chacun des cas on obtient un spectre d'une résolution de 2 cm^{-1} car il faut faire un compromis avec le temps de la caractérisation : en effet si on double la résolution on double le temps d'acquisition.

Ici les séparatrices de faisceau et les détecteurs sont optimisés pour couvrir du proche au très lointain infrarouge. Si le point fort de la ligne est le lointain infrarouge cela est dû à l'implémentation de bolomètres rapides permettant d'augmenter le rapport signal/bruit comparé aux détecteurs classiques. De la même manière que précédemment, afin de limiter la contribution de l'absorption de l'atmosphère et des perturbations acoustiques, l'expérience est réalisée sous vide à l'aide de turbopompe à palier magnétique permettant d'atteindre 10^{-5} mbar.

Pour ce qui est de la cellule à enclumes de diamant, celle-ci est constituée d'un joint en acier inoxydable d'une épaisseur de 50 à 60 microns et d'un diamètre de 250 microns. Cela limite le lointain infrarouge à 50 cm^{-1} à cause de la limite de diffraction. Le chargement de l'échantillon est ensuite réalisé avec le milieu transmetteur de pression : le KBr pour le moyen infrarouge et le polyéthylène pour le lointain infrarouge (celui-ci diffère selon le cas afin qu'il soit transparent pour la gamme de nombre d'onde voulue et ne pas avoir sa contribution au niveau du spectre). Un rubis est ensuite ajouté afin de mesurer la pression en observant le déplacement de la raie R_1 de sa fluorescence.

Figure 31 : Photo d'un des deux dispositifs infrarouge de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL.

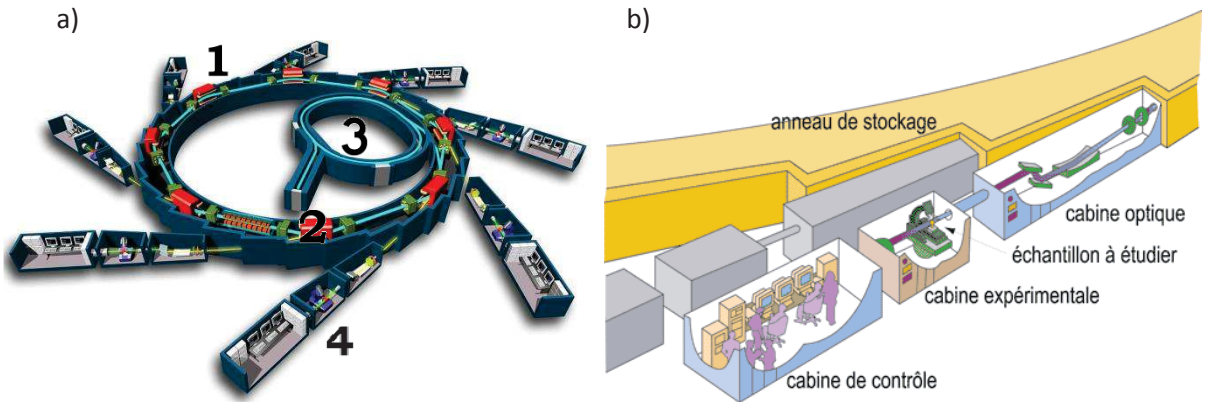


Figure 32 : a) Schéma de principe du synchrotron SOLEIL. 1. Anneau de stockage 2. Aimants de courbures 3. Accélérateur 4. Ligne de lumière. b) Schéma d'une ligne de lumière. Illustrations provenant du site de l'ESRF (http://www.esrf.eu/decouvrir/comment-ca-marche-ESRF/lignes-lumiere).

5) Méthode volumétrique

L'objectif de cette méthode est de déterminer la surface spécifique d'un solide, le volume et la taille des pores disponibles. Pour cela on va introduire dans les pores des quantités connues de molécules de diazote qui vont s'adsorber à l'aide des forces de Van der Waals. La mesure de la quantité de diazote adsorbée en fonction de la pression d'équilibre permet d'établir des isothermes de physisorption, qui sont traitées par différentes méthodes pour obtenir des informations sur la texture du solide. On obtient le volume poreux accessible par des méthodes de comparaison (t-plot ou α-s) et on calcule la surface spécifique en suivant la théorie Brunauer, Emmett et Teller (BET).
Pour le cas des solides microporeux tels que les zéolithes, les informations essentielles sont le volume et la taille des micropores (inférieur à 2 nm).

Les mesures volumétriques on été réalisées sur un appareil Micromeritics Tristar, dont la limite inférieure de pression ne permettait pas d'évaluer la taille des micropores. Elles se sont faites dans les conditions suivantes : 30 mg à 50 mg du matériau sont mis sous vide et à 250°C dans une cellule jusqu'à stabilisation de la pression à moins de 0.09 mbar afin de libérer les pores. La cellule est ensuite disposée dans l'appareil puis refroidie à 77K par immersion dans un bain d'azote liquide. Ensuite l'envoi de doses de diazote et la mesure de la pression à l'équilibre après adsorption permettent de tracer l'isotherme d'adsorption.

(a) (b)

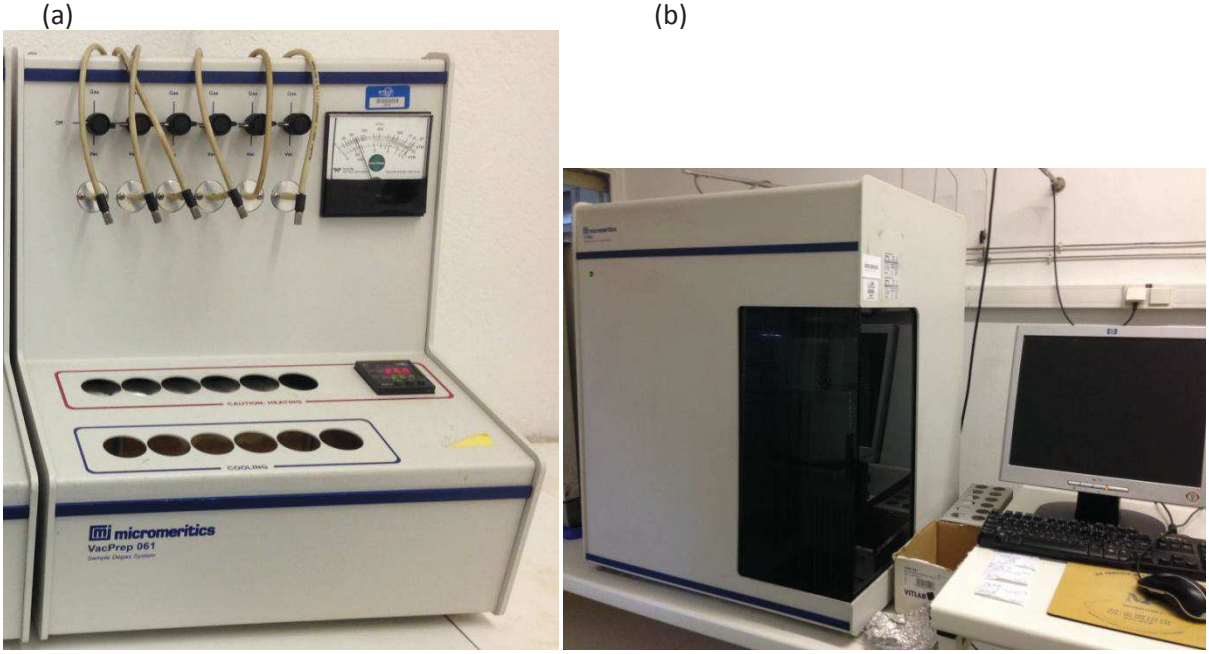


Figure 33 : a) Photo du dispositif permettant de mettre sous vide tout en chauffant le matériau
b) Photo du Micromeritics Tristar utilisé

6) Analyse thermogravimétrique (ATG)

Ici l'objectif est de déterminer la quantité de masse perdue lorsque l'on augmente la température : la température de vaporisation permettra de déterminer s'il s'agit de désorption d'humidité adsorbée, du solvant, ou de dégradation de l'agent organique. On sait alors la température minimale à atteindre pour dégager la porosité de la zéolithe au cours de la calcination.

Toutes les mesures ATG on été réalisées sur un appareil Perkin Elmer STA 6000 et se sont faites dans les conditions suivantes : une petite quantité du matériau dont la masse (entre 10 et 15 mg) a été mesurée et chauffée jusqu'à 900°C sous débit d'air reconstitué avec une montée de 5°C par minute.

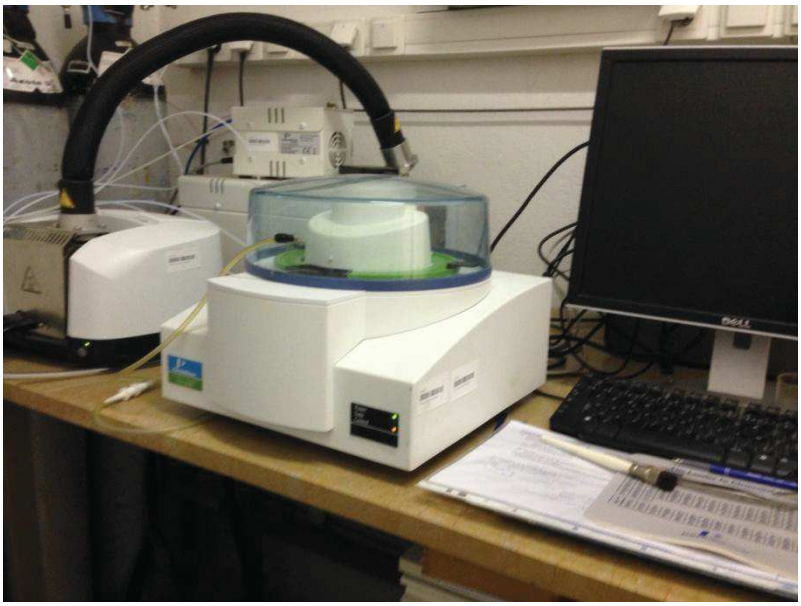


Figure 34 : Photo de l'appareil Perkin Elmer STA 6000 utilisé

7) Microscopie électronique à balayage (MEB)

Afin d'observer les cristaux synthétisés et ainsi déterminer leurs forment et leurs tailles, ceux-ci sont passés en microscopie électronique à balayage qui est une technique permettant d'observer de petits objets (jusqu'à une dizaine de nanomètres).

Son principe repose sur un faisceau d'électrons propulsé par une anode qui balaye la surface de l'échantillon. Ainsi les électrons secondaires et rétrodiffusés sont analysés par un détecteur qui reconstitue l'image.

L'appareillage utilisé est un MEB HITACHI 4800S avec une tension d'accélération électronique de 5 kV. Les échantillons sont au préalable métallisés avec une couche de platine afin de conduire l'électricité et pouvoir évacuer les électrons vers les détecteurs.

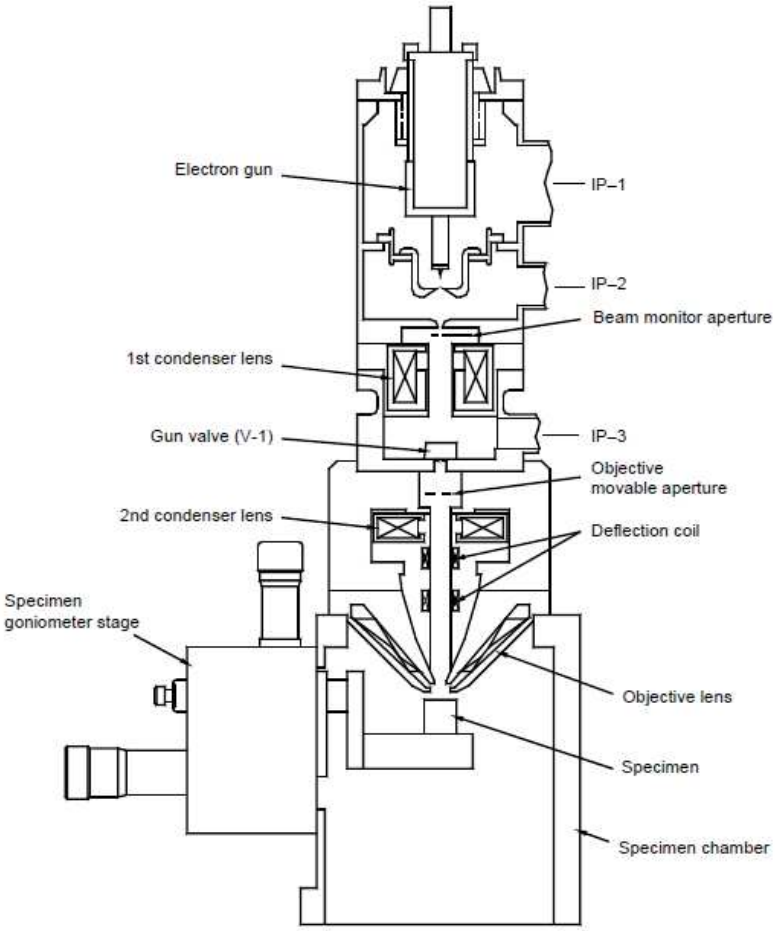


Figure 35 : Vue en coupe du MEB HITACHI 4800S.
Illustration du manuel du MEB HITACHI (https://www.scu.edu/media/school-of-engineering/photos/cns/SEM-Hitachi-S-4800-Instruction-Manual.pdf)

Table des figures du chapitre II

Figure 7 : Schéma résumé de la cristallisation d'une zéolithe 28
Figure 8 : Schéma (a) et illustration (b) des autoclaves utilisés. 29
Figure 9 : Diagramme de Kennedy : pression en fonction de la température en fonction du taux de remplissage de l'autoclave. 30
Figure 10 : Photo de l'espace de travail avec quatre autoclaves. 1. Autoclave 2. Collier chauffant 3. Thermostat. 31
Figure 11 : a) Enthalpie libre en fonction de la pression. b) Variation du volume en fonction de la pression pour une transition de phase de 1ère espèce. 32
Figure 12 : a) Schéma du principe d'une enclume de Bridgman b) Cellule à enclumes de diamant. ... 34
Figure 13 : a) Spectre de transmission du signal au travers du diamant en IR b) Transmission du signal au travers du diamant en DRX. 34
Figure 14 : Exemple de la dépendance en pression de la fluorescence du rubis. 36
Figure 15 : Schéma de fonctionnement du PRL de BETSA 37
Figure 16 : Schéma de la préparation d'un joint métallique à gauche (1) et d'un chargement d'une cellule à droite (2). 38
Figure 17 : Schéma d'un diamant Boehler-Almax 39
Figure 18 : a) Photo d'une presse Merrill-Basset. b) Photo d'une CED à membrane avec de gauche à droite le capot avec la membrane reliée par un capillaire au système de compression (gonfleur), le corps de la cellule qui supporte un des diamants et le piston mobile avec le deuxième diamant déplacé par l'action de la membrane 39
Figure 19 : Schéma de réflexion des rayons X sur un cristal avec k le vecteur d'onde (de norme 1/λ) 40
Figure 20 : Carte de Fourier différence permettant de déterminer la position des atomes manquant représentés par les zones rouges (cas du nanocomposite silicalite/polyCO)[123]. 43
Figure 21 : a) Représentation de la perte de l'orientation. b) Mise en évidence du recouvrement des taches 44
Figure 22 : a) Exemple d'une image de diffraction d'un monocristal b) Exemple d'une image de diffraction d'une poudre. 45
Figure 23 : a) Photo du diffractomètre en transmission avec un détecteur image plate. 1. CED 2. Détecteur image plate 3. Fibre pour rayons X 4. Source Molybdène. B) Diffractomètre 4 cercles mis en place pour travailler en pression. 1. CED 2. Détecteur CCD 3. Collimateur 4. Tête Goniométrique 46
Figure 24 : Comparaison d'un diffractogramme de la ZSM-22 à 0 GPa d'un dispositif classique à gauche et un diffractomètre 4 cercles à droite. 47
Figure 25 : Brillance en fonction de l'énergie des photons. 49
Figure 26 : Photo du dispositif à l'ESRF 1. CED 2. Beam stop 3. Détecteur à panneau plat MAR555. .. 50
Figure 27 : Illustration des « erreurs » d'attributions d'intensités avec l'algorithme de LeBail dans le cas d'une superposition de raies. 51
Figure 28 : Schéma d'un interféromètre de Michelson. 56
Figure 29 : Schéma du fonctionnement de l'ATR. 57
Figure 30 : a) Schéma du dispositif Bruker IFS-125 (qui ne diffère du modèle 120 qu'au niveau de la longueur du tunnel). 59
Figure 31 : Photo d'un des deux dispositifs infrarouge de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. 60
Figure 32 : a) Schéma de principe du synchrotron SOLEIL. 1. Anneau de stockage 2. Aimants de courbures 3. Accélérateur 4. Ligne de lumière. b) Schéma d'une ligne de lumière. 61

Figure 33 : a) Photo du dispositif permettant de mettre sous vide tout en chauffant le matériau 62
Figure 34 : Photo de l'appareil Perkin Elmer STA 6000 utilisé 63
Figure 35 : Vue en coupe du MEB HITACHI 4800S. 64

Tableau 1 : Techniques spectroscopiques associées aux domaines de fréquences..... 53
Tableau 2 : Classement des longueurs d'ondes infrarouges selon la norme ISO 20473 :2007 55

Chapitre III : Élaboration et préparation des zéolithes TON

Sommaire

Chapitre III : Élaboration et préparation des zéolithes TON 67
1) Préparation de la zéolithe TON microcristalline 69
A) Synthèse 69
B) Activation..... 69
2) Vers la synthèse de monocristaux de TON..... 74
A) Synthèse selon J. Williams..... 74
B) Synthèse selon B.Marler..... 75

Introduction

Comme on l'a vu précédemment, l'objectif est d'avoir une zéolithe sous forme de monocristal afin d'avoir une taille suffisante (autour de 150 µm) pour pouvoir réaliser des caractérisations supplémentaires sur le nanocomposite afin de gagner en précision sur son modèle structurale mais aussi de pouvoir déterminer les propriétés physiques de celui-ci (électriques, optiques,…).
En attendant de disposer de ce monocristal, les nanocomposites ont tout de même été synthétisés avec des échantillons de TON microcristallines afin d'appréhender les paramètres expérimentaux de la synthèse des différents nanocomposites.
Cette partie vise à présenter dans un premier temps la préparation de la zéolithe TON qui a été utilisée pour réaliser ces nanocomposites ; son élaboration, sa caractérisation et les différents traitements appliqués.
La seconde partie de ce chapitre sera consacrée à l'exposition des différents moyens mis en œuvre afin d'obtenir la zéolithe TON sous forme de monocristal à l'aide de synthèses hydrothermales.

1) Préparation de la zéolithe TON microcristalline

A) Synthèse

La TON microcristalline a été mise à disposition par l'équipe MACS de l'ICGM. Elle a été synthétisée par un protocole expérimental disponible en littérature[71]. Celui-ci consiste à utiliser la triéthylène tétramine comme agent organique structurant pour une composition de gel final suivante :

0.079 Na_2O : 0.98 TETA : 0.018 Al_2O_3 : SiO_2 : 18.75 H_2O : 0.84 NaCl. Ce gel est ensuite placé 30 heures dans un autoclave agité à 160°C.

Cette expérience conduit à une phase pure de TON sous forme de microcristaux de 2 microns comme le montre le cliché MEB (Figure 36). La composition molaire établie par analyse élémentaire par le service analytique du CNRS à Solaize est : 0.014 NaCl : 0.022 TETA : 0.033 Al : 1 SiO2.

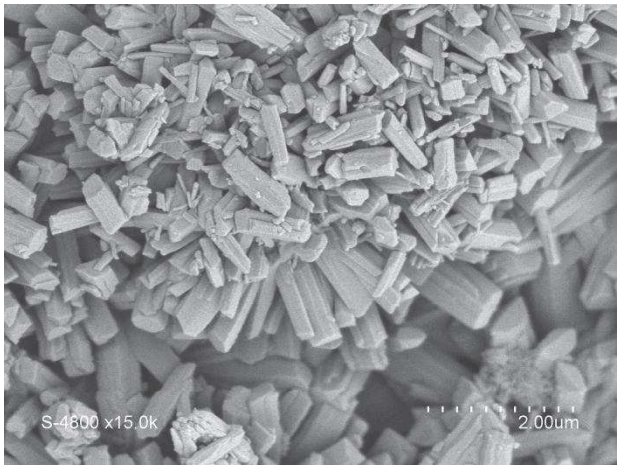


Figure 36 : Cliché MEB réalisé sur la TON (JMT24) obtenue.

B) Activation

La synthèse des microcristaux de TON a été réalisée avec un agent organique : la triéthylène tétramine. De ce fait il faut rendre accessible les pores, par l'extraction du solvant organique et une méthode couramment utilisée pour obtenir ce résultat est la calcination. Cependant la température nécessaire à une élimination de l'agent organique dans une zéolithe est généralement haute, ce qui impose d'étudier l'effet de la température sur l'activation de la TON.

Dans un premier temps, la réalisation de l'analyse thermogravimétrique (ATG) permet de déterminer l'évolution de l'élimination du structurant organique. Cette technique permet d'observer la perte de masse, due à la disparition de l'agent organique de la TON, et ainsi voir qu'après 750°C la masse reste constante (Figure 37) : la triéthylène tétramine n'est complètement éliminée de la TON qu'à cette température élevée.

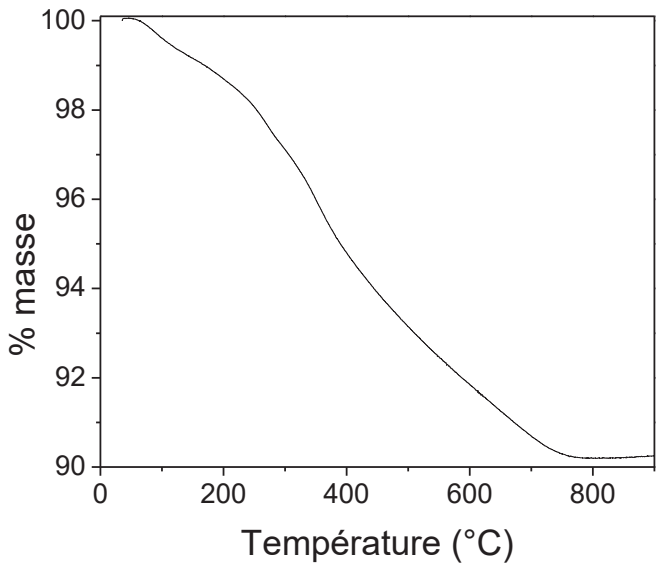


Figure 37 : Analyse thermogravimétrique de la TON.

Ensuite différents échantillons ont été étudiés par méthode volumétrique : ces échantillons diffèrent au niveau de la température de calcination. La calcination est réalisée pendant 12H après une montée à 2°C/min à 250°C, 550°C, 770°C et 850°C, et l'évolution de la perte de masse au cours de chaque calcination est représentée sur la Figure 38. En bon accord avec la thermogravimétrie, la perte de masse est progressive et complète à 770°C.

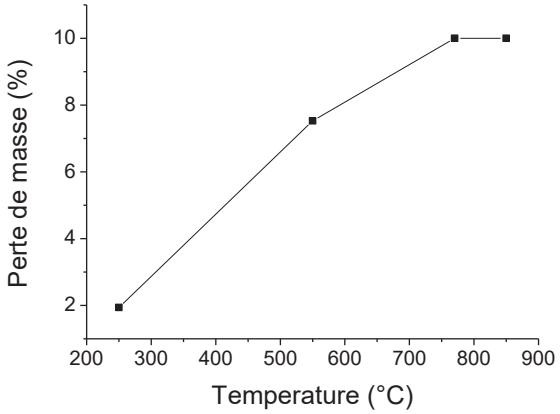


Figure 38 : Perte de masse en fonction de la température

Le volume microporeux a été déterminé par adsorption d'azote. Il est déterminé avec les isothermes d'azote ainsi obtenus (Figure 39a) avec la méthode α-s[137]. Il ne reste plus qu'à tracer l'évolution de ce volume microporeux, et donc de l'accessibilité des pores, en fonction de la température (Figure 39b).

On observe alors une augmentation de ce volume poreux jusqu'à 550°C traduisant l'élimination de l'agent organique. Pour les échantillons calcinés à température supérieure, le volume microporeux est presque complètement perdu.

a) b)

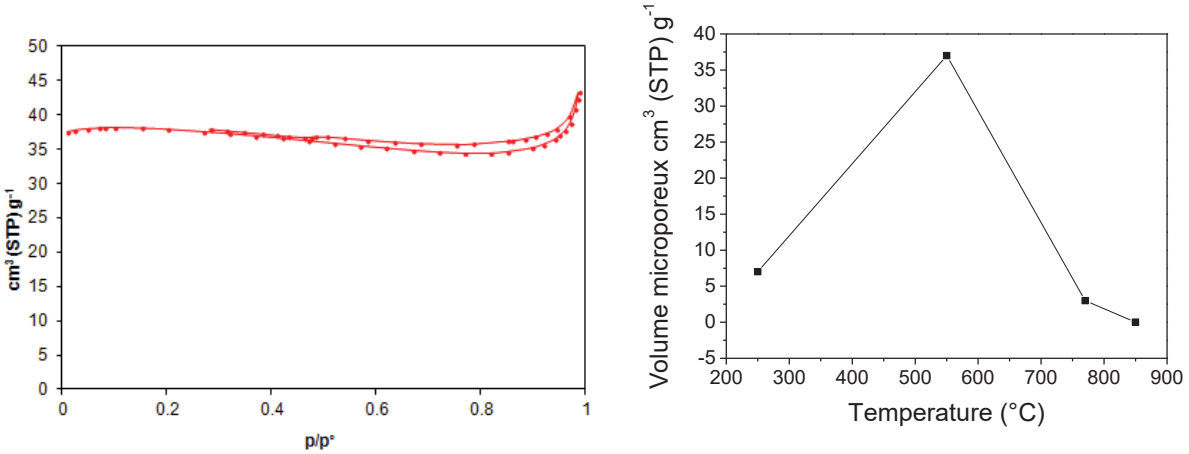


Figure 39 : a) Isotherme d'adsorption d'azote pour TON calciné à 550°C b) Evolution du volume microporeux en fonction de la température.

Le maximum de volume poreux pour l'échantillon calciné à 550°C est de 37 $cm^3(STP)g^{-1}$ ce qui correspond à 0.06 cm^3g^{-1} de micropores. Comparé à la meilleure valeur d'adsorption de la littérature, 0.10 cm^3g^{-1}, cela donne 60% du volume microporeux théorique pour la TON : cela est justifié par le fait qu'à 550°C la décomposition de l'agent organique n'est pas totale (elle est d'environ 75%) comme le met en exergue la Figure 40.

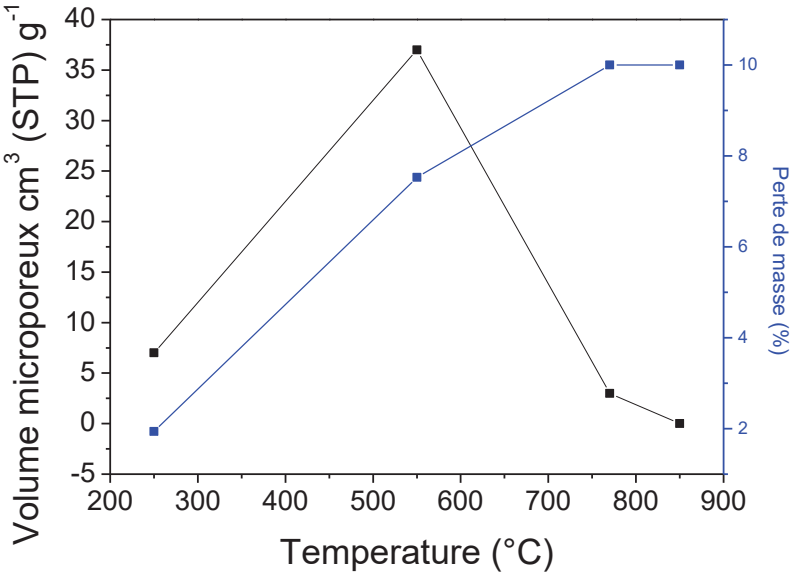


Figure 40 : Volume microporeux (en noir) et perte de masse (en bleu) en fonction de la température.

Il reste à expliquer la diminution du volume microporeux qu'on observe par calcination à plus haute température. Une réponse est apportée par l'étude de ces mêmes échantillons par diffraction des rayons X sur poudre. La superposition des diffractogrammes obtenus (Figure 41) permet tout de suite de constater l'apparition d'un nouveau pic à haute température (à 2θ = 21.56°), traduisant la présence d'une nouvelle phase. L'identification de ce nouveau pic permet d'affirmer que la phase

TON commence à se transformer vers la cristobalite. Le processus est peut être favorisé par la présence de sodium dans l'échantillon. Les cations de sodium sont des bons fondants de la silice et peuvent accélérer les réactions à l'état solide à haute température. La cristobalite est une phase compacte et sa présence, même en petite quantité, justifie le bouchage des pores de la TON.
L'échantillon optimal, qui est utilisé par la suite pour la synthèse de nanocomposites, est la TON calciné à 550°C : celle est pure et dispose du plus grand volume poreux accessible pour cet échantillon.

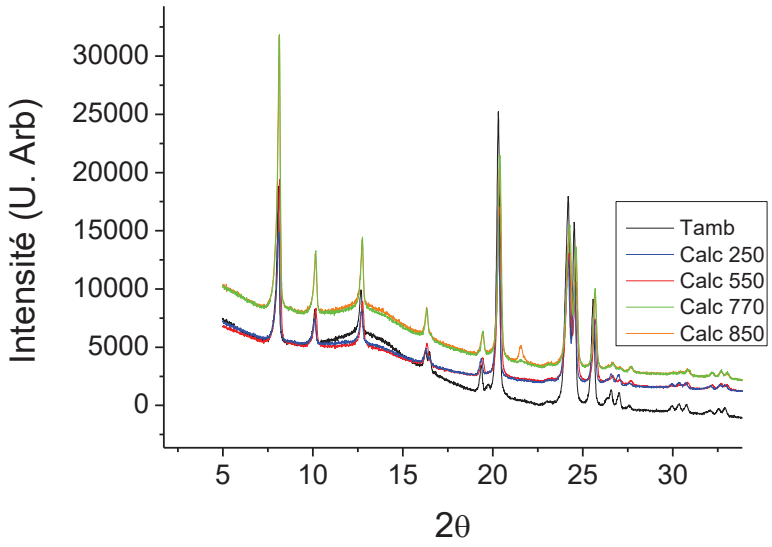


Figure 41 : Diffractogramme de la TON en fonction de la température.

En utilisant la méthode Rietveld, on affine la structure de la TON à température ambiante. Cela permet d'obtenir les paramètres de maille de l'échantillon : a = 13.858(4) Å, b = 17.382(7) Å et c = 5.037(2) Å. On peut les comparer à ceux obtenus par Marler[65] (a = 13.859(3) Å, b = 17.420(4) Å et c = 5.038(2) Å) et remarquer qu'ils sont sensiblement identique (notamment le paramètre a et c).

La caractérisation de cet échantillon a ensuite été réalisée par spectroscopie infrarouge au laboratoire avec un dispositif ATR (voir Figure 42) et au synchrotron SOLEIL sur la ligne AILES. Cette étude permet d'observer les bandes caractéristiques de ce matériau dans le moyen et le lointain infrarouge.
Les spectres infrarouges sont typiques de silicates structurés, avec des bandes d'élongation interne et déformation des tétraèdres, qui ne dépendent que de la composition du matériau, et des bandes de structure typique de chaque charpente. L'absence de pic à 950 cm^{-1} permet d'exclure la présence de quantité importante de défauts silanols. Les bandes à 550 cm^{-1}, 780 et 810 cm^{-1} correspondent bien au spectre de littérature de la zéolite TON[138]. L'épaulement autour de 1200 cm^{-1} a été considéré typique des zéolites siliciques de type pentasil[139].

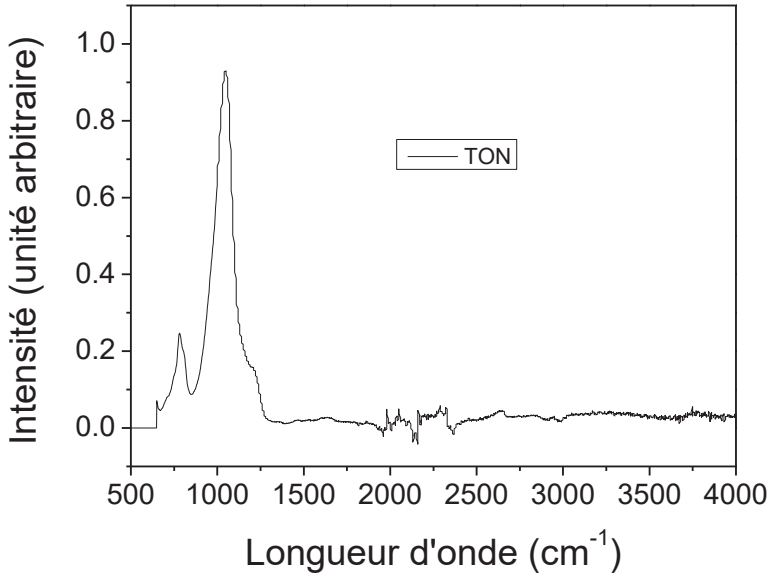


Figure 42 : Spectre infrarouge de la TON obtenue par ATR.

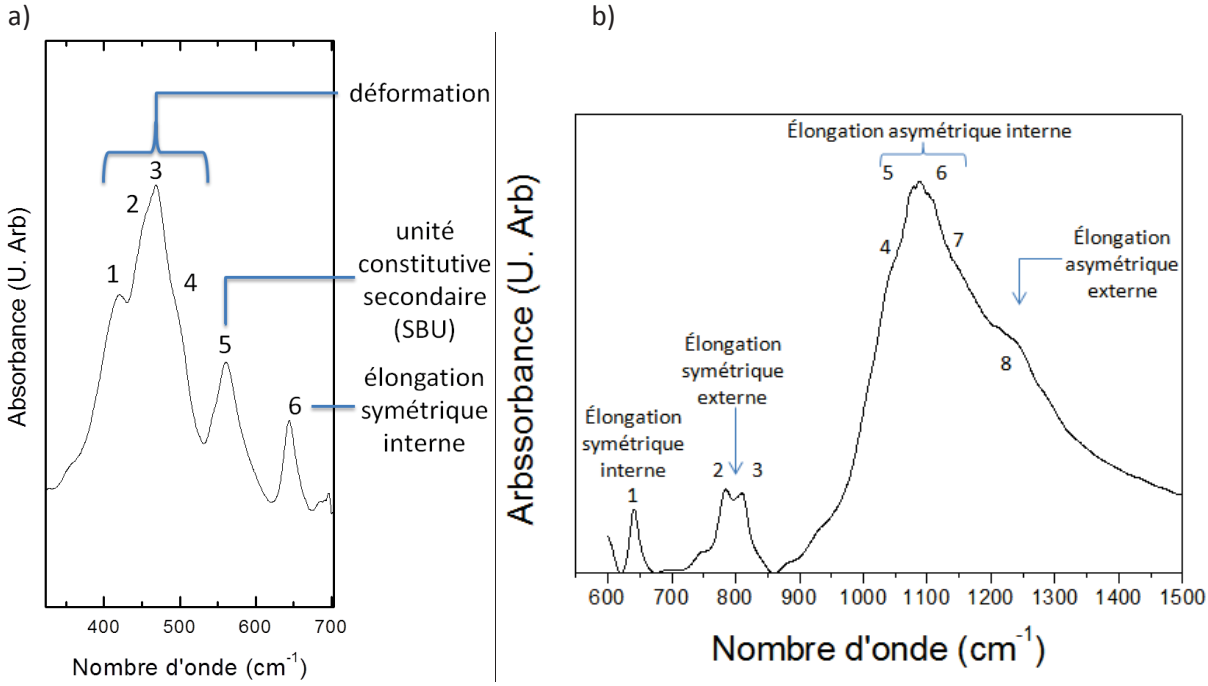


Figure 43 : a) Infrarouge lointain et b) moyen infrarouge de la TON.

2) Vers la synthèse de monocristaux de TON

Les recherches bibliographiques ont montré qu'il est possible d'obtenir des monocristaux de TON par synthèse hydrothermale et disposant d'une taille suffisamment grande pour les études structurales (avoisinant généralement les 100 microns). Dans cette optique, deux protocoles principaux on été suivis : ceux décrits par J. Williams et al.[140] et B. Marler[65].

Le protocole de J. Williams utilise comme source de silice un verre silicique, dont la dissolution lente devrait assurer une faible concentration de silice en solution en favorisant la croissance de la TON plutôt que la nucléation. Le protocole de B. Marler essaye de rejoindre le même objectif par la dilution du milieu de synthèse.

A) Synthèse selon J. Williams

Il s'agit d'une synthèse hydrothermale se réalisant à l'intérieur d'un autoclave en acier inoxydable muni d'une chemise en PTFE (téflon). Le mélange réactionnel est constitué des morceaux de verre de silice (99% de pureté) afin que la solution contenant l'agent structurant organique réagisse directement sur celui-ci. Des cristaux de TON poussent alors sur le verre de silice et sont ensuite récupérés.

Echantillon	Composition du gel	Structurant
JMT42	0.17 NaOH : 546.67 H20 : 1.235 n-but : SiO2	n-butylamine
JMT47	0.12 NaOH : 462.54 H20 : 1.25 DEA : SiO2	diéthylamine
JMT48	0.082 NaOH : 462.66 H20 : 1.25 DEA : SiO2	diéthylamine
JMT49	0.082 NaOH : 462.66 H20 : 1.25 DEA : SiO2	diéthylamine

Tableau 3 : Conditions de synthèses selon le protocole de Williams modifié (5 semaines à 160°C)

La reproduction du protocole de Williams et al. (synthèse JMT42) n'a pas conduit à la synthèse d'une phase zéolithique. Le verre récupéré était partiellement recouvert d'un polymère noirâtre issu de la dégradation de la butylamine. On a essayé de modifier le protocole en remplaçant la butylamine par la diéthylamine et en ajoutant de l'acide borique, aussi utilisés par Williams, et en diminuant l'alcalinité du système pour stabiliser l'organique et ralentir la dissolution du verre. Ces changements n'ont pas modifié les résultats et cette voie de synthèse a été abandonnée.

B) Synthèse selon B.Marler

Nom	Composition	Température (°C)	Durée	Phase	Taille TON	Remarque
JMT39	3.57 DEA : 65.95 H20 : TMS	180	7 mois	Cristobalite	/	/
JMT40	3.57 DEA : 65.95 H20 : TMS	180	8 mois	Cristobalite	/	/
JMT54	3.36 DEA : 63.09 H20 : TMS	180	1 mois	ZSM-22 + Cristobalite	aiguilles 5 microns	Ensemence avec TON
JMT55	3.36 DEA : 63.09 H20 : TMS	180	2 mois	ZSM-22 + Cristobalite	aiguilles 2 microns	Ensemence avec TON
JMT56	3.36 DEA : 63.09 H20 : TMS	180	3 mois	ZSM-22 + Cristobalite	aiguilles 2 microns	Ensemence avec TON
JMT57	3.57 DEA : 65.95 H20 : TMS	180	2 semaines	Phase amorphe	/	Ensemence avec TON
JMT58	3.75 DEA : 69.5 H20 : SiO2	180	2 semaines	ZSM-22	aiguilles 30-40 microns	Ensemence avec TON
JMT59	3.75 DEA : 69.5 H20 : SiO2	180	1,5 mois	ZSM-22 + Cristobalite	aiguilles 15 microns	Ensemence avec TON
JMT60	3.57 DEA : 65.95 H20 : SiO2	180	1 mois	ZSM-22 + Cristobalite	aiguilles 15 microns	Ensemence avec TON
JMT61	3.75 DEA : 69.5 H20 : SiO2	175	2 semaines	ZSM-22	aiguilles 30-40 microns	Ensemence avec TON
JMT62	3.75 DEA : 69.5 H20 : SiO2	170	2 semaines	ZSM-22	aiguilles 30-40 microns	Ensemence avec TON

Tableau 4 : Conditions de synthèses selon le protocole de Marler modifié (avec diéthylamine comme agent structurant)

La reproduction du protocole de Marler (JMT39 et JMT40) n'a pas conduit à la bonne phase zéolithique. En effet la synthèse a formé de la cristobalite. On en a conclu que la TON s'est dissoute en formant la cristobalite, plus stable. Il fallait alors réduire le temps de synthèse, plus d'un semestre dans le protocole original, pour éviter cela. Les durées des synthèses effectuées on été 2, 4, 8 et 12 semaines (respectivement JMT57, JMT54, JMT55 et JMT56) et celles-ci ont été ensemencées par de la TON dans le but de favoriser la croissance cristalline. Dans le cas de la durée de 2 semaines, on obtient uniquement une phase amorphe : les germes se sont dissous et la TON n'a pas eu le temps de se former. Dans les trois autres cas (durée de 4, 8 et 12 semaines) on obtient bien la TON mais également de la cristobalite.

Le cheminement suivant était alors de changer la source de silice (tétraméthoxysilane) par une source moins réactive (la silice fumante Aerosil, une silice nanométrique) afin de ralentir la réaction et favoriser la croissance des cristaux. Trois durées de synthèse on été réalisées (2, 4 et 6 semaines, qui correspondent respectivement aux expériences JMT58, JMT60 et JMT59) et conduisent toutes à l'augmentation de la taille des cristaux comparé à la TON utilisée pour ensemencer, composée de microcristaux de 5 microns. Cependant ce n'est que dans le cas de l'expérience d'une durée de 2

semaines que l'on obtient une phase TON pure avec en plus des cristaux de taille supérieure comparés à une durée de 4 et 6 semaines. Dans ces préparations de plus longue durée on a de nouveau la formation de la cristobalite et dissolution des cristaux de TON réduisant ainsi leur taille.

Les cristaux obtenus ne présentent pas encore une taille suffisante pour une analyse structurale mais la méthode par ensemencement semble prometteuse. Afin de continuer à augmenter la taille des cristaux, la voie suivante à adopter est de réduire la température. En effectuant des expériences à plus basse température on devrait réduire la facilité de formation de la cristobalite ce qui permettrait de pouvoir continuer plus longtemps les expériences et ainsi augmenter la taille des cristaux.

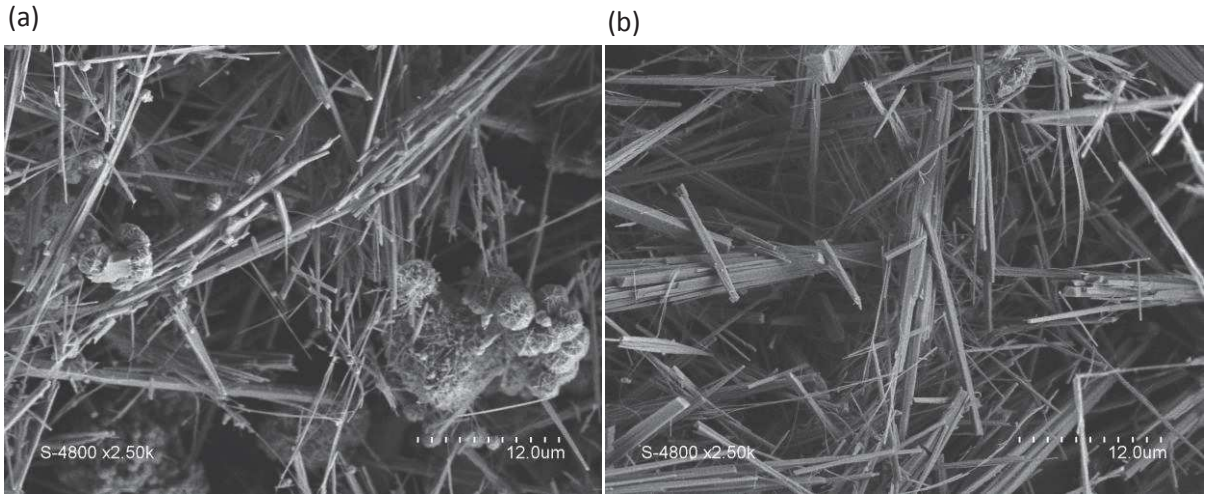


Figure 44 : a) Cliché MEB de l'échantillon JMT59 (présence de cristobalite et de TON) et b) cliché MEB de l'échantillon de JMT58 (TON pure cristaux de 30 microns)

Table des figures du chapitre III

Figure 36 : Cliché MEB réalisé sur la TON (JMT24) obtenue. 69
Figure 37 : Analyse thermogravimétrique de la TON. 70
Figure 38 : Perte de masse en fonction de la température 70
Figure 39 : a) Isotherme d'adsorption d'azote pour TON calciné à 550°C b) Evolution du volume microporeux en fonction de la température. 71
Figure 40 : Volume microporeux (en noir) et perte de masse (en bleu) en fonction de la température. 71
Figure 41 : Diffractogramme de la TON en fonction de la température. 72
Figure 42 : Spectre infrarouge de la TON obtenue par ATR. 73
Figure 43 : a) Infrarouge lointain et b) moyen infrarouge de la TON. 73
Figure 44 : a) Cliché MEB de l'échantillon JMT59 (présence de cristobalite et de TON) et b) cliché MEB de l'échantillon de JMT58 (TON pure cristaux de 30 microns) 76

Tableau 3 : Conditions de synthèses selon le protocole de Williams modifié (5 semaines à 160°C) ... 74
Tableau 4 : Conditions de synthèses selon le protocole de Marler modifié (avec diéthylamine comme agent structurant) 75

Chapitre IV : Étude du comportement en pression de la TON

Sommaire

Chapitre IV : Étude du comportement en pression de la TON 79

1) Diffraction des rayons X sous haute pression 81

A) Préparation 81

B) Résultats 83

2) Spectroscopie infrarouge sous haute pression 89

A) Préparation 89

B) Résultats 89

Introduction

Comme évoqué précédemment, les nanocomposites intéressants à synthétiser sont le PATON (polyacétylène/TON) et le pCOTON (polycarbonyle/TON). Tous les deux nécessitent comme charpente la zéolithe TON, qui est riche en silicium et dispose de pores 1D.

Il devient alors très important d'étudier cette zéolithe et son comportement lorsqu'elle se trouve sous pression comme cela sera le cas lors de la synthèse des nanocomposites, et par la suite comparer les résultats (propriétés structurales, mécaniques, …) obtenus.

Afin d'étudier la TON sous pression en utilisant un rayonnement synchrotron, la spectroscopie infrarouge a été réalisée au synchrotron SOLEIL sur la ligne AILES. La diffraction des rayons X a également été employée permettant ainsi d'obtenir toutes les données structurales. Celle-ci a été réalisée au synchrotron de l'ESRF à Grenoble sur la ligne ID09A.

1) Diffraction des rayons X sous haute pression

A) Préparation

La TON a été synthétisée par procédé sol-gel en utilisant la triéthylènetétramine comme agent structurant suivi d'une cristallisation à 170°C dans des conditions hydrothermales. L'échantillon est ensuite calciné à 550°C afin d'enlever l'agent structurant organique et ainsi libérer les pores. Les caractérisations effectuées ont été la spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X, l'analyse thermogravimétrique et l'adsorption d'azote (les résultats sont présentés dans le chapitre II). En résumé l'échantillon ne présente pas une autre phase que la zéolithe TON avec un résidu issu de la calcination de l'agent structurant organique.

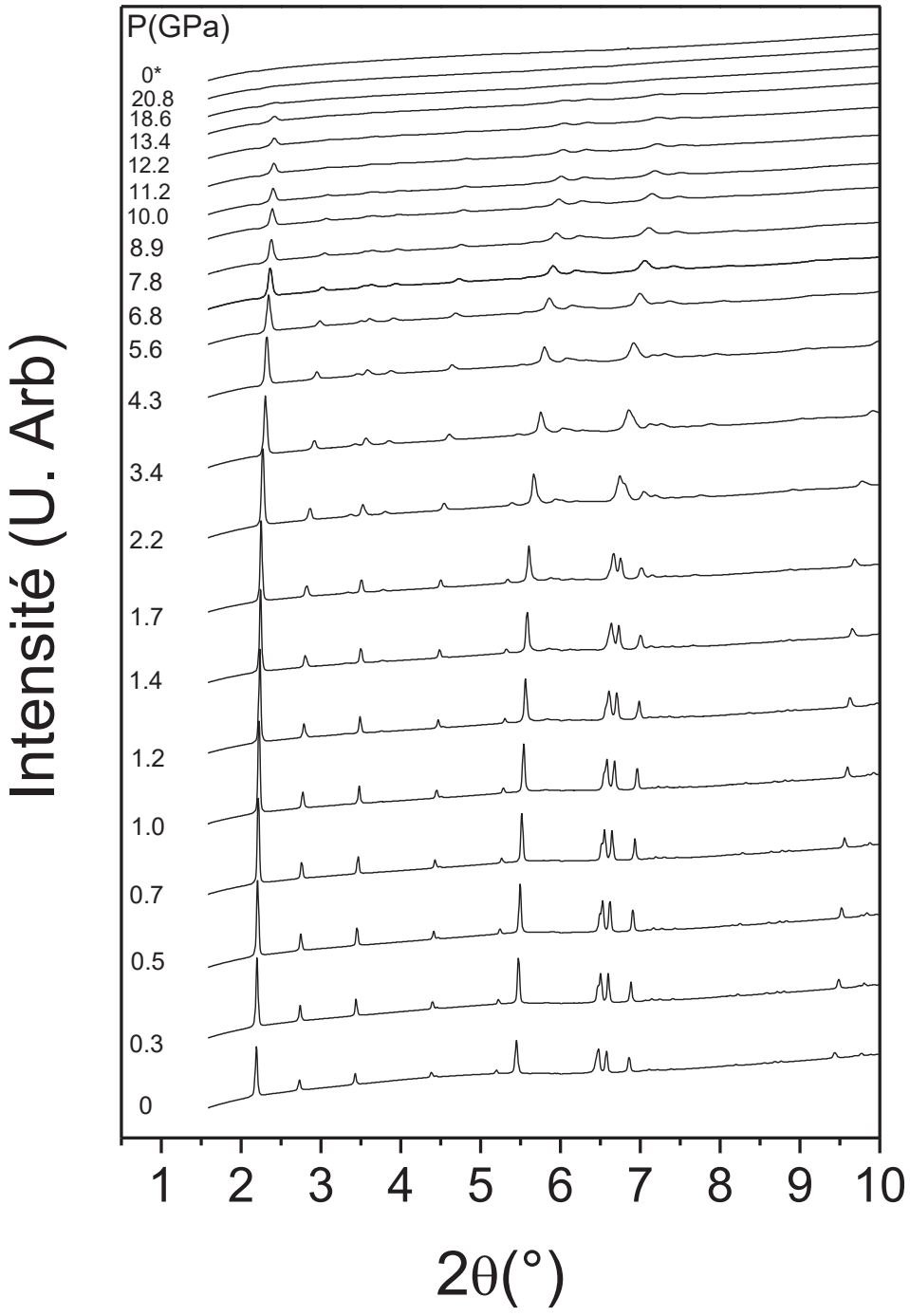
La TON et un rubis sont placés dans le trou de 110 µm de diamètre et 50 µm d'épaisseur, dans un joint en inox préindenté à l'aide d'une enclume de la CED à membrane utilisée et équipée de diamants Boehler-Almax. Le DAPHNE7474 a été ajouté en tant que milieu transmetteur de pression.

La caractérisation du matériau par diffraction des rayons X sous haute pression a été réalisée au synchrotron de l'ESRF sur la ligne ID09A. La longueur d'onde incidente était de 0.414132 Å et la distance entre l'échantillon et le détecteur Flatpanel MAR555 était de 399.7462 mm. Afin d'augmenter la statistique des données, l'acquisition a été effectuée sur une plage de 6° selon l'angle ω (angle de rotation de la cellule).

Comme précédemment la pression est mesurée à l'aide de la fluorescence du rubis (méthode PRL) et l'intégration des images est réalisée en utilisant le logiciel FIT2D. La suite de logiciel Fullprof permet ensuite d'appliquer l'affinement Rietveld conduisant aux paramètres de maille et aux positions atomiques. Dans notre cas des contraintes sur les distances Si-O, O-O et sur les angles O-Si-O ont été appliquées.

Lorsque l'on superpose les diffractogrammes en fonction de la pression (Figure 45) on remarque bien le déplacement des pics dû à l'augmentation de la pression, l'apparition de nouveaux pics et la diminution d'intensité des pics. Le diffractogramme à 0 GPa obtenu après la décompression indique que l'on est dans le cas d'un système irréversible.

a)


P(GPa)
0*
20.8
18.6
13.4
12.2
11.2
10.0
8.9
7.8
6.8
5.6
4.3
3.4
2.2
1.7
1.4
1.2
1.0
0.7
0.5
0.3
0
Intensité (U. Arb)
1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
2θ(°)

b)

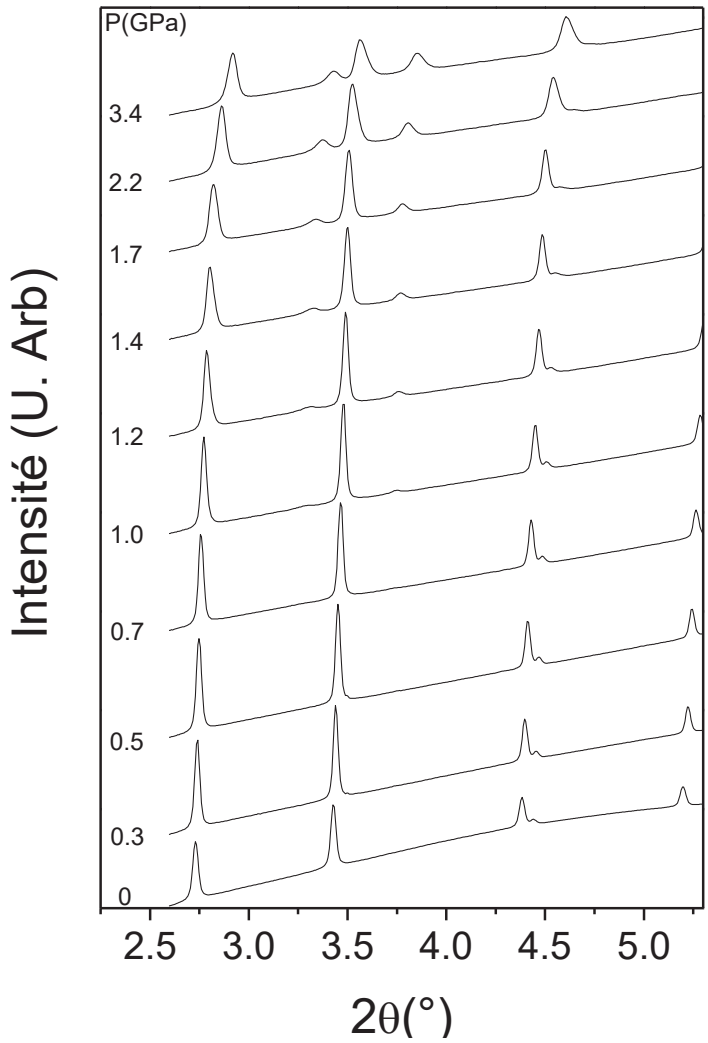


Figure 45 : Evolution des diffractogrammes de la TON en fonction de la pression. Le graphique b) est un zoom du graphique a). * = Pression atteinte au cours de la décompression.

B) Résultats

La structure initiale de la TON peut être affinée en utilisant le model structural provenant de la structure d'un monocristal déterminée par Marler et disposant du groupe d'espace orthorhombique *Cmc2*$_1$. Afin d'obtenir un bon ajustement, il est nécessaire d'introduire dans le modèle quelques atomes dans les pores modélisés par des atomes de carbones avec une occupation partielle. Cela pourrait correspondre au résidu de l'agent structurant ou/et à des molécules adsorbés.
De plus, à cause du nombre important d'atomes dans la charpente, il faut également inclure des contraintes douces au niveau des distances et angles pour les tétraèdres SiO_4.

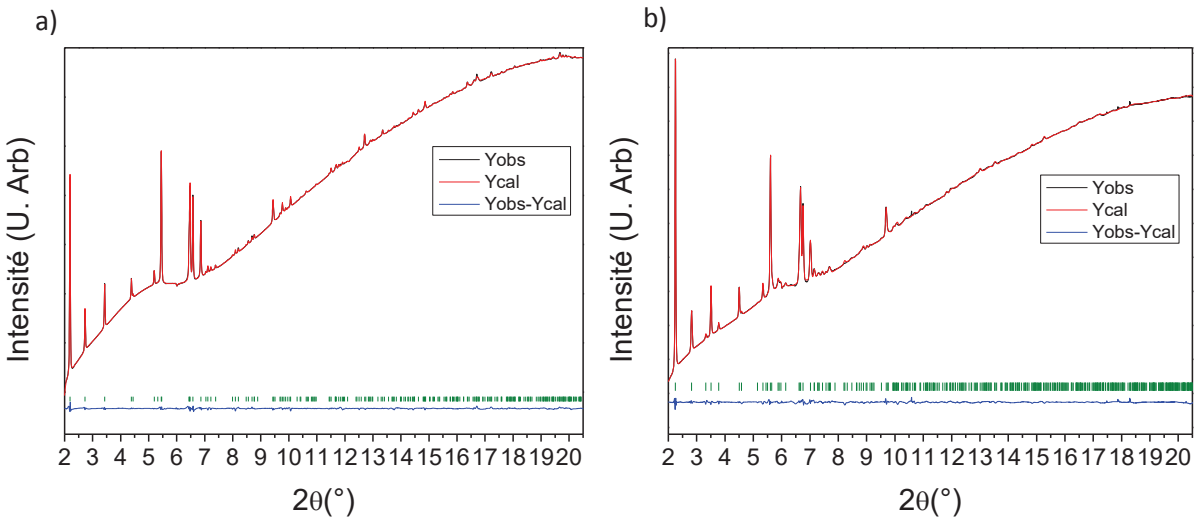


Figure 46 : Diffractogramme de l'échantillon de TON à a) 0 GPa et b) 1.7 GPa. A 1.7 GPa de nouveaux pics apparaissent et sont légèrement plus larges. Cela indique respectivement une perte de centre C et un degré de déformation au niveau microstructural. Les barres vertes indiquent la position des réflexions.

Au delà de 0.7 GPa de nouveaux pics de diffraction apparaissent qui peuvent être indexés en tant que hkl : h+k =2n+1, indiquant une perte de centre C (Figure 46). Ces pics sont aussi légèrement élargis indiquant un degré de déformation au niveau microstructurale. Ce changement de conditions de réflexions est appuyé par un doublement de la maille primitive avec une transition groupe-sous groupe du groupe d'espace $Cmc2_1$ à $Pmc2_1$, $Pbn2_1$, $Pbc2_1$, ou $Pmn2_1$.
D'autres pics de très faibles intensités sont observés et ne respectent pas les conditions de réflexions pour tous les cas possible de plans de glissement. C'est pour cela qu'un modèle structural avec un groupe d'espace $P2_1$ a été considéré, permettant alors d'affiner la structure correctement.

Les changements structuraux observés impliquent que chaque seconde couche de pores devient non équivalente et se compresse selon les diagonales opposées des pores. Ce mécanisme ressemble à celui observé pour la zéolithe rho en fonction de la température et de la présence d'espèces adsorbées[141]. L'angle monoclinique est affiné à 90° et une inspection minutieuse de la structure indique que la topologie globale est légèrement déformée, comparé à un système orthorhombique, avec des plans de glissement de type *b* et *n*. Le groupe d'espace choisi est donc $Pbn2_1$. La principale différence est que dans le groupe d'espace monoclinique $P2_1$ les pores dans chaque seconde couche ont un diamètre différent. Toutefois le facteur de Bragg est supérieur de moins de 0.2% en orthorhombique par rapport à une symétrie monoclinique en dépit des différences relativement importantes dans les positions atomique autour de la seconde couche de pores. Aucune différence significative entre les deux modèles n'a été observée pour les pics de structure de très faible intensité ne respectant pas les conditions de réflexion pour les plans de glissement.
Le modèle orthorhombique $Pbn2_1$, qui correspond au groupe d'espace avec beaucoup moins de paramètres structuraux, est celui qui a été retenu pour les affinements (une légère distorsion monoclinique est possible) conduisant à la structure de la Figure 47b. Les réflexions additionnelles hkl : h+k =2n+1 deviennent de plus en plus intenses au fur et à mesure que la pression augmente, à cause de l'augmentation de la distorsion (augmentation de l'ellipticité) des pores.

Toutes les données obtenues par les affinements Rietveld pour les deux structures se trouvent dans le Tableau 5,Tableau 6 et Tableau 7.

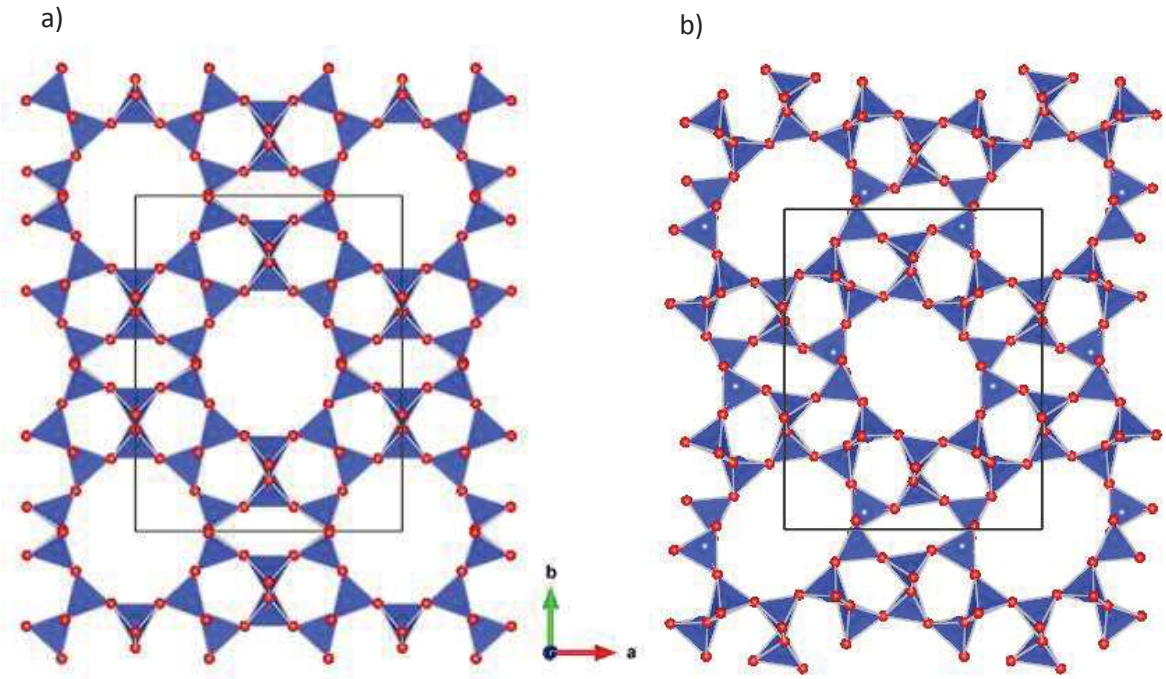


Figure 47 : Structure de la TON obtenue par affinement Rietveld à a) 0 GPa avec une structure orthorhombique *Cmc2₁* et à b) 1,7 GPa avec une structure orthorhombique *Pbn*2_1. La déformation des pores est à l'origine du changement de groupe d'espace.

L'échantillon a subi initialement un cycle de pression de 2.1 GPa à 0.3 GPa au cours duquel il a été caractérisé. A 0.3 GPa les pics correspondant à la sur-structure restants indiquent que les pores restent déformés, en mettant en évidence une irréversibilité de la transition de phase. De plus le fait de réaliser un cycle a augmenté la largeur des raies de diffraction. Lors de la recompression, l'intensité des raies de diffraction restent relativement stables jusqu'à 3.4 GPa (valeur proche de la pression de 3.7 GPa à partir de laquelle le DAPHNE7474 perd son hydrostaticité[133]).

On observe une perte d'intensité globale de 4 GPa jusqu'à 16.5 GPa, pression à laquelle seulement les pics de diffractions les plus intenses observés à basse pression sont présents. L'intensité continue de décroitre fortement jusqu'à 21 GPa (pression maximale atteinte), avec une totale disparition des pics de diffraction une fois revenu à pression ambiante. Cela est cohérent avec le fait que l'on a formé un matériau amorphe. Ce processus a également été observé avec de nombreuses autres zéolithes[64, 142] et est lié à la distorsion géométrique dû à l'effondrement des pores, tout en conservant la topologie de la phase cristalline de départ.

A l'aide de la diffraction des rayons X et des affinements Rietveld réalisés à chaque pression, on obtient les paramètres de maille (et donc le volume de la maille) pour toutes ces pressions. Tracer cette évolution des paramètres permet de mettre en évidence le changement de structure (Voir Figure 49a) qui débute à 0.7 GPa et dont l'effet est accentué à 1.4 GPa. Initialement la structure est

plus compressible le long des pores (axe c) comme dans d'autres matériaux à porosité 1D à cause de la diminution des angles inter tétraédriques[143-144]. Au delà de la transition de phase le paramètre de maille le plus affecté par la pression est le paramètre *b* avec une diminution maximale de 13% (comparé à 8.5% pour le paramètre *c* et 6.5% pour le paramètre *a*), ce qui conduit à l'augmentation de l'ellipticité des pores avec l'augmentation de la pression. On peut noter que dans la phase $Cmc2_1$ les axes de la section des pores étaient de 5.5Å et 4.7Å dans les directions *b* et *a* respectivement, ce qui peut justifier une diminution du rapport b/a à la transition. En effet l'axe majeur des pores de la structure déformée est orienté sur la direction $[110]$ et $[\bar{1}10]$.

De même en traçant l'évolution du volume relatif en fonction de la pression (Figure 49b), le changement de pente met en évidence le changement de structure à 0.7 GPa. La distorsion de la structure initiale augmente progressivement avec la pression. Les mesures faites en décompression confirment que le processus est irréversible. La phase $Pbn2_1$ est plus dense, avec un volume relatif inférieur de 0.6% à celui de la phase $Cmc2_1$ à 0.3 GPa. La diminution du volume maximale est de 25% avant l'amorphisation du matériau qui a lieu à partir de 13.5 GPa.

A haute pression le volume ne diminue plus à cause d'effets microstructuraux. Le mélange cristal-amorphe abouti à une différence de volume importante mais est compensée par une chute locale de pression[145-146].

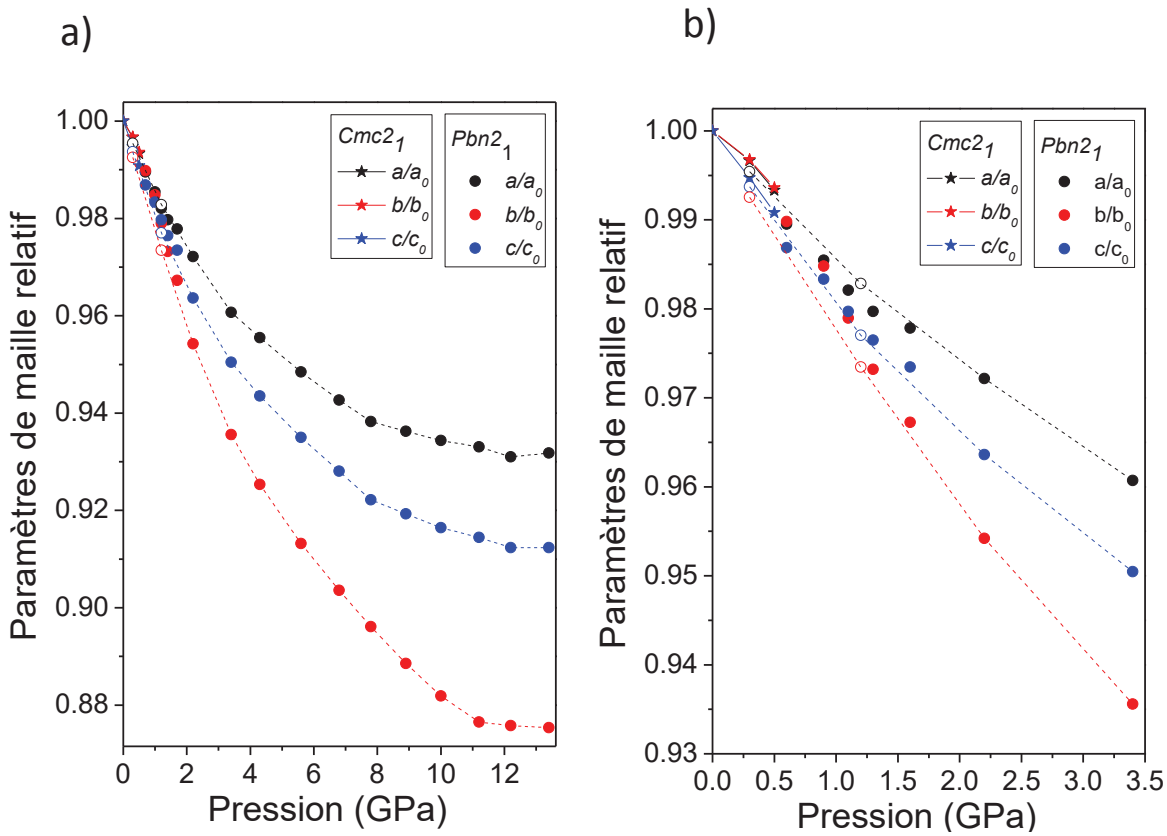


Figure 48 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la pression. Le graphique b) est un zoom de la partie basse pression du graphique a). On remarque un début de changement à 0.7 GPa puis un changement nettement plus conséquent à 1.4 GPa. Les cercles vides correspondent aux points réalisés au cours de la diminution de la pression.

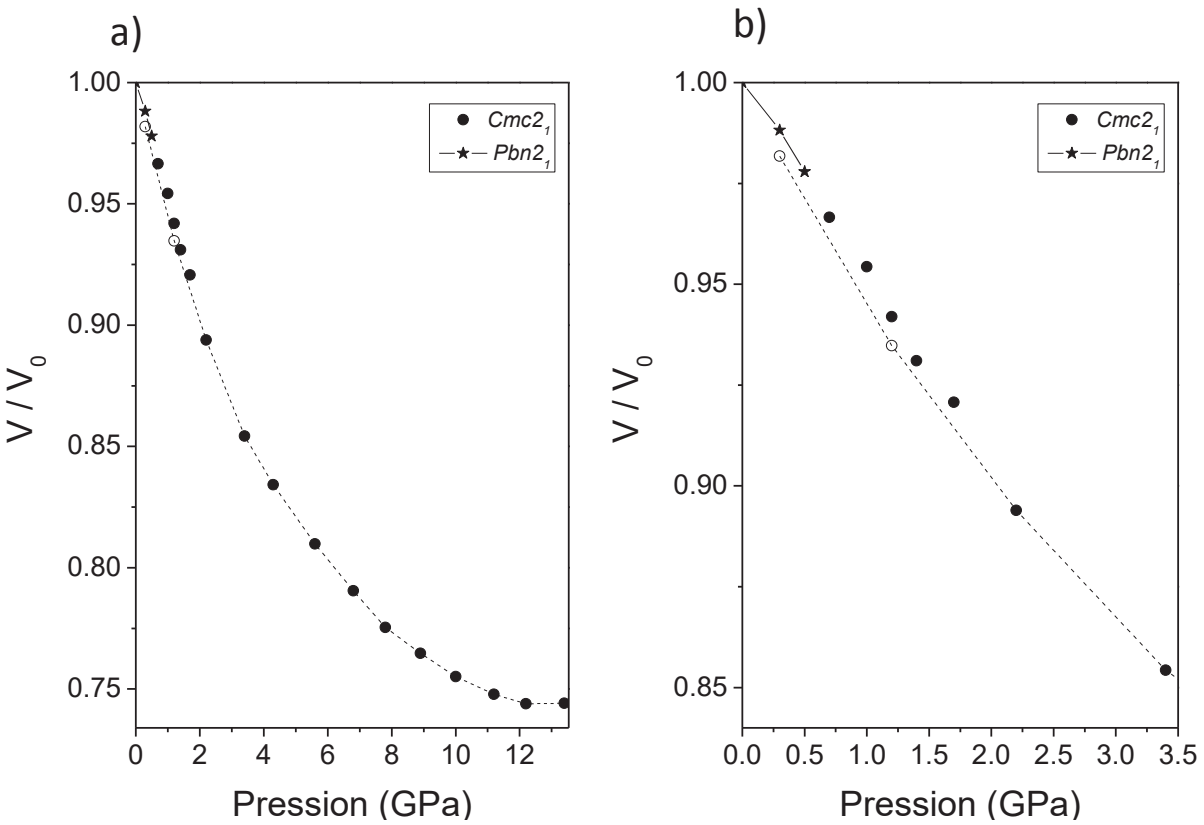


Figure 49 : Evolution du volume relatif en fonction de la pression. Le graphique b) est un zoom de la partie basse pression du graphique a). A partir de 0.7 GPa on observe un changement de pente traduit par un changement de structure. Les cercles vides correspondent aux points réalisés au cours de la seconde montée en pression.

	P = 0 GPa	P= 1,7 Gpa
a (Å)	13.8436(3)	13.536(1)
b (Å)	17.3834(7)	16.814(2)
c (Å)	5.0364(1)	4.9028(4)
V (Å^3)	1212.02(6)	1115.9(2)
R_p (%)	12.0	12.5
R_{wp} (%)	4.3	4.8
R_{Bragg} (%)	5.0	6.5

Tableau 5 : Paramètres de maille de la TON à 0 GPa (structure orthorhombique de groupe d'espace *Cmc2*$_1$) et à 1,7 GPa (structure orthorhombique de groupe d'espace *Pbn*2$_1$). R_p, R_{wp} et R_{Bragg} correspondent respectivement à facteur de fiabilité, du facteur de fiabilité pondéré et le facteur de Bragg décrits dans la partie expérimentale.

Cmc2₁	x	y	Z	B_{iso} (Å²)	Occ.
O1	0.093(2)	0.427(2)	0.70(2)	2.7(7)	1.0
O2	0.091(2)	0.215(3)	0.22(2)	2.7(7)	1.0
O3	0.276(3)	0.380(2)	0.69(2)	2.7(7)	1.0
O4	0.226(3)	0.495(4)	-0.01(1)	2.7(7)	1.0
O5	0.265(4)	0.264(3)	0.380(8)	2.7(7)	1.0
O6	0	0.300(3)	0.560(8)	2.7(7)	0.5
O7	0	0.347(3)	0.068(7)	2.7(7)	0.5
Si1	0.294(2)	0.048(1)	0.225(6)	3.1(4)	1.0
Si2	0.206(1)	0.210(1)	0.180(6)	3.1(4)	1.0
Si3	0	0.273(2)	0.25	3.1(4)	0.5
Si4	0	0.372(2)	0.760(6)	3.1(4)	0.5
C1	0.5	0.445(5)	0.1171	0.8(9)	0.20(2)
C2	0.5	0.445(5)	0.3671	0.8(9)	0.20(2)

Tableau 6 : Position des atomes du modèle structural obtenues par affinement Rietveld pour la TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) à 0 GPa.

Pbn2_1	x	y	Z	B_{iso} (Å²)	Occ.
O102	0.072(8)	0.564(9)	0.19(5)	2(1)	1.0
O122	0.620(9)	0.089(9)	0.21(5)	2(1)	1.0
O202	0.058(8)	0.79(1)	0.75(5)	2(1)	1.0
O222	0.616(8)	0.27(1)	0.69(5)	2(1)	1.0
O302	0.23(1)	0.641(7)	0.21(5)	2(1)	1.0
O322	0.80(1)	0.103(8)	0.20(5)	2(1)	1.0
O402	0.23(1)	0.49(1)	0.34(3)	2(1)	1.0
O422	0.72(2)	0.972(9)	0.37(3)	2(1)	1.0
O502	0.20(1)	0.79(1)	1.09(3)	2(1)	1.0
O522	0.74(1)	0.237(9)	1.07(3)	2(1)	1.0
O62	0.49(2)	0.805(9)	0.56(2)	2(1)	1.0
O72	0.50(2)	0.848(9)	0.05(2)	2(1)	1.0
S102	0.28(1)	0.969(7)	0.67(3)	4(1)	1.0
S122	0.810(8)	0.447(7)	0.70(4)	4(1)	1.0
S202	0.177(8)	0.798(7)	0.73(4)	4(1)	1.0
S222	0.734(8)	0.268(7)	0.76(4)	4(1)	1.0
S32	0.48(1)	0.779(7)	0.21(4)	4(1)	1.0
S42	0.49(1)	0.876(7)	0.75	4(1)	1.0
C12	0.05(1)	0.05(1)	0.1171	0.7(9)	0.204
C22	0.05(1)	0.05(1)	0.3671	0.7(9)	0.204
C12	-0.05(1)	-0.05(1)	0.1171	0.7(9)	0.204
C22	-0.05(1)	-0.05(1)	0.3671	0.7(9)	0.204

Tableau 7 : Position des atomes du modèle structural obtenues par affinement Rietveld pour la TON (groupe d'espace *Pbn*2_1, Z=8) à 1.7 GPa.

2) Spectroscopie infrarouge sous haute pression

L'étude en moyen et lointain infrarouge sous haute pression a été réalisée au synchrotron SOLEIL sur la ligne AILES qui est équipée d'un spectromètre BRUKER IFS 125 à transformée de Fourier (FTIR) modifié permettant de travailler avec une source synchrotron.

Les spectres en moyen infrarouge (4000 à 400 cm^{-1}) sont obtenus en utilisant un détecteur MCT (permettant de travailler de 5000 à 600 cm^{-1}) ainsi qu'une séparatrice en KBr. Pour les spectres dans le lointain infrarouge, ceux-ci sont obtenus en utilisant une séparatrice en Mylar de 6 µm et un détecteur Bolomètre-Si à 4.2K (effectif de 700 cm^{-1} à 10 cm^{-1}). Dans ces conditions, et dans les deux configurations, on obtient un spectre d'une résolution de 2 cm^{-1} avec 400 ou 800 scans.
Des mesures additionnelles sous haute pression ont été réalisées au laboratoire en utilisant un spectromètre infrarouge à transformé de Fourier (un Bruker IFS-120 HR disposant d'une résolution de 1 cm^{-1}), équipé d'un condensateur de faisceau optique basé sur des miroirs ellipsoïdaux, une séparatrice en KBr et d'un détecteur MCT.

A) Préparation

L'échantillon est mélangé avec du KBr pour le moyen infrarouge et avec du polyéthylène pour le lointain infrarouge pour jouer le rôle de milieu transmetteur de pression. Ce mélange ainsi que le chargement dans la CED sont réalisés sous boite à gants avec p_{H2O} < 4 ppm. L'épaisseur du joint en inox est de 50-60 µm avec un trou de 250 µm de diamètre. Cela limite le lointain infrarouge à un minimum de 50 cm^{-1} lorsque l'on travaille avec la CED. Pour les deux milieux transmetteurs de pression, avant d'être transférés dans la boite à gants : le KBr a été déshydraté à 120°C sous 10^{-6} mbar et le polyéthylène à température ambiante sous 10^{-6} mbar.

Un rubis est ensuite ajouté en tant que calibrant de la pression qui est déterminée par le déplacement de la raie R_1 de sa fluorescence.

B) Résultats

La théorie des groupes prédit que la TON, appartenant au groupe d'espace *Cmc*21, va présenter 108 modes de vibration : 29 A_1 + 25 A_2 +25 B_1 + 29 B_2 modes. Parmi tous ces modes ceux actifs en infrarouge sont : 28 A_1, 24 B_2 et 28 B_1. Les spectres du lointain et du moyen infrarouge sont en accord avec les travaux précédents[138-139, 147]. Les résultats sont également en accord avec nos calculs DFT. Parmi ces modes calculés, 5 apparaissent à des fréquences négatives indiquant que la TON est dynamiquement instable. Cela peut être expliqué par le fait que pour obtenir cette zéolithe il est nécessaire d'utiliser un agent structurant organique. Dans notre cas l'agent structurant a été enlevé, rendant ainsi la zéolithe plus instable.

Les changements sont observés au fur et à mesure que la pression augmente : notamment un dédoublement d'un pic se trouvant à 570 cm^{-1} dans le lointain infrarouge et étant attribué au mode d'unité constitutive secondaire (secondary building unit ou SBU). Ce dédoublement a lieu entre 0.5 et 1 GPa, indiquant le changement de phase (en accord avec la diffraction des rayons X). D'autres dédoublements sont observés comme sur les modes de déformation en dessous de 520 cm^{-1} dans le lointain infrarouge et au niveau des modes d'élongations de Si-O entre 1000 et 1300 cm^{-1} dans le moyen infrarouge.

Ces dédoublements sont cohérents avec le fait que l'on a un doublement de la maille primitive associé à une transition vers une phase $Pbn2_1$ comme l'a indiqué la diffraction des rayons X. Pour cette nouvelle phase, les calculs DFT restent en accord avec les résultats expérimentaux et ne présentent aucune instabilité dynamique.

Des calculs DFT ont été réalisés avec une structure monoclinique $P2_1$: la structure obtenue est dynamiquement instable avec deux modes de vibration disposant de fréquences négatives. De plus le spectre infrarouge calculé n'est pas en aussi bon accord avec l'expérience que celui avec une structure orthorhombique $Pbn2_1$.

Les différents résultats mettent en évidence que la phase haute pression de la TON présente une structure orthorhombique $Pbn2_1$. On a donc une transition irréversible de la structure de groupe d'espace $Cmc2_1$ vers la phase $Pbn2_1$ dont sa nature irréversible peut être expliquée par le caractère instable de la TON basse pression expliqué précédemment.

Au-delà de 7 GPa l'élargissement de nombreux modes est observé. Cela peut être relié à l'amorphisation, en accord avec les résultats en diffraction des rayons X. Au cours de la décompression la largeur des pics est conservée indiquant que le procédé d'amorphisation est irréversible. Certains pics sont restés similaire à ceux observés à basse pression indiquant que la structure locale constituée d'anneaux de tétraèdres SiO4 est conservée. Ce comportement est similaire à ceux observés pour d'autres zéolithes[64, 142, 144, 148].

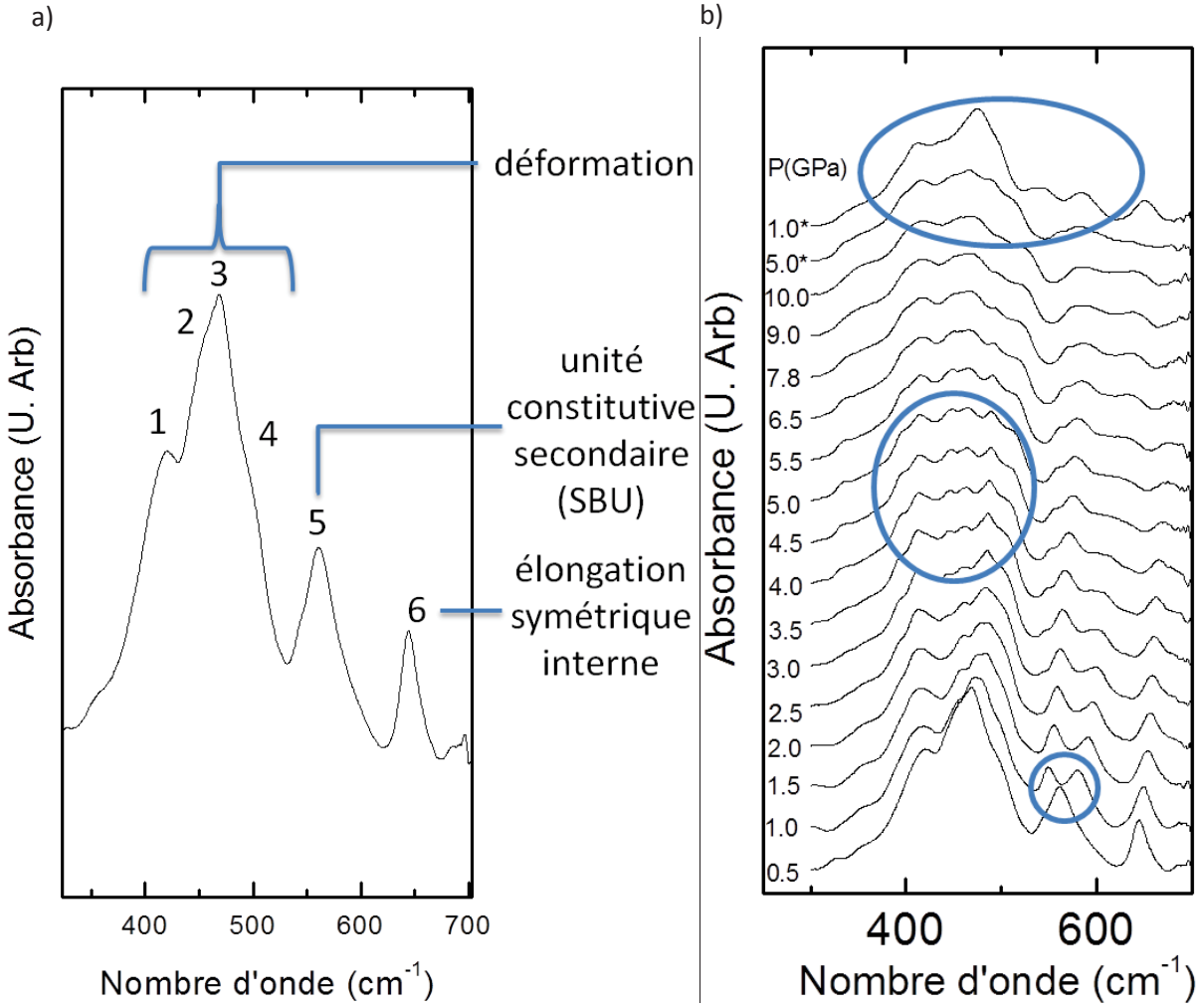
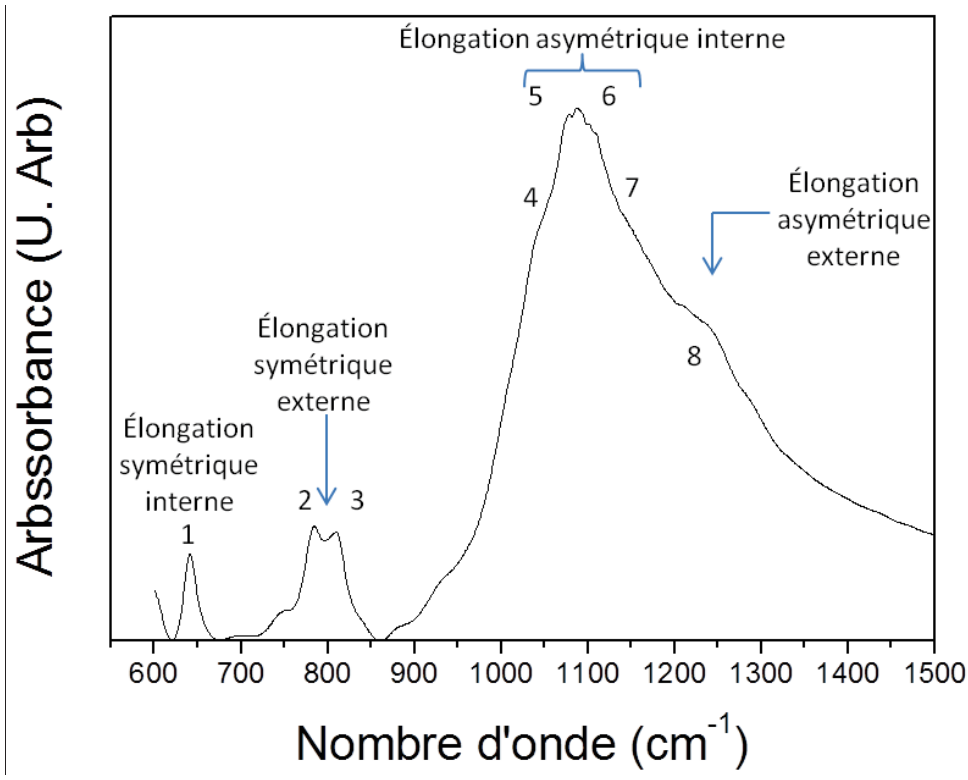


Figure 50 : Spectres du lointain infrarouge avec en a) l'attribution des bandes et en b) l'évolution des spectres en fonction de la pression. Sur ce dernier graphique, les zones entourées relève le dédoublement du mode SBU à 1 GPa (noté 5 sur la figure a), et des modes de déformation autour de 5 GPa (noté de 1 à 4 sur la figure a). La dernière zone entourée met en exergue la largeur des bandes toujours présente après un retour à pression ambiante mais aussi la présence des pics principaux traduisant que la structure locale est conservée. * = Pression atteinte au cours de la décompression.

a)



b)

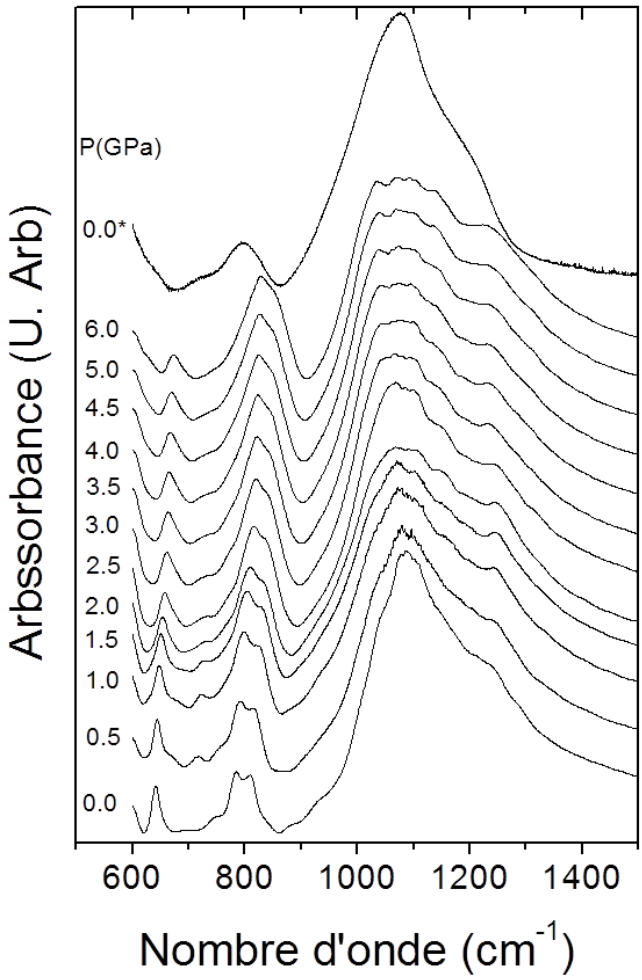


Figure 51 : Spectre du moyen infrarouge avec en a) l'attribution des bandes et en b) l'évolution des spectres en fonction de la pression. * = Pression atteinte au cours de la décompression.

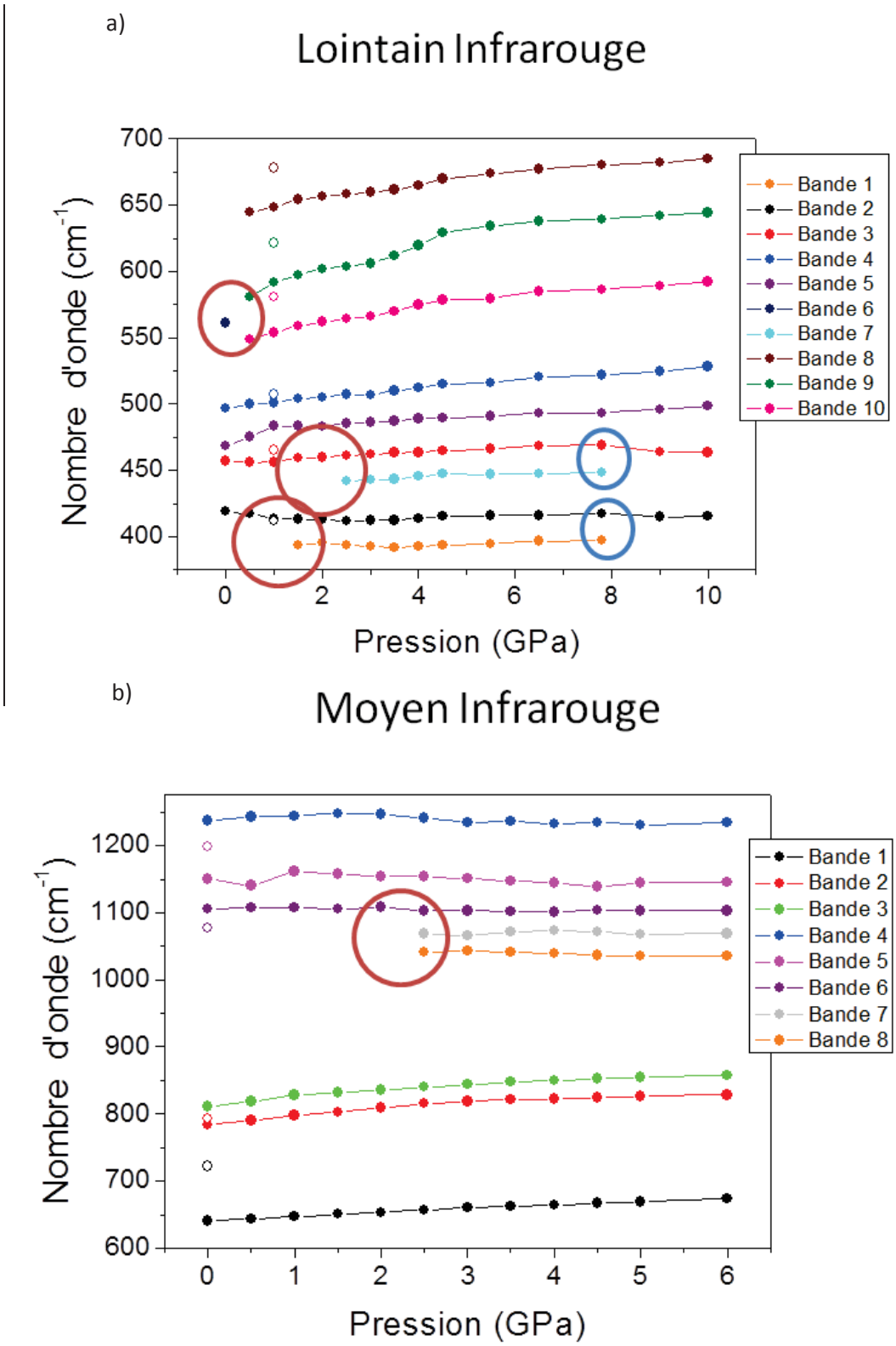


Figure 52 : Evolution des bandes IR en fonction de la pression en a) lointain infrarouge et b) moyen infrarouge. La notation des bandes est la même qu'à la Figure 50 et à la Figure 51. Les cercles mettent en évidence les dédoublements de bandes ou les regroupements de bandes. Les cercles vides indiquent les points obtenus au cours de la décompression.

Conclusion

L'étude en pression de la TON, par diffraction des rayons X et par spectroscopie infrarouge, a permis de mettre en exergue son comportement. Celui-ci peut se décrire en deux étapes. La première correspond à une transition de phase irréversible, entre 0.5 et 1 GPa, du groupe d'espace $Cmc2_1$ vers $Pbn2_1$ conduisant à une déformation des pores (ces derniers deviennent plus elliptiques). La seconde étape est l'amorphisation irréversible où l'on a un effondrement des pores qui débute au dessus de 4 GPa.

La description du comportement intrinsèque de la TON est une information importante pour l'élaboration de nanocomposites à partir de celle-ci. La connaissance de la structure initiale va nous permettre de mieux comprendre les caractérisations des nanocomposites.

Table des figures du chapitre IV

Figure 45 : Evolution des diffractogrammes de la TON en fonction de la pression. Le graphique b) est un zoom du graphique a). * = Pression atteinte au cours de la décompression. 83
Figure 46 : Diffractogramme de l'échantillon de TON à a) 0 GPa et b) 1.7 GPa. A 1.7 GPa de nouveaux pics apparaissent et sont légèrement plus larges. Cela indique respectivement une perte de centre C et un degré de déformation au niveau microstructural. Les barres vertes indiquent la position des réflexions. 84
Figure 47 : Structure de la TON obtenue par affinement Rietveld à a) 0 GPa avec une structure orthorhombique *Cmc2*$_1$ et à b) 1,7 GPa avec une structure orthorhombique *Pbn*2$_1$. La déformation des pores est à l'origine du changement de groupe d'espace. 85
Figure 48 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la pression. Le graphique b) est un zoom de la partie basse pression du graphique a). On remarque un début de changement à 0.7 GPa puis un changement nettement plus conséquent à 1.4 GPa. Les cercles vides correspondent aux points réalisés au cours de la diminution de la pression. 86
Figure 49 : Evolution du volume relatif en fonction de la pression. Le graphique b) est un zoom de la partie basse pression du graphique a). A partir de 0.7 GPa on observe un changement de pente traduit par un changement de structure. Les cercles vides correspondent aux points réalisés au cours de la seconde montée en pression. 87
Figure 50 : Spectres du lointain infrarouge avec en a) l'attribution des bandes et en b) l'évolution des spectres en fonction de la pression. Sur ce dernier graphique, les zones entourées relève le dédoublement du mode SBU à 1 GPa (noté 5 sur la figure a), et des modes de déformation autour de 5 GPa (noté de 1 à 4 sur la figure a). La dernière zone entourée met en exergue la largeur des bandes toujours présente après un retour à pression ambiante mais aussi la présence des pics principaux traduisant que la structure locale est conservée. * = Pression atteinte au cours de la décompression. 91
Figure 51 : Spectre du moyen infrarouge avec en a) l'attribution des bandes et en b) l'évolution des spectres en fonction de la pression. * = Pression atteinte au cours de la décompression. 92
Figure 52 : Evolution des bandes IR en fonction de la pression en a) lointain infrarouge et b) moyen infrarouge. La notation des bandes est la même qu'à la Figure 50 et à la Figure 51. Les cercles mettent en évidence les dédoublements de bandes ou les regroupements de bandes 93

Tableau 5 : Paramètres de maille de la TON à 0 GPa (structure orthorhombique de groupe d'espace *Cmc2*$_1$) et à 1,7 GPa (structure orthorhombique de groupe d'espace *Pbn*2$_1$). R_p, R_{wp} et R_{Bragg} correspondent respectivement à facteur de fiabilité, du facteur de fiabilité pondéré et le facteur de Bragg décrits dans la partie expérimentale. 87
Tableau 6 : Position des atomes du modèle structural obtenues par affinement Rietveld pour la TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8) à 0 GPa. 88
Tableau 7 : Position des atomes du modèle structural obtenues par affinement Rietveld pour la TON (groupe d'espace *Pbn*2$_1$, Z=8) à 1.7 GPa. 88

Chapitre V : Synthèse de nanocomposites polymère/zéolithe à une dimension

Sommaire

Chapitre V : Synthèse de nanocomposites polymère/zéolithe à une dimension 97

1) Nanocomposite polyacétylène/TON (PA/TON) 99

A) Préparation 99

B) Caractérisations 100

a) Spectroscopie Infrarouge 100

b) Diffraction des rayons X 103

c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 107

2) Nanocomposite polycarbonyle/TON (pCO/TON) 108

A) Préparation 108

B) Caractérisations 108

a) Spectroscopie Infrarouge 108

b) Diffraction des rayons X 111

c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) 115

Tableau 1 : Techniques spectroscopiques associées aux domaines de fréquences 53

Tableau 2 : Classement des longueurs d'ondes infrarouges selon la norme ISO 20473 :2007 55

Tableau 3 : Conditions de synthèses selon le protocole de Williams modifié (5 semaines à 160°C) ... 74

Tableau 4 : Conditions de synthèses selon le protocole de Marler modifié (avec diéthylamine comme agent structurant) 75

Tableau 5 : Paramètres de maille de la TON à 0 GPa (structure orthorhombique de groupe d'espace *Cmc2*$_1$) et à 1,7 GPa (structure orthorhombique de groupe d'espace *Pbn*2$_1$). R_p, R_{wp} et R_{Bragg} correspondent respectivement à facteur de fiabilité, du facteur de fiabilité pondéré et le facteur de Bragg décrits dans la partie expérimentale 87

Tableau 6 : Position des atomes du modèle structural obtenues par affinement Rietveld pour la TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8) à 0 GPa 88

Tableau 7 : Position des atomes du modèle structural obtenues par affinement Rietveld pour la TON (groupe d'espace *Pbn*2$_1$, Z=8) à 1.7 GPa. 88

Tableau 8 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8) 105

Tableau 9 : Positions des atomes et paramètres de déplacement atomique du modèle structural obtenu par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8) 105

Tableau 10 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8) avec la position des atomes du polymère fixées aux valeurs obtenues par calculs DFT (en fixant les paramètres de maille) (voir Tableau 11) 107

Tableau 11 : Position des atomes du modèle structurale obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) avec les atomes du polymère fixés aux valeurs obtenues par calculs DFT. 107
Tableau 12 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le pCO/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8). 112
Tableau 13 : Position des atomes du modèle structurale obtenues par affinement Rietveld pour le pCO/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8). 113
Tableau 14 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le pCO/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) avec les atomes du polymère fixés aux valeurs obtenues par calculs DFT (en fixant les paramètres de maille) (voir Tableau 15)..... 114
Tableau 15 : Position des atomes du modèle structurale obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) avec les atomes du polymère fixés aux valeurs obtenues par calculs DFT. 115

Introduction

Dans les études précédentes, la synthèse et l'étude de nanocomposites polymère/zéolithe ont été réalisées. Cependant tous les nanocomposites créés disposent de pores en trois dimensions en utilisant la silicalite comme zéolithe. Cependant disposer d'un système tridimensionnel favorise l'apparition de défauts qui dégradent les propriétés électriques et optiques du matériau. L'idée est alors de passer à un système à une dimension afin de pallier cela. Ce passage à une dimension conduira également à un confinement plus élevé ainsi qu'à l'apparition de propriétés directionnelles (car les polymères constitueront des fils moléculaires), ce qui aura pour conséquence d'améliorer les propriétés citées au dessus. La zéolithe choisie pour obtenir un système monodimensionnel est la TON car celle-ci dispose de pores 1D d'une taille convenable pour faire rentrer le monomère et le polymériser.

Dans ce chapitre nous allons voir la synthèse et la caractérisation de deux nanocomposites 1D polymère/zéolithe : le polyacétylène/TON et le polycarbonyle/TON.

1) Nanocomposite polyacétylène/TON (PA/TON)

L'insertion de l'acétylène à l'intérieur de la zéolithe TON va se faire à l'aide d'une cellule à enclumes de diamant. Lorsque que l'on compare la dimension du monomère (3.5x3.5x5Å) par rapport à la dimension des pores de la TON (5.7Å sur 4.6Å) on peut en déduire qu'il va pouvoir rentrer dans ses pores en appliquant une pression.

A) Préparation

Afin de synthétiser le nanocomposite on utilise une cellule à enclumes de diamant à membrane disposant d'un joint en acier inoxydable de 40 à 50 microns d'épaisseur et possédant un trou de 100 à 300 microns de diamètre.

L'acétylène est chargé de manière cryogénique à 170K avec la poudre TON : l'acétylène gazeux est injecté à pression ambiante dans la chambre de l'échantillon refroidie dans laquelle il a gelé autour et à l'intérieur des pores (Voir Figure 53). Afin de mesurer la pression in-situ par méthode « pressure by ruby luminescence », un rubis d'une taille de l'ordre de quelques microns est rajouté. Une pression externe est ensuite appliquée pour fermer la cellule à enclumes de diamant.

La polymérisation est ensuite réalisée complètement après quelques jours à 5 GPa.

Figure 53 : Photo de la préparation de la CED dans le cas du nanocomposite PA/TON.

B) Caractérisations

a) Spectroscopie Infrarouge

Cette technique réalisée in-situ a permis de suivre l'évolution de la polymérisation du C_2H_2 induite par la pression. Pour cela on observe l'évolution de l'intensité des bandes caractéristiques du monomère et celles caractéristique du polymère en fonction du temps : l'intensité des bandes caractéristique du monomère doivent diminuer en même temps que celle du polymère augmente. En effet de 2900 cm^{-1} à 3350 cm^{-1} on n'observe aucune bande lorsque l'on a uniquement la zéolithe TON. Lorsque l'on a le monomère à l'intérieur de cette même zéolithe on remarque l'apparition d'une bande caractéristique des liaisons CH à 3250 cm^{-1} (la présence des C*sp* prouvant que la réaction n'est pas totale et qu'il reste du monomère). Pour une pression supérieure à 5GPa on observe deux nouvelles bandes à 2950 cm^{-1} à 3100 cm^{-1} : ces bandes sont également caractéristiques de liaisons CH mais exprimant la présence de Csp^2 et Csp^3 mettant en évidence la présence du polymère dans les pores. Ce que l'on peut noter est que l'on a une intensité plus importante pour la bande Csp^2 comparée à l'intensité de la bande Csp^3. Tous ces différents spectres se trouvent sur la Figure 54.

On peut comparer ces résultats avec les études réalisées sur la polymérisation de l'acétylène sous pression[129]. Voir Figure 55. Dans ce cas on obtient une intensité de bande supérieure pour le Csp^3 comparée à l'intensité du Csp^2 (c'est-à-dire l'inverse du cas avec la zéolithe pure TON).

Les bandes Csp^3 indiquent la présence de terminaison ou de ramification de la chaine, c'est-à-dire de défauts que l'on veut éviter puisque le matériau doit disposer de propriétés électrique et optique maximale. Ainsi l'utilisation de la zéolithe TON a permis de limiter ces défauts et favoriser la synthèse d'une chaine linéaire.

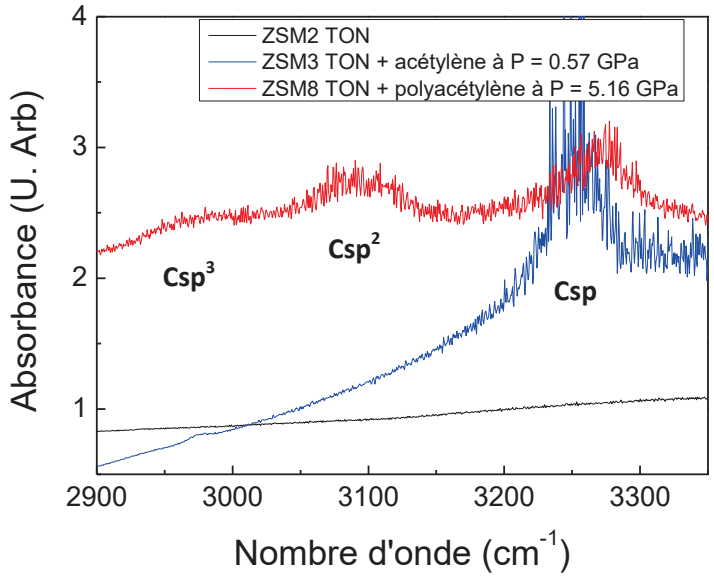


Figure 54 : Spectre infrarouge dans la région des bandes CH pour la TON (noir), la TON avec l'acétylène à une pression de 0.57GPa (en bleu), et la TON avec le polyacétylène (en rouge) à P = 0.57 GPa.

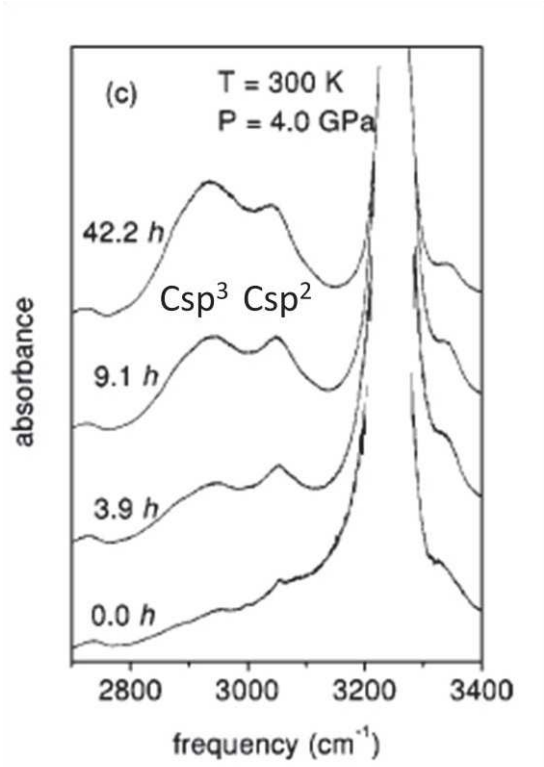


Figure 55 : Spectres infrarouges de la polymérisation de l'acétylène sous pression[129]. On observe l'apparition de deux bandes caractéristique de C*sp*^{3} et C*sp*^{2} avec une intensité supérieure pour le C*sp*^{3} comparé au C*sp*^{2}.

La spectroscopie infrarouge est également utilisée ex-situ sur le matériau récupéré à la fin de la réaction afin de caractériser le nanocomposite.
La Figure 56 montre différents spectres dans la région spectrale des modes d'élongation du C-H du polyacétylène dans le cas du nanocomposite PA/TON, du nanocomposite PASIL (polyacétylène/ silicalite) et du PA.

L'assignation des pics CH avec les hybridations Csp^2 et Csp^3 est indiqué sur les spectres ; ces derniers correspondent respectivement à la chaine de PA, et à la ramification et terminaison de ces chaines. On définit alors le ratio r entre l'absorbance intégré des pics de Csp^2 et Csp^3 qui est un paramètre de qualité, traduisant la déviation du cas idéal de la chaine parfaite de PA (r serait infini dans ce dernier cas). Ici r est égal à 0.35, 0.46 et 1.1 respectivement pour le PA, le PASIL et le PA/TON. Une fois que les différentes sections efficaces d'absorption pour le Csp^3 et Csp^2 sont prises en compte, on arrive a un ratio de 0.52 (PA) et 0.67 (PASIL) et 1.5 (PA/TON).

Cela dit le réel ratio de PA/TON est supérieur à celui évoqué du fait que le nanocomposite sous forme de poudre est entourée du PA qui contribue majoritairement au pic de l'élongation Csp^3-H.

On peut quand même déduire de ces différents spectres que le degré de ramification de la chaine PA est similaire dans le cas du PA et du PASIL à cause de l'aspect 3D. Tandis que dans le cas de pores 1D avec la TON, cela conduit à la formation de chaines PA virtuellement non branchées, qui est un facteur primordial pour les applications potentielles.

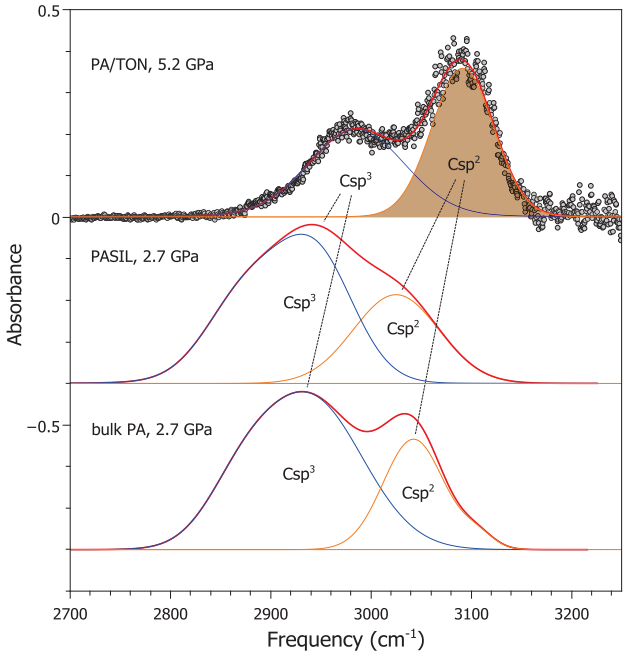


Figure 56 : Spectres infrarouge, dans la région spectrale des modes d'élongation du C-H, du PA/TON, PASIL[124] et PA[149].

b) Diffraction des rayons X

Pendant la synthèse une source de laboratoire a été utilisée afin de contrôler qualitativement le remplissage des pores. Pour analyser de manière quantitative le nanocomposite il faut utiliser une source synchrotron, à cause du faible rapport signal/bruit et d'une faible résolution angulaire lorsque l'on travaille en laboratoire.

C'est pour cela que la diffraction des rayons X a ensuite été réalisée avec une source synchrotron sur l'échantillon récupéré après la synthèse où des données de grande qualité ont été obtenues (disposant d'une bonne résolution et d'un bon rapport signal/bruit). La source utilisée est celle de la ligne ID09 de l'ESRF décrite dans la partie expérimentale au chapitre « utilisation d'un rayonnement synchrotron ».

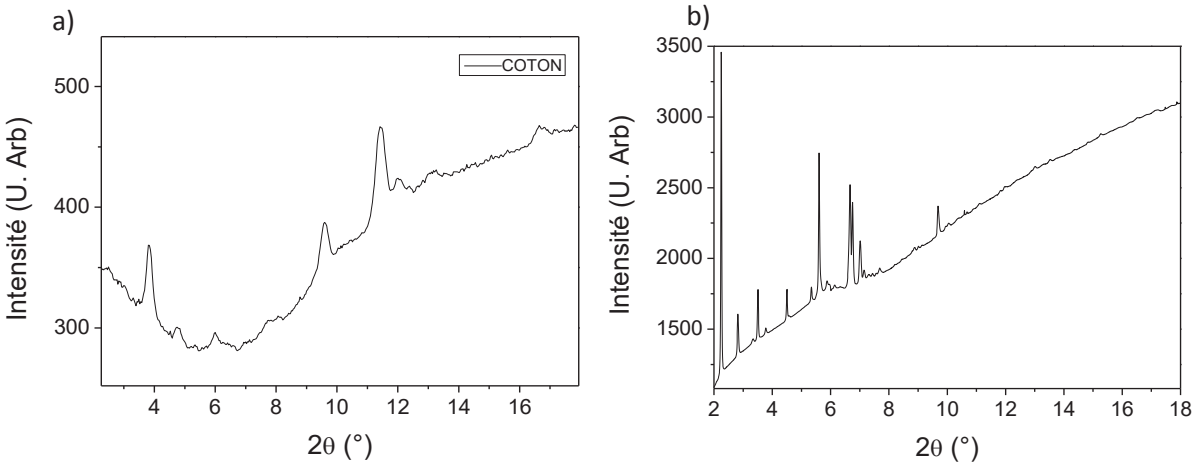


Figure 57 : Diffractogramme du pCOTON à 1,5 GPa obtenu a) au laboratoire et b) au synchrotron ESRF

Les affinements préliminaires sont réalisés en utilisant la charpente SiO_2 basé sur le modèle structural de Marler. L'ajustement était très pauvre avec un facteur de Bragg de 30.1%. La carte de différence Fourier est ensuite calculée et a permis de localiser 4 sites par maille pour les atomes de carbone. Ces 4 sites, d'une multiplicité de 4, situés dans le plan yz ne peuvent pas être tous occupés simultanément car les liaisons C-C seraient trop courtes. Cela implique que le modèle va présenter du désordre au niveau de la chaine polymère et des positions.

L'affinement avec les 24 SiO_2 de la charpente et les 16 atomes de carbone dans les pores, avec une occupation fixée à 50%, donne un très bon ajustement avec un facteur de Bragg de 4.2% (Voir Figure 58). Cela correspondrait bien à la présence d'un degré de désordre dans la chaine isomère et les positions cité au dessus, ce qui est en accord avec la densité électronique résiduelle dans le centre des pores dans la carte de Fourier observée (Voir Figure 59). Au final on a le PA présent par 4 chaines

par maille, ce qui correspond à une chaine par pores et donc à un remplissage des pores à 100%. Les paramètres de maille et les positions des atomes sont exprimés sur le Tableau 8 et le Tableau 9.

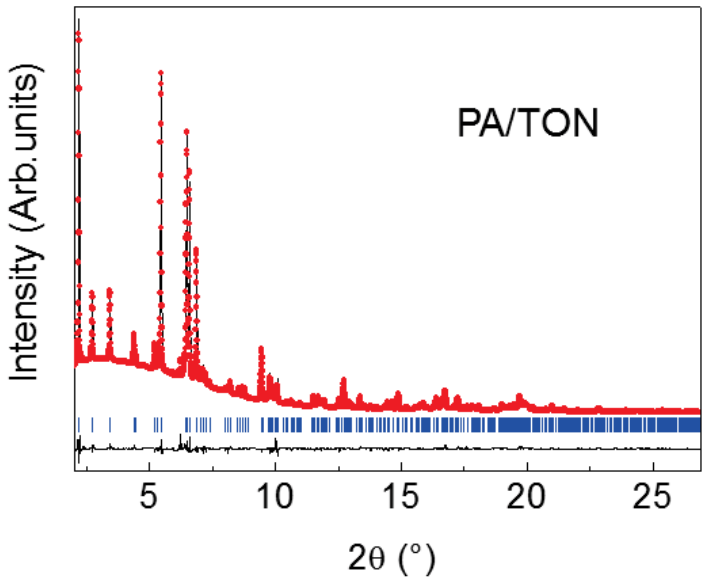


Figure 58 : Diffractogrammes expérimentale (points) et calculé (ligne continue) de l'affinement Rietveld du PA/TON récupéré, à pression ambiante. Les barres bleues verticales indiquent la position des réflexions de Bragg calculées. La courbe en noire représente la différence entre le diffractogramme observé et calculé.

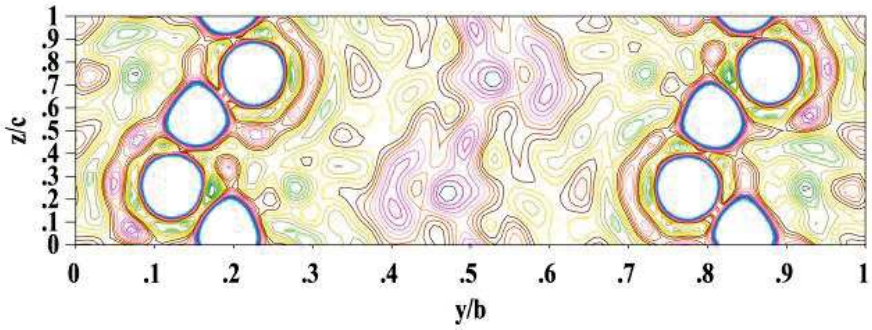


Figure 59 : Section de la carte de densité électronique à x/a = 0.5, obtenue par inversion de Fourier des amplitudes de facteur de structure observées et des phases modèles (l'intervalle isocontour est de 0.1 e/Å^3). Les cercles blancs à y/b=0.1-0.25 et y/b=0.75-0.9 représentent les atomes de la charpente, tandis que la chaine polymère est visible à y/b=0.4-0.6.

Paramètres de maille	
a (Å)	13.8553(1)
b (Å)	17.3992(2)
c (Å)	5.03855(5)
V (Å^3)	1214.64(2)
R_p (%)	10.2
R_{wp} (%)	9.4
R_{Bragg} (%)	4.2

Tableau 8 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8).

	x	Y	z	Biso	Occ.
O1	0.0948(4)	0.4268(1)	0.710(4)	2.5(1)	1.0
O2	0.0922(4)	0.2189(5)	0.225(4)	2.5(1)	1.0
O3	0.2715(6)	0.3793(4)	0.699(6)	2.5(1)	1.0
O4	0.2229(6)	0.4841(5)	0.022(2)	2.5(1)	1.0
O5	0.2705(1)	0.2584(1)	0.377(2)	2.5(1)	1.0
O6	0.0	0.3063(6)	0.557(2)	2.5(1)	1.0
O7	0.0	0.3458(6)	0.056(2)	2.5(1)	1.0
Si1	0.2949(3)	0.0492(3)	0.232(2)	2.2(1)	1.0
Si2	0.2043(3)	0.2108(3)	0.174(2)	2.2(1)	1.0
Si3	0.0	0.2752(3)	0.25	2.2(1)	1.0
Si4	0.0	0.3776(3)	0.757(2)	2.2(1)	1.0
C1	0.5	0.409(1)	0.125	13(1)	0.5
C2	0.5	0.409(1)	0.375	13(1)	0.5
C3	0.5	0.493(2)	0.25	13(1)	0.5
C4	0.5	0.493(2)	0.5	13(1)	0.5

Tableau 9 : Positions des atomes et paramètres de déplacement atomique du modèle structural obtenu par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8).

Dans le but d'obtenir de plus amples informations sur la nature de la chaine PA à l'intérieur des pores, un second affinement est réalisé en utilisant une chaine de cis-PA avec des positions fixées, provenant de calculs DFT (réalisés par Patrick HERMET) dans lesquels la chaine a été relaxée. Celui-ci permet d'obtenir la structure représentée sur la Figure 60. A noter que ces calculs DFT confirment que les chaines de PA ont une conformation planaire en zigzag parallèle au plan bc. Le facteur de Bragg obtenu par cet affinement a légèrement augmenté, il est de 5.7% indiquant ainsi que le modèle ne reproduit pas complètement les données expérimentales ; et ce bien qu'il soit beaucoup plus proche du modèle final en termes de qualité d'ajustement par rapport au modèle « pore vide ».

Les paramètres de maille et les positions des atomes sont exprimés sur le Tableau 10 et le Tableau 11 ci-dessous.

En plus de ce résultat la carte de Fourier observée contient des caractéristiques supplémentaires par rapport aux 4 pics le long de z dans le centre des pores attendu pour les atomes de carbone d'une chaine pure cis-PA. En effet on observe la présence d'une zone diffuse indiquant un désordre : la véritable structure est désordonnée.

Il faut noter qu'une chaine pure trans-PA n'est pas possible avec la symétrie de la TON et qu'une telle structure impliquerait une augmentation de la taille de la maille et un changement de symétrie. Cela aurait pour conséquence de modifier les diffractogrammes, ce qui n'est pas observé expérimentalement.

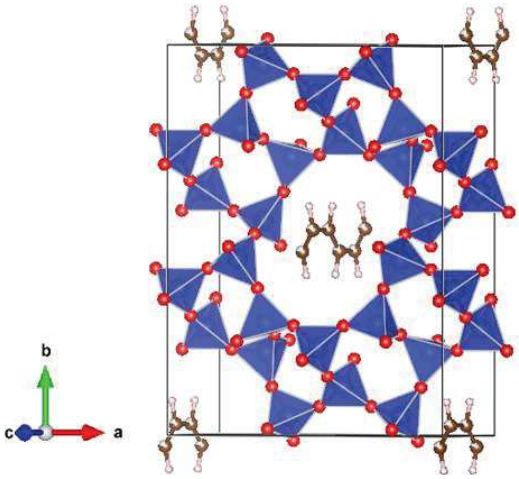


Figure 60 : Structure du cis-PA/TON.
Les tétraèdres SiO_4 sont représentés en bleus. Les atomes de carbone et d'hydrogène sont représentés en noir/blanc et blanc respectivement, et leurs positions sont obtenues par calculs DFT puis fixées au cours de l'affinement.

Cell parameters	
a (Å)	13.8553
b (Å)	17.3992
c (Å)	5.03855
V (Å^3)	1214.64
R_p (%)	11.9
R_{wp} (%)	10.7
R_{Bragg} (%)	5.7

Tableau 10 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) avec la position des atomes du polymère fixées aux valeurs obtenues par calculs DFT (en fixant les paramètres de maille) (voir Tableau 11).

	x	y	Z	Biso	Occ.
O1	0.0942(4)	0.4268(1)	0.719(3)	2.2(1)	1.0
O2	0.0905(4)	0.2186(5)	0.236(3)	2.2(1)	1.0
O3	0.2705(5)	0.3773(4)	0.696(4)	2.2(1)	1.0
O4	0.2260(6)	0.4849(5)	0.021(2)	2.2(1)	1.0
O5	0.2705(1)	0.2584(1)	0.372(1)	2.2(1)	1.0
O6	0.0	0.3061(6)	0.554(2)	2.2(1)	1.0
O7	0.0	0.3473(5)	0.069(2)	2.2(1)	1.0
Si1	0.2953(3)	0.0490(2)	0.229(1)	2.0(1)	1.0
Si2	0.2034(3)	0.2123(3)	0.172(1)	2.0(1)	1.0
Si3	0.0	0.2746(3)	0.25	2.0(1)	1.0
Si4	0.0	0.3766(3)	0.762(1)	2.0(1)	1.0
C1	0.5	0.4721	0.04448	12	1.0
C2	0.5	0.4721	0.34267	12	1.0
H1	0.5	0.4120	0.97269	12	1.0
H2	0.5	0.4121	0.41472	12	1.0

Tableau 11 : Position des atomes du modèle structurale obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) avec les atomes du polymère fixés aux valeurs obtenues par calculs DFT.

c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Des calculs de DFT de densité d'état électronique sont également effectués. Ceux-ci montrent des singularités de van Hove dans l'intervalle de bande de la TON due à la nature 1D de la chaine polymère contenue dans les pores. On devrait donc retrouver ces singularités dans le matériau expérimental mais cela n'a pas encore été étudié. Une estimation du gap de ce matériau est impossible étant donné que le matériau peut être conducteur, dans le cas du trans-PA/TON, ou semi-conducteur, dans le cas du cis-PA/TON.

2) Nanocomposite polycarbonyle/TON (pCO/TON)

De façon similaire au nanocomposite précédent, l'insertion du monoxyde de carbone à l'intérieur de la zéolithe TON va se faire à l'aide d'une cellule à enclumes de diamant. Mais cette fois, lorsque l'on compare la dimension du monomère (5.9Å sur 3Å) par rapport à la dimension des pores de la TON (5.7Å sur 4.6Å) on remarque que les tailles sont similaires et on peut en déduire qu'il va falloir une pression importante afin qu'il rentre dans les pores.

A) Préparation

Afin de synthétiser le nanocomposite, on utilise une cellule à enclumes de diamant à membrane avec un joint en acier inoxydable permettant à l'échantillon de disposer d'un trou de 250 microns de diamètre et de 60 à 70 microns d'épaisseur.

Le chargement de la TON dans la CED a été réalisé, suivis par un rubis (d'une taille de l'ordre de quelques microns) afin de mesurer la pression in-situ. Le CO est finalement chargé, en phase liquide, à 1-2 bars et à 77K.
La polymérisation est ensuite réalisée complètement après quelques jours à 7-10 GPa (voir la partie suivante sur la spectroscopie IR).

B) Caractérisations

a) Spectroscopie Infrarouge

Dans ce cas, cette technique va permettre de traquer l'évolution de la polymérisation, grâce à la bande du polycarbonyle (1750 cm^{-1}), et caractériser le nanocomposite final.

En réalisant des spectres in-situ à différentes pressions, on peut obtenir l'évolution de la polymérisation comme le montre la Figure 61. Sur celle-ci on peut immédiatement voir l'apparition d'une nouvelle bande, caractéristique du polycarbonyle (1750 cm^{-1}), et que son intensité augmente avec la pression. Normalement il devrait être possible d'observer la disparition du monoxyde de carbone en regardant l'intensité de sa bande caractéristique vers 2150 cm^{-1} diminuée avec la pression. Cependant cela n'est pas possible dû à l'utilisation de diamants dans la CED, comme on l'a vu dans le chapitre sur la partie expérimentale (Figure 13). En effet en infrarouge ils absorbent autour de 2000 et 2200 cm^{-1} ce qui explique les zones de saturations de la Figure 61.

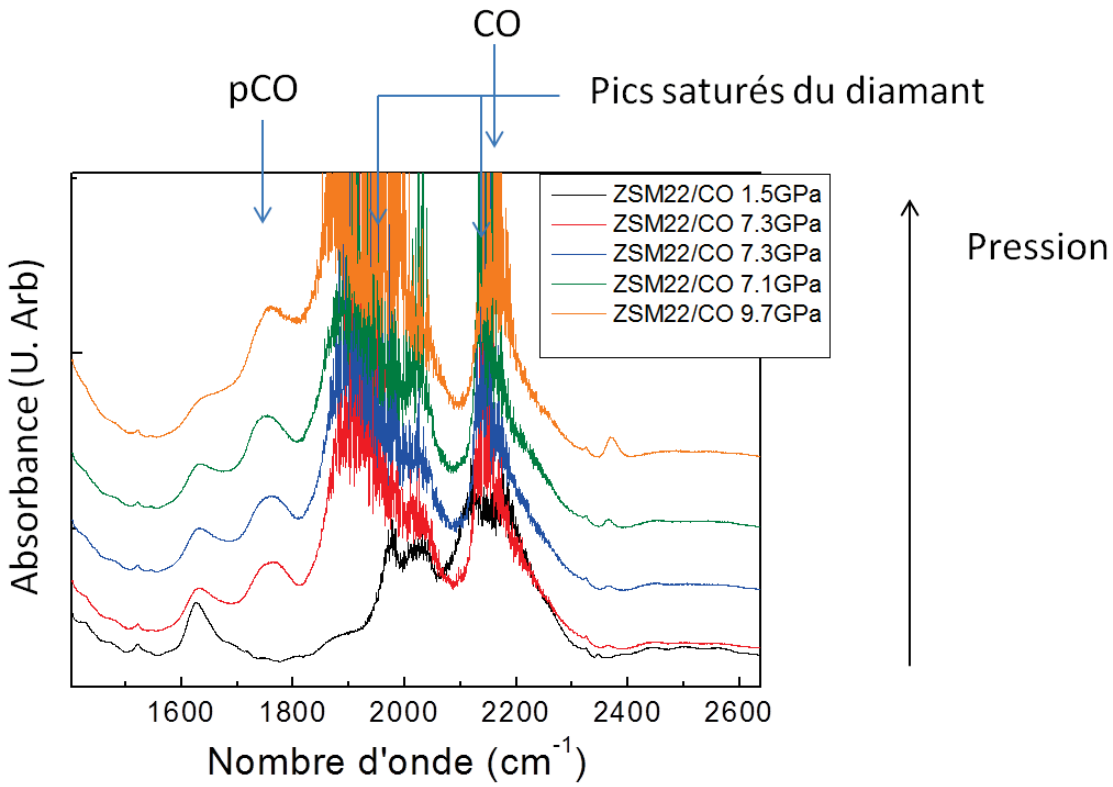


Figure 61 : Spectres infrarouge en fonction de la pression du nanocomposite pCO/TON.

Afin de ne plus avoir de problème, on récupère l'échantillon à la fin de l'expérience et on réalise de nouveau un spectre infrarouge (Voir Figure 62). Sur ce spectre on observe la présence d'une bande caractéristique du CO_2, expliquée par le pCO instable resté hors des pores ; une bande caractéristique du CO, qui correspond au monomère restant non polymérisé ; une bande caractéristique de l'élongation C=O toujours présente, indiquant que l'on a toujours le nanocomposite. Etant donné que l'on a toujours le nanocomposite à atmosphère ambiante, cela veut dire que l'on a stabilisé le polymère (il ne réagit pas avec le milieu extérieur et ne peut donc pas être dégradé).

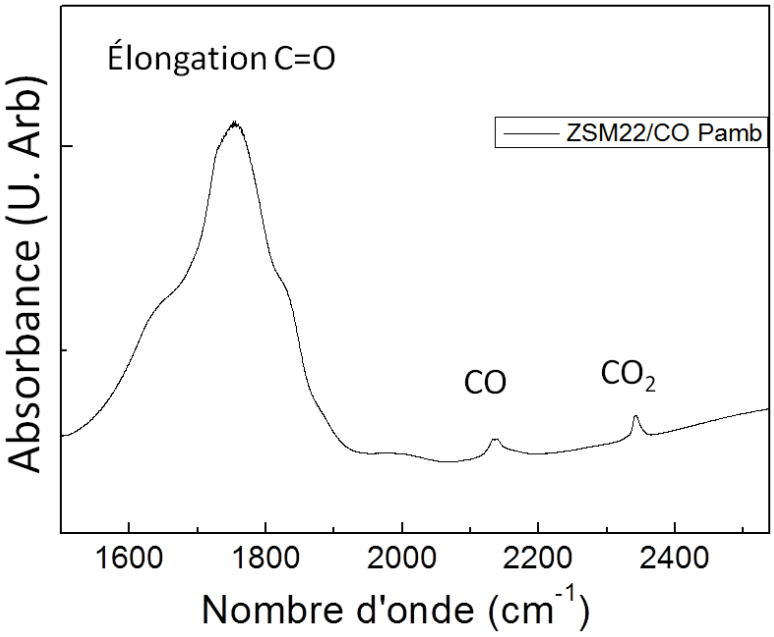


Figure 62 : Spectre infrarouge sur l'échantillon, du nanocomposite pCO/TON, récupéré après l'application de la pression.

Si l'on se concentre sur la région de l'élongation C=O (de 1500 cm^{-1} à 2000 cm^{-1}) on remarque que l'on a une partie centrale qui est fine, superposée à une partie nettement plus large (voir Figure 63). Cela peut être interprété en suivant les précédents travaux sur le pCOSIL (nanocomposite pCO/silicalite) : on arrive à déterminer que la partie fine correspond au polycarbonyle confiné tandis que la partie large correspond au pCO bulk, traduisant différents types de groupements carbonyle car il s'agit d'un matériau désordonné, qui entoure les microcristaux de polycarbonyle/TON.

On remarque cependant que comparé au pCOSIL (Figure 63), on a un dédoublement de deux composantes séparées par 30 cm^{-1} au sommet de la partie fine. Cela indique une structure plus complexe ou une interaction plus forte avec la zéolithe hôte que dans le cas d'une chaine isolée all-transoid polycarbonyl (transoid-pCO) compatible avec le pCOSIL. De plus avoir une chaine de polycarbonyle uniquement trans n'est pas compatible dû à la symétrie de la maille de la zéolithe hôte TON. La plus simple configuration compatible est d'alterner une configuration cis et trans.

De plus la DFT a montré que l'on doit avoir 8 modes infrarouge dans le cas transoid-pCO et 4 modes infrarouge dans le cas d'une alternance. Dans le cas du nanocomposite polycarbonyle/TON, au vu du nombre de modes prédit et de leur fréquence, on se trouve plus en accord avec le cas en alternance. Cet aspect va être discuté par la suite lors de la caractérisation par diffraction des rayons X.

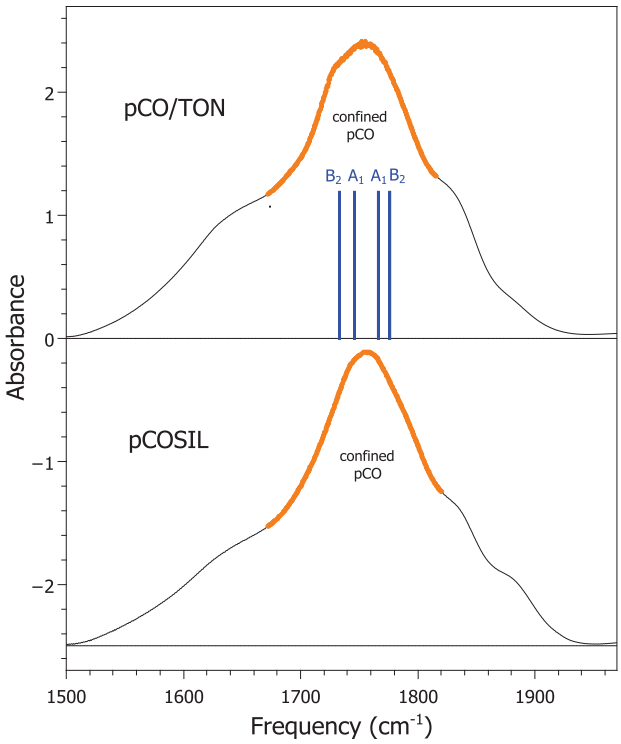


Figure 63 : Spectre d'absorption infrarouge du polycarbonyle/TON (en haut) sur la région de l'élongation C=O. L'assignation du pic correspondant au polycarbonyle confiné dans la TON est représentée en orange. Le spectre du pCOSIL est reporté en bas pour comparer. L'absorbance des deux spectres est normalisée à partir du même pic d'intensité. Les spectres ont été décalés verticalement afin d'augmenter la visibilité.

b) Diffraction des rayons X

Pendant la synthèse une source laboratoire a été utilisée afin de contrôler qualitativement le remplissage des pores. Pour analyser de manière quantitative le nanocomposite il faut utiliser une source synchrotron, à cause du faible rapport signal sur bruit et d'une faible résolution angulaire lorsque l'on travail en laboratoire.

C'est pour cela que la diffraction des rayons X a ensuite été réalisée avec une source synchrotron sur l'échantillon récupéré après la synthèse.

Les affinements préliminaires sont réalisés en utilisant la charpente SiO_2 basée sur le modèle structural de Marler. Ceux-ci conduisent à un affinement de mauvaise qualité avec un facteur de Bragg de 26.5%. Cependant cela permet de réaliser la carte de différence Fourier, et ainsi localiser les atomes de carbones et d'oxygène facilement afin de les mettre dans le nouveau modèle structural.
Il faut noter que l'on ne peut pas différencier un atome de carbone et un atome d'oxygène à cause de leur pouvoir de diffusion très proche.

Une fois ces atomes de C et O ajoutés dans le modèle structural, on obtient un bien meilleur affinement Rietveld avec un facteur de Bragg de 3.1% (voir Tableau 12 pour les paramètres de maille

et Tableau 13 pour les positions des atomes). L'affinement des occupations conduit à 2.4 molécules de CO par maille ce qui correspond à un remplissage des pores de 30%. Ce faible taux de remplissage peut être expliqué par une polymérisation incomplète ou par un faible remplissage du monomère CO lors de la réaction.

Le modèle structural utilisé pour la chaine polymère et une alternance de configuration *cis* et *trans* qui est possible avec la charpente et en accord avec la carte de Fourier observé (Voir Figure 64). Ce modèle donne des angles et des longueurs de liaisons non raisonnables.

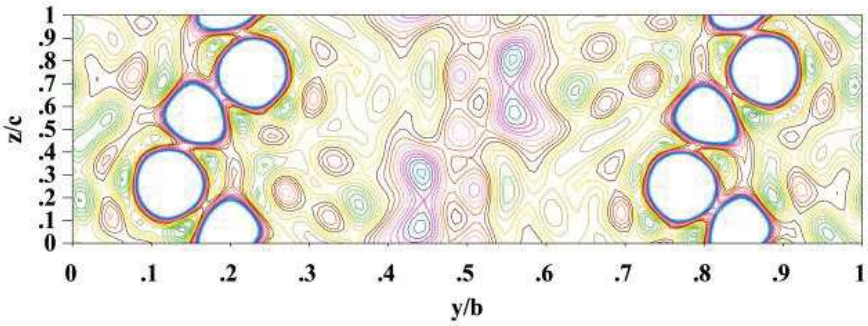


Figure 64 : Section de la carte de densité électronique à x/a = 0.5, obtenue par inversion de Fourier des amplitudes de facteur de structure observées et des phases modèles (the isocontour interval is 0.1 e/Å^3). Les cercles blancs à y/b=0.1-0.25 et y/b=0.75-0.9 représentent les atomes de la charpente, tandis que la chaine polymère est visible à y/b=0.5.

Paramètres de maille	
a (Å)	13.8867(4)
b (Å)	17.4430(9)
c (Å)	5.0475(2)
V (Å^3)	1222.63(8)
R_p (%)	9.1
R_{wp} (%)	5.7
R_{Bragg} (%)	3.1

Tableau 12 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le pCO/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8).

	x	Y	z	Biso	Occ.
O1	0.092(1)	0.428(2)	0.71(1)	2.7(4)	1.0
O2	0.092(1)	0.218(2)	0.22(1)	2.7(4))	1.0
O3	0.272(2)	0.381(1)	0.70(2)	2.7(4)	1.0
O4	0.222(2)	0.485(2)	0.023(7)	2.7(4)	1.0
O5	0.267(3)	0.265(2)	0.373(6)	2.7(4)	1.0
O6	0.0	0.302(2)	0.561(6)	2.7(4)	1.0
O7	0.0	0.344(2)	0.066(6)	2.7(4)	1.0
Si1	0.295(1)	0.0484(1)	0.230(5)	2.6(2)	1.0
Si2	0.206(1)	0.210(1)	0.178(4)	2.6(2)	1.0
Si3	0.0	0.271(1)	0.25	2.6(2)	1.0
Si4	0.0	0.376(1)	0.760(5)	2.6(2)	1.0
C1	0.5	0.499(6)	0.06(4)	8(1)	0.3
O8	0.5	0.429(2)	0.31(4)	8(1)	0.3
C2	0.5	0.499(6)	0.31(4)	8(1)	0.3
O9	0.5	0.429(2)	0.06(4)	8(1)	0.3

Tableau 13 : Position des atomes du modèle structurale obtenues par affinement Rietveld pour le pCO/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8).

Comme dans le cas du PA/TON, la chaine relaxée des calculs DFT a été utilisée pour réaliser un second affinement en fixant la position des atomes de la chaine et conduit à la structure représentée sur la Figure 65. Dans ce dernier cas on obtient un facteur de Bragg proche du précédent indiquant que les calculs DFT peuvent correctement reproduire les données expérimentales au niveau structural et vibrationnel (DRX et IR). Les paramètres de maille et les positions des atomes sont notés sur le Tableau 14 et le Tableau 15.

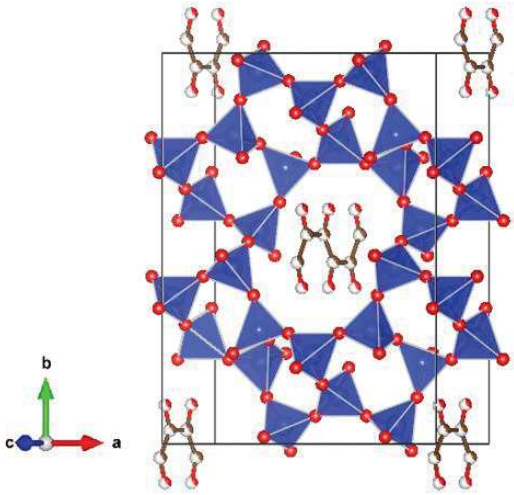


Figure 65 : Structure du polycarbonyle/TON.
Les tétraèdres SiO_4 sont représentés en bleus. Les atomes de carbones et d'oxygènes sont représentés en noir/blanc et rouge/blanc respectivement, et leurs positions sont obtenues par calculs DFT puis fixées au cours de l'affinement.

	pCO/TON
Paramètres de maille	
a (Å)	13.8867
b (Å)	17.4430
c (Å)	5.0475
V (Å^3)	1222.63
R_p (%)	9.8
R_{wp} (%)	6.3
R_{Bragg} (%)	3.2

Tableau 14 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le pCO/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) avec les atomes du polymère fixés aux valeurs obtenues par calculs DFT (en fixant les paramètres de maille) (voir Tableau 15).

	x	y	Z	Biso	Occ.
O1	0.093(1)	0.429(2)	0.71(1)	2.7(4)	1.0
O2	0.093(1)	0.217(2)	0.22(1)	2.7(4)	1.0
O3	0.274(2)	0.381(1)	0.69(2)	2.7(4)	1.0
O4	0.221(2)	0.482(2)	0.018(6)	2.7(4)	1.0
O5	0.267(3)	0.268(2)	0.366(6)	2.7(4)	1.0
O6	0.0	0.305(2)	0.560(6)	2.7(4)	1.0
O7	0.0	0.347(2)	0.065(6)	2.7(4)	1.0
Si1	0.295(1)	0.0478(1)	0.227(4)	2.6(2)	1.0
Si2	0.205(1)	0.210(1)	0.181(4)	2.6(2)	1.0
Si3	0.0	0.272(1)	0.25	2.6(2)	1.0
Si4	0.0	0.378(1)	0.757(5)	2.6(2)	1.0
C1	0.5	0.4642	0.0346	11(1)	0.34
O8	0.5	0.4010	0.4452	11(1)	0.34
C2	0.5	0.4650	0.3532	11(1)	0.34
O9	0.5	0.4000	0.0537	11(1)	0.34

Tableau 15 : Position des atomes du modèle structurale obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace $Cmc2_1$, Z=8) avec les atomes du polymère fixés aux valeurs obtenues par calculs DFT.

c) Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

Comme dans le cas du PATON, des calculs de DFT de densité d'état électronique sont également effectués. Ceux-ci montrent des singularités de van Hove dans l'intervalle de bande de la TON due à la nature 1D de la chaine polymère contenue dans les pores. On devrait donc retrouver ces singularités dans le matériau expérimental mais cela n'a pas encore été étudié. Une estimation du gap de ce matériau est impossible étant donné que le matériau peut présenter une conductivité métallique, dans le cas du trans-CO/TON, ou un comportement de semiconducteur, dans le cas du cis-CO/TON.

Conclusion

Le développement de protocoles à haute pression, pour synthétiser de nouveaux nanocomposites polymère/zéolithe à 1D, a été réalisé. Le polyacétylène et le polycarbonyle ont été placés avec succès dans la zéolithe hôte TON, disposant de pores d'une seule dimension. L'acétylène et le CO ont été insérés dans la TON puis polymérisés, directement à l'intérieur de celle-ci, uniquement en utilisant la pression. Cela a conduit à deux nouveaux matériaux : le nanocomposite polyacétylène/TON et le polycarbonyle/TON. Ils ont été caractérisés par spectroscopie infrarouge, diffraction des rayons X au synchrotron, et par théorie de la fonctionnelle de la densité. Avec ces techniques de caractérisations on peut notamment déterminer lorsque la polymérisation est complète, la structure complète du nanocomposite synthétisé, ou encore la conformation de la chaine polymère à l'intérieur de la TON.

D'un point de vu général les protocoles mis en place permettent d'obtenir des matériaux nanocomposites avec une charpente inorganique qui guide la formation, supporte, et protège du milieu extérieur le polymère organique. Ce polymère dispose d'une faible dimensionnalité (1D) ce qui est important pour les propriétés physico-chimiques.

Dans le cas du polycarbonyle/TON on obtient un matériau avec un stockage de l'énergie comparable voir même supérieur à celle d'une dynamite (1 eV/molecule (~3.5 kJ/g)). La protection par la TON permet de retenir cette énergie en atmosphère humide alors que dans le cas du pCO bulk cette énergie est immédiatement relâchée lorsqu'il est exposé à cette atmosphère. Pour le cas du polyacétylène/TON, la zéolithe est également un moyen d'éviter la réaction en le PA et l'atmosphère humide.

La nature 1D des polymères, et en particulier la présence de singularités de van Hove prédit par la DFT, et le fait qu'ils soient confinés dans une longue direction, conduisent à une utilisation potentielle de cette classe de matériau comme appareil quantique pour des applications importantes comme le calcul quantique.

Table des figures du chapitre V

Figure 53 : Photo de la préparation de la CED dans le cas du nanocomposite PA/TON. 100
Figure 54 : Spectre infrarouge dans la région des bandes CH pour la TON (noir), la TON avec l'acétylène à une pression de 0.57GPa (en bleu), et la TON avec le polyacétylène (en rouge) à P = 0.57 GPa. 101
Figure 55 : Spectres infrarouges de la polymérisation de l'acétylène sous pression[127]. On observe l'apparition de deux bandes caractéristique de Csp^3 et Csp^2 avec une intensité supérieure pour le Csp^3 comparé au Csp^2. 101
Figure 56 : Spectres infrarouge, dans la région spectrale des modes d'élongation du C-H, du PA/TON, PASIL[122] et PA[147]. 102
Figure 57 : Diffractogramme du pCOTON à 1,5 GPa obtenu a) au laboratoire et b) au synchrotron ESRF 103
Figure 58 : Diffractogrammes expérimentale (points) et calculé (ligne continue) de l'affinement Rietveld du PA/TON récupéré, à pression ambiante. Les barres bleues verticales indiquent la position des réflexions de Bragg calculées. La courbe en noire représente la différence entre le diffractogramme observé et calculé. 104
Figure 59 : Section de la carte de densité électronique à x/a = 0.5, obtenue par inversion de Fourier des amplitudes de facteur de structure observées et des phases modèles (l'intervalle isocontour est de 0.1 e/Å^3). Les cercles blancs à y/b=0.1-0.25 et y/b=0.75-0.9 représentent les atomes de la charpente, tandis que la chaine polymère est visible à y/b=0.4-0.6. 104
Figure 60 : Structure du cis-PA/TON. 106
Figure 61 : Spectres infrarouge en fonction de la pression du nanocomposite pCO/TON. 109
Figure 62 : Spectre infrarouge sur l'échantillon, du nanocomposite pCO/TON, récupéré après l'application de la pression. 110
Figure 63 : Spectre d'absorption infrarouge du polycarbonyle/TON (en haut) sur la région de l'élongation C=O. L'assignation du pic correspondant au polycarbonyle confiné dans la TON est représentée en orange. Le spectre du pCOSIL est reporté en bas pour comparer. L'absorbance des deux spectres est normalisée à partir du même pic d'intensité. Les spectres ont été décalés verticalement afin d'augmenter la visibilité. 111
Figure 64 : Section de la carte de densité électronique à x/a = 0.5, obtenue par inversion de Fourier des amplitudes de facteur de structure observées et des phases modèles (the isocontour interval is 0.1 e/Å^3). Les cercles blancs à y/b=0.1-0.25 et y/b=0.75-0.9 représentent les atomes de la charpente, tandis que la chaine polymère est visible à y/b=0.5. 112
Figure 65 : Structure du polycarbonyle/TON. 113

Tableau 8 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8). 105
Tableau 9 : Positions des atomes et paramètres de déplacement atomique du modèle structural obtenu par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8). 105
Tableau 10 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2$_1$, Z=8) avec la position des atomes du polymère fixées aux valeurs obtenues par calculs DFT (en fixant les paramètres de maille) (voir Tableau 11). 107

Tableau 11 : Position des atomes du modèle structurale obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) avec les atomes du polymère fixés aux valeurs obtenues par calculs DFT. 107
Tableau 12 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le pCO/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8). 112
Tableau 13 : Position des atomes du modèle structurale obtenues par affinement Rietveld pour le pCO/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8). 113
Tableau 14 : Données structurales obtenues par affinement Rietveld pour le pCO/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) avec les atomes du polymère fixés aux valeurs obtenues par calculs DFT (en fixant les paramètres de maille) (voir Tableau 15)..... 114
Tableau 15 : Position des atomes du modèle structurale obtenues par affinement Rietveld pour le PA/TON (groupe d'espace *Cmc*2_1, Z=8) avec les atomes du polymère fixés aux valeurs obtenues par calculs DFT. 115

Chapitre VI : Conclusion générale

De nombreux polymères disposent de propriétés intéressantes mais sont inexploitables industriellement. Les deux raisons majeures sont que les polymères sont instables à l'air et que leurs synthèses ne sont pas contrôlées conduisant à des défauts limitant leurs propriétés. La synthèse de certains nanocomposites polymère/zéolithe a vu le jour dans le but de résoudre ces problèmes : on peut citer la synthèse des nanocomposites PESIL, PASIL et COSIL qui ont réussit à isoler le polymère du milieu extérieur et ainsi le protéger (évitant toute dégradation). Cependant ces polymères présentent encore des défauts comme la présence de ramifications ou de terminaisons.

L'objectif de cette thèse était de synthétiser de nouveaux nanocomposites polymère/zéolithe dans le but de protéger ces polymères, tout en améliorant les propriétés physiques (comparé avec les matériaux initial pris à part). Ces nouveaux matériaux doivent résoudre les deux problèmes cités au paragraphe précédent. Dans cette optique, la TON s'est avérée être un bon choix pour jouer le rôle de la zéolithe : elle dispose de pores 1D de 4.6 sur 5.7 Å ce qui laisse la place pour les polymères et permet l'obtention de propriétés directionnelles. De plus la TON ne laisse pas passer les molécules présentes dans l'atmosphère (notamment les molécules d'eau) ce qui protège parfaitement le polymère du milieu extérieur.

Pour réaliser ces nanocomposites, nous avons tenté de synthétiser la TON sous forme de monocristaux afin de faciliter et améliorer la caractérisation du matériau final. L'obtention de ces monocristaux auraient permis de réaliser de la diffraction des rayons X sur monocristal et rendu faisable les caractérisations des propriétés physiques. Afin d'obtenir des cristaux d'une taille optimale de 150 microns, nous avons suivi deux protocoles : celui mis en place par J.Williams et B.Marler. Ces protocoles ont nécessités quelques modifications et la première voie de synthèse décrite par J.Williams a été abandonnée. Au final la seconde voie développée à partir du protocole de B.Marler a permis d'aboutir à des cristaux de TON purs sous forme d'aiguilles de 30 à 40 microns de long et quelques microns d'épaisseur.

En attendant d'obtenir ces monocristaux, les nanocomposites ont été synthétisés et caractérisés afin de commencer à appréhender et approuver la faisabilité de ces nouveaux matériaux. Ainsi les nanocomposites polyacétylène/TON (PATON) et polycarbonyle/TON (pCOTON) ont été obtenu. Dans les deux cas la polymérisation a été mise en évidence par spectroscopie infrarouge en observant l'apparition des bandes caractéristiques du polymère, et la disparition des bandes caractéristiques du monomère.

Dans le cas du PATON, l'observation des bandes CH et plus particulièrement le rapport entre la bande caractéristique du Csp^2 et Csp^3 permet d'affirmer que la zéolithe joue un rôle important dans la morphologie du polymère final. En effet l'intensité de la bande caractéristique du Csp^2 est supérieure à celle du Csp^3, or on obtient l'inverse dans le cas où l'on polymérise (de la même façon, c'est-à-dire sous pression) sans zéolithe. La présence de Csp^3 indique la présence de ramification et donc de défauts : c'est ce que l'on veut éviter pour le polymère conducteur.
Le PATON dispose bien d'une chaine linéaire de polyacétylène, ce qui est vérifié par la diffraction des rayons X. L'interprétation des cartes de Fourier permet de localiser les atomes de la chaine polymère

à l'intérieur des pores. L'affinement des données par méthode Rietveld indique un le remplissage est de 100%.

Des calculs DFT on été réalisés sur le nanocomposite PATON afin de prévoir ses propriétés physiques. Ceux-ci montrent un comportement semi conducteur d'un gap de 1eV, et la présence de singularités de van Hove dues au caractère 1D de la chaine polymère.

Pour ce qui est du pCOTON la spectroscopie infrarouge a également permis de révéler la présence de la bande du pCO confiné dans les pores. Cette bande d'absorption a été calculée par calcul DFT dans une étude antérieure, et est également observable sur le spectre infrarouge du nanocomposite polycarbonyle/silicalite. La structure a été déterminée par diffraction des rayons X, ce qui a permis de réaliser les cartes de Fourier mettant en évidence la présence d'une chaine de polycarbonyle par pore. Le remplissage cette fois-ci est de 25% ce qui peut être expliqué par un mauvais remplissage du monomère, par le fait que la taille du polymère est proche de celle des pores ou encore due à une cinétique de polymérisation lente.

Dans les deux cas les deux nanocomposites ont été laissés à atmosphère ambiante et caractérisés une nouvelle fois plusieurs mois après. On observe des résultats strictement identiques ce qui met en évidence le caractère protecteur de la zéolithe : l'environnement n'a pas altéré les polymères : les composites sont stables à atmosphère ambiante.

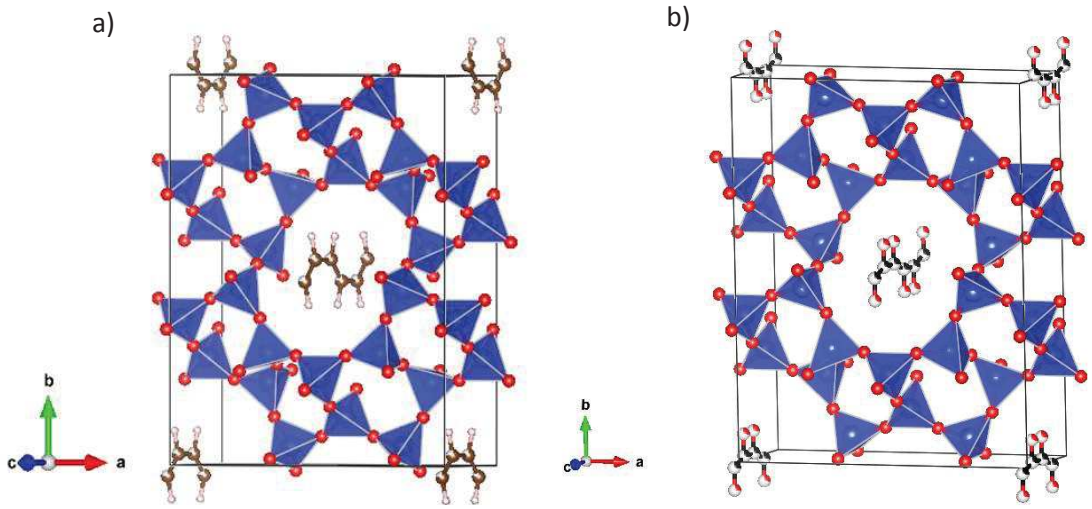


Figure 66 : a) Structure du cis-PA/TON et b) structure du polycarbonyle/TON.
Les tétraèdres SiO_4 sont représentés en bleus. Les atomes de carbone, d'hydrogène et d'oxygène sont représentés en noir/blanc, en blanc et rouge/blanc respectivement, et leurs positions sont obtenues par calculs DFT puis fixées au cours de l'affinement.

Perspectives

Les nanocomposites synthétisés résolvent les problèmes que les polymères possédaient. Il reste cependant à réaliser les caractérisations des propriétés physiques des matériaux. Il est notamment intéressant de connaitre précisément les propriétés électriques et optiques, et ainsi déterminer l'effet de la faible dimensionnalité du degré de confinement en comparant ces résultats à ceux de la littérature.

Une autre partie importante à réaliser est la synthèse en gros volume. Les méthodes utilisées jusque là permettent d'obtenir seulement quelques microgrammes de nanocomposites. Obtenir une quantité supérieure est une étape nécessaire à l'industrialisation des nanocomposites mais cela permettra également de compléter les caractérisations en faisant par exemple de la résonance magnétique nucléaire (RMN) du solide permettant de mieux définir les polymères se trouvant dans la zéolithe.

Pour finir il existe d'autres polymères, notamment ceux citer dans le chapitre introduction, qu'il serait intéressant d'avoir dans une zéolithe. Les coupler avec la TON n'est pas forcément possible du fait de leurs tailles trop importantes. Il faut alors prendre une autre zéolithe disposant de pores plus grands mais d'une seule dimension. Le choix est actuellement porté sur la mordénite (MOR) qui répond positivement à ces critères.

Table des illustrations

Figure 1 : Cas du polyacétylène : représentation par le trait rouge de la diminution du gap (ou bande interdite) lorsque le nombre d'atome augmente. 9
Figure 2 : Représentation d'une chaine de polyacétylène (a) et de polycarbonyle (b). En noir sont représentés les atomes de carbones, en blanc les atomes d'hydrogènes et en rouge les atomes d'oxygènes. 10
Figure 3 : Chemin de polymérisation à l'augmentation de la pression. Au delà d'une pression de polymérisation P_p, le système diminue son volume en polymérisant. 11
Figure 4 : Projection de la structure de la silicalite dans la direction [010] avec en bleu la représentation des tétraèdres de SiO_4. On peut y observer les différents regroupements des tétraèdres dont les anneaux à 10 chainons pour les pores. 13
Figure 5 : Projection de la structure de la TON selon [001] avec en bleu la représentation des tétraèdres de SiO_4. On peut y observer les différents regroupements des tétraèdres dont les anneaux à 10 chainons pour les pores. 14
Figure 6 : Structure du PESIL ($(SiO_2)_{96}(C_2H_4)_{34}$, groupe d'espace Pnma, vue le long de b)). Polyèdres bleus : tétraèdres SiO_4; chaines de sphères grise (atomes de carbones) : chaines de polyéthylène. Les atomes d'hydrogène ne sont pas affichés. 22
Figure 7 : Schéma résumé de la cristallisation d'une zéolithe 28
Figure 8 : Schéma (a) et illustration (b) des autoclaves utilisés. 29
Figure 9 : Diagramme de Kennedy : pression en fonction de la température en fonction du taux de remplissage de l'autoclave. 30
Figure 10 : Photo de l'espace de travail avec quatre autoclaves. 1. Autoclave 2. Collier chauffant 3. Thermostat. 31
Figure 11 : a) Enthalpie libre en fonction de la pression. b) Variation du volume en fonction de la pression pour une transition de phase de 1ère espèce. 32
Figure 12 : a) Schéma du principe d'une enclume de Bridgman b) Cellule à enclumes de diamant. ... 34
Figure 13 : a) Spectre de transmission du signal au travers du diamant en IR b) Transmission du signal au travers du diamant en DRX. 34
Figure 14 : Exemple de la dépendance en pression de la fluorescence du rubis. 36
Figure 15 : Schéma de fonctionnement du PRL de BETSA 37
Figure 16 : Schéma de la préparation d'un joint métallique à gauche (1) et d'un chargement d'une cellule à droite (2). 38
Figure 17 : Schéma d'un diamant Boehler-Almax 39
Figure 18 : a) Photo d'une presse Merrill-Basset. b) Photo d'une CED à membrane avec de gauche à droite le capot avec la membrane reliée par un capillaire au système de compression (gonfleur), le corps de la cellule qui supporte un des diamants et le piston mobile avec le deuxième diamant déplacé par l'action de la membrane 39
Figure 19 : Schéma de réflexion des rayons X sur un cristal avec k le vecteur d'onde (de norme 1/λ) 40
Figure 20 : Carte de Fourier différence permettant de déterminer la position des atomes manquant représentés par les zones rouges (cas du nanocomposite silicalite/polyCO)[123]. 43
Figure 21 : a) Représentation de la perte de l'orientation. b) Mise en évidence du recouvrement des taches 44
Figure 22 : a) Exemple d'une image de diffraction d'un monocristal b) Exemple d'une image de diffraction d'une poudre. 45

Figure 23 : a) Photo du diffractomètre en transmission avec un détecteur image plate. 1. CED 2. Détecteur image plate 3. Fibre pour rayons X 4. Source Molybdène. B) Diffractomètre 4 cercles mis en place pour travailler en pression. 1. CED 2. Détecteur CCD 3. Collimateur 4. Tête Goniométrique 46
Figure 24 : Comparaison d'un diffractogramme de la ZSM-22 à 0 GPa d'un dispositif classique à gauche et un diffractomètre 4 cercles à droite. 47
Figure 25 : Brillance en fonction de l'énergie des photons. 49
Figure 26 : Photo du dispositif à l'ESRF 1. CED 2. Beam stop 3. Détecteur à panneau plat MAR555. .. 50
Figure 27 : Illustration des « erreurs » d'attributions d'intensités avec l'algorithme de LeBail dans le cas d'une superposition de raies. 51
Figure 28 : Schéma d'un interféromètre de Michelson. 56
Figure 29 : Schéma du fonctionnement de l'ATR. 57
Figure 30 : a) Schéma du dispositif Bruker IFS-125 (qui ne diffère du modèle 120 qu'au niveau de la longueur du tunnel). 59
Figure 31 : Photo d'un des deux dispositifs infrarouge de la ligne AILES du synchrotron SOLEIL. 60
Figure 32 : a) Schéma de principe du synchrotron SOLEIL. 1. Anneau de stockage 2. Aimants de courbures 3. Accélérateur 4. Ligne de lumière. b) Schéma d'une ligne de lumière. 61
Figure 33 : a) Photo du dispositif permettant de mettre sous vide tout en chauffant le matériau 62
Figure 34 : Photo de l'appareil Perkin Elmer STA 6000 utilisé 63
Figure 35 : Vue en coupe du MEB HITACHI 4800S. 64
Figure 36 : Cliché MEB réalisé sur la TON (JMT24) obtenue. 69
Figure 37 : Analyse thermogravimétrique de la TON. 70
Figure 38 : Perte de masse en fonction de la température 70
Figure 39 : a) Isotherme d'adsorption d'azote pour TON calciné à 550°C b) Evolution du volume microporeux en fonction de la température. 71
Figure 40 : Volume microporeux (en noir) et perte de masse (en bleu) en fonction de la température. 71
Figure 41 : Diffractogramme de la TON en fonction de la température. 72
Figure 42 : Spectre infrarouge de la TON obtenue par ATR. 73
Figure 43 : a) Infrarouge lointain et b) moyen infrarouge de la TON. 73
Figure 44 : a) Cliché MEB de l'échantillon JMT59 (présence de cristobalite et de TON) et b) cliché MEB de l'échantillon de JMT58 (TON pure cristaux de 30 microns) 76
Figure 45 : Evolution des diffractogrammes de la TON en fonction de la pression. Le graphique b) est un zoom du graphique a). * = Pression atteinte au cours de la décompression. 83
Figure 46 : Diffractogramme de l'échantillon de TON à a) 0 GPa et b) 1.7 GPa. A 1.7 GPa de nouveaux pics apparaissent et sont légèrement plus larges. Cela indique respectivement une perte de centre C et un degré de déformation au niveau microstructural. Les barres vertes indiquent la position des réflexions. 84
Figure 47 : Structure de la TON obtenue par affinement Rietveld à a) 0 GPa avec une structure orthorhombique $Cmc2_1$ et à b) 1,7 GPa avec une structure orthorhombique $Pbn2_1$. La déformation des pores est à l'origine du changement de groupe d'espace. 85
Figure 48 : Evolution des paramètres de maille en fonction de la pression. Le graphique b) est un zoom de la partie basse pression du graphique a). On remarque un début de changement à 0.7 GPa puis un changement nettement plus conséquent à 1.4 GPa. Les cercles vides correspondent aux points réalisés au cours de la diminution de la pression. 86

Figure 49 : Evolution du volume relatif en fonction de la pression. Le graphique b) est un zoom de la partie basse pression du graphique a). A partir de 0.7 GPa on observe un changement de pente traduit par un changement de structure. Les cercles vides correspondent aux points réalisés au cours de la seconde montée en pression..... 87
Figure 50 : Spectres du lointain infrarouge avec en a) l'attribution des bandes et en b) l'évolution des spectres en fonction de la pression. Sur ce dernier graphique, les zones entourées relève le dédoublement du mode SBU à 1 GPa (noté 5 sur la figure a), et des modes de déformation autour de 5 GPa (noté de 1 à 4 sur la figure a). La dernière zone entourée met en exergue la largeur des bandes toujours présente après un retour à pression ambiante mais aussi la présence des pics principaux traduisant que la structure locale est conservée. * = Pression atteinte au cours de la décompression. 91
Figure 51 : Spectre du moyen infrarouge avec en a) l'attribution des bandes et en b) l'évolution des spectres en fonction de la pression. * = Pression atteinte au cours de la décompression. 92
Figure 52 : Evolution des bandes IR en fonction de la pression en a) lointain infrarouge et b) moyen infrarouge. La notation des bandes est la même qu'à la Figure 50 et à la Figure 51. Les cercles mettent en évidence les dédoublements de bandes ou les regroupements de bandes..... 93
Figure 53 : Photo de la préparation de la CED dans le cas du nanocomposite PA/TON. 100
Figure 54 : Spectre infrarouge dans la région des bandes CH pour la TON (noir), la TON avec l'acétylène à une pression de 0.57GPa (en bleu), et la TON avec le polyacétylène (en rouge) à P = 0.57 GPa. 101
Figure 55 : Spectres infrarouges de la polymérisation de l'acétylène sous pression[127]. On observe l'apparition de deux bandes caractéristique de Csp^3 et Csp^2 avec une intensité supérieure pour le Csp^3 comparé au Csp^2..... 101
Figure 56 : Spectres infrarouge, dans la région spectrale des modes d'élongation du C-H, du PA/TON, PASIL[122] et PA[147]..... 102
Figure 57 : Diffractogramme du pCOTON à 1,5 GPa obtenu a) au laboratoire et b) au synchrotron ESRF 103
Figure 58 : Diffractogrammes expérimentale (points) et calculé (ligne continue) de l'affinement Rietveld du PA/TON récupéré, à pression ambiante. Les barres bleues verticales indiquent la position des réflexions de Bragg calculées. La courbe en noire représente la différence entre le diffractogramme observé et calculé. 104
Figure 59 : Section de la carte de densité électronique à x/a = 0.5, obtenue par inversion de Fourier des amplitudes de facteur de structure observées et des phases modèles (l'intervalle isocontour est de 0.1 e/Å^3). Les cercles blancs à y/b=0.1-0.25 et y/b=0.75-0.9 représentent les atomes de la charpente, tandis que la chaine polymère est visible à y/b=0.4-0.6. 104
Figure 60 : Structure du cis-PA/TON. 106
Figure 61 : Spectres infrarouge en fonction de la pression du nanocomposite pCO/TON. 109
Figure 62 : Spectre infrarouge sur l'échantillon, du nanocomposite pCO/TON, récupéré après l'application de la pression. 110
Figure 63 : Spectre d'absorption infrarouge du polycarbonyle/TON (en haut) sur la région de l'élongation C=O. L'assignation du pic correspondant au polycarbonyle confiné dans la TON est représentée en orange. Le spectre du pCOSIL est reporté en bas pour comparer. L'absorbance des deux spectres est normalisée à partir du même pic d'intensité. Les spectres ont été décalés verticalement afin d'augmenter la visibilité. 111

Figure 64 : Section de la carte de densité électronique à x/a = 0.5, obtenue par inversion de Fourier des amplitudes de facteur de structure observées et des phases modèles (the isocontour interval is 0.1 e/Å^3). Les cercles blancs à y/b=0.1-0.25 et y/b=0.75-0.9 représentent les atomes de la charpente, tandis que la chaine polymère est visible à y/b=0.5. 112
Figure 65 : Structure du polycarbonyle/TON. 113
Figure 66 : a) Structure du cis-PA/TON et b) structure du polycarbonyle/TON..... 120

Expériences réalisées sur la TON poudre

Poudre TON					
	T (°C)	Phase obtenue	Δm/m	Vacc N2 (cm3/g)	Remarque
JMT13	250	TON	98.97	7	
JMT14	250	TON	98.8	13	
JMT15	250	TON	96.25	2.5	
JMT16	250	TON	99.05	4.6	Passé de blanc à beige
JMT17	250	TON	95.9	0	
JMT18	250	TON	98.06	7	Passé de blanc à marron
JMT19	550	TON	98.08	7	
JMT20	550	TON	97.94	2.5	
JMT21	550	TON	94.59	2	
JMT22	550	TON	96	20.7	Passé de blanc à beige
JMT23	550	TON	93.98	0	
JMT24	550	TON	92.47	37	Toujours la même couleur !
JMT36	850	TON	90	0	
JMT41	770	TON	90	3	

ANNEXE

Expériences réalisées pour obtenir des monocristaux de MOR

MOR							
	Composition gel	Rampe	T cristallisation	Temps pallier	Phase obtenue	Taille	Remarque
JMT05	SUN Tableau 1.16	Tamb-175°C en 24H	150°C	14 jours	/	Agglomérat	Fuite à cause du doigt de gant
JMT06	SUN Tableau 2.03	Tamb-175°C en 24H	150°C	14 jours	/	Agglomérat	Arrêtée avant fuite
JMT08	"= JMT05"	Tamb-175°C en 24H	150°C	14 jours	Natrosilite	Agglomérat	Arrêtée au bout des 15 jours, mise en évidence d'une fuite
JMT12	"= JMT06"	Tamb-175°C en 24H	150°C	14 jours	Analcime	10-20 microns	RAS
JMT25	Armbruster	Tamb-192°C en 15H	175°C	4 Jours	MOR	10 microns	Utilisation du kieselgel de JMT09
JMT26	Armbruster	Tamb-192°C en 15H	175°C	4 Jours	Gismondite	5 microns	Utilisation du Cecagel de JMT11
JMT27	Tableau 1.16 ANA	Mit dans four à 150°C	150°C	14 jours	Analcime		L'idée est de partir de l'ANA pour faire MOR
JMT28	Tableau 1.16 ANA + OH	Mit dans four à 150°C	150°C	14 jours	Analcime		
JMT29	Tableau 2.3 ANA + OH	Tamb-175°C en 24H	150°C	14 jours	/		Arrêtée au bout des 14 jours, mise en évidence d'une fuite
JMT30	"= JMT08"	Tamb-165°C en 24H	150°C	14 jours	Analcime		
JMT31	"= JMT25" - 20% NaOH	Mit dans four à 175°C	175°C	7 jours	MOR	5 microns	L'idée est de diminuer la dissolution
JMT32	SUN Tableau 1.16	Mit dans four à 100°C pour allez 150°C	150°C	14 jours	Analcime		Utilisation de Alite 180 GP
JMT33	SUN Tableau 1.16	Mit dans four à 100°C pour allez 150°C	150°C	14 jours	Analcime		Utilisation de Alite 180 GP + OH
JMT34	SUN Tableau 2.03	Tamb-175°C en 24H	150°C	14 jours	Analcime + amorphe		Utilisation de Alite 180 GP + OH
JMT35	Tableau 1.16 ANA - 20% OH	Tamb-165°C en 24H	150°C	14 jours	Analcime		
JMT37	Armbruster	Tamb-175°C en 24H (erreur exp)	175°C	4 jours max	/		Coupure de courant : arrêtée avant
JMT38	"= JMT37"	Tamb-185°C en 24H	175°C	3 jours max	/		Coupure de courant : arrêtée avant
JMT43	"= JMT37"	Tamb-185°C en 24H	175°C	17 jours	MOR + quartz?	10 microns	
JMT44	LU	Mit dans four à 160°C	160°C	5 jours	MOR + analcime	30-40 microns	
JMT45	LU	Mit dans four à 160°C	160°C	5 jours	Analcime	agglomérat	
JMT46	LU	Mit dans four à 160°C	160°C	5 jours	MOR + analcime	20-30 microns	

Expériences réalisées pour obtenir des monocristaux de TON

TON								
	Composition gel	Composition gel	Agent structurant	rampe	T cristallisation	Tps pallier	Phase obtenue	Taille
JMT39	Marler	3.57 DEA : 65.95 H20 : TMS	DEA	Tamb-195°C en 24H	180°C	7 mois	Cristoballite	2 microns
JMT40	Marler	3.57 DEA : 65.95 H20 : TMS	DEA	Tamb-195°C en 24H	180°C	8 mois		
JMT42	Williams	0.17 NaOH : 546.67 H20 : 1.235 n-but : SiO2	n-butylamine	120-160°C en quelques heures	160°C	5 semaines	Amine	/
JMT47	Williams mais -25% NaOH	0.12 NaOH : 462.54 H20 : 1.25 DEA : SiO2	diéthylamine	Mit dans four à 160°C	160°C	5 semaines	Amine	/
JMT48	Williams mais -50% NaOH	0.082 NaOH : 462.66 H20 : 1.25 DEA : SiO2	diéthylamine	Mit dans four à 160°C	160°C	5 semaines	Amine	/
JMT49	Williams mais -50% NaOH +acide borique	0.082 NaOH : 462.66 H20 : 1.25 DEA : SiO2	diéthylamine	Mit dans four à 160°C	160°C	5 semaines	Amine	/
JMT54	Marler	3.36 DEA : 63.09 H20 : TMS	DEA	Tamb-195°C en 24H	180°C	1 mois	ZSM-22 + Cristoballite	aiguille 5 microns
JMT55	Marler	3.36 DEA : 63.09 H20 : TMS	DEA	Tamb-195°C en 24H	180°C	2 mois	ZSM-22 + Cristoballite	aiguille 2 microns
JMT56	Marler	3.36 DEA : 63.09 H20 : TMS	DEA	Tamb-195°C en 24H	180°C	3 mois	ZSM-22 + Cristoballite	/
JMT57	Marler	3.57 DEA : 65.95 H20 : TMS	DEA	Tamb-195°C en 24H	180°C	2 semaines	phase amorphe	/
JMT58	Marler	3.75 DEA : 69.5 H20 : SiO2	DEA	Tamb-195°C en 24H	180°C	2 semaines	ZSM-22	aiguille 30-40 microns
JMT59	Marler	3.75 DEA : 69.5 H20 : SiO2	DEA	Tamb-195°C en 24H	180°C	1.5 mois	ZSM-22 + Cristoballite	aiguille 15 microns
JMT60	Marler	3.57 DEA : 65.95 H20 : SiO2	DEA	Tamb-195°C en 24H	180°C	1 mois	ZSM-22 + Cristoballite	aiguille 15 microns
JMT61	Marler	3.75 DEA : 69.5 H20 : SiO2	DEA	Tamb-190°C en 24H	175°C	2 semaines		aiguille 30-40 microns
JMT62	Marler	3.75 DEA : 69.5 H20 : SiO2	DEA	Tamb-185°C en 24H	170°C	2 semaines		aiguille 30-40 microns

Expériences réalisées pour obtenir des monocristaux de TON (suite)

TON	
	Remarque
JMT39	/
JMT40	/
JMT42	/
JMT47	/
JMT48	/
JMT49	/
JMT54	Ensemence TON462
JMT55	Ensemence TON 462
JMT56	Ensemence TON 462 / avec le temps l'intensité ZSM-22 diminue et Cristoballite augmente : on tend vers la mauvaise phase
JMT57	Ensemence TON58 / 2 semaine non suffisante pour formation de ZSM-22
JMT58	Ensemence TON58 / changement silice pour SIO2 FUMED
JMT59	Ensemence TON58 / changement silice pour SIO2 FUMED
JMT60	Ensemence TON 58(cristaux de 3 microns) / changement silice pour SIO2 FUMED
JMT61	Ensemence TON58 / changement silice pour SIO2 FUMED / diminution température
JMT62	Ensemence TON58 / changement silice pour SIO2 FUMED / diminution température

Protocole manipulation diffraction aux rayons X sur poudre avec le Gemini de l'IEM

- La cellule est fixée sur la tête goniométrique (les vis vont sur la partie non limé)
- Le nouvel ensemble est placé sur le Gemini (sens déterminer par le renforcement situé dessous la tête goniométrique)
- Sur Crysalis -> cmd -> « gt e 0 0 90 90 » afin de fixer le z (**attention dévisser la vis de serrage très légèrement**) avec l'aide d'un niveau à bulle
- Sur Crysalis -> cmd -> F0 afin de régler le z à l'aide de la caméra afin qu'il soit au centre du trou
- Tourner de 180 degré et régler le y à l'aide de la caméra afin qu'il soit au centre du trou
- Revenir à 0 degré pour vérifier que le y soit bien au centre du trou (revenir à 180 degré si ce n'est pas le cas et répéter l'opération autant de fois que nécessaire)
- Sur Crysalis fermer la fenêtre apparue avec la commande F0
- Vérifier à nouveau le z avec le niveau à bulle.
- Mettre le générateur à 30 volts et 3 ampères et enlever le beam stop.
- Sur Crysalis -> cmd -> « script D:\xcalibur\macro\HP », les deux cercles doivent se superposer : si ce n'est pas le cas :
    - Sur Crysalis -> cmd -> gt p 90 pour desserrer la vis de serrage du x
    - Sur Crysalis -> cmd -> gt p 0 et régler le x
    - Sur Crysalis -> cmd -> « script D:\xcalibur\macro\HP », si ce n'est toujours pas superposé répéter les actions précédentes.
- Remettre le beam stop et le générateur à 50 volts et 40 ampères.
- Il faut maintenant vérifier les angles sur lesquels les mesures vont se faire avec la commande « card raw on 10 » et bouger l'angle avec « gt p 3 » par exemple. Le but est que l'on n'est pas de diffraction du diamant.
- Sur Crysalis -> cmd -> « dc editruns » et prendre le .par de l'expérience précédente si il y en a une, sinon il faut en créer un. L'ancienne expérience est alors modifiée puis exporté afin de sauvegarder la nouvelle.
- Ccd skipmeasure 1
- Sur Crysalis -> cmd -> « dc s » et on sélectionne notre nouveau .par. La manip est lancée !

Protocole FIT2D pour des échantillons poudre dans une cellule à enclumes de diamante réalisé avec un diffractomètre Gemini-S
Réalisé en collaboration avec Sonia LEON CID

Version 050615

Procédure générale

Chaque échantillon poudre est accompagné par une expérience de calibration, réalisée le même jour de l'expérience, avec LaB_6 sur une fibre de verre et à la même distance du détecteur comparée au cas de l'échantillon poudre dans la CED.

L'expérience LaB6 est utilisée pour déterminer certains paramètres instrumentaux comme la distance exacte échantillon-détecteur, les coordonnées x et y du faisceau direct (noté en pixel) sur l'écran du détecteur, **l'angle de rotation de l'inclinaison du plan du détecteur**, l'angle d'inclinaison du détecteur. Les données LaB6 seront intégrées et affinées par la méthode de LeBail afin d'obtenir **les paramètres du profil**, qui seront utilisés pour l'affinement de l'expérience en CED.

Les paramètres instrumentaux obtenus au cours de l'expérience LaB6 sont utilisés pendant la phase d'intégration des données en CED.

Exporter les images de diffraction de CrysAlis-Pro

Une fois que l'expérience est terminée, il est nécessaire d'ouvrir une nouvelle instance de CrysAlis-Pro et de charger l'expérience (afin de ne plus se trouve en mode online et pouvoir convertir l'image). Il faut sauvegarder les images en utilisant la commande suivante :

Commande: *dc imgtomar mar3450 no 1 1 10000 10000*

Il faut ensuite répondre « non » à la question si Mosflm sera utilisé pour le traitement des données. Toutes les images seront alors converties en fichiers images avec l'extension .mar3450 à l'intérieur du dossier « denzo/run » contenu dans le dossier « frames » de l'expérience.

Programme Fit2D

Au démarrage de Fit2D il est demandé de changer certains paramètres : il s'agit des dimensions des images afin de les visualiser entièrement et de les centrer. Il faut alors choisir les paramètres suivants :

→ *x-dimension: 6000*

→ *y-dimension: 6000*

Expérience de calibration avec LaB6 : chargement et visualisation des images

Une fois les deux paramètres précedents indiqués, le premier écran qui apparait est le menu pricipal : « FIT2D SCIENTIFIC INTERFACES »

Allez dans « image processing » :

→ puis « INPUT » qui est le menu pour charger un fichier

→ Pour changer de disque dur utiliser « UP DIR »

→ Selectionner le fichier .mar3450 dans la liste de droite et appuyer sur entrer.

→ L'image est alors chargé.

→ Pour changer de couleur afin de passer en échelle de gris il faut :

→ Aller dans le menu « OPTIONS » puis le menu « COLOURS »

→ Il ne reste plus qu'à cliquer sur « INVERSE GREY SCALE »

Si l'image est trop lumineuse on peut changer l'échelle d'intensité :

→ « EXIT » (afin de sortir du menu « COLOURS »)

→ Allez dans « Z-SCALING » (échelle d'intensité).

→ Essayer le mode « fully automatic » et s'il n'est pas performant ajuster en pressant « – MAXIMUM »

<u>Expérience de calibration avec LaB6 : définir les masques</u>

Certaines parties de l'image doivent être masquées manuellement pour qu'elles n'interviennent pas pendant la calibration de l'expérience et l'intégration des données. Cela concerne en particulier l'ombre du beam stop et dans le cas d'une expérience en CED les réflexions du diamant.

Il faut retourner au menu principal « FIT 2D SCIENTIFIC INTERFACES » puis :

→ Aller dans le menu « POWDER DIFFRACTION 2D »

Il faut définir le masque en enlevant chaque parties non voulues une par une :

→ Dans le menu « MASK »

→Appliquer un « threshold mask », afin de maquer toutes la partie blanche autour de l'image, en cliquant sur « THRESHOLD MASK » :

→A la question « less than comparison? » répondre « yes » et indiquer 1.000 comme valeur

→ La partie blanche non désirée devient alors rouge indiquant quelle est masquée

→ Il faut maintenant appliquer un masque sur l'ombre du beam stop :

→ Aller dans «MASK POLYGON »

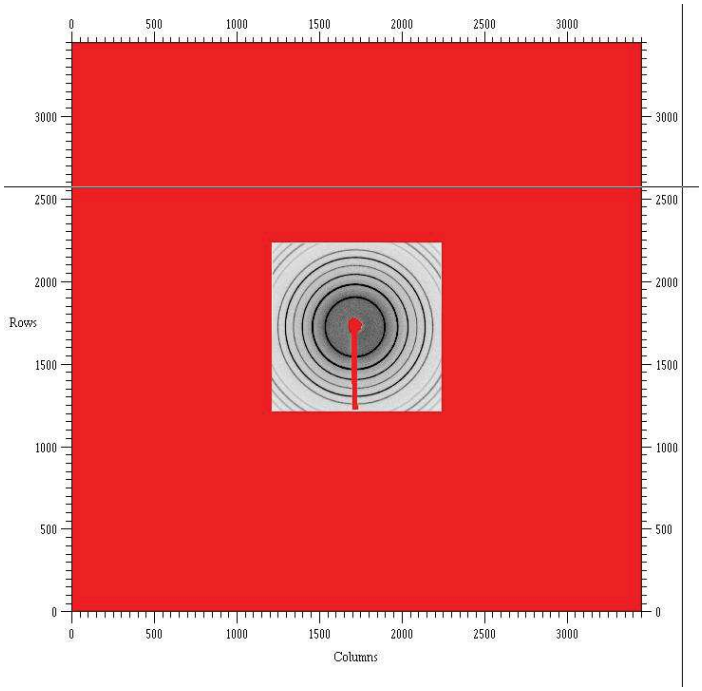
→ Cliquer sur le contour de l'ombre du beam stop afin de définir le masque

→ Il est possible de modifier un masque en cliquant sur « MASK POLYGON » : on peut alors ajouter un masque de la même manière que précédemment ou enlever une partie du masque en utilisant l'option «UN-MASK POLYGON »

→ Pour sauvegarder le masque :

→ il faut obligatoirement se trouver au zoom minimum en utilisant l'option « FULL UN-ZOOM » (sinon seule le masque de la partie zoomer sera sauvegardée).

On obtient une image comme celle-ci :



→ Ensuite « SAVE MASK », aller dans le dossier ou se trouve les images, changer le nom et appuyer sur entrer.

Expérience de calibration avec LaB6 : étape de calibration

Retourner dans le menu « 2D POWDER DIFFR. » :

→ Zoomer sur la partie correspondante aux données en pressant « ZOOM IN »

Utiliser l'option « CALIBRATE »

→ Sélectionner « Lanthanium hexaboride » (LaB6)

→ Changer les valeurs suivante, déjà connues, afin d'affiner le calibrant :

« Wavelength » : 0.71073

« X and Y-pixel size » : 62.44

« Refine wavelength » : « no »

On a alors l'écran suivant :

CALIBRANT PATTERN REFINEMENT

OF DISTANCE WAVELENGTH ETC.

O.K.	CANCEL	?	HELP	INFO

DESCRIPTIONS	VALUES	CHANGE
SAMPLE TO DETECTOR DISTANCE (MM) (STARTING)	65.00000	DISTANCE
WAVELENGTH (ANGSTROMS) (STARTING)	0.710730	WAVELENGTH
SIZE OF HORIZONTAL PIXELS (MICRONS)	62.44000	X-PIXEL SIZE
SIZE OF VERTICAL PIXELS (MICRONS)	62.44000	Y-PIXEL SIZE
NUMBER OF AZIMUTHAL SECTIONS	90	ANGULAR SECTIONS
REJECT OUT-LYING POSITIONS AND RE-REFINE	YES	REJECT OUTLIERS
REJECT LIMIT FROM IDEAL (STANDARD DEVIATIONS)	4.000000	REJECT LIMIT
OUTPUT FULL INFORMATION	YES	FULL INFO
REFINE X/Y BEAM CENTRE	YES	REFINE BEAM X/Y
REFINE SAMPLE TO DETECTOR DISTANCE	YES	REFINE DISTANCE
REFINE X-RAY WAVELENGTH	NO	REFINE WAVELENGTH
REFINE DETECTOR NON-ORTHOGONALITY	YES	REFINE TILT
FIT INTERMEDIATE NUMBER OF RINGS	NO	EXTRA ITERATIONS
CORRECT PARALLAX EFFECT ON ANGULAR POSITION	NO	CORRECT PARALLAX

→ Appuyer sur « OK »

Le programme demande alors de sélectionner le premier anneau pour intégrer. La meilleure méthode est d'utiliser l'option « two-click » (on peut à tout moment cliquer sur « ONE CLICK » pour revenir au mode normal) :

→Une fois celle-ci sélectionnée :

→ Cliquer sur la grande image puis effectuer un second clique sur l'image plus petite en bas qui correspond à un zoom de l'endroit du premier clique afin d'être plus précis). Définir environ 8-10 points.

→ Cliquer sur « click here to finish » pour sauvegarder les points définis.

→Le programme indique alors tout les anneaux selectionnées.

Il faut ensuite utiliser l'option « INTEGRATE » :

Faire une capture d'écran des résultats et la sauvegarder dans le même dossier. Les résultats seront similaires à l'image suivante :

EXPERIMENTAL GEOMETRY

CONTROL FORM

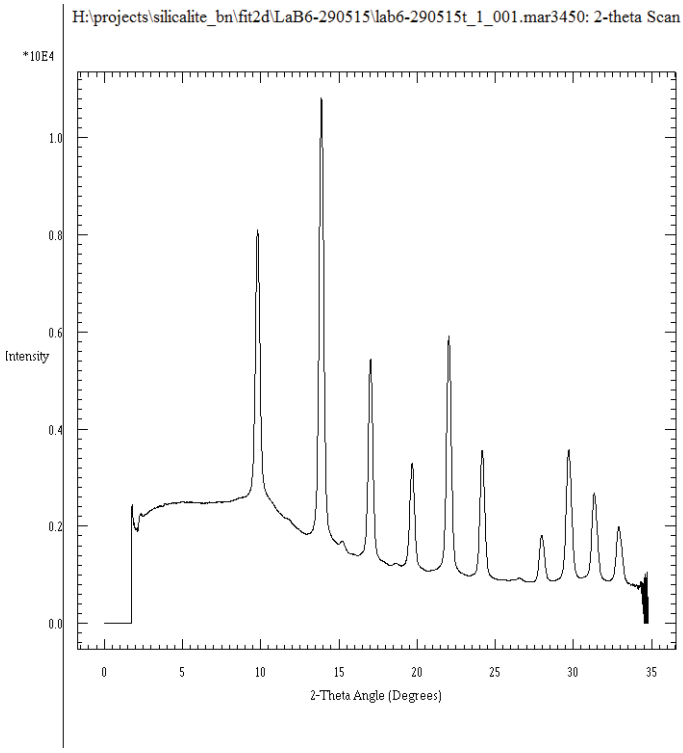
O.K.	CANCEL	?	HELP	INFO

DESCRIPTIONS	VALUES	CHANGE
SIZE OF HORIZONTAL PIXELS (MICRONS)	62.44000	X-PIXEL SIZE
SIZE OF VERTICAL PIXELS (MICRONS)	62.44000	Y-PIXEL SIZE
SAMPLE TO DETECTOR DISTANCE (MM)	65.08246	DISTANCE
WAVELENGTH (ANGSTROMS)	0.710730	WAVELENGTH
X-PIXEL COORDINATE OF DIRECT BEAM	1714.628	X-BEAM CENTRE
Y-PIXEL COORDINATE OF DIRECT BEAM	1725.146	Y-BEAM CENTRE
ROTATION ANGLE OF TILTING PLANE (DEGREES)	5.847066	TILT ROTATION
ANGLE OF DETECTOR TILT IN PLANE (DEGREES)	0.485807	ANGLE OF TILT
ROTATION ANGLE OF DETECTOR X-AXIS FROM HORIZONTAL (DEGREES)	0.0	DETECTOR ROTATION

Si tout est bon cliquer sur « O.K. » et des paramètres pour l'affichage du diffractogramme apparaisse et peuvent être modifiés :

→ il faut alors changer le « number of bins » et le mettre à 2000. Cliquer sur « O.K. ».

Le diffractogramme est montré avec les pics nettement résolus de LaB6 :



Pour sauvegarder le fichier :

→ menu option « OUTPUT »

→ « chiplot » (changer de nom si necessaire) ou « Fullprof » :

Pour utiliser le ficher avec Fullprof lorsque l'on a un fichier .chi, il suffit de changer l'extension en .dat. Il ne faut pas oublier de supprimer les quelques lignes de l'en-tête.

→ Cela conclu la partie LaB6.

<u>Expérience en CED : chargement et visualisation des images</u>

Dans un premier temps on doit sommer toutes les images :

Retourner au menu « FIT 2D SCIENTIFIC INTERFACES » :

→ Ensuite aller sur « FILE SERIES » :

→ Cliquer sur « SUMMATION »

→ Selectionner le dossier qui contient tous les fichiers .mar3450 pour une même mesure

→ Selectionner le premier fichier .mar3450

→ L'image est alors affichée et le programme demande si tout est bon.

→ Après avoir répondu oui, sélectionner le dernier fichier .mar3450

→ Lorsque l'on vous demande l'incrémentation des fichiers, répondre 1 et appuyer sur « OK »

→ L'image est ainsi chargée.

→ Pour changer de couleur afin de passer en échelle de gris il faut :

→ Aller dans le menu « OPTIONS » puis le menu « COLOURS »

→ Il ne reste plus qu'à cliquer sur « INVERSE GREY SCALE »

Si l'image est trop lumineuse on peut changer l'échelle d'intensité :

→ « EXIT » (afin de sortir du menu « COLOURS »)

→ Allez dans « Z-SCALING » (échelle d'intensité).

→ Essayer le mode « fully automatic » et s'il n'est pas performant ajuster en pressant « – MAXIMUM »

→ Revenir ensuite dans le menu « FIT2D Scientific Interfaces »

<u>Expérience en CED : définir les masques</u>

Aller dans le menu « POWDER DIFFRACTION 2D » :

On doit défnir le masque afin de ne pas prendre en compte les parties non voulues, dans ce cas :

seuil (la partie blanche autour de l'image), l'ombre du beam stop et les réflexions du diamant.

Aller dans le menu « MASK » :

→ Dans un premier temps on définit le « threshold mask » → appuyer sur « THRESHOLD MASK »

→A la question « less than comparison? » répondre « yes » et indiquer 1.000 comme valeur

→ La partie blanche non désirée devient alors rouge indiquant quelle est masquée

→ Ensuite il faut défnir le masque concernant l'ombre du beam stop et les réflexions du diamant

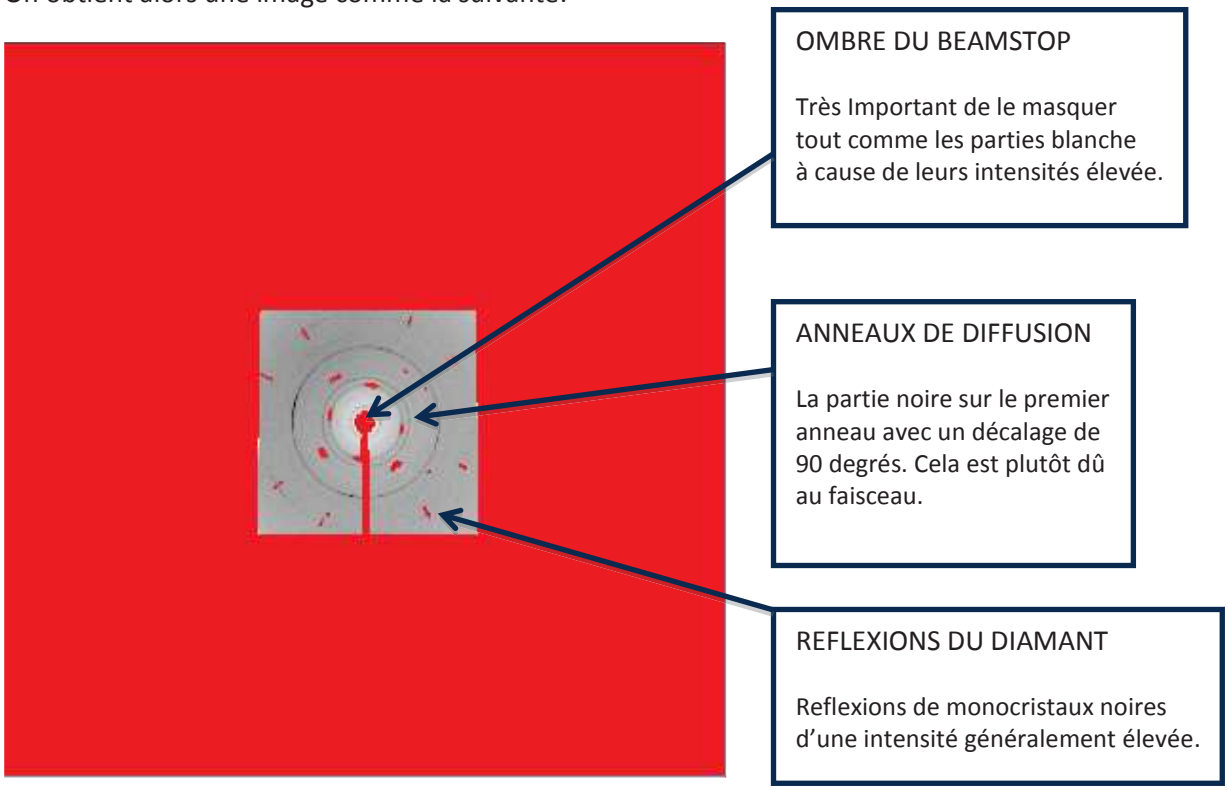
→ Menu « MASK POLYGON »

→ Cliquer autour de l'ombre du beam stop (zoomer si nécessaire avec « ZOOM IN »)

→ Cliquer autour des réflexions du diamant et de l'ombre des anneaux de diffusion si besoin.

→ Sauvegarder le masque en oubliant pas de reduire le zoom au minimum.

On obtient alors une image comme la suivante:



→ Ensuite appuyer sur le menu « SAVE MASK »

→ Aller dans le bon répertoire, changer le nom et appuyer sur entrer.

<u>Expérience en CED : étape d'intégration</u>

Retourner au menu « POWDER DIFFR. 2D » :

Aller dans le menu « INTEGRATE »

→ Entrer toutes les valeurs des paramètres affinés dans la partie calibration avec LaB6, en utilisant la capture d'écran réalisée :

EXPERIMENTAL GEOMETRY

CONTROL FORM

O.K. | CANCEL | ? | HELP | INFO

DESCRIPTIONS	VALUES	CHANGE
SIZE OF HORIZONTAL PIXELS (MICRONS)	62.44000	X-PIXEL SIZE
SIZE OF VERTICAL PIXELS (MICRONS)	62.44000	Y-PIXEL SIZE
SAMPLE TO DETECTOR DISTANCE (MM)	65.08246	DISTANCE
WAVELENGTH (ANGSTROMS)	0.710730	WAVELENGTH
X-PIXEL COORDINATE OF DIRECT BEAM	1714.628	X-BEAM CENTRE
Y-PIXEL COORDINATE OF DIRECT BEAM	1725.146	Y-BEAM CENTRE
ROTATION ANGLE OF TILTING PLANE (DEGREES)	5.847066	TILT ROTATION
ANGLE OF DETECTOR TILT IN PLANE (DEGREES)	0.485807	ANGLE OF TILT
ROTATION ANGLE OF DETECTOR X-AXIS FROM HORIZONTAL (DEGREES)	0.0	DETECTOR ROTATION

Il faut appuyer les les boutons jaune à droite puis sur « changing value » et « OK »

→ Sur l'écran suivant (« CONTROL OF RADIAL, 2 THETA OR Q-SCAN PARAMETERS ») :

CONTROL OF RADIAL, 2-THETA, OR Q

SCAN RE-BINNING PARAMETERS

O.K. | CANCEL | ? | HELP | INFO

DESCRIPTIONS	VALUES	CHANGE
SCAN TYPE (D, RADIAL, 2-THETA, Q-SPACE)	2-THETA	SCAN TYPE
INTENSITY CONSERVATION	NO	CONSERVE INT.
APPLY POLARISATION CORRECTION	YES	POLARISATION
POLARISATION FACTOR	0.990000	FACTOR
GEOMETRICAL CORRECTION TO INTENSITIES	YES	GEOMETRY COR.
MAXIMUM 2-THETA ANGLE OF SCAN (DEGREES)	66.92754	MAX. ANGLE
NUMBER OF BINS IN OUTPUT SCAN	2447	SCAN BINS
MAXIMUM FOR D-SPACINGS	20.00000	MAX. D-SPACING

Changer les paramètres suivant et cliquer sur « OK » :

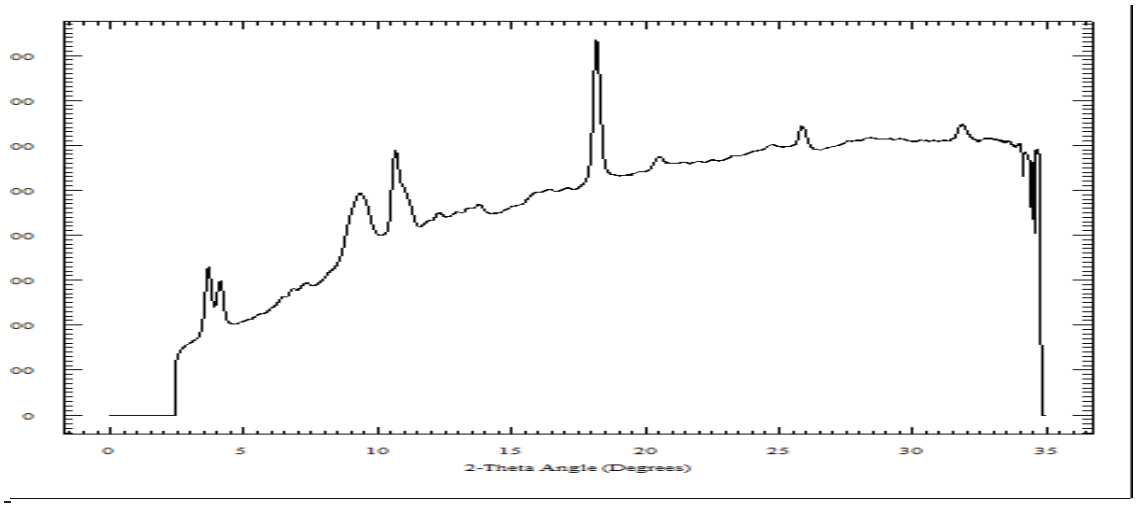
→ Changer le type de scan dans lequel les données de diffractions seront affichées.

« 2 THETA » dans notre cas

→ « Apply Polarization correction » : « NO »

→ « Number of bins in output scan » : « 2000 » est suffisant

Le diffractogramme avec les données intégrées est affiché :



Pour sauvegarder le fichier :

→ Menu option « OUTPUT »

→ « chiplot » (changer de nom si necessaire) ou « Fullprof » :

Pour utiliser le ficher avec Fullprof lorsque l'on a un fichier .chi, il suffit de changer l'extension en .dat. Il ne faut pas oublier de supprimer les quelques lignes de l'en-tête.

→ On a obtenu le diffractogramme de l'échantillon se trouvant dans la CED, clôturant ainsi la partie Fit2D.

Références Bibliographiques

1. Mumpton, F. A., La Roca Magica: Uses of Natural Zeolites in Agriculture and Industry. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* **1999**, *96*, 3463-70.
2. Fachini, A.; Vasconcelos, M. T., Effects of Zeolites on Cultures of Marine Micro-Algae: A Brief Review. *Environmental science and pollution research international* **2006**, *13*, 414-7.
3. Cejka C, van Bekkum, H., Corma A and Schueth F, Introduction to Zeolite Molecular Sieves, 3rd Ed, Elsevier, Amsterdam. **2007**
4. Breck, D. W., Zeolite Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Use. New York, Wiley, 1973.
5. Auerbach S M, Carrado K.A., and Dutta P.K., Handbook of Zeolite Science and Technology, Marcel Dekker, Inc., New York/Basel. **2003**
6. Galarneau A, Di Renzo, F., Fajula F and Vedrine J, Zeolites and Mesoporous at the Dawn of the 21st Century, Elsevier, Amsterdam. **2001**
7. Weitkamp, J., and Puppe, L., Catalysis and Zeolites: Fundamentals and Applications, Springer-Verlag, Berlin. **1999**
8. Park, S. H.; Große Kunstleve, R. W.; Graetsch, H.; Gies, H., The Thermal Expansion of the Zeolites MFI, AFI, DOH, and MTN in Their Calcined and as Synthesized Forms. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Chon, H., Ihm, S.-K-; and Uh Y.S., Eds. Elsevier: 1997; Vol. Volume 105, pp 1989-1994.
9. Bhange, D. S.; Ramaswamy, V., High Temperature Thermal Expansion Behavior of Silicalite-1 Molecular Sieve: In Situ HTXRD Study. *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *103*, 235-242.
10. Davis, M. E., Ordered Porous Materials for Emerging Applications. *Nature* **2002**, *417*, 813-821.
11. Maschmeyer, T.; Rey, F.; Sankar, G.; Thomas, J. M., Heterogeneous Catalysts Obtained by Grafting Metallocene Complexes onto Mesoporous Silica. *Nature* **1995**, *378*, 159-162.
12. Chien, J. C. W., Polyacetylene; Chemistry, Physics, and Material Science; Academic Press: New York. **1984**.
13. Chiang, C. K.; Fincher, C. R.; Park, Y. W.; Heeger, A. J.; Shirakawa, H.; Louis, E. J.; Gau, S. C.; MacDiarmid, A. G., Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys Rev Lett* **1977**, *39*, 1098-1101.
14. Y.W. Park, A. J. H., M. A. Druy and A. G. MacDiarmid, Electrical Transport in Doped Polyacetylene. *J. Chem. Phys. 73, 946* **1980**.
15. Ceppatelli, M.; Serdyukov, A.; Bini, R.; Jodl, H. J., Pressure Induced Reactivity of Solid Co by Ftir Studies. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113*, 6652-6660.
16. Lipp, M. J.; Evans, W. J.; Baer, B. J.; Yoo, C.-S., High-Energy-Density Extended Co Solid. *Nat Mater* **2005**, *4*, 211-215.
17. Y. Wang, H. D. T., L. Liao, X. Duan, and R.B. Kaner, Nanoscale Morphology, Dimensional Control and Electrical Properties of Oligoanilines. *J. Am. Chem. Soc. 132, 10365-10373* **2010**.
18. Hatamzadeh, M.; Jaymand, M.; Massoumi, B., Graft Copolymerization of Thiophene onto Polystyrene Synthesized Via Nitroxide-Mediated Polymerization and Its Polymer – Clay Nanocomposite. *Polymer International* **2014**, *63*, 402-412.
19. Jaymand, M., Poly(4-Chloromethyl Styrene-G-4-Vinylpyridine)/Tio2 Thin Films as Templates for the Synthesis of Polypyrrole in the Nanometer-Sized Domain. *Designed Monomers and Polymers* **2011**, *14*, 433-444.
20. Abbasian, M.; Jaymand, M.; Shoja Bonab, S. E., Synthesis and Characterization of a Terpolymer Derived from Styrene, Methyl Styrene, and Polyaniline and Its Organoclay Nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science* **2012**, *125*, E131-E140.
21. Ameen, S.; Shaheer Akhtar, M.; Husain, M., A Review on Synthesis Processing, Chemical and Conduction Properties of Polyaniline and Its Nanocomposites. *Science of Advanced Materials* **2010**, *2*, 441-462.

22. Chen, Y.; Li, Y.; Yip, M.; Tai, N., Electromagnetic Interference Shielding Efficiency of Polyaniline Composites Filled with Graphene Decorated with Metallic Nanoparticles. *Composites Science and Technology* **2013**, *80*, 80-86.
23. Kim, B. R.; Lee, H. K.; Park, S. H.; Kim, H. K., Electromagnetic Interference Shielding Characteristics and Shielding Effectiveness of Polyaniline-Coated Films. *Thin Solid Films* **2011**, *519*, 3492-3496.
24. Azadmanjiri, J.; Hojati-Talemi, P.; Simon, G. P.; Suzuki, K.; Selomulya, C., Synthesis and Electromagnetic Interference Shielding Properties of Iron Oxide/Polypyrrole Nanocomposites. *Polymer Engineering & Science* **2011**, *51*, 247-253.
25. Kim, B. R.; Lee, H. K.; Kim, E.; Lee, S.-H., Intrinsic Electromagnetic Radiation Shielding/Absorbing Characteristics of Polyaniline-Coated Transparent Thin Films. *Synthetic Metals* **2010**, *160*, 1838-1842.
26. Choi, Y.-S.; Yoo, Y.-H.; Kim, J.-G.; Kim, S.-H., A Comparison of the Corrosion Resistance of Cu–Ni–Stainless Steel Multilayers Used for Emi Shielding. *Surface and Coatings Technology* **2006**, *201*, 3775-3782.
27. Zhao, Y.; Si, S.; Liao, C., A Single Flow Zinc//Polyaniline Suspension Rechargeable Battery. *Journal of Power Sources* **2013**, *241*, 449-453.
28. Sultana, I.; Rahman, M. M.; Li, S.; Wang, J.; Wang, C.; Wallace, G. G.; Liu, H.-K., Electrodeposited Polypyrrole (Ppy)/Para (Toluene Sulfonic Acid) (Pts) Free-Standing Film for Lithium Secondary Battery Application. *Electrochimica Acta* **2012**, *60*, 201-205.
29. Liu, G.; Xun, S.; Vukmirovic, N.; Song, X.; Olalde-Velasco, P.; Zheng, H.; Battaglia, V. S.; Wang, L.; Yang, W., Polymers with Tailored Electronic Structure for High Capacity Lithium Battery Electrodes. *Advanced Materials* **2011**, *23*, 4679-4683.
30. Fang, K. C., et al., Realization of an Ultra-Sensitive Hydrogen Peroxide Sensor with Conductance Change of Horseradish Peroxidase-Immobilized Polyaniline and Investigation of the Sensing Mechanism. *Biosensors & bioelectronics* **2014**, *55*, 294-300.
31. Budnikov, H. C.; Evtugyn, G. A.; Porfireva, A. V., Electrochemical DNA Sensors Based on Electropolymerized Materials. *Talanta* **2012**, *102*, 137-155.
32. Wang, Z.; Sun, C.; Vegesna, G.; Liu, H.; Liu, Y.; Li, J.; Zeng, X., Glycosylated Aniline Polymer Sensor: Amine to Imine Conversion on Protein-Carbohydrate Binding. *Biosensors & bioelectronics* **2013**, *46*, 183-9.
33. Bang, D.; Lee, J.; Park, J.; Choi, J.; Chang, Y. W.; Yoo, K.-H.; Huh, Y.-M.; Haam, S., Effectively Enhanced Sensitivity of a Polyaniline-Carbon Nanotube Composite Thin Film Bolometric near-Infrared Sensor. *Journal of Materials Chemistry* **2012**, *22*, 3215-3219.
34. Li, X.; Wang, Y.; Yang, X.; Chen, J.; Fu, H.; Cheng, T.; Wang, Y., Conducting Polymers in Environmental Analysis. *TrAC Trends in Analytical Chemistry* **2012**, *39*, 163-179.
35. Wu, Q.; Bhattacharya, M.; Morgan, S. E., POSS-Enhanced Phase Separation in Air-Processed P3HT:PCBM Bulk Heterojunction Photovoltaic Systems. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 6136-6146.
36. Nahor, O.; Segal-Peretz, T.; Neeman, L.; Oron, D.; Frey, G. L., Controlling Morphology and Charge Transfer in Zno/Polythiophene Photovoltaic Films. *Journal of Materials Chemistry C* **2014**, *2*, 4167-4176.
37. Iwan, A.; Chuchmała, A., Perspectives of Applied Graphene: Polymer Solar Cells. *Progress in Polymer Science* **2012**, *37*, 1805-1828.
38. Spurgeon, J. M.; Walter, M. G.; Zhou, J.; Kohl, P. A.; Lewis, N. S., Electrical Conductivity, Ionic Conductivity, Optical Absorption, and Gas Separation Properties of Ionically Conductive Polymer Membranes Embedded with Si Microwire Arrays. *Energy & Environmental Science* **2011**, *4*, 1772-1780.
39. Blinova, N. V.; Svec, F., Functionalized Polyaniline-Based Composite Membranes with Vastly Improved Performance for Separation of Carbon Dioxide from Methane. *Journal of Membrane Science* **2012**, *423–424*, 514-521.
40. Chapman, P. D.; Oliveira, T.; Livingston, A. G.; Li, K., Membranes for the Dehydration of Solvents by Pervaporation. *Journal of Membrane Science* **2008**, *318*, 5-37.

41. Chatzidaki, E. K.; Favvas, E. P.; Papageorgiou, S. K.; Kanellopoulos, N. K.; Theophilou, N. V., New Polyimide–Polyaniline Hollow Fibers: Synthesis, Characterization and Behavior in Gas Separation. *European Polymer Journal* **2007**, *43*, 5010-5016.
42. Walker, D. A.; D'Silva, C., Electrochemical and Physical Properties of N-Substituted Arylmethylene Pyrrole Polymers and N-Alkylmethine Pyrrole Copolymers. *Electrochimica Acta* **2014**, *116*, 175-182.
43. Lindfors, T.; Latonen, R.-M., Improved Charging/Discharging Behavior of Electropolymerized Nanostructured Composite Films of Polyaniline and Electrochemically Reduced Graphene Oxide. *Carbon* **2014**, *69*, 122-131.
44. Long, Y.-Z.; Li, M.-M.; Gu, C.; Wan, M.; Duvail, J.-L.; Liu, Z.; Fan, Z., Recent Advances in Synthesis, Physical Properties and Applications of Conducting Polymer Nanotubes and Nanofibers. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 1415-1442.
45. Kane-Maguire, L. A. P.; Wallace, G. G., Chiral Conducting Polymers. *Chemical Society Reviews* **2010**, *39*, 2545-2576.
46. Mangione, M. I.; Spanevello, R. A.; Rumbero, A.; Heredia, D.; Marzari, G.; Fernandez, L.; Otero, L.; Fungo, F., Electrogenerated Conductive Polymers from Triphenylamine End-Capped Dendrimers. *Macromolecules* **2013**, *46*, 4754-4763.
47. Liang, B.; Qin, Z.; Zhao, J.; Zhang, Y.; Zhou, Z.; Lu, Y., Controlled Synthesis, Core-Shell Structures and Electrochemical Properties of Polyaniline/Polypyrrole Composite Nanofibers. *Journal of Materials Chemistry A* **2014**, *2*, 2129-2135.
48. Park, S.-M.; Lee, H.-J.; Recent Advances in Electrochemical Studies of Π-Conjugated Polymers. *Bull. Korean Chem. Soc., 2005, 26, 697–706* **2005**.
49. Vidal, J.-C.; Garcia-Ruiz, E.; Castillo, J.-R., Recent Advances in Electropolymerized Conducting Polymers in Amperometric Biosensors. *Microchimica Acta* **2003**, *143*, 93-111.
50. Matteo Ceppatelli, M. S., Roberto Bini and Vincenzo Schettino, Fourier Transform Infrared Study of the Pressure and Laser Induced Polymerization of Solid Acetylene. *J. Chem. Phys. 113, 5991* **2000**.
51. Barrer, R. M., Synthesis of a Zeolitic Mineral with Chabazite-Like Sorptive Properties. *Journal of the Chemical Society (Resumed)* **1948**, 127-132.
52. Coombs, D. S., Alberti, A., Armbruster, T., Artioli, G., Colella, C., Galli, E., Grice, J.D., Liebau, F., Mandarino, J.A., Minato, H., Nickel, E.H., Passaglia, E., Peacor, D.R., Quartieri, S., Rinaldi, R., Ross, M., Sheppard, R.A., Tillmanns, E. & Vezzalini, G, Recommended Nomenclature for Zeolite Minerals: Report of the Subcommittee on Zeolites of the International Mineralogical Association, Commission on New Minerals and Mineral Names. *The Canadian Mineralogist 35: 1571-1606* **1997**.
53. Http://Www.Iza-Structure.Org/.
54. Metropoulos, K.; Maliou, E.; Loizidou, M.; Spyrellis, N., Comparative Studies between Synthetic and Natural Zeolites for Ammonium Uptake. *Journal of Environmental Science and Health . Part A: Environmental Science and Engineering and Toxicology* **1993**, *28*, 1507-1518.
55. Reed, T. B.; Breck, D. W., Crystalline Zeolites. Ii. Crystal Structure of Synthetic Zeolite, Type A. *Journal of the American Chemical Society* **1956**, *78*, 5972-5977.
56. Chojnacki, A.; Chojnacka, K.; Hoffmann, J.; Górecki, H., The Application of Natural Zeolites for Mercury Removal: From Laboratory Tests to Industrial Scale. *Minerals Engineering* **2004**, *17*, 933-937.
57. Capra, G. F.; Duras, M. G.; Vacca, S.; Grilli, E.; Buondonno, A., Issues Concerning Soils Treated with Wastewater: Pedotechnical Management with Zeolitized Tuffs as an Option for Turning N and P Pollutants into Potential Fertilizers. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *167*, 22-29.
58. A. Nicula, Stamires, D., and Turkevich, J., Paramagnetic Resonance Absorption of Copper Ions in Porous Crystals. *J. Chem. Phys. 42, 3684* **1965**.
59. Montalvo, S.; Guerrero, L.; Borja, R.; Sánchez, E.; Milán, Z.; Cortés, I.; Angeles de la la Rubia, M., Application of Natural Zeolites in Anaerobic Digestion Processes: A Review. *Applied Clay Science* **2012**, *58*, 125-133.
60. Drews, T. O.; Tsapatsis, M., Progress in Manipulating Zeolite Morphology and Related Applications. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2005**, *10*, 233-238.

61. Yao, S.; Zheng, Y.; Ng, S.; Ding, L.; Yang, H., The Role of Nanobeta Zeolite in Nimo Hydrotreating Catalysts. *Applied Catalysis A: General* **2012**, *435–436*, 61-67.
62. Jiang, C.; Jia, L.; He, Y.; Zhang, B.; Kirumba, G.; Xie, J., Adsorptive Removal of Phosphorus from Aqueous Solution Using Sponge Iron and Zeolite. *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, *402*, 246-252.
63. Ninan, N.; Thomas, S.; Grohens, Y., Zeolites Incorporated Polymeric Gel Beads—Promising Drug Carriers. *Materials Letters* **2014**, *118*, 12-16.
64. Haines, J.; Levelut, C.; Isambert, A.; Hébert, P.; Kohara, S.; Keen, D. A.; Hammouda, T.; Andrault, D., Topologically Ordered Amorphous Silica Obtained from the Collapsed Siliceous Zeolite, Silicalite-1-F: A Step toward "Perfect" Glasses. *Journal of the American Chemical Society* **2009**, *131*, 12333-12338.
65. Marler, B., Silica-Zsm-22: Synthesis and Single Crystal Structure Refinement. *Zeolites* **1987**, *7*, 393-397.
66. Papiz, M. Z.; Andrews, S. J.; Damas, A. M.; Harding, M. M.; Highcock, R. M., Structure of the Zeolite Theta-1. Redetermination Using Single-Crystal Synchrotron-Radiation Data. *Acta Crystallographica Section C* **1990**, *46*, 172-173.
67. Cundy, C. S.; Cox, P. A., The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: History and Development from the Earliest Days to the Present Time. *Chemical Reviews* **2003**, *103*, 663-702.
68. Cundy, C. S.; Cox, P. A., The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *82*, 1-78.
69. P.J. Hogan, A. S., T.V. Whittam, *Eur.Pat. Appl. 65400* **1982**.
70. S.A.I. Barri, P. Howard, and C.D. Telford, *Eur.Pat. Appl. 57049* **1982**.
71. Di Renzo, F.; Remoué, F.; Massiani, P.; Fajula, F.; Figueras, F.; Des Courières, T., Crystallization Kinetics of Zeolite TON. *Zeolites* **1991**, *11*, 539-548.
72. Lenivaldo V. de Sousa Júnior, A. O. S. S., Bruno J. B. Silva, Soraya L. Alencar, Synthesis of ZSM-22 in Static and Dynamic System Using Seeds. *Modern Research in Catalysis, 3, 49-56* **2014**.
73. K.Takatsu, N. K., *Eur. Pat. Appl. 87017* **1983**.
74. Giordano, G.; Di Renzo, F., Remoué, F.; Fajula, F.; Plee, D.; Schulz, P., Synthesis of High-Silica Zeolites with Unidirectional Medium Pores Systems Using Nitrogen-Free Templates. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, J. Weitkamp, H. G. K. H. P.; Hölderich, W., Eds. Elsevier: 1994; Vol. Volume 84, pp 141-146.
75. L. Yu, K. Dean and L. Li, Polymer Blends and Composites from Renewable Resources. *Prog. Polym. Sci., 31, 576–602* **2006**.
76. Jaymand, M., Synthesis and Characterization of an Exfoliated Modified Syndiotactic Polystyrene/Mg-Al-Layered Double-Hydroxide Nanocomposite. *Polym J* **2011**, *43*, 186-193.
77. Jaymand, M., Exfoliated Syndiotactic Polystyrene-Graft-Poly(Methyl Methacrylate)/Montmorillonite Nanocomposite Prepared by Solvent Blending. *Polym J* **2011**, *43*, 901-908.
78. Jaymand, M., Surface Modification of Montmorillonite with Novel Modifier and Preparation of Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite by in Situ Radical Polymerization. *Journal of Polymer Research* **2011**, *18*, 957-963.
79. Jaymand, M., Synthesis and Characterization of Well-Defined Poly (4-Chloromethyl Styrene-G-4-Vinylpyridine)/Tio2 Nanocomposite Via Atrp Technique. *Journal of Polymer Research* **2011**, *18*, 1617-1624.
80. Sengupta, R.; Bhattacharya, M.; Bandyopadhyay, S.; Bhowmick, A. K., A Review on the Mechanical and Electrical Properties of Graphite and Modified Graphite Reinforced Polymer Composites. *Progress in Polymer Science* **2011**, *36*, 638-670.
81. Azeez, A. A.; Rhee, K. Y.; Park, S. J.; Hui, D., Epoxy Clay Nanocomposites – Processing, Properties and Applications: A Review. *Composites Part B: Engineering* **2013**, *45*, 308-320.
82. Kiliaris, P.; Papaspyrides, C. D., Polymer/Layered Silicate (Clay) Nanocomposites: An Overview of Flame Retardancy. *Progress in Polymer Science* **2010**, *35*, 902-958.

83. Jaymand, M., Synthesis and Characterization of Novel Type Poly (4-Chloromethyl Styrene-Grft-4-Vinylpyridine)/Tio2 Nanocomposite Via Nitroxide-Mediated Radical Polymerization. *Polymer* **2011**, *52*, 4760-4769.
84. Jaymand, M., Modified Syndiotactic Polystyrene/Montmorillonite Nanocomposite: Synthesis, Characterization, and Properties. *Macromol. Res., 19, 998–1005* **2011**.
85. Jaymand, M., Conductive Polymers/Zeolite (Nano-)Composites: Under-Exploited Materials. *RSC Advances* **2014**, *4*, 33935-33954.
86. Ballav, N.; Biswas, M., A Conductive Composite of Polythiophene with 13x-Zeolite. *Materials Science and Engineering: B* **2006**, *129*, 270-272.
87. Rashidzadeh, A.; Olad, A.; Ahmadi, S., Preparation and Characterization of Polypyrrole/Clinoptilolite Nanocomposite with Enhanced Electrical Conductivity by Surface Polymerization Method. *Polymer Engineering & Science* **2013**, *53*, 970-975.
88. Flores-Loyola, E.; Cruz-Silva, R.; Romero-García, J.; Angulo-Sánchez, J. L.; Castillon, F. F.; Farías, M. H., Enzymatic Polymerization of Aniline in the Presence of Different Inorganic Substrates. *Materials Chemistry and Physics* **2007**, *105*, 136-141.
89. do Nascimento, G. M.; Temperini, M. L. A., Structure of Polyaniline Formed in Different Inorganic Porous Materials: A Spectroscopic Study. *European Polymer Journal* **2008**, *44*, 3501-3511.
90. Millar, G. J.; McCann, G. F.; Hobbis, C. M.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P., Spectroscopic Investigation of the Polymerisation of Pyrrole and Thiophene within Zeolite Channels. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1994**, *90*, 2579-2584.
91. Millar, G. J.; Lewis, A. R.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P., Raman Spectroscopic Study of the Formation of Polyacetylene within Zeolite Channels. *Journal of Materials Chemistry* **1993**, *3*, 867-872.
92. Tsai, P.; Cooney, R. P.; Heaviside, J.; Hendra, P. J., Resonance Raman Spectra of Polyacetylene on Zeolite and Alumina Surfaces. *Chemical Physics Letters* **1978**, *59*, 510-513.
93. Lewis, A. R.; Millar, G. J.; Cooney, R. P.; Bowmaker, G. A., Trans-Polyacetylene on Sodium and Cesium Mordenites: A Resonance Raman Spectroscopic Study. *Chemistry of Materials* **1993**, *5*, 1509-1517.
94. Olad, A.; Naseri, B., Preparation, Characterization and Anticorrosive Properties of a Novel Polyaniline/Clinoptilolite Nanocomposite. *Progress in Organic Coatings* **2010**, *67*, 233-238.
95. Chuapradit, C.; Wannatong, L. R.; Chotpattananont, D.; Hiamtup, P.; Sirivat, A.; Schwank, J., Polyaniline/Zeolite LTA Composites and Electrical Conductivity Response Towards CO. *Polymer* **2005**, *46*, 947-953.
96. Densakulprasert, N.; Wannatong, L.; Chotpattananont, D.; Hiamtup, P.; Sirivat, A.; Schwank, J., Electrical Conductivity of Polyaniline/Zeolite Composites and Synergetic Interaction with Co. *Materials Science and Engineering: B* **2005**, *117*, 276-282.
97. Shyaa, A. A.; Hasan, O. A.; Abbas, A. M., Synthesis and Characterization of Polyaniline/Zeolite Nanocomposite for the Removal of Chromium(Vi) from Aqueous Solution. *Journal of Saudi Chemical Society* **2015**, *19*, 101-107.
98. Ma, X.; Xu, H.; Li, G.; Wang, M.; Chen, H.; Chen, S., Gas-Response Studies of Polyaniline Composite Film Containing Zeolite to Chemical Vapors. *Macromolecular Materials and Engineering* **2006**, *291*, 1539-1546.
99. A. Ivan, S.K. Tanczos, O. Dorca, V. Danciulescu, S. Sava and G. Nechifor,, Compozite Zeolite-Polyaniline Membrane Material for Water Treatement. *U.P.B. Sci. Bull., Series B, 75(3), 53–64* **2013**.
100. Milojević-Rakić, M.; Janošević, A.; Krstić, J.; Nedić Vasiljević, B.; Dondur, V.; Ćirić-Marjanović, G., Polyaniline and Its Composites with Zeolite ZSM-5 for Efficient Removal of Glyphosate from Aqueous Solution. *Microporous and Mesoporous Materials* **2013**, *180*, 141-155.
101. Safidine, Z.; Ghebache, Z.; Lamouri, S., Thermoelectrical Characterization of New Material Based on Pani/Zeolite Hy Composite, Used for the Detection of Carbon Dioxide. *Polym J* **2013**, *45*, 946-954.
102. Wu, C.-G.; Bein, T., Conducting Polyaniline Filaments in a Mesoporous Channel Host. *Science* **1994**, *264*, 1757-1759.
103. Wu, C.-G.; Bein, T., Polyaniline Wires in Oxidant-Containing Mesoporous Channel Hosts. *Chemistry of Materials* **1994**, *6*, 1109-1112.

104. Cho, G.; Fung, B. M.; Glatzhofer, D. T.; Lee, J.-S.; Shul, Y.-G., Preparation and Characterization of Polypyrrole-Coated Nanosized Novel Ceramics. *Langmuir* **2001**, *17*, 456-461.
105. A. Olad, S. Ahmadi, A. Rashidzadeh, Removal of Nickel (Ii) from Aqueous Solutions with Polypyrrole Modified Clinoptilolite: Kinetic and Isotherm Studies. *Desalin. Water. Treat., 51, 7172–7180.* **2013**.
106. Uehara, H.; Miyake, M.; Matsuda, M.; Sato, M., Thermal and Spectroscopic Characterization of Polypyrrole Formed in Zeolite Y. *Journal of Materials Chemistry* **1998**, *8*, 2133-2136.
107. Trueba, M.; Montero, A. L.; Rieumont, J., Pyrrole Nanoscaled Electropolymerization: Effect of the Proton. *Electrochimica Acta* **2004**, *49*, 4341-4349.
108. Nakayama, M.; Yano, J.; Nakaoka, K.; Ogura, K., Spectroscopic Studies on the Incorporation of Polypyrrole into Zeolite Channels. *Synthetic Metals* **2003**, *138*, 419-422.
109. Wannatong, L.; Sirivat, A., Polypyrrole and Its Composites with 3a Zeolite and Polyamide 6 as Sensors for Four Chemicals in Lacquer Thinner. *Reactive and Functional Polymers* **2008**, *68*, 1646-1651.
110. Aradilla, D.; Estrany, F.; Casellas, F.; Iribarren, J. I.; Alemán, C., All-Polythiophene Rechargeable Batteries. *Organic Electronics* **2014**, *15*, 40-46.
111. Higashihara, T.; Ueda, M., Precision Synthesis of Tailor-Made Polythiophene-Based Materials and Their Application to Organic Solar Cells. *Macromolecular Research* **2013**, *21*, 257-271.
112. Kawabata, K.; Takeguchi, M.; Goto, H., Optical Activity of Heteroaromatic Conjugated Polymer Films Prepared by Asymmetric Electrochemical Polymerization in Cholesteric Liquid Crystals: Structural Function for Chiral Induction. *Macromolecules* **2013**, *46*, 2078-2091.
113. Luis Cardenas, R. G., Josh Lipton-Duffin, Chaoying Fu, Jaclyn L. Brusso, Laurentiu E. Dinca, Martin Vondráček, Yannick Fagot-Revurat, Daniel Malterre, Federico Rosei and Dmitrii F. Perepichka, Synthesis and Electronic Structure of a Two Dimensional Π-Conjugated Polythiophene

Chem. Sci.,4, 3263-3268 **2013**.
114. Li, C.; Shi, G., Polythiophene-Based Optical Sensors for Small Molecules. *ACS Applied Materials & Interfaces* **2013**, *5*, 4503-4510.
115. Shao, M.; He, Y.; Hong, K.; Rouleau, C. M.; Geohegan, D. B.; Xiao, K., A Water-Soluble Polythiophene for Organic Field-Effect Transistors. *Polymer Chemistry* **2013**, *4*, 5270-5274.
116. Hatamzadeh, M.; Jaymand, M., Synthesis and Characterization of Polystyrene-Graft-Polythiophene Via a Combination of Atom Transfer Radical Polymerization and Grignard Reaction. *RSC Advances* **2014**, *4*, 16792-16802.
117. Massoumi, B.; Jaymand, M.; Samadi, R.; Entezami, A. A., In Situ Chemical Oxidative Graft Polymerization of Thiophene Derivatives from Multi-Walled Carbon Nanotubes. *Journal of Polymer Research* **2014**, *21*, 1-9.
118. Čík, G.; Priesolová, S.; Bujdáková, H.; Šeršeň, F.; Potheöová, T.; Krištín, J., Inactivation of Bacteria G+-S. Aureus and G–-E. Coli by Phototoxic Polythiophene Incorporated in Zsm-5 Zeolite. *Chemosphere* **2006**, *63*, 1419-1426.
119. Arvand, M.; Ansari, R.; Heydari, L., Development of a Conductive Composite Based on Polythiophene/Y-Zeolite and Its Response Towards Sulfide Ions. *Materials Science and Engineering: C* **2011**, *31*, 1398-1404.
120. McCann, G. F.; Millar, G. J.; Bowmaker, G. A.; Cooney, R. P., Formation of Polypyrrole and Polythiophene within Cu2+- and H+-Mordenite Hosts Studied by Epr and Uv-Vis Spectroscopy. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1995**, *91*, 4321-4328.
121. Enzel, P.; Bein, T., Poly(Acrylonitrile) Chains in Zeolite Channels: Polymerization and Pyrolysis. *Chemistry of Materials* **1992**, *4*, 819-824.
122. Wu, C. G.; Bein, T., Conducting Carbon Wires in Ordered, Nanometer-Sized Channels. *Science* **1994**, *266*, 1013-5.
123. Santoro, M.; Gorelli, F. A.; Bini, R.; Haines, J.; van der Lee, A., High-Pressure Synthesis of a Polyethylene/Zeolite Nano-Composite Material. *Nat Commun* **2013**, *4*, 1557.

124. Scelta, D.; Ceppatelli, M.; Santoro, M.; Bini, R.; Gorelli, F. A.; Perucchi, A.; Mezouar, M.; van der Lee, A.; Haines, J., High Pressure Polymerization in a Confined Space: Conjugated Chain/Zeolite Nanocomposites. *Chemistry of Materials* **2014**, *26*, 2249-2255.
125. Santoro, M., et al., High Pressure Synthesis of All-Transoid Polycarbonyl [—(C═O)—]N in a Zeolite. *Chemistry of Materials* **2015**, *27*, 6486-6489.
126. Sun, J.; Klug, D. D.; Pickard, C. J.; Needs, R. J., Controlling the Bonding and Band Gaps of Solid Carbon Monoxide with Pressure. *Phys Rev Lett* **2011**, *106*, 145502.
127. Rademacher, N.; Bayarjargal, L.; Morgenroth, W.; Winkler, B.; Ciezak-Jenkins, J.; Batyrev, I. G.; Milman, V., The Local Atomic Structures of Liquid Co at 3.6 Gpa and Polymerized Co at 0 to 30 Gpa from High-Pressure Pair Distribution Function Analysis. *Chemistry – A European Journal* **2014**, *20*, 11531-11539.
128. Katz, A. I.; Schiferl, D.; Mills, R. L., New Phases and Chemical Reactions in Solid Carbon Monoxide under Pressure. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 3176-3179.
129. Ceppatelli, M.; Santoro, M.; Bini, R.; Schettino, V., Fourier Transform Infrared Study of the Pressure and Laser Induced Polymerization of Solid Acetylene. *The Journal of Chemical Physics* **2000**, *113*, 5991-6000.
130. Aoki, K.; Usuba, S.; Yoshida, M.; Kakudate, Y.; Tanaka, K.; Fujiwara, S., Raman Study of the Solid-State Polymerization of Acetylene at High Pressure. *The Journal of Chemical Physics* **1988**, *89*, 529-534.
131. Sakashita, M.; Yamawaki, H.; Aoki, K., FT-IR Study of the Solid State Polymerization of Acetylene under Pressure. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 9943-9947.
132. Mao, H. K.; Xu, J.; Bell, P. M., Calibration of the Ruby Pressure Gauge to 800 Kbar under Quasi-Hydrostatic Conditions. *Journal of Geophysical Research: Solid Earth* **1986**, *91*, 4673-4676.
133. Murata, K., et al., Pressure Transmitting Medium Daphne 7474 Solidifying at 3.7 Gpa at Room Temperature. *Review of Scientific Instruments* **2008**, *79*, 085101.
134. Toby, B. H., R Factors in Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough? *Powder Diffraction 21 (1)* **2006**.
135. Gorelli, F. A.; Ulivi, L.; Santoro, M.; Bini, R., The ε Phase of Solid Oxygen: Evidence of an O4 Molecule Lattice. *Phys Rev Lett* **1999**, *83*, 4093-4096.
136. Http://Www.Loto-Eng.Com/Products_Det.Php?Art=17.
137. Bhambhani, M. R.; Cutting, P. A.; Sing, K. S. W.; Turk, D. H., Analysis of Nitrogen Adsorption Isotherms on Porous and Nonporous Silicas by the BET and αS Methods. *Journal of Colloid and Interface Science* **1972**, *38*, 109-117.
138. Wen, H.; Zhou, Y.; Xie, J.; Long, Z.; Zhang, W.; Wang, J., Pure-Silica Zsm-22 Zeolite Rapidly Synthesized by Novel Ionic Liquid-Directed Dry-Gel Conversion. *RSC Advances* **2014**, *4*, 49647-49654.
139. Barri, S. A. I.; Smith, G. W.; White, D.; Young, D., Structure of Theta-1, the First Unidimensional Medium-Pore High-Silica Zeolite. *Nature* **1984**, *312*, 533-534.
140. Williams, J. J.; Lethbridge, Z. A. D.; Clarkson, G. J.; Ashbrook, S. E.; Evans, K. E.; Walton, R. I., The Bulk Material Dissolution Method with Small Amines for the Synthesis of Large Crystals of the Siliceous Zeolites ZSM-22 and Zsm-48. *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *119*, 259-266.
141. Parise, J. B.; Gier, T. E.; Corbin, D. R.; Abrams, L.; Jorgensen, J. D.; Prince, E., Flexibility of the Framework of Zeolite Rho. Structural Variation from 11 to 573 K. A Study Using Neutron Powder Diffraction Data. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88*, 2303-2307.
142. Readman, J. E.; Forster, P. M.; Chapman, K. W.; Chupas, P. J.; Parise, J. B.; Hriljac, J. A., Pair Distribution Function Analysis of Pressure Treated Zeolite Na-A. *Chemical Communications* **2009**, 3383-3385.
143. Alabarse, F. G.; Rouquette, J.; Coasne, B.; Haidoux, A.; Paulmann, C.; Cambon, O.; Haines, J., Mechanism of H_2O Insertion and Chemical Bond Formation in $AlPO_4$-54·xH_2O at High Pressure. *Journal of the American Chemical Society* **2015**, *137*, 584-587.
144. Alabarse, F. G.; Brubach, J.-B.; Roy, P.; Haidoux, A.; Levelut, C.; Bantignies, J.-L.; Cambon, O.; Haines, J., $AlPO_4$-54–$AlPO_4$-8 Structural Phase Transition and Amorphization under High Pressure. *The Journal of Physical Chemistry C* **2015**, *119*, 7771-7779.

145. Neville, G.; Florian, M., Probing the Dynamics of Instability in Zeolitic Materials. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2004**, *16*, S3459.
146. Greaves, G. N.; Meneau, F.; Kargl, F.; Ward, D.; Holliman, P.; Albergamo, F., Zeolite Collapse and Polyamorphism. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, *19*, 415102.
147. Introduction. In *Studies in Surface Science and Catalysis*, Peter, A. J.; Johan, A. M., Eds. Elsevier: 1987; Vol. Volume 33, pp 3-44.
148. Catafesta, J., et al., Confined H_2O Molecules as Local Probes of Pressure-Induced Amorphisation in Faujasite. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2014**, *16*, 12202-12208.
149. Santoro, M., et al., Synthesis of 1d Polymer/Zeolite Nanocomposites under High Pressure. *Chemistry of Materials* **2016**, *28*, 4065-4071.

Mots clés : Nanocomposite, polymère, zéolithe, haute pression, synthèse hydrothermale
Keywords : Nanocomposite, polymer, zeolite, high pressure, hydrothermal synthesis

Synthèses et structures cristallines de nanocomposites polymère/zéolithe obtenus à haute pression

Les nanocomposites polymère/zéolithe forment une classe de matériaux constitués par une chaine de polymère à l'intérieur d'une zéolithe (matériau poreux dont la matrice est principalement formée par des tétraèdres SiO_4). Le confinement élevé dans les micropores du matériau stabilise le polymère réactif et améliore les propriétés physiques (électrique, optique,...) tout en permettant leurs exploitations. L'insertion du monomère dans la zéolithe a lieu à haute pression en utilisant une cellule à enclumes de diamant et la polymérisation (suivie par spectroscopie infrarouge) est induite par la pression pour former le polymère confiné dans les pores. Aucune aide externe supplémentaire ou catalyseur n'est nécessaire. Quelques études précédentes ont montré la faisabilité de synthétiser des nanocomposites polymère/zéolithe à partir d'une zéolithe à porosité 3D. Ici on s'intéresse aux zéolithes hôtes à porosité 1D qui, contrairement aux pores tridimensionnels, peuvent induire la formation de chaines polymères linéaires disposant de propriétés directionnelles.

Dans cette étude on a travaillé sur la synthèse de polyacétylène/TON et de polycarbonyle/TON, les chaines polymères s'adaptent étroitement avec les pores unidimensionnels de 5.7x4.6 Å de la TON (Theta-1, ZSM-22).

La caractérisation par diffraction des rayons X a permis l'affinement de la structure des nanocomposites par méthode de Rietveld et la localisation du polymère grâce aux cartes de différence Fourier, ce qui permet de quantifier le nombre de chaines par maille. Il y en a quatre dans le cas du polyacétylène et une pour le polycarbonyle. Des calculs DFT ont été réalisés dans le cas de la TON, le polyacétylène/TON et le polycarbonyle/TON pour prévoir les propriétés physiques : modification d'un état isolant en semi-conducteur ou métallique.

Synthesis of linear polymer/zeolite nanocomposites under high pressure

Polymer/zeolite nanocomposites form a class of materials constituted by polymer chains inside the pores of the zeolite (porous materials with a framework principally built up of SiO_4 tetrahedra). Confinement in the microporous material allows reactive polymers to be stabilized, opening the way for the exploitation of their electrical and optical properties. The insertion of monomers in the zeolite takes place in a diamond anvil cell under high pressure, which induces polymerization (monitored by infrared spectroscopy) without any external assistance, avoiding the use of unwanted catalysts. The use of a zeolite host with unidirectional porosity, unlike previously investigated three-dimensional pore systems zeolites, can induce the formation of linear polymers with useful directional properties. In this work, we studied the synthesis of polyacetylene/TON and polycarbonyl/TON composites, as the linear polymers fit in the unidirectional 5.7x4.6 Å micropores of TON (Theta-1, ZSM-22).

Characterization by X-ray diffraction allowed us to perform structure refinements of nanocomposites by the Rietveld method and to locate the polymer using difference Fourier maps, which also provide information on the number of chains by unit cell. There are 4 in the case of polyacetylene and 1 for polycarbonyl. DFT calculations were performed for TON, polyacetylene/TON and polycarbonyl/TON to predict their physical properties: transition from an insulating to a semi-conducting or metallic state.

Travail effectué au sein de l'équipe Chimie et Cristallographie des Matériaux (C2M), Matériaux Avancés pour la Catalyse et la Santé (MACS) de l'Institut Charles Gerhardt Montpellier (ICGM) ainsi qu'à l'Institut Européen des Membranes (IEM)