



HAL
open science

Synthèse de nanocristaux de zéolithe Y stabilisés en absence d'agent organique structurant

Maëva Borel

► **To cite this version:**

Maëva Borel. Synthèse de nanocristaux de zéolithe Y stabilisés en absence d'agent organique structurant. Matériaux. Université de Haute Alsace - Mulhouse; Université de Strasbourg (2009-..), 2017. Français. NNT : 2017MULH0718 . tel-02361664

HAL Id: tel-02361664

<https://theses.hal.science/tel-02361664v1>

Submitted on 13 Nov 2019

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.

UNIVERSITE DE HAUTE-ALSACE
UNIVERSITE DE STRASBOURG

Année 2017

Thèse

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université de Haute-Alsace

Ecole Doctorale : Physique et Chimie Physique (ED182)

Discipline : Chimie des Matériaux

Présentée et soutenue publiquement

par

Maëva BOREL

13 octobre 2017

SYNTHESE DE NANOCRISTAUX DE ZEOLITHE Y STABILISES EN ABSENCE D'AGENT ORGANIQUE STRUCTURANT

Sous la Direction de : Directeur de thèse : Pr. Jean Daou

Co-directeur de thèse : Dr. Joël Patarin

Jury :

Dr. David Farrusseng, Institut de Recherche sur la Catalyse et l'Environnement de Lyon
(Rapporteur)

Dr. Ludovic Pinard, Université de Poitiers, Institut de Chimie des Milieux et Matériaux de
Poitiers (Rapporteur)

Pr. Alain Moissette, Université de Lille 1, Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman
(Examineur)

Dr. Nicolas Bats, IFPen Solaize (Examineur)

Dr. Mathias Dodin, IFPen Solaize (Membre invité)

Remerciements

Tout d'abord, je tiens à remercier les docteurs David Farrusseng et Ludovic Pinard pour avoir accepté de rapporter ce travail. Je remercie également le professeur Alain Moissette et les docteurs Nicolas Bats et Mathias Dodin pour leur participation à ce jury.

L'ensemble de mon travail de thèse s'est déroulé au sein de l'axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC) de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Ainsi, je souhaite remercier tout particulièrement madame Cathie Vix, directrice de l'IS2M et madame Bénédicte Lebeau-Talamona, responsable de l'axe MPC pour m'avoir accueilli au sein de l'institut et de l'équipe.

J'adresse mes remerciements les plus sincères à mes encadrants de thèse le docteur Joël Patarin, le professeur Jean Daou, sans oublier le docteur Nicolas Bats qui a permis à cette thèse d'avoir lieu et le docteur Mathias Dodin pour son implication dans le projet. Je remercie aussi l'Institut Français du Pétrole Energies Nouvelles (IFPen) pour avoir financé ces travaux de recherche et les nombreuses formations auxquelles j'ai pu participer.

Merci aux responsables des techniques de caractérisation : Laure Michelin, Ludovic Josien, Habiba Nouali, Séverinne Rigolet et Loïc Vidal, pour leur disponibilité et leurs conseils avisés concernant l'utilisation de ces divers appareils.

Je remercie chaleureusement tous les doctorants, les personnels permanents/non-permanents que j'ai pu rencontrer et tout particulièrement ma collègue de bureau, Laura Ronchi avec qui j'ai partagé de nombreux moments de rigolade.

Enfin, un grand merci à ma famille, à mon fiancé et à mes amis qui m'ont soutenu pendant ces trois années de thèse passées à Mulhouse.

Sommaire

Introduction	1
Chapitre I. Généralités sur les zéolithes	5
1. Histoire des zéolithes	5
2. Structure cristalline des zéolithes.....	6
3. La synthèse de zéolithe	7
3.1. Facteurs importants influençant la synthèse	7
3.2. Mécanismes de formation des zéolithes.....	15
4. Principales applications des zéolithes.....	21
4.1. Echange ionique.....	21
4.2. Adsorption	21
4.3. Séparation	22
4.4. Catalyse hétérogène	22
5. Présentation de la zéolithe Y	25
5.1. Définition de la structure de type FAU	25
5.2. Distribution des cations de compensation dans la porosité	26
6. Synthèse de zéolithe de type FAU : état de l'art	27
6.1. Synthèse de microcristaux de zéolithe de type FAU à haut rapport Si/Al.....	27
6.2. Synthèse de nanocristaux de zéolithe Y.....	35
7. Conclusion et objectifs	53
Références bibliographiques	55
Chapitre II. Détermination du domaine d'obtention de nanocristaux de zéolithe Y	61
1. Introduction	61
2. Article soumis au journal New Journal of Chemistry (RSC, juin 2017).....	61
Chapitre III. Optimisation des paramètres de synthèse pour obtenir des nanocristaux de zéolithe Y à haut rapport Si/Al	75
1. Introduction	75
2. Article publié dans le journal Crystal Growth and Design (ACS, février 2017).....	75
3. Informations complémentaires à l'article: ajout de silice après un jour de mûrissement à température ambiante.....	92
3.1. Protocole de synthèse.....	92
3.2. Influence de la durée totale de mûrissement à température ambiante	93
Conclusion du chapitre.....	104
Références bibliographiques	107

Annexes.....	108
Chapitre IV. Synthèse de nanocristaux de zéolithe de type FAU par la méthode gel de nucléation-gel de croissance	111
1. Introduction	111
2. Protocole de synthèse.....	112
3. Influence de la teneur en Al ₂ O ₃ du gel de croissance	115
3.1. Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire 15 SiO ₂ : 0,2 Al ₂ O ₃ : 17 Na ₂ O : 360 H ₂ O	115
3.2. Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire 15 SiO ₂ : 0,5 Al ₂ O ₃ : 17 Na ₂ O : 360 H ₂ O	121
3.3. Conclusion.....	127
4. Influence de la teneur en Na ₂ O du gel de croissance	127
4.1. Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire 15 SiO ₂ : 0,5 Al ₂ O ₃ : 1,5 Na ₂ O : 360 H ₂ O	128
4.2. Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire 15 SiO ₂ : 0,5 Al ₂ O ₃ : 5 Na ₂ O : 360 H ₂ O	131
4.3. Conclusion.....	135
5. Optimisation des paramètres de synthèse pour la proportion en gel de nucléation-gel de croissance 20-80 %	136
5.1. Amélioration du taux de cristallisation	136
5.2. Amélioration du rapport Si/Al	142
Conclusion du chapitre.....	145
Références bibliographiques	146
Annexes.....	148
Chapitre V. Le faible volume microporeux des nanocristaux de zéolithe de type FAU est-il synonyme de la présence de phase amorphe ?.....	151
1. Introduction	151
2. Synthèses et caractéristiques des matériaux sélectionnés	152
2.1. Synthèses des matériaux	152
2.2. Caractéristiques des matériaux	152
3. Hypothèses avancées.....	156
3.1. Etude des propriétés texturales par adsorption-désorption d'argon	156
3.2. Etude de l'environnement des atomes de sodium par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide du sodium 23.....	158
3.3. Etude de la coordinance des atomes d'aluminium par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27	164
Conclusion du chapitre.....	166
Références bibliographiques	168
Annexes.....	170

Chapitre VI. Obtention de nanocristaux de zéolithe Y sous forme protonée avec une porosité accessible	173
1. Introduction	173
2. Protocoles d'obtention de la zéolithe Y sous forme ammonium.....	174
3. Optimisation du profil thermique de décomposition des ions ammonium.....	175
Conclusion du chapitre.....	199
Références bibliographiques	200
Conclusion générale et perspectives	203
Techniques de caractérisation	207
1. Diffraction de rayons X.....	207
2. Spectroscopie de fluorescence X.....	208
3. Manométrie d'adsorption de diazote	208
4. Résonance magnétique nucléaire du solide	209
5. Analyses thermiques.....	210
6. Microscopie électronique à balayage.....	211
7. Microscopie électronique en transmission	212

Introduction

La distillation fractionnée des coupes pétrolières brutes se révèle insuffisante, pour répondre seule aux besoins en carburants et génère de fortes quantités de distillats à longue chaîne carbonée (C_{20} - C_{50}). Cette coupe d'hydrocarbures peu valorisable est ainsi transformée en molécules hydrocarbonées plus légères, par le biais de deux procédés : le craquage catalytique en lit fluidisé (Fluid Catalytic Cracking, FCC) ou l'hydrocraquage (HydroCracking, HCK). Ce dernier fonctionne en présence d'hydrogène, empêchant la formation de coke et de résidus carbonés sur le catalyseur. L'hydrocraquage est un procédé qui permet le craquage sélectif des hydrocarbures, essentiellement en gazole et kérosène. L'essence y est produite en petite quantité. Les catalyseurs acides utilisés sont des solides « bifonctionnels » : une matrice zéolithique USY (zéolithe Y ultra-stabilisée) favorise le craquage des hydrocarbures, pendant qu'un sulfure mixte tel que NiMoS, CoMoS, NiWS ou un métal noble (Pt, Pd) greffé catalyse les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation. La cohésion du matériau et sa mise en forme sont assurées par la présence d'alumine ou de silice-alumine jouant le rôle de liant.

Plusieurs applications industrielles utilisent des cristaux de zéolithe de quelques dizaines de micromètres, issus de synthèses conventionnelles. Toutefois, en catalyse hétérogène, les performances catalytiques pourraient être améliorées, en réduisant le temps de séjour des molécules d'hydrocarbures à l'intérieur des zéolithes. Pour cela, deux stratégies existent : l'élaboration de matériaux zéolithiques hiérarchisés (création de mésopores à l'intérieur de la structure) ou la synthèse directe de nanocristaux¹⁻³. La formation des mésopores est contrôlée par l'utilisation de gabarits sacrificiels, comme les carbones poreux, les résines, les aérogels organiques ou les polymères. Mais, il est aussi possible de générer de la mésoporosité par le procédé de désalumination, qui implique l'extraction préférentielle des atomes d'aluminium par des traitements chimiques, de « steaming » ou d'« acid leaching »⁴. Par ailleurs, la désilication (consistant à retirer quelques atomes de silicium de la charpente minérale) peut aussi être réalisée⁵.

Dans le cadre de cette thèse, il a été choisi de réduire le temps de séjour, en synthétisant directement des nanocristaux de zéolithe Y. Les avantages des

nanocristaux de zéolithe sont nombreux. Ils possèdent une surface externe plus grande, un chemin diffusionnel plus court et ont tendance à former moins de coke. La diminution de la taille des cristaux à l'échelle nanométrique peut se faire, grâce aux méthodes de synthèse dites « en solution claire »⁶ (utilisant une grande quantité d'agents organiques structurants) ou à partir d'un gel très alcalin⁷. Ces méthodes sont malheureusement non respectueuses de l'environnement. Elles induisent des coûts de production très élevés, nécessitent une étape de calcination indispensable pour libérer la porosité de la zéolithe et conduisent à de faibles rendements. Les synthèses de nanocristaux sans agent organique se sont alors développées⁸. Par exemple, des cristaux de zéolithe Y de taille supérieure à la centaine de nanomètres, avec un rapport Si/Al proche de 2 au maximum ont été synthétisés⁹⁻¹¹. Récemment, Awala et al.¹² ont obtenu des nanocristaux de 10 ou 70 nm, avec cependant, un rapport Si/Al extrêmement faible (compris entre 1,6 et 1,7). Pour les applications catalytiques visées, il est impératif de convertir les zéolithes en leur forme protonée classiquement par échange ionique avec un sel d'ammonium, suivi d'une calcination. Un tel traitement peut affecter tout particulièrement la structure des zéolithes nanométriques, plus fragile.

Ces travaux de thèse sont focalisés sur la synthèse (en absence d'agent organique structurant) de nanocristaux de zéolithe Y de type structural **FAU**. Ces cristaux devront avoir une taille inférieure à 200 nm et un rapport Si/Al de charpente compris entre 2,5 et 5, pour qu'ils puissent rester stables lors des traitements post-synthèses. Ces traitements s'avèrent être indispensables pour atteindre le rapport Si/Al des zéolithes Y ultra-stabilisées (USY) utilisées, comme mentionné précédemment, pour le procédé d'hydrocraquage. Une étude approfondie, concernant l'obtention de la forme protonée de ces nanocristaux a également été réalisée.

Le manuscrit est structuré en six chapitres. Le **Chapitre I** expose les principales avancées historiques sur la synthèse et les applications des zéolithes. Il décrit ensuite l'influence des différents paramètres réactionnels, les mécanismes de synthèse, le procédé d'hydrocraquage et l'intérêt des nanocristaux en catalyse. Enfin, il présente l'état de l'art sur la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y.

Le **Chapitre II** décrit l'influence de la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel sur le taux de cristallisation, le rapport Si/Al, les rendements par rapport au silicium et à l'aluminium, le volume microporeux et la taille des cristaux. Ce

chapitre s'attache également à déterminer le domaine de formation des nanocristaux de zéolithe Y, grâce à l'élaboration d'un diagramme de phase ternaire.

Le **Chapitre III** est essentiellement focalisé sur l'optimisation des paramètres de synthèse, tels que la quantité de réactifs introduite dans le mélange réactionnel, la durée de mûrissement à température ambiante, ainsi que la température et durée de cristallisation. La stratégie développée pour répondre au mieux aux objectifs énoncés précédemment est basée sur l'ajout d'une source de silice pendant la synthèse.

L'obtention de zéolithe Y, à partir du procédé « gel de nucléation-gel de croissance » fera l'objet du **Chapitre IV**. Ces deux gels, de composition molaire et de proportion différentes permettent de contrôler séparément, la formation des nucléi et leur croissance. Cette étude a notamment montré l'importance des paramètres comme le rapport Si/Al, l'alcalinité ou la composition du milieu réactionnel sur les propriétés des zéolithes synthétisées.

Très souvent, les nanocristaux de zéolithe présentent des volumes microporeux inférieurs à ceux des zéolithes micrométriques. De plus, à ce jour, peu de travaux ont essayé de comprendre ce phénomène. Les nanocristaux de zéolithe de type **FAU** possédant un faible volume microporeux, correspondent-ils à un matériau entièrement cristallisé ? Le diazote est-il l'adsorbat le mieux adapté pour sonder leur microporosité ? Le **Chapitre V** sera dédié à cette problématique et tentera d'y apporter une réponse, grâce à l'étude de matériaux synthétisés selon le protocole développé dans le **Chapitre IV**.

Le **Chapitre VI** s'intéresse à l'obtention de la forme protonée de nanocristaux de zéolithe Y avec une porosité accessible. Pour cela, des matériaux obtenus dans le **Chapitre II** et le **Chapitre III** ont été choisis. Les conditions d'échanges d'ions et le profil thermique de décomposition des ions ammonium ont été variés, puis optimisés. Les propriétés acides de la forme protonée ainsi obtenue seront également présentées et décrites.

La conclusion générale et les perspectives de ces travaux se trouveront à la suite du **Chapitre VI**.

Une partie « **Techniques de caractérisation** » décrivant les appareils utilisés, pour caractériser les matériaux obtenus sera présentée à la fin de ce manuscrit.

Pour votre information, chaque chapitre se terminera par les références bibliographiques, suivies des annexes qui lui sont associées.

- ¹ D. Karami and S. Rohani, *Pet. Sci. Technol.* **31**, 1625 (2013).
- ² Q. Cui, Y. Zhou, Q. Wei, X. Tao, G. Yu, Y. Wang, and J. Yang, *Energy Fuels* **26**, 4664 (2012).
- ³ K. Na, M. Choi, and R. Ryoo, *Microporous Mesoporous Mater.* **166**, 3 (2013).
- ⁴ S. van Donk, A.H. Janssen, J.H. Bitter, and K.P. de Jong, *Catal. Rev.* **45**, 297 (2003).
- ⁵ J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, and J.C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2530 (2008).
- ⁶ Q. Li, D. Creaser, and J. Sterte, *Chem. Mater.* **14**, 1319 (2002).
- ⁷ Y. Huang, K. Wang, D. Dong, D. Li, M.R. Hill, A.J. Hill, and H. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* **127**, 167 (2010).
- ⁸ S. Mintova, J. Grand, and V. Valtchev, *Comptes Rendus Chim.* **19**, 183 (2016).
- ⁹ E.E. Knyazeva, A.V. Yakimov, O.V. Shutkina, S.V. Konnov, A.V. Panov, A.V. Kleimenov, D.O. Kondrashev, V.A. Golovachev, and I.I. Ivanova, *Pet. Chem.* **56**, 1168 (2016).
- ¹⁰ Y.C. Kim, J.Y. Jeong, J.Y. Hwang, S.D. Kim, and W.J. Kim, *J. Porous Mater.* **16**, 299 (2009).
- ¹¹ D. Karami and S. Rohani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 4837 (2009).
- ¹² H. Awala, J.-P. Gilson, R. Retoux, P. Boullay, J.-M. Goupil, V. Valtchev, and S. Mintova, *Nat. Mater.* **14**, 447 (2015).

Chapitre I. Généralités sur les zéolithes

Ce premier chapitre expose les principales avancées historiques sur la synthèse et les applications des zéolithes. Il décrit ensuite l'influence des différents paramètres réactionnels, les mécanismes de synthèse, le procédé d'hydrocraquage et l'intérêt des nanocristaux en catalyse. Enfin, il présente l'état de l'art sur la synthèse de zéolithe Y.

1. Histoire des zéolithes

L'histoire des zéolithes commence en 1756, quand le minéralogiste suédois Axel Frederik Cronstedt a découvert la première zéolithe minérale naturelle appelée Stilbite¹. Il a identifié les zéolithes comme une nouvelle classe de matériaux composés d'aluminosilicates hydratés alcalins et alcalino-terreux. Le mot zéolithe provient des racines grecques *zeo* : « bouillir » et *lithos* : « la pierre », car le minéral semblait bouillir lorsqu'il était chauffé. A l'état naturel, les zéolithes sont présentes dans les roches basaltiques et volcaniques. La zéolithe naturelle de type **FAU** (faujasite) a été découverte en 1842². En 1862, la première synthèse d'une zéolithe en laboratoire (la levynite) a eu lieu par voie hydrothermale, grâce aux travaux de Sainte Claire Deville³.

En 1896, après avoir observé qu'une variété de liquide comme l'alcool, le benzène ou le chloroforme était adsorbée dans les zéolithes déshydratées, Friedel a émis l'idée que la structure de ces zéolithes pouvait être comparée à des structures spongieuses. En 1927, Leonard a été le premier à utiliser la diffraction de rayons X pour identifier les phases cristallines. Trois ans plus tard, les structures de monocristaux de zéolithes naturelles ont été décrites pour la première fois par Taylor⁴ et Pauling⁵.

A partir du milieu des années 1930, Barrer a commencé ses travaux novateurs sur la synthèse et les propriétés d'adsorption des zéolithes⁶. Puis, il a mis au point la première classification basée sur l'étude de la taille moléculaire des zéolithes connues à cette époque. En 1948, il a revendiqué l'obtention de la mordénite synthétique (qui existe à l'état naturel) et l'obtention d'une nouvelle zéolithe synthétique identifiée comme la structure **KFI** bien plus tard. Les travaux de

Barrer ont ensuite inspiré Milton de « Linde Division of Union Carbide Corporation » pour initier des études sur la synthèse de zéolithe, à la recherche de nouvelles approches pour la séparation et la purification de l'air. Entre 1949 et 1954, Milton et son collègue Breck ont découvert un certain nombre de zéolithes avec un fort potentiel commercial, les zéolithes A, X et Y. En 1954, Union Carbide a commercialisé des zéolithes synthétiques comme une nouvelle classe de matériaux industriels pour la séparation et la purification. En 1959, un catalyseur à base de zéolithe Y est mis sur le marché par Carbide, en tant que catalyseur d'isomérisation. En 1962, Mobil Oil a introduit l'utilisation de la zéolithe X synthétique comme catalyseur de craquage d'hydrocarbures. Quelques années plus tard, en 1969, Grace a décrit la première modification chimique basée sur du « steaming » de zéolithe Y pour former une zéolithe Y ultra-stabilisée (USY). En 1974, Henkel a eu l'idée de remplacer les phosphates (adoucisseurs d'eau) contenus dans les lessives par la zéolithe A.

2. Structure cristalline des zéolithes

Le groupe des tectosilicates est composé des feldspaths, des feldspathoïdes et des zéolithes⁷. Les zéolithes sont formées par un agencement tridimensionnel de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 ⁸. Au centre de chaque tétraèdre formé par 4 atomes d'oxygène, la substitution d'une partie des atomes de silicium tétravalents par des atomes d'aluminium trivalents est fréquente. Celle-ci confère à la charpente minérale des charges négatives qui doivent être compensées, par des cations (alcalins ou alcalino-terreux) dits de compensation, comme Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} dans le but de maintenir une neutralité électrique. Les zéolithes possèdent une structure constituée de canaux et de cavités accessibles aux molécules extérieures, au sein desquels les molécules d'eau et les cations de compensation sont présents (contrairement aux feldspaths et feldspathoïdes qui ont une porosité inaccessible). D'une manière générale, la formule chimique de ces aluminosilicates peut s'écrire : $\text{M}_{n/m} [\text{Al}_n\text{Si}_{(x-n)}\text{O}_{2x}] \cdot y\text{H}_2\text{O}$ avec x le nombre d'atomes de Si, n le nombre d'atomes d'Al ($0 \leq n \leq x/2$), M cations de compensation de valence m et y le nombre de molécules d'eau dans la maille.

De nos jours, le terme zéolithe n'est plus réservé aux aluminosilicates. Il désigne l'ensemble des solides microporeux (diamètre de pores inférieur à 2

nanomètres⁹), cristallisés, à base de silice et dans lesquels une partie du silicium peut être substituée par des éléments trivalents (aluminium, fer, bore, gallium...) ou tétravalents (titane, germanium).

La commission structure de l'IZA (International Zeolite Association) attribue un code de trois lettres majuscules à chaque zéolithe. Cette association recense toutes les structures zéolithiques existantes, actuellement il y en a 232. Par exemple, la zéolithe faujasite et ses équivalents synthétiques X ($1 \leq \text{Si/Al} < 1,5$)¹⁰ et Y ($\text{Si/Al} \geq 1,5$)¹¹ correspondent au type structural **FAU**. En 1990, Delprato et al.¹² ont découvert la zéolithe EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry One, $4 \leq \text{Si/Al} < 5$) appartenant aussi à la famille de la faujasite.

3. La synthèse de zéolithe

La synthèse de zéolithe est un processus très complexe. Celle-ci dépend d'un grand nombre de paramètres (voir partie 3.1) et comporte une étape de nucléation et de croissance, impliquant des réactions qui seront détaillées plus précisément dans la partie 3.2.

3.1. Facteurs importants influençant la synthèse

Les paramètres qui peuvent affecter la formation des zéolithes comme la composition du milieu réactionnel, les sources de réactifs, le rapport Si/Al, l'alcalinité, la teneur en eau, les cations inorganiques, la présence d'agent organique structurant, le solvant, la température, le mûrissement, l'agitation et l'ensemencement par des germes cristallins seront développés dans les parties qui suivent.

3.1.1. La composition du milieu réactionnel

La composition du milieu réactionnel joue un rôle primordial dans la détermination du produit zéolithique synthétisé. Les diagrammes de phase basés sur les premiers travaux de Breck démontrent clairement l'influence de la composition molaire du gel de départ sur les phases finales obtenues¹³ (**Figure I.1**). Le diagramme montré en **Figure I.1a** a été créé à partir d'un mélange chauffé à 100 °C contenant un oxyde de sodium, un oxyde d'aluminium, de la silice et de l'eau. La source de silice utilisée est le silicate de sodium et la teneur molaire en eau varie de

90 à 98 %. Les zéolithes A (LTA), X (FAU), Y (FAU), B (ANA) et HS (SOD) ont été obtenues dans différentes régions, sachant que deux phases peuvent coexister au niveau des régions limitrophes. Lorsque la teneur molaire en eau dans le gel de départ est réduite entre 60 et 85 %, en gardant les autres paramètres de synthèse précédents identiques, la seule phase cristalline obtenue est la zéolithe HS (SOD) (Figure I.1b). L'utilisation de la silice colloïdale à la place du silicate de sodium entraîne une modification des zones d'obtention des zéolithes A, X, Y et la formation des zéolithes R (CHA) et S (GME) (Figure I.1c). En Figure I.1d, les synthèses ont été effectuées à partir d'un mélange chauffé à 100 °C contenant un oxyde de potassium, un oxyde d'aluminium, de la silice et de l'eau. La teneur molaire en eau étant comprise entre 95 et 98 %. Dans ce cas, seules les zéolithes W et H ont été formées.

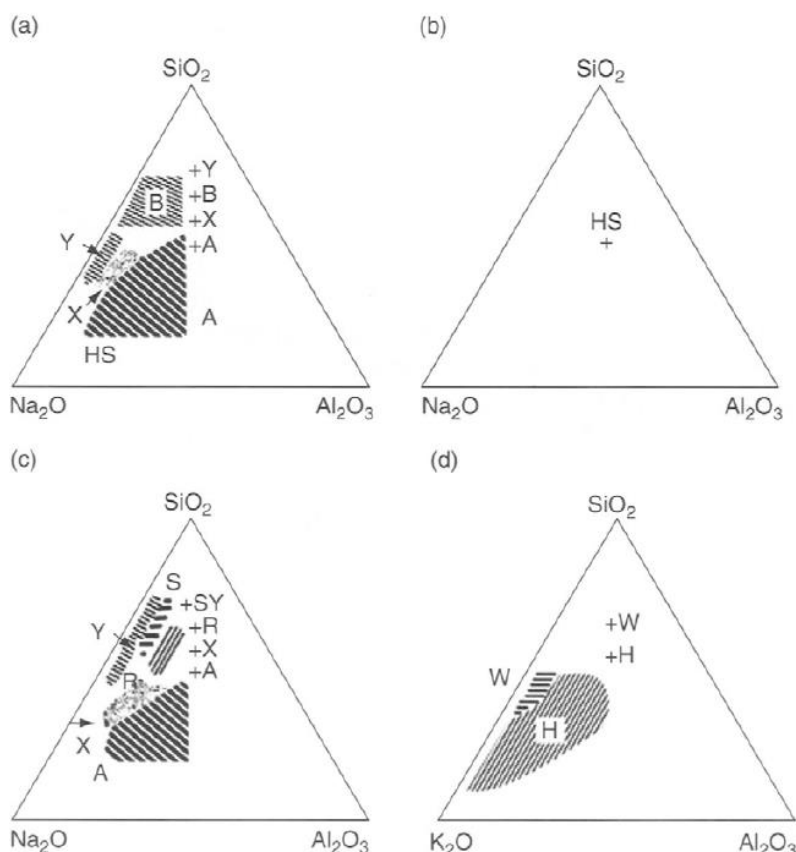


Figure I.1 (issue de la référence 13) : Diagrammes de phase ternaires obtenus à partir d'un mélange contenant a) $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ chauffé à 100 °C avec une teneur molaire en H_2O du gel de 90-98 % et l'utilisation du silicate de sodium comme source de silice b) identique à a) avec une teneur molaire en H_2O du gel de 60-85 % c) identique à a) avec l'utilisation de la silice colloïdale comme source de silice d) $\text{K}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{H}_2\text{O}$ chauffé à 100 °C avec une teneur molaire en H_2O du gel de 95-98 %.

3.1.2. Les sources de silice et d'aluminium

La nature chimique et physique des réactifs a un effet important sur la cristallisation des zéolithes¹⁴. Les sources de silice couramment utilisées pour la synthèse de zéolithe sont le silicate de sodium, les solutions colloïdales de silice, la silice pyrogénée, le tétraméthylorthosilicate (TMOS) ou le tétraéthylorthosilicate (TEOS). La différence de réactivité et de solubilité de ces diverses sources joue un rôle important dans la nucléation et la cristallisation des zéolithes. En effet, il a été montré que la surface spécifique des particules de silice peut affecter le taux de cristallisation, la taille et la distribution en taille des cristaux de zéolithe A¹⁵. Des particules de silice avec une grande surface spécifique se dissolvent bien plus facilement dans un milieu basique, ce qui a pour conséquence de favoriser la formation de petits cristaux, grâce à une supersaturation plus élevée et à une nucléation plus rapide.

Les sources d'aluminium ont également une influence sur la cristallisation des zéolithes. Les réactifs les plus souvent utilisés sont l'aluminate de sodium, l'aluminium métallique, la pseudoboehmite, l'hydroxyde, l'isopropoxyde, le nitrate ou le sulfate d'aluminium. Lu et al. ont étudié l'effet de la source d'aluminium, sur la synthèse hydrothermale réalisée à 170 °C d'une zéolithe riche en silice, la mordénite (**MOR**) en présence des ions tétraéthylammonium et fluorures¹⁶. Lorsque le chlorure ou le nitrate d'aluminium a été utilisé, la zéolithe de type **MOR** a été obtenue sans impureté. Tandis que l'utilisation du sulfate d'aluminium a entraîné la formation de zéolithe beta (***BEA**), comme produit principal ou comme sous-produit.

3.1.3. Le rapport Si/Al

En général, les zéolithes avec un faible rapport Si/Al, par exemple les zéolithes A, X et hydroxysodalite sont préparées à partir d'un mélange de faible rapport Si/Al et fortement alcalin : la faujasite est obtenue pour une gamme de pH comprise entre 12 et 14¹⁷. Les zéolithes à haute teneur en silice de type ***BEA**, **MEL** et **MFI** sont obtenues à partir d'un gel de rapport Si/Al élevé, d'une faible alcalinité ou en milieu fluorure avec un pH généralement compris entre 6 et 9^{18,19}. Le rapport Si/Al du produit final ne peut pas être ajusté en variant simplement le rapport Si/Al du gel départ. Cela nécessite la présence d'un agent organique structurant spécifique ou l'utilisation d'ions fluorures²⁰.

3.1.4. L'alcalinité

L'alcalinité est définie par les rapports OH^-/Si ou $\text{H}_2\text{O}/\text{Na}_2\text{O}$. Une augmentation de l'alcalinité du milieu réactionnel réduit la période d'induction* et de nucléation, accélère la cristallisation des zéolithes, ce qui entraîne une diminution de la taille des cristaux et une réduction de la distribution en taille¹⁵. Elle peut aussi modifier la morphologie des zéolithes. Par exemple, un plus haut rapport d'aspect longueur/largeur est observé pour la zéolithe de type **MFI** cristallisée à très basse alcalinité²¹.

3.1.5. La teneur en eau

L'eau agit comme un solvant dans la synthèse hydrothermale de zéolithe. Afin d'obtenir un type de zéolithe en particulier, il est possible de faire varier uniquement la quantité d'eau. Néanmoins, cela peut altérer la concentration des réactifs et par conséquent affecter la cristallisation des zéolithes²²⁻²⁵, comme cela sera montré dans le **Chapitre II**. Généralement, une dilution du milieu réactionnel entraîne la formation de cristaux plus grands (le processus de croissance est favorisé au détriment de la nucléation²⁶) ou une non cristallisation du matériau, si celle-ci est excessive. Comme nous l'avons décrit précédemment, les premiers travaux de Breck ont également mis en évidence une modification des zones de cristallisation de certaines zéolithes, en variant la teneur en eau du mélange (**Figure I.1a,b**).

3.1.6. Les cations inorganiques

Plusieurs zéolithes peuvent être formées à partir d'un gel aluminosilicate en présence d'espèces contenant soit du sodium, comme les zéolithes de type **ANA**, **CAN**, **CHA**, **EMT**, **FAU**, **FER**, **GIS**, **LTA**, **MAZ**, **MOR**, **MTT**, **MTW**, **MWW** et **SOD**, soit du potassium pour les types **EDI**, **KFI**, **LTL**, **MER** et **TON**. D'autres peuvent être obtenues à la fois en présence des ions sodium et potassium, c'est le cas des zéolithes de type ***BEA**, **FAU** (Low-silica X : **LSX**), **NAT**, **OFF**, **PAU** et **PHI**²⁷. Les cations présents dans le milieu réactionnel ont donc des effets importants sur la formation des structures zéolithiques²⁸.

Selon Flanigen²⁹, les cations des métaux alcalins ont deux rôles dans la synthèse de zéolithe : ils servent de source d'ions hydroxydes et aussi d'agent

* Période d'induction : période pendant laquelle aucune cristallisation ne peut être détectée²

directeur de structure. La plupart du temps, ces cations sont ajoutés par l'intermédiaire d'une espèce basique de forme MOH. Les ions hydroxydes affectent la dissolution et les réactions de polymérisation-dépolymérisation des espèces silicates et aluminates. Le rôle d'agent directeur de structure porté par les cations des métaux alcalins (Na^+ par exemple) implique un arrangement des molécules d'eau autour d'eux. Il y a ensuite un déplacement des espèces silicates et aluminates pour former des régions de micro-organisation, qui pourraient être associées à des centres de nucléation^{30,31}. La **Figure I.2** schématise l'interaction des cations sodium avec les molécules d'eau. Ces molécules d'eau entourant les cations sodium peuvent être partiellement remplacées par des tétraèdres TO_4 (T = Si, Al) et ainsi expliquer la formation des structures dites « en cage ».

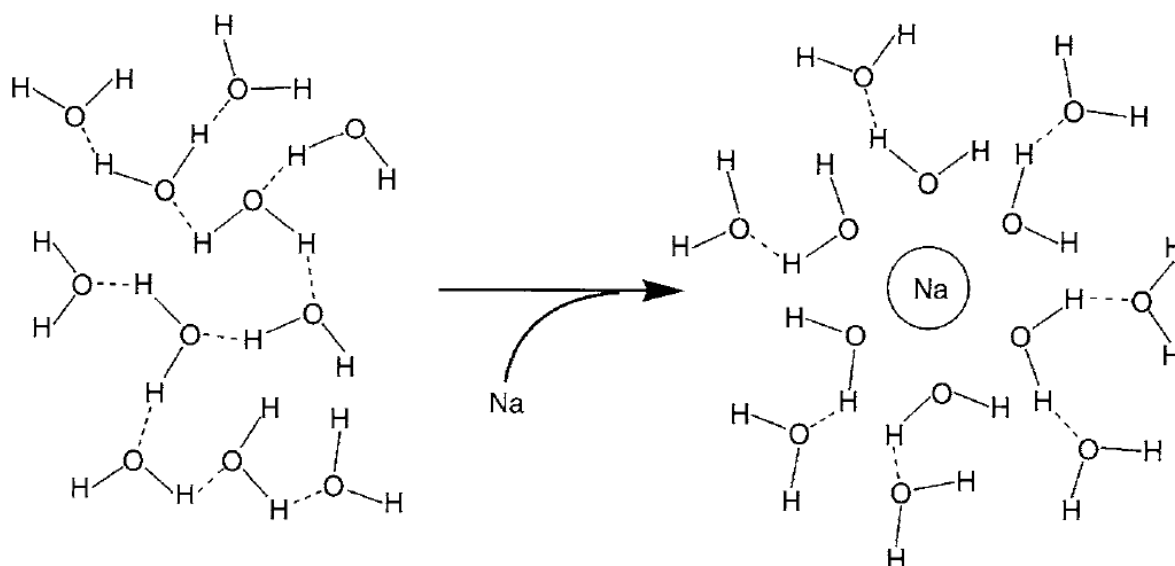


Figure I.2 (issue de la référence 30) : Représentation schématique des interactions entre un cation sodium et les molécules d'eau. Les lignes en pointillées caractérisent les liaisons hydrogènes.

3.1.7. Les agents organiques structurants

Barrer et Denny ont été les premiers à introduire le cation organique tétraméthylammonium dans la synthèse de zéolithe, ce qui a permis d'obtenir des zéolithes avec un haut rapport Si/Al²⁸. A l'époque, les cations tétraméthylammonium (TMA^+) semblaient avoir un rôle d'agent structurant dans la formation d'unités de construction spécifiques. Depuis, d'autres cations ammonium quaternaires ont été utilisés, entraînant la formation de nouvelles zéolithes riches en silice.

Lok et al. ont passé en revue le rôle des molécules organiques dans les premières synthèses de zéolithe³². D'après ces chercheurs, pendant la période de nucléation, les espèces organiques orientent autour d'elles l'organisation des tétraèdres TO₄ (T = Si, Al) vers une topologie géométrique particulière, formant ainsi les premiers blocs de construction spécifiques d'une structure existante de zéolithe.

Kubota et al.³³ et Zones et al.³⁴ ont montré l'importance du caractère hydrophobe/hydrophile des agents organiques structurants, pour la synthèse de zéolithe riche en silice. Leurs études ont montré que l'utilisation d'agents organiques avec un caractère très hydrophobe rend la cristallisation des zéolithes difficile. Goretsky et al. ont étudié l'influence de ce caractère sur la formation de la zéolithe silicalite-1, en utilisant une variété de cations organiques : les cations tétrapropylammonium, éthanotripropylammonium et diéthanolpropylammonium³⁵. Le cation éthanotripropylammonium est capable d'orienter la synthèse vers la formation de silicalite-1, mais le cation diéthanoldipropylammonium plus hydrophile empêche la formation d'un produit cristallisé. Cela suppose que le contrôle du degré d'hydrophobie est important pour la formation de zéolithe purement silicique.

3.1.8. Les solvants

La synthèse de zéolithe est classiquement réalisée en milieu aqueux. Néanmoins, les travaux de Bibby et Dale ont montré qu'il est également possible d'obtenir des zéolithes dans un milieu non-aqueux, comme par exemple en présence d'alcools³⁶. Les propriétés des solvants sont importantes pour la cristallisation des zéolithes. Leur effet sur la synthèse dépend de leurs interactions avec les espèces réactives, en particulier les agents organiques structurants. Morris et Weigel ont classé les solvants en quatre catégories d'après leur facilité à former des liaisons hydrogènes³⁷. L'équilibre des interactions entre le solvant, l'agent organique structurant et les espèces formant la structure zéolithique est essentiel à la réussite de la synthèse souhaitée.

Il est important de noter que les solvants, de par leur viscosité, peuvent aussi affecter la taille et la morphologie des zéolithes cristallisées.

3.1.9. La température et la durée de cristallisation

L'ensemble des travaux portant sur la synthèse de zéolithe accorde une attention toute particulière à la température de cristallisation, à cause de son fort impact sur la croissance des cristaux^{38,39}. En conséquence, à haute température, les cristaux obtenus sont plus grands car le taux de croissance est plus élevé⁴⁰. La température affecte également la morphologie des cristaux : il a été montré que le rapport d'aspect longueur/largeur des cristaux de silicalite-1 (**MFI**) augmente, lorsque la température augmente. Ce phénomène peut être expliqué en supposant des énergies d'activation différentes pour chaque face du cristal^{41,42}.

La durée de cristallisation est aussi un paramètre à ne pas négliger : plus celle-ci est longue et plus le taux de cristallisation est amélioré. Cependant, il est important de noter que certaines zéolithes sont des phases métastables. Cela signifie par exemple, que les zéolithes de type **LTA** et **FAU** synthétisées à partir d'un gel aluminosilicate alcalin peuvent se dissoudre pour former respectivement les zéolithes de type **SOD** et **GIS** (thermodynamiquement plus stables), en cas de prolongation de la durée de cristallisation.

3.1.10. Le mûrissement

Le mûrissement a un effet sur la cinétique de nucléation et de croissance des cristaux de zéolithe^{43,44}. Les germes de nucléi sont formés pendant la période de mûrissement, ils restent « dormants » jusqu'à ce que la température de réaction soit suffisamment élevée. Même si les processus qui se produisent pendant cette période ne sont pas encore très bien compris, une prolongation de la durée de mûrissement peut augmenter le taux de nucléation et le nombre de cristaux formés, mais aussi réduire la période d'induction[†], la durée de cristallisation et la taille des cristaux⁴⁵.

Ogura et al. ont étudié l'effet du mûrissement sur la formation d'espèces aluminosilicates dans l'hydrogel avant la cristallisation de la zéolithe de type **FAU**, en utilisant la résonance magnétique nucléaire du solide du silicium 29⁴⁶. La synthèse a été réalisée à partir d'un mélange de composition molaire 10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 50 Na₂O : 4000 H₂O en utilisant la silice colloïdale (Ludox HS-40), NaAlO₂ et NaOH comme réactifs. Le milieu réactionnel a été vieilli à température ambiante sous agitation pendant 0 ou 1 heure, 2 jours et 7 jours, suivi d'une cristallisation à 90 °C.

[†] Période d'induction : période pendant laquelle aucune cristallisation ne peut être détectée²

Leurs résultats ont montré qu'un mûrissement limité provoque la formation d'autres phases incluant la sodalite (**SOD**), la chabazite (**CHA**) et l'analcime (**ANA**). L'obtention de zéolithe de type **FAU** sans impureté requiert au moins un jour de mûrissement, sachant qu'un mûrissement suffisamment long entraîne une durée de cristallisation plus courte et une distribution en taille plus étroite.

3.1.11. L'agitation

Plusieurs études ont montré que l'agitation peut modifier les cinétiques de cristallisation, en particulier la taille des cristaux. Par ailleurs, l'agitation peut également modifier la sélectivité pour la formation d'un type de zéolithe spécifiquement. Par exemple, la zéolithe A (**LTA**) se forme préférentiellement à la zéolithe X (**FAU**) dans un système sous agitation et l'obtention de zéolithe de type **MFI** est favorisée, au détriment de la zéolithe de type **TON** dans le cas d'un système statique⁴⁷. D'après les travaux de Hanif et al., l'agitation a un effet sur l'intercroissance des polymorphes de zéolithe Y⁴⁸. Les éther-couronnes « 18-crown-6 » et « 15-crown-5 » permettent d'obtenir sélectivement le polymorphe hexagonal (**EMT**) et le polymorphe cubique (**FAU**), respectivement. Un mélange des deux éther-couronnes entraîne des intercroissances de ces deux polymorphes. En utilisant plusieurs concentrations en « 18-crown-6 » et « 15-crown-5 », une grande différence concernant les produits cristallisés est observée, quand le milieu réactionnel est agité ou pas pendant l'étape de cristallisation. L'agitation favorise la formation du polymorphe hexagonal, qui reste majoritaire même si la concentration en « 18-crown-6 » est réduite à 33 %. Tandis qu'une absence d'agitation a tendance à favoriser les intercroissances des deux polymorphes, malgré une concentration en « 18-crown-6 » très élevée. Leurs travaux ont aussi montré que l'agitation du milieu réactionnel entraîne la formation de plus petits cristaux.

3.1.12. L'ensemencement

En ce qui concerne la méthode de l'ensemencement, une petite quantité de zéolithe est introduite dans le mélange réactionnel, habituellement juste avant le traitement hydrothermal. Le but étant d'orienter la cristallisation vers une structure de zéolithe donnée, de contrôler la taille finale des cristaux et de réduire la durée de synthèse. Par exemple, des petits cristaux de zéolithe Y ont été synthétisés, grâce à cette méthode^{49,50}.

3.2. Mécanismes de formation des zéolithes

Classiquement, la théorie admise pour décrire la nucléation suppose que le milieu de synthèse doit atteindre un certain niveau de « supersaturation », pour que les premiers nucléi se forment². La solution colloïdale de départ amorphe à température ambiante sert de précurseur aux nucléi viables pour favoriser leur croissance⁵¹. Les paragraphes ci-dessous décrivent les principales hypothèses qui ont été émises, concernant les mécanismes de formation des zéolithes.

Au début des années 1960, Flanigen et Breck ont étudié la cristallisation des zéolithes de type **LTA** (NaA) et de type **FAU** (NaX) sous conditions hydrothermales^{52,53}. Leurs résultats expérimentaux supposent que la formation du réseau cristallin résulte d'un réarrangement in situ des éléments composant la phase amorphe. La nucléation s'initie au sein de cette phase amorphe et les cristaux se forment suivant une transformation dite « solide-solide ». Ce mécanisme a été présenté de manière schématique en **Figure I.3**. Dans un premier temps, le gel est dépolymérisé par les ions hydroxydes. Puis, les anions aluminosilicates et silicates présents dans le gel se réarrangent autour des cations hydratés pour former les unités polyédriques de base. Enfin, ces unités se lient entre elles pour constituer la structure zéolithique. Selon ce mécanisme, la nucléation et la croissance des cristaux sembleraient se produire uniquement dans la phase solide, sans qu'il y ait d'interactions avec la phase liquide.

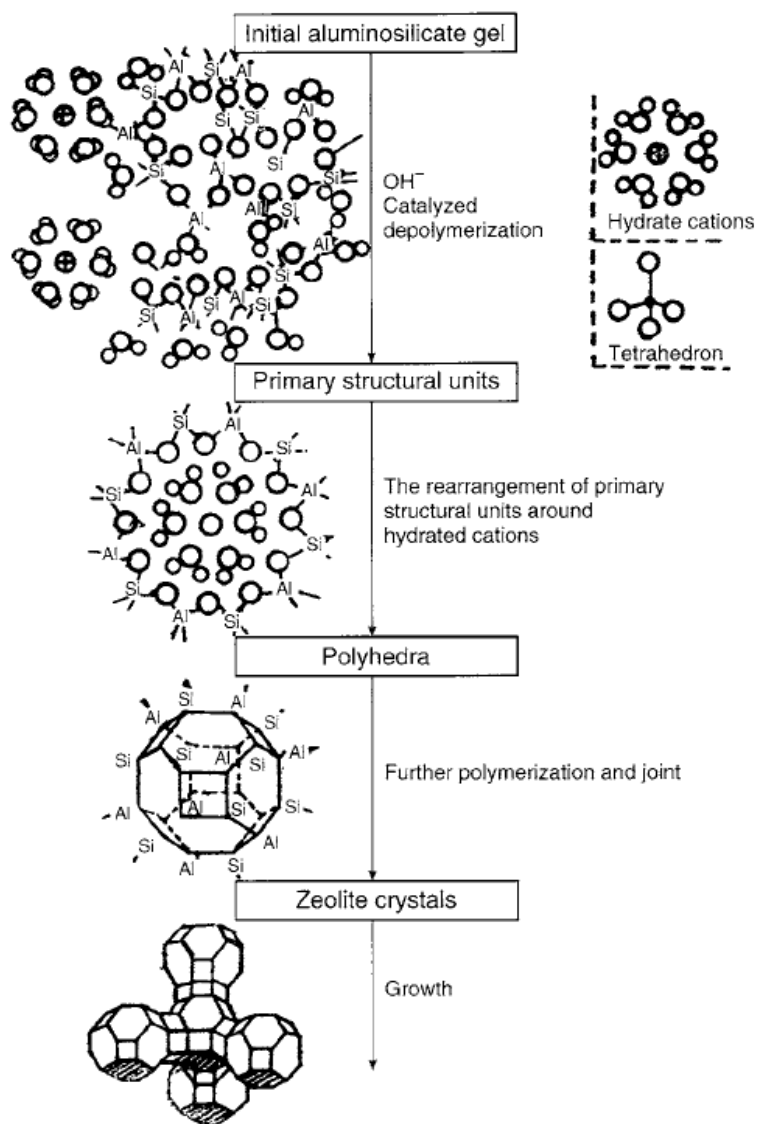


Figure I.3 (issue de la référence 54) : Représentation schématique du mécanisme de transformation « solide-solide ».

Un peu plus tard, Flanigen a présenté un exemple de formation de la zéolithe X par ce mécanisme de transformation « solide-solide », dans un gel séché de composition molaire $1,1 \text{ Na}_2\text{O} : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,7 \text{ SiO}_2 : 4,6 \text{ H}_2\text{O}$. D'autres zéolithes de type **FER** et de type **MFI** ont pu être obtenues par ce mécanisme de synthèse^{55,56}.

A la fin des années 1960, d'après Ciric et Kerr, la transformation des espèces présentes dans le milieu réactionnel se produit en solution^{39,57}. Selon ce mécanisme, les nucléi sont formés à partir des espèces solubles, puis leur croissance a lieu dans la solution pour former des cristaux de zéolithe, *in fine*. Plus tard, Zhdanov validera ce mécanisme⁵⁸ : le gel solide serait en équilibre avec la phase liquide. Leurs expérimentations ont montré que la composition des cristaux dépend de la

composition de la phase liquide, à partir de laquelle ils ont été formés. La **Figure I.4** issue du livre « Chemistry of zeolites and related porous materials »⁵⁴ illustre ce mécanisme.

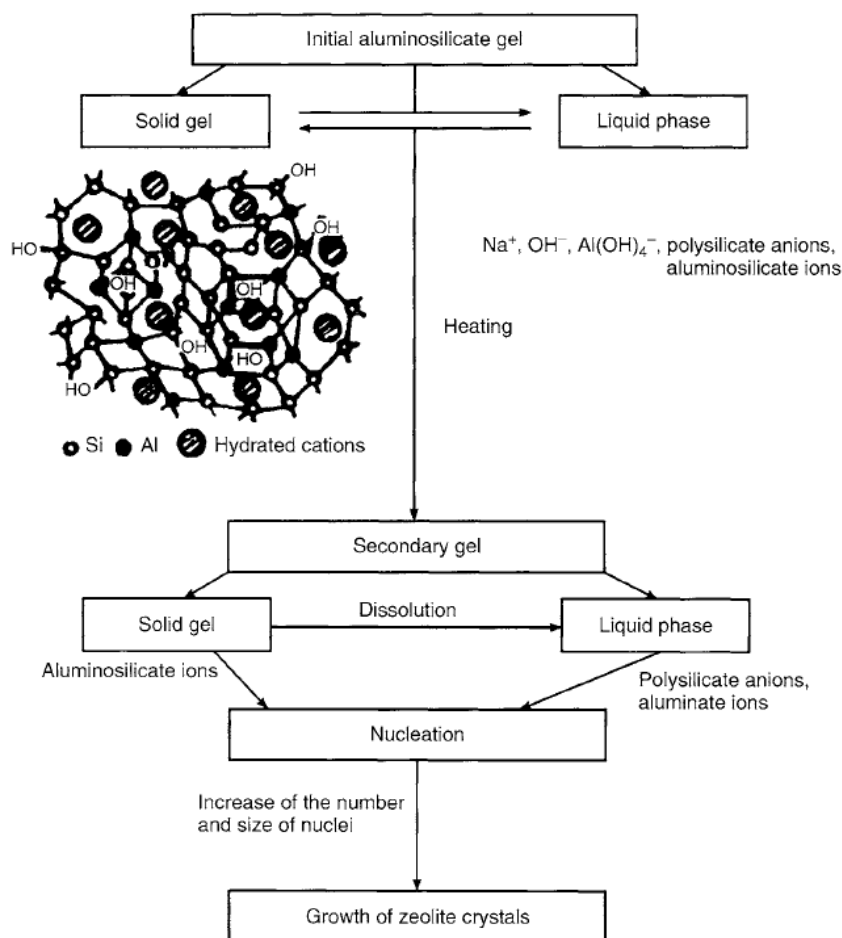


Figure I.4 (issue de la référence 54) : Représentation schématique du mécanisme de transformation en solution.

D'autres chercheurs comme Angell et Flank ont montré que la synthèse de zéolithe passe par une phase amorphe secondaire, formée à partir de la phase amorphe initiale par l'intermédiaire de la solution. Cette phase secondaire se dissout à son tour, libérant en solution les éléments précurseurs à la nucléation⁵⁹. Par la suite, en présence de cations tétraéthylammonium et sodium et en modifiant les durées de synthèse hydrothermale des espèces aluminosilicates, Nicolle et al. ont mis en évidence la formation d'une phase amorphe secondaire, après la dissolution-reprécipitation de la phase amorphe initiale⁶⁰. Leurs travaux ont permis de confirmer l'hypothèse avancée par Angell et Flank.

En 2005, Cundy et Cox⁶¹ ont proposé un mécanisme général et applicable à toute synthèse de zéolithe (**Figure I.5**). Lorsque les sources d'éléments T (T = Si, Al) sont ajoutées, une phase amorphe se forme immédiatement. Ce solide de constitution hétérogène subit une réorganisation par le biais d'échanges de monomères et d'oligomères avec la phase liquide : cette première étape, appelée communément mûrissement et souvent réalisée à température ambiante, mène à la formation de la phase amorphe secondaire. Les cations et les agents structurants présents dans le milieu réactionnel influencent l'organisation de cette nouvelle phase. En conséquence, sa formation s'accompagne d'une distribution statistique de zones organisées localement, sans qu'il n'y ait la création d'un véritable réseau périodique. Leur concentration augmentera jusqu'à atteindre une valeur critique, initiant les étapes de nucléation et de croissance, conduisant à la formation de cristaux zéolithiques.

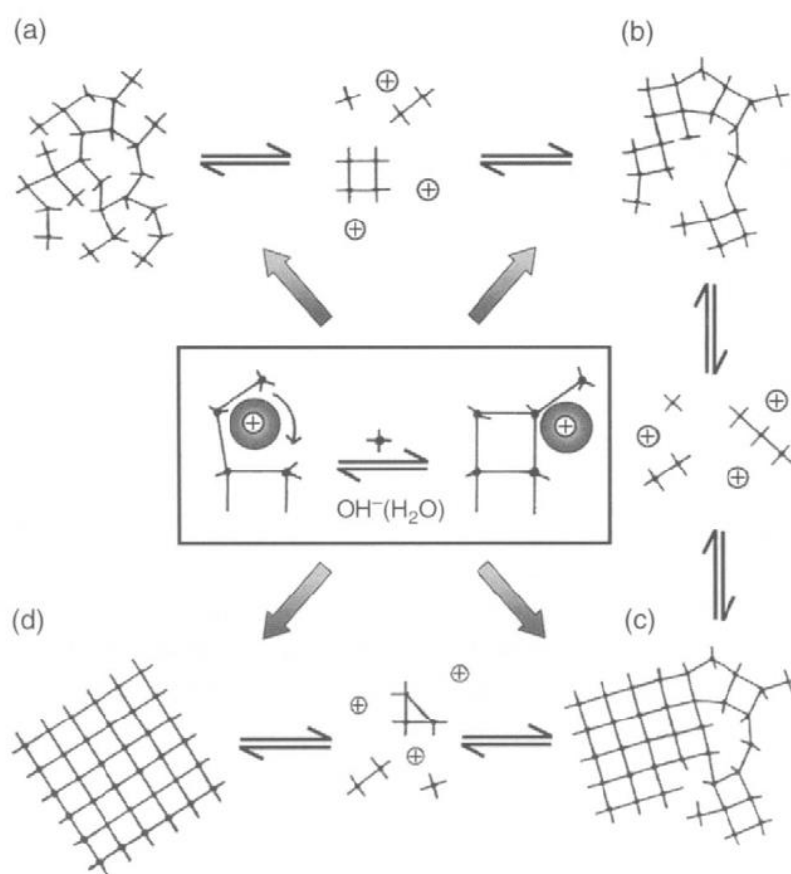


Figure I.5 (issue de la référence 61) : Représentation schématique du mécanisme de formation général des zéolithes décrivant a) un fragment ou domaine amorphe en équilibre avec les espèces en solution (anions et cations) b) formation des éléments organisés à l'ordre local c) nucléation d) croissance des cristaux et disparition de la phase amorphe.

D'après une hypothèse généralement admise, la cristallisation des zéolithes se produit en deux étapes : il y a d'abord la nucléation, puis la croissance des nucléi préalablement formés, en cristaux de zéolithe⁶². Au cours de l'étape de nucléation des zéolithes, les plus petites entités (appelées couramment « nucléi ») possédant l'identité de la future phase cristalline sont formées. Le processus de croissance des cristaux est classiquement présenté par une courbe de cristallisation en forme de S (Figure I.6).

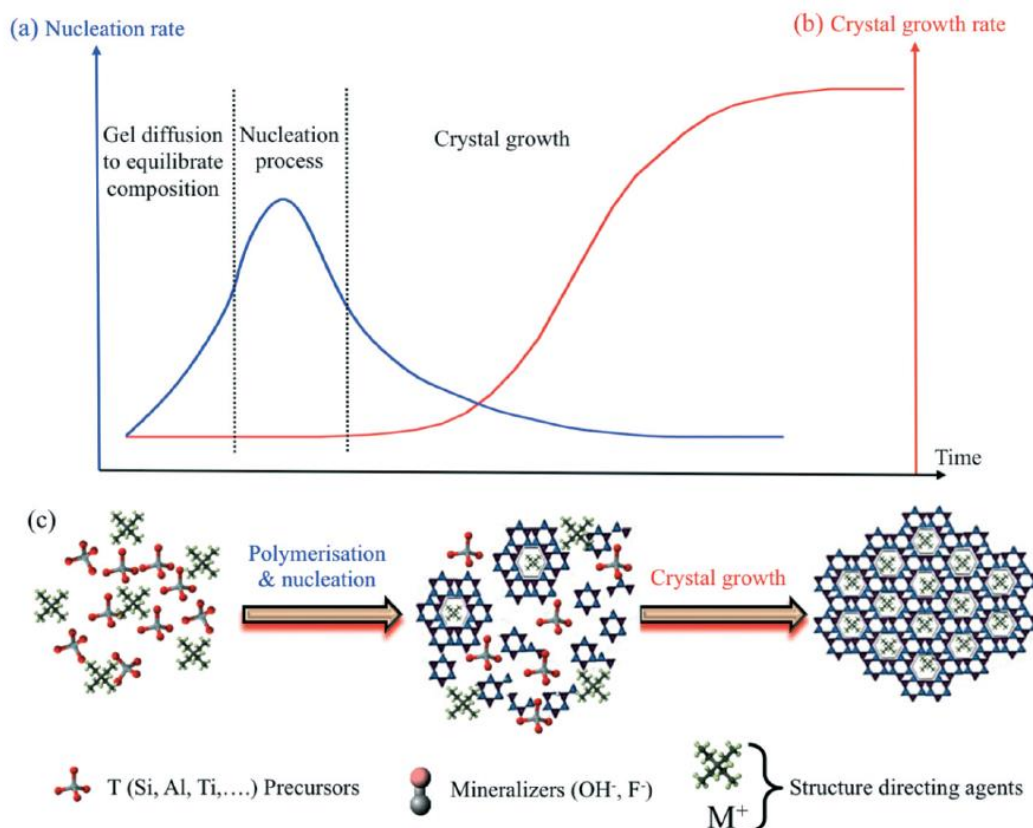


Figure I.6 (issue de la référence 62) : Représentation schématique du a) taux de nucléation b) taux de croissance des cristaux de zéolithe décrit avec une courbe en forme de S c) réarrangement de particules amorphes en zéolithe cristallisée pendant la synthèse.

Il est accepté par l'ensemble des chercheurs de la communauté que la nucléation des zéolithes est une réaction hétérogène, hypothèse vérifiée à la fois par des études théoriques^{63,64} et expérimentales^{65,66}. La concentration chimique et le gradient de potentiel entre les phases solides et liquides sont les éléments moteurs aux échanges des espèces réactives, ce qui entraîne un certain degré d'homogénéisation du milieu réactionnel. Ces échanges continuent pendant le processus de croissance des cristaux, jusqu'à une entière consommation des réactifs. Les études menées par Melinte et al.⁶⁷ ont montré que les premières

particules du gel formées ont une structure « cœur-coquille », dont le cœur comprend de nombreux mésopores et mésocavités, à l'intérieur desquels sont piégées la solution mère riche en ions Na^+ , OH^- et les espèces aluminosilicates de faible poids moléculaire. La coquille formée à partir d'espèces aluminosilicates denses imperméables aux fluides, contenant un nombre très limité de mésocavités se dissout progressivement lors de la période d'induction[‡]. Leurs résultats ont montré que le début du processus de nucléation des zéolithes est localisé dans la coquille des particules du gel. Oleksiak et al.⁶⁸ ont confirmé et complété cette découverte, en précisant que l'aluminium est majoritairement présent dans la coquille, alors que le silicium l'est principalement dans le cœur de la structure « cœur-coquille » (**Figure I.7**).

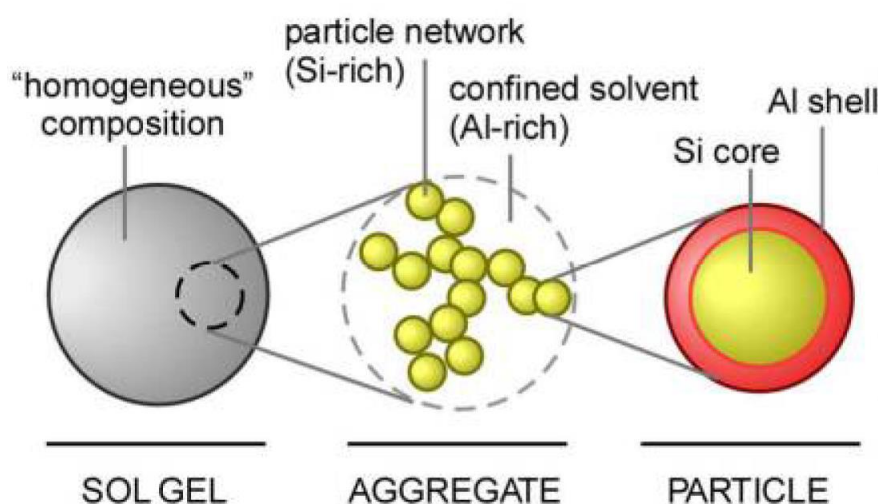


Figure I.7 (issue de la référence 68) : Représentation hypothétique de la microstructure des précurseurs aluminosilicates.

Une fois les nucléi formés, ils vont subir le phénomène de croissance qui a lieu à l'interface cristal-solution. Selon les conditions réactionnelles employées et les énergies interfaciales des cristaux, une seconde étape de croissance est possible : il s'agit du mûrissement d'Ostwald. Au cours de ce mûrissement, les plus petits cristaux disparaissent au profit des plus gros pour atteindre l'état thermodynamique le plus stable. La maîtrise des mécanismes de nucléation et de croissance permet la synthèse de matériaux zéolithiques de taille et de degré de cristallisation contrôlés.

[‡] Période d'induction : période pendant laquelle aucune cristallisation ne peut être détectée²

4. Principales applications des zéolithes

De par leurs propriétés particulières, les zéolithes peuvent être utilisées industriellement pour l'échange ionique, l'adsorption et la séparation de molécules ou la catalyse hétérogène.

4.1. Echange ionique

La capacité de certaines zéolithes à échanger des cations est due à la présence d'éléments trivalents (le plus courant étant l'aluminium), qui se substituent partiellement aux atomes de silicium dans la charpente minérale. Cette substitution induit des charges négatives, neutralisées par des cations de compensation labiles occlus dans la porosité des zéolithes.

La zéolithe de type **LTA** par exemple est capable d'échanger ses cations de compensation Na^+ , avec les cations Ca^{2+} et Mg^{2+} responsables de la dureté de l'eau. Cette zéolithe contribue à remplacer les phosphates dans les lessives. L'échange ionique est également utilisé dans la protection de l'environnement, où les zéolithes permettent de traiter les eaux usées en piégeant les cations ammonium, les cations de métaux lourds (Pb^{2+} , Cr^{2+} , Cd^{2+}) et des isotopes radioactifs ($^{137}\text{Cs}^+$, $^{90}\text{Sr}^{2+}$, $^{60}\text{Co}^{2+}$...) présents à l'état de traces^{69,70}.

4.2. Adsorption

La similitude entre la taille des pores des zéolithes et le diamètre cinétique des molécules usuelles, ainsi qu'un ajustement de leur caractère hydrophile/hydrophobe permettent à ces matériaux d'adsorber sélectivement des molécules d'eau ou des molécules organiques.

Entre autres, grâce à son caractère hydrophile, la zéolithe de type **LTA** est utilisée dans les doubles vitrages pour piéger l'humidité. Tandis que les zéolithes de type **MFI**, **FAU**, **EMT** et ***BEA** peuvent servir d'adsorbants de molécules organiques pour la purification de l'air et la décontamination moléculaire en orbite^{71,72}.

4.3. Séparation

La pétrochimie est également un domaine qui utilise des zéolithes pour séparer les fractions pétrolières. La zéolithe H-ZSM-5 de type **MFI** est capable de séparer un mélange de para- et de meta-xylène⁷³. La zéolithe Li-LSX de type **FAU** (Low Silica X, Si/Al = 1), quant à elle est utilisée pour séparer l'azote et l'oxygène de l'air⁷⁴. La zéolithe de type **LTA**, déjà mentionnée pour ses remarquables propriétés d'adsorption sépare les n-paraffines des iso-paraffines présentes dans le même mélange.

4.4. Catalyse hétérogène

Les termes « catalyse hétérogène » sont employés lorsque le catalyseur et les réactifs ne sont pas de la même phase. En général, la catalyse hétérogène fait intervenir un catalyseur sous forme solide, les réactifs étant gazeux ou liquides. Par définition un catalyseur est une espèce qui, d'une part, accélère la cinétique d'une réaction en abaissant son énergie d'activation et qui, d'autre part, augmente la sélectivité d'une réaction chimique sans faire partie des réactifs, puisque celui-ci est régénéré ultérieurement.

Les zéolithes synthétiques utilisées comme catalyseur ont une plus haute valeur marchande, bien qu'elles ne représentent pas, en terme de consommation, le volume le plus important⁷⁵. La zéolithe de type **FAU**, zéolithe synthétique la moins coûteuse correspond à plus de 95 % du marché de la catalyse^{76,77}. Les raffineries consomment une grande quantité de zéolithe de type **FAU** pour produire du gazole, à partir des pétroles bruts par le procédé de « Fluid Catalytic Cracking » (FCC). Certaines d'entre elles utilisent des additifs comme la zéolithe de type **MFI**, ou moins fréquemment la zéolithe de type ***BEA** pour optimiser les rendements^{76,77}. Grâce à cette utilisation, les zéolithes de type **MFI** sont les deuxièmes zéolithes les plus utilisées en catalyse⁷⁸.

4.4.1. Description du procédé d'hydrocraquage

La distillation fractionnée des coupes pétrolières brutes se révèle insuffisante, pour répondre seule aux besoins en carburants et génère de fortes quantités de distillats à longue chaîne carbonée (C₂₀-C₅₀). Cette coupe d'hydrocarbures peu valorisable est ainsi transformée en molécules hydrocarbonées plus légères, par le

biais du craquage catalytique en lit fluidisé (Fluid Catalytic Cracking, FCC) ou de l'hydrocraquage (HydroCracking, HCK), application visée par ce sujet de thèse. Ce dernier fonctionne en présence d'hydrogène, empêchant la formation de coke et de résidus carbonés sur le catalyseur⁷⁹.

L'hydrocraquage est un procédé qui permet le craquage sélectif des hydrocarbures, essentiellement en gazole et kérosène. L'essence y est produite en petite quantité. Il opère en lit fixe à des pressions de dihydrogène de 100 à 700 bars, pour des températures comprises entre 375 et 425 °C⁸⁰. Les catalyseurs utilisés sont des solides dits « bifonctionnels » : une matrice zéolithique USY (zéolithe Y ultra-stabilisée) favorise le craquage des hydrocarbures⁸¹ pendant qu'un sulfure mixte tel que NiMoS, CoMoS, NiWS ou un métal noble (Pt, Pd) greffé catalyse les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation⁸²⁻⁸⁴. La cohésion du matériau et sa mise en forme sont assurées par la présence d'alumine ou de silice-alumine jouant le rôle de liant. Un hydrotraitement (prétraitement des charges d'hydrocraquage) est nécessaire pour éliminer la présence d'azote, de soufre et de métaux, potentiels poisons pour le catalyseur. La **Figure I.8** ci-dessous représente un schéma simplifié du devenir des distillats issus des pétroles bruts.

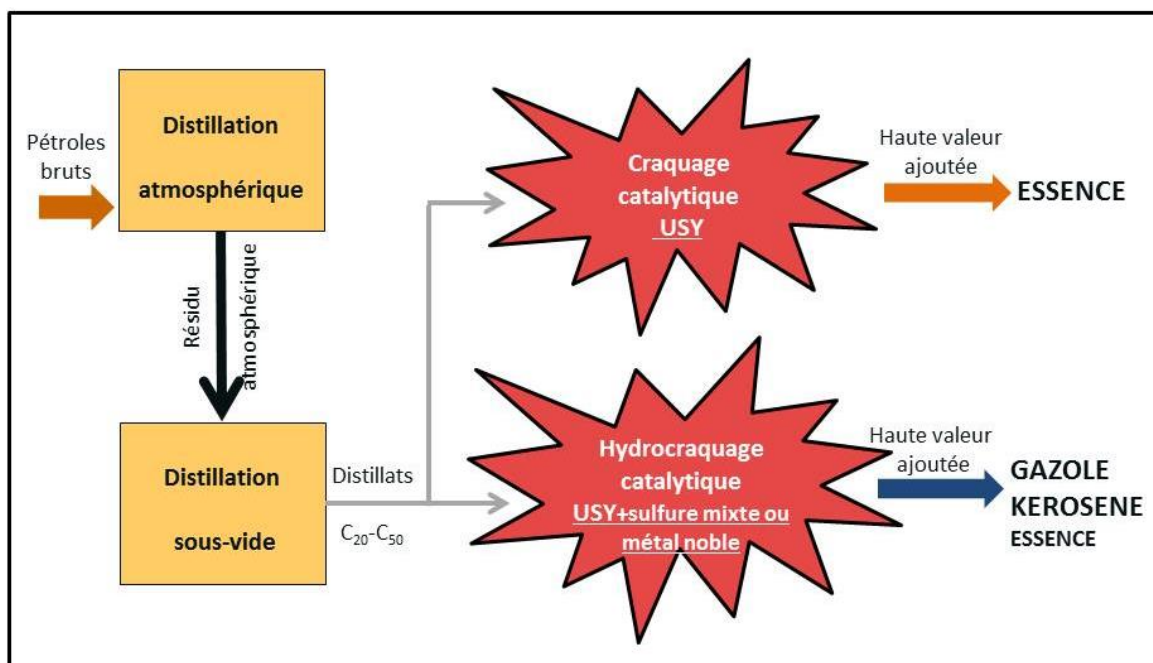


Figure I.8 : Représentation schématique simplifiée du devenir des distillats issus des pétroles bruts.

4.4.2. Intérêt des nanocristaux

Les avantages des nanocristaux de zéolithe par rapport aux microcristaux sont nombreux. Ils ont une surface externe plus grande, un chemin diffusionnel plus court et ont tendance à former moins de coke⁸⁵⁻⁸⁸. Dans le paragraphe suivant, nous allons montrer l'importance d'un court chemin diffusionnel pour les applications en catalyse et plus précisément pour une amélioration de l'activité catalytique, en se basant sur une étude réalisée par Pérez-Ramirez et al.⁸⁹.

Les limitations de transport ont un impact négatif sur l'activité, mais aussi sur la sélectivité et la stabilité des catalyseurs. Classiquement, le « degré d'utilisation » d'un catalyseur est défini par le facteur d'efficacité η . Ce facteur dépend de la valeur du module de Thiele (ϕ) : plus cette valeur est basse et plus le facteur d'efficacité est élevé. Ainsi, dans ces conditions, il y a une complète utilisation du catalyseur, son activité catalytique est améliorée (**Figure I.9**). Il existe deux stratégies pour maintenir un module de Thiele faible : réduire la longueur du chemin diffusionnel (notée L) et/ou améliorer la diffusivité efficace (notée D_{eff}) à l'intérieur des pores de la zéolithe ($\phi = L * \sqrt{\frac{kv}{D_{eff}}}$ avec k_v : coefficient fixe pour une réaction et une zéolithe données). Au cours de cette thèse, seule la première stratégie sera mise en place, grâce à la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y.

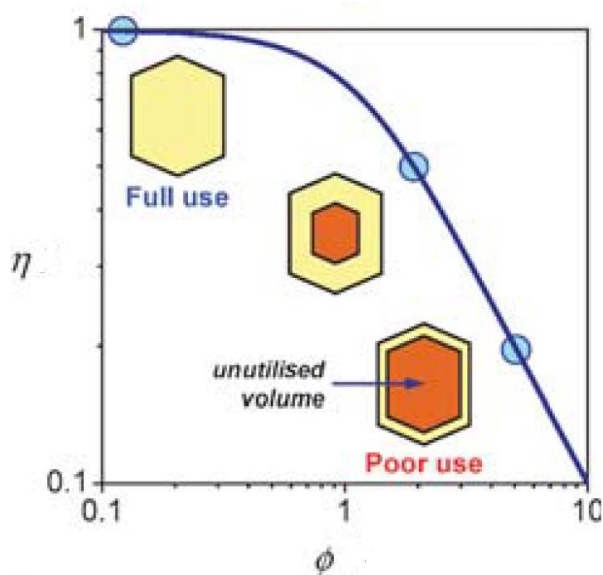


Figure I.9 (issue de la référence 89) : Représentation schématique du facteur d'efficacité η en fonction du module de Thiele ϕ .

Dans la littérature, quelques articles comparant les propriétés catalytiques des catalyseurs élaborés avec des cristaux de zéolithe de taille variable ont été publiés. Par exemple, depuis la fin des années 80, des études ont été réalisées concernant l'influence de la taille des cristaux de zéolithe sur la sélectivité pendant le craquage catalytique en lit fluidisé⁹⁰. Dans cet article, trois catalyseurs ont été préparés à partir de cristaux de zéolithe Y de taille différente (60, 350 et 650 nm) et de rapport Si/Al proche de 2,4. Le catalyseur contenant les cristaux de zéolithe les plus petits est plus actif que celui contenant des cristaux bien plus larges. Cette différence d'activité catalytique est due à un chemin diffusionnel réduit, comme cela a été montré plus haut. Il est également mis en évidence que le catalyseur contenant les plus petits cristaux de zéolithe possède une sélectivité augmentée envers les intermédiaires de réaction, comme le gazole et une sélectivité réduite pour les hydrocarbures légers (de C₁ à C₄). Cependant, ils ont noté que les petits cristaux ont une stabilité à haute température plus faible. Quelques années plus tard, en 1989, Cambor et al.⁹¹ ont également montré une amélioration de l'activité catalytique et de la sélectivité, lorsque des cristaux de zéolithe Y (300 nm environ) de rapport Si/Al égal à 2,4 ont été utilisés, par rapport aux cristaux micrométriques de même rapport Si/Al. Néanmoins, ils ont aussi observé une faible stabilité thermique de ces matériaux. Par ailleurs, en synthétisant des cristaux de zéolithe de 470 nm avec un rapport Si/Al proche de 3, ils ont montré que ces derniers présentent une meilleure stabilité thermique à haute température, en conservant une activité et une sélectivité améliorée, par rapport à celles de plus grands cristaux. D'autres études concernant les zéolithes ZSM-5⁹² et Beta⁹³ ont également démontré les bienfaits de réduire la taille des cristaux sur les propriétés catalytiques et la sélectivité des zéolithes.

5. Présentation de la zéolithe Y

5.1. Définition de la structure de type FAU

La structure de type **FAU** est composée d'un assemblage d'unités « sodalite » (sod) ou « cage β » constituées de 24 tétraèdres TO₄ (T = Si, Al) reliés entre eux par des prismes droits à base hexagonale (unité d6r), selon une opération de symétrie de type centre d'inversion (**Figure I.10**). Une « supercage » ou « cage α » (espace vide formé par les cavités) se retrouve au centre de la maille, il s'agit d'un polyèdre de 12 Å de diamètre^{94,95}.

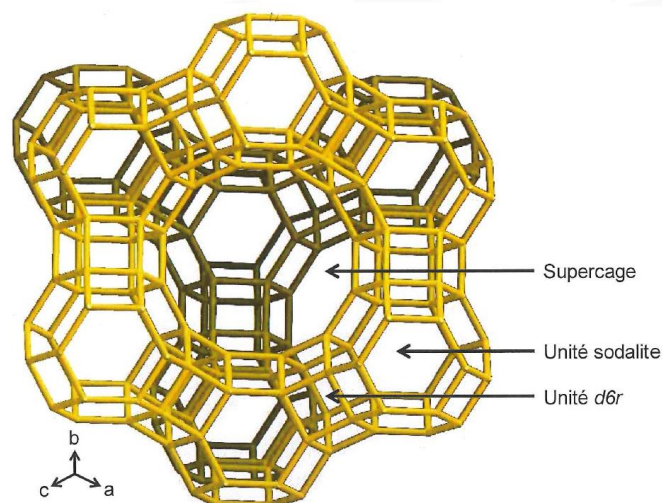


Figure I.10 : Représentation de la structure cristalline de la faujasite selon l'axe [111]. Dans cette représentation, les atomes T ($T = \text{Si}, \text{Al}$) se trouvent aux intersections des arêtes et les atomes d'oxygène au milieu des arêtes. Les cations de compensation de la charge négative de la charpente minérale et les molécules d'eau occlus dans la porosité ne sont pas représentés.

D'une manière générale, la zéolithe de type **FAU** est un matériau microporeux avec un système tridimensionnel de pores, dont les ouvertures sont délimitées par 12 atomes T ($T = \text{Si}, \text{Al}$) ou 12 atomes d'oxygène (ouvertures à 12 MR (Membered Ring)) de 0,74 nm de diamètre^{94,95}. Elle cristallise dans le système cubique à faces centrées, avec comme groupe d'espace $Fd-3m$. Une maille élémentaire est composée de 192 tétraèdres TO_4 et contient 16 prismes droits à base hexagonale d6r, 8 cages de type sodalite et 8 supercages, amenant à la formule chimique suivante : $M_{n/m} [\text{Al}_n\text{Si}_{(192-n)}\text{O}_{384}]_x \cdot y\text{H}_2\text{O}$ avec $n \leq 96$, M cations de compensation de valence m et y le nombre de molécules d'eau dans la maille. La zéolithe Y présente un volume microporeux proche de $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$ et un rapport Si/Al supérieur ou égal à 1,5.

5.2. Distribution des cations de compensation dans la porosité

Les cations dans la structure de type **FAU** occupent cinq positions principales^{13,96-98} (**Figure I.11**) :

- Le site I, au centre du prisme hexagonal d6r
- Le site I', dans la cage sodalite proche de l'ouverture à 6 TO_4 du prisme d6r
- Le site II, dans la supercage sur la face hexagonale de la cage sodalite

- Le site II', symétrique du site II par la face hexagonale de la cage sodalite
- Le site III, dans la supercage à équidistance du centre des unités à 4 tétraèdres

Ces sites ne sont pas tous occupés en totalité. En effet, 20 à 30 % des cations sodium se trouvent dans les sites I et I', 30 à 40 % dans les sites II et II' et 20 à 30 % dans les sites III.

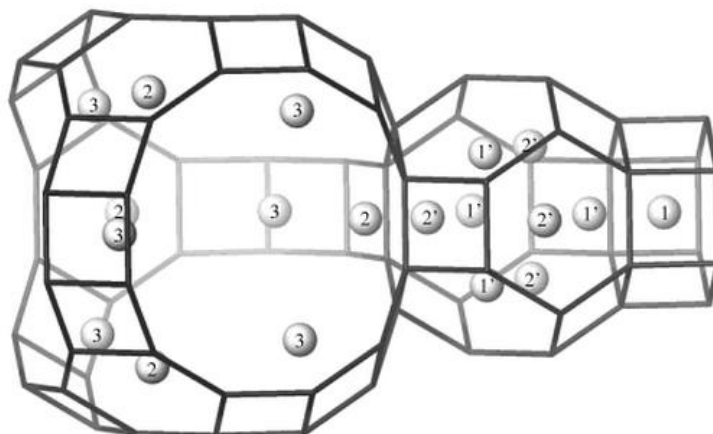


Figure I.11 (issue de la référence 99) : Représentation des cinq positions principales des cations sodium dans la faujasite par les symboles SI, SI', SII, SII' et SIII. Dans cette représentation, les atomes T (T = Si, Al) se trouvent aux intersections des arêtes et les atomes d'oxygène au milieu des arêtes.

6. Synthèse de zéolithe de type FAU : état de l'art

Les parties suivantes exposent les principaux travaux qui ont été effectués pour obtenir des microcristaux ou des nanocristaux de zéolithe de type **FAU**, en présence ou en absence d'agent organique structurant.

6.1. Synthèse de microcristaux de zéolithe de type FAU à haut rapport Si/Al

Avant 1990, il n'était pas possible d'obtenir une zéolithe de type **FAU** bien cristallisée avec un rapport Si/Al supérieur à 3, sans effectuer un traitement post-synthèse appelé désalumination[§]. En incorporant dans le milieu réactionnel des agents organiques structurants de la famille des éther-couronnes, Delprato et al.¹² ont été les premiers à réussir la synthèse de zéolithe de type **FAU** avec un rapport Si/Al légèrement supérieur à 4. Afin d'obtenir un tel matériau, plusieurs gels

[§] Désalumination : procédé consistant à retirer des atomes d'aluminium de la charpente zéolithique

aluminosilicates ont été préparés. Le meilleur résultat est obtenu à partir de la composition molaire $10 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,2 \text{ Na}_2\text{O} : 1 \text{ « 15-crown-5 »} : 140 \text{ H}_2\text{O}$, en utilisant le « 15-crown-5 » comme éther-couronne** permettant d'obtenir la zéolithe de type **FAU** appelée EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry One). Ce mélange mûri pendant 24 heures à 20 °C est chauffé à 115 °C pendant 8 jours. Il en résulte la formation de cristaux de $3 \text{ }\mu\text{m}$ avec un rapport Si/Al égal à 4,5 (**Figure I.12**). Pendant la cristallisation, l'incorporation des complexes [(éther-couronne, Na^+), OH^-] à l'intérieur des micropores des cristaux en croissance stabilise la structure et entraîne une diminution du pH du milieu réactionnel, ce qui explique l'élévation du rapport Si/Al de la charpente zéolithique.

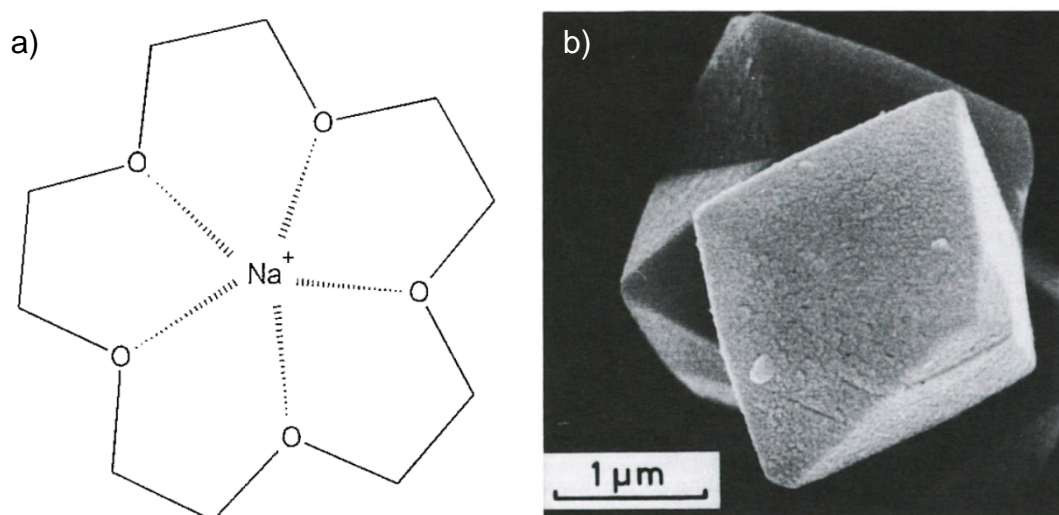


Figure I.12 : a) représentation du complexe éther-couronne « 15-crown-5 »-cation sodium
b) image de microscopie électronique à balayage de microcristaux de zéolithe EMC-1 (issue de la référence 12).

Un an plus tard, Annen et al.¹⁰⁰ se sont inspirés des travaux de Delprato et al. en utilisant le même éther-couronne (« 15-crown-5 ») pour réaliser leur synthèse. Le protocole expérimental est légèrement modifié, le mélange réactionnel est chauffé à 110 °C pendant 13 jours. Les cristaux obtenus sont plus grands, ils sont compris entre 5 et $10 \text{ }\mu\text{m}$ et le rapport Si/Al est de 3,4. En 1992, Dougnier et al.¹⁰¹ ont étudié les propriétés catalytiques des cristaux de faujasite obtenus, selon le protocole de Delprato et al. Ils ont trouvé que l'acidité (mesurée par désorption d'ammoniac) et

** L'utilisation de l'éther-couronne « 18-crown-6 » permet l'obtention du type structural **EMT** (Elf Mulhouse Two)

l'activité catalytique évaluée par le craquage du n-heptane sont étroitement liées à la quantité d'ions sodium résiduelle. Ces matériaux ont également fait l'objet d'une étude approfondie par résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 ¹⁰². En se basant sur le protocole de synthèse des cristaux de faujasite en présence de « 15-crown-5 » de Delprato et al., Karim et al.¹⁰³ ont ajouté dans le mélange réactionnel des ions fluorures. D'après leurs travaux, cette incorporation a permis d'obtenir des cristaux plus petits et plus uniformes en taille. En effet, ils ont réussi à synthétiser des cristaux ayant une taille comprise entre 1 et 2 μm . Les auteurs ont suggéré que les ions fluorures auraient un impact sur la polymérisation et la dépolymérisation des espèces réactives, permettant la formation d'un gel plus homogène. Autrement dit, la présence de ces ions faciliterait la nucléation. Néanmoins, le rapport Si/Al des cristaux est légèrement inférieur à celui des cristaux obtenus par Delprato et al. (3,8-3,9 contre 4,5).

Wu et Chao¹⁰⁴ ont étudié la fonction des éther-couronnes dans la synthèse de faujasite. De manière très surprenante, ils ont expliqué que la zéolithe de type **FAU** peut être obtenue en présence de « 15-crown-5 », comme cela a été montré plus haut, mais également en présence de « 18-crown-6 » (éther-couronne conduisant à la synthèse de zéolithe de type **EMT**). Afin d'appuyer leurs résultats, ils ont cité les travaux de Burkett et Davis¹⁰⁵. Cependant, ces derniers ont mentionné qu'en présence de l'éther-couronne « 18-crown-6 », il y a soit une intercroissance **FAU/EMT**, soit la formation de zéolithe de type **FAU**. Mais celle-ci est partiellement amorphe, avec une petite quantité d'un matériau cristallin non identifié. L'étude de Wu et Chao reste tout de même intéressante, car ils ont modélisé le rôle de l'éther-couronne par des calculs théoriques.

D'autres chercheurs comme Chatelain et al.¹⁰⁶ ont eu l'idée d'ajouter en plus de l'éther-couronne « 15-crown-5 », de l'éthylèneglycol ou du 1,3,5-trioxane, dans l'objectif d'augmenter la teneur en silicium de la structure zéolithique. Malheureusement, le rapport Si/Al des matériaux obtenus est similaire à celui des produits synthétisés avec l'éther-couronne seul, c'est-à-dire proche de 4. La taille des cristaux n'est pas non plus grandement modifiée, elle est comprise entre 1 et 5 μm . Toutefois, leur étude a permis de montrer que l'ordre d'ajout des réactifs a son importance, puisque l'addition des espèces organiques dans l'eau, avant les autres réactifs est plus favorable à l'obtention d'un produit sans défaut de structure. De Witte et al.¹⁰⁷ ont étudié les polyols cycliques, comme une nouvelle classe potentielle

d'agent organique structurant. Le myo-inositol^{††} (**Figure I.13**) a été choisi, car il est stable en milieu basique et possède un très grand nombre de groupes hydroxyles. Les interactions entre les groupes hydroxyles et la structure de la zéolithe renforcent son rôle de stabilisant. De plus, l'inositol présente un pouvoir de complexation cationique prononcé, propriété fondamentale en regard du rôle structurant des éther-couronnes. Contrairement aux éther-couronnes, l'inositol ne s'incorpore pas à l'intérieur des micropores de la zéolithe pendant la cristallisation. Les auteurs ont donc supposé que le rapport Si/Al élevé des produits obtenus serait dû à la capacité de l'inositol à réduire la réactivité des atomes d'aluminium par complexation. Ils ont également montré qu'il n'y a pas d'influence directe de la quantité d'inositol utilisée sur la teneur en aluminium des produits et qu'introduire du myo-inositol avec l'éther-couronne « 15-crown-5 » réduit la formation de la zéolithe gmelinite. Les cristaux obtenus avec ce protocole ont une taille moyenne de 1 µm et un rapport Si/Al variant de 3,1 à 3,3.

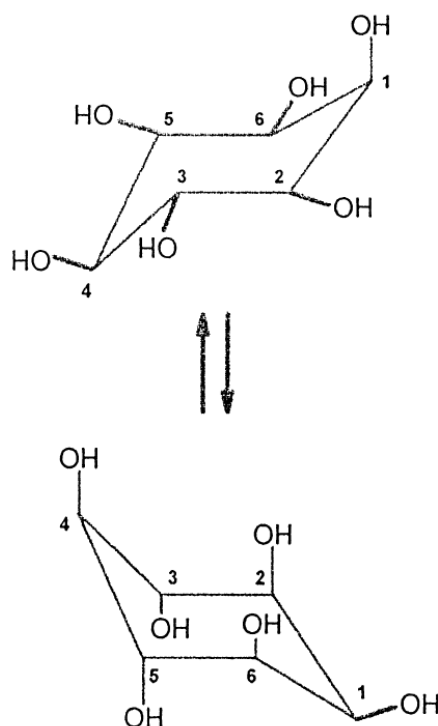


Figure I.13 (issue de la référence 107) : Représentation des deux conformations chaises du myo-inositol.

^{††} Myo-inositol : cis-1,2,3,5-trans-4,6-cyclohexitol

A travers l'article « The synthesis of large crystals of zeolite Y re-visited », Berger et al.¹⁰⁸ ont notamment repris les protocoles de synthèse de Delprato et al., Karim et al., Dougnier et al. et Chatelain et al., concernant l'obtention de zéolithe de type **FAU** et **EMT** en présence des éther-couronnes « 15-crown-5 » et « 18-crown-6 ». Les résultats qu'ils ont obtenus confirment ceux présentés ci-avant.

D'après ce qui a été mentionné précédemment, les propriétés de complexation des agents organiques semblent être d'une grande importance, puisqu'en présence d'éther-couronnes, des complexes de paires d'ions [(éther-couronne, Na)⁺, OH⁻] sont formés et incorporés dans les micropores de la structure zéolithique, durant la cristallisation. En conséquence, Dougnier et al.¹⁰⁹ ont testé d'autres molécules organiques (TDA-1^{††} et PEO^{§§}) connues pour former des complexes avec les cations alcalins ou alcalino-terreux et possédant le groupement –OCH₂CH₂–, également présent dans les éther-couronnes. Dans un premier temps, plusieurs poids moléculaires du polymère PEO ont été étudiés. Le meilleur résultat est obtenu pour PEO 3400. Les polymères de poids moléculaire inférieur à 2000 g/mol ont été jugés trop courts pour entourer les cations sodium. Ceux avec un poids moléculaire supérieur à 8000 g/mol ont montré une faible solubilité, provoquant une augmentation de la viscosité du mélange réactionnel. Les cristaux de faujasite ont été synthétisés à partir du mélange réactionnel de composition molaire 10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 2,4 Na₂O : y PEO : 140 H₂O (avec y dépendant du poids moléculaire du polymère) mûri à température ambiante pendant 24 heures et chauffé à 100 °C pendant 8 jours. Ils ont une taille d'environ 1 µm avec une morphologie irrégulière et un rapport Si/Al de 3,6. Les solides obtenus avec la molécule TDA-1 ont été synthétisés dans un milieu réactionnel légèrement plus basique (10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 2,6 Na₂O : 1 TDA-1 : 140 H₂O) durant 7 jours à 100 °C au lieu de 8 jours. La taille de ces cristaux est de 2 µm en moyenne et le rapport Si/Al est égal à 3,4. Zhu et al.¹¹⁰ ont décrit la synthèse à haute température de zéolithe Y riche en silice, en présence d'iodure de N-méthylpyridinium. Les synthèses ont été effectuées à une température de cristallisation de 120 ou de 130 °C pendant 48 heures. En fonction de la composition molaire du gel de départ et de la température, le rapport Si/Al des cristaux micrométriques formés est compris entre 2,9 et 3,7. Leurs résultats indiquent que l'iodure de N-méthylpyridinium joue un rôle important dans la cristallisation de la

^{††} TDA-1 : tris(3,6-dioxaheptyl)amine

^{§§} PEO : poly(ethylene oxides)

zéolithe Y. Comme les éther-couronnes, cette molécule s'incorpore à l'intérieur des micropores de la zéolithe. Elle peut aussi partiellement remplacer les cations sodium pour équilibrer les charges de la structure zéolithique. Certains liquides ioniques à base d'imidazolium, tels que le bromure 1-éthyl-3-méthylimidazolium ([EMIm]Br) (**Figure I.14 gauche**) ou le bromure 1-butyl-3-méthylimidazolium ([BMIm]Br) (**Figure I.14 droite**) peuvent être utilisés pour obtenir une zéolithe Y à haute teneur en silice très bien cristallisée¹¹¹. Pour cela, les auteurs ont préparé des gels de composition molaire $13 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,92 \text{ Na}_2\text{O} : 2 [\text{EMIm}]\text{Br} : 300 \text{ H}_2\text{O}$ ou $13 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,92 \text{ Na}_2\text{O} : 2 [\text{BMIm}]\text{Br} : 300 \text{ H}_2\text{O}$. Ces mélanges ont été mûris pendant 12 heures sous agitation, puis placés au four à 100 °C pendant 14 jours. Les résultats présentés montrent que ces cations sont incorporés dans les pores de la zéolithe et remplacent partiellement les cations sodium dans l'équilibration des charges négatives de la structure. Les rapports Si/Al des matériaux obtenus (5-6 μm) sont compris entre 3,1 et 3,2. Ces valeurs élevées peuvent être expliquées par le fait que les cations organiques ([E(B)MIm]⁺), relativement volumineux introduisent à l'intérieur des cages de la zéolithe un nombre de charges positives plus faible que les cations inorganiques (Na^+) plus petits, nécessitant un nombre d'atomes d'aluminium de charpente moindre pour compenser les charges positives. L'obtention de tels cristaux impose une variation de la teneur en cations inorganiques relativement faible. En effet, il est montré que le taux de cristallisation de la zéolithe Y diminue, lorsque ces agents organiques sont utilisés en trop grande ou en trop faible quantité.

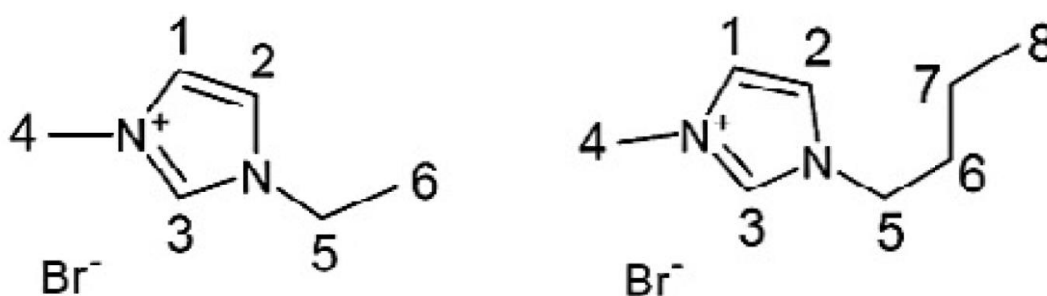


Figure I.14 (issue de la référence 111) : Représentation des molécules (gauche) bromure 1-éthyl-3-méthylimidazolium ([EMIm]Br) et (droite) bromure 1-butyl-3-méthylimidazolium ([BMIm]Br).

L'utilisation d'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH), comme agent organique structurant permet aussi la synthèse de zéolithe Y à haut rapport Si/Al¹¹². Il a été trouvé qu'un haut rapport molaire TEA⁺/Na⁺ du gel de départ aide à l'élévation du rapport Si/Al du matériau final. En changeant les quantités relatives de TEAOH et de NaOH dans le gel, les auteurs ont observé une transformation de phase de la zéolithe de type **MOR**, vers les zéolithes de type **FAU**, puis ***BEA**. Les conditions de synthèse permettant d'obtenir des cristaux de zéolithe Y de taille comprise entre 5 et 6 µm, avec un rapport Si/Al variant de 3,6 à 3,9 selon la technique de caractérisation utilisée (diffraction de rayons X (DRX), plasma induit couplé (ICP) ou résonance magnétique nucléaire du solide du silicium 29 (RMN ²⁹Si)) sont les suivantes : une composition molaire en gel de 10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 1,3 Na₂O : 1,5 TEA₂O : 90 H₂O, une période de mûrissement à température ambiante de 12 heures et une étape de chauffage à 120 °C pendant 14 jours.

A partir d'un gel de composition molaire 10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 4 Na₂O : 180 H₂O, Ginter et al.¹¹³ ont étudié l'effet du mûrissement sur les propriétés de cristaux de zéolithe Y synthétisés en absence de molécule organique. Ils ont réussi à synthétiser des cristaux de 1,1 µm avec un rapport Si/Al de 2,6, lorsque le mélange subit une période de mûrissement à température ambiante de 86 heures suivie d'une étape de cristallisation à 100 °C pendant 20 heures. Cet article est en accord avec l'hypothèse selon laquelle le mûrissement permet la formation des nucléi, à partir desquels les cristaux peuvent ensuite croître. Jülide Köroglu et al.¹¹⁴ ont également opté pour la synthèse de zéolithe Y sans agent organique structurant. Ils ont étudié deux compositions en gel différentes, dans lesquelles seule la teneur en Na₂O varie : 10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 4,16 Na₂O : 205 H₂O et 10 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 5,3 Na₂O : 205 H₂O. Avant la cristallisation effectuée à 100 °C pendant 48 heures, les mélanges ont subi un mûrissement à température ambiante (25 °C) ou à 4 °C pendant des durées variables. Ils ont montré qu'abaisser la température de mûrissement en-dessous de 25 °C favorise la formation de cristaux plus petits et réduit leur distribution en taille. Le rapport Si/Al est amélioré, lorsque la température de mûrissement est basse et lorsque la composition en gel la moins basique est utilisée. Par exemple, cette étude a permis de synthétiser des cristaux d'environ 1 µm avec un rapport Si/Al compris entre 2,3 et 2,4.

Le **Tableau I.1** ci-dessous résume les principales études qui ont été effectuées sur la synthèse de microcristaux de zéolithe de type **FAU**. Comme nous

pouvons le constater, le rapport Si/Al du produit final diminue fortement lorsque les synthèses sont réalisées sans agent organique structurant.

Tableau I.1 : Microcristaux de zéolithe de type **FAU** à haut rapport Si/Al.

Conditions de synthèse			Rapport Si/Al ^a	Taille des cristaux	Réf.
Température (°C)	Durée de cristallisation	Agents organiques			
115	8 jours	« 15-crown-5 »	4,5	3 µm	12
110	13 jours	« 15-crown-5 »	3,4	5-10 µm	100
110	15 jours	« 15-crown-5 »	4	2-4 µm	101
110	6 ou 12 jours	« 15-crown-5 »	3,8-3,9	1-2 µm	103
115	7 jours	« 15-crown-5 »	2,7-3,6	micrométrique	104
		« 18-crown-6 »	2,6-2,9		
110	8 jours	Ethylèneglycol ou 1,3,5-trioxane + « 15-crown-5 »	4	1-5 µm	106
110	8 jours	Myo-inositol + « 15-crown-5 »	3,1-3,3	1 µm	107
100	7 jours	TDA-1 ^b	3,4	2 µm	109
	8 jours	PEO ^c	3,6	1 µm	
120, 130	48 heures	Iodure de N-méthylpyridinium	2,9-3,7	micrométrique	110
100	14 jours	[EMIm]Br ^d ou [BMIm]Br ^e	3,1-3,2	5-6 µm	111
120	14 jours	TEAOH ^f	3,6-3,9	5-6 µm	112
100	20 heures	aucun	2,6	1,1 µm	113
100	48 heures	aucun	2,3-2,4	1 µm	114

^aSelon les techniques de caractérisation utilisées par les auteurs

^bTDA-1 : tris(3,6-dioxaheptyl)amine

^cPEO : poly(ethylene oxides)

^d[EMIm]Br : bromure 1-éthyl-3-méthylimidazolium

^e[BMIm]Br : bromure 1-butyl-3-méthylimidazolium

^fTEAOH : hydroxyde de tétraéthylammonium

6.2. Synthèse de nanocristaux de zéolithe Y

Si nous nous référons à la partie 4.4.2 de ce chapitre qui montre très clairement le potentiel des nanocristaux pour la catalyse hétérogène, il n'est pas étonnant qu'un grand nombre d'articles se soit intéressé à cette thématique prometteuse. Afin de pouvoir présenter les travaux qui ont été réalisés dans ce vaste domaine, nous avons choisi de séparer cette partie en deux catégories : d'une part, les cristaux de zéolithe Y ayant un diamètre supérieur à 100 nanomètres et strictement inférieur au micromètre et d'autre part, ceux ayant un diamètre nettement inférieur à 100 nanomètres. L'ensemble de ces matériaux ont été synthétisés en présence ou en absence d'agent organique structurant.

6.2.1. Synthèse de nanocristaux de zéolithe Y de diamètre supérieur à 100 nanomètres et strictement inférieur à 1 micromètre

Larus et al.¹¹⁵ ont développé une méthode de synthèse de nanocristaux de zéolithe Y « écoresponsable », basée sur la réutilisation des solutions mères aluminosilicates qui n'ont pas réagi. Cette approche permet une augmentation considérable du rendement, tout en gardant la taille des particules constante. D'un point de vue environnemental, ce procédé de synthèse est très avantageux, puisque la réutilisation des composés de départ minimise la quantité de déchets chimiques produits. Si l'on s'intéresse plus en détail au protocole employé, les auteurs ont choisi d'étudier la composition molaire $1 \text{ SiO}_2 : 15 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,007 \text{ Na}_2\text{O} : 0,57 \text{ TMA}_2\text{O} : 50 \text{ H}_2\text{O}$. La suspension a été mélangée à température ambiante pendant 30 minutes, puis chauffée dans une étuve à 60 °C pendant 24 heures et à 100 °C pendant 24 heures. Après séparation par centrifugation des cristaux de zéolithe et de la solution mère, cette dernière subit de nouveau le même traitement thermique à deux reprises. Les cristaux synthétisés selon ce procédé de recyclage ont une taille moyenne de 200 nm et un rapport Si/Al qui diminue légèrement de 1,8 à 1,6 avec le nombre de traitement thermique qu'a subi la solution mère (trois au total). Dans leur article¹¹⁶, Karami et Mahinpey ont expliqué la synthèse de cristaux de zéolithe Y en utilisant une silice mésoporeuse précipitée comme source de silice et l'hydroxyde de tétraméthylammonium comme agent organique structurant, via un contrôle de la température en trois étapes. Cependant, aucune information n'est donnée concernant le rapport Si/Al des zéolithes Y obtenues. Les cristaux synthétisés ont

une taille variant de 150 à 600 nm. Ils ont observé qu'une basse température de mûrissement influence fortement la formation de nombreux nucléi. Puis, lorsque l'étape de cristallisation se produit à plus haute température les nucléi se transforment en nanoparticules, en consommant le gel amorphe environnant. Ces auteurs ont également mis en évidence le rôle des cations tétraméthylammonium dans la stabilisation de la taille des nanoparticules, empêchant ainsi leur agglomération. Schoeman et al.¹¹⁷ ont aussi affirmé avoir obtenu en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium, des nanocristaux de zéolithe Y ayant un diamètre de 100 nm sans déterminer le rapport Si/Al. Les auteurs avaient essentiellement pour objectif d'étudier l'effet du sodium sur la cinétique de cristallisation, le type de zéolithe obtenu et la taille des particules. Par ailleurs, ils ont montré qu'un haut rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ favorise la formation de larges cristaux de zéolithe A. A l'inverse, un faible rapport entraîne la formation de cristaux de zéolithe Y. Un ajout de sodium pendant la synthèse leur a permis d'augmenter considérablement le rendement en zéolithe.

Xu et al.¹¹⁸ ont utilisé le silane de chlorure d'ammonium N,N-diéthyl-N-cétyl-N-(3-triméthoxysilylpropyl) noté (TMOAC) comme agent organique structurant pour la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y, à partir de la composition molaire en gel 9,8 SiO_2 : 1,0 Al_2O_3 : 4,4 Na_2O : 0,8 TMOAC : 153 H_2O . Ils ont opté pour les conditions de synthèse suivantes : un mûrissement à température ambiante de 120 minutes et une étape de cristallisation à 90 °C pendant 2 jours. Ces auteurs se sont appuyés sur les images de microscopie électronique à balayage pour justifier l'obtention d'un assemblage de nanoparticules de 60 à 100 nm, formant ainsi des agrégats de diamètre compris entre 500 nm et 1,5 μm . Or, il semblerait que cet assemblage de nanoparticules corresponde en réalité aux différents domaines cristallins, formant des cristaux de diamètre supérieur 500 nm. Ils ont également revendiqué la synthèse de zéolithe Y, alors que le rapport Si/Al n'a pas été calculé.

Au cours des années 2000, la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y sans agent organique structurant s'est développée. En effet, la présence de matière organique induit des coûts de production élevés à cause des hautes températures de calcination nécessaires à leur élimination, provoquant également des problèmes de contamination des eaux et de pollution de l'air. Sang et al.¹¹⁹ ont mis au point une méthode de synthèse de nanocristaux de zéolithe Y en deux étapes de chauffage : le mélange réalisé à partir de la composition molaire 15 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 10 Na_2O : 300

H₂O est d'abord chauffé à 40 °C pendant 24 heures, puis à 60 °C pendant 48 heures. Les auteurs ont supposé que la faible température de cristallisation de la première étape de chauffage favorise une nucléation plus rapide (avec une croissance des cristaux négligeable) et que la deuxième étape effectuée à plus haute température est essentielle à la croissance des cristaux. Grâce à cette méthode de synthèse, ils ont revendiqué l'obtention de cristaux de taille comprise entre 120 et 850 nm, en précisant que le diamètre moyen est inférieur à 400 nm. Cependant, leur étude est incomplète, car ils ont affirmé avoir synthétisé de la zéolithe Y sans effectuer de caractérisation pour évaluer le rapport Si/Al de leurs matériaux. Cui et al.¹²⁰ se sont inspirés de ces travaux pour étudier le rôle de la taille des cristaux de zéolithe sur l'hydrocraquage du gazole sous vide. Contrairement à Sang et al., ils ont réussi à synthétiser des cristaux beaucoup plus petits, ayant une taille de 100 nm avec un rapport Si/Al annoncé de 2,5. Or, ils ont expliqué que le rapport Si/Al a été calculé à partir des diffractogrammes de rayons X. Mais de nouveau, ces derniers ne sont pas présentés et ils n'ont pas utilisé d'autres techniques de caractérisation, comme par exemple la résonance magnétique nucléaire du solide du silicium 29 ou la spectroscopie de fluorescence X pour confirmer ce résultat.

Alors que Sang et al. ont développé une méthode de synthèse en deux étapes de chauffage, Huang et al.¹²¹ ont synthétisé des nanocristaux de zéolithe Y à partir de la composition molaire 14,4 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 9,6 Na₂O : α H₂O (avec 175,3 ≤ α ≤ 334,2), en suivant un protocole basé sur trois étapes. La première étape (qui est en réalité la période de mûrissement) est effectuée à 25 °C dans un bain d'huile et le mélange est agité pendant 24 heures à une vitesse de 650 tours par minute. La seconde a lieu à 38 °C pendant la même durée. A la dernière étape, le gel subit un traitement thermique à 60 °C pendant 48 heures. Il en résulte la formation de cristaux ayant une taille moyenne de 400 (± 30) nm et un rapport Si/Al proche de 1,7 (pour α = 288,8). En modifiant différents paramètres de synthèse, tels que la durée de cristallisation et la quantité d'eau, ces auteurs ont découvert qu'une durée de cristallisation de 120 heures (au lieu de 96 heures) permettait d'améliorer le taux de cristallisation des matériaux et qu'un milieu réactionnel plus concentré favorisait la formation de plus petits cristaux. Knyazeva et al.¹²² ont utilisé le même protocole de synthèse en trois étapes détaillé ci-dessus. Sans surprise, à partir de la composition molaire en gel 14,4 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 9,6 Na₂O : 290 H₂O, ils ont obtenu des résultats très proches de ceux de Haung et al., c'est-à-dire une taille de cristaux de 320 nm en

moyenne et un rapport Si/Al égal à 1,8. En voulant simplifier ce protocole, ils ont étudié l'effet que peut avoir la suppression de la deuxième ou de la troisième étape de chauffage, sur les propriétés physico-chimiques du produit final. Il s'est avéré que la suppression de l'une de ces étapes a entraîné une augmentation de la taille des cristaux (400 nm au lieu de 320 nm) et une réduction du rendement, sans changer la structure et la texture du matériau.

Kim et al.¹²³ ont étudié l'influence de la teneur en Na_2O , H_2O , Al_2O_3 et l'influence de la durée de mûrissement et de chauffage sur la cristallisation de nanocristaux de zéolithe Y, obtenus sans agent organique structurant. Ils ont montré qu'une augmentation de la quantité de Na_2O dans le milieu réactionnel favorise la formation de nombreux nucléi, entraînant ainsi la formation de plus petits cristaux. Cependant, cela diminue le rapport Si/Al des zéolithes obtenues, car selon ces chercheurs une plus haute alcalinité provoquerait une plus grande solubilité des espèces siliciques et donc une incorporation de ces espèces dans la structure zéolithique plus difficile. A l'inverse, lorsque la quantité d'eau est augmentée, ils ont observé une augmentation de la taille des cristaux et du rapport Si/Al (car le pH du milieu diminue, quand la quantité d'eau augmente). Ces auteurs ont aussi montré qu'une élévation de la teneur en Al_2O_3 diminue la taille des cristaux. Grâce à l'optimisation de ces nombreux paramètres, ils ont réussi à synthétiser des cristaux très bien cristallisés de 150 à 200 nm avec un rapport Si/Al légèrement inférieur à 2. D'autres matériaux avec un rapport Si/Al similaire et une taille de 75 nm ont également été obtenus, mais ceux-ci sont majoritairement amorphes. Ils ont affirmé aussi avoir obtenu des cristaux avec un rapport Si/Al plus élevé, de l'ordre de 2,3-2,4, mais ils n'ont pas montré de diffractogrammes de rayons X justifiant le bon taux de cristallisation de ces matériaux. Karami et Rohani¹²⁴ ont principalement étudié l'effet de différentes sources de silice sur la pureté de la zéolithe Y, en gardant les autres paramètres constants. Pour cela, ils ont choisi la composition molaire en gel $6 \text{SiO}_2 : 1 \text{Al}_2\text{O}_3 : 4 \text{Na}_2\text{O} : 200 \text{H}_2\text{O}$. La période de mûrissement est effectuée à température ambiante pendant 120 heures et la période de chauffage est réalisée à 100°C pendant 48 heures. Ils ont trouvé que le facteur qui affecte le plus la pureté des zéolithes est la surface spécifique des particules des sources de silice, tandis que leur taille et leur forme géométrique n'ont pas une influence significative. Ainsi, l'utilisation de plusieurs sources de silice, telles que la silice précipitée ou la silice Sylopol 948 a permis d'obtenir des cristaux de zéolithe Y d'environ 600 nm avec un

rapport Si/Al proche de 2,1. Zhao et al.¹²⁵ ont mis au point un protocole de synthèse consistant tout d'abord à préparer deux gels de composition molaire $15 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 16 \text{ Na}_2\text{O} : 325 \text{ H}_2\text{O}$, l'un subissant une période de mûrissement à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 heures (gel RT) et l'autre étant agité à $4 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 2 jours, puis à $35 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 heures (gel LT). Ensuite, plusieurs échantillons ont été préparés : l'échantillon 1 est obtenu en mélangeant un gel de composition molaire $8,4 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,8 \text{ Na}_2\text{O} : 209 \text{ H}_2\text{O}$ avec 5 % en moles du gel RT. Sachant qu'un milieu réactionnel moins basique favorise la formation de zéolithe Y riche en silice, les auteurs ont choisi une composition molaire ($8,4 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 2,3 \text{ Na}_2\text{O} : 209 \text{ H}_2\text{O}$) avec un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus faible que l'échantillon 1 pour concevoir trois autres échantillons : l'échantillon 2 est préparé en utilisant 8 % en moles du gel RT, tandis que les échantillons 3 et 4 sont préparés en utilisant respectivement 8 % en moles et 30 % en moles du gel LT. Les durées de cristallisation à $100 \text{ }^\circ\text{C}$ sont de 36, 115, 39 et 30 heures pour les échantillons 1, 2, 3 et 4 respectivement. D'après les diffractogrammes de rayons X, les auteurs ont observé que le taux de cristallisation de l'échantillon 2 est légèrement inférieur à celui des autres. Le rapport Si/Al a été calculé de trois manières différentes, par diffraction de rayons X, spectroscopie de fluorescence X et résonance magnétique nucléaire du solide du silicium 29. Les valeurs déterminées par ces trois techniques concordent. Il en ressort que les rapports Si/Al les plus élevés sont obtenus pour les échantillons 3 et 4 préparés à partir du gel mûri à basse température (gel LT), ceux-ci sont compris entre 3,1 et 3,2 (échantillon 3) ou 3,0 et 3,1 (échantillon 4). La taille des cristaux varie de 300 à 500 nm pour l'échantillon 3 et de 100 à 300 nm pour l'échantillon 4. Selon les auteurs de cet article, le mûrissement du premier gel en-dessous de la température ambiante a permis d'augmenter le rapport Si/Al du produit final. Cependant la présence de quelques pics non indexables dans la structure de type **FAU** laisserait supposer que les matériaux obtenus possèdent des impuretés. Le protocole de synthèse suivi par Yin et al.¹²⁶ ressemble beaucoup au précédent. Un premier gel a été préparé, puis mélangé avec un second pour obtenir une composition molaire finale de $8,4 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 3,4 \text{ Na}_2\text{O} : 249 \text{ H}_2\text{O}$. La suspension a été chauffée $100 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 10 heures. Grâce à cette méthode, les auteurs ont affirmé avoir obtenu des nanocristaux de zéolithe Y de 100 nm, sans calculer le rapport Si/Al.

A travers l'article « A simple synthesis procedure to prepare nanosized faujasite crystals », Chavez et al.¹²⁷ ont décrit le protocole qui leur a permis d'obtenir

des cristaux de zéolithe Y de 100 nm. Néanmoins, le rapport Si/Al est très faible, il est égal à 1,5. Dans cet article, ils ont étudié l'influence de l'alcalinité, de la durée du traitement hydrothermal et du mûrissement. Ils en ont conclu qu'une augmentation de la quantité de Na₂O dans le milieu réactionnel conduit à l'obtention de cristaux de plus petites tailles (pics de diffraction moins intenses et plus larges), à une diminution du rendement (en raison d'une plus grande solubilité des espèces silicates et aluminates dans le milieu) et à une baisse du taux de cristallisation des zéolithes obtenues. Ils ont aussi observé qu'une prolongation de la durée de cristallisation entraîne l'apparition d'une phase parasite, la zéolithe de type **GIS** et qu'une prolongation de la durée de mûrissement favorise la formation de nombreux nucléi, formant des cristaux plus petits. Tout récemment, Tang et al.¹²⁸ ont publié un article sur l'obtention d'un assemblage de nanocristaux de zéolithe Y. Mais, si l'on se réfère aux images de microscopie électronique en transmission, il semblerait que cet assemblage de nanocristaux corresponde en réalité, à un assemblage de nanodomains cristallins formant des cristaux de taille comprise entre 400 et 900 nm. Les synthèses ont été réalisées à 75 °C pendant 16 heures, sans agent organique structurant. De nouveau, ces auteurs ont revendiqué la formation de zéolithe Y, alors qu'aucune information concernant le rapport Si/Al n'est mentionnée.

Certains chercheurs ont essayé de trouver une alternative à l'utilisation d'agent organique structurant. Par exemple, Poerio et al.¹²⁹ ont pu synthétiser des nanocristaux de zéolithe Y, à l'aide de membranes de type **FAU** de 4 µm d'épaisseur. Ces membranes ont été formées sur la face intérieure de supports tubulaires d' α -Al₂O₃. Elles ont ensuite été placées dans un autoclave avec un mélange réactionnel de composition molaire 13,76 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 32,34 NaOH : 460 H₂O. Afin d'avoir une nucléation plus efficace et plus homogène, un autre mélange de composition molaire 13,76 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 32,34 NaOH : 285 H₂O avec une teneur en eau réduite a également été étudié. Les deux suspensions ont subi un mûrissement à température ambiante de 6 heures sous agitation. La cristallisation a été effectuée à une température de 100 °C pendant 6 heures. A l'issue de cette étape, les membranes ont été retirées et la poudre de zéolithe récupérée après plusieurs centrifugations et un séchage à température ambiante. Le rapport Si/Al des zéolithes synthétisées est égal à 1,6-1,7 et le diamètre moyen des cristaux est soit de 190 nm, si la composition de départ contient 460 H₂O ou de 125 nm avec 285 H₂O. La même équipe¹³⁰ a aussi utilisé des germes de microcristaux de zéolithe X

déposés sur des supports tubulaires d' α - Al_2O_3 , pour synthétiser des nanocristaux de zéolithe Y sans matière organique. Ces cristaux ont été obtenus à une température proche de la température ambiante (30 °C) pendant 24 heures, à partir d'un mélange riche en précurseurs hydroxyles de composition molaire 4,3 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 15,2 NaOH : 321,4 H_2O . Les auteurs ont précisé que les supports de germes peuvent être réutilisés pour les synthèses suivantes, permettant ainsi une réduction notable du coût de production de ces zéolithes. Le protocole qui leur a permis d'obtenir des cristaux de taille comprise entre 100 et 200 nm avec un rapport Si/Al égal à 2 est illustré en **Figure I.15**. Comme Tang et al., il semblerait qu'ils aient confondu les termes « nanocristaux » et « nanodomains cristallins ».

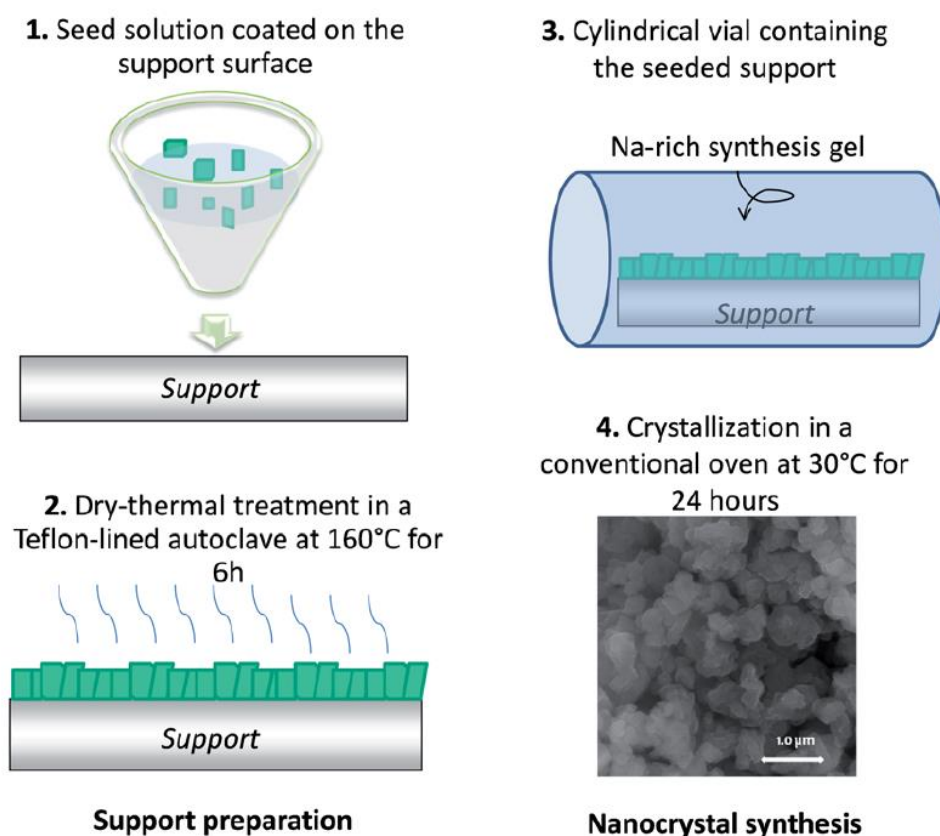


Figure I.15 (issue de la référence 130) : Représentation schématique du protocole de synthèse, utilisant des germes de microcristaux de zéolithe X déposés sur des supports tubulaires d' α - Al_2O_3 pour synthétiser des nanocristaux de zéolithe Y.

Le **Tableau I.2** ci-dessous résume les principales études réalisées sur la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y de diamètre supérieur à 100 nm, obtenus en présence ou en absence d'agent organique structurant.

Tableau I.2 : Nanocristaux de zéolithe Y de diamètre supérieur à 100 nanomètres.

Conditions de synthèse			Rapport Si/Al ^a	Taille des cristaux	Réf.
Température (°C)	Durée de cristallisation	Agents organiques			
60, 100	24 heures	TMAOH ^b	1,6-1,8	200 nm	115
50, 100	24-48 heures, 30 heures	TMAOH	n.i ^d	150-600 nm	116
100	n.i	TMAOH	n.i	100 nm	117
90	2 jours	TMOAC ^c	n.i	500 nm-1,5µm	118
40, 60	24 heures, 48 heures	aucun	n.i	120-850 nm	119
60 et 95	n.i	aucun	2,5	100 nm	120
25, 38, 60	24 heures, 24 heures, 48 heures	aucun	1,7	400 nm	121
25, 38, 60	24 heures, 24 heures, 48 heures	aucun	1,8	320 ou 400 nm	122
100	4-7 heures	aucun	≈ 2	150-200 nm	123
100	48 heures	aucun	≈ 2,1	≈ 600 nm	124
100	30-115 heures	aucun	3,0-3,2	100-500 nm	125
100	10 heures	aucun	n.i	100 nm	126
100	6 heures	aucun	1,5	100 nm	127
75	16 heures	aucun	n.i	400-900 nm	128
100	6 heures	Membrane FAU	1,6-1,7	125-190 nm	129
30	24 heures	Support FAU X	2	100-200 nm	130

^aSelon les techniques de caractérisation utilisées par les auteurs

^bTMAOH : hydroxyde de tétraméthylammonium

^cTMOAC : chlorure d'ammonium N,N-diéthyl-N-cétyl-N-(3-triméthoxysilylpropyl)

^dn.i : non indiqué

6.2.2. Synthèse de nanocristaux de zéolithe Y de diamètre nettement inférieur à 100 nanomètres

Malgré les inconvénients soulevés dans la partie précédente, la course à l'obtention de nanocristaux toujours de plus en plus petits impose aux chercheurs de continuer à utiliser des agents organiques structurants, notamment l'hydroxyde ou le bromure de tétraméthylammonium (TMAOH ou TMABr) connus pour leur capacité à réduire considérablement la taille des cristaux.

En effet, Zhu et al.¹³¹ ont synthétisé en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium, des nanocristaux de zéolithe Y de 80 nm, avec un rapport Si/Al de 1,8. Cette synthèse a été réalisée en utilisant du tétraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice, de la poudre d'aluminium, du chlorure de sodium et de l'hydroxyde de tétraméthylammonium. Une fois ce mélange préparé et mûri durant 2 jours, celui-ci est versé dans un flacon en polypropylène qui est placé dans une étuve à 100 °C pendant 14 jours. Dans cet article, les auteurs ont souligné l'importance des réactifs utilisés, car les sources de silice, d'aluminium, du métal alcalin ou la présence de sels peuvent affecter la durée de cristallisation, mais aussi la taille et la morphologie des cristaux. A partir d'une solution claire de composition molaire 10 SiO₂ : 2,3 Al₂O₃ : 0,15 Na₂O : 5,5 (TMA)₂O : 570 H₂O, Mintova et al.⁵¹ ont synthétisé des nanocristaux de 50 nm environ. La cristallisation a été effectuée à 100 °C, après une étape de mûrissement de 30 minutes. Leur étude a principalement porté sur les processus de nucléation et de croissance, qui se produisent au cours de la synthèse de zéolithe Y. D'autres chercheurs comme Katsiotis et al.¹³² ont repris ce protocole de synthèse et ont obtenu des nanocristaux de zéolithe Y sous forme sodique de 66 nm environ, avec un rapport Si/Al égal à 1,7. Ils ont ensuite réalisé trois échanges cationiques avec une solution de chlorure d'ammonium pour obtenir la forme protonée de la zéolithe Y (après traitement thermique), qui sera ensuite étudiée de manière très approfondie par résonance magnétique nucléaire du solide. Le protocole de Mintova et al. a également inspiré Taufiqurrahmi et al.¹³³ pour la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y. Ils ont obtenu des cristaux de 50 nm environ, à partir d'un mélange de composition molaire 1 SiO₂ : 0,29 Al₂O₃ : 0,0094 Na₂O : 0,72 (TMA)₂O : 182,82 H₂O ayant subi une période de mûrissement à température ambiante de 3 jours, avant d'être chauffé à 100 °C pendant 6 jours. Néanmoins, le rapport Si/Al de leurs matériaux n'a pas été déterminé. Les

recherches de Li et al.¹³⁴ ont porté sur les cinétiques de nucléation/cristallisation des suspensions colloïdales de nanocristaux de zéolithe de type **FAU**. Toujours en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium, ils ont décrit la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y, ayant une taille de 75 nm et un rapport Si/Al égal à 1,9. De tels cristaux ont été obtenus grâce à une étape de cristallisation effectuée à 100 °C pendant 7 jours. La méthode de synthèse utilisée par Song et al.¹³⁵ est une version modifiée de celle développée par Li et al. L'étape de cristallisation a lieu à 95 °C dans un bain d'huile pendant 84 heures, avec ou sans agitation. Le fait que le mélange réactionnel soit agité ou non durant cette période n'a pas affecté le rapport Si/Al des matériaux, qui reste égal à 1,8. Cependant, cela a influencé la taille finale des cristaux. En effet, lorsqu'une agitation magnétique a lieu, les cristaux ont un diamètre de 23 nm en moyenne contre 50 nm en absence d'agitation. En s'inspirant de ce qui a été effectué avec les microcristaux, Song, Grassian et Larsen^{85,87} ont réutilisé la solution de synthèse obtenue après centrifugation, comme une source de réactifs pour les synthèses suivantes. Par exemple, ils ont choisi comme point de départ, une composition molaire en gel de 2,0 Si : 1,0 Al : 0,07 Na : 2,4 TMAOH : 132 H₂O : 3,0 i-PrOH : 8,0 EtOH, avec l'isopropanol (i-PrOH) et l'éthanol (EtOH) les produits issus de l'hydrolyse de l'isopropoxyde d'aluminium (source d'aluminium) et du TEOS^{***} (source de silice), respectivement. Le mélange a été chauffé à 90 °C sous agitation pendant 144 heures pour le premier lot et pendant 48 heures pour les lots suivants. Après centrifugation, la solution claire a de nouveau été remise dans un flacon en verre, en ajoutant une quantité de NaOH identique à celle incorporée dans la composition molaire initiale (**Figure I.16**). La taille des cristaux de zéolithe Y synthétisés, à partir de solutions claires recyclées varie entre 20 et 31 nm et leur rapport Si/Al reste constant et égal à 1,8. Ces auteurs ont également remarqué qu'une faible température de synthèse induit une nucléation et une croissance des cristaux plus lente. Une augmentation de la durée de synthèse sera donc nécessaire pour obtenir des matériaux cristallisés. Les travaux présentés par Rasouli et al.¹³⁶ concernent l'effet de nanocristaux de zéolithe Y de 20 nm de diamètre, avec un rapport Si/Al égal à 2,4 sur la séparation du méta-xylène. Afin d'effectuer cette étude, ces cristaux ont été synthétisés à partir de la composition molaire en gel 1 SiO₂ : 0,2 Al₂O₃ : 0,001 Na₂O : 0,7 (TMA)₂O : 115 H₂O. La période de mûrissement est

*** TEOS : Tétrahéthylorthosilicate

comprise entre 30 et 50 heures et l'étape de cristallisation se produit entre 90 et 160 °C pendant 48 à 72 heures.

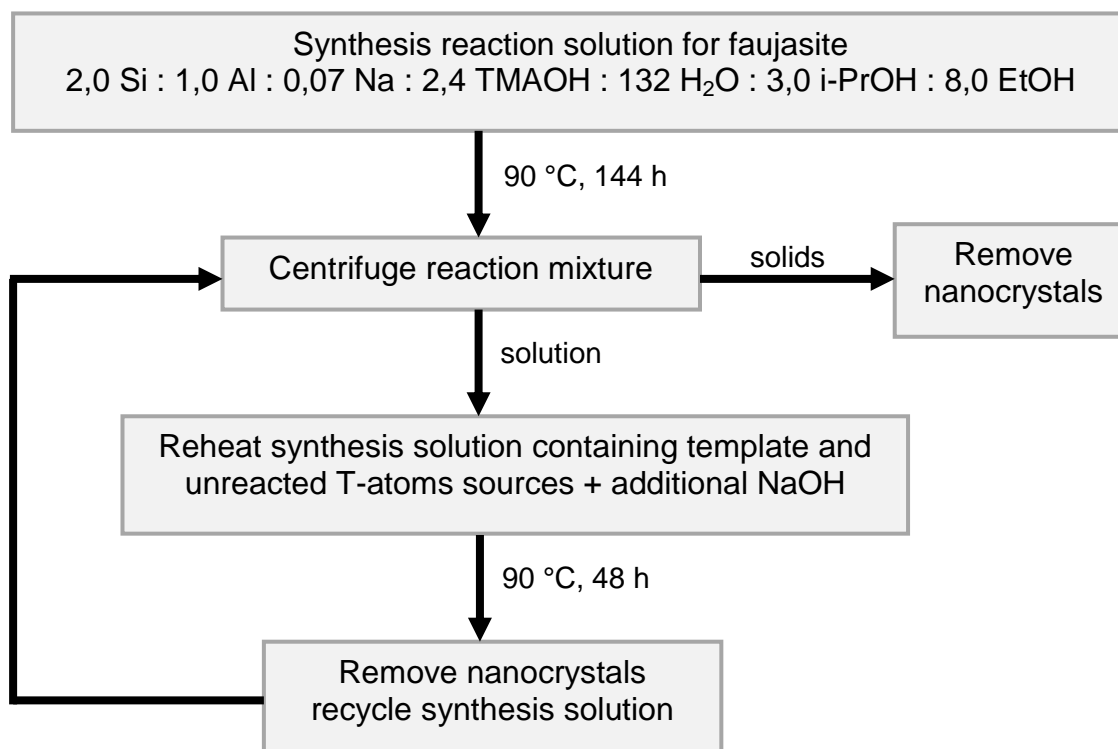


Figure I.16 (issue de la référence 85) : Représentation schématique du protocole permettant d'obtenir des nanocristaux de zéolithe Y, en recyclant la solution de synthèse récupérée par centrifugation.

La **Figure I.17**¹³⁷ montre les différentes étapes nécessaires à l'obtention de nanocristaux de zéolithe Y, étudiés dans ce cas précis pour leurs propriétés d'adsorption de gaz. Les auteurs ont réalisé des synthèses, à partir de plusieurs compositions molaires α SiO₂ : β Al₂O₃ : γ Na₂O : δ (TMA)₂O : 100 H₂O (avec α = 4,18 ; 2,71 ; 2,38 ; 2,00 β = 0,63 ; 0,41 ; 0,36 ; 0,30 γ = 0,029 ; 0,019 ; 0,017 ; 0,014 et δ = 2,38 ; 1,54 ; 1,35 ; 1,14). Le rapport molaire SiO₂/Al₂O₃ du milieu réactionnel reste constant et égal à 6,6. D'après leurs résultats, seule la composition molaire 4,18 SiO₂ : 0,63 Al₂O₃ : 0,029 Na₂O : 2,38 (TMA)₂O : 100 H₂O a permis d'obtenir une zéolithe Y sans impureté. Les matériaux synthétisés à partir des autres compositions molaires sont constitués de zéolithe Y en grande majorité et de zéolithe A en petite quantité. Les nanocristaux de zéolithe Y pure synthétisés selon ce protocole ont une taille de 40 nm et un rapport Si/Al proche de 1,8.

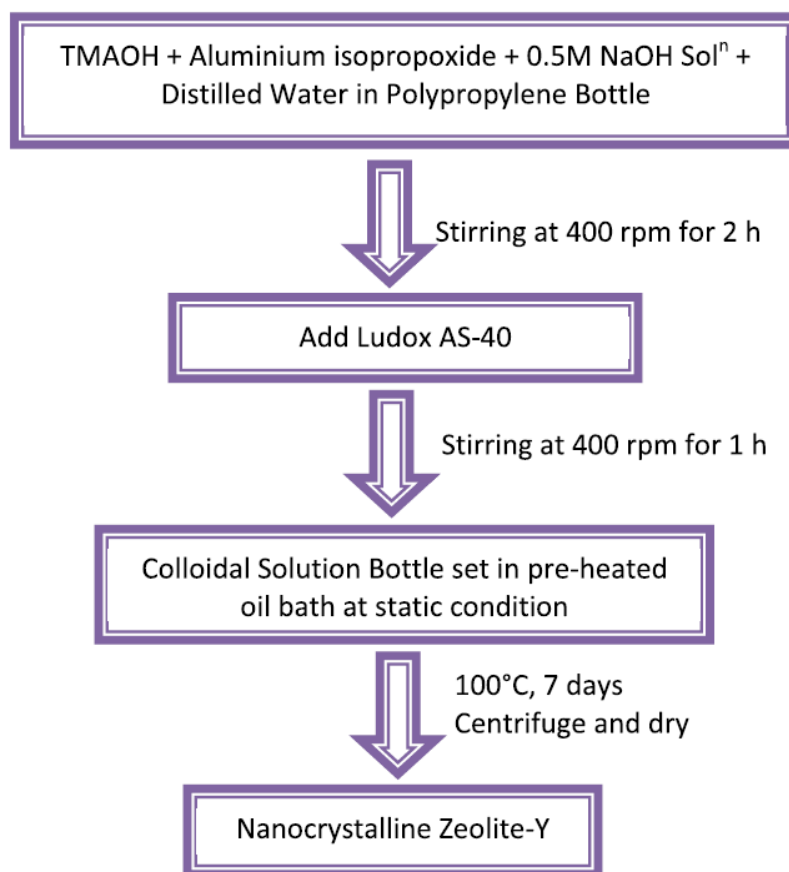


Figure I.17 (issue de la référence 137) : Représentation schématique du protocole de synthèse permettant d'obtenir des nanocristaux de zéolithe Y.

Holmberg et al.¹³⁸ ont développé une autre technique de synthèse pour la production de nanocristaux de zéolithe Y. Ils ont ajouté dans le milieu réactionnel du bromure de tétraméthylammonium, comme seconde source d'agent organique structurant en complément de l'hydroxyde de tétraméthylammonium. L'optimisation des concentrations des cations tétraméthylammonium et des anions présents en solution leur ont permis d'obtenir des nanocristaux très bien cristallisés, à partir de la composition molaire 4,35 SiO₂ : 1,00 Al₂O₃ : 0,048 Na₂O : 2,40 (TMA)₂O(2OH⁻) : 1,2 (TMA)₂O(2Br⁻) : 249,00 H₂O. Le mélange a été mûri pendant 3 jours à température ambiante sous forte agitation et chauffé dans un bain d'huile sous agitation à 100 °C durant 75 heures. Il en résulte la formation de cristaux ayant une taille de 32 nm (**Figure I.18**) avec un rapport Si/Al proche de 2,2 ou 2,4, en fonction de la technique de caractérisation utilisée : résonance magnétique nucléaire du solide du silicium 29 ou ICP OES^{†††}, respectivement. En comparant ces résultats à ceux qu'ils ont

††† ICP OES : « Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrophotometry »

obtenus pour la synthèse de cristaux de zéolithe Y en présence d'hydroxyde de tétraméthylammonium uniquement, les auteurs ont conclu que l'ajout du bromure de tétraméthylammonium permet d'améliorer le rendement, de stabiliser la taille des cristaux à une échelle nanométrique inférieure à 40 nm et augmente la nucléation (réduisant ainsi le diamètre final des cristaux). Pour un rapport TMABr/TMAOH égal à 0,88, cette même équipe¹³⁹ a synthétisé des nanocristaux ayant une taille comprise entre 30 et 40 nm avec un rapport Si/Al très élevé, de l'ordre de 2,9, lorsque le mélange réactionnel obtenu à partir de la composition molaire ci-dessus est chauffé à 100 °C pendant au moins 6 jours. Yin et al.¹⁴⁰ ont repris la composition molaire en gel et le protocole de Holmberg et al.¹³⁸ à la différence que la pseudoboehmite est utilisée à la place de l'isopropoxyde d'aluminium (comme source d'aluminium) et que l'étape de cristallisation est réalisée sans agitation. Le diamètre des cristaux, compris entre 40 et 90 nm (avec une valeur moyenne de 55 nm) est légèrement supérieur à l'intervalle proposé par Holmberg et al. Le rapport Si/Al, déterminé par ICP OES est identique (Si/Al = 2,4).

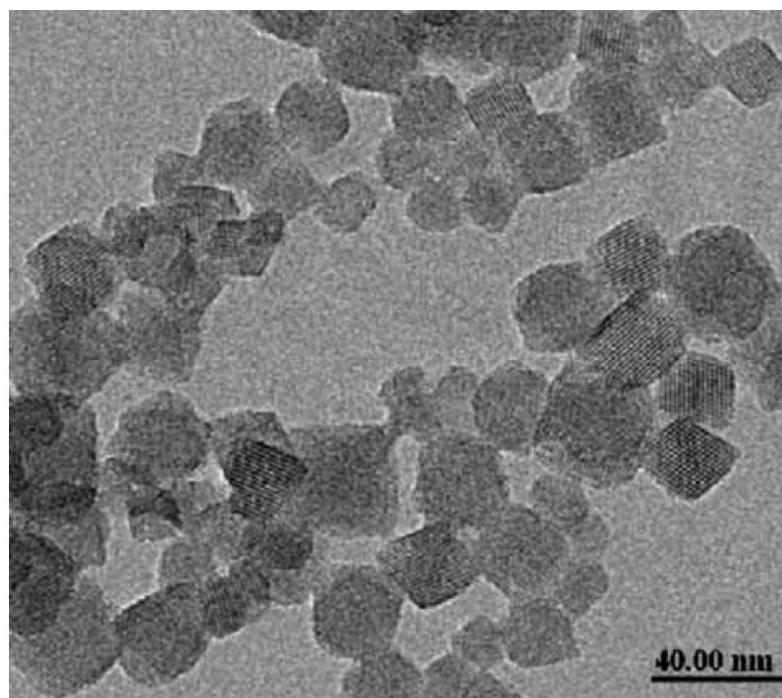


Figure I.18 (issue de la référence 138) : Image de microscopie électronique en transmission de nanocristaux de zéolithe Y.

Les synthèses réalisées par Morales-Pacheco et al.¹⁴¹ ont été effectuées à 95 °C. Une solution claire est obtenue en dissolvant l'hydroxyde de tétraméthylammonium dans de l'eau déminéralisée et en ajoutant l'isopropoxyde d'aluminium. Ensuite, le bromure de tétraméthylammonium et le tétraéthylorthosilicate sont incorporés à la solution précédente sous agitation. Après 24 heures de mûrissement à température ambiante sous forte agitation, 0,4 mL d'une solution d'hydroxyde de sodium de concentration 0,1 mol/L sont versés dans le milieu réactionnel. La cristallisation se produit à 95 °C pendant 140 heures. En cours de synthèse, la même solution alcaline est ajoutée périodiquement toutes les 12 heures jusqu'à ce qu'un gel de composition molaire $3,4 \text{ SiO}_2 : 1,0 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 0,43 \text{ Na}_2\text{O} : 2,4 (\text{TMA})_2\text{O} : 370 \text{ H}_2\text{O}$ soit formé. Les cristaux récupérés après trois lavages par centrifugation et une calcination à 550 °C pendant 4 heures (pour éliminer la matière organique) ont une taille moyenne de 22 nm et un rapport Si/Al de 1,7. Les auteurs ont également étudié la forme protonée de ces nanocristaux de zéolithe Y. Cette dernière a été obtenue après trois échanges ioniques effectués à 27 °C pendant 3 heures, dans une solution de nitrate d'ammonium à 1 mol/L, suivis d'une calcination à 550 °C pour décomposer les ions ammonium. D'après les diffractogrammes de rayons X présentés, ce traitement thermique aurait provoqué une amorphisation notable des cristaux. Dans un autre article écrit par les mêmes auteurs¹⁴², les cristaux synthétisés selon le protocole ci-dessus ont servi à effectuer le craquage catalytique du 1,3,5-triisopropylbenzène.

Les synthèses conventionnelles de nanocristaux de faujasite sont limitées par un faible rendement (< 10 %) et une longue durée (plusieurs jours). Dans leur étude, Wang et al.¹⁴³ ont principalement étudié la synthèse de nanocristaux par un procédé d'hydratation/déshydratation hydrothermale, appelé DRHT. La méthode DRHT (**Figure I.19**) implique l'évaporation d'une certaine quantité d'eau du mélange réactionnel par distillation, pendant le processus hydrothermal. Le milieu devenant plus concentré, celui-ci est ensuite chauffé et réhydraté avec la même quantité d'eau préalablement évaporée. L'ensemble de ce procédé se déroule dans des conditions de reflux. Pour ce faire, ils ont repris le gel étudié par Holmberg et al.¹³⁸ qu'ils ont laissé mûrir 3 jours et noté AgCompA. Dans un premier temps, un volume de 25 mL (correspondant à 25 % d'eau) est évaporé de la suspension AgCompA de 100 mL par distillation pendant 30 minutes, suivi d'un reflux de 19 heures, puis d'une réhydratation de 30 minutes. Les nanocristaux de faujasite et le surnageant sont

séparés par centrifugation. Dans un deuxième temps, ce dernier est soumis à 6 cycles de DRHT impliquant 30 minutes de déshydratation (40 % d'eau retirée), 30 minutes de reflux et 30 minutes de réhydratation avec une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium, ajoutée durant chaque étape de réhydratation. Ce protocole dure 29 heures et l'unique centrifugation nécessaire à la récupération du produit final permet de réaliser des synthèses avec un rendement de 93 %. Les cristaux obtenus ont une taille de 29 nm et un rapport Si/Al légèrement inférieur à 1,8 (**Figure I.20**).

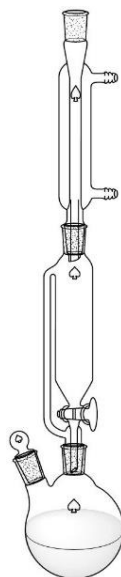


Figure I.19 (issue de la référence 143) : Représentation schématique du réacteur utilisé pour le procédé d'hydratation/déshydratation hydrothermale (DRHT).

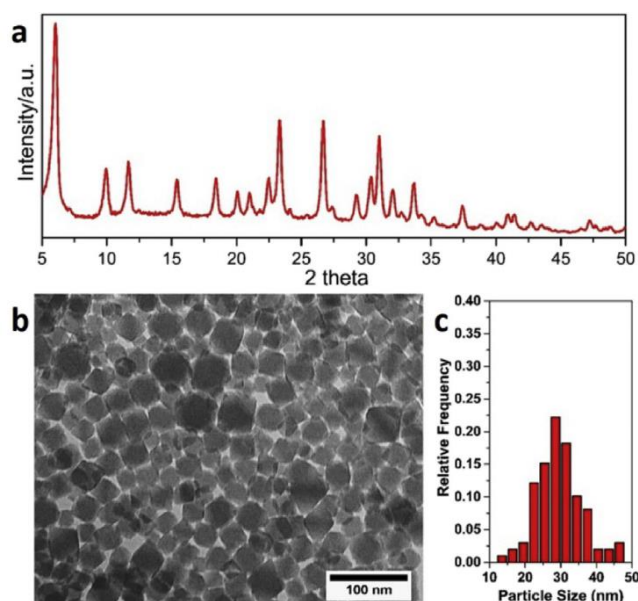


Figure I.20 (issue de la référence 143) : a) diffractogramme de rayons X b) image de microscopie électronique en transmission c) distribution en taille des nanocristaux de zéolithe Y synthétisés selon le procédé d'hydratation/déshydratation hydrothermale (DRHT).

Alors que les paragraphes précédents laisseraient à penser que la présence d'agent organique structurant (l'hydroxyde et/ou le bromure de tétraméthylammonium) serait indispensable à la formation de nanocristaux de zéolithe Y de diamètre nettement inférieur à 100 nm, Awala et al.¹⁴⁴ ont créé la surprise en synthétisant des nanocristaux de 10 ou de 70 nm, de rapport Si/Al compris entre 1,6 et 1,7 sans utiliser d'agent organique structurant (**Figure I.21**). Pour cela, ils ont mis au point le protocole suivant : une solution d'aluminate de sodium a été préparée et mélangée à une solution d'hydroxyde de sodium, contenant de la silice colloïdale refroidie à 4 °C. Cet abaissement de température diminue les cinétiques de polymérisation et permet d'obtenir des particules uniformes en composition et en taille. En conséquence, chaque nucléus formé pendant le processus de nucléation se transformera en un cristal au cours du chauffage. Le contrôle de l'étape de nucléation a l'avantage de limiter considérablement le mûrissement d'Ostwald, garantissant une distribution en taille des cristaux plus étroite. Les cristaux de 10 nm ont été synthétisés à partir d'un mélange de composition molaire 10 SiO₂ : 0,7 Al₂O₃ : 9 Na₂O : 160 H₂O mûri pendant 24 heures à température ambiante, puis chauffé à 50 °C durant 45 heures. Pour obtenir les cristaux de 70 nm, la teneur en hydroxyde de sodium du milieu réactionnel a été légèrement diminuée (10 SiO₂ : 0,7 Al₂O₃ : 8 Na₂O : 160 H₂O) et l'étape de cristallisation a été effectuée à 120 °C pendant 70 minutes.

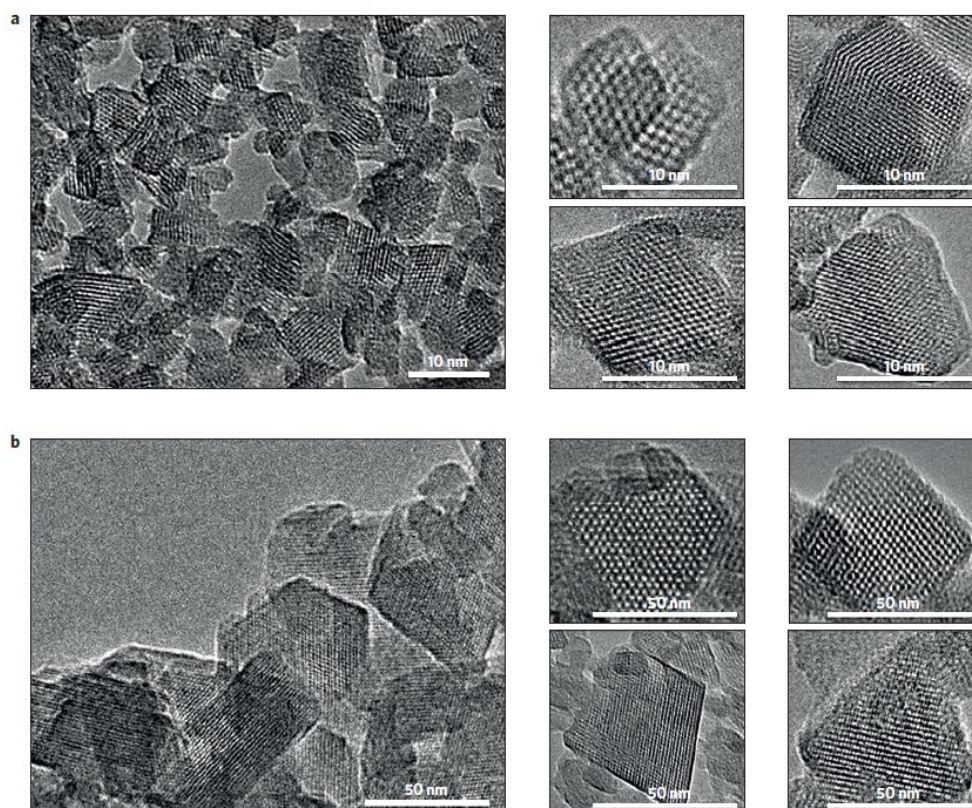


Figure I.21 (issue de la référence 144) : Images de microscopie électronique en transmission de nanocristaux de zéolithe Y synthétisés en absence d'agent organique structurant et ayant une taille de a) 10 nm b) 70 nm.

Le **Tableau I.3** ci-dessous résume les principales études réalisées sur la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y de diamètre strictement inférieur à 100 nm, obtenus en présence ou en absence d'agent organique structurant.

Tableau I.3 : Nanocristaux de zéolithe Y de diamètre nettement inférieur à 100 nanomètres.

Conditions de synthèse			Rapport Si/Al ^a	Taille des cristaux	Réf.
Température (°C)	Durée de cristallisation	Agents organiques			
100	14 jours	TMAOH ^b	1,8	80 nm	131
100	n.i	TMAOH	n.i ^d	≈ 50 nm	51
100	72 heures	TMAOH	1,7	≈ 66 nm	132
100	6 jours	TMAOH	n.i	50 nm	133
100	7 jours	TMAOH	1,9	75 nm	134
95	84 heures	TMAOH	1,8	23 ou 50 nm	135
90	144 heures	TMAOH	1,8	20-31 nm	85
90-160	48-72 heures	TMAOH	2,4	20 nm	136
100	7 jours	TMAOH	≈ 1,8	40 nm	137
100	75 heures	TMAOH+TMABr ^c	2,2-2,4	32 nm	138
100	≥ 6 jours	TMAOH+TMABr	2,9	30-40 nm	139
100	96 heures	TMAOH+TMABr	2,4	40-90 nm	140
95	140 heures	TMAOH+TMABr	1,7	22 nm	141
Méthode DRHT	29 heures	TMAOH+TMABr	≈ 1,8	29 nm	143
50	45 heures	aucun	1,6-1,7	10 nm	144
120	70 minutes			70 nm	

^aSelon les techniques de caractérisation utilisées par les auteurs

^bTMAOH : hydroxyde de tétraméthylammonium

^cTMABr : bromure de tétraméthylammonium

^dn.i : non indiqué

L'état de l'art concernant l'obtention de la forme protonée de nanocristaux de zéolithe et plus particulièrement de la zéolithe Y sera présenté dans l'introduction du **Chapitre VI**.

7. Conclusion et objectifs

Certaines zéolithes existant à l'état naturel ont pu être reproduites en laboratoire. Pourtant, les mécanismes de synthèse très complexes ne sont pas encore entièrement élucidés. La formation d'un type structural en particulier dépend de nombreux paramètres, comme la composition du milieu réactionnel, les sources de réactifs choisies, le rapport Si/Al, l'alcalinité, la teneur en eau, les cations inorganiques, la présence ou pas d'agent organique structurant, l'utilisation de solvant autre que l'eau, la température de synthèse, le mûrissement, l'agitation ou encore l'ensemencement par des germes cristallins.

Actuellement, grâce à leurs propriétés les zéolithes sont couramment utilisées pour l'échange ionique, l'adsorption et la séparation de molécules ou la catalyse hétérogène.

Les premiers travaux décrivant la synthèse directe de microcristaux de zéolithe de type **FAU** à haut rapport Si/Al ($4 \leq \text{Si/Al} < 5$, EMC-1) ont mis en évidence l'importance de l'éther-couronne « 15-crown-15 » comme agent organique structurant. Par la suite, d'autres molécules organiques possédant le groupement $-\text{OCH}_2\text{CH}_2-$ (également présent dans les éther-couronnes) ou l'hydroxyde de tétraéthylammonium ont permis d'obtenir des cristaux de zéolithe Y avec un rapport Si/Al proche de 4. Or, il a été montré que la présence de matière organique induit des coûts de production élevés, à cause des hautes températures de calcination nécessaires à leur élimination, provoquant également des problèmes de contamination des eaux et de pollution de l'air. En conséquence, des microcristaux de zéolithe Y ont été synthétisés en absence d'agent organique structurant, mais leur rapport Si/Al est fortement diminué (Si/Al égal à 2,6).

Les nanocristaux présentent de sérieux avantages par rapport aux microcristaux. Ils disposent d'une surface externe plus grande, d'un chemin diffusionnel plus court (permettant d'améliorer leur activité catalytique) et leur tendance à former du coke est négligeable. Ce sont dans ces perspectives que de nombreux articles ont été publiés. Parmi eux, nous avons distingué les cristaux de diamètre nettement supérieur à la centaine de nanomètre, dont les résultats présentés indiquent que le rapport Si/Al n'excède pas 2,1 pour des matériaux purs et entièrement cristallisés et ceux ayant une taille nettement inférieure à 100 nanomètres. Pour ces derniers, l'absence d'agent organique structurant est

défavorable à l'obtention d'un rapport Si/Al élevé, puisque seuls des cristaux de taille égal à 10 ou 70 nm, avec un rapport Si/Al légèrement inférieur à 1,7 ont pu être synthétisés. Tandis qu'en présence d'hydroxyde et de bromure de tétraméthylammonium, des cristaux avec un rapport Si/Al proche de 3 et ayant un diamètre compris entre 30 et 40 nm ont été obtenus.

L'objectif de ce travail de thèse consiste à maximiser la sélectivité en distillats moyens, en diminuant le temps de séjour des molécules d'hydrocarbures dans la structure zéolithique, dans le but de réduire les réactions de surcraquage. En vue des résultats de la littérature, cette thèse est focalisée sur la synthèse (en absence d'agent organique structurant) de nanocristaux de zéolithe Y de type structural **FAU**. Ces cristaux devront avoir une taille inférieure à 200 nm et un rapport Si/Al de charpente compris entre 2,5 et 5, pour qu'ils puissent rester stables lors des traitements post-synthèses. Ces traitements s'avèrent être indispensables pour atteindre le rapport Si/Al des zéolithes Y ultra-stabilisées (USY) utilisées pour le procédé d'hydrocraquage. Une étude approfondie, concernant l'obtention de la forme protonée de ces nanocristaux a également été réalisée.

A la suite de cette étude bibliographique, l'influence de la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel sera décrite et un diagramme de phase ternaire illustrant le domaine de formation des nanocristaux de zéolithe Y sera également présenté. Ensuite, une stratégie basée sur l'ajout d'une source de silice pendant la synthèse sera développée pour répondre au mieux, aux objectifs énoncés précédemment. L'obtention de zéolithe Y, à partir du procédé « gel de nucléation-gel de croissance » fera l'objet d'une étude préliminaire. Puis, une problématique concernant le faible volume microporeux, fréquemment observé des nanocristaux de zéolithe de type **FAU** sera soulevée. Enfin, nous nous intéresserons à l'obtention de la forme protonée de nanocristaux de zéolithe Y avec une porosité accessible.

Références bibliographiques

- ¹ A.F. Cronstedt, *Akad. Handl.* **17**, 120 (1756).
- ² R.M. Barrer, in *Surf. Organomet. Chem. Mol. Approaches Surf. Catal.*, edited by J.-M. Basset, B.C. Gates, J.-P. Candy, A. Choplin, M. Leconte, F. Quignard, and C. Santini (Springer Netherlands, Dordrecht, 1988), pp. 221–244.
- ³ H. de St. Claire Deville, *C.R. Séances Acad. Sci.* **54**, 324 (1862).
- ⁴ W.H. Taylor, *Z. Kristallogr.* **74**, 1 (1930).
- ⁵ L. Pauling, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **16**, 453 (1930).
- ⁶ E.M. Flanigen, R.W. Broach, and S.T. Wilson, in *Zeolites Ind. Sep. Catal.*, edited by S. Kulprathipanja (John Wiley & Sons, 2010), pp. 1–26.
- ⁷ W.A. Deer, R.A. Howie, and J. Zussman, *John Wiley & Sons* **4**, (1963).
- ⁸ D.W. Breck, *J. Chem. Educ.* **41**, 678 (1964).
- ⁹ M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051 (2015).
- ¹⁰ R.M. Milton, US2882244 (1959).
- ¹¹ D.W. Breck, US3130007 (1964).
- ¹² F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, and L. Huve, *Zeolites* **10**, 546 (1990).
- ¹³ D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves* (John Wiley & Sons, 1974).
- ¹⁴ G. Kühn, *Microporous Mesoporous Mater.* **22**, 515 (1998).
- ¹⁵ W. Meise and F.E. Schwochow, in *Mol. Sieves* (American Chemical Society, 1973), pp. 169–178.
- ¹⁶ B. Lu, T. Tsuda, H. Sasaki, Y. Oumi, K. Itabashi, T. Teranishi, and T. Sano, *Chem. Mater.* **16**, 286 (2004).
- ¹⁷ H. Lechert, *Microporous Mesoporous Mater.* **22**, 519 (1998).
- ¹⁸ M.A. Cambor, L.A. Villaescusa, and M.J. Díaz-Cabañas, *Top. Catal.* **9**, 59 (1999).
- ¹⁹ S.I. Zones, S.-J. Hwang, S. Elomari, I. Ogino, M.E. Davis, and A.W. Burton, *Comptes Rendus Chim.* **8**, 267 (2005).
- ²⁰ A. Corma, F. Rey, J. Rius, M.J. Sabater, and S. Valencia, *Nature* **431**, 287 (2004).
- ²¹ S.G. Fegan and B.M. Lowe, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **82**, 785 (1986).
- ²² E.-P. Ng, J.-M. Goupil, A. Vicente, C. Fernandez, R. Retoux, V. Valtchev, and S. Mintova, *Chem. Mater.* **24**, 4758 (2012).
- ²³ M. Miyamoto, T. Nakatani, Y. Fujioka, and K. Yogo, *Microporous Mesoporous Mater.* **206**, 67 (2015).
- ²⁴ X. Zhang, D. Tong, W. Jia, D. Tang, X. Li, and R. Yang, *Mater. Res. Bull.* **52**, 96 (2014).
- ²⁵ S.F. Mousavi, M. Jafari, M. Kazemimoghadam, and T. Mohammadi, *Ceram. Int.* **39**, 7149 (2013).
- ²⁶ R. Watanabe, T. Yokoi, and T. Tatsumi, *J. Colloid Interface Sci.* **356**, 434 (2011).
- ²⁷ H. Robson, *Verified Synthesis of Zeolitic Materials: Second Edition*, Second rev. ed. (Elsevier, Amsterdam, 2001).
- ²⁸ R.M. Barrer and P.J. Denny, *J. Chem. Soc.* 971 (1961).

- ²⁹ E.M. Flanigen, in *Mol. Sieves* (American Chemical Society, 1973), pp. 119–139.
- ³⁰ E.J.P. Feijen, J.A. Martens, and P.A. Jacobs, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, edited by H.G. Karge, J. Weitkamp, H. Pfeifer, and W. Hölderich (Elsevier, 1994), pp. 3–21.
- ³¹ J.-P. Gilson, in *Zeolite Microporous Solids Synth. Struct. React.*, edited by E.G. Derouane, F. Lemos, C. Naccache, and F.R. Ribeiro (Springer Netherlands, 1992), pp. 19–48.
- ³² B.M. Lok, T.R. Cannan, and C.A. Messina, *Zeolites* **3**, 282 (1983).
- ³³ Y. Kubota, M.M. Helmkamp, S.I. Zones, and M.E. Davis, *Microporous Mater.* **6**, 213 (1996).
- ³⁴ S.I. Zones and Y. Nakagawa, *Microporous Mater.* **2**, 557 (1994).
- ³⁵ A.V. Goretsky, L.W. Beck, S.I. Zones, and M.E. Davis, *Microporous Mesoporous Mater.* **28**, 387 (1999).
- ³⁶ D.M. Bibby and M.P. Dale, *Nature* **317**, 157 (1985).
- ³⁷ R.E. Morris and S.J. Weigel, *Chem. Soc. Rev.* **26**, 309 (1997).
- ³⁸ H. Kacirek and H. Lechert, *J. Phys. Chem.* **80**, 1291 (1976).
- ³⁹ J. Ciric, *J. Colloid Interface Sci.* **28**, 315 (1968).
- ⁴⁰ S.P. Zhdanov and N.N. Samulevich, *Proceedings of Fifth International Conference on Zeolites*, L.V.C. Rees (Hyden, London, 1980).
- ⁴¹ N.N. Feoktistova, S.P. Zhdanov, W. Lutz, and M. Büllow, *Zeolites* **9**, 136 (1989).
- ⁴² C.S. Cundy, B.M. Lowe, and D.M. Sinclair, *Faraday Discuss.* **95**, 235 (1993).
- ⁴³ J. Bronić, B. Subotić, I. Smit, and L.J.A. Despotović, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, edited by W.J. Mortier, P.J. Grobet, E.F. Vansant, and G. Schulz-Ekloff (Elsevier, 1988), pp. 107–114.
- ⁴⁴ T.A.M. Twomey, M. Mackay, H.P.C.E. Kuipers, and R.W. Thompson, *Zeolites* **14**, 162 (1994).
- ⁴⁵ Q. Li, B. Mihailova, D. Creaser, and J. Sterte, *Microporous Mesoporous Mater.* **43**, 51 (2001).
- ⁴⁶ M. Ogura, Y. Kawazu, H. Takahashi, and T. Okubo, *Chem. Mater.* **15**, 2661 (2003).
- ⁴⁷ F. Di Renzo, F. Remoué, P. Massiani, F. Fajula, F. Figueras, and T. Des Courières, *Zeolites* **11**, 539 (1991).
- ⁴⁸ N. Hanif, M.W. Anderson, V. Alfredsson, and O. Terasaki, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 3349 (2000).
- ⁴⁹ H. Kacirek and H. Lechert, *J. Phys. Chem.* **79**, 1589 (1975).
- ⁵⁰ V. Valtchev, S. Mintova, V. Dimov, A. Toneva, and D. Radev, *Zeolites* **15**, 193 (1995).
- ⁵¹ S. Mintova, N.H. Olson, and T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.* **38**, 3201 (1999).
- ⁵² E.M. Flanigen and D.W. Breck, 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, Cleveland, OH, Abstracts p. 33 (1960).
- ⁵³ E.M. Flanigen and D.W. Breck, 137th Meeting of the ACS, Division of Inorganic Chemistry, Cleveland, OH, Paper No. 82, (1960).
- ⁵⁴ R. Xu, W. Pang, J. Yu, Q. Huo, and J. Chen, *Chemistry of Zeolites and Related Porous Materials: Synthesis and Structure*, 1 edition (Wiley-Interscience, Singapore, 2007).

- ⁵⁵ X. Wenyang, L. Jianquan, L. Wenyuan, Z. Huiming, and L. Bingchang, *Zeolites* **9**, 468 (1989).
- ⁵⁶ R. Althoff, K. Unger, and F. Schüth, *Microporous Mater.* **2**, 563 (1994).
- ⁵⁷ G.T. Kerr, *J. Phys. Chem.* **70**, 1047 (1966).
- ⁵⁸ S.P. Zhdanov, in *Mol. Sieve Zeolites-I* (American Chemical Society, 1974), pp. 20–43.
- ⁵⁹ C.L. Angell and W.H. Flank, in *Mol. Sieves—II* (American Chemical Society, 1977), pp. 194–206.
- ⁶⁰ M.A. Nicolle, F. Di Renzo, F. Fajula, P. Espiau, and T. Des Courières, in *Proc. Ninth Int. Zeolite Conf.* (Butterworth-Heinemann, 1993), pp. 313–320.
- ⁶¹ C.S. Cundy and P.A. Cox, *Microporous Mesoporous Mater.* **82**, 1 (2005).
- ⁶² J. Grand, H. Awala, and S. Mintova, *CrystEngComm.* **18**, 650 (2016).
- ⁶³ B. Subotić, J. Bronić, and T. Antonić Jelić, in *Ordered Porous Solids* (Elsevier, Amsterdam, 2009), pp. 127–185.
- ⁶⁴ V. Nikolakis, D.G. Vlachos, and M. Tsapatsis, *Microporous Mesoporous Mater.* **21**, 337 (1998).
- ⁶⁵ S. Mintova, N.H. Olson, V. Valtchev, and T. Bein, *Science* **283**, 958 (1999).
- ⁶⁶ D.P. Serrano and R. van Grieken, *J. Mater. Chem.* **11**, 2391 (2001).
- ⁶⁷ G. Melinte, V. Georgieva, M.-A. Springuel-Huet, A. Nossov, O. Ersen, F. Guenneau, A. Gedeon, A. Palčić, K.N. Bozhilov, C. Pham-Huu, S. Qiu, S. Mintova, and V. Valtchev, *Chem. Eur. J.* **21**, 18316 (2015).
- ⁶⁸ M.D. Oleksiak, J.A. Soltis, M.T. Conato, R.L. Penn, and J.D. Rimer, *Chem. Mater.* (2016).
- ⁶⁹ A. Dyer and D. Keir, *Zeolites* **4**, 215 (1984).
- ⁷⁰ M. Pansini, *Miner. Deposita* **31**, 563 (1996).
- ⁷¹ N. Lauridant, *Zéolithisation de Supports En Aluminium Pour La Décontamination Moléculaire En Orbite*, Université de Haute-Alsace (UHA), 2012.
- ⁷² G. Rioland, *Elaboration de Matériaux Zéolithiques Pour La Décontamination Moléculaire En Orbite*, Université de Haute-Alsace, 2016.
- ⁷³ A. Stewart, *Surf. Interface Anal.* **14**, 213 (1989).
- ⁷⁴ O. Talu, *Gas Purif. Sep.* **70**, 311 (1996).
- ⁷⁵ T. Maesen, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, edited by H. van Bekkum, J. Čejka, A. Corma, and F. Schüth (Elsevier, 2007), pp. 1–12.
- ⁷⁶ T. Maesen and B. Marcus, in *Stud. Surf. Sci. Catal.*, edited by E.M. Flanigen, H. van Bekkum, P.A. Jacobs, and J.C. Jansen (Elsevier, 2001), pp. 1–9.
- ⁷⁷ D.H. Lauriente and Y. Inoguchi, *The Chemical Economics Handbook - SRI Consulting* (2005).
- ⁷⁸ K. Tanabe and W.F. Hölderich, *Appl. Catal. Gen.* **181**, 399 (1999).
- ⁷⁹ A. Primo and H. Garcia, *Chem. Soc. Rev.* **43**, 7548 (2014).
- ⁸⁰ M. Guisnet and F.R. Ribeiro, *Les zéolithes, un nanomonde au service de la catalyse* (EDP Sciences, Les Ulis, France, 2006).
- ⁸¹ J.L. Agudelo, E.J.M. Hensen, S.A. Giraldo, and L.J. Hoyos, *Fuel Process. Technol.* **133**, 89 (2015).

- ⁸² J. Francis, E. Guillon, N. Bats, C. Pichon, A. Corma, and L.J. Simon, *Appl. Catal. Gen.* **409–410**, 140 (2011).
- ⁸³ I.E. Maxwell, *Catal. Today* **1**, 385 (1987).
- ⁸⁴ M. Stöcker, *Microporous Mesoporous Mater.* **82**, 257 (2005).
- ⁸⁵ W. Song, V.H. Grassian, and S.C. Larsen, *Chem. Commun.* 2951 (2005).
- ⁸⁶ M. Yamamura, K. Chaki, T. Wakatsuki, H. Okado, and K. Fujimoto, *Zeolites* **14**, 643 (1994).
- ⁸⁷ S.C. Larsen, *J. Phys. Chem. C* **111**, 18464 (2007).
- ⁸⁸ W. Song, R.E. Justice, C.A. Jones, V.H. Grassian, and S.C. Larsen, *Langmuir* **20**, 4696 (2004).
- ⁸⁹ J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, and J.C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2530 (2008).
- ⁹⁰ K. Rajagopalan, A.W. Peters, and G.C. Edwards, *Appl. Catal.* **23**, 69 (1986).
- ⁹¹ M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, F.A. Mocholí, and J.P. Pariente, *Appl. Catal.* **55**, 65 (1989).
- ⁹² V.P. Shiralkar, P.N. Joshi, M.J. Eapen, and B.S. Rao, *Zeolites* **11**, 511 (1991).
- ⁹³ M.A. Camblor, A. Corma, A. Martínez, V. Martínez-Soria, and S. Valencia, *J. Catal.* **179**, 537 (1998).
- ⁹⁴ J.M. Kneller, T. Pietraß, K.C. Ott, and A. Labouriau, *Microporous Mesoporous Mater.* **62**, 121 (2003).
- ⁹⁵ G. González, C.S. González, W. Stracke, R. Reichelt, and L. García, *Microporous Mesoporous Mater.* **101**, 30 (2007).
- ⁹⁶ H.S. Sherry, *J. Phys. Chem.* **70**, 1158 (1966).
- ⁹⁷ T. Frising and P. Leflaive, *Microporous Mesoporous Mater.* **114**, 27 (2008).
- ⁹⁸ G. Vitale, C.F. Mellot, L.M. Bull, and A.K. Cheetham, *J. Phys. Chem. B* **101**, 4559 (1997).
- ⁹⁹ S. Kulprathipanja, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis* (John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2010).
- ¹⁰⁰ M.J. Annen, D. Young, J.P. Arhancet, M.E. Davis, and S. Schramm, *Zeolites* **11**, 98 (1991).
- ¹⁰¹ F. Dognier, J. Patarin, J.L. Guth, and D. Anglerot, *Zeolites* **12**, 160 (1992).
- ¹⁰² F. Dognier, L. Delmotte, and J.L. Guth, *Solid State Nucl. Magn. Reson.* **3**, 331 (1994).
- ¹⁰³ K. Karim, J. Zhao, D. Rawlence, and J. Dwyer, *Microporous Mater.* **3**, 695 (1995).
- ¹⁰⁴ C. Wu and K. Chao, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **91**, 167 (1995).
- ¹⁰⁵ S.L. Burkett and M.E. Davis, *Microporous Mater.* **1**, 265 (1993).
- ¹⁰⁶ T. Chatelain, J. Patarin, M. Souldard, J.L. Guth, and P. Schulz, *Zeolites* **15**, 90 (1995).
- ¹⁰⁷ B. De Witte, J. Patarin, D. Le Nouen, L. Delmotte, J.L. Guth, and T. Cholley, *Microporous Mesoporous Mater.* **23**, 11 (1998).
- ¹⁰⁸ C. Berger, R. Gläser, R.A. Rakoczy, and J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.* **83**, 333 (2005).
- ¹⁰⁹ F. Dognier, J. Patarin, J.L. Guth, and D. Anglerot, *Zeolites* **13**, 122 (1993).

- ¹¹⁰ L. Zhu, L. Ren, S. Zeng, C. Yang, H. Zhang, X. Meng, M. Rigutto, A. van der Made, and F.-S. Xiao, *Chem. Commun.* **49**, 10495 (2013).
- ¹¹¹ D. Yuan, D. He, S. Xu, Z. Song, M. Zhang, Y. Wei, Y. He, S. Xu, Z. Liu, and Y. Xu, *Microporous Mesoporous Mater.* **204**, 1 (2015).
- ¹¹² D. He, D. Yuan, Z. Song, Y. Tong, Y. Wu, S. Xu, Y. Xu, and Z. Liu, *Chem Commun.* **52**, 12765 (2016).
- ¹¹³ D.M. Ginter, A.T. Bell, and C.J. Radke, *Zeolites* **12**, 742 (1992).
- ¹¹⁴ H. Jülide Köroğlu, A. Sarioğlu, M. Tatlıer, A. Erdem-Şenatalar, and Ö. Tunç Savaşçı, *J. Cryst. Growth* **241**, 481 (2002).
- ¹¹⁵ O. Larlus, S. Mintova, and T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.* **96**, 405 (2006).
- ¹¹⁶ D. Karami and N. Mahinpey, *Can. J. Chem. Eng.* **92**, 671 (2014).
- ¹¹⁷ B.J. Schoeman, J. Sterte, and J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **14**, 110 (1994).
- ¹¹⁸ S. Xu, Z. Yun, Y. Feng, T. Tang, Z. Fang, and T. Tang, *RSC Adv.* **6**, 69822 (2016).
- ¹¹⁹ S. Sang, Z. Liu, P. Tian, Z. Liu, L. Qu, and Y. Zhang, *Mater. Lett.* **60**, 1131 (2006).
- ¹²⁰ Q. Cui, Y. Zhou, Q. Wei, X. Tao, G. Yu, Y. Wang, and J. Yang, *Energy Fuels* **26**, 4664 (2012).
- ¹²¹ Y. Huang, K. Wang, D. Dong, D. Li, M.R. Hill, A.J. Hill, and H. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.* **127**, 167 (2010).
- ¹²² E.E. Knyazeva, A.V. Yakimov, O.V. Shutkina, S.V. Konnov, A.V. Panov, A.V. Kleimenov, D.O. Kondrashev, V.A. Golovachev, and I.I. Ivanova, *Pet. Chem.* **56**, 1168 (2016).
- ¹²³ Y.C. Kim, J.Y. Jeong, J.Y. Hwang, S.D. Kim, and W.J. Kim, *J. Porous Mater.* **16**, 299 (2009).
- ¹²⁴ D. Karami and S. Rohani, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 4837 (2009).
- ¹²⁵ Y. Zhao, Z. Liu, W. Li, Y. Zhao, H. Pan, Y. Liu, M. Li, L. Kong, and M. He, *Microporous Mesoporous Mater.* **167**, 102 (2013).
- ¹²⁶ H. Yin, T. Zhou, Y. Liu, Y. Chai, and C. Liu, *J. Nat. Gas Chem.* **20**, 441 (2011).
- ¹²⁷ T.F. Chaves, H.O. Pastore, and D. Cardoso, *Microporous Mesoporous Mater.* **161**, 67 (2012).
- ¹²⁸ T. Tang, L. Zhang, H. Dong, Z. Fang, W. Fu, Q. Yu, and T. Tang, *RSC Adv.* **7**, 7711 (2017).
- ¹²⁹ T. Poerio, T.F. Mastropietro, E. Drioli, and C. Algieri, *RSC Adv.* **3**, 24038 (2013).
- ¹³⁰ T.F. Mastropietro, E. Drioli, and T. Poerio, *RSC Adv.* **4**, 21951 (2014).
- ¹³¹ G. Zhu, S. Qiu, J. Yu, Y. Sakamoto, F. Xiao, R. Xu, and O. Terasaki, *Chem. Mater.* **10**, 1483 (1998).
- ¹³² M.S. Katsiotis, M. Fardis, Y. Al Wahedi, S. Stephen, V. Tzitzios, N. Boukos, H.J. Kim, S.M. Alhassan, and G. Papavassiliou, *J. Phys. Chem. C* **119**, 3428 (2015).
- ¹³³ N. Taufiqurrahmi, A.R. Mohamed, and S. Bhatia, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **17**, 012030 (2011).
- ¹³⁴ Q. Li, D. Creaser, and J. Sterte, *Chem. Mater.* **14**, 1319 (2002).
- ¹³⁵ W. Song, G. Li, V.H. Grassian, and S.C. Larsen, *Environ. Sci. Technol.* **39**, 1214 (2005).

- ¹³⁶ M. Rasouli, N. Yaghoobi, S. Chitsazan, and M.H. Sayyar, *Microporous Mesoporous Mater.* **152**, 141 (2012).
- ¹³⁷ D. Nakrani, M. Belani, H.C. Bajaj, R.S. Somani, and P.S. Singh, *Microporous Mesoporous Mater.* **241**, 274 (2017).
- ¹³⁸ B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, and Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.* **59**, 13 (2003).
- ¹³⁹ B.A. Holmberg, H. Wang, and Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.* **74**, 189 (2004).
- ¹⁴⁰ H. Yin, T. Zhou, Y. Liu, Y. Chai, and C. Liu, *J. Porous Mater.* **19**, 277 (2012).
- ¹⁴¹ P. Morales-Pacheco, F. Alvarez, L. Bucio, and J.M. Domínguez, *J. Phys. Chem. C* **113**, 2247 (2009).
- ¹⁴² P. Morales-Pacheco, J.M. Domínguez, L. Bucio, F. Alvarez, U. Sedran, and M. Falco, *Catal. Today* **166**, 25 (2011).
- ¹⁴³ B. Wang, Y. Li, C. Shao, M. Cui, and P.K. Dutta, *Microporous Mesoporous Mater.* **230**, 89 (2016).
- ¹⁴⁴ H. Awala, J.-P. Gilson, R. Retoux, P. Boullay, J.-M. Goupil, V. Valtchev, and S. Mintova, *Nat. Mater.* **14**, 447 (2015).

Chapitre II. Détermination du domaine d'obtention de nanocristaux de zéolithe Y

A travers l'article que nous avons soumis dans le journal *New Journal of Chemistry*, ce deuxième chapitre présente les résultats obtenus, lorsque la teneur en eau du milieu réactionnel a été variée. Le domaine de formation des nanocristaux de zéolithe Y a également été déterminé.

1. Introduction

La première partie de l'article est dédiée à l'étude de l'influence de la quantité d'eau présente dans le milieu réactionnel sur le taux de cristallisation, le rapport Si/Al, les rendements par rapport au silicium et à l'aluminium, le volume microporeux et la taille des cristaux. Pour cela, la composition molaire de 9,4 SiO₂ : 0,2 Al₂O₃ : 4,95 Na₂O : z H₂O (avec z = 90, 120, 180 ou 210 moles) a été utilisée.

La deuxième partie est consacrée à la détermination du domaine de formation des nanocristaux de zéolithe Y, grâce à l'élaboration d'un diagramme de phase ternaire, constitué de trois axes représentant les quantités (pourcentage molaire) de SiO₂, Na₂O et H₂O. Celui-ci a été construit, d'une part, en reportant les résultats des synthèses présentées dans la première partie et d'autre part, en sélectionnant les zones à compléter^{†††}.

2. Article soumis au journal *New Journal of Chemistry* (RSC, juin 2017)

^{†††} Les compositions molaires correspondantes ont été déduites à partir des coordonnées du diagramme.



NJC

ARTICLE

Formation Domain of SDA-Free Y Faujasite Nanocrystals

M. Borel,^{a,b} M. Dodin,^b T.J Daou,^{a,*} N. Bats,^b and J. Patarin^a

Received 00th January 20xx,
Accepted 00th January 20xx

DOI: 10.1039/x0xx00000x

www.rsc.org/

Throughout this study, the SiO₂, Na₂O and H₂O contents in the starting gel were modified in order to understand their influence on obtaining pure Y faujasite nanocrystals. Results were assembled in a ternary phase diagram (SiO₂-H₂O-Na₂O). Furthermore, a thorough characterization by multiple structural and physicochemical methods is reported for all the pure faujasite samples, in order to emphasize the effect of H₂O, SiO₂ and Na₂O amounts on their structural (crystallization rate and Si/Al molar ratio of the framework) and textural properties (micropore volume and crystal size). Good yields in Y faujasite nanocrystals were obtained when optimizing the starting gel composition compared to the one provided in the literature (typically below 10 wt.% of the engaged Si). The results show that the gel domains that are able to give pure Y zeolite are very restricted, making predictions very complicated.

Introduction

Zeolite materials have been recognized as promising candidates for multifunctional applications such as catalysis, ion-exchange, gas storage, etc.¹⁻³. In addition, zeolite materials are also of scientific and technological importance, because of their ability to adsorb and cooperate with atoms, ions and molecules on their sizeable interior surfaces and pore space. Zeolites are microporous aluminosilicates. Their inorganic framework obtained by Si-O-Al bonds can be described as an assembling of TO₄ tetrahedra (T = Si or Al). Until now, more than 232 zeolitic structures have been discovered. Among this huge family, only a very few of them are actually used in industrial applications. Particularly, FAU-type zeolites are one of the main components of cracking catalysts at the industrial scale due to their structure, one of the most open among zeolites. Their porosity is composed of supercages, with a free diameter of 11.6 Å, interconnected through circular 12-membered-ring (MR) apertures with a diameter of 7.4 Å⁴⁻⁶. X faujasite, Y faujasite and EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry One) are all FAU-type zeolites. The change from X to Y faujasite occurs at a Si/Al molar ratio of 1.5^{1,7,8}, whereas EMC-1 has a Si/Al molar ratio around 4⁹.

Conventional methods of FAU-type zeolite synthesis give rise to crystals of micrometric size. Unfortunately, diffusion in zeolite micrometric particles often seems to be a disadvantage for the catalytic activity¹⁰⁻¹⁴. Many approaches have been

reported to promote the diffusion properties of FAU-type zeolites, by introducing mesopores into zeolites using post-synthetic demetallation of zeolite framework^{15,16} or by reducing the particle size to the nanometer scale^{17,18}. New synthesis routes of Y faujasite nanoparticles have been developed by controlling the zeolite nucleation kinetic, using clear solution methods. Unfortunately, these methods have many drawbacks: a low yield and an excess of organic structure directing agents (OSDA)¹⁹⁻²⁴, which are expensive, not eco-friendly and not recyclable (in most cases). Furthermore, a calcination step at high temperature is necessary to remove them, leading to structure defects and particle agglomeration. In order to reduce the cost of this zeolite, attempts to search for less expensive organic-free synthesis methods to direct the formation of FAU-type zeolites were conducted. Only few papers deal with the template-free synthesis of nanozeolite Y having Si/Al molar ratios hardly exceeding 2²⁵⁻²⁸.

In general, faujasite zeolite is a metastable phase. Its preparation is not straightforward, because different parameters linked to each other can affect the synthesis: alkalinity, synthesis time and temperature, water content and gel composition. Corma and co-workers were the pioneers in studying the importance of water content in the reaction medium. They discovered the pure-silica beta zeolite by concentrating the system²⁹. Since then, several authors have studied the influence of water on particle size, crystallization and nucleation rates of FAU, EMT, CHA, MFI, LTA, TON and RHO-type zeolites³⁰⁻³⁷.

The aim of this work was to synthesize pure organic-free zeolite Y nanocrystals with a good crystallization rate. Several important synthesis parameters such as the water content and the alkalinity of the medium were modified in order to identify the different compositions that allow to obtain pure and well crystallized FAU-type phase. The influence of water on framework Si/Al molar ratio, crystallization rate, silicon and

^a Université de Strasbourg (UNISTRA), Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (ISM), UMR 7361, 68093 Mulhouse, France

^b IFP Energies nouvelles, Rond-Point de l'échangeur de Solaize, 69360 Solaize, France

* Corresponding author: jean.daou@uha.fr, Telephone number: +33 3 89 33 67 39, Fax number: +33 3 89 33 68 85

aluminum yields, micropore volume, and crystal size was also studied. Moreover, the small domain of Y faujasite nanocrystal formation according to SiO₂, Na₂O and H₂O content is shown. To our knowledge, no phase diagrams taking into account the water content have ever been published³⁸⁻⁴¹.

Experimental section

Zeolites synthesis

All chemicals were directly used as received: 40 wt.% aqueous colloidal silica (Ludox AS-40, Sigma-Aldrich), sodium aluminate (53 wt.% Al₂O₃, 43 wt.% Na₂O, 4 wt.% H₂O, Sigma-Aldrich), sodium hydroxide pellets (99.99%, Carlo Erba) and demineralized water.

Y faujasite nanocrystals were synthesized from several gel compositions: x SiO₂: 0.2 Al₂O₃: y Na₂O: z H₂O where x is the silica content, y Na₂O content and z the water content in the gel. From now, nanocrystal samples will be denoted x-y-zH₂O. To obtain the reference sample x = 9.4, y = 4.95 and z = 150 (corresponding to 9.4-4.95-150H₂O sample), first 4.08 g of sodium hydroxide and 20.16 g of demineralized water were mixed in a polypropylene bottle. Then, 0.42 g of sodium aluminate was added and the flask was heated at 50 °C during 45 minutes under magnetic stirring, until complete dissolution of the sodium aluminate. This solution was cooled down to 4 °C in an ice bath. 15.34 g of aqueous colloidal SiO₂ solution was cooled down to 4 °C and poured dropwise into the aluminate solution, under vigorous stirring. The sample was aged for 17 hours at room temperature under mild magnetic stirring. The mixture was then heated in an oven at 90 °C for 8 hours. Products were separated from their mother liquor by centrifugation and the obtained solids were washed several times with demineralized water until pH 8-8.5 and dried at 100 °C overnight.

Characterization

X-ray diffraction patterns (XRD) were recorded on a PANalytical MPD X'Pert Pro diffractometer using Cu K α radiation for 2 θ angles ranging from 3 to 50°. Each diffractogram was indexed and lattice parameters were refined using the Win X Pow software^{42,43}. Si/Al molar ratios of the zeolite framework were deduced using the Breck and Flanigen relation: Si/Al = ((192*0.00868)/(a₀-24.191)) - 1⁴⁴.

The global Si/Al molar ratios of the obtained samples were also determined by X-ray fluorescence spectrometry (XRF) using a Philips MagiX device. For these analyses, the zeolite powder was pelleted under a pressure of 4 tons for 2 minutes with a hydraulic press.

Nitrogen adsorption-desorption experiments were carried out on a Micromeritics ASAP 2420 MP instrument. Before each measure performed at liquid nitrogen temperature (-196 °C), all powders were degassed under vacuum at 300 °C during 15 hours. Micropore volumes (V_{micro}) were calculated using the t-plot method⁴⁵ and crystallization rates were deduced by comparison to a well crystallized Y faujasite having a micropore volume of 0.33 cm³/g. Specific surface areas (S_{BET})

were calculated according to the Brunauer-Emmet-Teller (BET) method⁴⁶ using the relative pressure areas from 0.05 to 0.35 p/p⁰.

Size distribution and crystal morphology were obtained with a scanning electron microscope (SEM) (Philips XL30 FEG) working at 5 kV.

TGA/DSC (Thermogravimetric analysis/Differential scanning calorimetry) Mettler Toledo was used to analyse the water content in the obtained zeolite samples. Each measure was performed under air flow with a ramp of 5 °C/min increasing the temperature from 30 up to 600 °C. These data coupled with the Si/Al molar ratio of the zeolite framework obtained from the Breck and Flanigen relation allowed us to calculate the yield of the reaction based on silicon and aluminum:

yield based on silicon = ((final mass of the dehydrated zeolite powder*percentage weight of silicon in the idealized dehydrated FAU unit cell)/(initial mass of silicon in the starting gel))*100,

yield based on aluminum = ((final mass of the dehydrated zeolite powder*percentage weight of aluminum in the idealized dehydrated FAU unit cell)/(initial mass of aluminum in the starting gel))*100.

Results and discussion

Effect of water content

Fig. 1 shows the XRD patterns of samples obtained using different water contents in the starting gel (z = 90 to 210) and a SiO₂/Na₂O molar ratio around 2 (x = 9.4 and y = 4.95). For a quantity of water below 90 no precipitate is observed. For reaction media containing an amount of water between 90 and 180 moles, all the samples were perfectly crystallized with narrow and intense peaks, characteristic of FAU-type zeolites. Nevertheless, when the water content increases to 210 and more, peak intensities decrease and a broad amorphous phase appears (these results are represented in zone 1 of the ternary phase diagram (Fig. 4) and in Table S1). Regardless of the zeolite family, the same phenomenon occurs in the synthesis of EMT, CHA, LTA and RHO-type zeolites^{31,32,35,37}. This can be explained by the decrease of the alkalinity and the concentration of TO₄ species due to the dilution process^{28,33,47}, which induces a loss of nucleation and crystallization. With this gel composition, water is a flexible parameter since a strong raise is necessary to produce amorphous phase, which is not the case of other zeolites like TON and CHA^{32,36}.

An increase of water content (up to 180) causes a slight decrease of the lattice parameter and consequently an increase of the framework Si/Al molar ratio. This is probably due to the lower pH, which lowers the incorporation of the aluminum species into the zeolite framework^{28,47}. Indeed, the lattice parameter of the 9.4-4.95-90H₂O sample is 24.7477(6) Å, whereas the one of the 9.4-4.95-180H₂O sample is 24.7136(9) Å, which leads to framework Si/Al molar ratios equal to 2.0 and 2.2, respectively. A smaller unit cell indicates a higher Si/Al molar ratio of the framework, because O-Si bonds are shorter than O-Al bonds. XRF analysis confirms

these results (see Table 1), indicating the absence of extra-framework aluminum species.

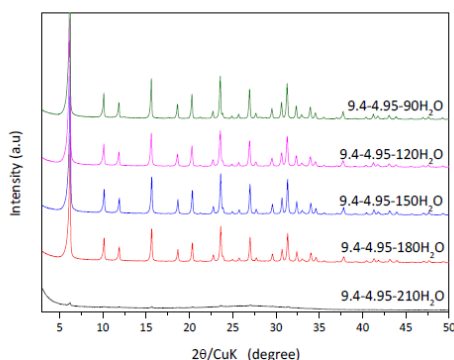


Fig. 1 XRD patterns of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: 9.4 SiO₂: 0.2 Al₂O₃: 4.95 Na₂O: 90/120/150/180/210 H₂O.

Table 1 Structural properties of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: 9.4 SiO₂: 0.2 Al₂O₃: 4.95 Na₂O: 90/120/150/180 H₂O.

Sample name	XRD		XRF		Dehydrated faujasite [idealized framework formula] ^c
	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b	Si/Al	Si/Al	
9.4-4.95-180H ₂ O	24.7136(9)	2.2	2.1	2.1	[Al ₆₀ Si ₁₃₂ O ₃₈₄]
9.4-4.95-150H ₂ O	24.7360(4)	2.1	2.1	2.1	[Al ₆₂ Si ₁₃₀ O ₃₈₄]
9.4-4.95-120H ₂ O	24.7421(6)	2.0	2.0	2.0	[Al ₆₄ Si ₁₂₈ O ₃₈₄]
9.4-4.95-90H ₂ O	24.7477(6)	2.0	2.0	2.0	[Al ₆₄ Si ₁₂₈ O ₃₈₄]

^a a₀: lattice parameter

^b Framework Si/Al molar ratio obtained by XRD refinement and using the Breck and Flanigen relation: ((192x0.00868)/(a₀³·24.191)) - 1

^c Determined using the framework Si/Al molar ratio obtained from XRD refinement

Fig. 2 and Table 2 present the textural properties calculated from the nitrogen adsorption-desorption isotherms. According to these data, only 3 samples are totally crystallized (from 9.4-4.95-90H₂O to 9.4-4.95-150H₂O). These zeolites exhibit a classic type I isotherm⁴⁸ with a sharp uptake at low relative pressures. An excess of water content in the starting synthesis gel results in a decrease of specific surface area, micropore volume and crystallization rate. As mentioned previously, a higher water content is unfavorable for obtaining well crystallized Y faujasite nanocrystals. This is observed on the barely crystallized 9.4-4.95-210H₂O sample having the lowest micropore volume, but the highest total porous volume. The increase of the adsorbed volume appearing at high relative pressures is caused by intergranular mesoporosity due to the presence of non-crystalline silica. In summary, the successful syntheses of Y faujasite without amorphous material requires a quantity of water neither too high nor too low⁴⁹.

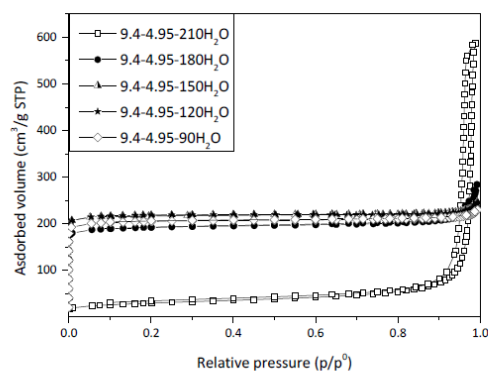


Fig. 2 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: 9.4 SiO₂: 0.2 Al₂O₃: 4.95 Na₂O: 90/120/150/180/210 H₂O.

Table 2 Textural properties of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: 9.4 SiO₂: 0.2 Al₂O₃: 4.95 Na₂O: 90/120/150/180/210 H₂O.

Sample name	S _{BET} ^a (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	V _{total pore} (cm ³ /g)	Crystallization rate ^b (%)
9.4-4.95-210H ₂ O	105	0.02	0.91	<10
9.4-4.95-180H ₂ O	770	0.29	0.44	≈90
9.4-4.95-150H ₂ O	885	0.33	0.37	100
9.4-4.95-120H ₂ O	880	0.33	0.37	100
9.4-4.95-90H ₂ O	810	0.32	0.35	≈100

^a S_{BET}: specific surface area

^b The crystallization rate was calculated by comparison to a Y faujasite having a micropore volume of 0.33 cm³/g

Water content seems to have a slight influence on crystal size. As shown in Table 3 and Fig. 3, the average particle size (estimated from 100 particles) expands from 370 to 440 nm, when the water content in the starting synthesis gel increases from 120 to 180 moles. This change indicates that the crystal growth rate is enhanced by the lower gel concentration^{30,34,50}. In contrast, the nucleation rate is favored for a more concentrated alkaline medium.

Table 3 Average particle size of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: 9.4 SiO₂: 0.2 Al₂O₃: 4.95 Na₂O: 90/120/150/180 H₂O.

Sample name	Average particle size (nm)
9.4-4.95-180H ₂ O	443±72
9.4-4.95-150H ₂ O	390±65
9.4-4.95-120H ₂ O	368±79
9.4-4.95-90H ₂ O	381±92

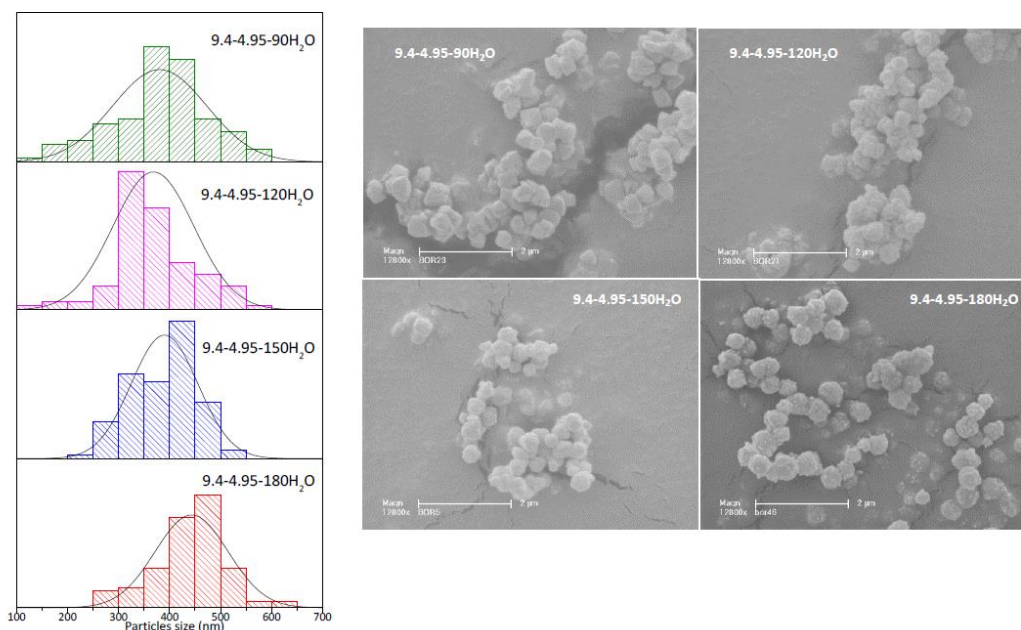


Fig. 3 Crystal size distributions and scanning electron microscopy images of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: 9.4 SiO₂: 0.2 Al₂O₃: 4.95 Na₂O: 90/120/150/180 H₂O.

Generally, Y faujasite nanocrystal yields are low¹⁰. It is commonly observed that yields based on silicon are always lower than those based on aluminum because only a very small amount of silicon present in the starting gel can be incorporated into the zeolite framework. In fact, the Si/Al molar ratio of the starting gel is very high (Si/Al = 23.5), unlike those of the obtained products (Si/Al ≈ 2). Table 4 provides evidence that the yields decrease when the amount of water decreases in the starting gel, because there is a higher silicate and aluminate solubility when the medium becomes more concentrated and therefore more alkaline, and thus more silicate and aluminate species stay in solution leading to a lower zeolite yield⁵¹.

Table 4 Silicon and aluminum yields of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: 9.4 SiO₂: 0.2 Al₂O₃: 4.95 Na₂O: 90/120/150/180 H₂O.

Sample name	Yield based on silicon (%)	Yield based on aluminium (%)
9.4-4.95-180H ₂ O	5	≈55
9.4-4.95-150H ₂ O	6	≈60
9.4-4.95-120H ₂ O	3	35
9.4-4.95-90H ₂ O	2	25

Ternary phase diagram of Y faujasite

Fig. 4 shows a ternary phase diagram (SiO₂-H₂O-Na₂O) in which the formation domain of Y faujasite is clearly exhibited (aluminum content, synthesis temperature and time are kept constant). This diagram was established as follows: first, the gel compositions presented previously with a SiO₂/Al₂O₃ molar

ratio of 47 were reported in zone 1 of Fig. 4 by calculating their diagram coordinates (see Table S1). Then, other experiments were made to complete the diagram by modifying the H₂O, Na₂O and SiO₂ content of the starting molar composition. The SiO₂/Na₂O ratio varies from 0.3 to 3.8, SiO₂/Al₂O₃ ratio from 1.5 to 47 and Na₂O/H₂O ratio from 0.005 to 0.1. Detailed gel compositions, calculated diagram coordinates and obtained phases are given in Table S1 in the supporting information.

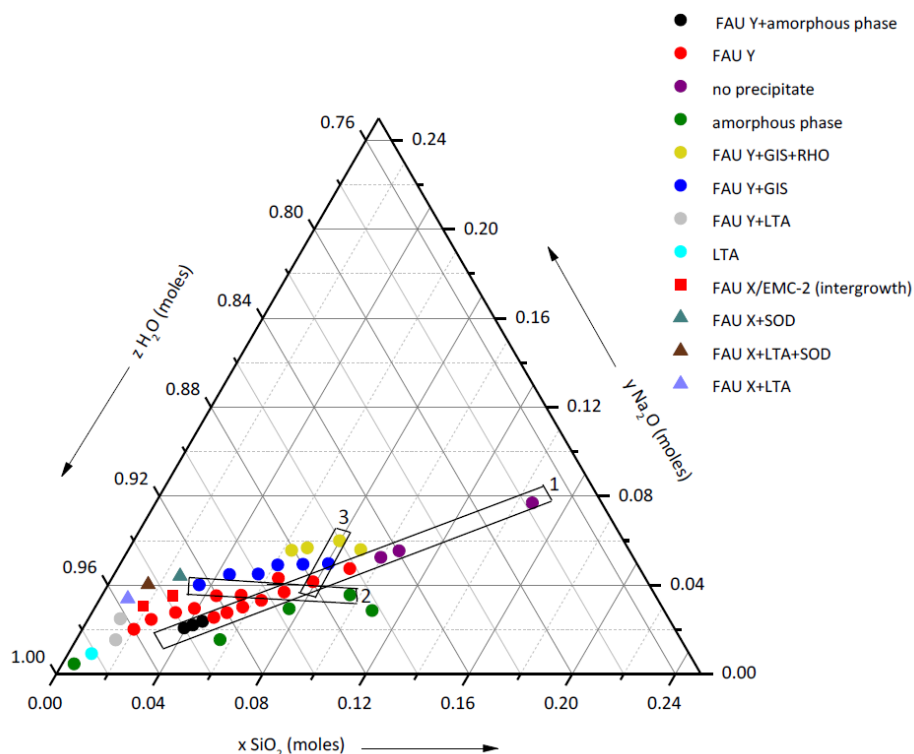


Fig. 4 Ternary phase diagram ($\text{SiO}_2\text{-H}_2\text{O-Na}_2\text{O}$) representing the phases formed from starting gels where $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ ratio varies from 0.3 to 3.8, $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio varies from 1.5 to 47 and $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ ratio varies from 0.005 to 0.1 with a constant molar fraction in Al_2O_3 (0.2).

This diagram shows that the formation domain of pure Y faujasite is very narrow. Indeed, LTA, RHO, GIS and SOD-type zeolites are often obtained as impurity phases. These impurities appear when the amount of SiO_2 increases with a decrease of water content, or for very low SiO_2 , Na_2O content and high water content in the starting gel³⁸⁻⁴¹. Amorphous phase is present when the amount of water is too high and the silica too low in the reaction medium. Increasing crystallization time would favor the production of crystallized materials,^{52,53} but the thermodynamically most stable phase gismondine (GIS) is often favored instead of FAU-type zeolites. 1.8-2.3-61 H_2O and 1.2-2.0-62 H_2O materials with NaX(FAU)/EMC-2(EMT) intergrowths are also obtained. FAU and EMT can crystallize from the same synthesis mixtures⁴¹. They can exist in the same crystal, with the FAU and EMT components either segregated nonrandomly into adjoining blocks or intergrown together⁵⁴. According to Treacy's abacus⁵⁵, both samples are formed of 60 % EMT-type zeolite and 40 % FAU-type zeolite (Fig. 5). This particularity can improve the catalytic properties of the obtained zeolites, because intergrowth contributes to make larger pores leading to higher accessibility and stability than pure systems^{56,57}.

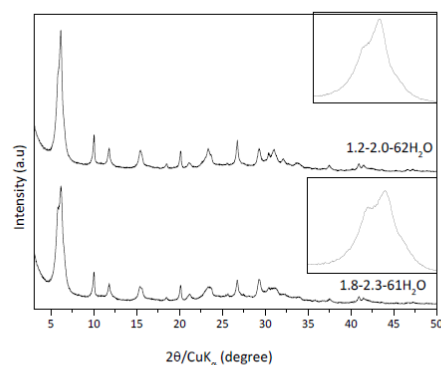


Fig. 5 XRD patterns of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: $x \text{ SiO}_2$: $0.2 \text{ Al}_2\text{O}_3$: $y \text{ Na}_2\text{O}$: $z \text{ H}_2\text{O}$.

The other parts of the ternary phase diagram will be now described in more detail. Firstly, in zone 2 (see Table S1), when the $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio of the gel is close to 0.9, a mix of Y faujasite (FAU) and gismondine (GIS) is formed. While increasing $\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ molar ratio (1.3 and 1.5) in the gel (for almost the same content of water) pure Y faujasite is obtained

(2.9-2.3-60H₂O and 3.5-2.3-59H₂O samples). But, when the SiO₂/Na₂O molar ratio is about 2.7 or higher, the final product is amorphous. So, a lower or higher quantity of silica compared to sodium oxide is unfavorable for obtaining pure Y faujasite product. Zone 3 represents products obtained from a starting gel with a constant SiO₂/H₂O ratio near 0.09. When the SiO₂/Na₂O molar ratio in the starting gel is 1.9, pure Y faujasite is synthesized. However, when decreasing this ratio to 1.6 or 1.3 a mix of Y faujasite (FAU) and gismondine (GIS), or a mix of Y faujasite (FAU), gismondine (GIS) and RHO type zeolites are obtained. Once again, like in zone 2 the SiO₂/Na₂O molar ratio of the starting gel seems to have an effect on the nature of the obtained material and its crystallization rate. We can also see from zone 2 and 3 that the values or the domains defined by SiO₂/Na₂O to obtain pure Y faujasite are not always the same. This means that other parameters such as the SiO₂/H₂O ratio can affect at the same time the final results as mentioned above. These results show the complexity of predicting which gel composition is able to give pure FAU-type zeolite.

The new molar compositions (without zone 1 materials already described above) leading to pure Y faujasite according to XRD patterns represented in Fig. 6 are reported in Table 5.

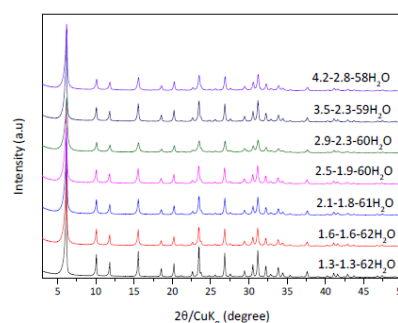


Fig. 6 XRD patterns of samples obtained from starting gels with the following molar compositions: x SiO₂: 0.2 Al₂O₃: y Na₂O: z H₂O.

Table 5 Summary of sample characteristics obtained from new molar composition reaction gels leading to the formation of pure Y faujasite.

Sample name	Molar compositions ^a			Gel SiO ₂ /Na ₂ O molar ratio	XRD		XRF Si/Al	Dehydrated faujasite [idealized framework formula] ^d	Yields (%) based on		S _{BET} (m ² /g)	V _{micro} (cm ³ /g)	Cryst. rate ^e (%)	Average particle size (nm)
	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O		a ₀ ^b (Å)	Si/Al ^c			Si	Al				
1.3-1.3-62H ₂ O	1.3	1.3	62	1	24.8342(7)	1.6	1.5	[Al ₇₄ Si ₁₁₈ O ₃₈₄]	≈50	≈100	900	0.35	≈100	624±106
1.6-1.6-62H ₂ O	1.6	1.6	62	1	24.8452(10)	1.5	1.5	[Al ₇₇ Si ₁₁₅ O ₃₈₄]	≈40	≈100	910	0.34	≈100	372±81
2.1-1.8-61H ₂ O	2.1	1.8	61	1.2	24.8257(10)	1.6	1.6	[Al ₇₄ Si ₁₁₈ O ₃₈₄]	≈30	≈100	900	0.33	100	348±67
2.5-1.9-60H ₂ O	2.5	1.9	60	1.3	24.8499(11)	1.5	1.6	[Al ₇₇ Si ₁₁₅ O ₃₈₄]	≈25	≈100	925	0.35	≈100	319±65
2.9-2.3-60H ₂ O	2.9	2.3	60	1.3	24.829(4)	1.6	1.6	[Al ₇₄ Si ₁₁₈ O ₃₈₄]	≈20	100	840	0.31	94	285±59
3.5-2.3-59H ₂ O	3.5	2.3	59	1.5	24.815(3)	1.7	1.7	[Al ₇₁ Si ₁₂₁ O ₃₈₄]	≈20	≈100	915	0.35	≈100	306±56
4.2-2.8-58H ₂ O	4.2	2.8	58	1.5	24.824(4)	1.6	1.7	[Al ₇₄ Si ₁₁₈ O ₃₈₄]	≈15	≈100	840	0.32	≈100	aggregated crystals

^a The gel molar content of Al₂O₃ is always constant at 0.2

^b a₀: lattice parameter

^c Framework Si/Al molar ratio obtained by XRD refinement and using the Breck and Flanigen relation: ((192x0.00868)/(a₀-24.191)) - 1

^d Determined using the framework Si/Al molar ratio obtained from XRD refinement

^e The crystallization rate was calculated by comparison to a Y faujasite having a micropore volume of 0.33 cm³/g

Y faujasite nanocrystals were obtained from starting gels with a SiO₂/Na₂O molar ratio between 1 and 1.5. According to XRD data, the lattice parameters vary between 24.8499 (11) and 24.815(3) Å and the corresponding zeolite framework Si/Al molar ratios fluctuate between 1.5 and 1.7. The confirmation of these results by XRF indicates that almost all the aluminum atoms are integrated into the framework. Furthermore, these results are in agreement with the calculated aluminum yields shown in Table 5. The lower Si/Al molar ratio of these zeolite frameworks compared to the materials obtained in zone 1 is due to the lower quantities of silica and aluminum introduced.

Type I adsorption-desorption isotherms and micropore volume correspond to those of a conventional Y faujasite (Fig. 7 and Table 5). A slight deviation (decrease) of the crystal size is observed, while increasing the SiO₂/Na₂O molar ratio of the starting gel and maintaining the water content (see Fig. 8 and Table 5). Surprisingly, the biggest deviation in the crystal size is observed when decreasing the SiO₂ and Na₂O content in the starting gel while maintaining the water content and SiO₂/Na₂O ratio stable in the starting gel. The particle size was increased by 68% for sample 1.3-1.3-62H₂O compared to sample 1.6-1.6-62H₂O.

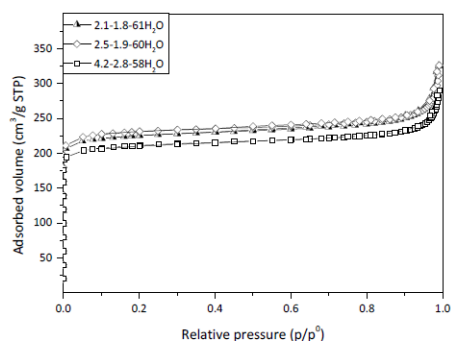


Fig. 7 Nitrogen adsorption-desorption isotherms at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: $x\text{ SiO}_2$; $0.2\text{ Al}_2\text{O}_3$; $y\text{ Na}_2\text{O}$; $z\text{ H}_2\text{O}$. For more readability, only 3 isotherms are represented.

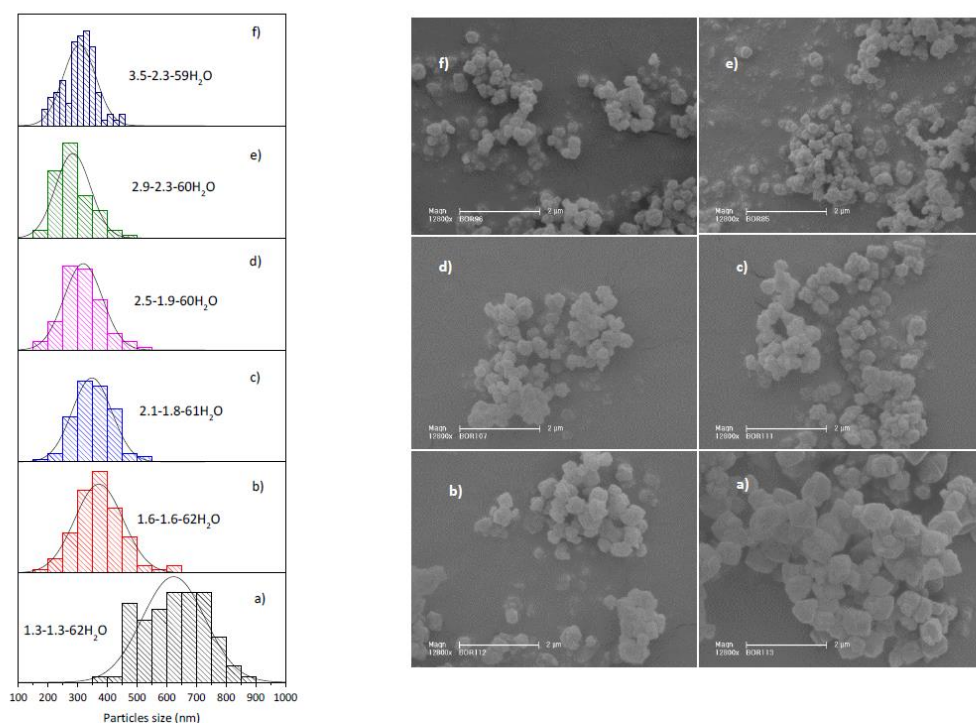


Fig. 8 Crystal size distributions and scanning electron microscopy images of the samples obtained from starting gels with the following molar compositions: $x\text{ SiO}_2$; $0.2\text{ Al}_2\text{O}_3$; $y\text{ Na}_2\text{O}$; $z\text{ H}_2\text{O}$.

Conclusion

We have demonstrated that varying the water content in the synthesis gels modifies the final product properties. An increase of the water quantity causes a slight decrease of the lattice parameter and a slight increase of the framework Si/Al molar ratio. This may be attributed to the pH decrease with

the water content increase. Furthermore, in diluted media, the crystal growth rate seems to be enhanced, which leads to higher particle sizes. However, it is noteworthy that for gels containing a higher amount of water, materials are mostly amorphous and thus possess a low micropore volume. This happens because in such conditions, nucleation and crystallization rates are low. The variation of the water quantity also affects the yields based on silicon and aluminum:

they decrease when the water content in the reaction medium decreases, because silicate and aluminate species are more soluble in more alkaline gels, thus preventing their incorporation into the zeolite framework.

The ternary phase diagram shows that the domain for obtaining Y faujasite nanocrystals is very narrow. This information is essential as it demonstrates the difficulty to synthesize pure products. Nevertheless, pure Y faujasite nanocrystals can be obtained by either varying the amount of water in the reaction media for gels with a SiO₂/Na₂O ratio around 2, or varying the SiO₂/Na₂O ratio.

Acknowledgements

We thank IFPEN for their financial support for the PhD grant of Maëva Borel. We would also like to thank Habiba Nouali, Ludovic Josien and Laure Michelin for their assistance in nitrogen adsorption-desorption and XRD measurements.

References

- 1 D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, John Wiley & sons, 1974.
- 2 R. M. Barrer, *Hydrothermal chemistry of zeolites*, Academic Press, 1982.
- 3 J. M. Newsam, *Science*, 1986, **231**, 10-93–1099.
- 4 C. H. Rüschler, N. Salman, J.-C. Buhl and W. Lutz, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **92**, 309–311.
- 5 W. Fan, S. Shirato, F. Gao, M. Ogura and T. Okubo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **89**, 227–234.
- 6 L. Zhang and Y. Huang, *J. Porous Mater.*, 2015, 1–8.
- 7 J. Dhainaut, T. J. Daou, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, L. Rouleau and J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **170**, 346–351.
- 8 J. Dhainaut, T. J. Daou, A. Chappaz, N. Bats, B. Harbuzaru, G. Lapisardi, H. Chaumeil, A. Defoin, L. Rouleau and J. Patarin, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2013, **174**, 117–125.
- 9 F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth and L. Huve, *Zeolites*, 1990, **10**, 546–552.
- 10 S. C. Larsen, *J. Phys. Chem. C*, 2007, **111**, 18464–18474.
- 11 J. Pérez-Ramírez, C. H. Christensen, K. Egeblad, C. H. Christensen and J. C. Groen, *Chem. Soc. Rev.*, 2008, **37**, 2530–2542.
- 12 K. Rajagopalan, A. W. Peters and G. C. Edwards, *Appl. Catal.*, 1986, **23**, 69–80.
- 13 V. P. Shiralkar, P. N. Joshi, M. J. Eapen and B. S. Rao, *Zeolites*, 1991, **11**, 511–516.
- 14 A. Astafan, Y. Pouilloux, J. Patarin, N. Bats, C. Bouchy, T. J. Daou and L. Pinard, *New J. Chem.*, 2016, **40**, 4335–4343.
- 15 Q. L. Wang, G. Giannetto, M. Torrealba, G. Perot, C. Kappenstein and M. Guisnet, *J. Catal.*, 1991, **130**, 459–470.
- 16 J. Datka, W. Kolidziejski, J. Klinowski and B. Sulikowski, *Catal. Lett.*, 1993, **19**, 159–165.
- 17 D. Karami and S. Rohani, *Pet. Sci. Technol.*, 2013, **31**, 1625–1632.
- 18 Q. Cui, Y. Zhou, Q. Wei, X. Tao, G. Yu, Y. Wang and J. Yang, *Energy Fuels*, 2012, **26**, 4664–4670.
- 19 C. Berger, R. Gläser, R. A. Rakoczy and J. Weitkamp, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2005, **83**, 333–344.
- 20 O. Larlus, S. Mintova and T. Bein, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2006, **96**, 405–412.
- 21 Q. Li, D. Creaser and J. Sterte, *Chem. Mater.*, 2002, **14**, 1319–1324.
- 22 S. Ferchiche, M. Valcheva-Traykova, D. E. W. Vaughan, J. Warzywoda and A. Sacco Jr, *J. Cryst. Growth*, 2001, **222**, 801–805.
- 23 B. A. Holmberg, H. Wang, J. M. Norbeck and Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2003, **59**, 13–28.
- 24 D. Karami and N. Mahinpey, *Can. J. Chem. Eng.*, 2014, **92**, 671–675.
- 25 H. Jülide Köroğlu, A. Sarioğlu, M. Tatlier, A. Erdem-Şenatalar and Ö. Tunç Savaşçı, *J. Cryst. Growth*, 2002, **241**, 481–488.
- 26 H. Awala, J.-P. Gilson, R. Retoux, P. Boullay, J.-M. Goupil, V. Valtchev and S. Mintova, *Nat. Mater.*, 2015, **14**, 447–451.
- 27 M. Borel, M. Dodin, T. J. Daou, N. Bats, B. Harbuzaru and J. Patarin, *Cryst. Growth Des.*, 2017, **17**, 1173–1179.
- 28 Y. C. Kim, J. Y. Jeong, J. Y. Hwang, S. D. Kim and W. J. Kim, *J. Porous Mater.*, 2009, **16**, 299–306.
- 29 M. A. Cambor, A. Corma and S. Valencia, *Chem. Commun.*, 1996, 2365.
- 30 Y. Huang, K. Wang, D. Dong, D. Li, M. R. Hill, A. J. Hill and H. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2010, **127**, 167–175.
- 31 E.-P. Ng, J.-M. Goupil, A. Vicente, C. Fernandez, R. Retoux, V. Valtchev and S. Mintova, *Chem. Mater.*, 2012, **24**, 4758–4765.
- 32 M. Miyamoto, T. Nakatani, Y. Fujioka and K. Yogo, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **206**, 67–74.
- 33 Z. Bohström, B. Arstad and K. P. Lillerud, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2014, **195**, 294–302.
- 34 R. Watanabe, T. Yokoi and T. Tatsumi, *J. Colloid Interface Sci.*, 2011, **356**, 434–441.
- 35 X. Zhang, D. Tong, W. Jia, D. Tang, X. Li and R. Yang, *Mater. Res. Bull.*, 2014, **52**, 96–102.
- 36 Y. Wang, X. Wang, Q. Wu, X. Meng, Y. Jin, X. Zhou and F.-S. Xiao, *Catal. Today*, 2014, **226**, 103–108.
- 37 S. F. Mousavi, M. Jafari, M. Kazemimoghdam and T. Mohammadi, *Ceram. Int.*, 2013, **39**, 7149–7158.
- 38 M. Maldonado, M. D. Oleksiak, S. Chinta and J. D. Rimer, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 2641–2652.
- 39 J. D. Rimer, M. Kumar, R. Li, A. I. Lupulescu and M. D. Oleksiak, *Catal. Sci. Technol.*, 2014, **4**, 3762–3771.
- 40 M. T. Conato, M. D. Oleksiak, B. Peter McGrail, R. K. Motkuri and J. D. Rimer, *Chem. Commun.*, 2015, **51**, 269–272.
- 41 M. D. Oleksiak and J. D. Rimer, *Rev. Chem. Eng.*, 2014, **30**, 1–49.
- 42 STOE and Cie, *STOE WinXPow*, Darmstadt, Germany, 1999.
- 43 A. Boultif and D. Louër, *J. Appl. Crystallogr.*, 1991, **24**, 987–993.
- 44 D. W. Breck and E. M. Flanigen, *Soc. Chem. Ind.*, 1968, **47**.
- 45 J. H. de Boer, B. C. Lippens, B. G. Linsen, J. C. P. Broekhoff, A. van den Heuvel and T. J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.*, 1966, **21**, 405–414.
- 46 S. Brunauer, P. H. Emmett and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.*, 1938, **60**, 309–319.
- 47 M. A. Cambor, A. Mifsud and J. Pérez-Pariante, *Zeolites*, 1991,

- 11, 792–797.
- 48 M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol and K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.*, 2015, **87**, 1051–1069.
- 49 X. Yin, Z. Li, S. Wang, N. Chu, J. Yang and J. Wang, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2015, **201**, 247–257.
- 50 A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte and J.-E. Otterstedt, *Zeolites*, 1994, **14**, 557–567.
- 51 T. F. Chaves, H. O. Pastore and D. Cardoso, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2012, **161**, 67–75.
- 52 W. Bo and M. Hongzhu, *Microporous Mesoporous Mater.*, 1998, **25**, 131–136.
- 53 S. Mintova, N. H. Olson and T. Bein, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, **38**, 3201–3204.
- 54 M. Khaleel, W. Xu, D. A. Lesch and M. Tsapatsis, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 4204–4213.
- 55 M. M. Treacy and J. Higgins, *Collection of simulated XRD powder patterns for zeolites*, Elsevier, 2007.
- 56 G. González, C. S. González, W. Stracke, R. Reichelt and L. García, *Microporous Mesoporous Mater.*, 2007, **101**, 30–42.
- 57 S. Liu, L. Li, C. Li, X. Xiong and F.-S. Xiao, *J. Porous Mater.*, 2007, **15**, 295–301.

SUPPORTING INFORMATION

Formation Domain of SDA-Free Y Faujasite Nanocrystals

M. Borel,^{ab} M. Dodin,^b T.J Daou,^{a,*} N. Bats,^b and J. Patarin^a^aUniversité de Strasbourg (UNISTRA), Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), UMR 7361, 68093 Mulhouse, France^bIFP Energies nouvelles, Rond-Point de l'échangeur de Solaize, 69360 Solaize, France* Corresponding author: jean.daou@uha.fr, Telephone number: +33 3 89 33 67 39, Fax number: +33 3 89 33 68 85

Table S1: This table represents the calculated diagram (SiO₂-H₂O-Na₂O) coordinates for each sample, their corresponding starting molar gel composition and obtained phase nature. The Al₂O₃ molar composition of the gel was kept unchanged at 0.2. SiO₂/Na₂O molar ratio varies from 0.3 to 3.8, SiO₂/Al₂O₃ molar ratio varies from 1.5 to 47 and Na₂O/H₂O molar ratio varies from 0.005 to 0.1.

Sample name	Diagram coordinates			Molar gel composition			Gel SiO ₂ /Na ₂ O molar ratio	Gel SiO ₂ /Al ₂ O ₃ molar ratio	Gel Na ₂ O/H ₂ O molar ratio	Obtained phase nature
	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O	SiO ₂	Na ₂ O	H ₂ O				
9.4-4.95-225H ₂ O	0.0393	0.0207	0.9400	9.4	4.95	225	1.9	47	0.022	FAU Y + amorphous
9.4-4.95-210H ₂ O	0.0419	0.0221	0.9360	9.4	4.95	210	1.9	47	0.024	FAU Y + amorphous
9.4-4.95-195H ₂ O	0.0449	0.0236	0.9315	9.4	4.95	195	1.9	47	0.025	FAU Y + amorphous
9.4-4.95-180H ₂ O	0.0484	0.0255	0.9261	9.4	4.95	180	1.9	47	0.028	FAU Y
9.4-4.95-165H ₂ O	0.0524	0.0276	0.9200	9.4	4.95	165	1.9	47	0.03	FAU Y
9.4-4.95-150H ₂ O	0.0572	0.0301	0.9127	9.4	4.95	150	1.9	47	0.033	FAU Y
9.4-4.95-135H ₂ O	0.0629	0.0331	0.9040	9.4	4.95	135	1.9	47	0.037	FAU Y

9.4-4.95-120H ₂ O	0.0700	0.0368	0.8932	9.4	4.95	120	1.9	47	0.041	FAU Y
9.4-4.95-105H ₂ O	0.0788	0.0415	0.8797	9.4	4.95	105	1.9	47	0.047	FAU Y
9.4-4.95-90H ₂ O	0.0901	0.0474	0.8625	9.4	4.95	90	1.9	47	0.055	FAU Y
9.4-4.95-80H ₂ O	0.0996	0.0525	0.8479	9.4	4.95	80	1.9	47	0.062	No precipitate
9.4-4.95-75H ₂ O	0.1052	0.0554	0.8394	9.4	4.95	75	1.9	47	0.066	No precipitate
9.4-2.48-75H ₂ O	0.1082	0.0285	0.8633	9.4	2.48	75	3.8	47	0.033	amorphous
0.3-0.3-64H ₂ O	0.0062	0.0062	0.9876	0.3	0.3	64	1	1.5	0.005	amorphous
0.6-0.6-64H ₂ O	0.0087	0.0087	0.9826	0.6	0.6	64	1	3	0.009	LTA
1.0-1.0-63H ₂ O	0.0148	0.0148	0.9704	1.0	1.0	63	1	5	0.016	FAU Y + 20%LTA
1.3-1.3-62H ₂ O	0.0200	0.0200	0.9600	1.3	1.3	62	1	6.5	0.021	FAU Y
1.6-1.6-62H ₂ O	0.0247	0.0247	0.9506	1.6	1.6	62	1	8	0.026	FAU Y
0.7-2.2-62H ₂ O	0.0108	0.0339	0.9553	0.7	2.2	62	0.3	3.5	0.035	FAU X* + 50%LTA
0.8-1.6-62H ₂ O	0.0123	0.0247	0.9630	0.8	1.6	62	0.5	4	0.026	FAU Y + 15%LTA
1.2-2.0-62H ₂ O	0.0185	0.0308	0.9507	1.2	2.0	62	0.6	6	0.032	Intergrowth FAU X/EMC-2
2.1-1.8-61H ₂ O	0.0324	0.0277	0.9399	2.1	1.8	61	1.2	10.5	0.030	FAU Y
1.0-2.6-61H ₂ O	0.0176	0.0401	0.9423	1.0	2.6	61	0.4	5	0.043	FAU X*+10%LTA+ 10%SOD
1.8-2.3-61H ₂ O	0.0277	0.0354	0.9369	1.8	2.3	61	0.8	9	0.038	Intergrowth FAU X/EMC-2
2.3-2.6-60H ₂ O	0.0354	0.0400	0.9246	2.3	2.6	60	0.9	11.5	0.043	FAU Y* + ϵ GIS

2.5-1.9-60H ₂ O	0.0398	0.0318	0.9284	2.5	1.9	60	1.3	12.5	0.032	FAU Y
2.9-2.3-60H ₂ O	0.0446	0.0354	0.9200	2.9	2.3	60	1.3	14.5	0.038	FAU Y
3.6-1.0-60H ₂ O	0.0555	0.0154	0.9291	3.6	1.0	60	3.6	18	0.017	amorphous
1.7-2.9-60H ₂ O	0.0262	0.0447	0.9291	1.7	2.9	60	0.6	8.5	0.048	FAU X* + 10%SOD
2.9-2.9-59H ₂ O	0.0447	0.0447	0.9106	2.9	2.9	59	1	14.5	0.049	FAU Y* + 20%GIS
3.5-2.3-59H ₂ O	0.0539	0.0354	0.9107	3.5	2.3	59	1.5	17.5	0.039	FAU Y
3.6-2.9-58H ₂ O	0.0555	0.0447	0.8998	3.6	2.9	58	1.2	18	0.05	FAU Y* + 10%GIS
4.0-3.2-58H ₂ O	0.0616	0.0493	0.8891	4.0	3.2	58	1.25	20	0.055	FAU Y* + 15%GIS
4.2-2.8-58H ₂ O	0.0647	0.0431	0.8922	4.2	2.8	58	1.5	21	0.048	FAU Y
4.9-1.9-58H ₂ O	0.0762	0.0300	0.8938	4.9	1.9	58	2.6	24.5	0.033	amorphous
4.1-3.6-57H ₂ O	0.0632	0.0555	0.8813	4.1	3.6	57	1.1	20.5	0.063	FAU Y*+30%GIS+ 20%RHO
4.5-3.7-57H ₂ O	0.0693	0.0570	0.8737	4.5	3.7	57	1.2	22.5	0.065	FAU Y*+20%GIS+ 15%RHO
4.6-3.2-57H ₂ O	0.0709	0.0493	0.8798	4.6	3.2	57	1.4	23	0.056	FAU Y + 10%GIS
5.2-3.2-56H ₂ O	0.0801	0.0493	0.8706	5.2	3.2	56	1.6	26	0.057	FAU Y + 5%GIS
5.2-3.9-56H ₂ O	0.0800	0.0600	0.8600	5.2	3.9	56	1.3	26	0.070	FAU Y+40%GIS+ 25%RHO
6.2-2.3-56H ₂ O	0.1016	0.0354	0.8630	6.2	2.3	56	2.7	31	0.041	amorphous
5.8-3.6-55H ₂ O	0.0913	0.0592	0.8495	5.8	3.6	55	1.6	29	0.065	FAU Y +5%GIS+ERHO
9.4-4.95-50H ₂ O	0.1461	0.0769	0.7770	9.4	4.95	50	1.9	47	0.099	No precipitate

*with EMC-2 intergrowth

Percentages were determined by X-ray diffraction

Pink: zone 1 of the ternary phase diagram

Blue: zone 2 of the ternary phase diagram

Green: zone 3 of the ternary phase diagram

Chapitre III. Optimisation des paramètres de synthèse pour obtenir des nanocristaux de zéolithe Y à haut rapport Si/Al

Ce troisième chapitre décrit la démarche mise en place pour synthétiser des nanocristaux de zéolithe Y riche en silice, en absence d'agent organique structurant. Celui-ci s'appuie sur un article que nous avons publié dans le journal *Crystal Growth and Design* et sur des compléments d'information.

1. Introduction

Le protocole mis au point consiste tout d'abord à préparer un gel aluminosilicate, de composition molaire $15 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$. Si la synthèse se poursuit de manière classique, mélange de l'ensemble des réactifs, suivi d'une étape de mûrissement à température ambiante et d'une étape de cristallisation, il y a formation de zéolithe X ($\text{Si/Al} < 1,5$). La stratégie développée ici pour augmenter le rapport Si/Al de la charpente zéolithique est basée sur l'ajout d'une source de silice (de préférence l'Aerosil 130 V), après une longue période de mûrissement à température ambiante (7 jours), favorisant la nucléation. Puis, l'étape de cristallisation s'effectue à très basse température ($< 100 \text{ }^\circ\text{C}$), pour minimiser la croissance des cristaux. Plusieurs paramètres de synthèse, tels que la composition molaire finale du gel, la durée totale de mûrissement à température ambiante et la température de cristallisation ont été variés, afin d'étudier leurs influences sur les propriétés structurales et texturales des produits zéolithiques. La partie « informations complémentaires » résume les résultats obtenus, lorsque la silice est ajoutée après seulement un jour de mûrissement à température ambiante, en tenant compte des paramètres précédemment optimisés.

2. Article publié dans le journal *Crystal Growth and Design* (ACS, février 2017)

SDA-Free Hydrothermal Synthesis of High-Silica Ultra-nanosized Zeolite Y

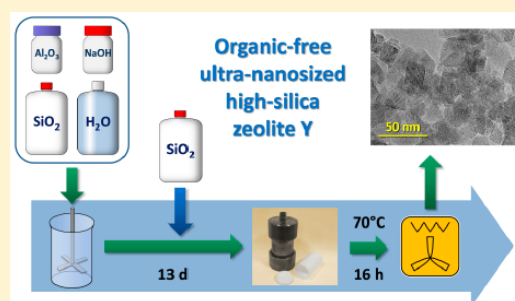
Maeva Borel,^{†,‡} Mathias Dodin,[†] T. Jean Daou,^{*,‡,‡} Nicolas Bats,[†] Bogdan Harbuzaru,[†] and Joël Patarin[‡]

[†]IFP Energies Nouvelles, BP3, 69360 Solaize, France

[‡]CNRS, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) UMR 7361, Université de Strasbourg (UNISTRA), Université de Haute Alsace (UHA), 68093 Mulhouse, France

Supporting Information

ABSTRACT: Despite having been used in hydrocracking processes for decades, zeolite Y is still nowadays the subject of intense research aiming at improving its physicochemical properties. Here, and for the first time, the synthesis of zeolite Y nanocrystals prepared in organic template-free medium, featuring both extremely reduced dimensions (mean diameter below 30 nm) and a high silicon to aluminum ratio (Si/Al \approx 2.2), is reported. The singularity of the protocol lies in the progressive adding of a silica source during synthesis combined with the use of prolonged aging times. These high-silica ultra-nanosized zeolite Y crystals display excellent textural properties ($V_{\text{micropore}} = 0.33 \text{ cm}^3/\text{g}$ and $S_{\text{BET}} = 830 \text{ m}^2/\text{g}$), comparable to their micro-sized counterparts. In this work, the extensive study of the influence of various parameters (*i.e.*, gel composition, aging time, and crystallization conditions) intended for the optimization of the synthesis protocol is also presented.



INTRODUCTION

Zeolites are microporous aluminosilicates extensively used in chemical industry, in particular as acid catalysts for oil refinery and petrochemical synthesis.¹ Zeolites have one-, two-, or often three-dimensional microporous channel systems that are responsible for their activity and shape selectivity properties. One of the most important zeolites currently is zeolite Y (FAU-type structure with a silicon to aluminum ratio above 1.5) which is used in various processes² such as hydrocracking³ or alkylation.⁴ Zeolite Y has also been the main component in fluid catalytic cracking (FCC) catalysts⁵ for over 50 years now, due to its singular combination of features including large surface area and porous volume, substantial Brønsted acidity, high thermal and chemical stability, and low production costs.⁶ However, despite all its aforementioned qualities, as-synthesized zeolite Y remains too fragile to endure the tough conditions⁷ of hydrocracking processes. Therefore, there is an essential need to prepare Y zeolites with significantly higher silicon contents, but unfortunately there seems to be a Si/Al ratio limit of approximately 3 for the direct synthesis of conventional micro-sized crystals.^{8,9} Only a few attempts at obtaining FAU zeolites with Si/Al ratios slightly greater than 3 have been successful, each time involving costly templates such as crown ethers¹⁰ or *N*-methylpyridinium iodide.¹¹ Thus, increasing the Si/Al ratios to reach acceptable stability must be done by postsynthesis modifications.¹² Dealumination of zeolites, *i.e.*, the removal of aluminum from the framework, can be achieved by diverse techniques^{13–20} which yield variable results and very often cause a partial amorphization of the

material, hence the ongoing desire for high-silica zeolite Y direct synthesis methods.

Along with the search for silica-rich zeolite Y, there is also nowadays a strong interest in nanozeolites^{21,22} (*i.e.*, zeolites with crystal dimensions significantly lower than 1 μm). Unlike their micro-sized counterparts, which display diffusion limitations and reduced performances, nanosized zeolites possess enhanced accessibility to the active microporous volume and an important reduction of the intracrystalline diffusion paths, leading to improved activity and selectivity.^{23,24} However, a major drawback to the reduced crystal dimensions is their poor stability and excessive fragility toward physical and chemical post-treatments. Thus, one can *a fortiori* easily figure out the crucial need for high-silica nanozeolites.

Here, we describe our investigation aimed at synthesizing nanozeolite Y with high silicon contents and in the absence of organic structure-directing agents. While the preparation of FAU zeolite nanocrystals with low Si/Al ratios has been reported quite frequently,^{25–28} the increase of silicon incorporation into the framework of nanozeolites is far from simple. A few papers deal with the template-free synthesis of nanozeolite Y having Si/Al ratios hardly exceeding 2 and crystal dimensions well above 100 nm.^{29,30} Ultrasmall FAU-type zeolites measuring about 10 nm have been prepared recently by Mintova and co-workers,³¹ but their Si/Al ratio of 1.7 rather

Received: October 25, 2016

Revised: February 7, 2017

Published: February 7, 2017

Table 1. Products Obtained from the Initial Molar Gel Composition 15:1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O with Varying Aging Periods (δ) at Room Temperature and an Optional Heating Step at 60 °C during 16 h

sample	δ (days)	heating step	X-ray diffraction			V_{micro}^c (cm ³ /g)	$V_{\text{tot pore}}^d$ (cm ³ /g)	S_{BET}^e (m ² /g)
			zeolite type	a_0^a (Å)	Si/Al ^b			
A	7	no	amorphous	ND ^f	ND	ND	ND	ND
B	10	no	zeolite X	24.910(9)	1.32	0.13	1.19	588
C	13	no	zeolite X	24.868(11)	1.46	0.13	1.03	596
D	7	yes	zeolite X	25.007(13)	1.04	0.14	1.04	595
E	10	yes	zeolite X	24.920(17)	1.29	0.16	1.19	653
F	13	yes	zeolite X	24.938(13)	1.23	0.23	1.40	872

^a a_0 , lattice parameter. ^bSi/Al ratio obtained by XRD and using the Breck and Flanigen equation: $((192 \times 0.00868)/(a_0 - 24.191)) - 1$. ^c V_{micro} , micropore volume. ^d $V_{\text{tot pore}}$, total pore volume. ^e S_{BET} , specific surface area. ^fND, not determined

designates them as “low-silica zeolite Y”. By starting from a gel producing zeolite X (FAU-type zeolite with Si/Al < 1.5) and gradually adding a source of silica, we have been able to obtain well-crystallized FAU-type nanozeolites with extremely reduced crystal size (below 30 nm) and a Si/Al framework ratio of 2.2, which is higher than anything previously reported for this particle size. In this work, we also discuss the influence of various synthesis parameters (*i.e.*, composition, source of reactants, aging time and crystallization temperature) affecting the structural and textural properties of the final zeolitic material.

EXPERIMENTAL SECTION

Zeolite Synthesis. FAU-type zeolite nanocrystals were synthesized from a starting gel having the following molar composition: 15:1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O. First, 5.68 g of sodium hydroxide pellets (99.99%, Carlo Erba) and 23.24 g of demineralized water were mixed together. Then, 0.87 g of sodium aluminate (53 wt % Al₂O₃, 43 wt % Na₂O, and 4 wt % H₂O, Sigma-Aldrich) were added. The mixture was stirred until complete dissolution of the sodium aluminate and the resulting solution cooled in an ice bath at 4 °C. 10.21 g of Ludox AS-40 (40 wt % aqueous colloidal silica, Sigma-Aldrich) were cooled and added dropwise to the previous solution under vigorous stirring. For some syntheses, an additional source of silica was introduced after 7 days of aging. At the end of the aging step at room temperature (7–20 days), an optional heating step at 60, 70, or 80 °C during 16 h was performed. Products were separated from their mother liquor by centrifugation, and the obtained solids were washed several times with demineralized water until pH = 8–8.5 and dried at 100 °C overnight.

Characterization. X-ray diffraction patterns (XRD) were obtained on a PANalytical MPD X'Pert Pro diffractometer using Cu K α radiation for 2θ angles ranging from 3 to 50°. Diffractograms were indexed in the cubic symmetry (space group $Fd\bar{3}m$) and lattice parameters (a_0) were determined with STOE Win X Pow software.^{32,33} From these parameters, the Si/Al framework ratios were deduced using the Breck and Flanigen equation ($\text{Si/Al} = ((192 \times 0.00868)/(a_0 - 24.191)) - 1$).³⁴ The average particle size of the crystallites (*i.e.*, the mean size of the ordered crystalline domains) were estimated by measuring the full width at half maximum (fwhm) of selected peaks (around 6° and 15° 2θ) on the XRD patterns and using the Scherrer equation (L_{hkl} (mean size in Å) = $(0.9 \times 1.5418)/(\delta_{\text{fwhm}} \cos \theta)$ with θ (angle) and $\delta_{\text{fwhm}} (= \text{fwhm}_{\text{mes}} - \text{fwhm}_{\text{exp}})$ in radian).

For the well-crystallized sample (sample N), the framework Si/Al molar ratio was also determined by ²⁹Si solid-state MAS NMR spectroscopy using the equation ($\text{Si/Al} = \sum_{n=0}^4 I(\text{Si}(n\text{Al}))/\sum_{n=0}^4 n/4I(\text{Si}(n\text{Al}))$), where $I(\text{Si}(n\text{Al}))$ is the intensity of the NMR signal attributed to the Si(n Al) units.³⁵ Spectra were recorded on a Bruker Advance II 300 MHz spectrometer and on a Bruker Advance II 400 MHz spectrometer for ²⁷Al MAS NMR spectroscopy.

Nitrogen adsorption–desorption isotherms were performed at –196 °C using a Micromeritics ASAP 2420 apparatus. Prior to the adsorption measurements, the samples were outgassed at 300 °C for 15 h under vacuum to eliminate physisorbed water. The specific surface area (S_{BET}) and micropore volume (V_{micro}) were calculated using the BET³⁶ and t -plot methods,³⁷ respectively. The total pore volume ($V_{\text{tot pore}}$) was determined at $p/p^0 = 0.99$.

Crystal size distribution (made with a total of 100 particles) and morphology were investigated using a transmission electron microscope (TEM, Jeol model ARM-200F) with an accelerating voltage of 200 kV.

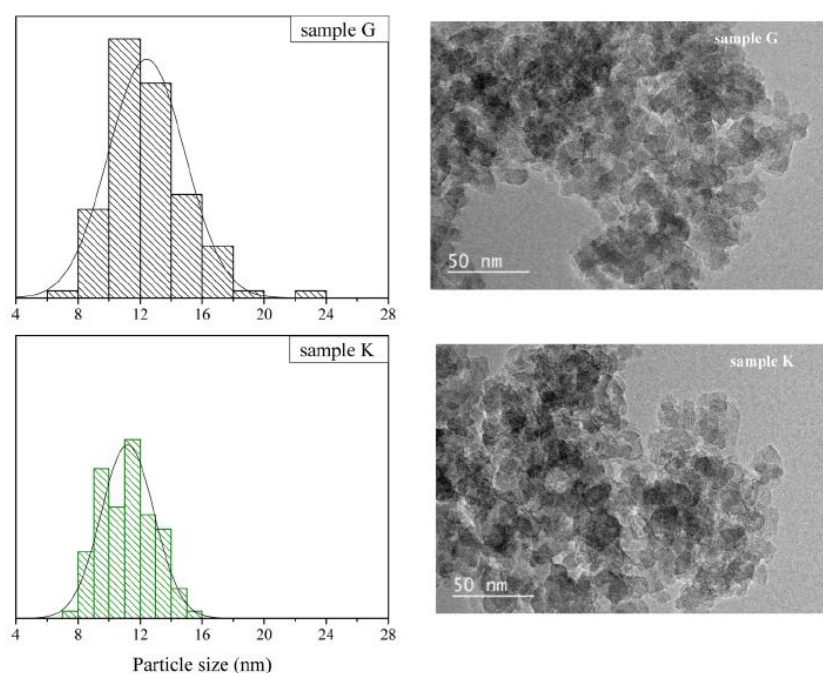
RESULTS AND DISCUSSION

Study of the Composition 15:1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O. The initial molar gel composition 15:1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O was deduced from works published by Yin and co-workers.³⁸ The influence of aging time at room temperature on the formation of FAU-type zeolite and its textural properties and crystallization rate was first studied. XRD patterns show that 7 days of aging are insufficient to produce a crystallized material (sample A, Table 1 and Supporting Information Figure S1). However, after 10 days several broad peaks characteristic of nanosized FAU-type zeolite appear (samples B and C, Figure S1). A slight shoulder on the principal peak at $2\theta = 6.2^\circ$ could be attributed to the potential presence of EMT zeolite, because this phase occasionally forms intergrowths with FAU as demonstrated recently by Khaleel and co-workers.³⁹ The Si/Al framework ratios calculated by determining the lattice parameters are lower than 1.5, indicating that this composition yields zeolite X.⁴⁰ According to the IUPAC classification,⁴¹ the obtained nitrogen adsorption–desorption isotherms are of type IV with a H1-type hysteresis. At high relative pressures ($p/p^0 = 0.9$) the porous volume increases strongly, which is representative of intergranular mesoporosity (Figure S5). The synthesized products are mostly amorphous, with low specific surface areas and micropore volumes. According to the micropore volume (0.13 cm³/g), the crystallization rate is estimated at 40%. To improve these features, a heating step at 60 °C for 16 h was introduced after the aging step. The results are reported in Table 1 and in Figures S2 and S6. The heating step leads to partially crystallized zeolite X after an aging period of 7 days (sample D), and prolonging the aging time to 10 (sample E) and particularly to 13 days (sample F) causes a significant increase of the micropore volume, whereas the Si/Al ratio remains low. This evolution was not observed for the syntheses performed without heating. It should be noted that it is necessary to limit the heating temperature and time to avoid the formation of the thermodynamically more stable phase

Table 2. Products Obtained from Final Molar Gel Compositions α :1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O (α Varying between 21 and 41) with an Aging Time of 13 days at Room Temperature and a Heating Step at 60 °C during 16 h

sample	α	X-ray diffraction			V_{micro}^c (cm ³ /g)	$V_{\text{tot pore}}^d$ (cm ³ /g)	S_{BET}^e (m ² /g)	av particle size (nm)	
		zeolite type	a_0^a (Å)	Si/Al ^b				XRD ^f	TEM ^g
G	21	zeolite X	24.988(12)	1.09	0.17	1.14	689	10	12 ± 2
H	26	zeolite X	24.987(14)	1.09	0.19	1.18	722	10	12 ± 2
I	31	zeolite Y	24.834(8)	1.59	0.22	1.46	832	10	11 ± 1
J	36	zeolite Y	24.725(13)	2.12	0.24	1.57	849	10	12 ± 2
K	41	zeolite Y	24.818(16)	1.66	0.17	1.45	667	10	11 ± 2

^a a_0 lattice parameter. ^bSi/Al ratio obtained by XRD and using the Breck and Flanigen equation: $((192 \times 0.00868)/(a_0 - 24.191)) - 1$. ^c V_{micro} micropore volume. ^d $V_{\text{tot pore}}$ total pore volume. ^e S_{BET} specific surface area. ^fAverage crystallite size estimated from the XRD patterns using the Scherrer equation: L_{hkl} (mean size in Å) = $(0.9 \times 1.5418)/(\delta_{\text{fwhm}} \cos \theta)$ with θ (angle) and δ_{fwhm} (=fwhm_{mes} - fwhm_{exp}) in radian. ^gAverage particle size determined from transmission electron microscopy images.


 Figure 1. Size distributions (left) and transmission electron microscopy images (right) for samples obtained from final molar gel compositions α :1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O (α = 21 (sample G) and 41 (sample K)) with an aging time of 13 days and a heating step at 60 °C during 16 h.

gismondine GIS (zeolite P) as already reported in the literature.^{42,43}

Addition of Silica during the Synthesis: A Two-Step Synthesis Process. Because the initial molar gel composition 15:1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O only yielded zeolite X with a Si/Al ratio lower than 1.5, it was necessary to increase the silicon content in order to obtain zeolite Y. This was done by adding a source of fresh silica into the initial gel after 7 days of aging at room temperature, followed by a new period of aging and a heating step.

Influence of Silica Content. Syntheses with different amounts of silica in the final composition were first studied with a total aging time at room temperature of 13 days to obtain products with the highest possible crystallization rate. The XRD patterns (Figure S3) show that all the samples are crystallized and correspond to nanocrystalline FAU-type zeolite with relatively broad diffraction peaks, even if, as mentioned previously, the first peak asymmetry infers a FAU/EMT

intergrowth. The peak intensities seem to be more important for samples I and J which is due to a higher crystallization rate (confirmed by nitrogen adsorption–desorption isotherms in Figure S7). For final SiO₂/Al₂O₃ gel ratios of 21 and 26 zeolite X is formed, and above 31 the syntheses yield zeolite Y with different Si/Al ratios (see Table 2 and Figure S9). For a small quantity of silica added (sample G), the micropore volume and the specific surface area remain low (Table 2, Figure S7). Then, the progressive adding of silica leads to higher micropore volumes and specific surface areas, until reaching an optimum with sample J having the highest Si/Al ratio of 2.1. Surprisingly, further increase of silica contents causes a steep loss in the Si/Al ratio and textural properties (sample K). Thus, in agreement with results from Zhou and co-workers,⁴⁴ adding too much silica during the synthesis process is neither favorable for obtaining a high Si/Al ratio nor optimal for textural properties (Figure S9 and Figure S10). Size distributions deduced from transmission electron microscopy images reveal that the

particles have a mean size around 10 nm regardless of the silica content (from 21 to 41, Figure 1). This observation is confirmed by the average crystallite size estimated from the XRD patterns using the Scherrer equation (Table 2).

Influence of the Aging Time at Room Temperature for the Optimal Final Molar Gel Composition 36:1:17:360 $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$. For the evaluation of the importance of the aging time at room temperature, three durations were chosen: 8, 10, and 13 days. All three samples consist of nanocrystalline FAU-type zeolite (Figure 2, top). Sample L

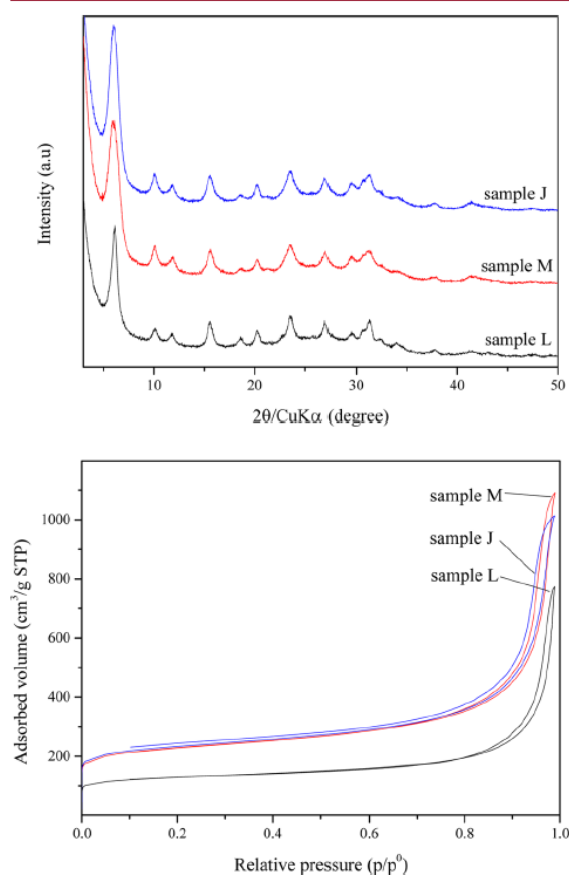


Figure 2. XRD patterns (top) and nitrogen adsorption–desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ (bottom) for samples obtained from the final molar gel composition 36:1:17:360 $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$ with aging times of 8 (sample L), 10 (sample M), and 13 (sample J) days and a heating step at $60\text{ }^\circ\text{C}$ during 16 h.

(with 8 days aging) displays a unit cell parameter of 24.682(8) Å corresponding to a high silicon to aluminum ratio of 2.4 (Table 3). However, the micropore volume remains low ($0.15\text{ cm}^3/\text{g}$), revealing a low crystallization rate. According to the literature,^{45–49} gels which are stirred for longer periods lead to better crystallization rates. Thus, to increase the crystallization rate of sample L, the aging time was extended to 10 and 13 days (samples M and J). Table 3 and Figure 2 show that these two materials have similar structural and textural properties, with comparable unit cell sizes (24.732(12) Å for sample M and 24.725(13) Å for sample J, *i.e.*, Si/Al ratios of 2.1), micropore volumes, and specific surface areas (around $0.24\text{ cm}^3/\text{g}$ and 840

m^2/g , respectively). We can conclude that increasing the aging time at room temperature (from 8 to 10 days) causes a notable decrease of the Si/Al ratio, as it has been shown in previous studies,^{49,50} but also an improvement of the micropore volumes and specific surface areas (Table 3). Despite the strong particle aggregation, a careful study of the transmission electron microscopy images and the use of the Scherrer equation led to the conclusion that the crystal size depends on the aging duration: a longer period of aging is favorable for the nuclei formation, and thus the particles are smaller at the end⁵¹ (Table 3 and Figure 3).

Influence of the Heating Temperature for the Optimal Final Molar Gel Composition 36:1:17:360 $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$. With a micropore volume around $0.24\text{ cm}^3/\text{g}$ for the ultra-nanosized sample J, there was potentially still margin for improvement before reaching full crystallization (*i.e.*, a micropore volume of $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$ measured for microsized FAU-type zeolite). Two syntheses having the final molar composition 36:1:17:360 $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$ with an aging period of 13 days were submitted to a heating step at respectively 70 and $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 16 h (Table 4). The sample obtained at $70\text{ }^\circ\text{C}$ (sample N) shows a remarkable gain in crystallization rate (Figure 4), with a micropore volume of $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$ and a specific surface area around $830\text{ m}^2/\text{g}$, while keeping a high silicon to aluminum framework ratio (Si/Al = 2.2). Since the product was totally crystallized, this ratio was also determined by ^{29}Si solid-state MAS NMR spectroscopy (Si/Al = 2.25, Figure S11) and by X-ray fluorescence (Si/Al = 2.17). These results are in good agreement with the XRD data. The ^{27}Al MAS NMR spectrum was also presented (Figure S12), the 60 ppm signal results from the tetra-coordinated framework Al.⁵² Moreover, although the crystals are slightly larger with the higher crystallization temperature (Figure 5) due to accelerated crystal growth,^{53,54} the crystal size is still quite low. However, raising the crystallization temperature to $80\text{ }^\circ\text{C}$ (sample O) causes the formation of substantial quantities of zeolite GME and GIS along with the FAU phase. Furthermore, for the higher silica contents in the synthesis gel, the appearance of the parasite phases (GME, GIS) seems to be delayed at higher crystallization temperatures ($70\text{ }^\circ\text{C}$ for 15 SiO_2 and $80\text{ }^\circ\text{C}$ for 36 SiO_2).

Addition of All the Silica at the Beginning of the Synthesis and Influence of the Water Content: A One-Step Synthesis Process. While having shown that a high silica to alumina final ratio in the gel is indispensable for synthesizing nanosized zeolite Y, we carried out a few attempts with all the silica introduced at the beginning of the synthesis process instead of adding it after 7 days of aging. The initial molar gel compositions 31:1:17:360 $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$ and 36:1:17:360 $\text{SiO}_2\text{:Al}_2\text{O}_3\text{:Na}_2\text{O:H}_2\text{O}$ with an aging time at room temperature of 13 days and a heating step at $60\text{ }^\circ\text{C}$ during 16 h yield either materials with low crystallinity or completely amorphous, respectively. Based on the fact that prolonging the aging time can improve the crystallization rate as stated previously, new synthesis conditions were defined with an aging time at room temperature of 20 days (instead of 13 days) for the composition with a $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ gel ratio of 31. Besides, the dilution of the gel was increased (*i.e.*, decrease of the pH) in order to obtain materials with higher silicon to aluminum ratios, as described in earlier studies.²⁹ The results are reported in Table S1, the XRD patterns and nitrogen adsorption–desorption isotherms of the corresponding samples in Figures S4 and S8. Size distributions and transmission

Table 3. Products Obtained from the Final Molar Gel Composition 36:1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O with Varying Aging Periods (δ) at Room Temperature and a Heating Step at 60 °C during 16 h

sample	δ (days)	X-ray diffraction			V_{micro}^c (cm ³ /g)	$V_{\text{tot pore}}^d$ (cm ³ /g)	S_{BET}^e (m ² /g)	av particle size (nm)	
		zeolite type	a_0^a (Å)	Si/Al ^b				XRD ^f	TEM ^g
L	8	zeolite Y	24.682(8)	2.39	0.15	1.15	457	20	21 ± 5
M	10	zeolite Y	24.732(12)	2.08	0.23	1.69	839	10	10 ± 1
J	13	zeolite Y	24.725(13)	2.12	0.24	1.57	849	10	12 ± 2

^a a_0 lattice parameter. ^bSi/Al ratio obtained by XRD and using the Breck and Flanigen equation: $((192 \times 0.00868)/(a_0 - 24.191)) - 1$. ^c V_{micro} micropore volume. ^d $V_{\text{tot pore}}$ total pore volume. ^e S_{BET} specific surface area. ^fAverage crystallite size estimated from the XRD patterns using the Scherrer equation: L_{hkl} (mean size in angstroms) = $(0.9 \times 1.5418)/(\delta_{\text{fwhm}} \cos \theta)$ with θ (angle) and δ_{fwhm} (=fwhm_{mes} - fwhm_{exp}) in radian. ^gAverage particle size determined from transmission electron microscopy images.

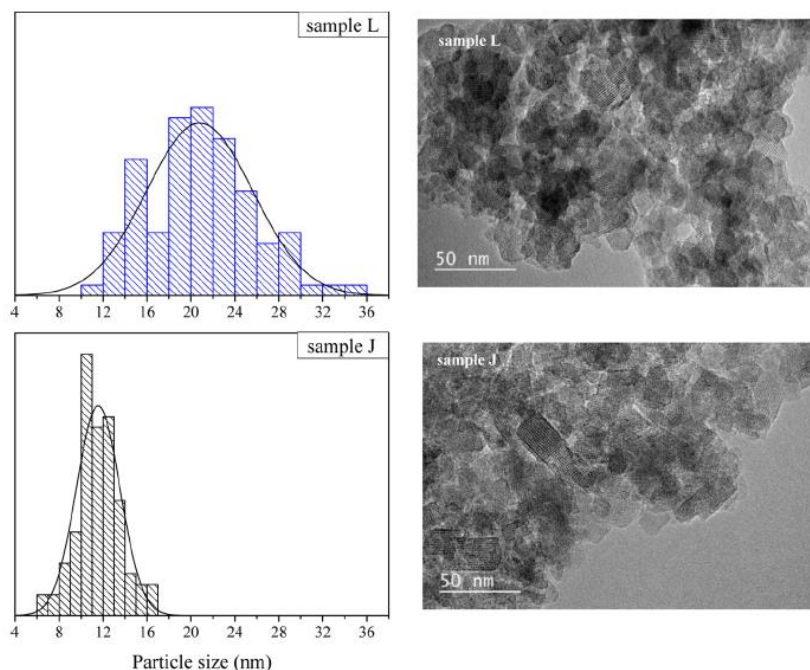


Figure 3. Size distributions (left) and transmission electron microscopy images (right) for samples obtained from the final molar gel composition 36:1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O with aging times of 8 (sample L) and 13 (sample J) days and a heating step at 60 °C during 16 h.

Table 4. Products Obtained from the Final Molar Gel Composition 36:1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O with an Aging Period of 13 days at Room Temperature and a Heating Step at 70 or 80 °C during 16 h

sample	heating temp (°C)	X-ray diffraction			V_{micro}^c (cm ³ /g)	$V_{\text{tot pore}}^d$ (cm ³ /g)	S_{BET}^e (m ² /g)	av particle size (nm)	
		zeolite type	a_0^a (Å)	Si/Al ^b				XRD ^f	TEM ^g
N	70	FAU Y	24.718(5)	2.16	0.33	1.98	831	20	16 ± 4
O	80	FAU Y + GME + GIS	ND ^h	ND	ND	ND	ND	ND	ND

^a a_0 lattice parameter. ^bSi/Al ratio obtained by XRD and using the Breck and Flanigen equation: $((192 \times 0.00868)/(a_0 - 24.191)) - 1$. ^c V_{micro} micropore volume. ^d $V_{\text{tot pore}}$ total pore volume. ^e S_{BET} specific surface area. ^fAverage crystallite size estimated from the XRD patterns using the Scherrer equation, L_{hkl} (mean size in Å) = $(0.9 \times 1.5418)/(\delta_{\text{fwhm}} \cos \theta)$ with θ (angle) and δ_{fwhm} (=fwhm_{mes} - fwhm_{exp}) in radian. ^gAverage particle size determined from transmission electron microscopy images. ^hND, not determined.

electron microscopy images (Figure S13) show that a more concentrated medium favors the formation of smaller particles, in agreement with previous works.^{55,56} Eventually, we can assert that syntheses carried out with all the silica introduced at the beginning yield zeolite Y nanocrystals with excellent textural properties but with significantly larger dimensions (>100 nm) than when the silica is added progressively.

CONCLUSION

Ultra-nanosized zeolite X crystals can be synthesized from an initial gel having the composition 15:1:17:360 SiO₂:Al₂O₃:Na₂O:H₂O after an aging period of 7 days and a heating step at 60 °C during 16 h. Prolonging the aging time to 13 days improved drastically the crystallization rate of the products, while the progressive addition of silica after 1 week of aging to reach a gel composition SiO₂/Al₂O₃ ratio of 36 was the

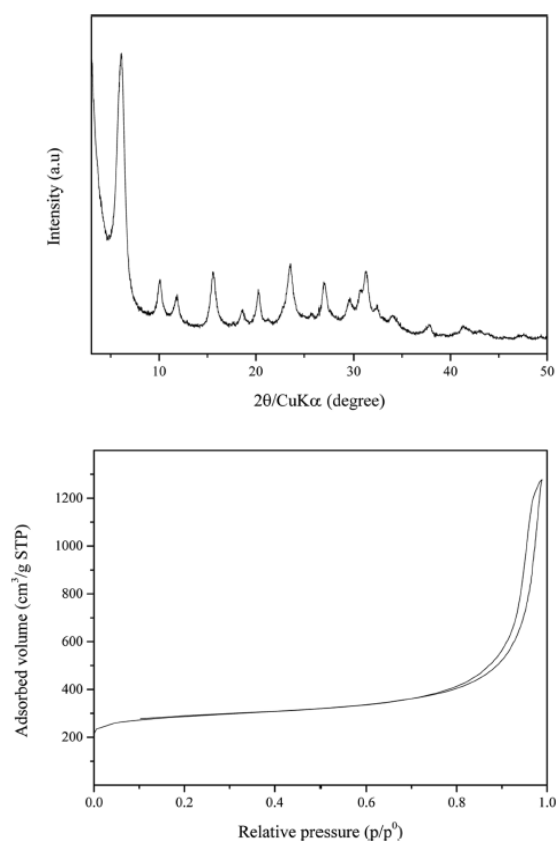


Figure 4. XRD patterns (top) and nitrogen adsorption–desorption isotherms at $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ (bottom) for the sample obtained from the final molar gel composition 36 SiO_2 : $1\text{ Al}_2\text{O}_3$: $17\text{ Na}_2\text{O}$: $360\text{ H}_2\text{O}$ with an aging time of 13 days and a heating step at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sample N) during 16 h.

key to raising the framework Si/Al ratios. Thus, we obtained nanosized zeolite Y with a Si/Al framework ratio around 2.4, an average size lower than 30 nm but a relatively poor crystallization rate. The latter was enhanced by prolonging

the aging time at room temperature, which also caused a drop in the Si/Al ratio. A well-crystallized sample, with a micropore volume of $0.33\text{ cm}^3/\text{g}$ (comparable to microsized FAU-type zeolite) and ultra-nanosized dimensions ($<30\text{ nm}$) was then prepared when the heating temperature was raised to $70\text{ }^{\circ}\text{C}$. The drawback was a slight decrease of the Si/Al framework ratio to 2.2.

When all the silica was introduced at the beginning of the synthesis process (gel composition $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ratio of 31), poorly crystallized materials were obtained. Once again, expanding the aging period to 20 days helped boost the crystallization rate but at the expense of larger crystal sizes (well above 100 nm).

Finally, we have been able to synthesize perfectly crystallized ultra-nanosized zeolite Y, combining crystal dimensions around 16 nm and a framework silicon to aluminum ratio up to 2.2 which, to our knowledge, has never been reported before.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.cgd.6b01564.

XRD patterns, nitrogen adsorption curves, NMR spectra, size distributions, and transmission electron microscopy images (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: jean.daou@uha.fr. Phone: +33 389 33 67 39. Fax: +33 389 33 68 85.

ORCID

T. Jean Daou: 0000-0002-9973-3372

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

We thank IFPEN for their financial support for the Ph.D. grant of M.B., as well as Loïc Vidal, Habiba Nouali, Ludovic Josien, and Laure Michelin for their assistance in transmission electron microscopy images, nitrogen adsorption–desorption analyses, and XRD measurements.

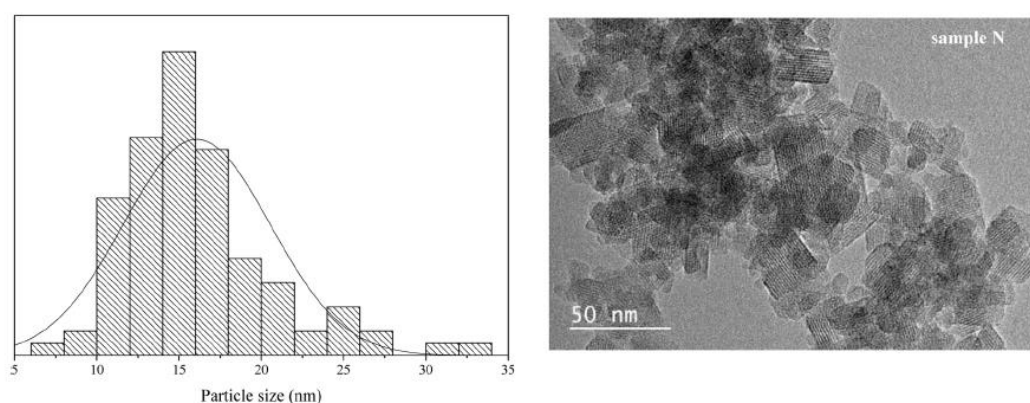


Figure 5. Size distribution (left) and transmission electron microscopy image (right) for the sample obtained from the final molar gel composition 36 SiO_2 : $1\text{ Al}_2\text{O}_3$: $17\text{ Na}_2\text{O}$: $360\text{ H}_2\text{O}$ with an aging time of 13 days and a heating step at $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ (sample N) during 16 h.

■ REFERENCES

- (1) de Jong, K. P.; Zečević, J.; Friedrich, H.; de Jongh, P. E.; Bulut, M.; van Donk, S.; Kennogne, R.; Finiels, A.; Hulea, V.; Fajula, F. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 10074–10078.
- (2) van Donk, S.; Janssen, A. H.; Bitter, J. H.; de Jong, K. P. *Catal. Rev.: Sci. Eng.* **2003**, *45*, 297–319.
- (3) Agudelo, J. L.; Hensen, E. J. M.; Giraldo, S. A.; Hoyos, L. J. *Fuel Process. Technol.* **2015**, *133*, 89–96.
- (4) Deshmukh, A. R. A. S.; Gumaste, V. K.; Bhawal, B. M. *Catal. Lett.* **2000**, *64*, 247–250.
- (5) García-Martínez, J.; Johnson, M.; Valla, J.; Li, K.; Ying, J. Y. *Catal. Sci. Technol.* **2012**, *2*, 987–994.
- (6) García-Martínez, J.; Li, K.; Krishnaiah, G. *Chem. Commun.* **2012**, *48*, 11841–11843.
- (7) Rawlence, D. J.; Gosling, K. *Appl. Catal.* **1988**, *43*, 213–237.
- (8) Kacirek, H.; Lechert, H. *J. Phys. Chem.* **1976**, *80*, 1291–1296.
- (9) Zhao, Y.; Liu, Z.; Li, W.; Zhao, Y.; Pan, H.; Liu, Y.; Li, M.; Kong, L.; He, M. *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *167*, 102–108.
- (10) Delprato, F.; Delmotte, L.; Guth, J. L.; Huve, L. *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.
- (11) Zhu, L.; Ren, L.; Zeng, S.; Yang, C.; Zhang, H.; Meng, X.; Rigutto, M.; van der Made, A.; Xiao, F.-S. *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10495–10497.
- (12) Szostak, R. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; van Bekkum, H.; Flanigen, E. M.; Jacobs, P. A.; Jansen, J. C., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **2001**; Vol. 137, Chapter 6, pp 261–297, DOI: 10.1016/S0167-2991(01)80248-2.
- (13) Lutz, W. *Adv. Mater. Sci. Eng.* **2014**, *2014*, 724248.
- (14) Wang, Q. L.; Giannetto, G.; Torrealba, M.; Perot, G.; Kappenstein, C.; Guisnet, M. *J. Catal.* **1991**, *130*, 459–470.
- (15) Lónyi, F.; Lunsford, J. H. *J. Catal.* **1992**, *136*, 566–577.
- (16) Holmberg, B. A.; Wang, H.; Yan, Y. *Microporous Mesoporous Mater.* **2004**, *74*, 189–198.
- (17) Beyer, H. K.; Belenykaja, I. In *Studies in Surface Science and Catalysis*; Imelik, B.; Naccache, C.; Ben Taarit, Y.; Vedrine, J. C.; Coudurier, G.; Praliaud, H., Eds.; Elsevier: Amsterdam, **1980**; Vol. 5, pp 203–210, DOI: 10.1016/S0167-2991(08)64880-6.
- (18) Datka, J.; Kolidziejewski, W.; Klinowski, J.; Sulikowski, B. *Catal. Lett.* **1993**, *19*, 159–165.
- (19) Rachwalik, R.; Olejniczak, Z.; Jiao, J.; Huang, J.; Hunger, M.; Sulikowski, B. *J. Catal.* **2007**, *252*, 161–170.
- (20) Xing, C.; Yang, G.; Wu, M.; Yang, R.; Tan, L.; Zhu, P.; Wei, Q.; Li, J.; Mao, J.; Yoneyama, Y.; Tsubaki, N. *Fuel* **2015**, *148*, 48–57.
- (21) Mintova, S.; Gilson, J.-P.; Valtchev, V. *Nanoscale* **2013**, *5*, 6693–6703.
- (22) Wang, B.; Li, Y.; Shao, C.; Cui, M.; Dutta, P. K. *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *230*, 89–99.
- (23) Pérez-Ramírez, J.; Christensen, C. H.; Egeblad, K.; Christensen, C. H.; Groen, J. C. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, *37*, 2530–2542.
- (24) Karami, D.; Rohani, S. *Pet. Sci. Technol.* **2013**, *31*, 1625–1632.
- (25) Dhanak, B.; Sand, L. B. *J. Catal.* **1977**, *48*, 129–136.
- (26) Zhan, B.-Z.; White, M. A.; Robertson, K. N.; Cameron, T. S.; Gharghour, M. *Chem. Commun.* **2001**, *13*, 1176–1177.
- (27) Valtchev, V. P.; Bozhilov, K. N. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15587–15598.
- (28) Chaves, T. F.; Pastore, H. O.; Cardoso, D. *Microporous Mesoporous Mater.* **2012**, *161*, 67–75.
- (29) Kim, Y. C.; Jeong, J. Y.; Hwang, J. Y.; Kim, S. D.; Kim, W. J. *Poros Mater.* **2009**, *16*, 299–306.
- (30) Jülide Köroğlu, H.; Sartoğlu, A.; Tathier, M.; Erdem-Şenatalar, A.; Tunç Savaşçı, Ö. *J. Cryst. Growth* **2002**, *241*, 481–488.
- (31) Awala, H.; Gilson, J.-P.; Retoux, R.; Boullay, P.; Goupil, J.-M.; Valtchev, V.; Mintova, S. *Nat. Mater.* **2015**, *14*, 447–451.
- (32) Brunauer, S.; Emmett, P. H.; Teller, E. *J. Am. Chem. Soc.* **1938**, *60*, 309–319.
- (33) de Boer, J. H.; Lippens, B. C.; Linsen, B. G.; Broekhoff, J. C. P.; van den Heuvel, A.; Osinga, T. J. *J. Colloid Interface Sci.* **1966**, *21*, 405–414.
- (34) Yin, H.; Zhou, T.; Liu, Y.; Chai, Y.; Liu, C. *J. Nat. Gas Chem.* **2011**, *20*, 441–448.
- (35) Khaleel, M.; Xu, W.; Lesch, D. A.; Tsapatsis, M. *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 4204–4213.
- (36) Breck, D. W. *Zeolite Molecular Sieves*; John Wiley & Sons: New York, **1974**.
- (37) Thommes, M.; Kaneko, K.; Neimark, A. V.; Olivier, J. P.; Rodriguez-Reinoso, F.; Rouquerol, J.; Sing, K. S. W. *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051–1069.
- (38) Zhou, R.; Zhang, Q.; Shao, J.; Wang, Z.; Chen, X.; Kita, H. *Desalination* **2012**, *291*, 41–47.
- (39) Ogura, M.; Kawazu, Y.; Takahashi, H.; Okubo, T. *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 2661–2667.
- (40) Zhou, H.; Wu, Y.; Zhang, W.; Wang, J. *Chin. J. Chem. Eng.* **2014**, *22*, 120–126.
- (41) Alfaro, S.; Rodríguez, C.; Valenzuela, M. A.; Bosch, P. *Mater. Lett.* **2007**, *61*, 4655–4658.
- (42) Hosseinpour, M.; Charkhi, A.; Ahmadi, S. J. *J. Supercrit. Fluids* **2015**, *102*, 40–49.
- (43) Ahmed, M. H. M.; Muraza, O.; Al Amer, A. M. *J. Alloys Compd.* **2014**, *617*, 408–412.
- (44) Yin, X.; Li, Z.; Wang, S.; Chu, N.; Yang, J.; Wang, J. *Microporous Mesoporous Mater.* **2015**, *201*, 247–257.
- (45) Jiang, Q.; Rentschler, J.; Sethia, G.; Weinman, S.; Perrone, R.; Liu, K. *Chem. Eng. J.* **2013**, *230*, 380–388.
- (46) Ginter, D. M.; Bell, A. T.; Radke, C. J. *Zeolites* **1992**, *12*, 742–749.
- (47) Zhang, X.; Tang, D.; Jiang, G. *Adv. Powder Technol.* **2013**, *24*, 689–696.
- (48) Li, S.; Zheng, A.; Su, Y.; Fang, H.; Shen, W.; Yu, Z.; Chen, L.; Deng, F. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 3895–3903.
- (49) Sang, S.; Liu, Z.; Tian, P.; Liu, Z.; Qu, L.; Zhang, Y. *Mater. Lett.* **2006**, *60*, 1131–1133.
- (50) Bayati, B.; Babaluo, A. A.; Karimi, R. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2008**, *28*, 2653–2657.
- (51) Huang, Y.; Wang, K.; Dong, D.; Li, D.; Hill, M. R.; Hill, A. J.; Wang, H. *Microporous Mesoporous Mater.* **2010**, *127*, 167–175.
- (52) Watanabe, R.; Yokoi, T.; Tatsumi, T. *J. Colloid Interface Sci.* **2011**, *356*, 434–441.

SUPPORTING INFORMATION

SDA-free hydrothermal synthesis of high-silica ultra-nanosized zeolite Y

Maëva Borel,^{a,b} Mathias Dodin,^a T. Jean Daou,^{b,*} Nicolas Bats,^a Bogdan Harbuzaru,^a and Joël Patarin^b

^aIFP Energies nouvelles, BP3, 69360 Solaize, France

^bUniversité de Strasbourg (UNISTRA), Université de Haute Alsace (UHA), CNRS, Axe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M) UMR 7361, 68093 Mulhouse, France

*E-mail: jean.daou@uha.fr Phone: +33 389 33 67 39. Fax: +33 389 33 68 85.

Table S1. Products obtained from initial molar gel compositions 31 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : β H₂O (β varying between 360 and 615) with an aging time of 20 days at room temperature and a heating step at 60 °C during 16 hours.

Sample	β	X-ray diffraction			V _{micro} ^c (cm ³ /g)	V _{tot pore} ^d (cm ³ /g)	S _{BET} ^e (m ² /g)	Average particle size ^f (nm)
		Zeolite type	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b				
P	360	Zeolite Y	24.7252(15)	2.12	0.21	0.80	617	114±14
Q	485	Zeolite Y	24.7292(19)	2.10	0.31	1.16	859	171±25
R	550	Zeolite Y	24.688(3)	2.35	0.04	0.90	199	ND ^g
S	615	Zeolite Y	24.692(4)	2.33	0.04	0.95	182	ND

^aa₀: Lattice parameter

^bSi/Al ratio obtained by XRD and using the Breck and Flanigen equation: ((192*0.00868)/(a₀-24.191)) - 1

^cV_{micro}: Micropore volume

^dV_{tot pore}: Total pore volume

^eS_{BET}: Specific surface area

^fAverage particle size determined from transmission electron microscopy images

^gND: Not determined

XDR patterns

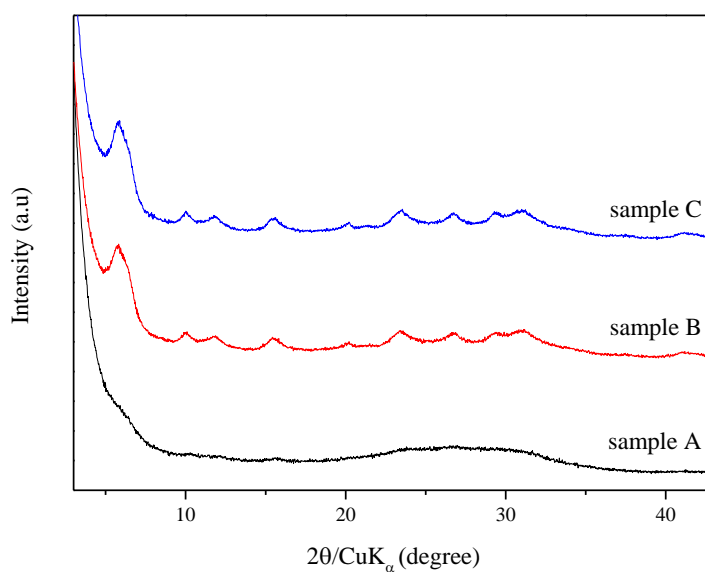


Figure S1. XRD patterns for samples obtained from the initial molar gel composition 15 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O with an aging time of 7 (sample A), 10 (sample B) and 13 (sample C) days and with no heating step.

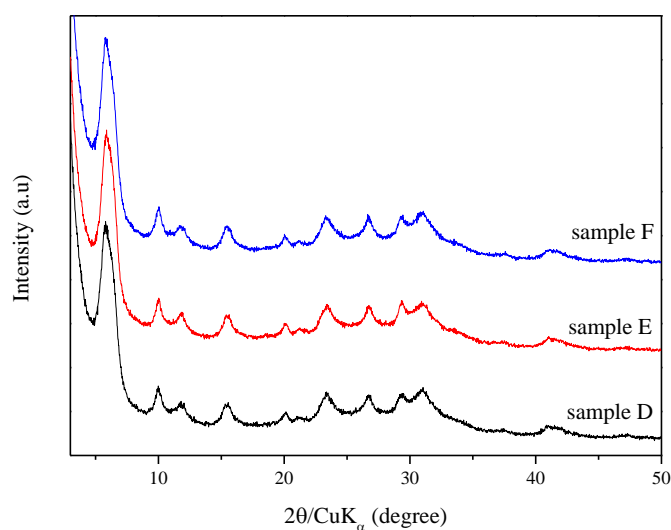


Figure S2. XRD patterns for samples obtained from the initial molar gel composition 15 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O with an aging time of 7 (sample D), 10 (sample E) and 13 (sample F) days and with a heating step at 60 °C during 16 hours.

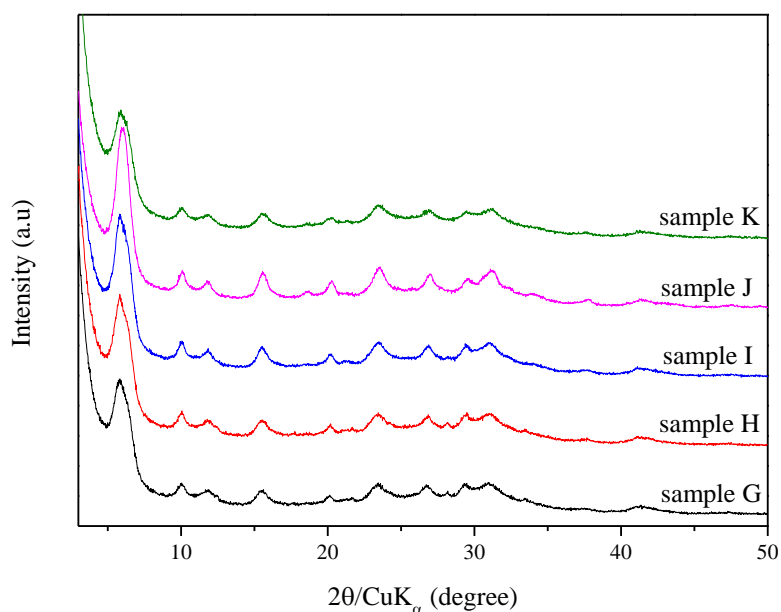


Figure S3. XRD patterns for samples obtained from final molar gel compositions α SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (α = 21 (sample G), 26 (sample H), 31 (sample I), 36 (sample J), 41 (sample K)) with an aging time of 13 days and a heating step at 60 °C during 16 hours.

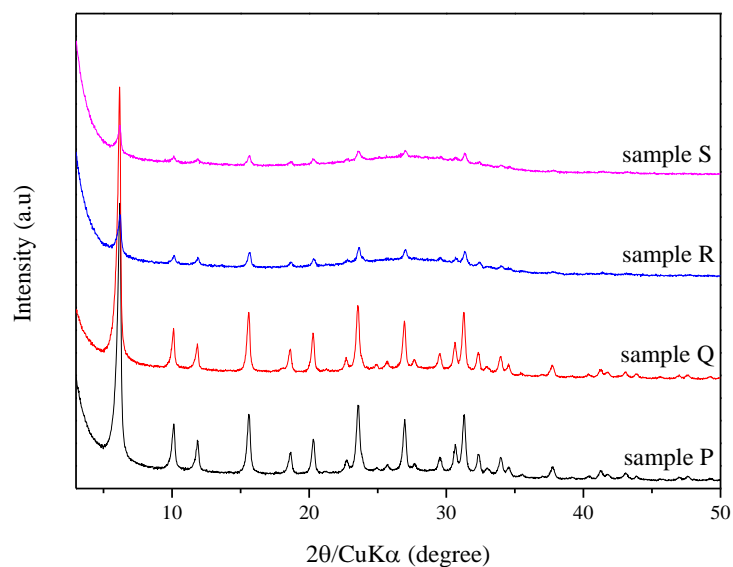


Figure S4. XRD patterns for samples obtained from initial molar gel compositions 31 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : β H₂O (β = 360 (sample P), 485 (sample Q), 550 (sample R), 615 (sample S)) with an aging time of 20 days and a heating step at 60 °C during 16 hours.

Nitrogen adsorption curves

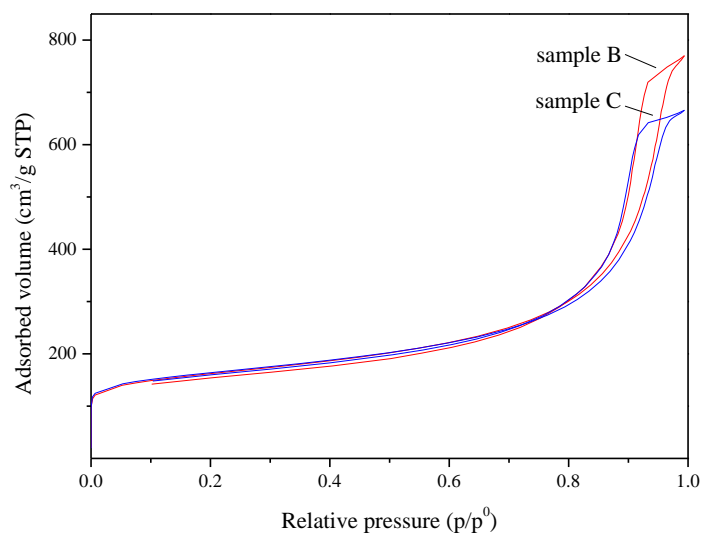


Figure S5. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C for samples obtained from the initial molar gel composition 15 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O with an aging time of 10 (sample B) and 13 (sample C) days and with no heating step.

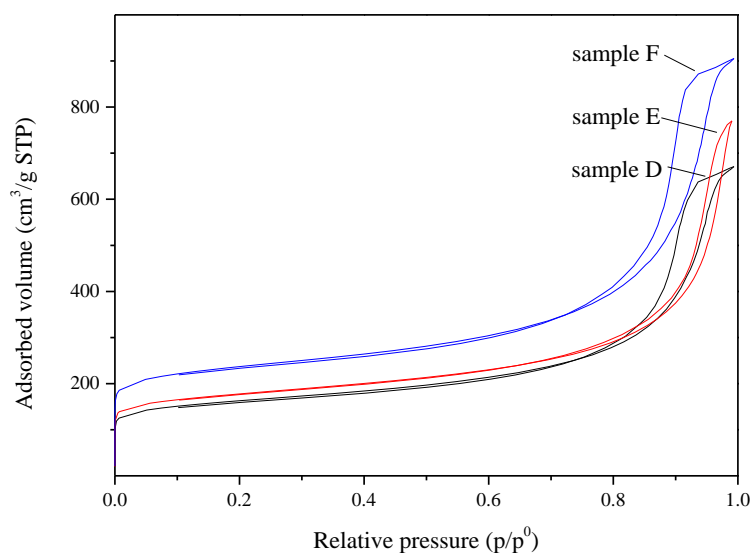


Figure S6. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C for samples obtained from the initial molar gel composition 15 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O with an aging time of 7 (sample D), 10 (sample E) and 13 (sample F) days and with a heating step at 60 °C during 16 hours.

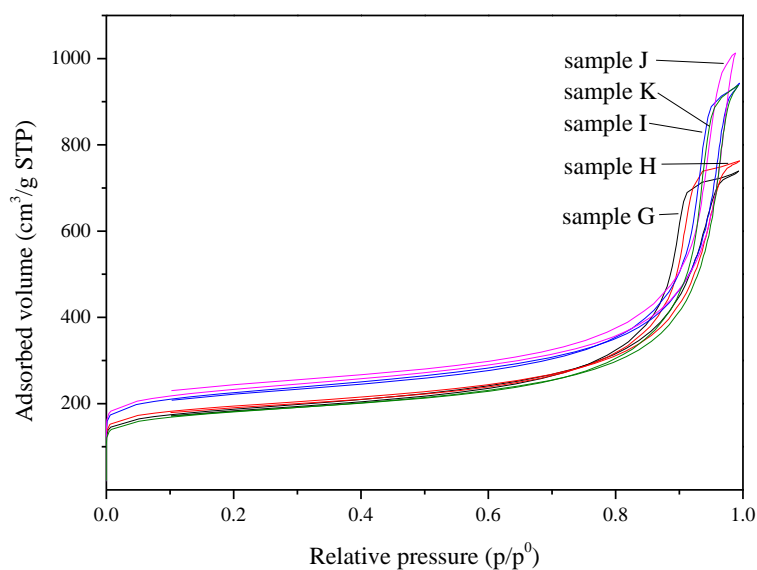


Figure S7. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C for samples obtained from final molar gel compositions α SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (α = 21 (sample G), 26 (sample H), 31 (sample I), 36 (sample J), 41 (sample K)) with an aging time of 13 days and a heating step at 60 °C during 16 hours.

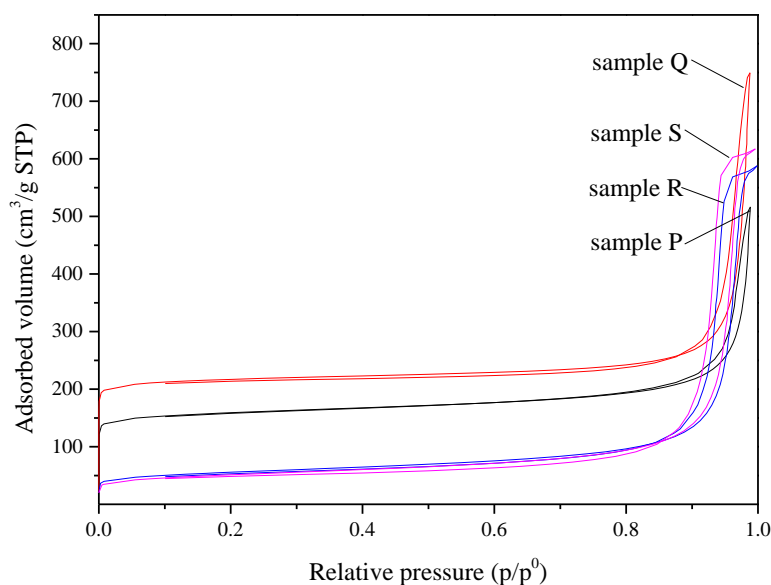


Figure S8. Nitrogen adsorption-desorption isotherms at -196 °C for samples obtained from initial molar gel compositions 31 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : β H₂O (β = 360 (sample P), 485 (sample Q), 550 (sample R), 615 (sample S)) with an aging time of 20 days and a heating step at 60 °C during 16 hours.

Si/Al framework ratio and silica content in the gel

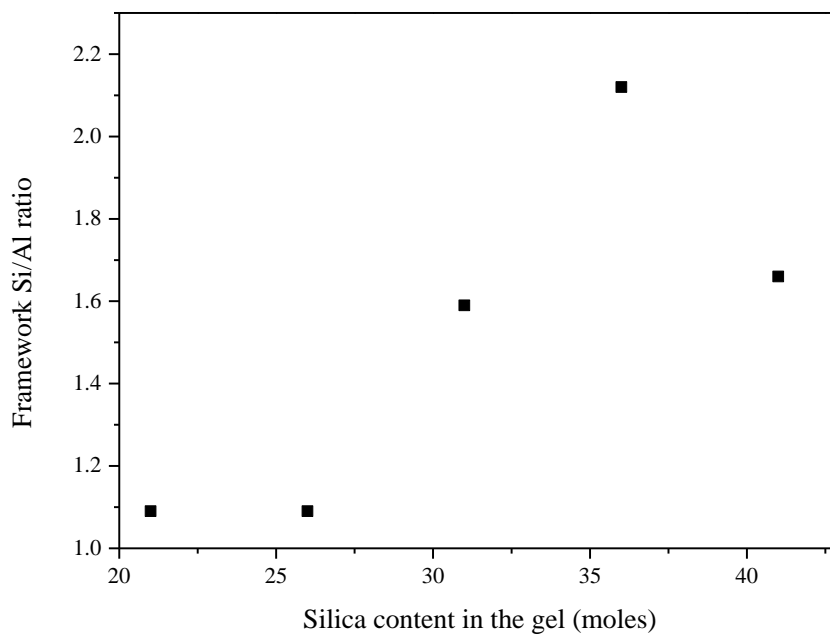


Figure S9. Evolution of the Si/Al framework ratio for samples obtained from final molar gel compositions α SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (α = 21 (sample G), 26 (sample H), 31 (sample I), 36 (sample J), 41 (sample K)) with an aging time of 13 days and a heating step at 60 °C during 16 hours.

Micropore volume and silica content in the gel

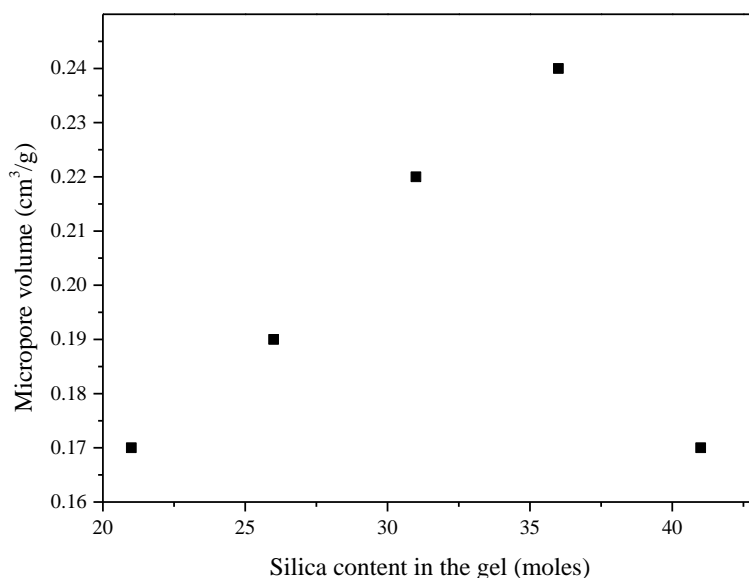


Figure S10. Evolution of the micropore volume for samples obtained from final molar gel compositions α SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (α = 21 (sample G), 26 (sample H), 31 (sample I), 36 (sample J), 41 (sample K)) with an aging time of 13 days and a heating step at 60 °C during 16 hours.

NMR spectra

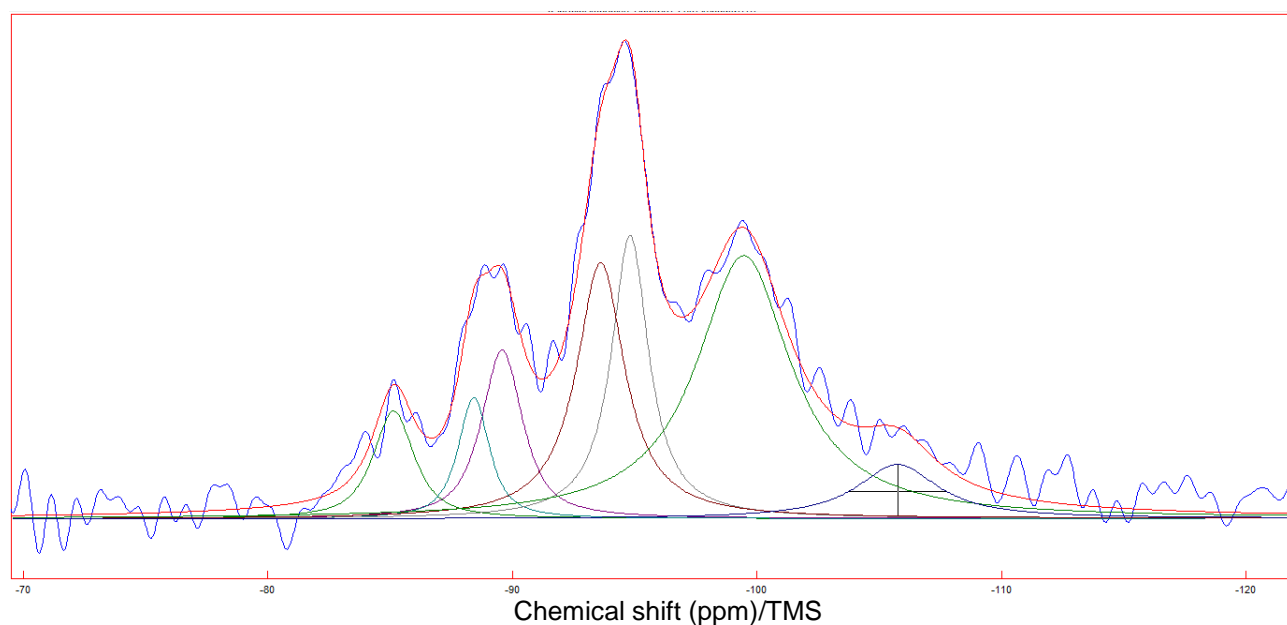


Figure S11. ²⁹Si solid-state MAS NMR spectrum for the sample obtained from the final molar gel composition 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O with an aging time of 13 days and a heating step at 70 °C (sample N) during 16 hours.

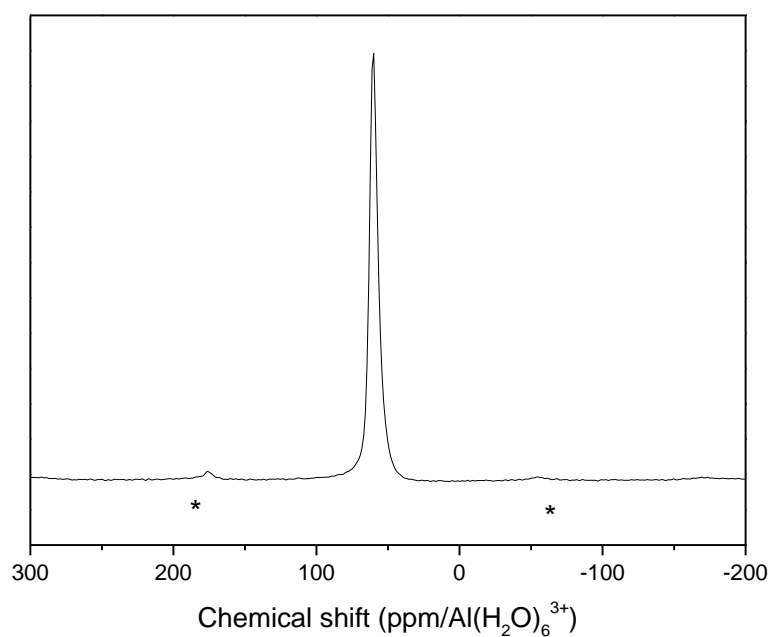


Figure S12. ^{27}Al solid-state MAS NMR spectrum for the sample obtained from the final molar gel composition $36 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ with an aging time of 13 days and a heating step at 70°C (sample N) during 16 hours. The weak peaks indicated by an asterisk are spinning side bands.

Size distributions and transmission electron microscopy images

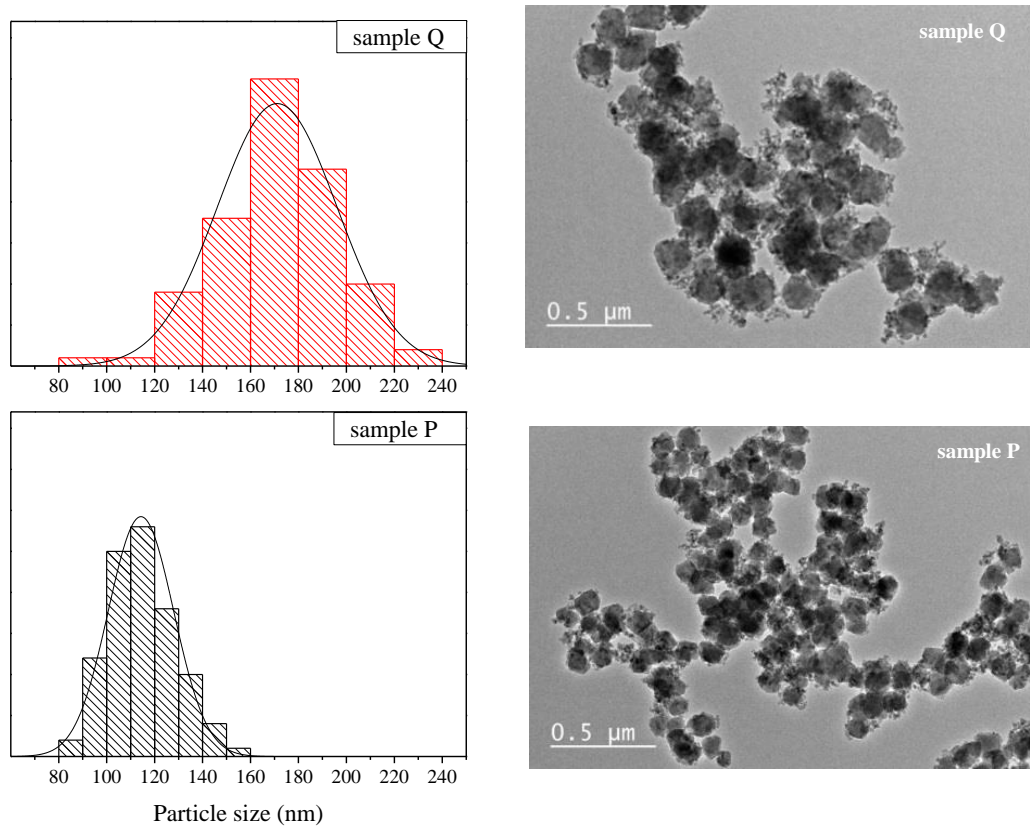


Figure S13. Size distributions (left) and transmission electron microscopy images (right) for samples obtained from initial molar gel compositions $31 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : \beta \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 360$ (sample P), 485 (sample Q)) with an aging time of 20 days and a heating step at 60°C during 16 hours.

3. Informations complémentaires à l'article: ajout de silice après un jour de mûrissement à température ambiante

Cette partie vise à étudier les propriétés des matériaux synthétisés à partir des compositions molaires finales en gel de 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O et de 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O, lorsque la période entre la formation du gel initial et l'ajout supplémentaire de silice a été raccourcie à un jour. Pour la composition molaire finale 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O, les conditions de synthèse (70 °C pendant 16 heures) présentées dans l'article ont été reprises. Pour un milieu réactionnel plus riche en silice, une étude (non présentée dans ce manuscrit) a montré qu'une élévation de la température de synthèse améliore le taux de cristallisation des zéolithes obtenues. Ainsi, les synthèses effectuées à partir de la composition molaire 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O ont été réalisées à 80 °C pendant 16 heures.

3.1. Protocole de synthèse

Premièrement, l'hydroxyde de sodium est dissout dans de l'eau déminéralisée, puis l'aluminate de sodium est ajouté à cette solution. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 2h30 et est refroidi à 4 °C dans un bain de glace. Parallèlement, la solution colloïdale de silice (Ludox AS-40) également refroidie à 4 °C, est versée au goutte-à-goutte sous forte agitation magnétique, afin d'obtenir un mélange réactionnel de composition molaire 15 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O. La silice Aerosil 130V est ajoutée, à l'issue d'un jour de mûrissement à température ambiante, sous faible agitation magnétique. Après cet ajout, le gel aura une composition molaire finale de α SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (avec $\alpha = 36$ ou 41). Le mélange réactionnel est maintenu sous agitation à température ambiante durant 3 ou 6 jours supplémentaires, puis est transféré dans un flacon en polypropylène. Ce flacon est placé dans une étuve à 70 ou 80 °C durant 16 heures. Les produits sont séparés de la solution mère par centrifugation, à une vitesse de 10 000 tours par minute pendant 5 minutes. Les solides obtenus sont lavés plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée, jusqu'à atteindre un pH de 8-8,5. Enfin, ils sont séchés à 100 °C pendant une nuit.

3.2. Influence de la durée totale de mûrissement à température ambiante

Les températures de cristallisation ayant été préalablement optimisées, il a été choisi de varier uniquement la durée totale de mûrissement à température ambiante. Il convient de noter, que les résultats présentés ci-après sont obtenus dans les conditions de synthèse optimales, pour chacune des deux compositions molaires finales en gel (teneur en silice et température de cristallisation différentes). En conséquence, pour ces deux protocoles de synthèse, il est difficile de comparer les résultats obtenus. Toutefois, nous essaierons d'expliquer les divergences observées.

3.2.1. Etude de la composition molaire finale 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux synthétisés avec une durée totale de mûrissement à température ambiante de 4 (**échantillon T**) ou 7 jours^{§§§} (**échantillon U**) et une température de cristallisation de 70 °C pendant 16 heures sont reportés sur la **Figure III.1**. Les pics de diffraction présentent une intensité comparable et sont nettement plus étroits, que ceux des diffractogrammes de l'article publié dans le journal *Crystal Growth and Design*. Cette observation sous-entend, que les cristaux ou du moins les domaines cristallins obtenus avec un ajout supplémentaire de silice, après un jour de mûrissement à température ambiante (au lieu de 7 jours) sont plus grands. Les caractéristiques structurales de ces matériaux sont regroupées dans le **Tableau III.1**. Le rapport Si/Al des zéolithes Y synthétisées a été déterminé après un affinement du paramètre de maille et l'utilisation de la relation de Breck et Flanigen^{****}. Les spectroscopies de fluorescence X et de résonance magnétique nucléaire du solide du silicium 29 ont également été réalisées, afin de confirmer ces valeurs. Leur concordance indique, qu'une période de mûrissement de 7 jours au total favorise la formation de zéolithe Y, avec un rapport Si/Al sensiblement plus élevé (Si/Al = 2,4 contre 2,1). De manière assez surprenante, cette tendance est inversée par rapport à ce qui a été observé dans l'article^{†††} (cf. tableau 3 de l'article) et reporté dans la littérature^{2,3}.

§§§ Les durées totales de mûrissement tiennent compte du mûrissement qui a eu lieu avant l'ajout de silice (1 jour) et d'une période de mûrissement supplémentaire de 3 ou 6 jours respectivement.

**** Relation de Breck et Flanigen : $\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1$

††† L'ajout de silice supplémentaire a lieu après 7 jours.

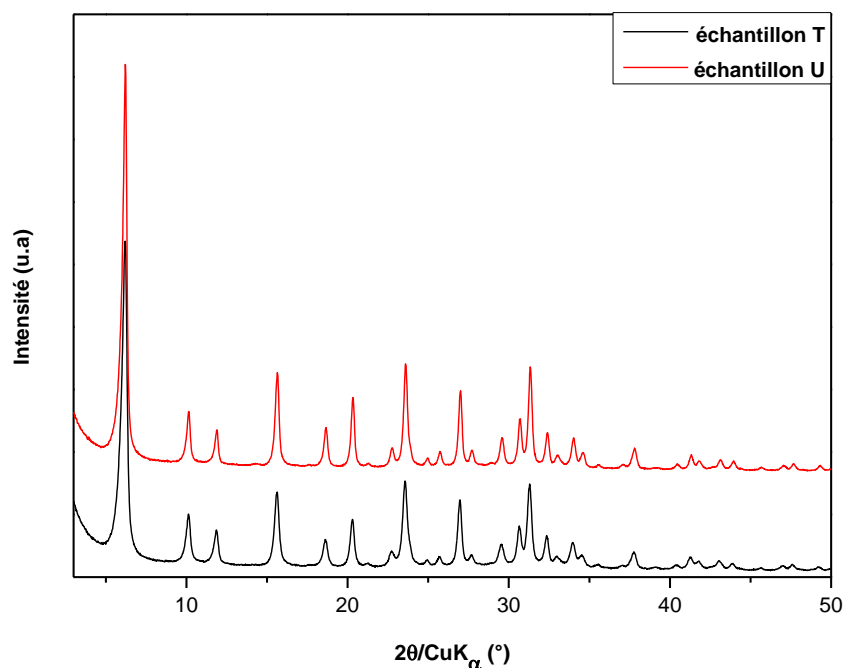


Figure III.1 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (échantillon T) ou 7 jours (échantillon U) et une étape de chauffage à 70 °C pendant 16 heures. L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

Tableau III.1 : Caractéristiques structurales des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 ou 7 jours et une étape de chauffage à 70 °C pendant 16 heures.

Echantillons	Mûrissement total (jour)	Diffraction de rayons X			Fluo X ^c Si/Al	²⁹ Si RMN Si/Al ^d
		Type de zéolithe	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b		
T	4	Zéolithe Y	24,7291(10)	2,1	2,0	2,0
U	7	Zéolithe Y	24,6833(9)	2,4	2,3	2,4

^aa₀ : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1^1$$

^cFluo X : spectroscopie de fluorescence X

^dRapport Si/Al déterminé par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide du silicium

29 en utilisant l'équation : $\frac{\sum_{n=0}^4 I \text{Si}(n\text{Al})}{\sum_{n=0}^4 I \text{Si}(n\text{Al})}$ avec I Si(nAl) l'intensité du signal attribuée aux éléments

Si(nAl)⁴

Les isothermes d'adsorption-désorption de diazote (**Figure III.2**) et le **Tableau III.2** confirment la bonne cristallinité des matériaux. En effet, le volume microporeux correspond à celui d'une zéolithe de type **FAU** bien cristallisée. Selon la classification IUPAC⁵, les isothermes sont de type I caractéristique d'un matériau microporeux. Le volume poreux total, nettement plus important pour l'**échantillon T** (dont la durée de mûrissement à température ambiante était de 4 jours) est essentiellement dû au volume mésoporeux intergranulaire. Ceci traduit une taille de particules plus petite pour cet échantillon, comme cela sera confirmé par la microscopie électronique en transmission, ci-après.

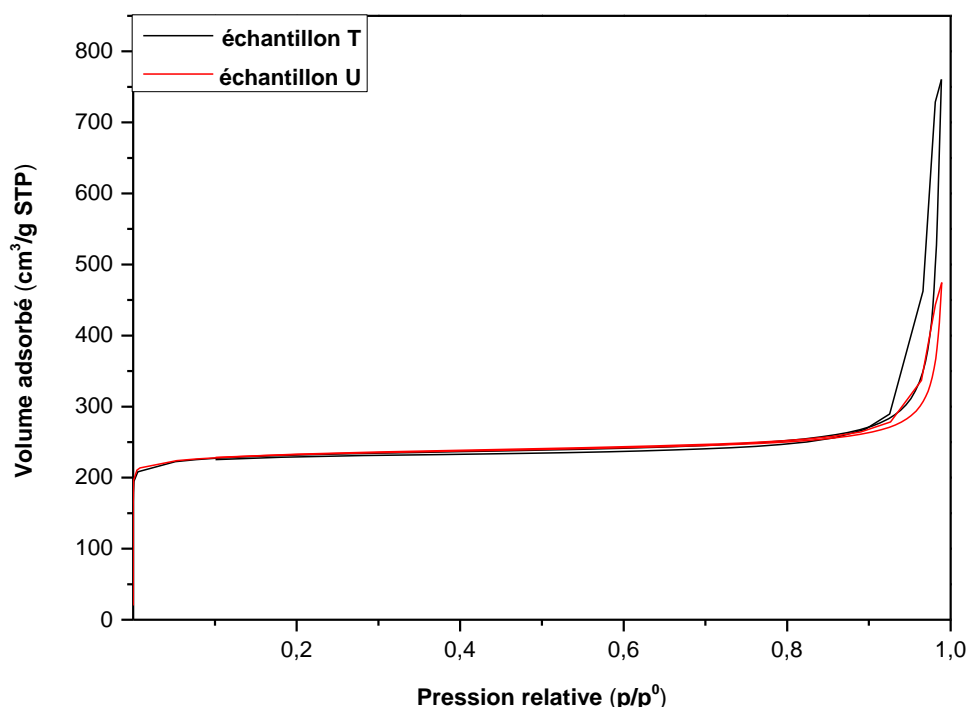


Figure III.2 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (**échantillon T**) ou 7 jours (**échantillon U**) et une étape de chauffage à 70 °C pendant 16 heures.

Tableau III.2 : Caractéristiques texturales des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 ou 7 jours et une étape de chauffage à 70 °C pendant 16 heures.

Echantillons	Mûrissement total (jour)	V _{micro} ^a (cm ³ /g)	V _{poreux tot} ^b (cm ³ /g)	S _{BET} ^c (m ² /g)
T	4	0,34	1,18	920
U	7	0,34	0,73	920

^aV_{micro} : volume microporeux déduit en utilisant la méthode « t-plot »⁶

^bV_{poreux tot} : volume poreux total déterminé à p/p⁰ = 0,99

^cS_{BET} : surface spécifique calculée en utilisant la méthode BET⁷

Comme nous pouvions nous y attendre, l'unique signal des spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 situé à 60 ppm, indique que tous les atomes d'aluminium sont en environnement tétracoordiné d'atomes d'oxygène et correspondent aux atomes d'aluminium de la charpente zéolithique⁸ (**Figure III.3**). Les deux matériaux présentent des pics très étroits, ce qui élimine la présence de phase amorphe, comme l'ont montré les diffractogrammes de rayons X et les isothermes d'adsorption-désorption de diazote. Les distributions en taille de cristallites illustrées en **Figure III.4** ont été effectuées, à partir de clichés de microscopie électronique en transmission, en sélectionnant 100 cristaux au total. En accord avec les isothermes d'adsorption-désorption de diazote, il en ressort, que les cristaux de l'échantillon **U** (90 nm en moyenne) sont effectivement plus grands que ceux de l'échantillon **T** (65 nm en moyenne). De manière surprenante, une durée de mûrissement moins longue favoriserait la formation de plus petits cristaux. Nous verrons ci-après (partie **3.2.2**), qu'un comportement opposé est observé lorsque le rapport SiO₂/Al₂O₃ du gel réactionnel est de 41. Par ailleurs, ce résultat est aussi en contradiction avec ceux publiés dans l'article, où il a clairement été montré, qu'une augmentation de la durée de mûrissement à température ambiante de 1 à 6 jours, après l'ajout de silice conduisait à des particules de plus petites tailles (20 et 10 nm respectivement, tableau 3 de l'article). Dans ce dernier cas, la température de synthèse était de 60 au lieu de 70 °C.

Il convient de noter que lorsque la totalité de la silice est incorporée au départ dans le mélange réactionnel pour obtenir la composition molaire initiale de 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (mûrissement total à température ambiante de 7 jours, suivi d'une étape de cristallisation à 70 °C pendant 16 heures), il en résulte la

formation d'un matériau complètement amorphe (diffractogramme de rayons X en **Figure III.A.1**).

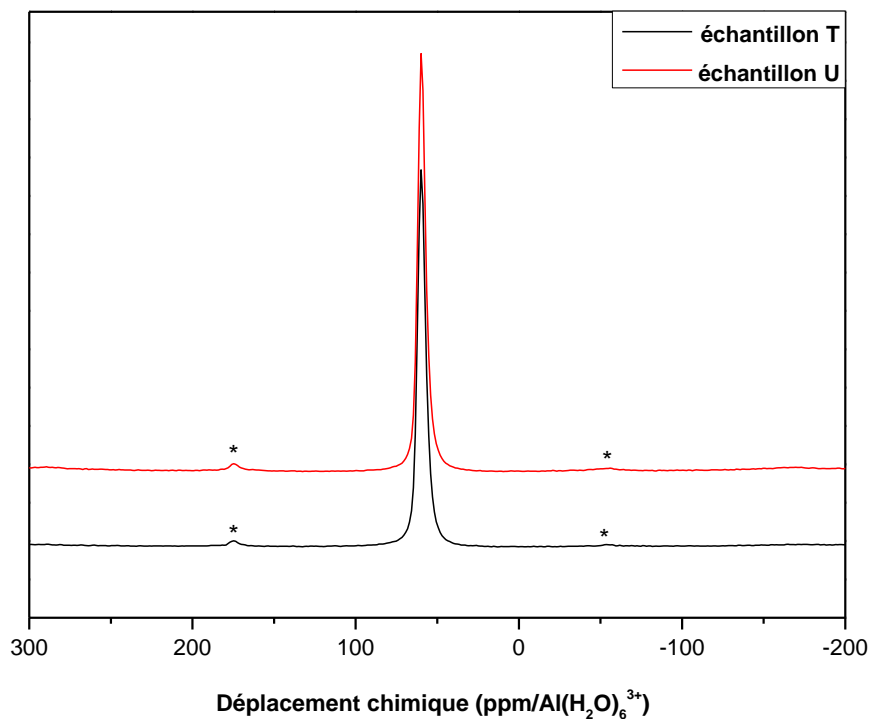


Figure III.3 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (**échantillon T**) ou 7 jours (**échantillon U**) et une étape de chauffage à 70 °C pendant 16 heures. Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation.

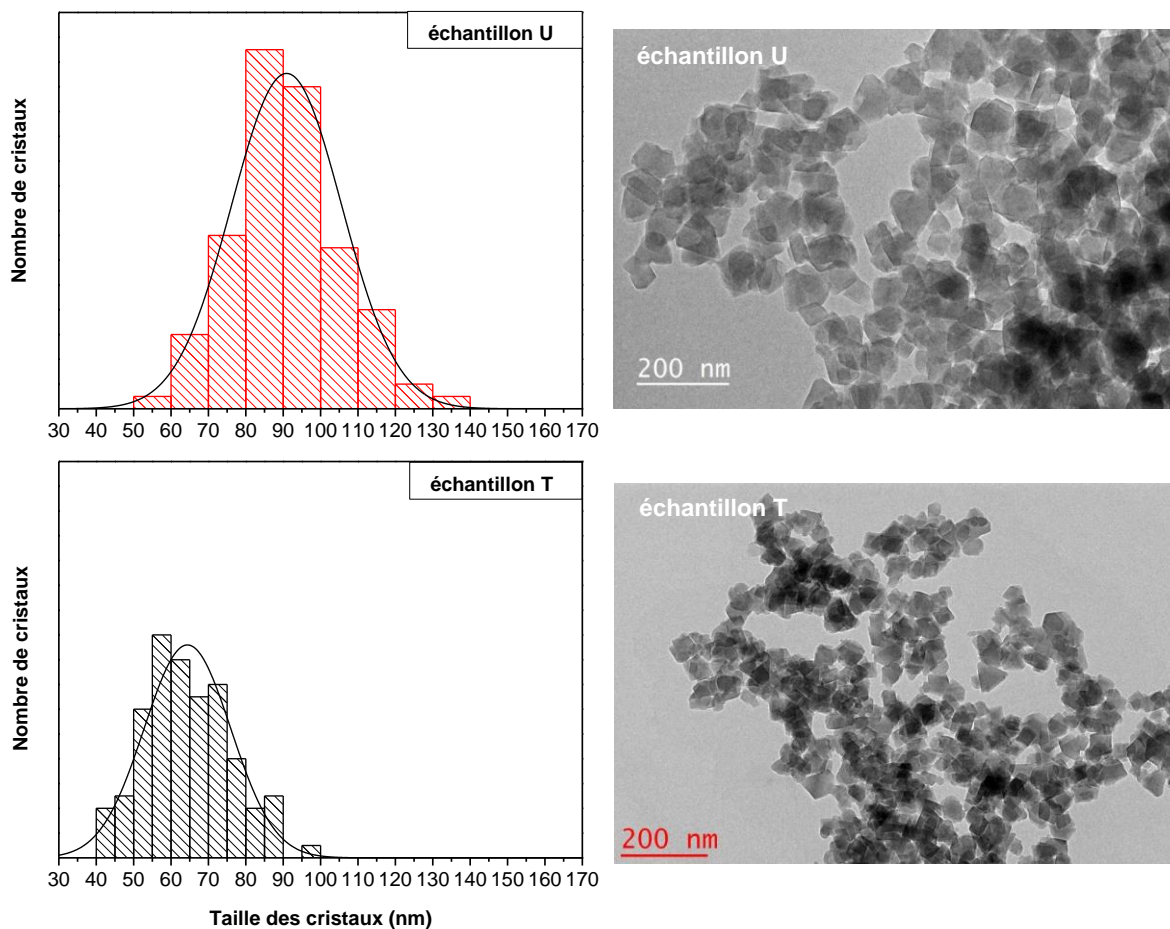


Figure III.4 : Distributions en taille et images de microscopie électronique en transmission des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale $36 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (**échantillon T**) ou 7 jours (**échantillon U**) et une étape de chauffage à $70 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures.

3.2.2. Etude de la composition molaire finale 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O

La composition molaire finale 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O a également été étudiée, dans le but de synthétiser des nanocristaux de zéolithe Y avec un rapport Si/Al le plus élevé possible. Afin d'obtenir des matériaux cristallisés, la température de cristallisation a dû être augmentée à 80 °C⁺⁺⁺. Comme pour la composition à 36 SiO₂, deux **échantillons V** et **W** caractérisés par deux durées de mûrissement total différentes de 4 et 7 jours, respectivement ont été synthétisés.

Les diffractogrammes de rayons X sont représentés en **Figure III.5**. L'absence de phase amorphe et la similitude des pics de diffraction indiquent que les deux matériaux sont bien cristallisés. La durée totale de mûrissement à température ambiante (4 ou 7 jours) ne semble pas influencer le rapport Si/Al, globalement compris entre 2,2 et 2,6 selon la technique de caractérisation utilisée (**Tableau III.3**).

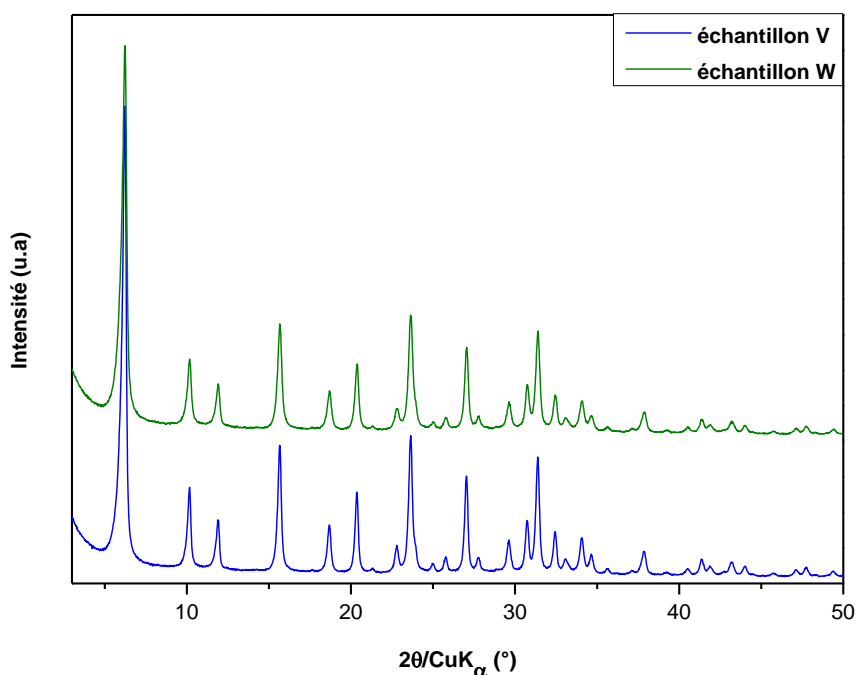


Figure III.5 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (**échantillon V**) ou 7 jours (**échantillon W**) et une étape de chauffage à 80 °C pendant 16 heures. L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

⁺⁺⁺ Des compositions molaires finales avec une teneur en silice encore plus élevée ne permettent pas d'obtenir des matériaux cristallisés à cette température.

Tableau III.3 : Caractéristiques structurales des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 ou 7 jours et une étape de chauffage à 80 °C pendant 16 heures.

Echantillons	Mûrissement total (jour)	Diffraction de rayons X			Fluo X ^c Si/Al	²⁹ Si RMN Si/Al ^d
		Type de zéolithe	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b		
V	4	Zéolithe Y	24,6697(11)	2,5	2,3	2,2
W	7	Zéolithe Y	24,6602(13)	2,6	2,3	2,3

^aa₀ : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1^1$$

^cFluo X : spectroscopie de fluorescence X

^dRapport Si/Al déterminé par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide du silicium

29 en utilisant l'équation : $\frac{\sum_{n=0}^4 I \text{Si}(n\text{Al})}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I \text{Si}(n\text{Al})}$ avec I Si(nAl) l'intensité du signal attribuée aux éléments

Si(nAl)⁴

Les caractéristiques texturales des **échantillons V** et **W** sont regroupées dans le **Tableau III.4**. Les valeurs des volumes microporeux déduites des isothermes d'adsorption-désorption de diazote (**Figure III.6**) confirment la bonne cristallinité de ces matériaux. A fort p/p⁰, les deux échantillons présentent une augmentation du volume adsorbé, caractéristique d'une porosité intergranulaire. Cependant, comme mentionné précédemment, avec cette composition (41 SiO₂), il s'agit désormais de l'**échantillon W**, synthétisé avec une durée totale de mûrissement plus longue qui présente le plus grand volume mésoporeux et donc une taille de particules plus petite. Ceci sera d'ailleurs confirmé par les analyses de microscopie électronique en transmission (ci-après). A ce stade, il est difficile d'expliquer cette différence de comportement, entre les deux compositions contenant 36 et 41 moles de SiO₂. L'article publié dans le journal *Crystal Growth and Design*⁹ présenté en début de chapitre a montré que la teneur en silice du milieu réactionnel n'influçait pas la taille des cristaux. Ainsi, il se pourrait que l'inversion observée soit due à une différence de température de synthèse de 70 à 80 °C pour 36 et 41 SiO₂, respectivement. A partir d'un milieu réactionnel de composition molaire 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O ou 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O, l'idéal serait de pouvoir effectuer la synthèse à 80 ou à 70 °C, respectivement. Néanmoins, d'après l'article, pour la composition contenant 36 moles de SiO₂, la synthèse à 80 °C provoque la formation de phases parasites, comme les zéolithes gmelinite et gismondine. A l'inverse, un abaissement de la température de synthèse de la

composition 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O ne permet pas d'obtenir un matériau entièrement cristallisé.

Tableau III.4 : Caractéristiques texturales des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 ou 7 jours et une étape de chauffage à 80 °C pendant 16 heures.

Echantillons	Mûrissement total (jour)	V _{micro} ^a (cm ³ /g)	V _{poreux tot} ^b (cm ³ /g)	S _{BET} ^c (m ² /g)
V	4	0,35	0,64	965
W	7	0,35	0,91	955

^aV_{micro} : volume microporeux déduit en utilisant la méthode « t-plot »⁶

^bV_{poreux tot} : volume poreux total déterminé à p/p⁰ = 0,99

^cS_{BET} : surface spécifique calculée en utilisant la méthode BET⁷

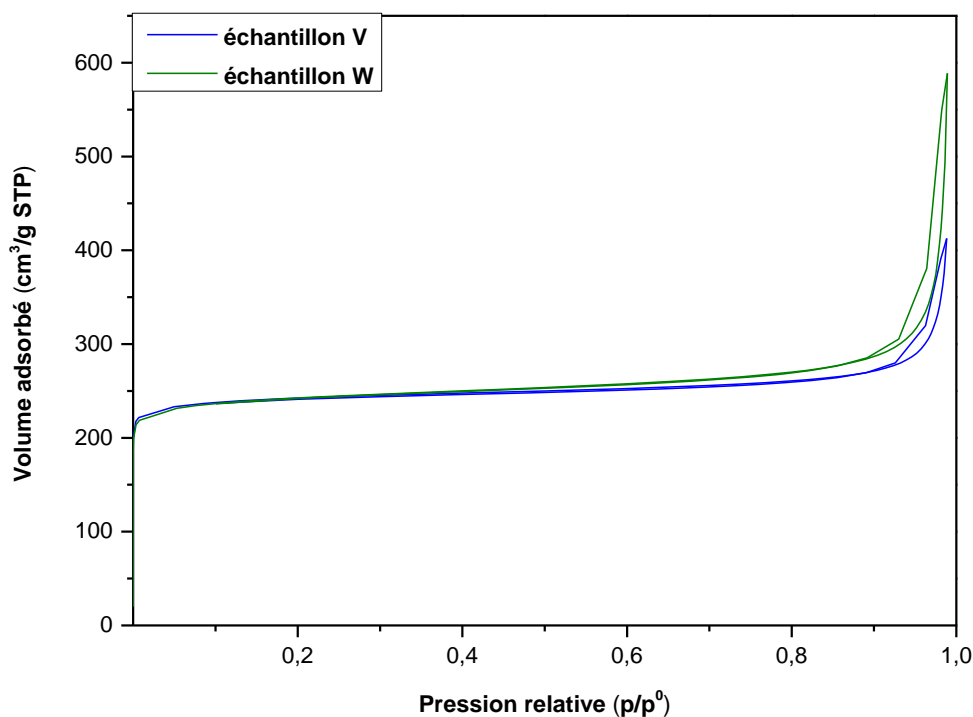


Figure III.6 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (**échantillon V**) ou 7 jours (**échantillon W**) et une étape de chauffage à 80 °C pendant 16 heures.

Les zéolithes Y synthétisées (**échantillons V et W**) ne présentent pas d'aluminium extra-réseau, comme le montre l'unique signal à 60 ppm de la **Figure III.7**. Par ailleurs, à partir des clichés de microscopie électronique en transmission (**Figure III.8**)^{§§§§}, les cristaux obtenus à l'issue d'une période de mûrissement totale à température ambiante de 4 jours, ont bien un diamètre moyen supérieur, à ceux ayant été synthétisés avec une durée plus longue (7 jours). En effet, les cristaux de l'**échantillon V** ont une taille moyenne de 95 nm avec une distribution en taille plus large, tandis que les cristaux de l'**échantillon W** ont un diamètre moyen de 75 nm. Comme mentionné précédemment, pour les deux compositions 36 et 41 SiO₂, une température de synthèse différente (70 et 80 °C respectivement) pourrait être à l'origine de l'inversion observée, concernant la taille des cristallites.

L'ajout de silice en cours de synthèse semble être la stratégie la mieux adaptée, pour obtenir des nanocristaux de zéolithe Y avec un rapport Si/Al proche de 3. En effet, des matériaux (**échantillons Z et Z'**) synthétisés selon la voie classique (incorporation de la totalité des réactifs au début de la synthèse) ont un rapport Si/Al proche de 2 au maximum et la taille des cristaux est nettement supérieure à la centaine de nanomètres (**Tableau III.A.1, Figures III.A.2 et III.A.3**). Une température de synthèse plus élevée pour cette composition pourrait expliquer la formation de matériaux cristallisés, contrairement à la composition 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O.

^{§§§§} La taille moyenne des cristaux a été déterminée, à partir de 100 cristaux au total sélectionnés sur plusieurs images de microscopie électronique en transmission.

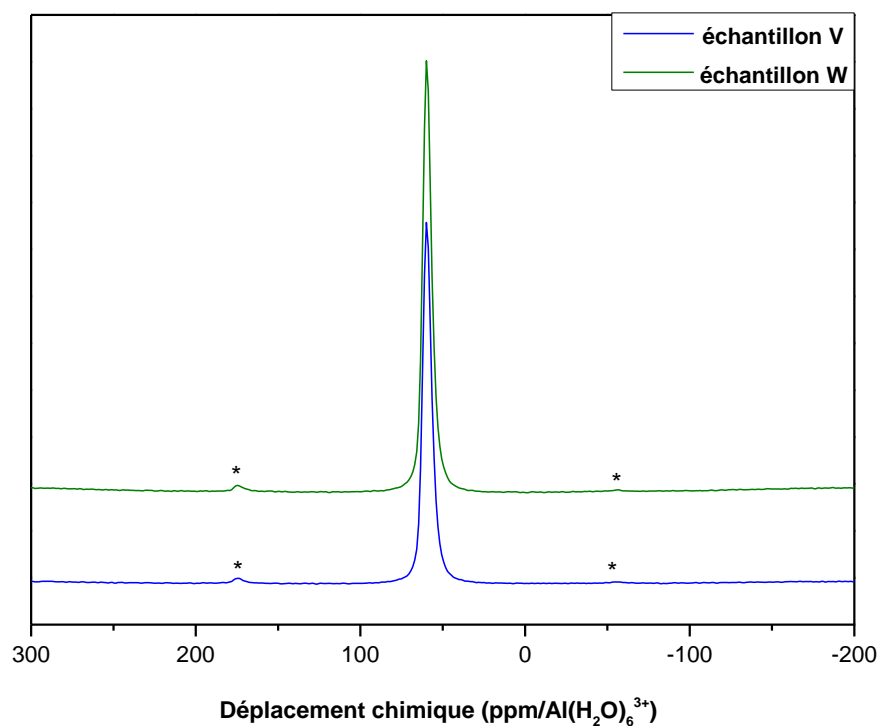


Figure III.7 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (**échantillon V**) ou 7 jours (**échantillon W**) et une étape de chauffage à 80 °C pendant 16 heures. Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation.

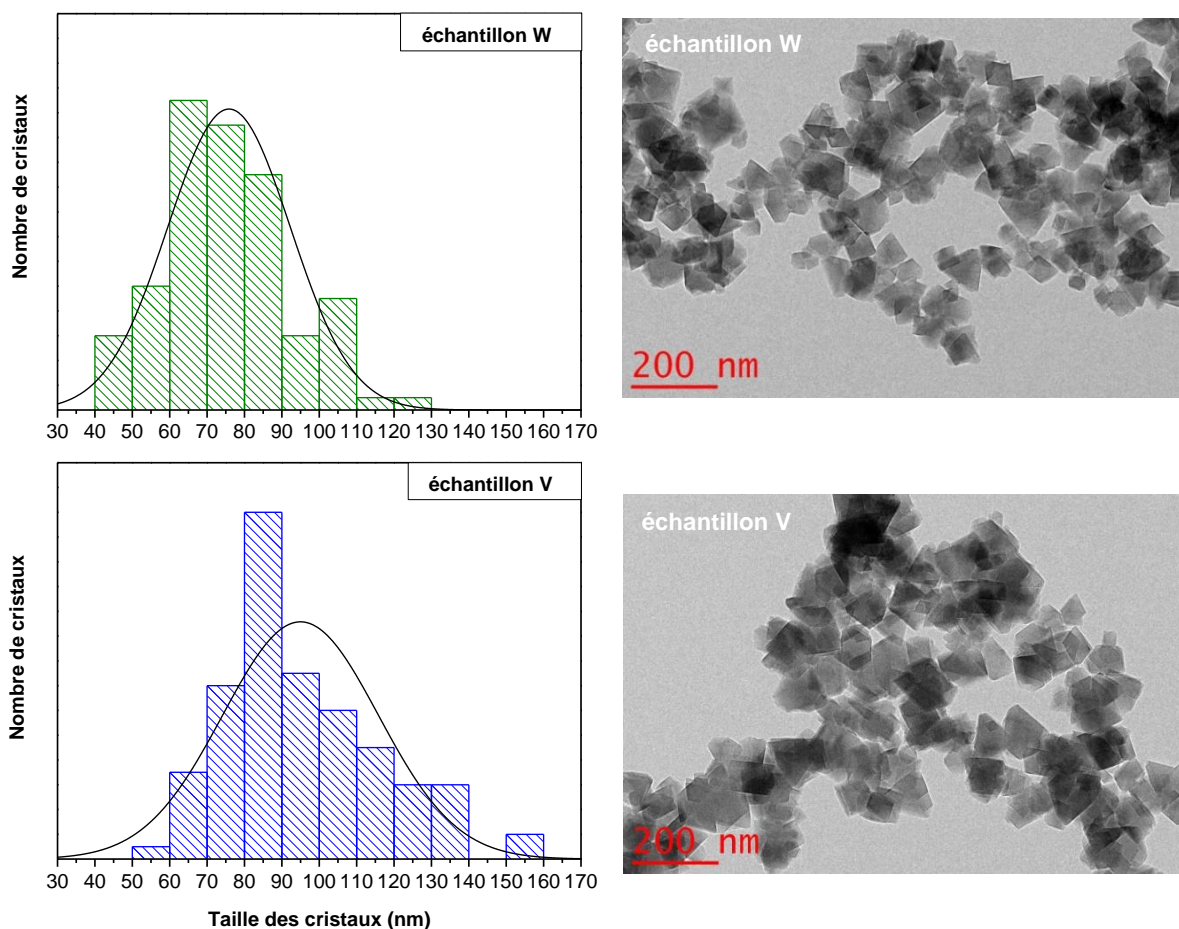


Figure III.8 : Distributions en taille et images de microscopie électronique en transmission des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale $41 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (échantillon V) ou 7 jours (échantillon W) et une étape de chauffage à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures.

Conclusion du chapitre

La partie « informations complémentaires à l'article » a permis de mettre en exergue deux résultats majeurs, ayant fait l'objet d'un dépôt de brevet. L'obtention de cristaux de zéolithe Y de 90 nm en moyenne et de rapport Si/Al égal à 2,4, lorsque la composition molaire utilisée est $36 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$. Mais également des cristaux de 75 nm environ, avec un rapport Si/Al égal à 2,6 pour un milieu réactionnel contenant 41 moles de SiO_2 . Une période de mûrissement totale à température ambiante de 7 jours, suivie d'une étape de cristallisation à 70 ou $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures ont été nécessaires pour obtenir de tels matériaux. D'après les résultats obtenus à partir des deux compositions molaires finales en gel (36 et 41

SiO₂), il semblerait que la température de cristallisation joue un rôle primordial dans la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y.

Pour finir, la **Figure III.9** compare les principales caractéristiques des zéolithes Y synthétisées, lorsque la silice a été introduite après 7 ou 1 jour(s) de mûrissement, afin d'obtenir la composition molaire finale en gel 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O^{*****}. La deuxième période de mûrissement de 6 jours et les conditions de cristallisation sont identiques dans les deux cas. Il en résulte donc, qu'une réduction de la période de nucléation du mélange initial (de composition molaire 15 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O) impacte directement la taille finale des cristaux. En effet, celle-ci a été multipliée par 4,5. En revanche, le rapport Si/Al s'en retrouve légèrement amélioré.

^{*****} Cette comparaison n'a pas pu être effectuée pour la composition molaire finale de 41 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O, car le matériau obtenu avec un ajout de silice après 7 jours de mûrissement à température ambiante contient une part importante de phase amorphe.

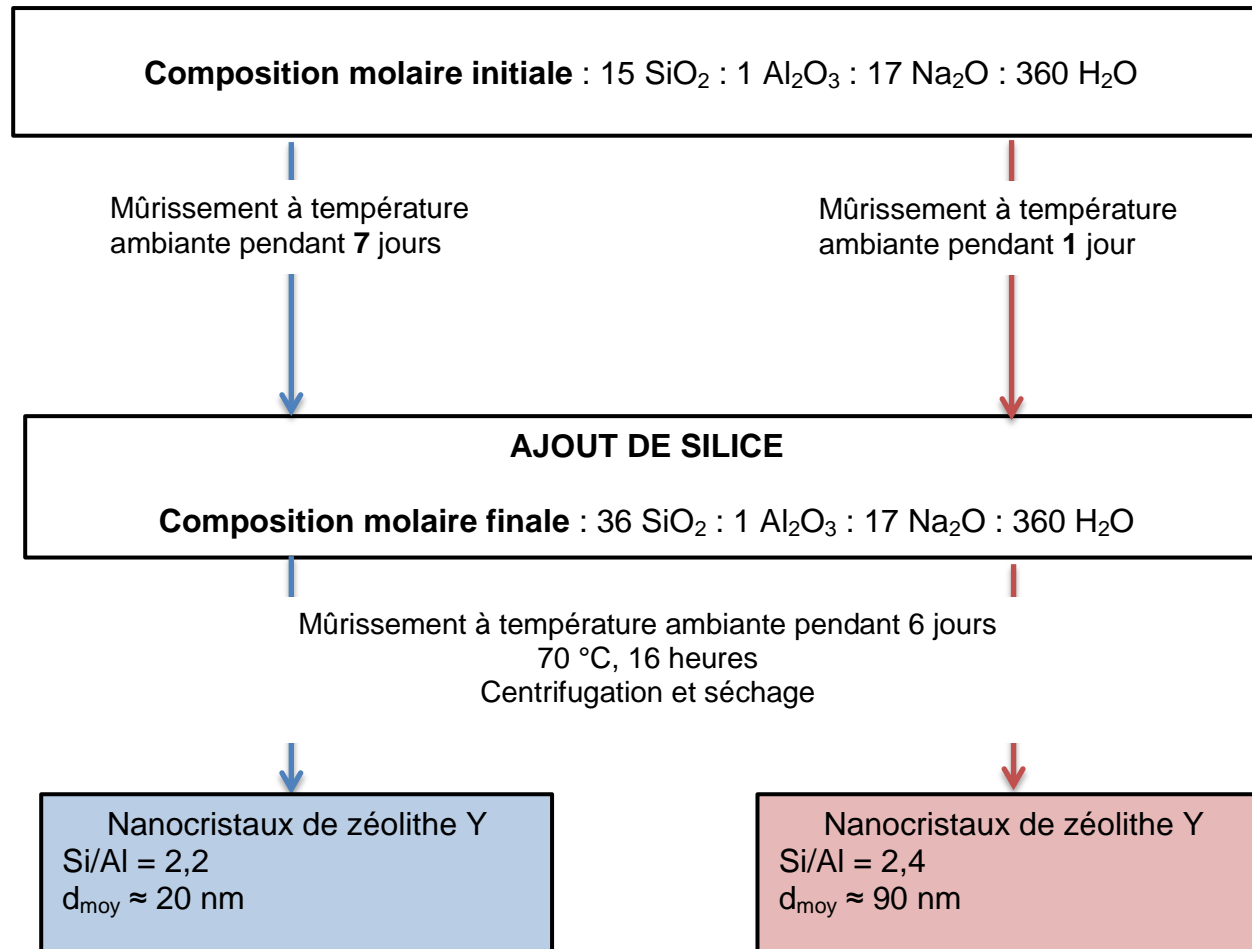


Figure III.9 : Représentation schématique comparant les résultats obtenus lorsque la silice est ajoutée après 7 ou 1 jour(s) de mûrissement à température ambiante pour obtenir la composition molaire finale 36 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O.

Références bibliographiques

- ¹ D.W. Breck and E.M. Flanigen, Soc. Chem. Ind. **47**, (1968).
- ² Q. Jiang, J. Rentschler, G. Sethia, S. Weinman, R. Perrone, and K. Liu, Chem. Eng. J. **230**, 380 (2013).
- ³ D.M. Ginter, A.T. Bell, and C.J. Radke, Zeolites **12**, 742 (1992).
- ⁴ G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak, and M. Mägi, Z. Anorg. Allg. Chem. **482**, 49 (1981).
- ⁵ M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, Pure Appl. Chem. **87**, 1051 (2015).
- ⁶ J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, and T.J. Osinga, J. Colloid Interface Sci. **21**, 405 (1966).
- ⁷ S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
- ⁸ J. Klinowski, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **16**, 237 (1984).
- ⁹ M. Borel, M. Dodin, T.J. Daou, N. Bats, B. Harbuzaru, and J. Patarin, Cryst. Growth Des. **17**, 1173 (2017).

Annexes

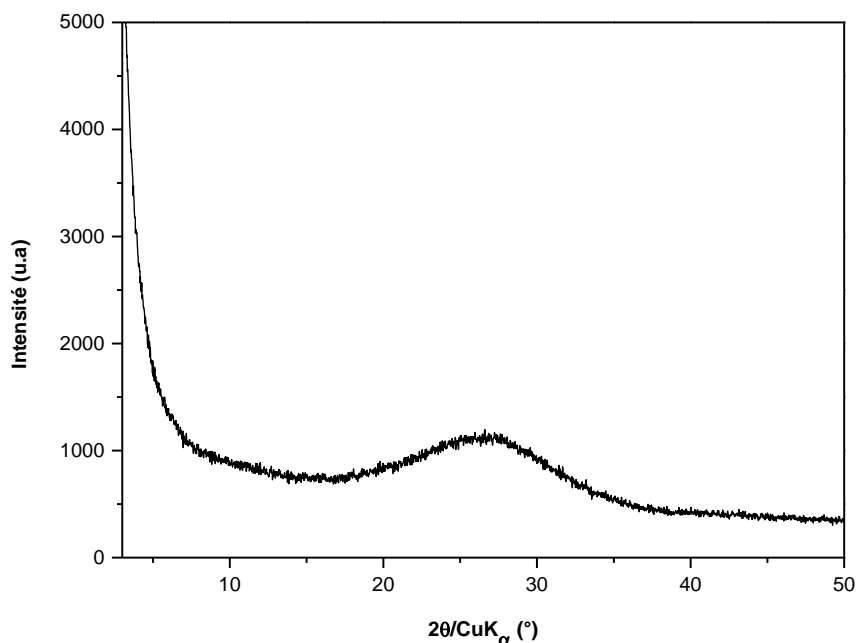


Figure III.A.1 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu à partir de la composition molaire initiale $36 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement total à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 70°C pendant 16 heures.

Tableau III.A.1 : Caractéristiques structurales des matériaux obtenus à partir de la composition molaire initiale $41 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement total à température ambiante de 4 ou 7 jours et une étape de chauffage à 80°C pendant 16 heures.

Echantillons	Mûrissement total (jour)	Diffraction de rayons X			Fluo X ^c Si/Al
		Type de zéolithe	a_0^a (Å)	Si/Al ^b	
Z	4	Zéolithe Y	24,7279(10)	2,1	2,0
Z'	7	Zéolithe Y	24,7305(11)	2,1	2,0

^a a_0 : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1$$

^cFluo X : spectroscopie de fluorescence X

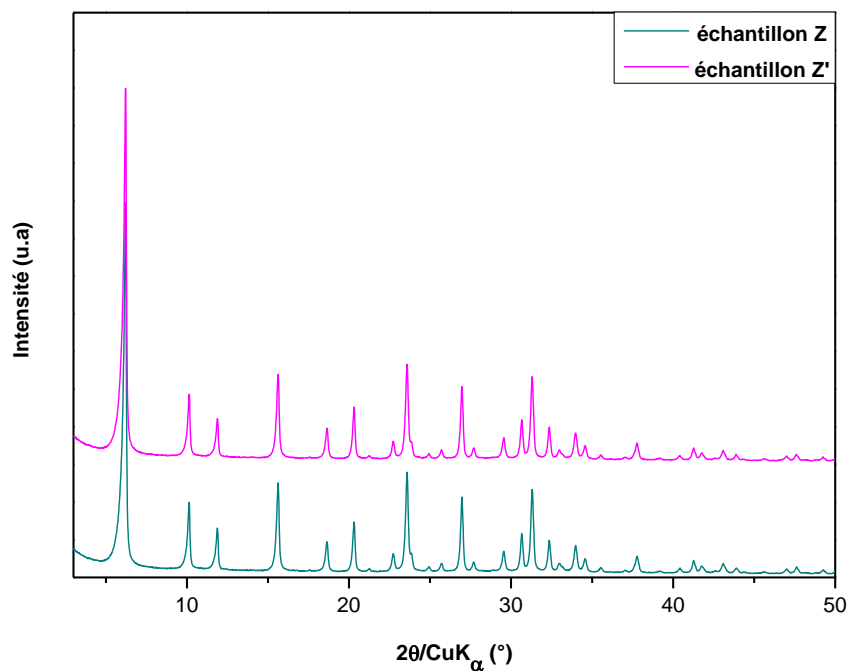


Figure III.A.2 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus à partir de la composition molaire initiale $41 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (**échantillon Z**) ou 7 jours (**échantillon Z'**) et une étape de chauffage à 80 °C pendant 16 heures. L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

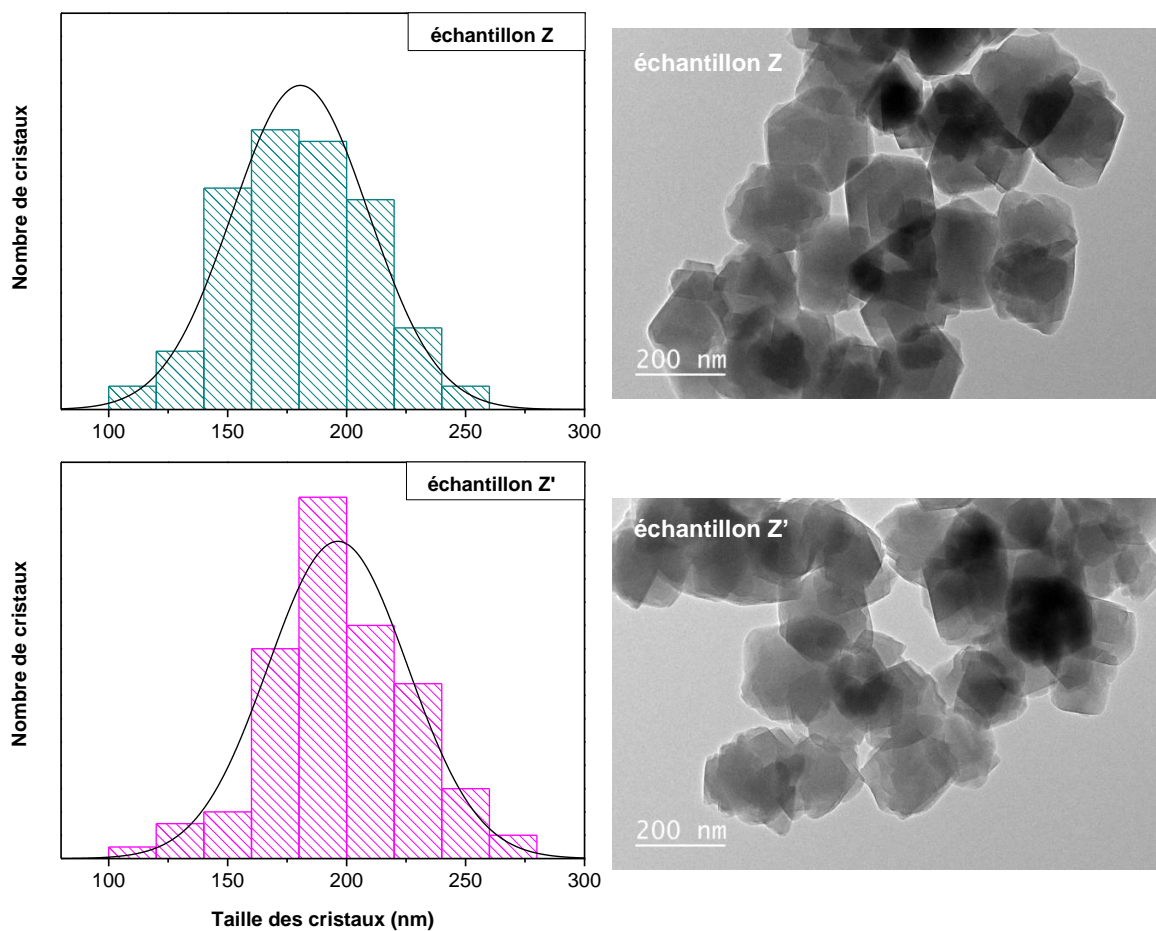


Figure III.A.3 : Distributions en taille et images de microscopie électronique en transmission des matériaux obtenus à partir de la composition molaire initiale $41 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement total à température ambiante de 4 (**échantillon Z**) ou 7 jours (**échantillon Z'**) et une étape de chauffage à $80 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures.

Chapitre IV. Synthèse de nanocristaux de zéolithe de type FAU par la méthode gel de nucléation-gel de croissance

Ce quatrième chapitre présente une étude préliminaire réalisée en fin de thèse, sur l'élaboration d'un protocole expérimental permettant d'obtenir des nanocristaux de zéolithe de type **FAU**, à partir du procédé « gel de nucléation-gel de croissance ». Ces deux gels, de composition molaire et de proportion différentes permettent de contrôler séparément, la formation des nucléi et leur croissance.

1. Introduction

Parmi les travaux existants, le procédé « gel de nucléation-gel de croissance » a notamment permis d'obtenir la zéolithe offrétite (**OFF**) sans intercroissance d'érionite¹. Habituellement, les nanocristaux de zéolithe de type **FAU** s'obtiennent en mélangeant les réactifs, afin de former un gel ou une solution claire de composition molaire donnée. Avant l'étape de cristallisation, le milieu réactionnel est généralement mûri à température ambiante²⁻⁵ ou éventuellement à plus basse température⁶.

Il existe cependant une autre méthode moins répandue, mais mise en place par quelques chercheurs qui consiste à mélanger deux gels de composition molaire différente : le premier formé à partir d'une composition en $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{O-H}_2\text{O}$ est mûri, puis est ajouté à un second gel contenant des quantités différentes de ces mêmes réactifs^{7,8}. Par exemple, Yin et al.⁹ ont d'abord préparé un gel transparent de composition molaire 18,5 SiO_2 : 1,0 Al_2O_3 : 18,4 Na_2O : 366 H_2O refroidi à 5 °C pendant 6 jours. Puis, une certaine masse de ce gel est versée dans un mélange d'hydroxyde de sodium, d'aluminate de sodium, de silice et d'eau pour former un autre gel aluminosilicate de composition molaire finale 8,4 SiO_2 : 1,0 Al_2O_3 : 3,4 Na_2O : 249 H_2O . Ce nouveau mélange réactionnel est chauffé à 100 °C pendant 10 heures. En suivant ce protocole, les auteurs ont synthétisé des nanocristaux de zéolithe Y ayant une taille d'environ 100 nm, sans préciser le rapport Si/Al. Leur objectif étant de préparer des catalyseurs à matrice mixte NiMo/ Al_2O_3 contenant des nano ou des microcristaux de zéolithe Y, pour évaluer l'effet de la taille des cristaux

sur les activités d'hydrodésulfuration et d'hydrodéazotation du gazole. Selon ce même principe, Zhao et al.⁶ ont préparé un premier gel de composition molaire 15 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 16 Na₂O : 325 H₂O. La période de mûrissement a lieu à 35 °C pendant 20 heures ou à 4 °C pendant environ 2 jours, puis à une température de 35 °C pendant 20 heures. Les échantillons étudiés ont été obtenus en préparant un nouveau gel de composition molaire 8,4 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 2,8/2,3 Na₂O : 209 H₂O mélangé avec 5, 8 ou 30 %mol du premier gel, ayant subi une période de mûrissement. Grâce à ce protocole, des nanocristaux de zéolithe Y (diamètre variant de 100 à 500 nm) de rapport Si/Al compris entre 3,0 et 3,2 ont été synthétisés. Toutefois, leur taux de cristallisation se situe autour de 90 %.

A partir de trois proportions en gel de nucléation-gel de croissance différentes (80-20 %, 40-60 % et 20-80 %), l'objectif de ce **Chapitre IV** est de varier la teneur en Al₂O₃, Na₂O et SiO₂ du gel de croissance, afin de trouver le meilleur compromis permettant d'obtenir des nanocristaux de zéolithe Y à haut rapport Si/Al. Pour ce faire, nous avons choisi comme gel de nucléation, le gel de composition molaire 15 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O étudié dans le **Chapitre III**.

2. Protocole de synthèse

Un gel de nucléation de composition molaire 15 SiO₂ : 1 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O est d'abord préparé. Pour cela, l'hydroxyde de sodium est dissout dans de l'eau déminéralisée, puis l'aluminate de sodium est ajouté à cette solution. L'ensemble est agité à température ambiante pendant 2h30, puis refroidi à 4 °C dans un bain de glace. Parallèlement, la solution colloïdale de silice (Ludox AS-40) également refroidie à 4 °C, est versée au goutte-à-goutte dans le premier mélange sous forte agitation magnétique. A l'issue d'une période de mûrissement à température ambiante sous faible agitation magnétique de 7 jours⁺⁺⁺⁺, un second gel, appelé gel de croissance⁺⁺⁺⁺ est préparé exactement dans les mêmes conditions que le gel de nucléation. Celui-ci aura une composition molaire variable de type α SiO₂ : β Al₂O₃ : γ Na₂O : 360 H₂O (avec $\alpha = 15$ ou 30 , $\beta = 0,2$ ou $0,5$ et $\gamma = 17, 1,5$ ou 5). Afin d'obtenir un mélange homogène, les deux gels sont ensuite mélangés sous faible agitation magnétique pendant 5 minutes. L'étape de cristallisation a lieu à une température de

⁺⁺⁺⁺ Une période de mûrissement d'un jour a également été testée, mais les matériaux obtenus présentent une intercroissance avec la zéolithe de type **EMT** (**Figure IV.A.1**).

⁺⁺⁺⁺ Ce gel ne subira pas de mûrissement à température ambiante.

60, 70, 80 ou 90 °C pendant 16 heures. Les produits sont séparés de la solution mère par centrifugation, à une vitesse de 10 000 tours par minute pendant 5 minutes. Les solides obtenus sont lavés plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée, jusqu'à atteindre un pH de 8-8,5. Enfin, ils sont séchés à 100 °C pendant une nuit. Pour cette étude, il a été choisi d'étudier trois proportions différentes en gel de nucléation-gel de croissance 80-20 %, 40-60 % et 20-80 %. Les échantillons seront notés **GN80-GC20**, **GN40-GC60** et **GN20-GC80**, respectivement. La **Figure IV.1** ci-dessous illustre ce protocole de synthèse.

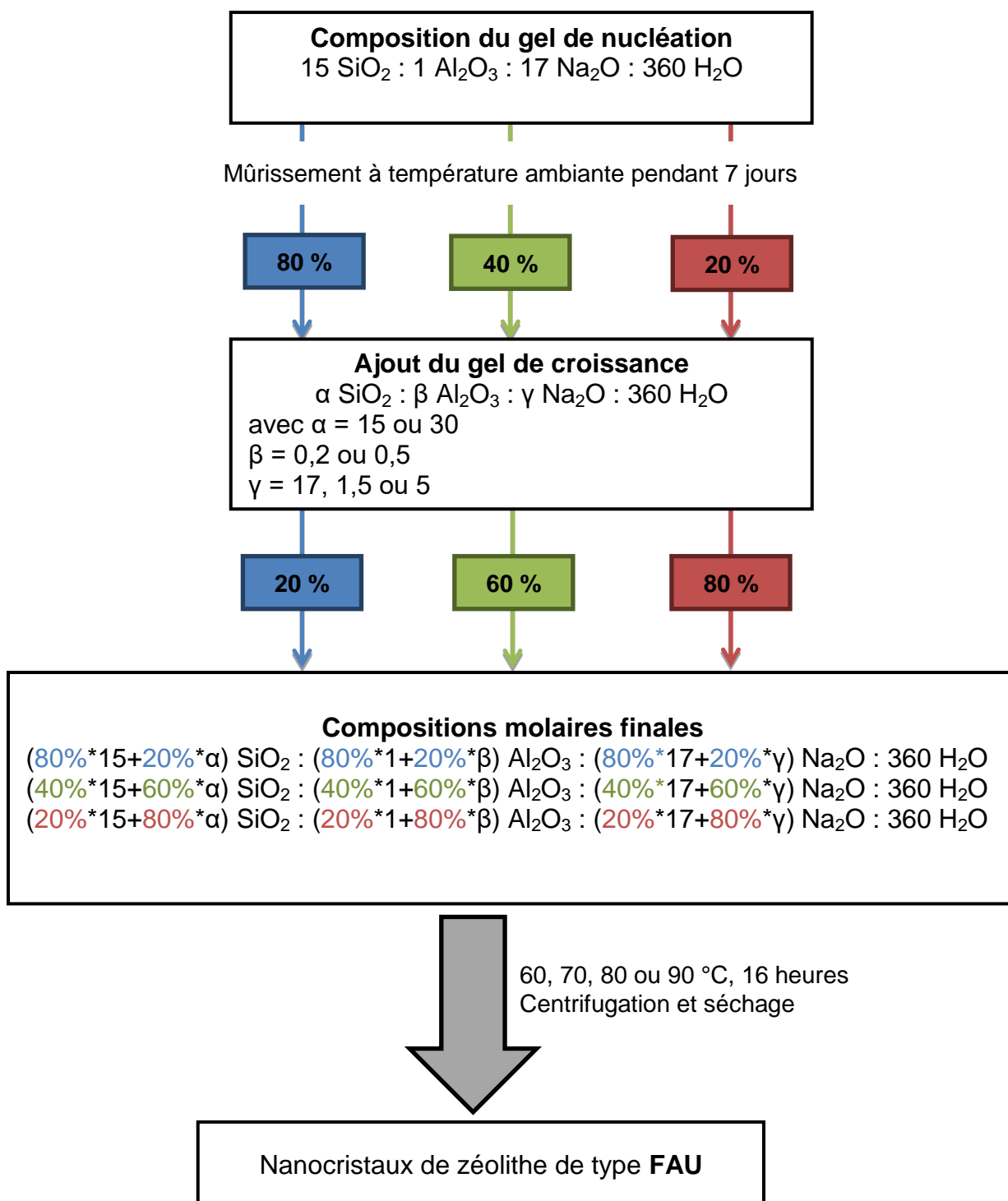


Figure IV.1 : Représentation schématique du protocole de synthèse permettant d'obtenir des nanocristaux de zéolithe de type **FAU** par la méthode gel de nucléation-gel de croissance.

3. Influence de la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance

La composition molaire du gel de nucléation choisie permet d'obtenir des nanocristaux de zéolithe X ($\text{Si}/\text{Al} < 1,5$). Une des solutions pour améliorer le rapport Si/Al pourrait être de diminuer la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance. Ainsi, pour les trois proportions en gel décrites précédemment, les deux parties suivantes exposent les résultats obtenus, lorsqu'un gel de croissance de composition molaire $15 \text{ SiO}_2 : 0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ou $15 \text{ SiO}_2 : 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ est mélangé au gel de nucléation.

3.1. Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire $15 \text{ SiO}_2 : 0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$

La **Figure IV.2** représente les diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus, lorsqu'un gel de croissance de composition molaire $15 \text{ SiO}_2 : 0,2 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ est mélangé au gel de nucléation, à l'issue de 7 jours de mûrissement à température ambiante et d'une étape de chauffage à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ §§§§§ pendant 16 heures. La proportion en gel de nucléation-gel de croissance ne semble pas modifier l'intensité et la largeur des pics de diffraction. De plus, d'après les travaux de Khaleel et al.¹⁰, le léger épaulement observé sur le pic principal situé vers $6^\circ 2\theta$, peut être attribué à la présence éventuelle d'intercroissances avec la zéolithe de type **EMT**. Le rapport Si/Al des zéolithes synthétisées a été déterminé après un affinement du paramètre de maille et l'utilisation de la relation de Breck et Flanigen^{*****11}. Il en résulte que ces matériaux ont un paramètre de maille proche de $24,9 \text{ \AA}$ et un rapport Si/Al extrêmement faible, celui-ci est égal à 1,3. Ces valeurs sont également confirmées par spectroscopie de fluorescence X (**Tableau IV.1**). Le chapitre suivant (**Chapitre V**) sera dédié à l'étude de matériaux présentant cette caractéristique, car la similitude des rapports Si/Al calculés par diffraction de rayons X (rapport de la charpente zéolithique) et par spectroscopie de fluorescence X (rapport global de l'échantillon) est très surprenante. D'autant plus que le volume microporeux de ces échantillons, comme nous le verrons par la suite, est nettement inférieur à celui d'une zéolithe de type **FAU** micrométrique. La question suivante se

§§§§§ Une température supérieure à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ entraîne la formation d'une phase parasite, la zéolithe de type **GIS** (**Figure IV.A.2**).

***** Relation de Breck et Flanigen : $\text{Si}/\text{Al} = \frac{192+0,00868}{a_0-24,191} - 1$

pose alors. Le faible volume microporeux des nanocristaux de zéolithe de type **FAU** est-il synonyme de la présence de phase amorphe ?

D'après les premiers résultats ci-dessus, il est dès à présent possible d'affirmer que l'ajout d'un gel de croissance très pauvre en Al_2O_3 a eu un effet placebo sur le rapport Si/Al final des produits, puisque celui-ci est très proche du rapport Si/Al de charpente des nanocristaux de zéolithe X obtenus avec 100 % du gel de nucléation.

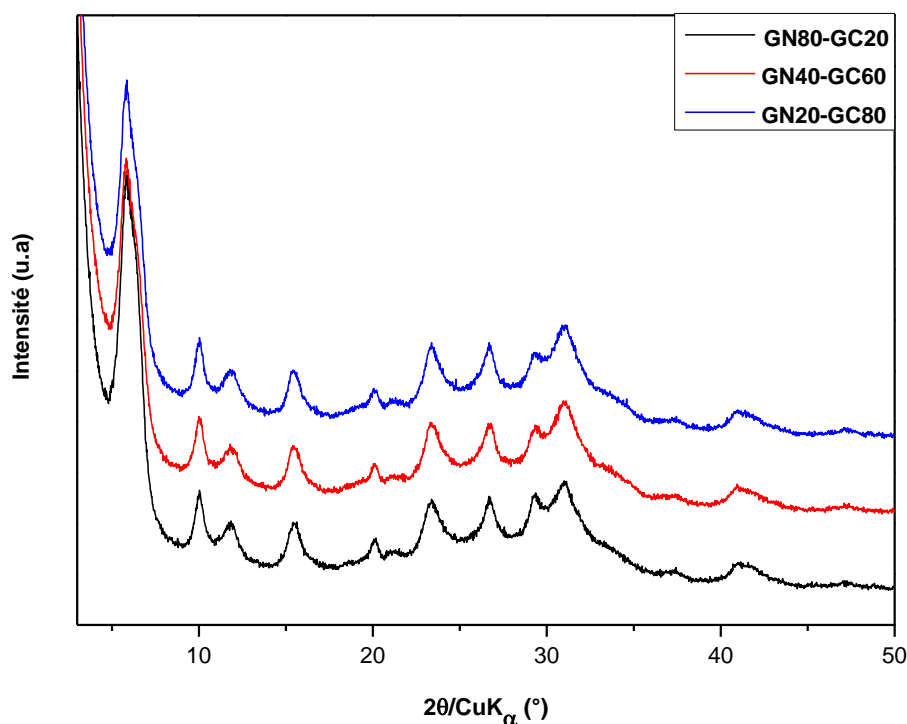


Figure IV.2 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 SiO_2 : \beta Al_2O_3 : 17 Na_2O : 360 H_2O$ ($\beta = 0,84$ (**GN80-GC20**) ; $0,52$ (**GN40-GC60**) ; $0,36$ (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à $60\text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures. L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

Tableau IV.1 : Caractéristiques structurales des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,84 ; 0,52 ; 0,36 ; 1$) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60°C pendant 16 heures.

Echantillons	β	Diffraction de rayons X			Fluorescence X Si/Al
		Type de zéolithe	a_0^a (Å)	Si/Al ^b	
GN80-GC20	0,84	Zéolithe X	24,910(4)	1,3	1,2
GN40-GC60	0,52	Zéolithe X	24,924(4)	1,3	1,2
GN20-GC80	0,36	Zéolithe X	24,928(4)	1,3	1,2
GN100	1	Zéolithe X	25,007(13)	1,0	1,3

^a a_0 : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1^{11}$$

Comme mentionné précédemment, les valeurs des volumes microporeux des échantillons **GN80-GC20**, **GN40-GC60** et **GN20-GC80** (Tableau IV.2) sont très éloignées de celles d'une zéolithe de type **FAU** classique, possédant un volume microporeux d'environ $0,3 \text{ cm}^3/\text{g}$. Le faible écart de volume microporeux de ces trois échantillons confirme la similitude de l'intensité des pics de diffraction. Selon la classification IUPAC¹², les isothermes d'adsorption-désorption de diazote (Figure IV.3) sont principalement de type I, caractéristique d'un matériau microporeux. Aux pressions relatives supérieures à p/p^0 égal à 0,7, la présence d'une hystérèse de type H1 illustre la présence d'une mésoporosité intergranulaire.

Tableau IV.2 : Caractéristiques texturales des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,84 ; 0,52 ; 0,36$) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60°C pendant 16 heures.

Echantillons	β	V_{micro}^a (cm^3/g) ⁺⁺⁺⁺⁺	$V_{\text{poreux tot}}^b$ (cm^3/g)	S_{BET}^c (m^2/g)
GN80-GC20	0,84	0,17	1,03	620
GN40-GC60	0,52	0,16	0,89	580
GN20-GC80	0,36	0,14	0,92	530

⁺⁺⁺⁺⁺ Au vue de l'allure des isothermes d'adsorption-désorption de diazote, les valeurs des volumes microporeux définies par la méthode « t-plot » sont données à titre indicatif.

^aV_{micro} : volume microporeux déduit en utilisant la méthode « t-plot »¹³

^bV_{poreux tot} : volume poreux total déterminé à p/p⁰ = 0,99

^cS_{BET} : surface spécifique calculée en utilisant la méthode BET¹⁴

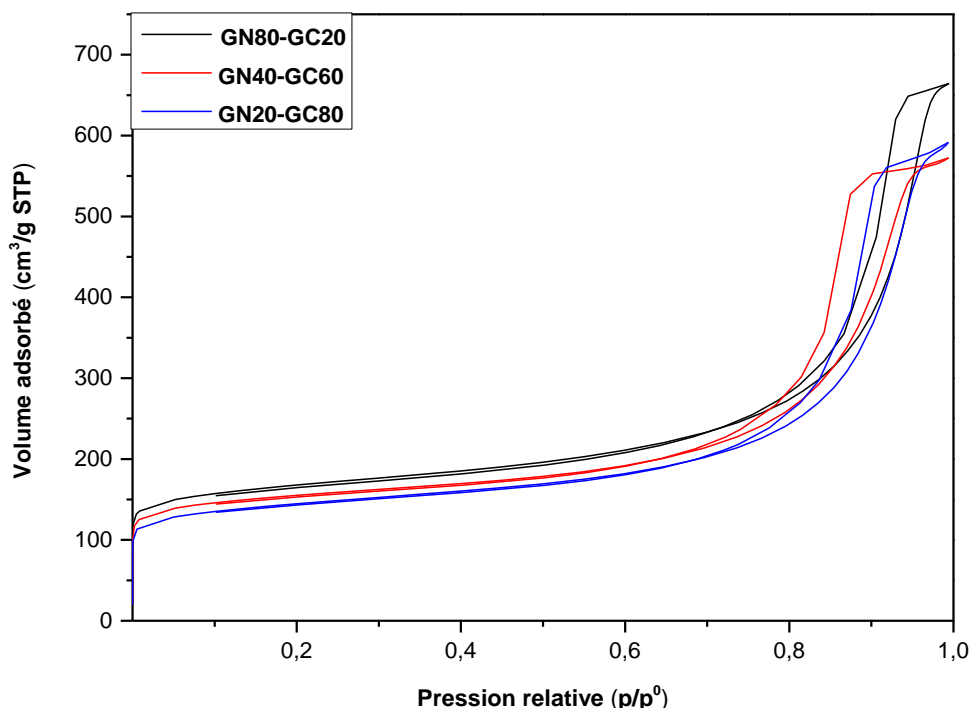


Figure IV.3 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales 15 SiO₂ : β Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (β = 0,84 (**GN80-GC20**) ; 0,52 (**GN40-GC60**) ; 0,36 (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures.

Jusqu'à maintenant, la proportion en gel de nucléation-gel de croissance ne semblait pas affecter de manière significative les propriétés structurales et texturales des matériaux synthétisés. Cependant, celle-ci a une influence sur les rendements⁺⁺⁺⁺⁺ par rapport au silicium et à l'aluminium. En effet, ces derniers sont respectivement de 11 et 75 % pour **GN80-GC20**, contre seulement 3 et 53 % pour **GN20-GC80**. L'unique signal, situé à 60 ppm des spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27, nous informe que tous les atomes d'aluminium sont en environnement tétracoordiné d'atomes d'oxygène et correspondent aux

$$+++++ \text{ Rendement (Si)} = \frac{\text{masse finale de poudre déshydratée} * \%m \text{ en silicium}}{\text{masse initiale de silicium}} * 100$$

$$\text{Rendement (Al)} = \frac{\text{masse finale de poudre déshydratée} * \%m \text{ en aluminium}}{\text{masse initiale d'aluminium}} * 100$$

Le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium présents dans la charpente zéolithique a été déterminé à partir du rapport Si/Al calculé par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen.

atomes d'aluminium de la charpente zéolithique¹⁵ (**Figure IV.4**). D'après l'équation de Scherrer^{§§§§§§}, les cristaux obtenus ou plus précisément les domaines cristallins ont un diamètre moyen d'environ 10 nm. Cette valeur est confirmée par les distributions^{*****} en taille de cristallites effectuées, à partir des clichés de microscopie électronique en transmission (**Figure IV.5**).

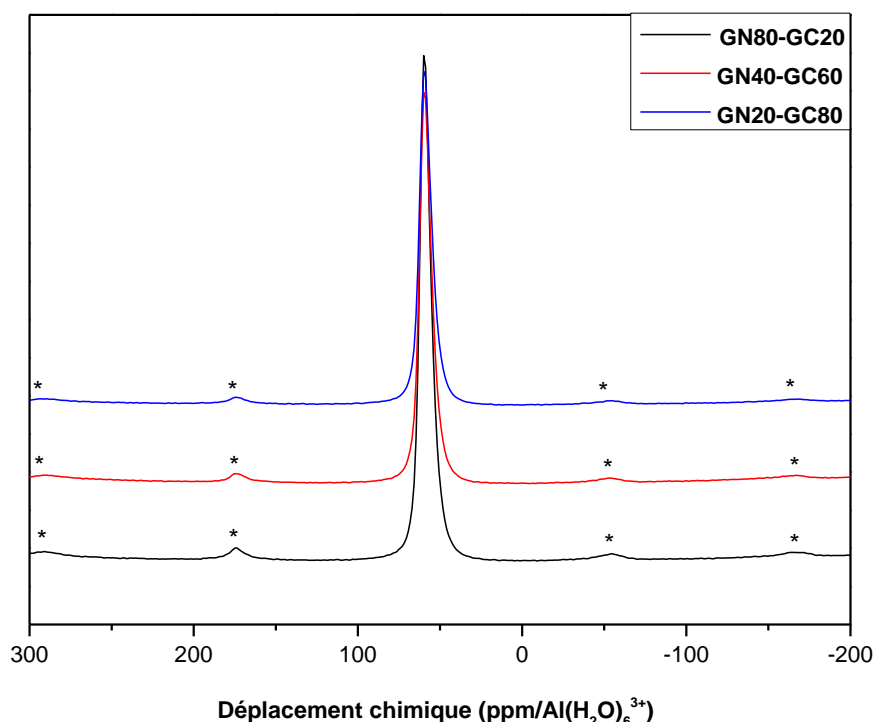


Figure IV.4 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales 15 SiO₂ : β Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (β = 0,84 (**GN80-GC20**) ; 0,52 (**GN40-GC60**) ; 0,36 (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures. Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation.

§§§§§§ Equation de Scherrer : $L_{hkl} = \frac{0,9 \cdot 1,5418}{\delta(FWHM) \cdot \cos\theta}$ avec L_{hkl} : taille moyenne des cristallites en Å ; δ_{FWHM} (largeur à mi-hauteur) = $FWHM_{mes} - FWHM_{exp}$ en radian et θ : angle en radian. Cette équation est appliquée en considérant que l'élargissement des pics de diffraction est lié à la taille des cristallites et que chaque domaine cristallin correspond à la taille d'un cristal. Les pics sélectionnés se situent vers 6 et 15 °2θ.

***** Les distributions en taille ont été réalisées en sélectionnant 100 cristaux au total.

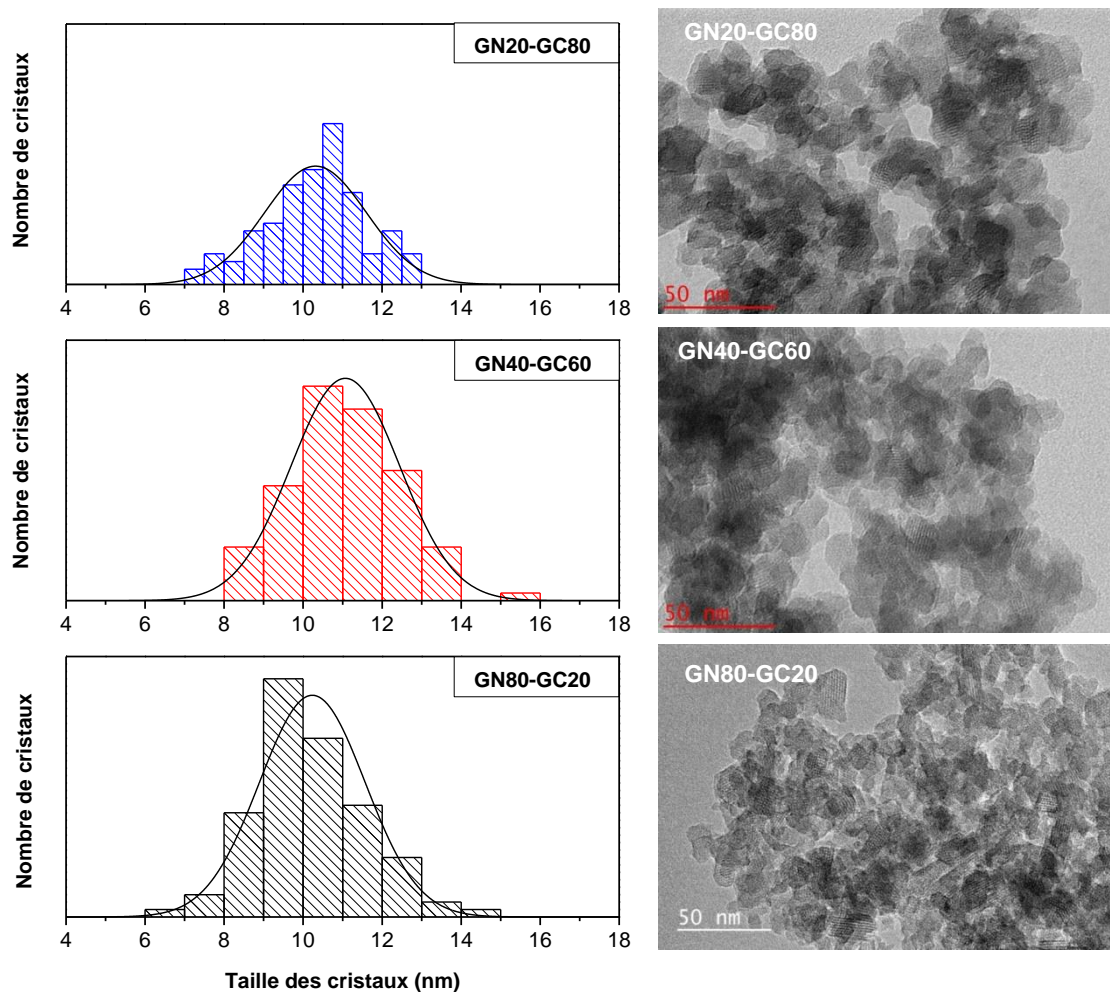


Figure IV.5 : Distributions en taille et images de microscopie électronique en transmission des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,84$ (**GN80-GC20**) ; $0,52$ (**GN40-GC60**) ; $0,36$ (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60°C pendant 16 heures.

3.2. Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire $15 \text{ SiO}_2 : 0,5 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$

Cette partie présente les résultats obtenus, lorsqu'un gel de croissance légèrement plus riche en Al_2O_3 est mélangé au gel de nucléation de composition molaire fixe ($15 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$). La teneur finale en Al_2O_3 du milieu réactionnel ainsi formé est de 0,9 ; 0,7 ou 0,6 moles, selon la proportion de chacun des deux gels (80-20 %, 40-60 % ou 20-80 %, respectivement). Les pics de diffraction des matériaux **GN40-GC60** et **GN20-GC80**, issus de ces nouvelles conditions de synthèse sont plus intenses, que ceux du matériau **GN80-GC20** (**Figure IV.6**). Comme précédemment, il est possible d'apercevoir un épaulement au niveau du premier pic de diffraction proche de $6^\circ 2\theta$, indiquant une intercroissance avec la zéolithe de type **EMT**. Sans surprise, les paramètres de maille et les rapports Si/Al correspondent à ceux d'une zéolithe X (Si/Al = 1,3 par diffraction de rayons X et spectroscopie de fluorescence X, **Tableau IV.3**), puisque le milieu réactionnel a été enrichi en aluminium par rapport à celui étudié dans la partie **3.1**.

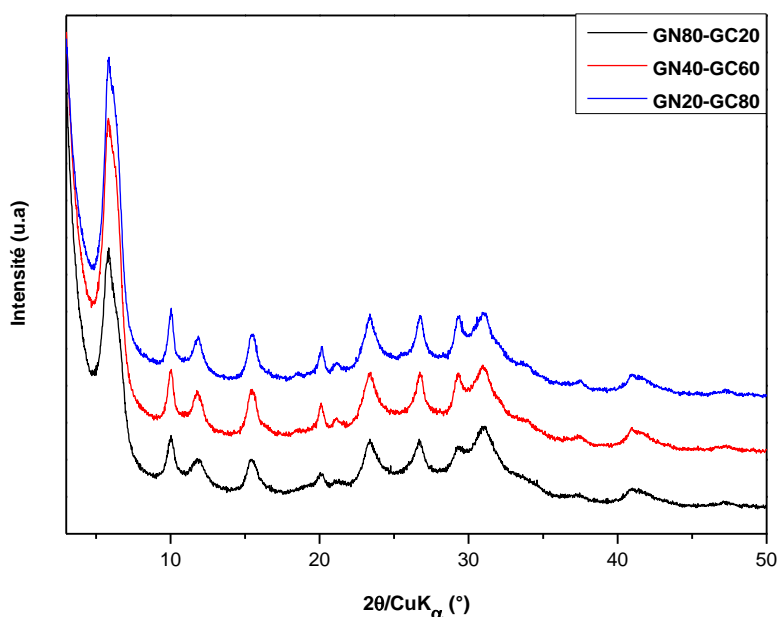


Figure IV.6 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,9$ (**GN80-GC20**) ; 0,7 (**GN40-GC60**) ; 0,6 (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60°C pendant 16 heures. L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

Tableau IV.3 : Caractéristiques structurales des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales 15 SiO₂ : β Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (β = 0,9 ; 0,7 ; 0,6) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures.

Echantillons	β	Diffraction de rayons X			Fluorescence X Si/Al
		Type de zéolithe	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b	
GN80-GC20	0,9	Zéolithe X	24,930(6)	1,3	1,3
GN40-GC60	0,7	Zéolithe X	24,919(4)	1,3	1,3
GN20-GC80	0,6	Zéolithe X	24,922(4)	1,3	1,3

^aa₀ : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1^{11}$$

Les volumes microporeux des matériaux **GN80-GC20** synthétisés à partir des compositions molaires en gel de croissance 15 SiO₂ : 0,2 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O ou 15 SiO₂ : 0,5 Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O sont identiques (0,17 cm³/g). Ce résultat est cohérent, car les teneurs en Al₂O₃ dans le gel final sont très proches (0,84 et 0,9 moles respectivement). En revanche, une nette augmentation du volume microporeux semble être observée pour les matériaux **GN40-GC60** et **GN20-GC80**, obtenus à partir d'une teneur en Al₂O₃ du gel de croissance de 0,5 moles, même si, celui-ci reste inférieur à 0,3 cm³/g (**Tableau IV.4**). Ce résultat confirmerait la différence d'intensité des pics de diffraction observée ci-avant. Toutefois, nous rappelons que les valeurs des volumes microporeux définies par la méthode « t-plot » sont données à titre indicatif, au vue de l'allure des isothermes d'adsorption-désorption de diazote. Comme mentionné précédemment, ces isothermes seraient principalement de type I, avec une élévation du volume adsorbé jusqu'à une pression relative p/p⁰ égal à 0,99 caractéristique d'une porosité intergranulaire (**Figure IV.7**). Par ailleurs, le décalage des hystérèses des échantillons **GN40-GC60** et **GN20-GC80** vers des pressions relatives plus élevées, impliquent que les cristaux obtenus, à partir d'un milieu réactionnel contenant une proportion en gel de croissance de 60 ou 80 % sont plus grands. Ceci sera confirmé par les analyses de microscopie électronique en transmission (ci-après).

Tableau IV.4 : Caractéristiques texturales des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,9 ; 0,7 ; 0,6$) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures.

Echantillons	β	$V_{\text{micro}}^{\text{a}}$ (cm^3/g) ^{†††††††}	$V_{\text{poreux tot}}^{\text{b}}$ (cm^3/g)	$S_{\text{BET}}^{\text{c}}$ (m^2/g)
GN80-GC20	0,9	0,17	1,05	615
GN40-GC60	0,7	0,23	0,93	630
GN20-GC80	0,6	0,23	0,68	630

^a V_{micro} : volume microporeux déduit en utilisant la méthode « t-plot »¹³

^b $V_{\text{poreux tot}}$: volume poreux total déterminé à $p/p^0 = 0,99$

^c S_{BET} : surface spécifique calculée en utilisant la méthode BET¹⁴

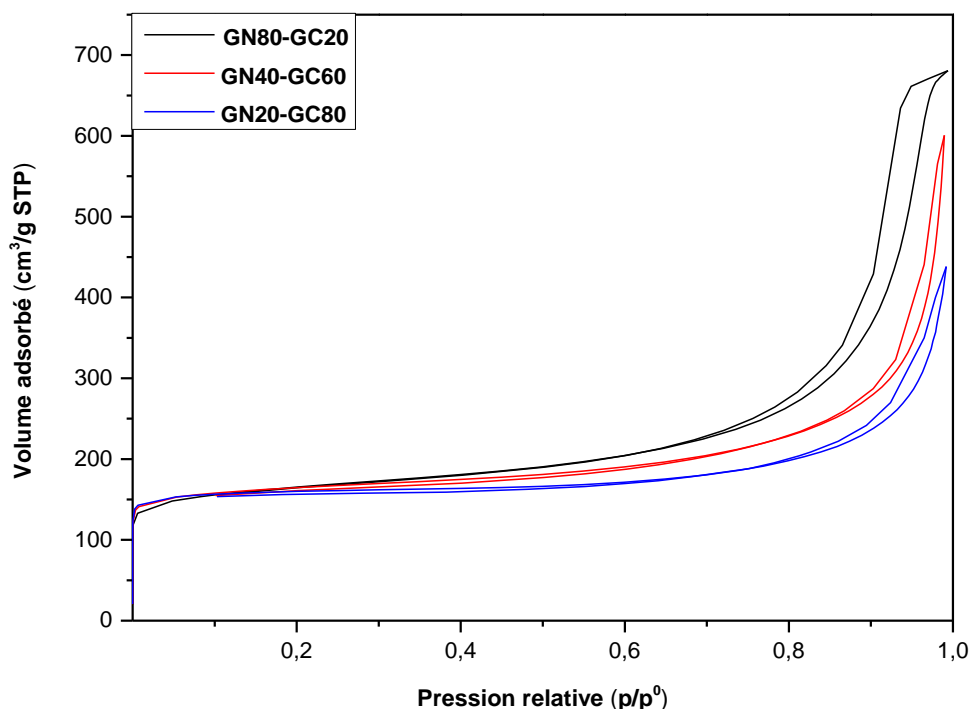


Figure IV.7 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,9$ (**GN80-GC20**) ; $0,7$ (**GN40-GC60**) ; $0,6$ (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures.

††††††† Au vue de l'allure des isothermes d'adsorption-désorption de diazote, les valeurs des volumes microporeux définies par la méthode « t-plot » sont données à titre indicatif.

Une faible augmentation de la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance de 0,2 à 0,5 moles a permis d'améliorer les rendements⁺⁺⁺⁺⁺ par rapport au silicium et à l'aluminium, des matériaux **GN40-GC60** (11 % pour le silicium, 86 % pour l'aluminium) et **GN20-GC80** (6 % pour le silicium, 61 % pour l'aluminium). Les spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 restent inchangés : seul un pic situé à 60 ppm est présent, correspondant à des atomes d'aluminium en environnement tétracoordiné d'atomes d'oxygène (**Figure IV.8**). D'après l'équation de Scherrer^{§§§§§§}, les cristallites de l'échantillon **GN80-GC20** ont un diamètre d'environ 10 nm et ceux des échantillons **GN40-GC60** et **GN20-GC80** ont un diamètre proche de 15 nm. Cette légère évolution est confirmée par les isothermes d'adsorption-désorption de diazote et les distributions^{*****} en taille réalisées, à partir des images de microscopie électronique en transmission (**Figure IV.9**).

+++++ Rendement (Si) = $\frac{\text{masse finale de poudre déshydratée} \cdot \% \text{m en silicium}}{\text{masse initiale de silicium}} \cdot 100$

Rendement (Al) = $\frac{\text{masse finale de poudre déshydratée} \cdot \% \text{m en aluminium}}{\text{masse initiale d'aluminium}} \cdot 100$

Le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium présents dans la charpente zéolithique a été déterminé à partir du rapport Si/Al calculé par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen.

§§§§§§ Equation de Scherrer : $L_{hkl} = \frac{0,9 \cdot 1,5418}{\delta(FWHM) \cdot \cos\theta}$ avec L_{hkl} : taille moyenne des cristallites en Å ; δ_{FWHM}

(largeur à mi-hauteur) = $FWHM_{mes} - FWHM_{exp}$ en radian et θ : angle en radian. Cette équation est appliquée en considérant que l'élargissement des pics de diffraction est lié à la taille des cristallites et que chaque domaine cristallin correspond à la taille d'un cristal. Les pics sélectionnés se situent vers 6 et 15 °2 θ .

***** Les distributions en taille ont été réalisées en sélectionnant 100 cristaux au total.

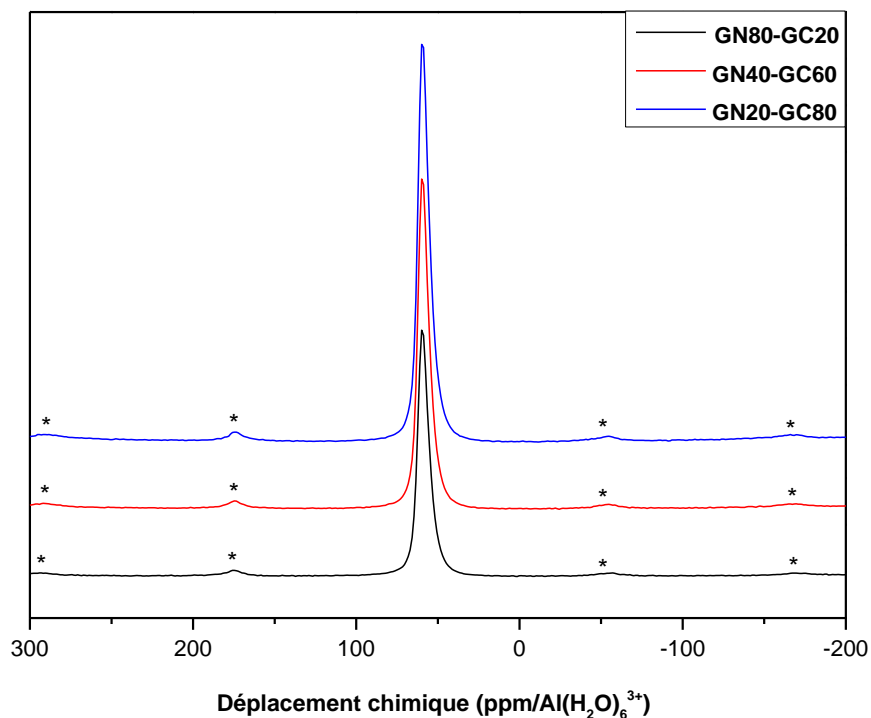


Figure IV.8 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales 15 SiO₂ : β Al₂O₃ : 17 Na₂O : 360 H₂O (β = 0,9 (**GN80-GC20**) ; 0,7 (**GN40-GC60**) ; 0,6 (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures. Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation.

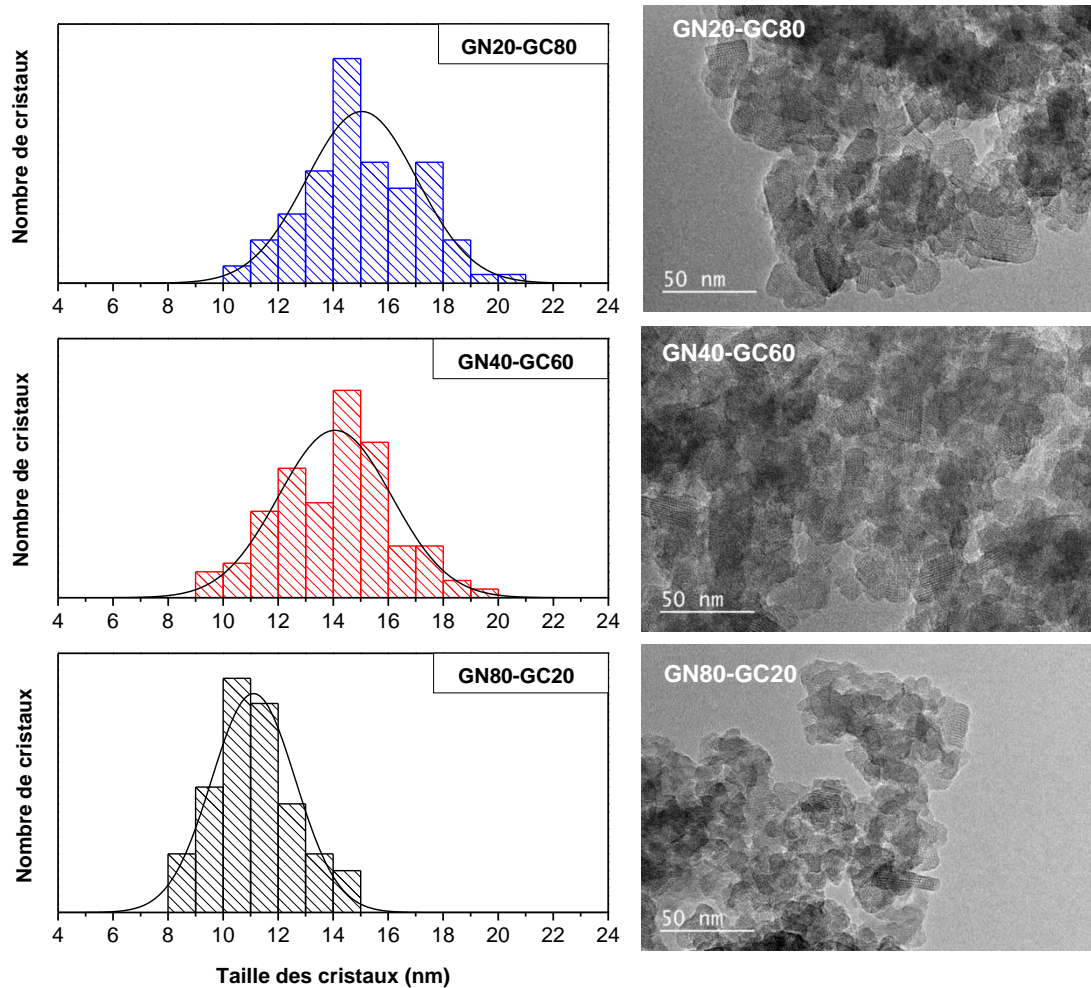


Figure IV.9 : Distributions en taille et images de microscopie électronique en transmission des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,9$ (**GN80-GC20**) ; $0,7$ (**GN40-GC60**) ; $0,6$ (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60°C pendant 16 heures.

3.3. Conclusion

Cette première partie avait pour objectif de varier la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance, afin d'obtenir des nanocristaux de zéolithe Y à haut rapport Si/Al. Il s'est avéré que malgré les différentes compositions molaires finales en gel étudiées $15 \text{SiO}_2 : \beta \text{Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{Na}_2\text{O} : 360 \text{H}_2\text{O}$ (avec $\beta = \{0,84 ; 0,52 ; 0,36\}^{\text{+++++++}} ; \{0,9 ; 0,7 ; 0,6\}^{\text{+++++++}}$), l'incorporation du gel de croissance a eu un effet placebo sur le rapport Si/Al. Celui-ci étant resté égal à 1,3. Par ailleurs, il convient de noter, que pour la proportion en gel de nucléation-gel de croissance de 80-20 %, la variation de la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance (de 0,2 à 0,5 moles) a eu très peu d'impact sur la composition molaire finale étudiée ($\beta = 0,84$ ou $0,9$, respectivement). Ceci peut expliquer des valeurs de volume microporeux et de rendements très similaires pour ces deux compositions. En revanche, lorsque la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance est augmentée à 0,5 moles, nous avons noté une amélioration du volume microporeux (même si la détermination de ce volume par la méthode « t-plot » n'est pas évidente, d'après l'allure des isothermes d'adsorption-désorption de diazote) et des rendements par rapport au silicium et à l'aluminium. Cette observation concerne les matériaux synthétisés à partir des proportions en gel de nucléation-gel de croissance de 40-60 % ou de 20-80 %, correspondant à un milieu réactionnel de composition molaire finale $15 \text{SiO}_2 : 0,7 \text{Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{Na}_2\text{O} : 360 \text{H}_2\text{O}$ ou $15 \text{SiO}_2 : 0,6 \text{Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{Na}_2\text{O} : 360 \text{H}_2\text{O}$. En conséquence, la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance retenue pour la suite de cette étude préliminaire est de 0,5 moles.

4. Influence de la teneur en Na_2O du gel de croissance

La partie précédente a montré que réduire la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance n'a pas permis d'augmenter le rapport Si/Al des matériaux. Dans la littérature¹⁶⁻¹⁸, il a clairement été montré qu'une diminution de la basicité du milieu réactionnel facilite l'incorporation des atomes de silicium dans la structure zéolithique. Ainsi, cette partie présente les résultats obtenus lorsqu'un gel de croissance contenant une teneur en Al_2O_3 de 0,5 moles et une teneur en Na_2O de 1,5 ou 5 moles est mélangé au gel de nucléation. Les proportions en gel de

+++++++ Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire $15 \text{SiO}_2 : 0,2 \text{Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{Na}_2\text{O} : 360 \text{H}_2\text{O}$

+++++++ Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire $15 \text{SiO}_2 : 0,5 \text{Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{Na}_2\text{O} : 360 \text{H}_2\text{O}$

nucléation-gel de croissance restent inchangées, à savoir 80-20 %, 40-60 % et 20-80 %.

4.1. Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire 15 SiO₂ : 0,5 Al₂O₃ : 1,5 Na₂O : 360 H₂O

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux **GN80-GC20**, **GN40-GC60** et **GN20-GC80** synthétisés à partir des compositions molaires finales en gel 15 SiO₂ : 0,9 Al₂O₃ : 13,9 Na₂O : 360 H₂O, 15 SiO₂ : 0,7 Al₂O₃ : 7,7 Na₂O : 360 H₂O et 15 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 4,6 Na₂O : 360 H₂O, respectivement sont reportés en **Figure IV.10**. Sur le diffractogramme de rayons X du matériau **GN80-GC20**, l'épaule situé à 12,5 °2θ et la présence d'un pic supplémentaire de faible intensité à 28 °2θ, caractérisent la formation d'une phase parasite en très faible quantité, la zéolithe de type **GIS** (zéolithe P). Lorsque la proportion en gel de croissance dans le milieu réactionnel augmente provoquant une diminution du rapport Na₂O/Al₂O₃, l'intensité des pics de diffraction diminue, jusqu'à obtenir un matériau en grande majorité amorphe (échantillon **GN20-GC80**). L'affinement du paramètre de maille a₀ et le calcul du rapport Si/Al en utilisant la relation de Breck et Flanigen^{§§§§§§§§11} ont été effectués pour les échantillons **GN80-GC20** et **GN40-GC60**. Pour la proportion 80-20 %, il en ressort qu'un rapport Na₂O/Al₂O₃ égal à 15,4 soit trop élevé pour obtenir une zéolithe Y. Cependant, il semblerait qu'un rapport égal à 11 (pour une proportion en gel de croissance de 60 %) soit propice à la formation de zéolithe Y avec un rapport Si/Al de charpente minérale égal à 2,3. Malheureusement, ce matériau est très peu cristallisé, comme le montrera l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote en **Figure IV.11**. Le **Tableau IV.5** regroupe les propriétés structurales et texturales des matériaux zéolithiques synthétisés en utilisant un gel de croissance de composition molaire 15 SiO₂ : 0,5 Al₂O₃ : 1,5 Na₂O : 360 H₂O.

§§§§§§§§ Relation de Breck et Flanigen : $\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1$

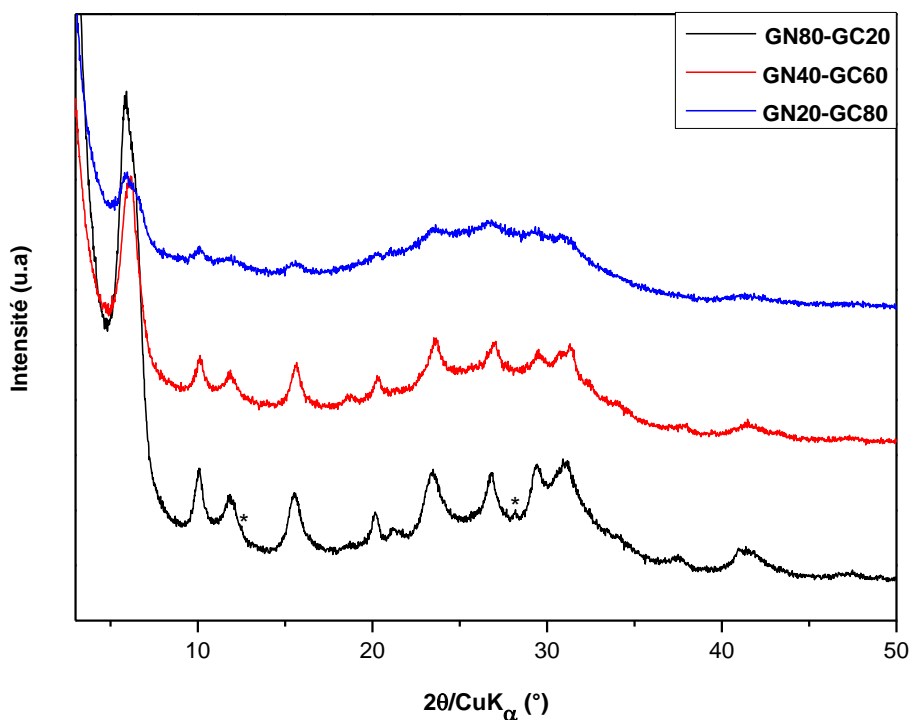


Figure IV.10 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : \gamma \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,9 \gamma = 13,9$ (**GN80-GC20**); $\beta = 0,7 \gamma = 7,7$ (**GN40-GC60**); $\beta = 0,6 \gamma = 4,6$ (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures. Les étoiles indiquent les pics de diffraction correspondant à la zéolithe de type **GIS**. L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

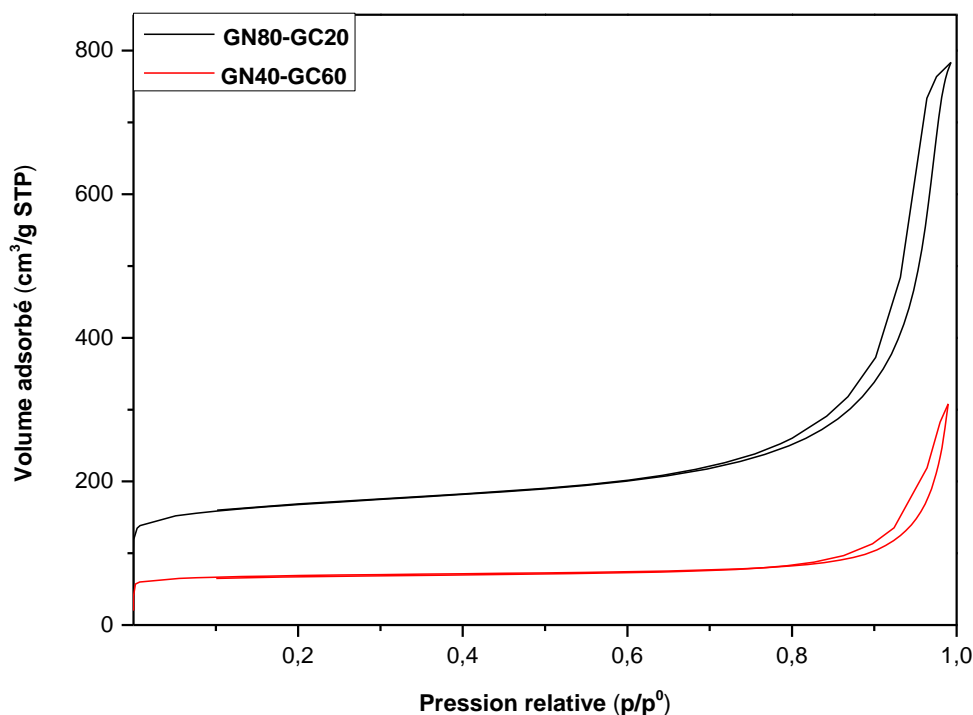


Figure IV.11 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales 15 SiO₂ : β Al₂O₃ : γ Na₂O : 360 H₂O (β = 0,9 γ = 13,9 (**GN80-GC20**) ; β = 0,7 γ = 7,7 (**GN40-GC60**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures.

Tableau IV.5 : Caractéristiques structurales et texturales des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales 15 SiO₂ : β Al₂O₃ : γ Na₂O : 360 H₂O (β = 0,9 ; 0,7 ; 0,6 et γ = 13,9 ; 7,7 ; 4,6) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures.

Ech	β	γ	γ/β	Diffraction de rayons X			Fluo X ^c Si/Al	V _{micro} ^f (cm ³ /g)	V _{poreux tot} ^g (cm ³ /g)	S _{BET} ^h (m ² /g)
				Type de zéolithe	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b				
GN80-GC20	0,9	13,9	15,4	Zéolithe X+GIS ^d	24,895(3)	1,4	1,4	0,19	1,21	630
GN40-GC60	0,7	7,7	11	Zéolithe Y	24,701(5)	2,3	1,9	0,10	0,48	265
GN20-GC80	0,6	4,6	7,7	ND ^e			ND	ND	ND	ND

^aa₀ : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{\alpha^{0-24,191}} - 1^{11}$$

^cFluo X : spectroscopie de fluorescence X

^dPrésence de zéolithe de type **GIS** en très faible quantité < 5 %

^eND : non déterminé

^fV_{micro} : volume microporeux déduit en utilisant la méthode « t-plot »¹³

^gV_{poreux tot} : volume poreux total déterminé à p/p⁰ = 0,99

^hS_{BET} : surface spécifique calculée en utilisant la méthode BET¹⁴

La formation de zéolithe X pour l'échantillon **GN80-GC20** peut probablement s'expliquer par un milieu réactionnel trop riche en Na₂O. De plus, il est important de noter qu'une proportion en gel de croissance de 20 % dans le milieu réactionnel n'est pas suffisante, pour modifier significativement les propriétés structurales et texturales des zéolithes synthétisées. En conséquence, cette proportion ne sera plus étudiée par la suite. La partie suivante s'intéresse aux propriétés des matériaux synthétisés, avec une teneur en Na₂O dans le gel de croissance égal à 5 moles.

4.2. Utilisation d'un gel de croissance de composition molaire 15 SiO₂ : 0,5 Al₂O₃ : 5 Na₂O : 360 H₂O

La **Figure IV.12** présente les diffractogrammes de rayons X des matériaux **GN40-GC60** et **GN20-GC80** synthétisés, à partir des compositions molaires finales en gel 15 SiO₂ : 0,7 Al₂O₃ : 9,8 Na₂O : 360 H₂O ou 15 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O, respectivement. L'échantillon **GN40-GC60** est constitué à la fois des zéolithes de type **FAU** (zéolithe X) en très grande majorité et **GIS** à l'état de trace. Cette dernière étant caractérisée par la présence d'un pic de diffraction de très faible intensité situé à 28 °2θ. Ce résultat est cohérent avec ceux obtenus dans la partie précédente. En effet, cet échantillon est issu d'un milieu réactionnel de rapport Na₂O/Al₂O₃ égal à 14, très proche de celui de l'échantillon **GN80-GC20** synthétisé à partir d'un milieu réactionnel (Na₂O/Al₂O₃ = 15,4), contenant un gel de croissance de composition 15 SiO₂ : 0,5 Al₂O₃ : 1,5 Na₂O : 360 H₂O. Le pic associé à la zéolithe P serait a priori absent pour l'échantillon **GN20-GC80**. Avec ces nouvelles conditions de synthèse, une zéolithe Y (Si/Al = 2,2) est obtenue pour la proportion en gel de nucléation-gel de croissance de 20-80 %. Il convient de noter pour cette proportion, qu'une élévation de la teneur en Na₂O du gel de croissance a finalement conduit à un milieu réactionnel (Na₂O/Al₂O₃ = 12,3) très comparable, à celui obtenu avec la proportion en gel de nucléation-gel de croissance de 40-60 % de la partie **4.1** (Na₂O/Al₂O₃ = 11). D'après la **Figure IV.12**, l'intensité des pics de diffraction laisse à penser que le matériau **GN20-GC80** est très peu cristallisé, ce qui sera confirmé par

l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote en **Figure IV.13** et l'image de microscopie électronique en transmission ci-après. Le **Tableau IV.6** regroupe les propriétés structurales et texturales des deux zéolithes synthétisées.

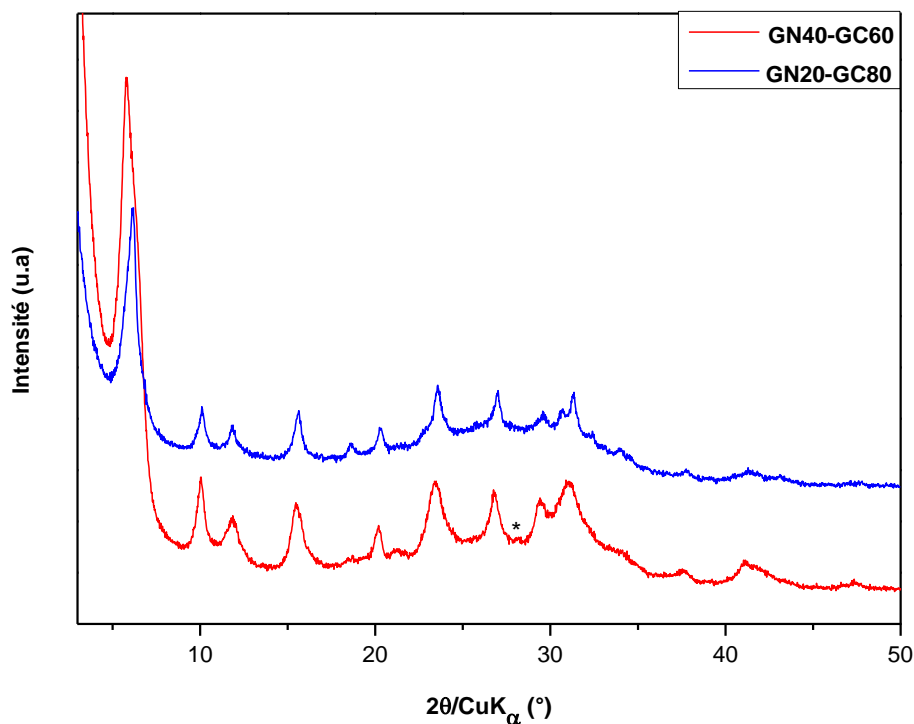


Figure IV.12 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : \gamma \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,7 \gamma = 9,8$ (**GN40-GC60**) ; $\beta = 0,6 \gamma = 7,4$ (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures. L'étoile indique la présence éventuelle de zéolithe de type **GIS** à l'état de trace. L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

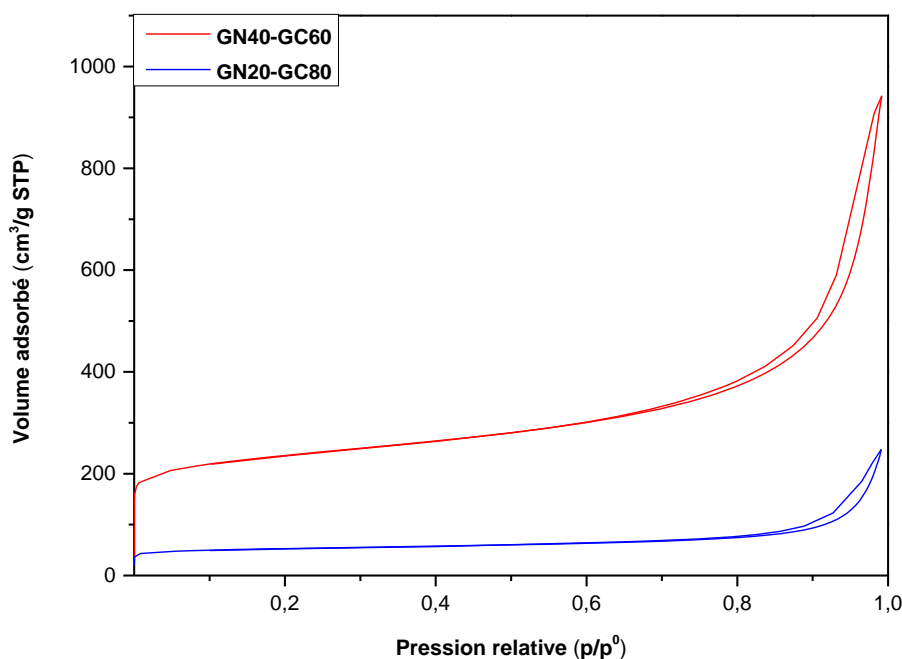


Figure IV.13 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales 15 SiO₂ : β Al₂O₃ : γ Na₂O : 360 H₂O (β = 0,7 γ = 9,8 (**GN40-GC60**) ; β = 0,6 γ = 7,4 (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures.

Tableau IV.6 : Caractéristiques structurales et texturales des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales 15 SiO₂ : β Al₂O₃ : γ Na₂O : 360 H₂O (β = 0,7 ; 0,6 et γ = 9,8 ; 7,4) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures.

Ech	β	γ	γ / β	Diffraction de rayons X			Fluo X ^c Si/Al	V _{micro} ^d (cm ³ /g)	V _{poreux tot} ^e (cm ³ /g)	S _{BET} ^f (m ² /g)
				Type de zéolithe	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b				
GN40-GC60	0,7	9,8	14	Zéolithe X	24,878(3)	1,4	1,4	0,22	1,46	865
GN20-GC80	0,6	7,4	12,3	Zéolithe Y	24,713(3)	2,2	1,6	0,06	0,38	200

^aa₀ : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1^{11}$$

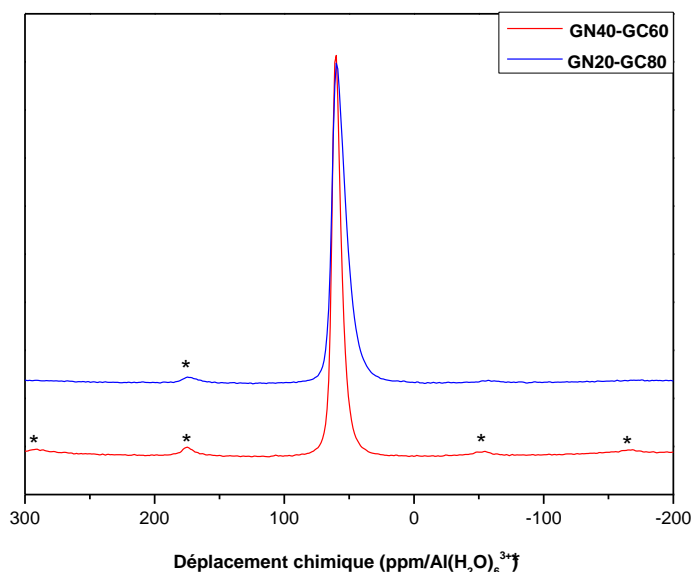
^cFluo X : spectroscopie de fluorescence X

^dV_{micro} : volume microporeux déduit en utilisant la méthode « t-plot »¹³

^eV_{poreux tot} : volume poreux total déterminé à p/p⁰ = 0,99

^fS_{BET} : surface spécifique calculée en utilisant la méthode BET¹⁴

La **Figure IV.14** ci-dessous représente les spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27. L'unique signal situé à 60 ppm indique que les matériaux ne possèdent pas d'atomes d'aluminium en environnement hexacoordiné d'atomes d'oxygène. En revanche, la largeur plus importante du pic de l'échantillon **GN20-GC80** comparée à celle du pic de l'échantillon **GN40-GC60**, suppose la présence non négligeable de phase amorphe¹⁹. Seule la distribution^{*****} en taille de cristallites de l'échantillon **GN40-GC60** a été réalisée, à partir de plusieurs images de microscopie électronique en transmission. En accord avec l'équation de Scherrer^{††††††††}, les cristaux ont un diamètre moyen de 13 nm (**Figure IV.15**). On peut noter sur le cliché TEM de l'échantillon **GN40-GC60**, la présence de franges de diffraction au sein des nanocristaux de zéolithe de type **FAU** traduisant la bonne cristallinité de cet échantillon. Celles-ci sont plus difficilement discernables pour l'échantillon **GN20-GC80**.



*Figure IV.14 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 des matériaux obtenus à partir des compositions molaires finales 15 SiO₂ : β Al₂O₃ : γ Na₂O : 360 H₂O (β = 0,7 γ = 9,8 (**GN40-GC60**) ; β = 0,6 γ = 7,4 (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 60 °C pendant 16 heures. Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation.*

***** Les distributions en taille ont été réalisées en sélectionnant 100 cristaux au total.

†††††††† Equation de Scherrer : $L_{hkl} = \frac{0,9 \cdot 1,5418}{\delta(FWHM) \cdot \cos\theta}$ avec L_{hkl} : taille moyenne des cristallites en Å ; δ_{FWHM} (largeur à mi-hauteur) = $FWHM_{mes} - FWHM_{exp}$ en radian et θ : angle en radian. Cette équation est appliquée en considérant que l'élargissement des pics de diffraction est lié à la taille des cristallites et que chaque domaine cristallin correspond à la taille d'un cristal. Les pics sélectionnés se situent vers 6 et 15 °2θ.

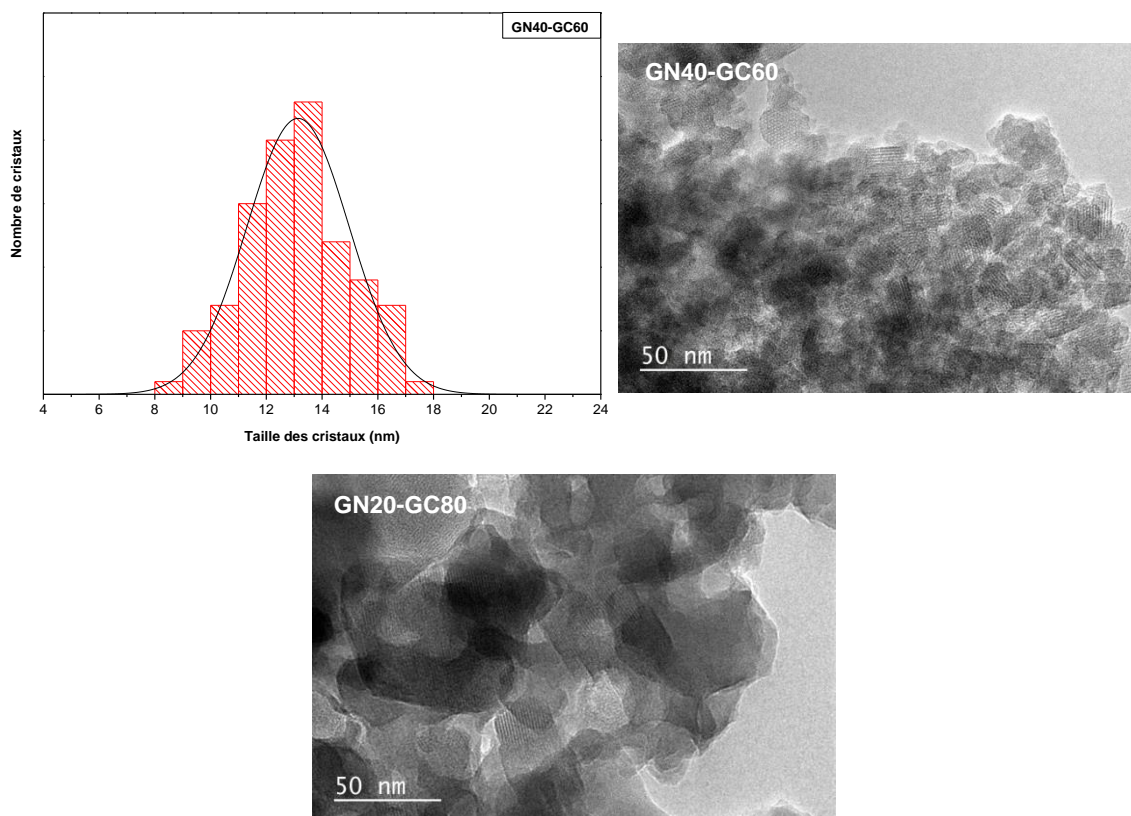


Figure IV.15 : Distribution en taille et images de microscopie électronique en transmission des matériaux obtenus à partir des compositions molaires $15 \text{ SiO}_2 : \beta \text{ Al}_2\text{O}_3 : \gamma \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ ($\beta = 0,7 \gamma = 9,8$ (**GN40-GC60**) ; $\beta = 0,6 \gamma = 7,4$ (**GN20-GC80**)) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à $60 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures.

4.3. Conclusion

Dans cette partie, la teneur en Na_2O du gel de croissance (1,5 et 5 moles) a été fortement diminuée, par rapport à celle du gel de nucléation (17 moles). En tenant compte des résultats obtenus dans la partie 3, il a été montré ici que le rapport molaire $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ joue un rôle important dans la synthèse de cristaux de zéolithe Y. D'après cette étude préliminaire, la zéolithe Y peut être obtenue, à partir d'une composition molaire en gel ayant un rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 11 et 12,3. D'autres expériences seraient bien évidemment nécessaires, afin de compléter et de valider ces premières observations. Par ailleurs, il serait également judicieux d'envisager l'élaboration d'un diagramme de phase ternaire, comme cela a été réalisé dans le **Chapitre II**.

Parmi les compositions molaires en gel étudiées, deux permettent d'obtenir une zéolithe Y : 15 SiO₂ : 0,7 Al₂O₃ : 7,7 Na₂O : 360 H₂O et 15 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O. Mais, dans ces conditions, les taux de cristallisation sont extrêmement faibles. En conséquence, la partie suivante concernera l'optimisation de la température de cristallisation du matériau **GN20-GC80**, obtenu à partir de la composition molaire finale en gel 15 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O⁺⁺⁺⁺⁺⁺. Puis, la teneur en silice du gel de croissance sera augmentée, dans le but d'améliorer le rapport Si/Al afin de répondre aux objectifs définis dans le **Chapitre I** de ce manuscrit de thèse.

5. Optimisation des paramètres de synthèse pour la proportion en gel de nucléation-gel de croissance 20-80 %

Tout d'abord, cette partie s'intéresse à améliorer le taux de cristallisation, puis le rapport Si/Al du matériau **GN20-GC80** obtenu, à partir de la composition molaire finale en gel 15 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O.

5.1. Amélioration du taux de cristallisation

Il est important de savoir que le taux de cristallisation peut être amélioré en prolongeant la durée de mûrissement à température ambiante, ou en augmentant soit la température, soit la durée de synthèse²⁰⁻²². Néanmoins, concernant la zéolithe de type **FAU**, une prolongation de la durée de synthèse conduit souvent à l'apparition de phases parasites, telles que la zéolithe de type **GIS**^{23,24}. De plus, l'article que nous avons publié dans le journal *Crystal Growth and Design*²⁵ (cf. **Chapitre III**) a montré qu'une trop longue durée de mûrissement à température ambiante peut provoquer une baisse importante du rapport Si/Al de la charpente zéolithique. Ainsi, pour améliorer le taux de cristallisation du matériau obtenu, à partir de la composition molaire finale 15 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O, nous avons choisi d'augmenter la température de synthèse uniquement. Pour cela, deux températures ont été étudiées 70 et 80 °C, en gardant la durée de cristallisation de 16 heures inchangée. Il conviendra de noter grâce aux diffractogrammes de rayons X ci-après, qu'il est possible d'augmenter la température de synthèse sans formation de zéolithe de type **GIS**, lorsque la teneur en Na₂O dans le milieu de réactionnel est

++++++ Le matériau **GN40-GC60** obtenu à partir d'une composition molaire finale en gel très similaire aurait également pu être étudié.

réduite. Si l'on compare les deux diffractogrammes de rayons X présentés en **Figure IV.16**, les pics de diffraction sont nettement plus intenses et beaucoup plus étroits, que ceux des matériaux précédemment étudiés. Grâce à cette caractéristique structurale, il est d'ores-et-déjà possible d'affirmer que les cristaux synthétisés à ces températures (ou du moins les domaines cristallins) sont plus grands. La différence d'intensité de certains pics de diffraction, notamment en position 10, 12, 16 et 24 °2θ, laisserait à penser qu'une température de 80 °C serait indispensable à l'obtention d'un matériau très bien cristallisé. Les valeurs du rapport Si/Al déterminées par diffraction de rayons X, spectroscopie de fluorescence X et résonance magnétique nucléaire du solide du silicium 29 sont cohérentes et indiquent que le rapport Si/Al est sensiblement plus élevé, lorsque la température de cristallisation est de 80 °C (**Tableau IV.7**).

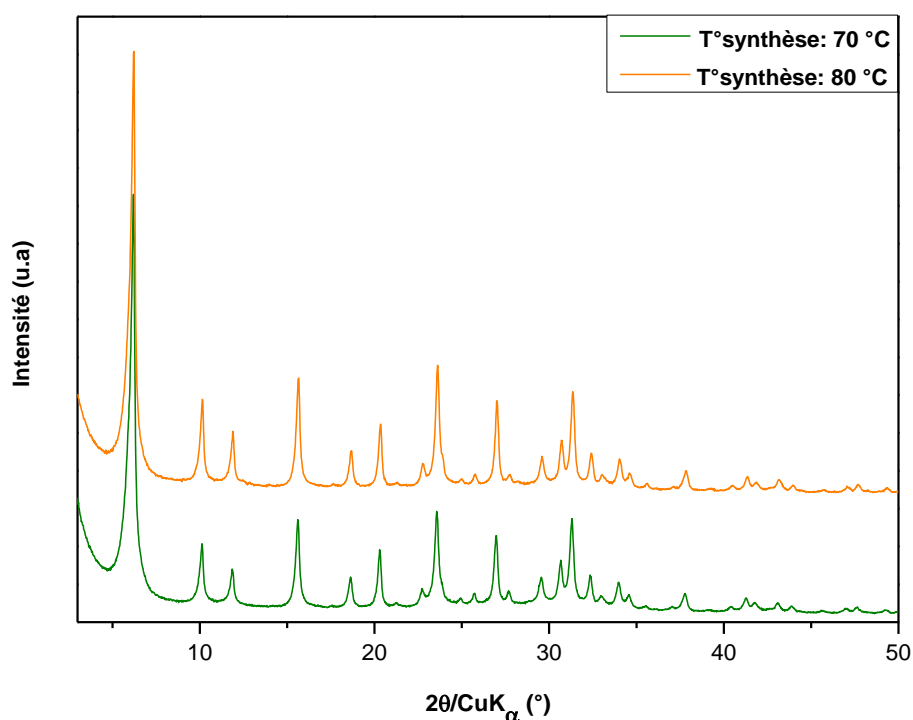


Figure IV.16 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 15 SiO_2 : 0,6 Al_2O_3 : 7,4 Na_2O : 360 H_2O (**GN20-GC80**) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 70 ou 80 °C pendant 16 heures. L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

Tableau IV.7 : Caractéristiques structurales des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 15 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 70 ou 80 °C pendant 16 heures.

Echantillons	T° synthèse (°C)	Diffraction de rayons X			Fluo X ^c Si/Al	²⁹ Si RMN Si/Al ^d
		Type de zéolithe	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b		
GN20-GC80	70	Zéolithe Y	24,7186(8)	2,2	1,9	1,8
GN20-GC80	80	Zéolithe Y	24,6856(10)	2,4	2,0	2,0

^aa₀ : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1^{11}$$

^cFluo X : spectroscopie de fluorescence X

^dRapport Si/Al déterminé par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide du silicium

29 en utilisant l'équation : $\frac{\sum_{n=0}^4 \frac{I_{Si(nAl)}}{n}}{\sum_{n=0}^4 \frac{I_{Si(nAl)}}{n}}$ avec I Si(nAl) l'intensité du signal attribuée aux éléments

Si(nAl)²⁶

Les isothermes d'adsorption-désorption de diazote ci-dessous (**Figure IV.17**) et les valeurs très similaires du **Tableau IV.8** confirment les résultats obtenus par diffraction de rayons X. La température de 80 °C permet effectivement d'obtenir un matériau légèrement mieux cristallisé de volume microporeux égal à 0,32 cm³/g. A fort p/p⁰, les deux échantillons synthétisés à 70 ou 80 °C présentent une augmentation du volume adsorbé formant une hystérèse quasiment identique, caractéristique d'une porosité intergranulaire. Cette similitude traduit une taille de cristaux comparable, comme cela sera confirmé par les clichés de microscopie électronique en transmission, ci-après.

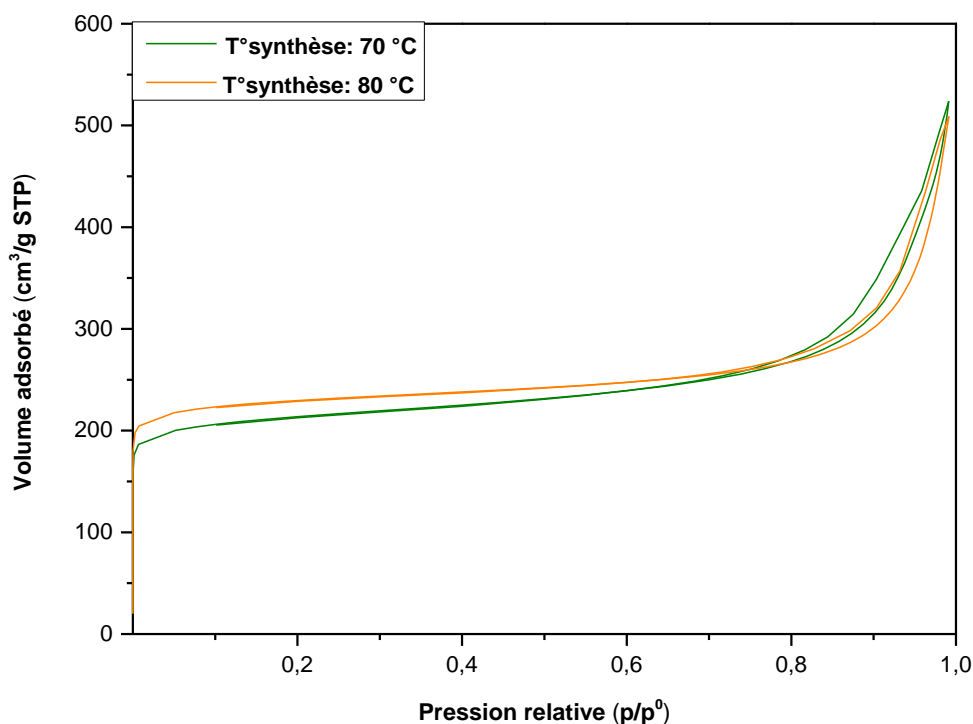


Figure IV.17 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 15 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O (**GN20-GC80**) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 70 ou 80 °C pendant 16 heures.

Tableau IV.8 : Caractéristiques texturales des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale 15 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 70 ou 80 °C pendant 16 heures.

Echantillons	T° synthèse (°C)	V _{micro} ^a (cm ³ /g)	V _{poreux tot} ^b (cm ³ /g)	S _{BET} ^c (m ² /g)
GN20-GC80	70	0,27	0,81	820
GN20-GC80	80	0,32	0,79	900

^aV_{micro} : volume microporeux déduit en utilisant la méthode « t-plot »¹³

^bV_{poreux tot} : volume poreux total déterminé à p/p⁰ = 0,99

^cS_{BET} : surface spécifique calculée en utilisant la méthode BET¹⁴

Les rendements^{§§§§§§§§§§} ont été calculés à titre indicatif pour les deux températures étudiées. Ils sont de 16 % pour le silicium et compris entre 80 et 90 % pour l'aluminium. Contrairement aux matériaux synthétisés précédemment, l'amélioration des rendements par rapport au silicium et à l'aluminium peut s'expliquer par l'obtention de matériaux mieux cristallisés. Comme nous pouvons le remarquer, les rendements en silicium sont inférieurs à ceux en aluminium, car seulement une très faible quantité des atomes de silicium présent dans le milieu réactionnel peut être incorporée à l'intérieur de la structure zéolithique. En effet, le rapport molaire Si/Al du gel (Si/Al = 12,5) est très élevé comparé à celui des produits obtenus (Si/Al ≈ 2). Sans surprise, l'unique signal à 60 ppm de la **Figure IV.18** nous indique que tous les atomes d'aluminium sont en environnement tétracoordiné d'atomes d'oxygène et correspondent aux atomes d'aluminium de la charpente zéolithique. D'après les images de microscopie électronique en transmission illustrant la morphologie et la taille des cristaux synthétisés à 70 ou 80 °C (**Figure IV.19**), il est possible de distinguer des cristallites ayant une taille d'environ 200 nm ou inférieure à 50 nm. Par ailleurs, il convient de noter, qu'une élévation de la température de cristallisation n'a pas provoqué d'augmentation notable de la taille des cristaux, comme cela est couramment observé dans la littérature^{21,27}. Cette tendance confirme les résultats précédents issus des isothermes d'adsorption-désorption de diazote.

§§§§§§§§§§ Rendement (Si) = $\frac{\text{masse finale de poudre déshydratée} \cdot \% \text{ m en silicium}}{\text{masse initiale de silicium}} \cdot 100$

Rendement (Al) = $\frac{\text{masse finale de poudre déshydratée} \cdot \% \text{ m en aluminium}}{\text{masse initiale d'aluminium}} \cdot 100$

Le nombre d'atomes de silicium et d'aluminium présents dans la charpente zéolithique a été déterminé à partir du rapport Si/Al calculé par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen.

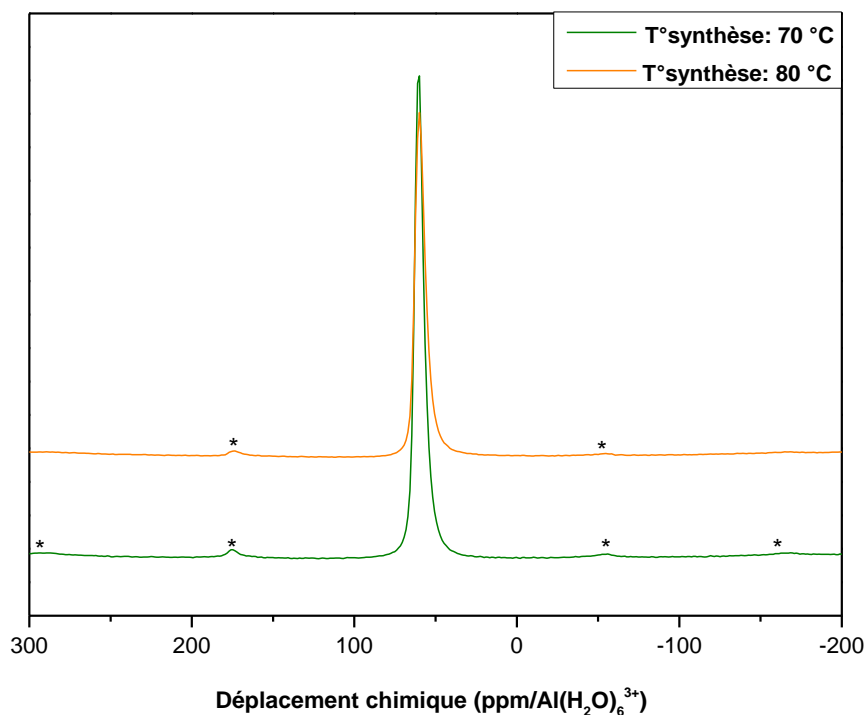


Figure IV.18 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale $15 \text{ SiO}_2 : 0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 7,4 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ (**GN20-GC80**) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 70 ou 80 °C pendant 16 heures. Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation.

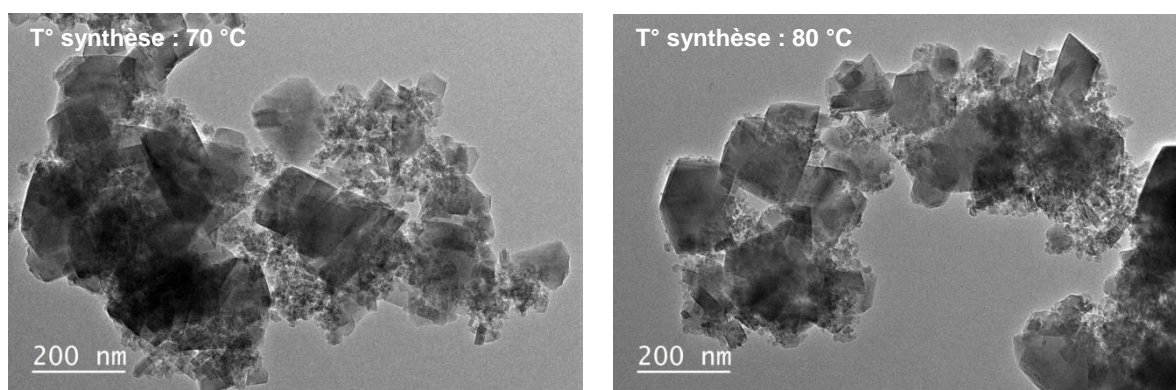


Figure IV.19 : Images de microscopie électronique en transmission des matériaux obtenus à partir de la composition molaire finale $15 \text{ SiO}_2 : 0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 7,4 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ (**GN20-GC80**) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 70 ou 80 °C pendant 16 heures.

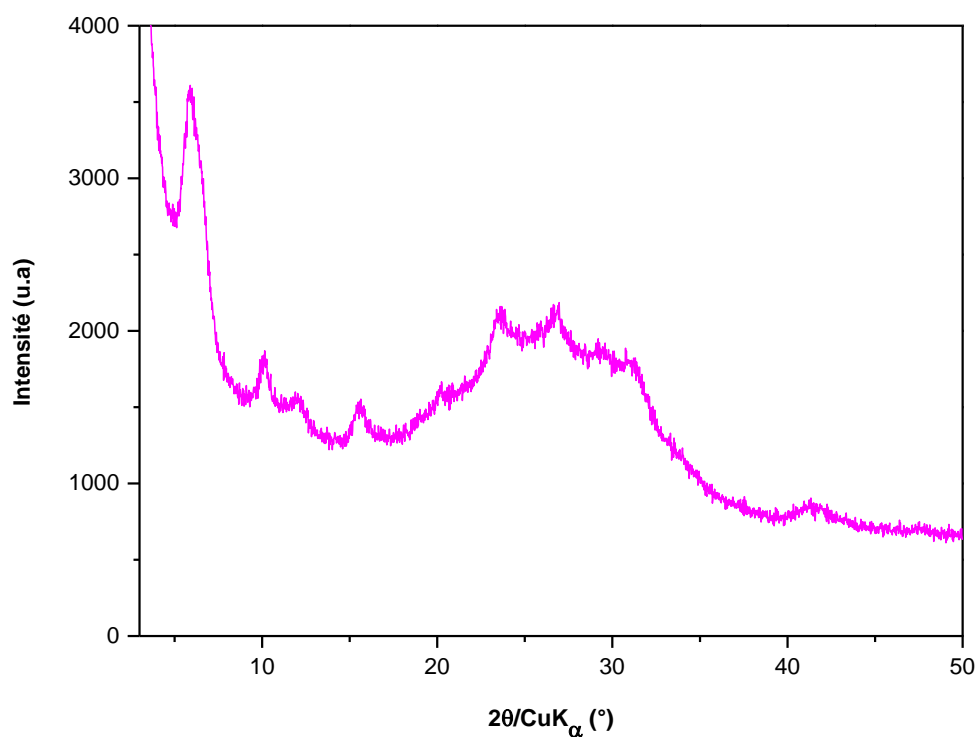


Figure IV.20 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu à partir de la composition molaire finale 27 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O (**GN20-GC80**) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 80 °C pendant 16 heures.

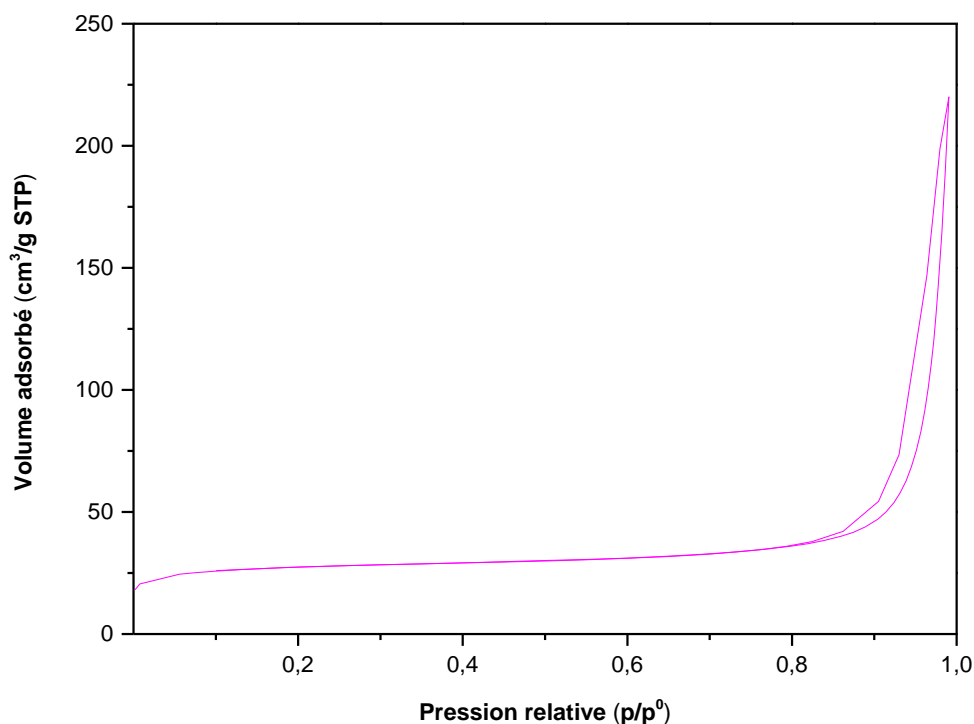


Figure IV.21 : Isotherme d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C du matériau obtenu à partir de la composition molaire finale 27 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O (**GN20-GC80**) avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 80 °C pendant 16 heures.

Tableau IV.9 : Caractéristiques structurales et texturales du matériau obtenu à partir de la composition molaire finale 27 SiO₂ : 0,6 Al₂O₃ : 7,4 Na₂O : 360 H₂O avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 80 °C pendant 16 heures.

Echantillon	Diffraction de rayons X			Fluo X ^c Si/Al	V _{micro} ^d (cm ³ /g)	V _{poreux tot} ^e (cm ³ /g)	S _{BET} ^f (m ² /g)
	Type de zéolithe	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b				
GN20-GC80	Zéolithe X	24,919(5)	1,3	2,2	0,04	0,34	100

^aa₀ : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1^{11}$$

^cFluo X : spectroscopie de fluorescence X

^dV_{micro} : volume microporeux déduit en utilisant la méthode « t-plot »¹³

^eV_{poreux tot} : volume poreux total déterminé à p/p⁰ = 0,99

^fS_{BET} : surface spécifique calculée en utilisant la méthode BET¹⁴

Conclusion du chapitre

A partir de trois proportions en gel de nucléation-gel de croissance différentes (80-20 %, 40-60 % et 20-80 %), cette étude préliminaire avait pour objectif de varier la teneur en Al_2O_3 , Na_2O , puis SiO_2 du gel de croissance, afin d'obtenir des nanocristaux de zéolithe Y à haut rapport Si/Al. La composition molaire du gel de nucléation restant de 15 SiO_2 : 1 Al_2O_3 : 17 Na_2O : 360 H_2O .

Il s'est avéré qu'une variation de la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance a eu un effet placebo sur le rapport Si/Al des zéolithes X obtenues. Toutefois, lorsque la teneur en Al_2O_3 du gel de croissance était de 0,5 moles, une amélioration du volume microporeux et des rendements par rapport au silicium et à l'aluminium a été observée. Cela concerne les matériaux synthétisés à partir des proportions en gel de nucléation-gel de croissance de 40-60 % ou de 20-80 %. Ensuite, en diminuant la quantité de Na_2O dans le gel de croissance (1,5 et 5 moles), une zéolithe Y avec une part importante de phase amorphe a été obtenue, à partir de compositions molaires finales en gel de rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 11 et 12,3. Une élévation de la température de synthèse à 80 °C a été nécessaire pour obtenir une zéolithe Y très bien cristallisée, avec un rapport Si/Al égal à 2,4 et un volume microporeux de 0,32 cm^3/g . Malheureusement, l'ajout dans le milieu réactionnel d'un gel de croissance avec une plus grande teneur en silice n'a pas permis d'améliorer le rapport Si/Al de cette zéolithe.

Dans un premier temps, une poursuite de ce travail pourrait être envisagée en complétant les expériences effectuées, afin de pouvoir élaborer un diagramme de phase ternaire. Puis, une autre étude pourrait être réalisée, en modifiant cette fois-ci la composition molaire du gel de nucléation. Par exemple, toujours en gardant l'objectif d'obtenir des nanocristaux de zéolithe Y à haut rapport Si/Al, il pourrait être intéressant de diminuer la basicité ou d'augmenter la teneur en silice de ce gel.

Références bibliographiques

- ¹ F. Fajula, J. Patarin, T. Des Courières, and F. Fitoussi, EP0453340 (1991).
- ² S. Xu, Z. Yun, Y. Feng, T. Tang, Z. Fang, and T. Tang, RSC Adv. **6**, 69822 (2016).
- ³ N. Taufiqurrahmi, A.R. Mohamed, and S. Bhatia, IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng. **17**, 012030 (2011).
- ⁴ M. Rasouli, N. Yaghoobi, S. Chitsazan, and M.H. Sayyar, Microporous Mesoporous Mater. **152**, 141 (2012).
- ⁵ B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, and Y. Yan, Microporous Mesoporous Mater. **59**, 13 (2003).
- ⁶ Y. Zhao, Z. Liu, W. Li, Y. Zhao, H. Pan, Y. Liu, M. Li, L. Kong, and M. He, Microporous Mesoporous Mater. **167**, 102 (2013).
- ⁷ S. Kasahara, K. Itabashi, and K. Igawa, Stud. Surf. Sci. Catal. **28**, 185 (1986).
- ⁸ W. Bo and M. Hongzhu, Microporous Mesoporous Mater. **25**, 131 (1998).
- ⁹ H. Yin, T. Zhou, Y. Liu, Y. Chai, and C. Liu, J. Nat. Gas Chem. **20**, 441 (2011).
- ¹⁰ M. Khaleel, W. Xu, D.A. Lesch, and M. Tsapatsis, Chem. Mater. **28**, 4204 (2016).
- ¹¹ D.W. Breck and E.M. Flanigen, Soc. Chem. Ind. **47**, (1968).
- ¹² M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, Pure Appl. Chem. **87**, 1051 (2015).
- ¹³ J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, and T.J. Osinga, J. Colloid Interface Sci. **21**, 405 (1966).
- ¹⁴ S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, J. Am. Chem. Soc. **60**, 309 (1938).
- ¹⁵ J. Klinowski, Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc. **16**, 237 (1984).
- ¹⁶ C.H. Rüscher, N. Salman, J.-C. Buhl, and W. Lutz, Microporous Mesoporous Mater. **92**, 309 (2006).
- ¹⁷ Y.C. Kim, J.Y. Jeong, J.Y. Hwang, S.D. Kim, and W.J. Kim, J. Porous Mater. **16**, 299 (2009).
- ¹⁸ F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, and L. Huve, Zeolites **10**, 546 (1990).
- ¹⁹ S. Inagaki, K. Thomas, V. Ruaux, G. Clet, T. Wakihara, S. Shinoda, S. Okamura, Y. Kubota, and V. Valtchev, ACS Catal. **4**, 2333 (2014).
- ²⁰ X. Yin, Z. Li, S. Wang, N. Chu, J. Yang, and J. Wang, Microporous Mesoporous Mater. **201**, 247 (2015).
- ²¹ B. Bayati, A.A. Babaluo, and R. Karimi, J. Eur. Ceram. Soc. **28**, 2653 (2008).
- ²² M.H.M. Ahmed, O. Muraza, and A.M. Al Amer, J. Alloys Compd. **617**, 408 (2014).
- ²³ R. Zhou, Q. Zhang, J. Shao, Z. Wang, X. Chen, and H. Kita, Desalination **291**, 41 (2012).
- ²⁴ M. Ogura, Y. Kawazu, H. Takahashi, and T. Okubo, Chem. Mater. **15**, 2661 (2003).
- ²⁵ M. Borel, M. Dodin, T.J. Daou, N. Bats, B. Harbuzaru, and J. Patarin, Cryst. Growth Des. **17**, 1173 (2017).

²⁶ G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippmaa, M. Tarmak, and M. Mägi, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **482**, 49 (1981).

²⁷ S. Sang, Z. Liu, P. Tian, Z. Liu, L. Qu, and Y. Zhang, *Mater. Lett.* **60**, 1131 (2006).

Annexes

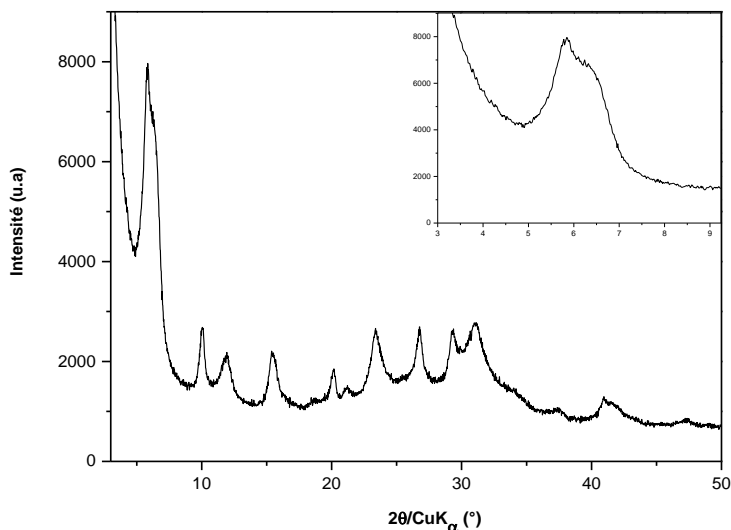


Figure IV.A.1 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu à partir de la composition molaire finale $15 \text{ SiO}_2 : 0,9 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement à température ambiante de 1 jour et une étape de chauffage à 60°C pendant 16 heures. L'insert montre la présence d'un épaulement aux bas angles.

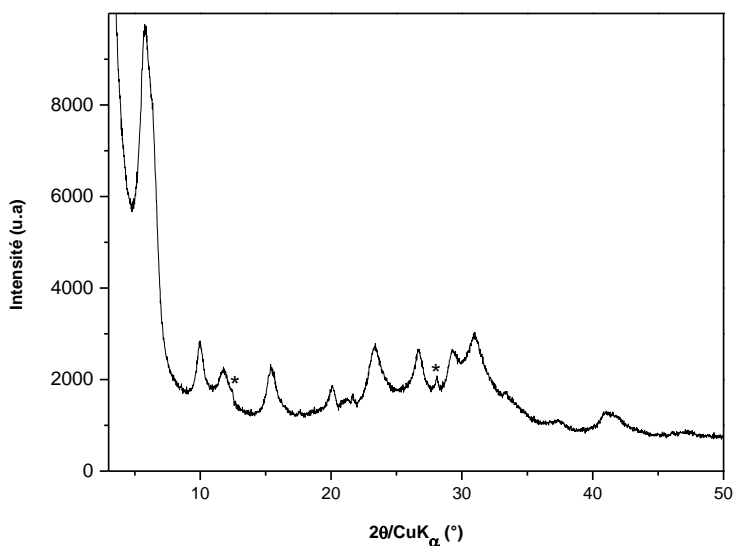


Figure IV.A.2 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu à partir de la composition molaire finale $15 \text{ SiO}_2 : 0,84 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à 70°C pendant 16 heures. Les étoiles indiquent les pics de diffraction correspondant à la zéolithe de type **GIS**.

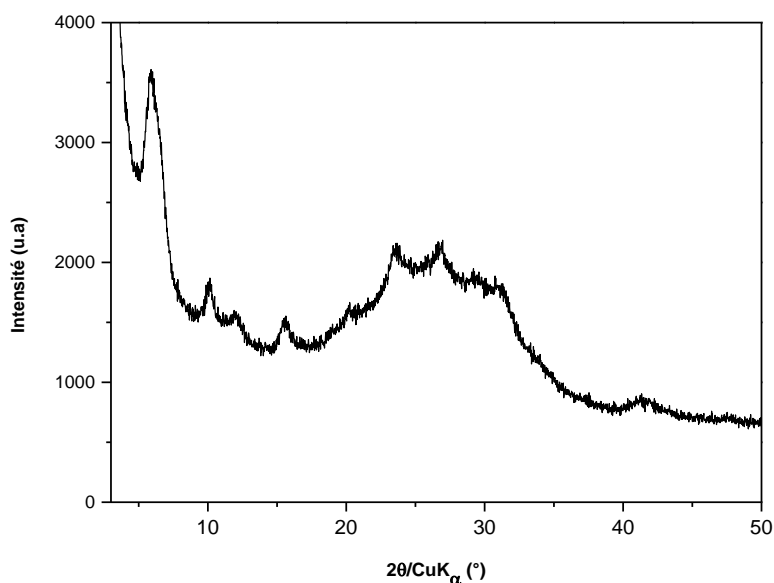


Figure IV.A.3 : Diffractogramme de rayons X du matériau obtenu à partir de la composition molaire finale $27 \text{ SiO}_2 : 0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 7,4 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures.

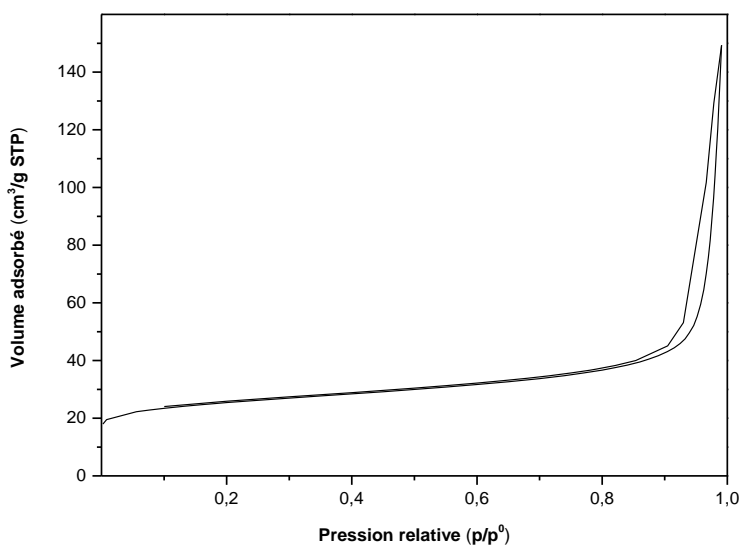


Figure IV.A.4 : Isotherme d'adsorption-désorption de diazote à $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ du matériau obtenu à partir de la composition molaire finale $27 \text{ SiO}_2 : 0,6 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 7,4 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ avec un mûrissement à température ambiante de 7 jours et une étape de chauffage à $90 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 16 heures.

Chapitre V. Le faible volume microporeux des nanocristaux de zéolithe de type FAU est-il synonyme de la présence de phase amorphe ?

Ce cinquième chapitre vise à expliquer l'écart de volume microporeux fréquemment observé, entre les nanocristaux et les microcristaux de zéolithe. Pour ce faire, trois matériaux issus du protocole de synthèse développé dans le chapitre précédent ont été étudiés. Ils seront notés **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2** et **FAU-Xnano-3**.

1. Introduction

Au cours de ces dix dernières années, les propriétés physico-chimiques particulières des nanocristaux de zéolithe leur ont conféré un intérêt exponentiel. Par exemple, en catalyse hétérogène, il a été montré que l'activité catalytique des nanocristaux de zéolithe peut être améliorée, grâce à un chemin diffusionnel plus court¹. La microporosité, communément mesurée par adsorption-désorption de diazote est également un paramètre important. Cependant, il est assez courant d'obtenir des nanocristaux de zéolithe (de quelques dizaines de nanomètres) avec un volume microporeux inférieur à celui des microcristaux. En effet, les nanocristaux de type **MFI** synthétisés selon des protocoles expérimentaux différents présentent tous un volume microporeux plus faible²⁻⁷. Par ailleurs, d'autres chercheurs⁸, travaillant sur la synthèse de nanocristaux de type **EMT** ont montré une baisse progressive du volume microporeux, lorsque la taille des cristaux diminue de l'échelle micrométrique à « ultra-nanométrique » (cristaux très nettement inférieurs à 100 nm). Cette observation concerne aussi les nanocristaux de zéolithe béta⁹ et de type **FAU**¹⁰⁻¹³.

Dans la littérature, il est difficile de trouver une explication qui démontre clairement que le faible volume microporeux des nanocristaux de zéolithe est forcément dû à la présence de phase amorphe. Certains articles revendiquent la bonne cristallinité de leurs nanozéolithes, malgré une faible microporosité^{14,15}. D'autres, en revanche, supposent que le matériau contient éventuellement de l'amorphe ou des défauts de structure^{16,17}.

Dans ce chapitre, l'étude de nanocristaux de faujasite X de 10 nm environ aura pour objectif de répondre à deux interrogations essentielles : les nanocristaux de zéolithe possédant un volume microporeux plus faible correspondent-ils à un matériau entièrement cristallisé ? Le diazote est-il l'adsorbat le mieux adapté pour sonder la microporosité de ces matériaux ?

2. Synthèses et caractéristiques des matériaux sélectionnés

Les deux parties suivantes rappellent le protocole de synthèse des matériaux étudiés dans ce chapitre et leurs caractéristiques si particulières.

2.1. Synthèses des matériaux

Les matériaux étudiés sont issus du mode opératoire développé dans le **Chapitre IV**. Un gel de nucléation de composition molaire $15 \text{ SiO}_2 : 1 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ est d'abord préparé. A l'issue d'une période de mûrissement à température ambiante sous faible agitation magnétique de 7 jours, un second gel, appelé gel de croissance⁺⁺⁺⁺⁺⁺⁺ est mélangé au gel de nucléation pendant 5 minutes. L'étape de cristallisation a lieu à une température de 60 °C pendant 16 heures. Les produits sont séparés de la solution mère par centrifugation, à une vitesse de 10 000 tours par minute pendant 5 minutes. Les solides obtenus sont lavés plusieurs fois avec de l'eau déminéralisée, jusqu'à atteindre un pH de 8-8,5. Enfin, ils sont séchés à 100 °C pendant une nuit. Les échantillons **FAU-Xnano-1**, **2** et **3** sont obtenus à partir des compositions molaires finales en gel $15 \text{ SiO}_2 : 0,9 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$, $15 \text{ SiO}_2 : 0,8 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$ et $16,2 \text{ SiO}_2 : 0,9 \text{ Al}_2\text{O}_3 : 17 \text{ Na}_2\text{O} : 360 \text{ H}_2\text{O}$, respectivement.

2.2. Caractéristiques des matériaux

La largeur des pics des diffractogrammes de rayons X indique que les cristaux de faujasite synthétisés sont de tailles nanométriques (**Figure V.1**). L'épaulement présent sur le premier pic de diffraction pour un angle 2θ proche de 6° suppose la présence d'intercroissances avec la zéolithe de type **EMT**, d'après les travaux de Khaleel et al.¹⁸. Le rapport Si/Al a été calculé après un affinement du paramètre de

⁺⁺⁺⁺⁺⁺⁺ Ce gel ne subira pas de mûrissement à température ambiante.

maille cubique (a_0) et en utilisant la relation de Breck et Flanigen^{§§§§§§§§§§19}. D'après les résultats du **Tableau V.1**, les trois zéolithes X ont un paramètre de maille proche de 25 Å et un rapport Si/Al de 1,3 (valeur également obtenue par spectroscopie de fluorescence X). La similitude des rapports Si/Al calculés, par diffraction de rayons X (rapport de la charpente zéolithique) et par spectroscopie de fluorescence X (rapport global de l'échantillon) est en soit surprenante, puisque dans la littérature²⁰⁻²³, le matériau amorphe possède systématiquement un rapport Si/Al supérieur au matériau totalement cristallisé. Un tel résultat suppose deux choses. Dans le cas de l'hypothèse d'un mélange de nanocristaux bien cristallisés et de phase amorphe, cette dernière serait un aluminosilicate de rapport Si/Al égal à 1,3 (ce qui est très peu probable), ou alors cette phase amorphe contiendrait en réalité des petits domaines cristallins de zéolithe de type **FAU**, indétectables en diffraction de rayons X. La **Figure V.2** montre que les isothermes d'adsorption-désorption de diazote de ces matériaux sont selon la classification IUPAC²⁴ principalement de type I, caractéristiques des matériaux microporeux. Aux pressions relatives supérieures à p/p^0 égal à 0,8, l'augmentation du volume adsorbé avec la formation d'une hystérèse de type H1 (illustrant la présence d'une mésoporosité intergranulaire²⁴), est due à la dimension nanométrique des cristaux. Les valeurs du **Tableau V.1** sont très éloignées du volume microporeux d'une zéolithe de type **FAU** micrométrique proche de 0,3 cm³/g. De plus, les valeurs du volume microporeux et de surface spécifique, mais également l'intensité des pics de diffraction de ces trois échantillons de zéolithe sont très similaires. Les images de microscopie électronique en transmission (**Figure V.3**) confirment la synthèse de nanocristaux de faujasite. A partir de ces clichés, les franges de diffraction, caractérisant le caractère cristallin de ces nanocristaux apparaissent clairement. La faible valeur du volume microporeux peut alors traduire la non accessibilité de l'adsorbat (le diazote), à l'ensemble de la microporosité.

En s'inspirant de ce qui est couramment effectué pour la zéolithe de type **LTA**, afin de rendre sa microporosité accessible aux molécules de diazote^{*****}, l'échantillon **FAU-Xnano-1** a été mis en suspension dans une solution de chlorure de calcium à 1 mol/L. Cette étape, répétée trois fois et réalisée à 80 °C pendant 2

§§§§§§§§§§ Relation de Breck et Flanigen : $Si/Al = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1$

***** Pour la zéolithe de type **LTA**, la diminution du nombre de cations de compensation lors des échanges des cations monovalents (Na^+) par des cations divalents (Ca^{2+}) permet aux molécules de diazote de sonder sa microporosité.

heures, sous faible agitation magnétique permet d'échanger les ions sodium par les ions calcium. Malheureusement, ceci n'a pas amélioré le volume microporeux de ce matériau.

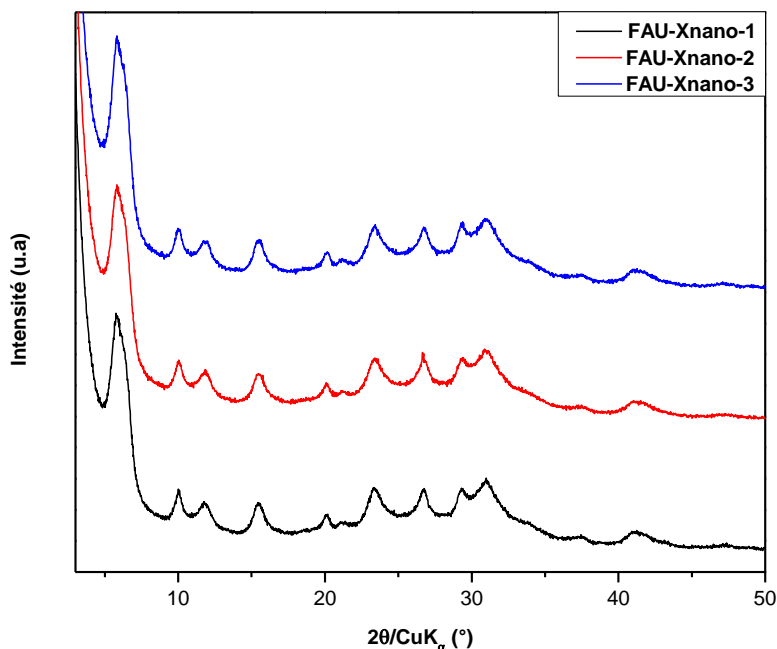


Figure V.1 : Diffractogrammes de rayons X des matériaux **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2** et **FAU-Xnano-3**. L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

Tableau V.1 : Caractéristiques structurales et texturales des matériaux **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2** et **FAU-Xnano-3**.

Echantillons	Diffraction de rayons X		Fluo X ^c Si/Al	V _{micro} ^d (cm ³ /g)	V _{poreux tot} ^e (cm ³ /g)	S _{BET} ^f (m ² /g)
	a ₀ ^a (Å)	Si/Al ^b				
FAU-Xnano-1	24,930(6)	1,3	1,3	0,17	1,05	615
FAU-Xnano-2	24,914(3)	1,3	1,3	0,17	0,94	615
FAU-Xnano-3	24,909(4)	1,3	1,3	0,17	1,09	620

^aa₀ : paramètre de maille

^bRapport Si/Al obtenu par diffraction de rayons X en utilisant la relation de Breck et Flanigen :

$$\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1^{19}$$

^cFluoX : spectroscopie de fluorescence X

^dV_{micro} : volume microporeux déduit en utilisant la méthode « t-plot »²⁵

^eV_{poreux tot} : volume poreux total déterminé à p/p⁰ = 0,99

^fS_{BET} : surface spécifique calculée en utilisant la méthode BET²⁶

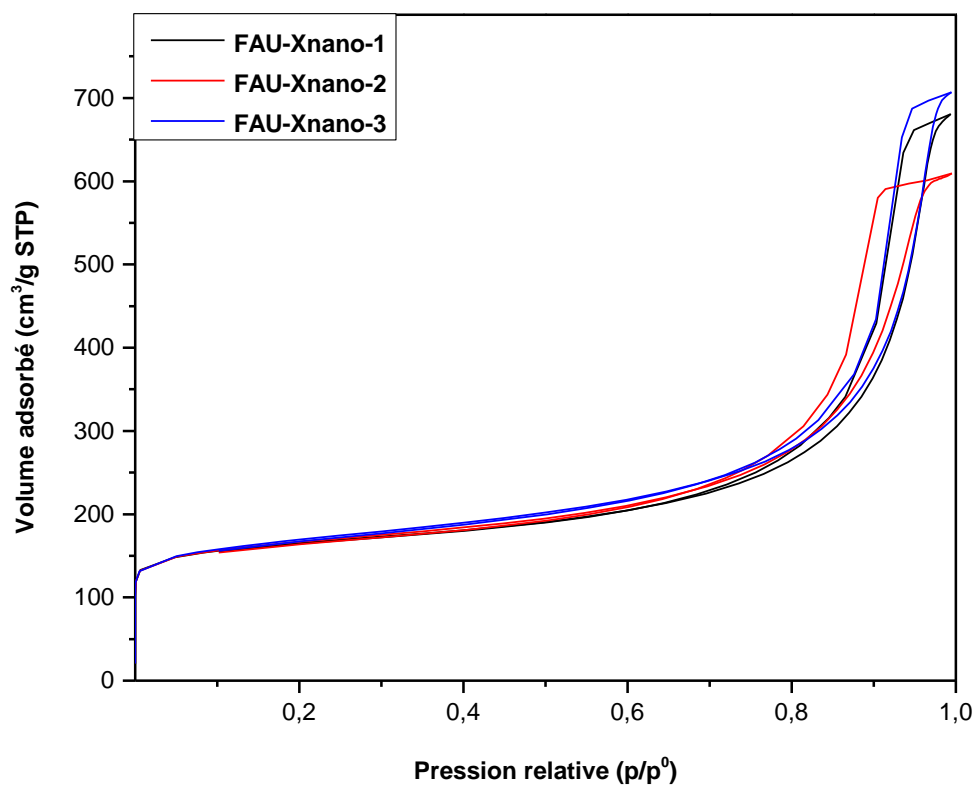
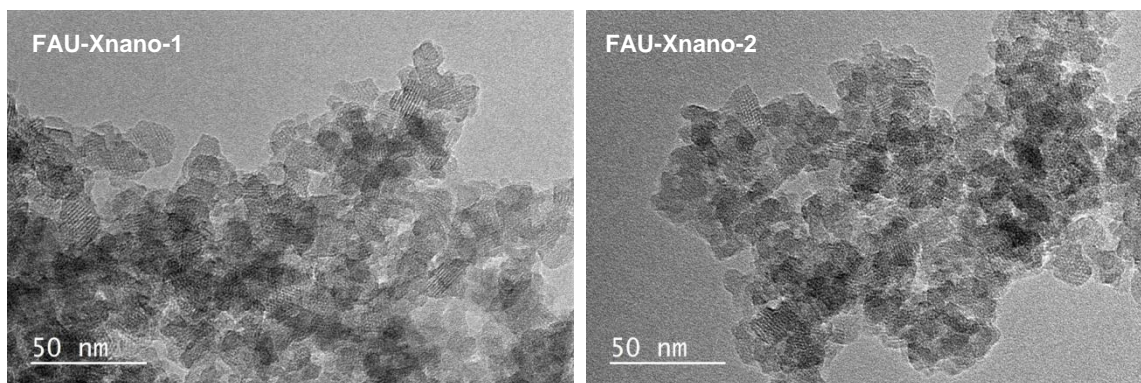


Figure V.2 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C des matériaux **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2** et **FAU-Xnano-3**.



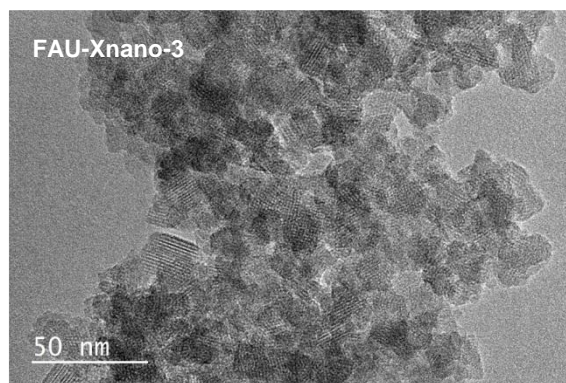


Figure V.3 : Images de microscopie électronique en transmission des matériaux **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2** et **FAU-Xnano-3**.

3. Hypothèses avancées

Nous avons émis deux hypothèses pour tenter d'expliquer le faible volume microporeux des nanocristaux de zéolithe de type **FAU**. La première suppose que le diazote ne soit pas l'adsorbat le plus adapté pour sonder leur microporosité, les matériaux seraient donc en réalité bien cristallisés. La deuxième avance l'idée que le faible volume microporeux serait uniquement dû à la présence de phase amorphe. Afin de valider ou d'infirmer l'une ou l'autre de ces hypothèses, l'adsorption-désorption d'argon et la spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide (du sodium 23 et de l'aluminium 27) ont été réalisées.

3.1. Etude des propriétés texturales par adsorption-désorption d'argon

D'après le livre « Studies in surface science and catalysis »²⁷, l'adsorption-désorption de diazote à -196 °C est considérée comme l'analyse standard, pour évaluer les propriétés texturales des matériaux microporeux. Cependant, il est généralement accepté que l'adsorption de diazote n'est pas satisfaisante, en vue d'une estimation quantitative de la microporosité, surtout dans la gamme des ultra-micropores (largeur de pores < 0,7 nm). En conséquence, des molécules sondes alternatives comme l'argon ou le dioxyde de carbone existent. Bien que les diamètres cinétiques du diazote (0,36 nm), de l'argon (0,34 nm) et du dioxyde de carbone (0,33 nm) soient similaires, leur comportement d'adsorption est assez différent. L'adsorption d'argon permet d'obtenir des isothermes de haute résolution, dans le but de résoudre d'infimes différences de texture. Il est donc envisageable,

comme mentionné ci-dessus, d'expliquer le faible volume microporeux des matériaux **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2** et **FAU-Xnano-3**, par l'incapacité de la molécule de diazote à sonder totalement leur microporosité. Dans le but de valider cette première hypothèse, nous avons choisi d'analyser l'échantillon nanométrique **FAU-Xnano-1** (dont nous souhaitons déterminer le volume microporeux) et un échantillon de zéolithe de type **FAU** micrométrique servant de référence (**FAU-micro**), par manométrie d'adsorption-désorption d'argon. Les résultats sont regroupés dans le **Tableau V.2**. Concernant l'échantillon référence, le volume microporeux obtenu par adsorption-désorption de diazote ou d'argon correspond au volume microporeux attendu, pour une zéolithe micrométrique de type **FAU**. En revanche, l'absence d'amélioration du volume microporeux de l'échantillon **FAU-Xnano-1**, toujours égal à 0,17 cm³/g pourrait supposer la présence de phase amorphe, et donc un taux de cristallisation inférieur à 100 % (**Figure V.4**). Il est important de noter que la forme de l'hystérèse est légèrement différente comparée, à l'analyse effectuée avec le diazote. Celle-ci est désormais de type H3²⁴, ce qui confirme que l'argon est principalement adapté pour sonder des porosités extrêmement petites.

Tableau V.2 : Caractéristiques texturales des matériaux **FAU-Xnano-1** et **FAU-micro** analysés par adsorption-désorption d'argon.

Echantillons	Volume microporeux (cm ³ /g)	Volume poreux total (cm ³ /g)
FAU-Xnano-1	0,17	0,56
FAU-micro	0,30	0,33

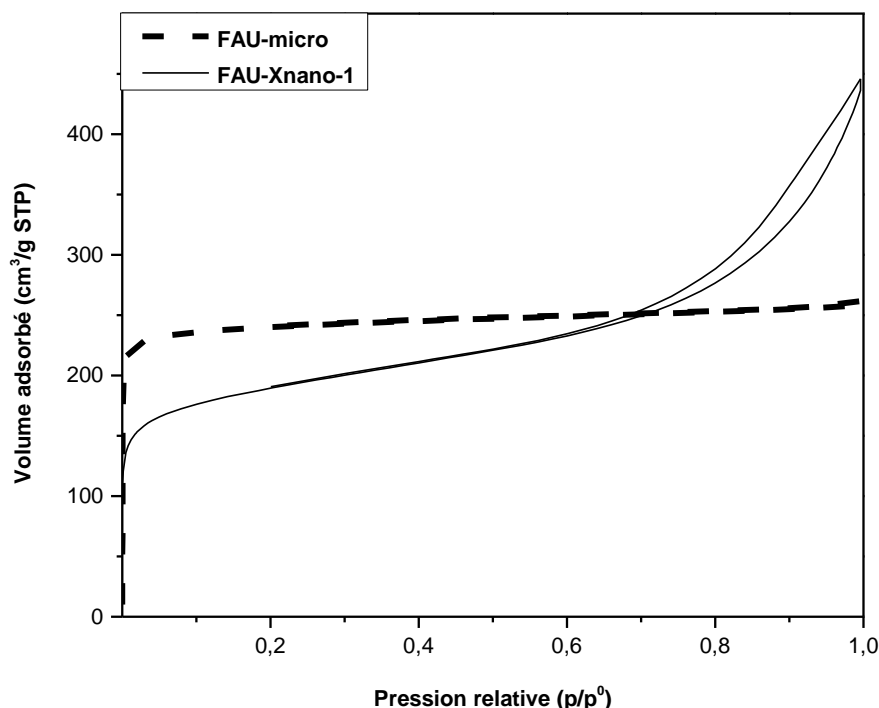


Figure V.4 : Isothermes d'adsorption-désorption d'argon à -196 °C des matériaux **FAU-Xnano-1** et **FAU-micro**.

3.2. Etude de l'environnement des atomes de sodium par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide du sodium 23

Nous avons choisi de réaliser cette expérience, en adaptant à la zéolithe de type **FAU**, ce qu'ont fait Yang et al.²⁰ pour la zéolithe de type **LTA**. Par cette méthode, ils ont entre autres, réussi à distinguer la phase amorphe de la phase cristallisée au sein d'un même matériau. En effet, les solides amorphes formés à température ambiante ou après une période de chauffage comprise entre 30 minutes et 3 heures à 100 °C, présentent un pic unique plus ou moins large situé à -0,4 ppm. Pour les matériaux obtenus après 7 ou 8 heures de chauffage, les spectres contiennent les signaux caractéristiques de la zéolithe A cristallisée (pic situé à -1,9 ppm) et de ses précurseurs amorphes (pic situé à -0,4 ppm) (**Figure V.5**).

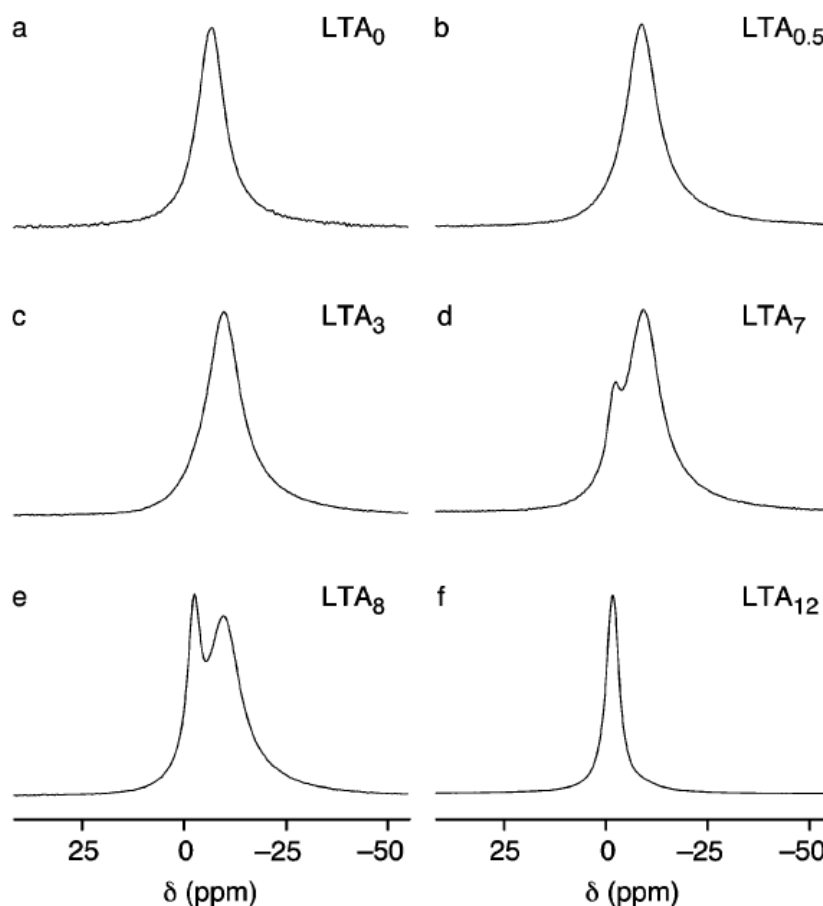


Figure V.5 (issue de la référence 20) : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide du sodium 23 des échantillons obtenus à partir du gel réactionnel de composition molaire $Al_2O_3:2 SiO_2:3,06 NaOH:128 H_2O$ a) sans chauffage ou avec une durée de chauffage à 100 °C de b) 0,5 h, c) 3 h, d) 7 h, e) 8 h et f) 12 h.

La **Figure V.6** représente les spectres des échantillons **FAU-Xnano-1, 2 et 3**. A notre grande surprise, le signal du matériau bien cristallisé (**FAU-micro**) est dédoublé (voir le spectre déconvolué en **Figure V.A.1**), alors que celui des nanomatériaux pouvant éventuellement présenter des traces d'amorphe est unique et positionné vers -2 ppm. Il nous est donc impossible d'établir une corrélation, entre le nombre de pics et la présence éventuelle de phase amorphe.

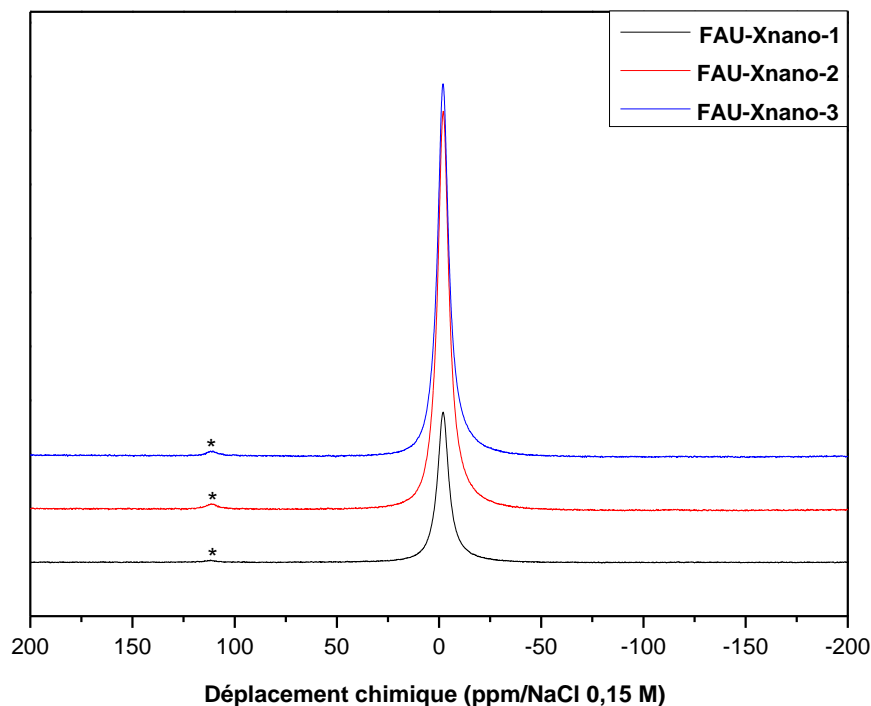


Figure V.6 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide du sodium 23 des matériaux **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2** et **FAU-Xnano-3**. Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation. La faible intensité du pic de **FAU-Xnano-1** est due à un nombre de scans plus faible.

Toutefois, nous avons voulu établir un lien entre les signaux observés et le nombre de sites sodium cristallographiquement non équivalents. Sur la base des résolutions structurales des faujasites hydratées et déshydratées^{28,29}, les coordonnées réduites, le nombre de sites cristallographiquement équivalents et le taux d'occupation de chaque atome ou molécule (H₂O) sont regroupés dans le **Tableau V.3** et le **Tableau V.4**. Il en ressort, que la maille déshydratée possède 7 sites sodium cristallographiquement non équivalents, alors que seulement 4 sites ont pu être localisés pour la maille hydratée. En effet pour ce dernier cas, 52 atomes de sodium sur les 88 que contient une maille de faujasite (**Tableau V.3**) n'ont pas été localisés. Seule la forme hydratée de nos échantillons a été étudiée en résonance magnétique nucléaire du solide du sodium 23. D'après le **Tableau V.3**, en associant par exemple le nombre d'atomes de Na1 avec Na2 et celui de Na3 avec Na4, on retrouve un rapport d'intensité de 2, qui pourrait être cohérent avec les deux signaux RMN de l'échantillon **FAU-micro** (**Figure V.A.1**). Il convient cependant d'être

prudent, car la majorité des atomes de sodium n'a pas été localisée. L'unique pic observable des matériaux nanométriques peut probablement s'expliquer par la présence de défauts, distorsions, empêchant ainsi de distinguer les sites sodium cristallographiquement non équivalents.

Tableau V.3 : Tableau représentant les coordonnées (x, y, z) de chaque atome ou molécule (H₂O), avec leurs nombres de sites équivalents et taux d'occupation pour une maille hydratée de zéolithe de type **FAU** d'après la référence 28.

Atomes	Coordonnées			Nbre sites équivalents ^a	Taux d'occupation	Nbre d'atomes ou molécules (H ₂ O) ^b
	x	y	z			
Na1	0	0	0	8	0,54	4,32
Na2	0,06	0,06	0,06	32	0,24	7,68
Na3	0,23	0,23	0,23	32	0,39	12,5
Na4	0,238	0,238	0,238	32	0,36	11,5
Nombre total d'atomes de Na : 36						
Si1	-0,05291	0,12457	0,03509	96	1	96
Si2	-0,05352	0,03671	0,12309	96	0,08	7,68
Nombre total d'atomes de Si : 103,68						
Al2	-0,05352	0,03671	0,12309	96	0,92	88,32
Nombre total d'atomes d'Al : 88,32						
O1	-0,1099	0,0002	0,1054	96	1	96
O2	-0,0025	-0,0041	0,1445	96	1	96
O3	-0,0321	0,073	0,068	96	1	96
O4	-0,0706	0,0772	0,1761	96	1	96
Nombre total d'atomes d'O : 384						
H ₂ O1	0,074	0,074	0,074	32	0,36	11,52
H ₂ O2	0,093	0,086	0,176	96	0,27	25,92
H ₂ O3	0,245	0,245	0,245	32	0,24	7,68
H ₂ O4	0,281	0,298	0,275	96	0,13	12,48
H ₂ O5	0,353	0,345	0,186	96	0,31	29,76
H ₂ O6	0,239	0,24	0,392	96	0,29	27,84

Chapitre V. Le faible volume microporeux des nanocristaux de zéolithe de type **FAU** est-il synonyme de la présence de phase amorphe ?

H ₂ O7	0,174	0,204	0,422	96	0,18	17,28
H ₂ O8	0,212	0,387	0,288	96	0,17	16,32
H ₂ O9	0,312	0,381	0,2	96	0,1	9,6
H ₂ O10	0,258	0,412	0,204	96	0,14	13,44

Nombre total de molécules d'H₂O : 171,84

Formule par maille hydratée : Na₃₆ Si_{103,68} Al_{88,32} O₃₈₄, 171,84 H₂O

Formule idéalisée par maille hydratée : Na₃₆ (Na₅₂?) Si₁₀₄ Al₈₈ O₃₈₄ , 172 H₂O

^aInformations données par la table internationale du groupe d'espace Fd-3

^bNbre d'atomes ou molécules (H₂O) = Nbre de sites équivalents*Taux d'occupation

Tableau V.4 : Tableau représentant les coordonnées (x, y, z) de chaque atome, avec leurs nombres de sites équivalents et taux d'occupation pour une maille déshydratée de zéolithe de type **FAU** d'après la référence 29.

Atomes	Coordonnées			Nbre sites équivalents ^a	Taux d'occupation	Nbre d'atomes ^b
	x	y	z			
Na1	0	0	0	8	0,18	1,44
Na2	0,0454	0,0454	0,0454	32	0,66	21,12
Na3	0,056	0,056	0,056	32	0,25	8
Na4	0,2292	0,2292	0,2292	32	0,97	31,04
Na5	0,423	0,326	0,158	96	0,11	10,56
Na6	0,432	0,28	0,164	96	0,11	10,56
Na61	0,465	0,317	0,158	96	0,09	8,64
Nombre total d'atomes de Na : 91,36						
Si1	-0,05381	0,12565	0,03508	96	1	96
Si2	-0,05524	0,03639	0,12418	96	0,08	7,68
Nombre total d'atomes de Si : 103,68						
Al2	-0,05524	0,03639	0,12418	96	0,92	88,32
Nombre total d'atomes d'Al : 88,32						
O1	-0,1099	0,0003	0,1056	96	1	96
O2	-0,0011	-0,0028	0,1416	96	1	96
O3	-0,0346	0,0758	0,0711	96	1	96
O4	-0,0693	0,0726	0,18	96	1	96
Nombre total d'atomes d'O : 384						

Formule par maille déshydratée : Na_{91,36} Si_{103,68} Al_{88,32} O₃₈₄

Formule idéalisée par maille déshydratée : Na₈₈ Si₁₀₄ Al₈₈ O₃₈₄

^aInformations données par la table internationale du groupe d'espace Fd-3

^bNbre d'atomes = Nbre de sites équivalents*Taux d'occupation

Comme cela sera présenté ci-après, ces matériaux ont également fait l'objet d'une étude par résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27.

3.3. Etude de la coordinance des atomes d'aluminium par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27

Il existe une variété de géométrie de coordination pour l'aluminium. Il peut être en environnement tétracoordiné, pentacoordiné (extra-réseau) ou hexacoordiné (extra-réseau) d'atomes d'oxygène, avec un déplacement chimique déterminé à partir de la référence $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, de 60, 30 ou 0 ppm respectivement³⁰. Pour un matériau zéolithique bien cristallisé, les atomes d'aluminium sont en environnement tétracoordiné d'atomes d'oxygène.

A travers leur article, Yang et al.²⁰ ont mis en évidence, qu'un solide amorphe formé à température ambiante présente à la fois des atomes d'aluminium en environnement tétracoordiné et hexacoordiné d'atomes d'oxygène. Cependant, lorsqu'un matériau amorphe est obtenu après une étape de chauffage pendant 30 minutes à 100 °C, le signal à 0 ppm (aluminium hexacoordiné) disparaît presque totalement et celui à 60 ppm (aluminium tétracoordiné) reste présent²⁰ (**Figure V.7**).

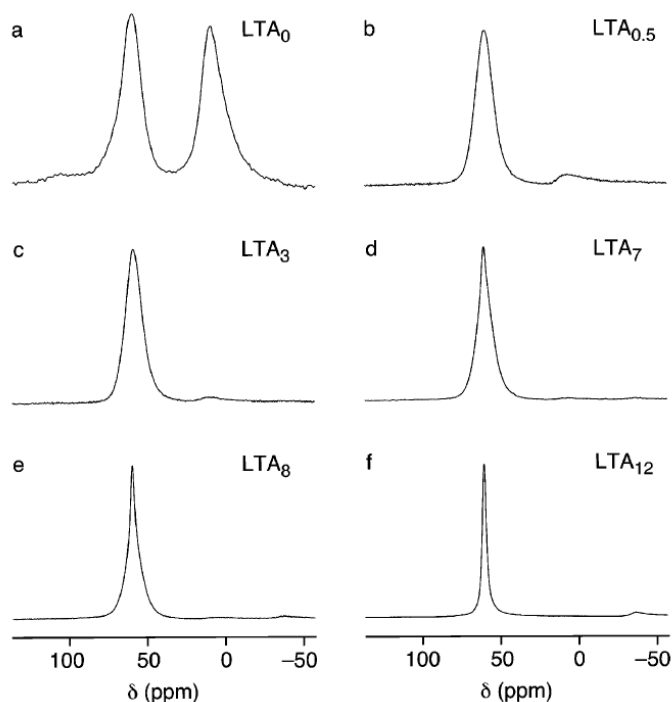


Figure V.7 (issue de la référence 20) : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 des échantillons obtenus à partir du gel réactionnel de composition molaire $\text{Al}_2\text{O}_3:2 \text{ SiO}_2:3,06 \text{ NaOH}:128 \text{ H}_2\text{O}$ a) sans chauffage ou avec une durée de chauffage à 100 °C de b) 0,5 h, c) 3 h, d) 7 h, e) 8 h et f) 12 h.

Afin de vérifier la présence d'atomes d'aluminium en coordinance 4, nous avons analysé par résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27, les matériaux suivants : **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2**, **FAU-Xnano-3** et un matériau en grande majorité amorphe (**FAU-amorphe**)^{††††††††††}. L'unique signal vers 60 ppm du matériau amorphe, confirme que l'ensemble des atomes d'aluminium sont en environnement tétracoordiné d'atomes d'oxygène^{‡‡‡‡‡‡‡‡‡‡} (**Figure V.8**). Cependant, il présente un pic plus large que les matériaux **FAU-Xnano-1**, **2** et **3** et celui-ci est légèrement décalé vers les hauts champs. Cette différence pourrait remettre en cause la présence de phase amorphe dans nos nanomatériaux. D'autant plus que les zéolithes de type **LTA**²⁰⁻²² et **FAU**²³ avec de l'amorphe possèdent systématiquement un rapport Si/Al supérieur au matériau cristallisé. Par ailleurs, les franges de diffraction visibles sur les images de microscopie électronique en transmission et l'absence de variation du rapport Si/Al (entre les valeurs obtenues par diffraction de rayons X et spectroscopie de fluorescence X), nous laisseraient plutôt envisager que les matériaux **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2** et **FAU-Xnano-3** contiennent très peu de phase amorphe, voire pas du tout.

†††††††††† Matériau obtenu à partir de conditions de synthèse non propices à sa cristallisation. Le diffractogramme de rayons X et l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote sont reportés en **Figure V.A.2** et **Figure V.A.3**.

‡‡‡‡‡‡‡‡‡‡ Ce résultat est également en accord avec un article de Kasahara et al.²³ qui a étudié ce phénomène pour la synthèse de faujasite.

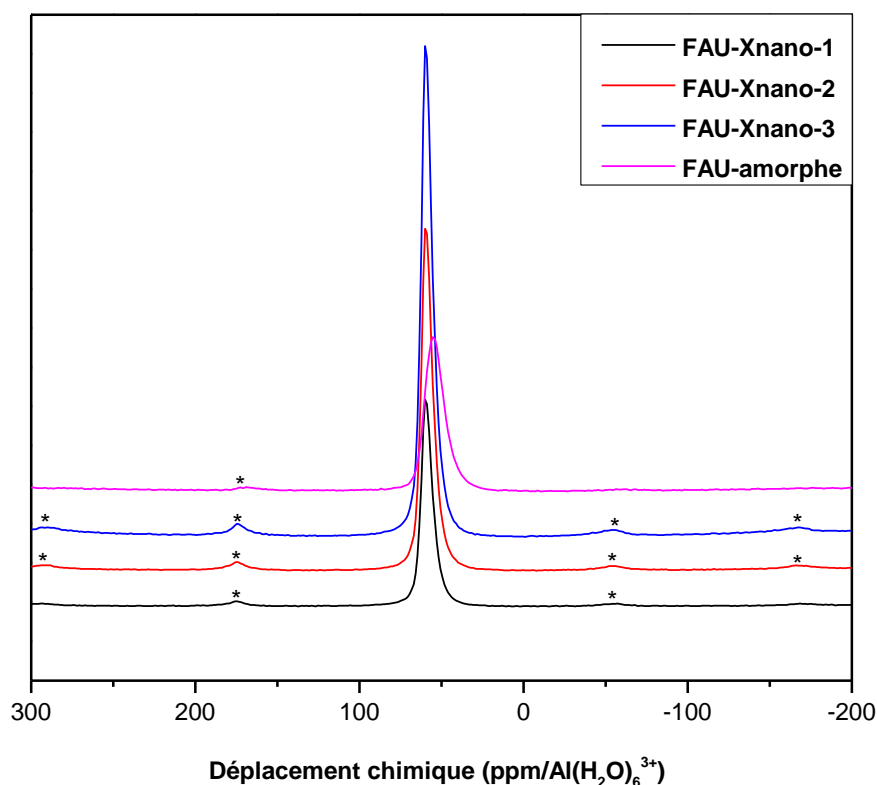


Figure V.8 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 des matériaux **FAU-Xnano-1**, **FAU-Xnano-2**, **FAU-Xnano-3** et **FAU-amorphe**. Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation. La différence d'intensité des pics est due à un nombre de scans variable.

Conclusion du chapitre

L'objectif de ce chapitre était de tenter d'expliquer le faible volume microporeux des nanocristaux de zéolithe de type **FAU**. Pour cela, deux hypothèses ont été avancées. Premièrement, les matériaux seraient en réalité bien cristallisés, mais le diazote ne serait pas l'adsorbat le plus adapté pour sonder leur microporosité. La seconde avance l'idée que le faible volume microporeux serait uniquement dû à la présence de phase amorphe.

Les volumes microporeux n'ayant pas été améliorés par adsorption-désorption d'argon, ce résultat aurait tendance à confirmer la deuxième hypothèse. Mais, d'autres techniques de caractérisation, comme la diffraction de rayons X, la résonance magnétique nucléaire du solide et la microscopie électronique en

transmission ont au contraire montré, que les matériaux synthétisés seraient bien cristallisés. Dans ce cas, ni le diazote, ni l'argon seraient des sondes appropriées.

En conclusion, il est très difficile de confirmer l'une des hypothèses proposées, même si la majorité des techniques utilisées laisse à penser que les matériaux pourraient être bien cristallisés.

Références bibliographiques

- ¹ J. Pérez-Ramírez, C.H. Christensen, K. Egeblad, C.H. Christensen, and J.C. Groen, *Chem. Soc. Rev.* **37**, 2530 (2008).
- ² P. Morales-Pacheco, J.M. Domínguez, L. Bucio, F. Alvarez, U. Sedran, and M. Falco, *Catal. Today* **166**, 25 (2011).
- ³ H. Zhang, H. Zhang, P. Wang, Y. Zhao, Z. Shi, Y. Zhang, and Y. Tang, *RSC Adv.* **6**, 47623 (2016).
- ⁴ G. Majano, A. Darwiche, S. Mintova, and V. Valtchev, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48**, 7084 (2009).
- ⁵ J. Aguado, D.P. Serrano, J.M. Escola, and J.M. Rodríguez, *Microporous Mesoporous Mater.* **75**, 41 (2004).
- ⁶ C.-Y. Hsu, A.S.T. Chiang, R. Selvin, and R.W. Thompson, *J. Phys. Chem. B* **109**, 18804 (2005).
- ⁷ S.P. Naik, J.C. Chen, and A.S.T. Chiang, *Microporous Mesoporous Mater.* **54**, 293 (2002).
- ⁸ E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, and S. Mintova, *Science* **335**, 70 (2012).
- ⁹ M.A. Camblor, A. Corma, and S. Valencia, *Microporous Mesoporous Mater.* **25**, 59 (1998).
- ¹⁰ B. Wang, Y. Li, C. Shao, M. Cui, and P.K. Dutta, *Microporous Mesoporous Mater.* **230**, 89 (2016).
- ¹¹ B.-Z. Zhan, M.A. White, K.N. Robertson, T.S. Cameron, and M. Gharghouri, *Chem. Commun.* **13**, 1176 (2001).
- ¹² D. Nakrani, M. Belani, H.C. Bajaj, R.S. Somani, and P.S. Singh, *Microporous Mesoporous Mater.* **241**, 274 (2017).
- ¹³ H. Yin, T. Zhou, Y. Liu, Y. Chai, and C. Liu, *J. Porous Mater.* **19**, 277 (2012).
- ¹⁴ E.-P. Ng, J.-M. Goupil, A. Vicente, C. Fernandez, R. Retoux, V. Valtchev, and S. Mintova, *Chem. Mater.* **24**, 4758 (2012).
- ¹⁵ B.A. Holmberg, H. Wang, J.M. Norbeck, and Y. Yan, *Microporous Mesoporous Mater.* **59**, 13 (2003).
- ¹⁶ N. Taufiqurrahmi, A.R. Mohamed, and S. Bhatia, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **17**, 012030 (2011).
- ¹⁷ T.F. Chaves, H.O. Pastore, and D. Cardoso, *Microporous Mesoporous Mater.* **161**, 67 (2012).
- ¹⁸ M. Khaleel, W. Xu, D.A. Lesch, and M. Tsapatsis, *Chem. Mater.* **28**, 4204 (2016).
- ¹⁹ D.W. Breck and E.M. Flanigen, *Soc. Chem. Ind.* **47**, (1968).
- ²⁰ H. Yang, R.I. Walton, S. Antonijevic, S. Wimperis, and A.C. Hannon, *J. Phys. Chem. B* **108**, 8208 (2004).
- ²¹ G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Mägi, and E. Lippmaa, *Zeolites* **3**, 292 (1983).
- ²² G. Engelhardt, B. Fahlke, M. Mägi, and E. Lippmaa, *Zeolites* **5**, 49 (1985).

- ²³ S. Kasahara, K. Itabashi, and K. Igawa, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **28**, 185 (1986).
- ²⁴ M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051 (2015).
- ²⁵ J.H. de Boer, B.C. Lippens, B.G. Linsen, J.C.P. Broekhoff, A. van den Heuvel, and T.J. Osinga, *J. Colloid Interface Sci.* **21**, 405 (1966).
- ²⁶ S. Brunauer, P.H. Emmett, and E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60**, 309 (1938).
- ²⁷ J. Čejka, H. van Bekkum, A. Corma, and F. Schüth, *Studies in Surface Science and Catalysis* (Elsevier, 2007).
- ²⁸ D.H. Olson, *J. Phys. Chem.* **74**, 2758 (1970).
- ²⁹ D.H. Olson, *Zeolites* **15**, 439 (1995).
- ³⁰ S. Li, A. Zheng, Y. Su, H. Fang, W. Shen, Z. Yu, L. Chen, and F. Deng, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 3895 (2010).

Annexes

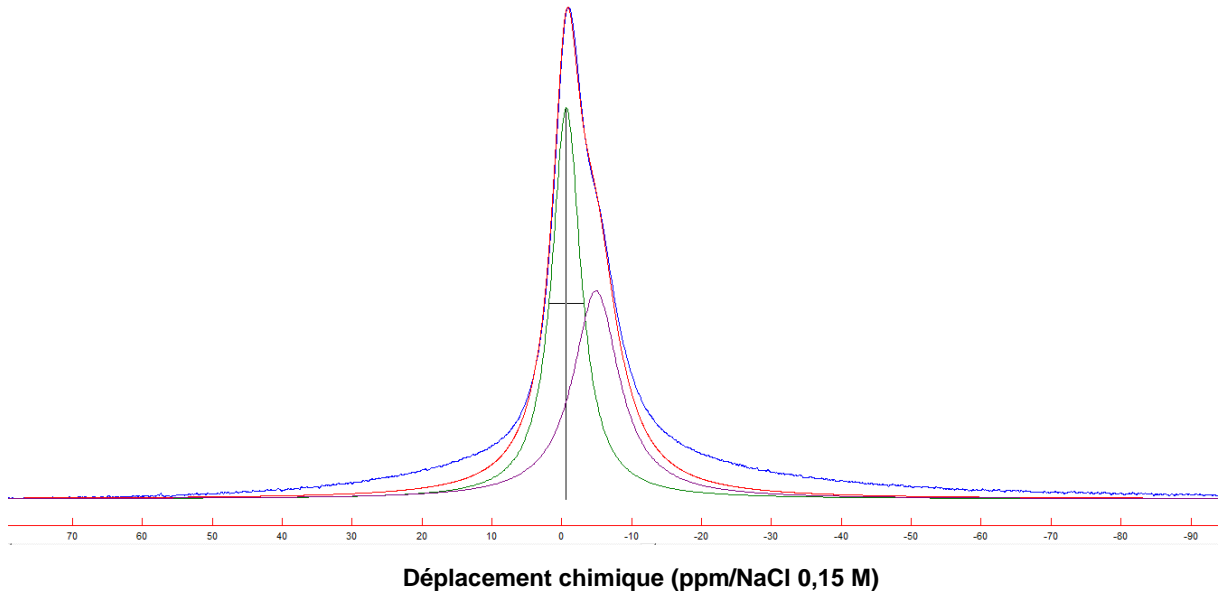


Figure V.A.1 : Spectre de résonance magnétique nucléaire du solide du sodium 23 du matériau **FAU-micro** et sa déconvolution.

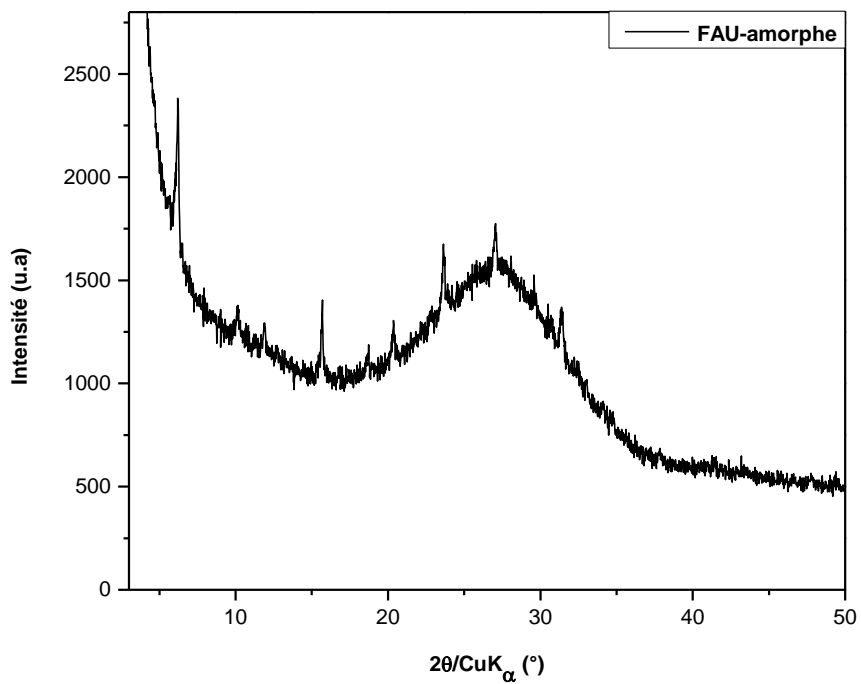


Figure V.A.2 : Diffractogramme de rayons X du matériau majoritairement amorphe **FAU-amorphe**.

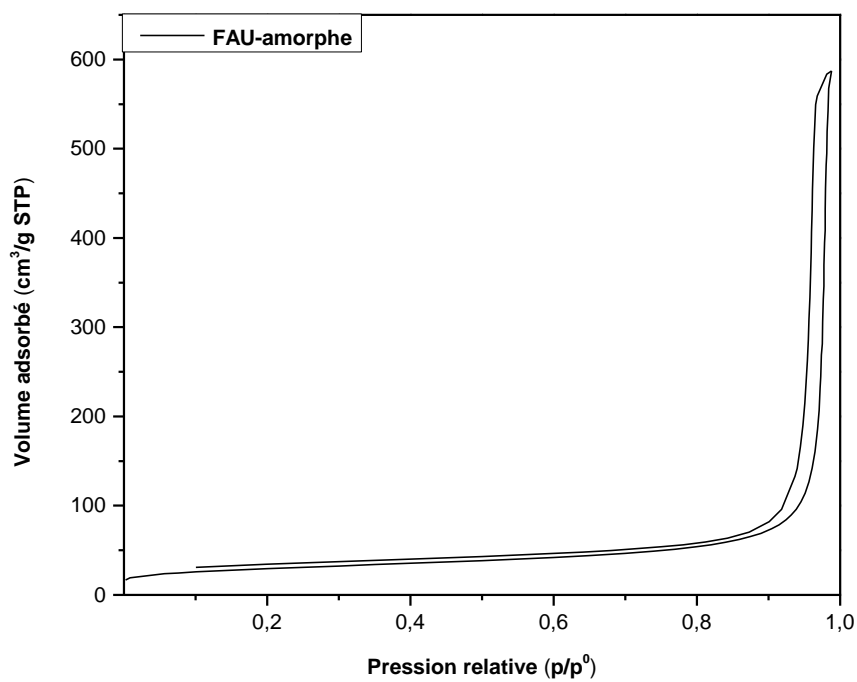


Figure V.A.3 : Isotherme d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C du matériau majoritairement amorphe **FAU-amorphe**.

Chapitre VI. Obtention de nanocristaux de zéolithe Y sous forme protonée avec une porosité accessible

Ce sixième chapitre décrit les étapes nécessaires à l'obtention de la forme protonée, de nanocristaux de zéolithe Y avec une porosité accessible. Cette étude a été effectuée avec des cristaux de 500 nm environ et de 90 nm, à partir des protocoles de synthèse décrits dans le **Chapitre II** et le **Chapitre III**, respectivement.

1. Introduction

Depuis la fin des années 80, des nanocristaux de zéolithe riche en silice, tels que la zéolithe beta¹⁻⁶ ou de type **MFI**⁷⁻¹⁰ ont pu être utilisés au niveau laboratoire comme d'éventuels catalyseurs, pour le craquage catalytique du pétrole. Par la suite, les travaux de Covarrubias et al.^{11,12} ont présenté les potentielles propriétés acides de la forme protonée de nanocristaux de zéolithe ZSM-2 (intercroissances entre les zéolithes de type **FAU** et **EMT**), ainsi que leurs intérêts pour la dégradation du polyéthylène.

L'obtention de la forme protonée de cristaux de zéolithe nécessite au préalable une étape d'échanges d'ions. Cette procédure consiste à remplacer, partiellement ou totalement, les cations de compensation (Na^+ pour la zéolithe de type **FAU**) par des cations ammonium (NH_4^+). Pour ce faire, une solution de chlorure ou de nitrate d'ammonium (NH_4Cl ou NH_4NO_3) est le plus souvent utilisée. Il s'ensuit une calcination à haute température, indispensable pour décomposer ces cations en ammoniac (NH_3), sachant que chaque molécule d'ammoniac libérée, correspond à la création d'un site acide de Brønsted. Les protons résiduels forment ainsi, des groupes hydroxyles en se liant aux atomes d'oxygène de la structure zéolithique¹³. L'acidité des zéolithes peut être mesurée par des méthodes spectroscopiques (infra-rouge et résonance magnétique nucléaire) ou d'adsorption-désorption (calorimétrie et désorption en température programmée)¹⁴. Après les étapes d'échanges d'ions et une calcination à des températures comprises entre 450 et 550 °C, la forme protonée de nanocristaux de zéolithe Y, synthétisés en présence d'agent organique structurant (notamment, le bromure ou l'hydroxyde de tétraméthylammonium) a pu être

obtenue¹⁵⁻¹⁷. A de telles températures, Jarman et al.¹⁸ et Benarmas et al.¹⁹ ont montré que des cations tétraméthylammonium restent occlus dans les cages sodalite. Nous en avons déduit que cela pourrait expliquer la stabilité thermique de ces matériaux. Par ailleurs, l'étude de Ambs et Flank²⁰ portant sur le comportement thermique des zéolithes de type **FAU** a permis de mettre en évidence que suite à l'étape d'échanges d'ions, les ions sodium restants dans la structure zéolithique peuvent également jouer un rôle dans la stabilité thermique des zéolithes. Ainsi, nous pourrions aussi penser, qu'une quantité importante d'ions sodium puisse être à l'origine du maintien de la structure de la forme protonée des nanozéolithes de type **FAU**, à des températures de calcination aussi élevées²¹⁻²⁵.

D'après les protocoles décrits dans la partie **2**, une fois la forme ammonium des nanocristaux de zéolithe Y (synthétisés en absence d'agent organique structurant) obtenue, la partie **3** est consacrée à l'optimisation du profil thermique de décomposition de ces cations. En effet, comme nous le verrons, les températures utilisées dans la littérature ne permettent pas d'obtenir une forme protonée sans effondrement partiel de la structure zéolithique, lorsque les nanocristaux de zéolithe Y sont préparés en absence d'agent organique structurant.

2. Protocoles d'obtention de la zéolithe Y sous forme ammonium

Une masse de 0,5 g de nanozéolithe Y sous forme sodique (**Na-Y**) est incorporée dans 12,5 mL d'une solution de chlorure d'ammonium à 1 mol/L. La zéolithe Y sous forme ammonium (**NH₄-Y**) a été obtenue, en réalisant trois échanges à 50 °C pendant 2 heures ou six échanges à 80 °C pendant 30 minutes, sous agitation lente (200 tours par minute). Après chaque échange, le produit est lavé avec de l'eau déminéralisée quatre fois par centrifugation, à une vitesse de 10 000 tours par minute pendant 5 minutes. Lorsque la phase d'échange est terminée, le produit **NH₄-Y** est ensuite séché une nuit dans une étuve à 100 °C.

3. Optimisation du profil thermique de décomposition des ions ammonium

Dans un premier temps, nous avons choisi d'étudier des cristaux de zéolithe Y (Si/Al = 2,1) synthétisés d'après le protocole décrit dans le **Chapitre II**, ayant une taille comprise entre 400 et 500 nm. La zéolithe sous forme ammonium a été obtenue, après trois échanges à 50 °C dans une solution de chlorure d'ammonium à 1 mol/L (voir le protocole détaillé en partie **2**). La formule idéalisée par maille hydratée, le pourcentage massique de sodium restant, ainsi que le pourcentage d'échange sont présentés dans le **Tableau VI.1** ci-dessous.

Tableau VI.1 : Pourcentage d'échange, formule idéalisée par maille hydratée et pourcentage massique de sodium restant par maille hydratée de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme ammonium obtenue après 3 échanges à 50 °C dans une solution de chlorure d'ammonium de concentration 1 mol/L.

Taux d'échange (%)	Formule idéalisée par maille hydratée ^a	Pourcentage massique de Na restant par maille hydratée ^b
80	(NH ₄) ₄₈ Na ₁₃ [Al ₆₁ Si ₁₃₁ O ₃₈₄], 186H ₂ O	1,9

^aFormule idéalisée par maille hydratée obtenue par spectroscopie de fluorescence X et analyse thermogravimétrique :

- en bleu : éléments dosés par spectroscopie de fluorescence X
- en rouge : teneur en cations calculée de façon à assurer la neutralité électrique du matériau zéolithique
- en noir : teneur en oxygène calculée à partir des teneurs en Si et Al déterminées par spectroscopie de fluorescence X (formule en TO₂; T = Si, Al)
- en vert : teneur en eau déduite de l'analyse thermogravimétrique

^bPourcentage massique de Na restant par maille hydratée = $\frac{\text{nombre de Na} \times \text{masse molaire de Na}}{\text{masse molaire de la zéolithe hydratée}} \times 100$

D'après le diffractogramme de rayons X de la zéolithe Y purement sodique (**Na-Y**) et celui de sa forme échangée à 80 % (**NH₄80Na-Y**) (**Figure VI.1**), le procédé d'échange appliqué n'affecte pas la structure zéolithique. En effet, aucune altération majeure n'est observée. Seuls certains pics de diffraction de la forme **Na-Y** semblent légèrement plus intenses, en position 15,6 ; 23,5 ; 31,2 °2θ par exemple.

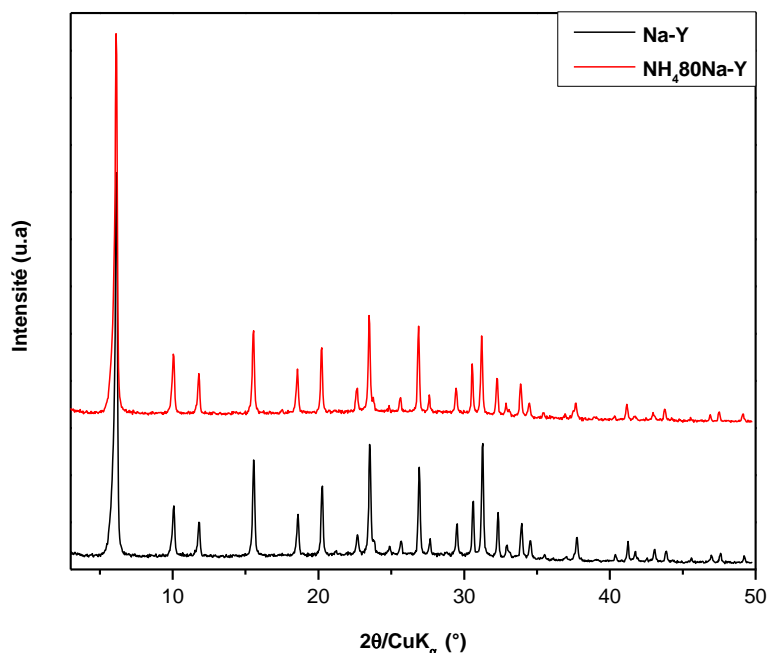


Figure VI.1 : Diffractogrammes de rayons X de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme sodique (**Na-Y**) et ammonium (**NH₄.80Na-Y**). L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

Une fois la zéolithe sous forme ammonium obtenue (**NH₄.80Na-Y**), l'étape suivante consiste à décomposer les ions ammonium par traitement thermique sous air, permettant de générer des sites acides dans la zéolithe (**H80Na-Y**). La décomposition des cations ammonium a été suivie par thermogravimétrie, avec une montée en température de 1 °C par minute jusqu'à 600 °C (**Figure VI.2**). Selon la littérature²⁶⁻²⁹, la perte d'eau physisorbée peut être observée jusqu'à 200 °C, puis les ions ammonium se décomposent. La troisième perte de masse, qui se produit vers 500 °C correspond à la perte d'eau provenant de réactions de déshydroxylation^{30,31}. Afin d'attribuer la perte de masse associée à la décomposition des cations NH₄⁺ et à la perte d'eau par déshydroxylation, nous avons fait l'hypothèse que la quantité d'eau des zéolithes sous forme ammonium et sodique était identique, à savoir 21 %. Puis, en se basant sur la formule chimique idéalisée par maille hydratée, nous avons estimé la perte de masse théorique des ions ammonium à 5 %^{§§§§§§§§§§} environ. Cette estimation est cohérente avec l'expérimentation, si l'on considère une perte d'eau par déshydroxylation de 2 %.

§§§§§§§§§§ Perte de masse théorique des ions ammonium = $\frac{\text{nombre de NH}_4^+ \cdot \text{masse molaire de NH}_4^+}{\text{masse molaire de la zéolithe hydratée}} \cdot 100$

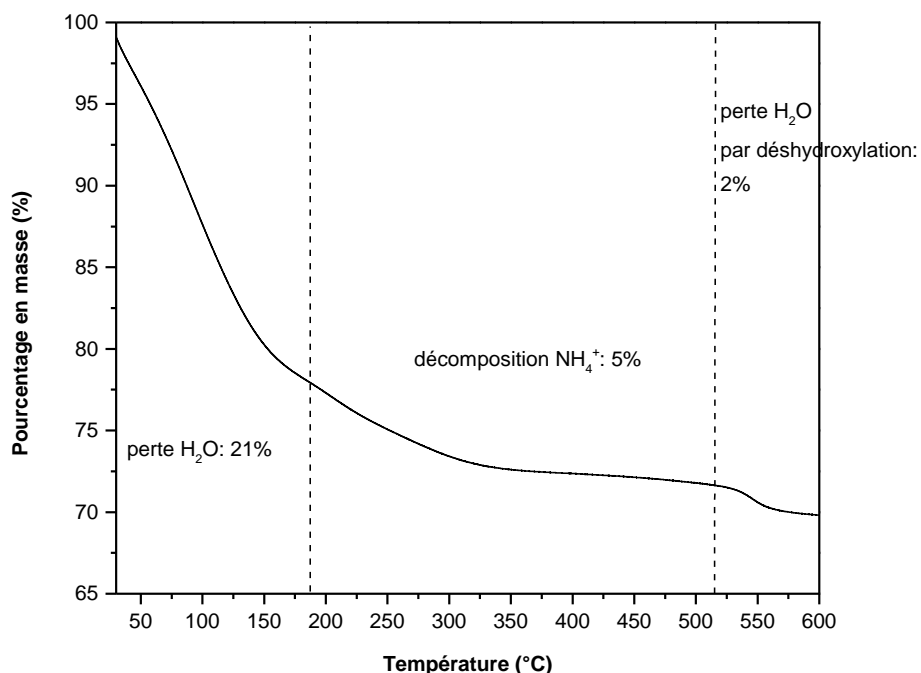


Figure VI.2 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme ammonium ($\text{NH}_4\text{80Na-Y}$) effectuée sous air avec une montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 600°C .

La zéolithe Y protonée ($\text{H80Na-Y600-1}^\circ\text{Cmin}$) ainsi obtenue a ensuite été analysée par diffraction de rayons X et comparée aux diffractogrammes de rayons X des formes **Na-Y** et **$\text{NH}_4\text{80Na-Y}$** (Figure VI.3a). Suite à ce traitement thermique, la structure de la zéolithe est considérablement affectée, puisqu'une forte amorphisation du matériau est observée (intensité des pics de diffraction extrêmement faible et présence d'une « bosse d'amorphe » entre 20 et $35^\circ 2\theta$). Par ailleurs, lorsqu'un zoom est effectué sur le premier pic de diffraction autour de $6^\circ 2\theta$ (correspondant au plan hkl (111)), ce dernier est dédoublé, ce qui est caractéristique de la présence de deux matériaux **FAU** avec des paramètres de maille cubiques (a_0) différents (Figure VI.3b). Le premier aurait un paramètre de maille similaire à celui de la zéolithe **Na-Y**, l'autre un paramètre plus faible et donc un rapport Si/Al de charpente zéolithique plus important *****. Il en ressort que le traitement thermique

***** Loi de Bragg : $d = \frac{n\lambda}{\sin\theta}$; Réseau cubique : $a_0 = d \cdot \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$; Relation de Breck et Flanigen : $\text{Si/Al} = \frac{192 \cdot 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1$

engendrerait une désalumination partielle de la charpente minérale, avec formation d'aluminium extra-réseau.

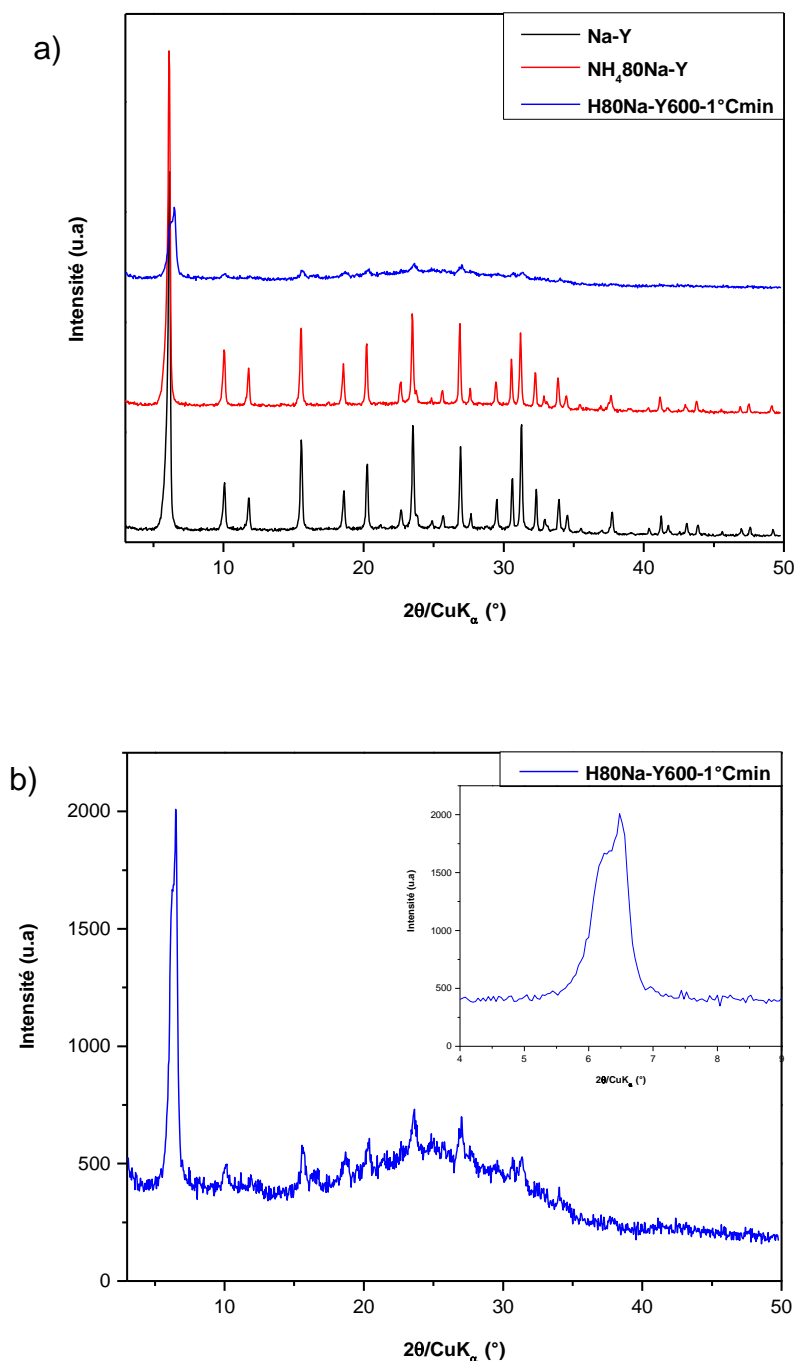


Figure VI.3 : Diffractogrammes de rayons X a) de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme sodique (**Na-Y**), ammonium (**$\text{NH}_4.80\text{Na-Y}$**), protonée (**H80Na-Y600-1°Cmin**). L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité et b) de la zéolithe Y protonée seule (**H80Na-Y600-1°Cmin**). L'insert montre la présence de deux pics de diffraction aux bas angles.

De nombreuses expériences d'optimisation de la dégradation des cations ammonium sous air ou sous atmosphère inerte (N₂) ont été réalisées. Celles-ci nous ont permis de définir une température optimale de dégradation de ces cations de 240 °C. Puis, nous avons étudié l'influence de la cinétique de montée en température (0,5 °C par minute ou 1 °C par minute), pour atteindre cette température finale maintenue pendant 1h30 (**Figure VI.4a,b**). Ces deux profils thermiques permettent une totale décomposition des ions ammonium (confirmée par le calcul théorique), en gardant l'hypothèse que la teneur massique en eau de la zéolithe sous forme ammonium est de 21 %.

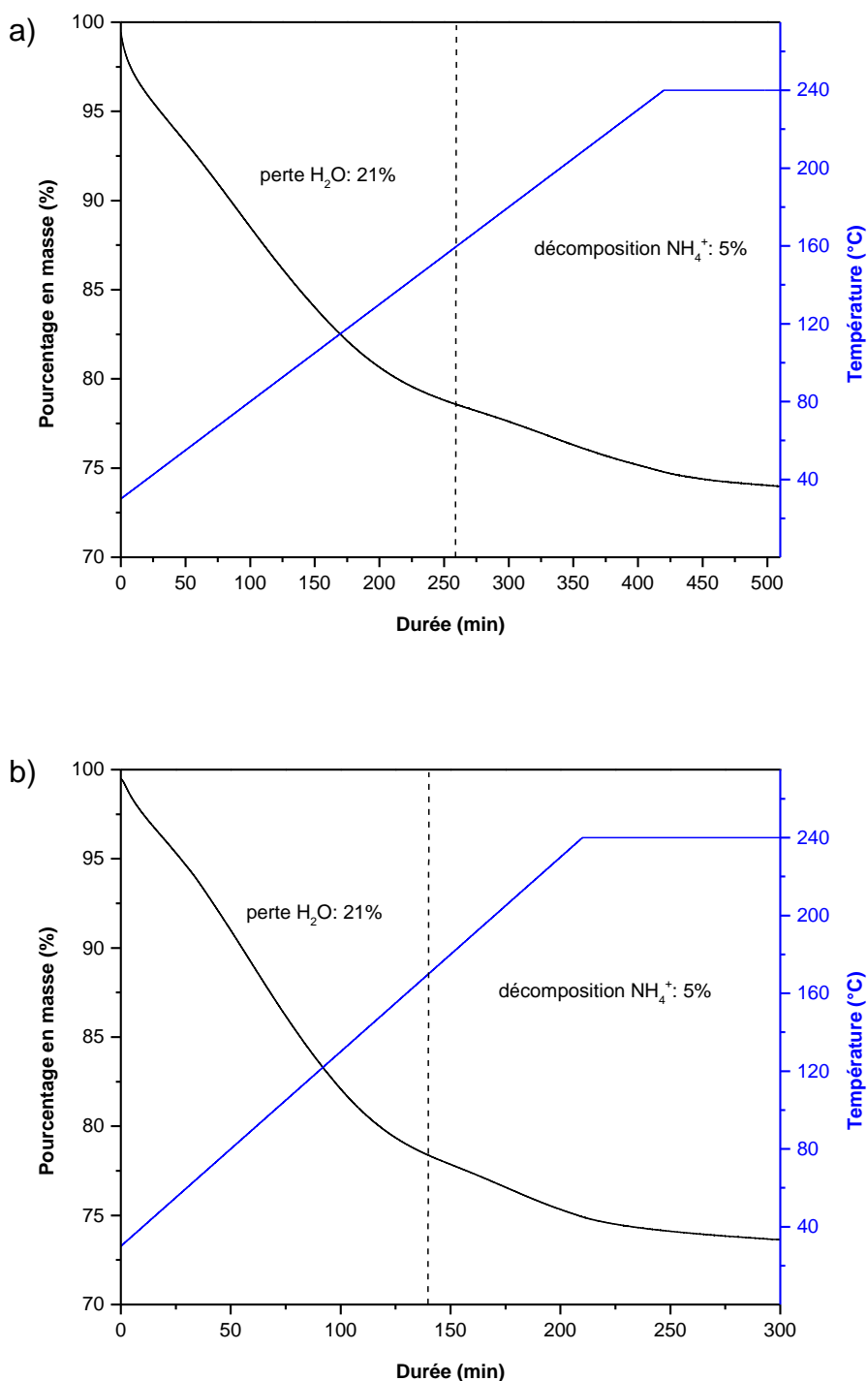


Figure VI.4 : Courbes d'analyse thermogravimétrique de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme ammonium ($\text{NH}_4\text{80Na-Y}$) effectuées sous air avec une montée en température de a) 0,5 °C/min b) 1 °C/min jusqu'à 240 °C suivie d'un palier de 1h30 et évolution de la température en fonction du temps.

Suite aux résultats de diffraction de rayons X, le matériau **H80Na-Y240-0,5°Cmin** a été choisi pour être analysé par adsorption-désorption de diazote et être comparé à la zéolithe sodique **Na-Y**. Les isothermes présentes en **Figure VI.6** nous permettent d'en déduire le volume microporeux de ces matériaux. Ce dernier, de 0,27 cm³/g pour la zéolithe protonée est légèrement inférieur à celui de la zéolithe sodique ($V_{\text{micro}} = 0,33 \text{ cm}^3/\text{g}$). Cependant, cette valeur reste tout à fait satisfaisante, puisqu'en général le volume microporeux de la zéolithe de type **FAU** est d'environ 0,3 cm³/g³³. Les isothermes d'adsorption-désorption de diazote des zéolithes sous forme protonée et sodique sont principalement de type I³⁴. La formation de l'hystérèse aux hautes pressions relatives pour l'échantillon **H80Na-Y240-0,5°Cmin** pourrait être interprétée par la présence de mésoporosité intrazéolithe, liée à la migration des atomes d'aluminium de charpente vers des positions extra-réseau²⁹ (**Figure VI.7**). Une image de microscopie électronique en transmission met en évidence la morphologie et la taille des cristaux en **Figure VI.8**. Sur ces clichés MET, il semble que les cristallites correspondent plutôt à des agrégats de cristaux de taille plus petite.

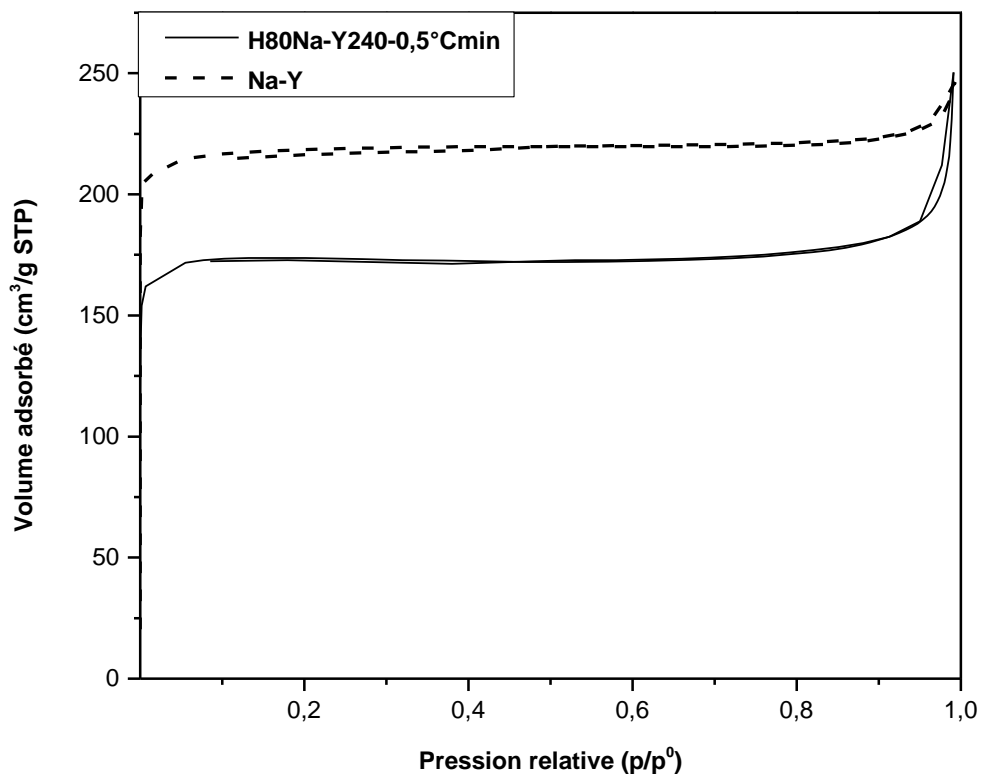


Figure VI.6 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme sodique (**Na-Y**) et protonée (**H80Na-Y240-0,5°Cmin**) activées à 300 °C^{#####}.

D'après les travaux de Agostini et al.²⁹, la présence d'ammoniac détruit la structure zéolithique en générant la formation de mésopores. La totalité des cations ammonium ayant été décomposée lors du traitement thermique (absence d'ammoniac), la zéolithe Y sous forme protonée a pu être activée à 300 °C sous vide pendant 15 heures.

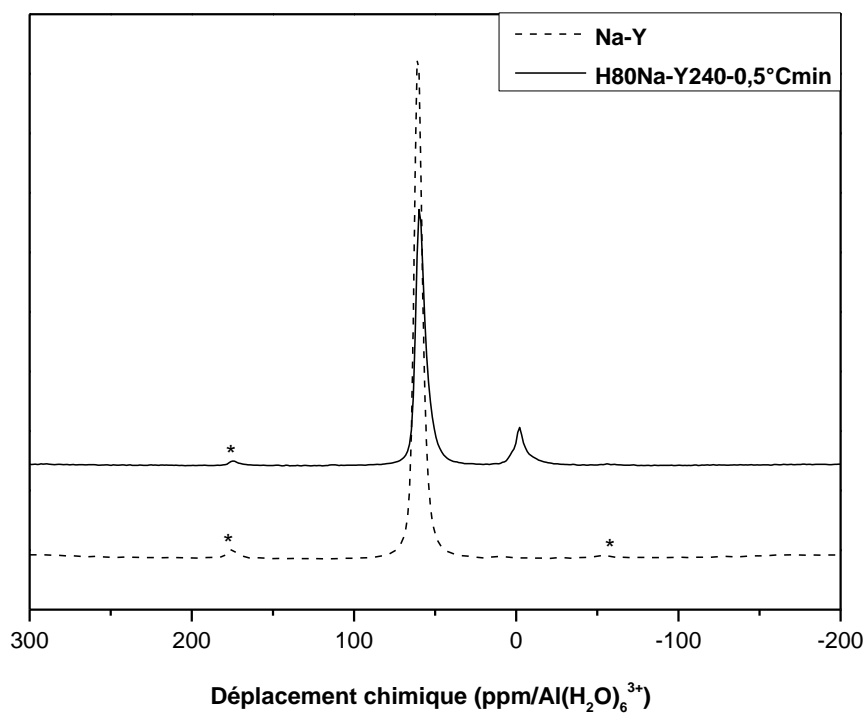


Figure VI.7 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme sodique (**Na-Y**) et protonée (**H80Na-Y240-0,5°Cmin**). Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation.

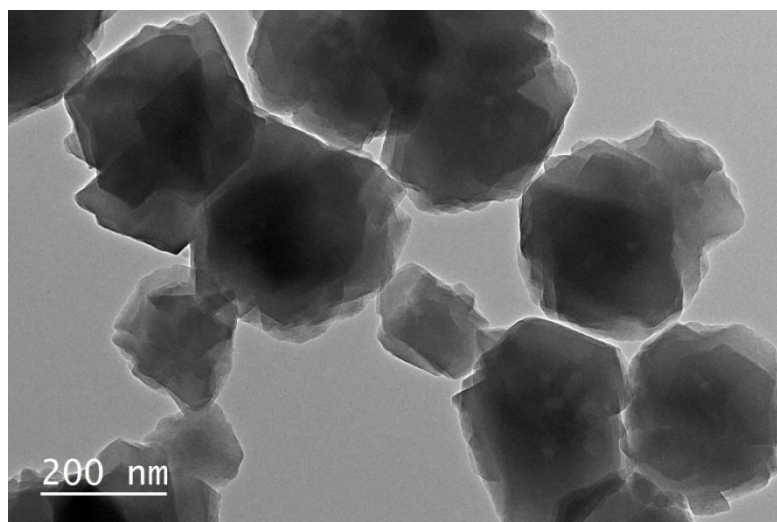


Figure VI.8 : Image de microscopie électronique en transmission de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme protonée (**H80Na-Y240-0,5°Cmin**).

Idéalement, les zéolithes Y sous formes protonées utilisées par l'IFPEN pour l'hydrocraquage ont un pourcentage massique de sodium proche de celui d'une zéolithe CBV720, c'est-à-dire 300 ppm³⁵. Afin d'améliorer le taux d'échange, une zéolithe Y avec un rapport Si/Al égal à 1,8 et une taille de cristaux d'environ 500 nm a été échangée six fois à 80 °C, dans une solution de chlorure d'ammonium à 1 mol/L. Grâce à ces nouvelles conditions, l'échange a pu être réalisé à 94 %, contre 80 % avec trois échanges à 50 °C (voir les caractéristiques dans le **Tableau VI.2** ci-dessous).

Tableau VI.2 : Pourcentage d'échange, formule idéalisée par maille hydratée et pourcentage massique de sodium restant par maille hydratée de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme ammonium obtenue après 6 échanges à 80 °C dans une solution de chlorure d'ammonium de concentration 1 mol/L.

Taux d'échange (%)	Formule idéalisée par maille hydratée ^a	Pourcentage massique de Na restant par maille hydratée ^b
94	(NH ₄) ₆₄ Na ₄ [Al ₆₈ Si ₁₂₄ O ₃₈₄], 155H ₂ O	0,6

^aFormule idéalisée par maille hydratée obtenue par spectroscopie de fluorescence X et analyse thermogravimétrique :

- en bleu : éléments dosés par spectroscopie de fluorescence X
- en rouge : teneur en cations calculée de façon à assurer la neutralité électrique du matériau zéolithique
- en noir : teneur en oxygène calculée à partir des teneurs en Si et Al déterminées par spectroscopie de fluorescence X (formule en TO₂; T = Si, Al)
- en vert : teneur en eau déduite de l'analyse thermogravimétrique

^bPourcentage massique de Na restant par maille hydratée = $\frac{\text{nombre de Na} \times \text{masse molaire de Na}}{\text{masse molaire de la zéolithe hydratée}} \times 100$

D'après le diffractogramme de rayons X (**Figure VI.9**), ces nouvelles conditions d'échange n'ont pas modifié la structure de la zéolithe sous forme ammonium. La forme protonée a été obtenue en appliquant le traitement thermique sous air optimisé, à savoir une montée en température de 0,5 °C par minute, jusqu'à 240 °C avec un palier de 1h30. Malheureusement, le diffractogramme correspondant (**H94Na-Y240-0,5°Cmin**) et l'isotherme d'adsorption-désorption de diazote (**Figure VI.10**) nous montrent une amorphisation presque totale du matériau. Ce résultat assez surprenant permet de confirmer l'importance des ions sodium dans le maintien de la structure zéolithique, lors d'un traitement thermique même très modéré²⁰.

En conséquence, nous allons maintenir un taux d'échange de 80 %, car dans ces conditions, le matériau zéolithique sous forme protonée garde l'essentiel de ses caractéristiques.

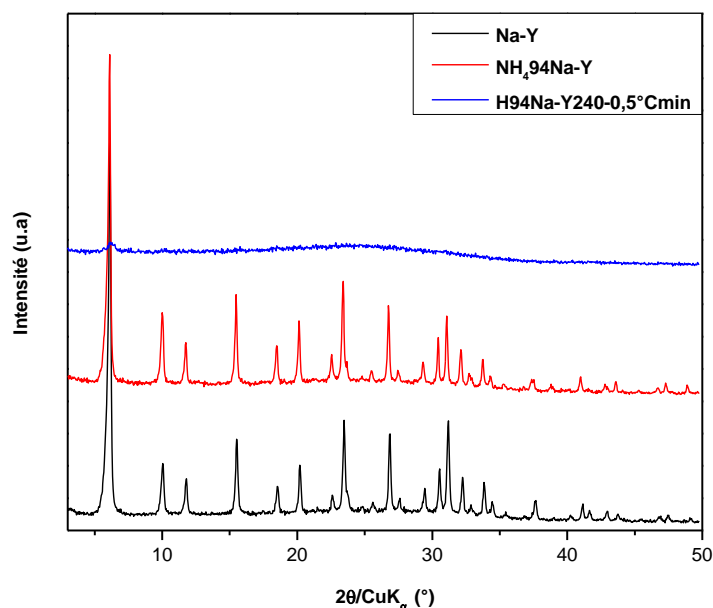


Figure VI.9 : Diffractogrammes de rayons X de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme sodique (**Na-Y**), ammonium (**NH₄,94Na-Y**) et protonée (**H94Na-Y240-0,5°Cmin**). L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

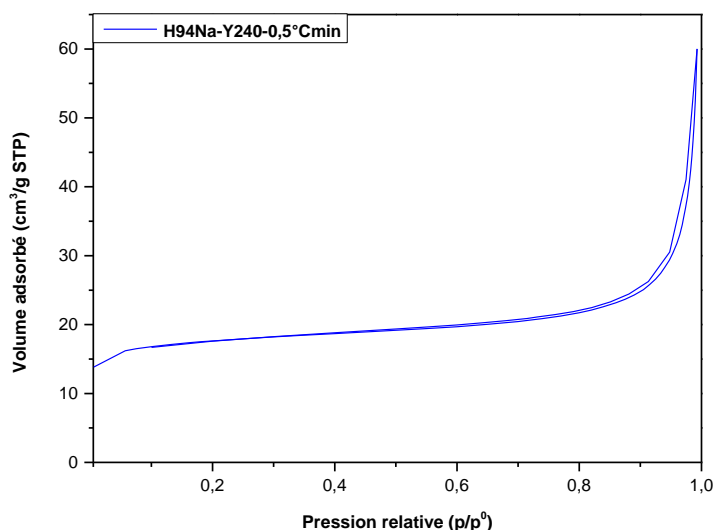


Figure VI.10 : Isotherme d'adsorption-désorption de diazote à -196 °C de la zéolithe Y (cristaux de 400-500 nm) sous forme protonée (**H94Na-Y240-0,5°Cmin**) activée à 300 °C.

§§§§§§§§§§ D'après les travaux de Agostini et al.²⁹, la présence d'ammoniac détruit la structure zéolithique en générant la formation de mésopores. La totalité des cations ammonium ayant été décomposée lors du traitement thermique (absence d'ammoniac), la zéolithe Y sous forme protonée a pu être activée à 300 °C sous vide pendant 15 heures.

Durant cette thèse, des cristaux de zéolithe Y de plus petites tailles ont aussi été synthétisés (voir **Chapitre III**). Suite aux résultats mentionnés ci-dessus, nous avons étudié des cristaux de zéolithe Y (Si/Al = 2,3), ayant une taille moyenne de 90 nm. Les caractéristiques du matériau échangé à 76 %, après trois échanges à 50 °C, dans une solution de chlorure d'ammonium à 1 mol/L sont présentées dans le **Tableau VI.3**. Le taux d'échange est sensiblement similaire à celui observé pour les cristaux de 400-500 nm (76 au lieu de 80 %). Cette légère différence provient probablement du rapport Si/Al de la charpente zéolithique plus élevé pour les cristaux de 90 nm (2,3 contre 2,1), conduisant à un nombre de cations sodium légèrement plus faible. Ceci semble d'ailleurs confirmé par le nombre de cations sodium résiduels par maille de zéolithe, similaire pour les deux tailles de cristaux (13 à 14 atomes de Na par maille de faujasite). Comme cela a été présenté dans la partie **5.2** du **Chapitre I**, nous rappelons (**Figure VI.11**) que dans la structure faujasite, les cations peuvent occuper cinq positions principales : le site I (au centre du prisme hexagonal d6r), le site I' (situé dans la cage sodalite proche de l'ouverture à 6 TO₄ du prisme d6r), le site II (situé dans la supercage sur la face hexagonale de la cage sodalite), le site II' qui est le symétrique du site II par la face hexagonale de la cage sodalite et le site III (localisé dans la supercage à équidistance du centre des unités de 4 tétraèdres). Frising et Leflaive³⁶ ont attribué un nombre maximum de cations par maille, en fonction de la nature des sites cationiques précédemment cités. Il en résulte que par maille, 16 cations peuvent occuper la position I, 32 cations les positions I', II et II' et 48 cations la position III. Sachant qu'une maille élémentaire contient 16 prismes droits à base hexagonale d6r, 8 cages sodalite et 8 supercages, nous pouvons alors déterminer que pour une maille de faujasite, chaque motif d6r peut contenir au maximum un cation en position I, les cages sodalite 4 cations en position I' et 4 cations en position II' et les supercages 4 cations en position II et 6 cations en position III. Dougnier et al.³⁷ ont montré que lorsque les échanges ioniques se produisent, ce sont principalement les cations sodium localisés dans les supercages qui sont échangés (sites II et/ou III). De ce fait, ils en ont déduit que les cations sodium résiduels sont probablement localisés dans les cages sodalite (sites I' et/ou II') ou dans les motifs d6r (site I). Pour nos deux tailles de cristaux, il est possible de supposer que les 13 ou 14 atomes de Na restants par maille de faujasite peuvent être localisés uniquement dans les motifs d6r, car il y a 16 prismes droits à

base hexagonale d6r par maille. Cependant, nous ne pouvons pas exclure qu'ils puissent aussi être présents dans les cages sodalite.

Tableau VI.3 : Pourcentage d'échange, formule idéalisée par maille hydratée et pourcentage massique de sodium restant par maille hydratée de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme ammonium obtenue après 3 échanges à 50 °C dans une solution de chlorure d'ammonium de concentration 1 mol/L.

Taux d'échange (%)	Formule idéalisée par maille hydratée ^a	Pourcentage massique de Na restant par maille hydratée ^b
76	$(\text{NH}_4)_{44}\text{Na}_{14}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}], 186\text{H}_2\text{O}$	2,0

^aFormule idéalisée par maille hydratée obtenue par spectroscopie de fluorescence X et analyse thermogravimétrique :

- en bleu : éléments dosés par spectroscopie de fluorescence X
- en rouge : teneur en cations calculée de façon à assurer la neutralité électrique du matériau zéolithique
- en noir : teneur en oxygène calculée à partir des teneurs en Si et Al déterminées par spectroscopie de fluorescence X (formule en TO_2 ; T = Si, Al)
- en vert : teneur en eau déduite de l'analyse thermogravimétrique

^bPourcentage massique de Na restant par maille hydratée = $\frac{\text{nombre de Na} \times \text{masse molaire de Na}}{\text{masse molaire de la zéolithe hydratée}} \times 100$

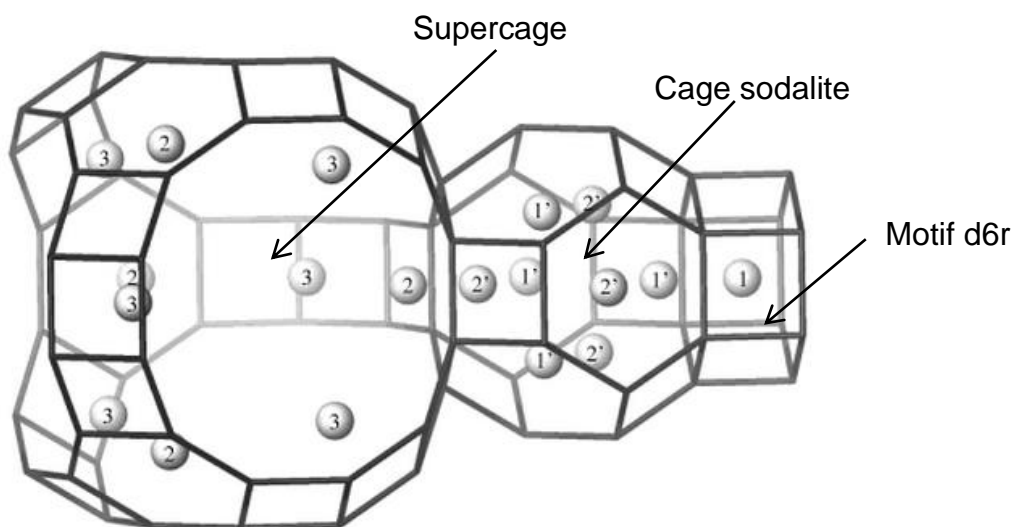


Figure VI.11 (issue de la référence 38) : Représentation des cinq positions principales des cations sodium dans la faujasite par les symboles SI, SI', SII, SII' et SIII. Dans cette représentation, les atomes T (T = Si, Al) se trouvent aux intersections des arêtes et les atomes d'oxygène au milieu des arêtes.

Les conditions d'échange modifient très peu la structure de la zéolithe : seule une très légère diminution de l'intensité de certains pics de diffraction est observée (**Figure VI.12**), comme cela a été montré avec les cristaux de 500 nm.

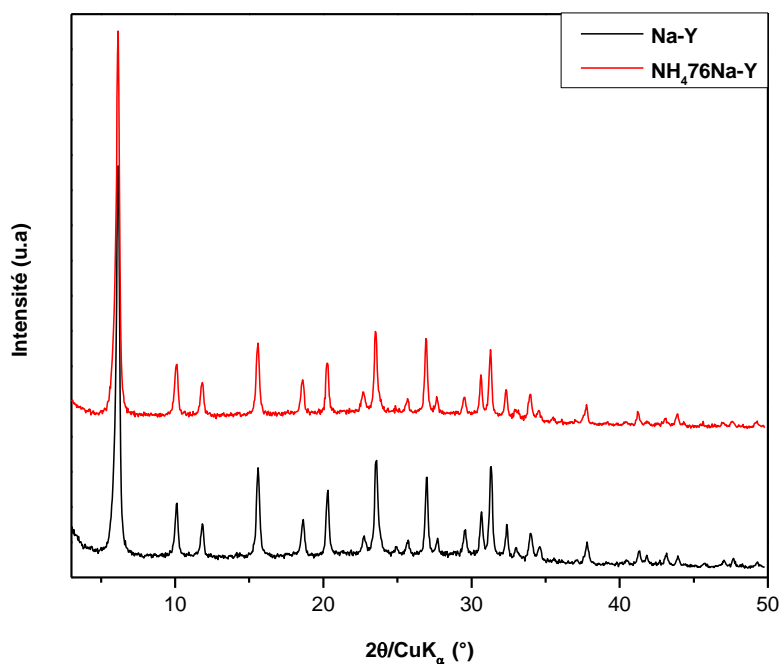


Figure VI.12 : Diffractogrammes de rayons X de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme sodique (**Na-Y**) et ammonium (**NH₄.76Na-Y**). L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

Le profil thermique optimisé pour obtenir la forme protonée des cristaux de 400-500 nm a été appliqué aux nanocristaux de 90 nm. D'après la courbe d'analyse thermogravimétrique (**Figure VI.13**), la perte de masse liée à la décomposition des cations ammonium est de 3 %. Il en résulte donc que, 2 % des cations ammonium ou dérivés sont encore présents au sein de la porosité de la zéolithe protonée. La formule idéalisée de cette forme protonée peut donc s'écrire $(\text{NH}_4)_{18}\text{H}_{26}\text{Na}_{14}[\text{Al}_{58}\text{Si}_{134}\text{O}_{384}], 186\text{H}_2\text{O}$.

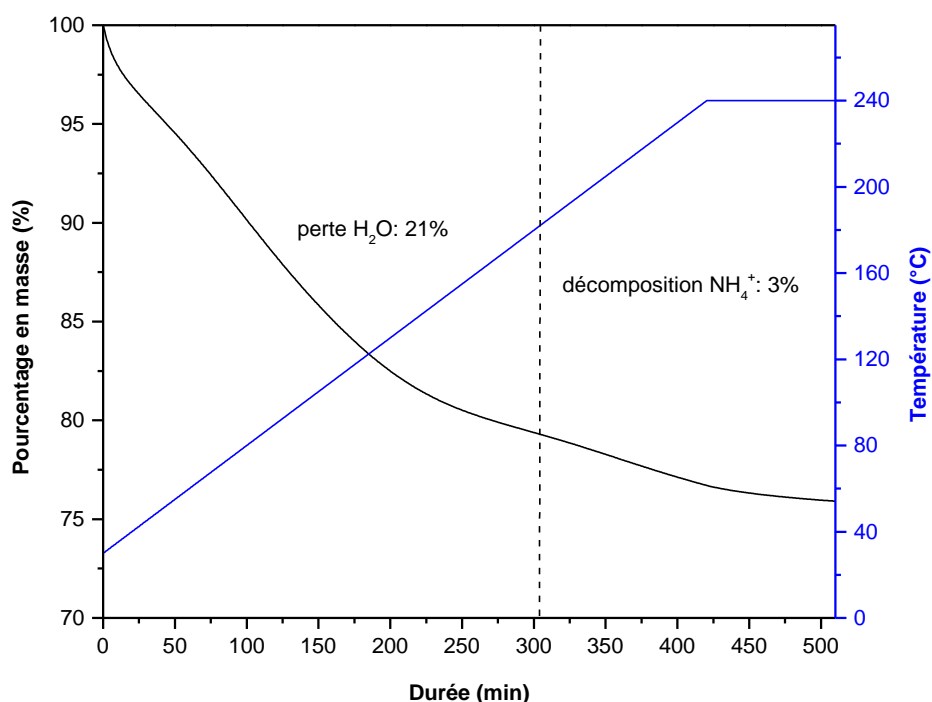


Figure VI.13 : Courbe d'analyse thermogravimétrique de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme ammonium ($\text{NH}_4,76\text{Na-Y}$) effectuée sous air avec une montée en température de $0,5\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à $240\text{ }^\circ\text{C}$ suivie d'un palier de 1h30 et évolution de la température en fonction du temps.

Le diffractogramme de rayons X de la zéolithe protonée **H76Na-Y240-0,5°Cmin** est reporté sur la **Figure VI.14**. Par rapport au diffractogramme de la forme ammonium, une légère diminution des pics de diffraction est observée. Cette zéolithe a ensuite été comparée à la zéolithe sous forme sodique, par manométrie d'adsorption de diazote (**Figure VI.15**). Le volume poreux total de ces deux matériaux est identique ($0,73\text{ cm}^3/\text{g}$). Toutefois, le volume microporeux de l'échantillon **H76Na-Y240-0,5°Cmin** ($0,23\text{ cm}^3/\text{g}$) est légèrement plus faible que celui d'une zéolithe de type **FAU** classique. Cependant, environ 80 % de ce volume reste accessible au diazote. Cette diminution du volume microporeux est probablement liée à la présence de cations NH_4^+ résiduels et à une température d'activation de l'échantillon plus faible pour l'analyse de physisorption ($220\text{ }^\circ\text{C}$ au lieu de $300\text{ }^\circ\text{C}$). Une étude par spectroscopie de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 a été effectuée pour chaque matériau zéolithique (**Figure VI.16**). Tous les atomes d'aluminium de la zéolithe sous forme sodique ou ammonium sont en

environnement tétracoordiné d'atomes d'oxygène et correspondent aux atomes d'aluminium de la charpente zéolithique (unique signal à 60 ppm)³⁹. Après traitement thermique à 240 °C pendant 1h30, une grande majorité des atomes d'aluminium de la zéolithe protonée présente le même type d'environnement, mais environ 15 % adoptent une coordinance 6. La présence de ces aluminium extra-réseau dans la zéolithe **H76Na-Y240-0,5°Cmin** aurait pu conduire à une augmentation du rapport Si/Al de ce matériau. Mais, après un affinement du paramètre de maille et l'utilisation de la relation de Breck et Flanigen^{*****32}, celui-ci reste inchangé et toujours égal à 2,3. La quantité d'atomes d'aluminium extra-réseau est donc trop faible, pour engendrer une modification de ce rapport. L'image de microscopie électronique en transmission montre que, les cristaux de la zéolithe protonée ne sont pas endommagés par le traitement thermique (**Figure VI.17**). Les franges de diffraction sont clairement visibles, même pour des cristallites de 50 nm.

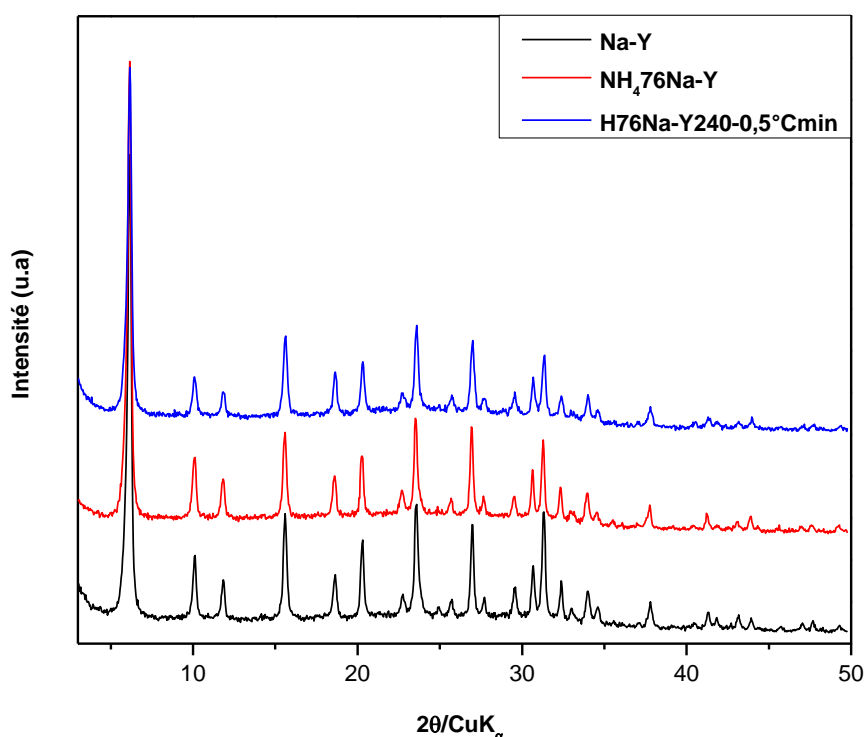


Figure VI.14 : Diffractogrammes de rayons X de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme sodique (**Na-Y**), ammonium (**NH₄.76Na-Y**) et protonée (**H76Na-Y240-0,5°Cmin**). L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

***** Relation de Breck et Flanigen : $\text{Si/Al} = \frac{192 \times 0,00868}{a_0 - 24,191} - 1$

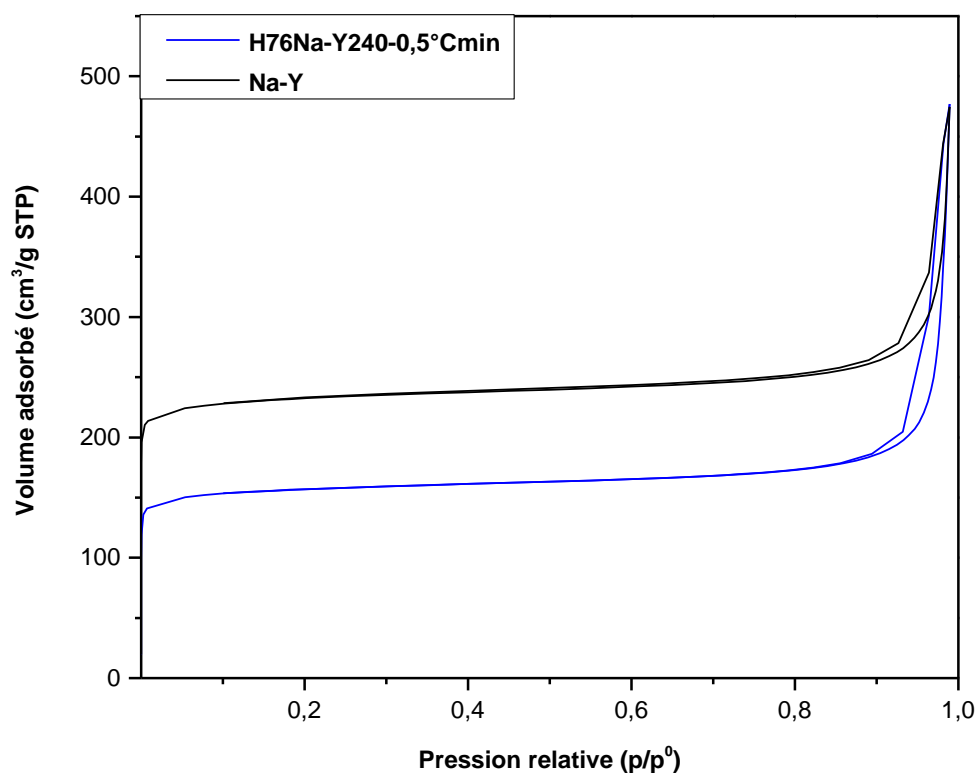


Figure VI.15 : Isothermes d'adsorption-désorption de diazote à $-196\text{ }^{\circ}\text{C}$ de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme sodique (**Na-Y**) et protonée (**H76Na-Y240-0,5°Cmin**) activées à $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ et $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ respectivement.

†††††††††† D'après les travaux de Agostini et al.²⁹, la présence d'ammoniac détruit la structure zéolithique en générant la formation de mésopores. La totalité des cations ammonium n'ayant pas été décomposée lors du traitement thermique (présence d'ammoniac), la zéolithe Y sous forme protonée a été activée à $220\text{ }^{\circ}\text{C}$ sous vide pendant 15 heures.

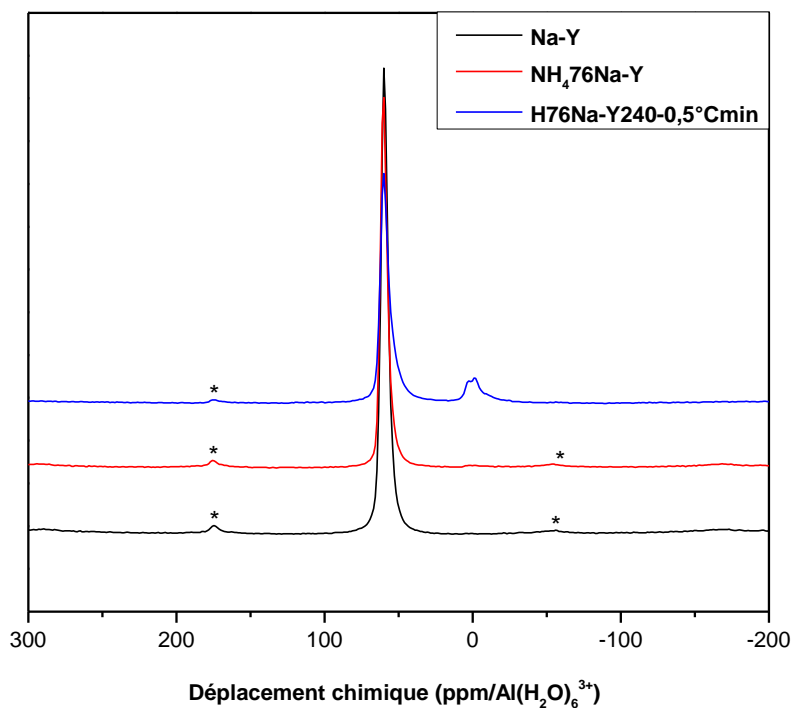


Figure VI.16 : Spectres de résonance magnétique nucléaire du solide de l'aluminium 27 de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme sodique (**Na-Y**), ammonium (**$\text{NH}_4\text{76Na-Y}$**) et protonée (**$\text{H76Na-Y240-0,5}^\circ\text{Cmin}$**). Les pics de faible intensité marqués par une étoile correspondent aux bandes de rotation.

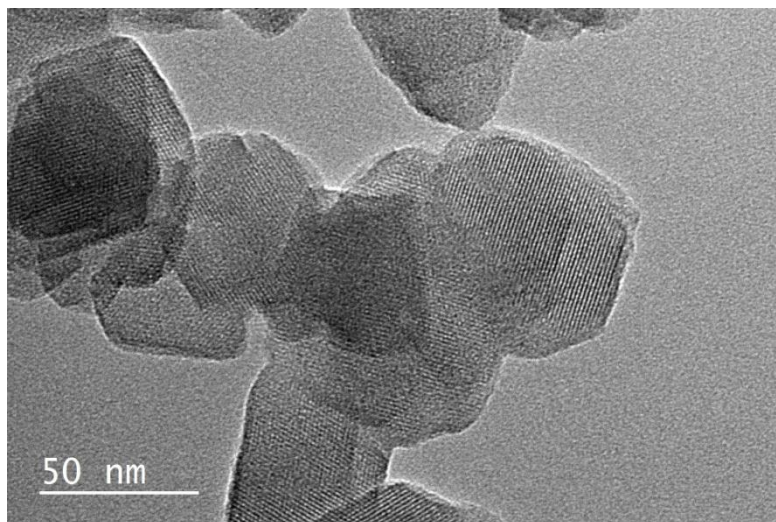


Figure VI.17 : Image de microscopie électronique en transmission de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme protonée (**$\text{H76Na-Y240-0,5}^\circ\text{Cmin}$**).

Dans le but d'identifier la présence des sites acides de Lewis et de Brønsted dans la zéolithe sous forme protonée **H76Na-Y240-0,5°Cmin**, l'adsorption de pyridine a été effectuée. Deux températures d'activation de l'échantillon ont été étudiées (450 et 220 °C). Les spectres infra-rouge sont reportés sur la **Figure VI.18**. Il est possible de distinguer trois bandes de vibration différentes. Celles correspondant aux sites acides de Brønsted (SiOHAl), aux nids hydroxyles et aux groupes silanols terminaux (SiOH) situées respectivement à 3648, 3545 et 3742 cm^{-1} . Ces derniers sont souvent identifiés comme des hydroxyles positionnés sur la surface externe de la zéolithe, ou ils peuvent aussi être associés à des défauts de structure. La composante des groupes –OH des sites acides de Brønsted, de la zéolithe sous forme protonée prétraitée à 220 °C est plus importante, que celle de la même zéolithe prétraitée à 450 °C. Ce résultat n'est pas surprenant, puisque le traitement thermique à 450 °C a comme attendu entraîné un effondrement de la structure zéolithique. D'après le diffractogramme de rayons X du produit concerné reporté en **Figure VI.19**, la perte de cristallinité peut être estimée à 50-60 %. Dans les deux cas, l'absence d'un signal situé vers 3665 cm^{-1} , indique qu'il y a très peu d'atomes d'aluminium extra-réseau.

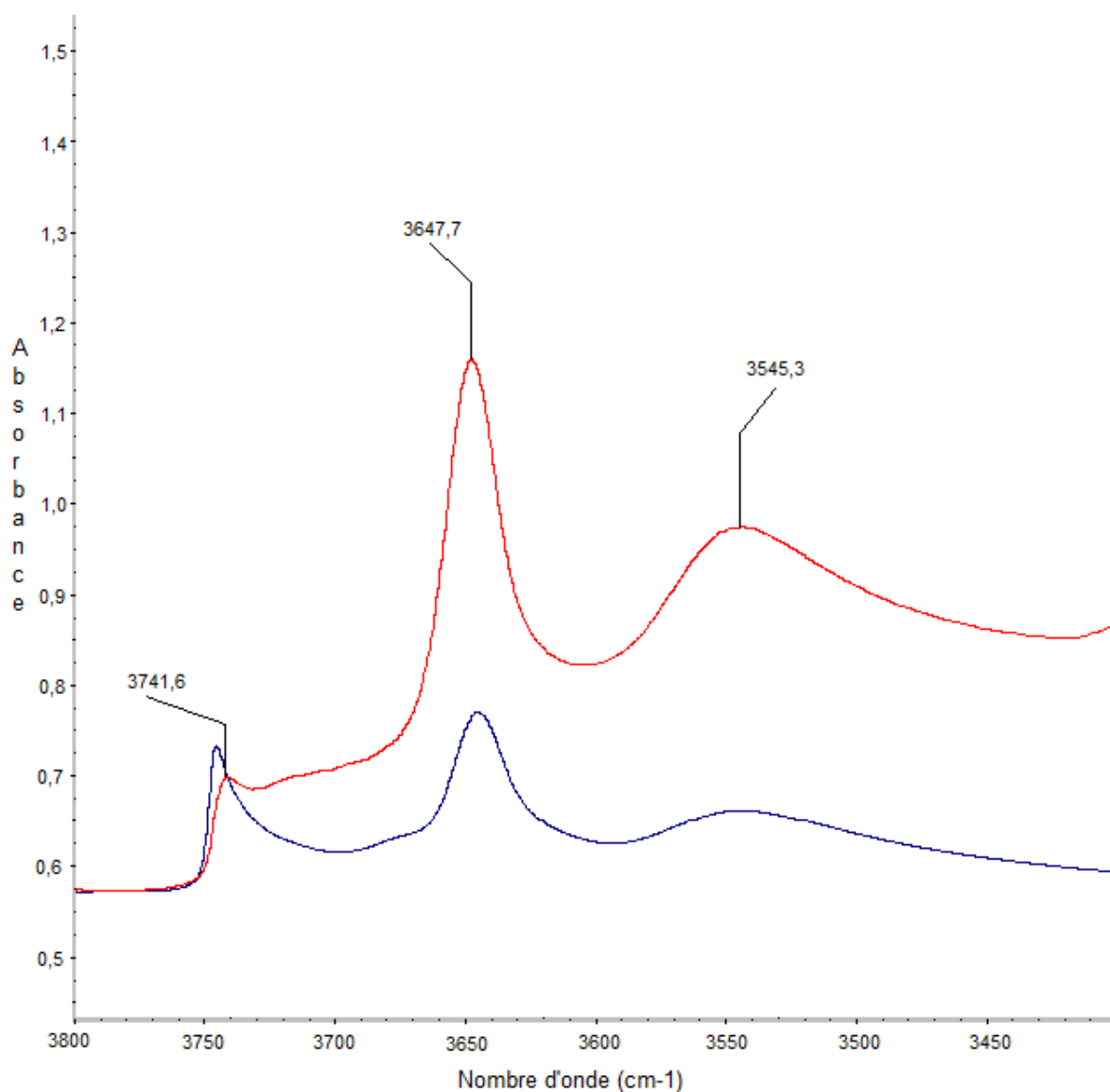


Figure VI.18 : Spectres d'absorbance infra-rouge de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme protonée (**H76Na-Y240-0,5°Cmin**) après un prétraitement à 450 °C (spectre bleu) ou 220 °C (spectre rouge) pendant une nuit sous air, puis à 200 °C sous vide pendant une heure.

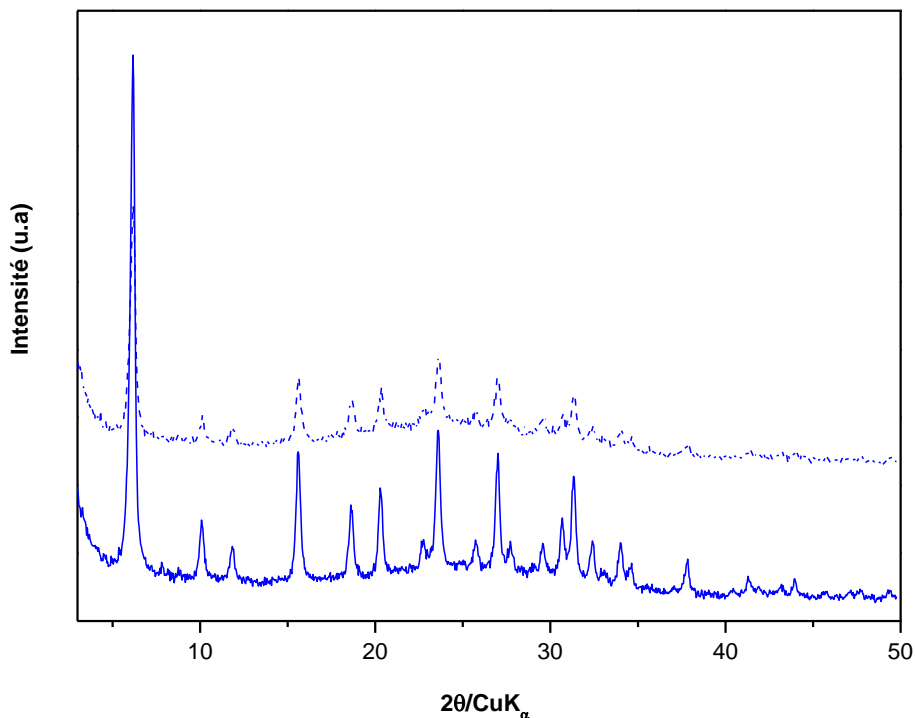


Figure VI.19 : Diffractogrammes de rayons X de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme protonée (**H76Na-Y240-0,5°Cmin**) sans traitement (trait plein) et avec un traitement à 450 °C pendant 12 heures (trait en pointillés). L'échelle d'intensité des diffractogrammes est la même. Ils ont été décalés pour une meilleure visibilité.

La **Figure VI.20** compare la quantité de sites acides de Lewis et de Brønsted, lorsque la zéolithe sous forme protonée a subi un prétraitement à 450 ou 220 °C, sous air pendant 12 heures. L'analyse se déroule selon le principe suivant : dans un premier temps, le matériau est saturé en pyridine à 150 °C et est mis sous vide pendant une heure. Puis, la pyridine est respectivement désorbée par une montée en température à 250, 350 ou 450 °C et la quantité de sites acides restants est mesurée. La température de prétraitement impacte fortement l'acidité de la zéolithe sous forme protonée. En effet, si l'on compare les valeurs à 150 °C, une température d'activation à 450 °C réduit drastiquement le nombre de sites acides de Brønsted ($\approx 600 \mu\text{mol/g}$ à 450 °C, contre $\approx 1000 \mu\text{mol/g}$ à 220 °C). Cette baisse d'environ 50 % est cohérente avec la perte de cristallinité, observée sur les diffractogrammes de rayons X (**Figure VI.19**). Lorsque la montée en température se poursuit, la disparition des sites acides de Brønsted à 450 °C indique un effondrement total de la structure zéolithique à cette température.

Intéressons-nous plus en détail aux résultats de la zéolithe sous forme protonée, prétraitée à 220 °C sous air pendant 12 heures. La quantité des sites acides de Lewis est de manière surprenante relativement élevée, alors que le matériau possède très peu d'atomes d'aluminium extra-réseau et qu'il est bien cristallisé à cette température. Les ions ammonium non décomposés ou leurs dérivés (2 %) et l'eau physisorbée encore présente dans la structure zéolithique pourraient expliquer ce phénomène. Pour l'expérience « deuxième dose à 250 °C » (**Figure VI.20b**), l'échantillon, après désorption de la pyridine à 350 °C a été saturé de nouveau avec de la pyridine à 250 °C, puis un vide d'une heure à cette température a été réalisé et le spectre infra-rouge enregistré. La valeur élevée des sites acides de Brønsted ($\approx 850 \mu\text{mol/g}$), identique à celle mesurée lors de la première expérience de désorption à 250 °C démontre que le matériau zéolithique est stable à des températures de 350 °C. Ainsi, la zéolithe Y sous forme protonée obtenue pourrait être utilisée pour des réactions d'isomérisation du glycérol par exemple.

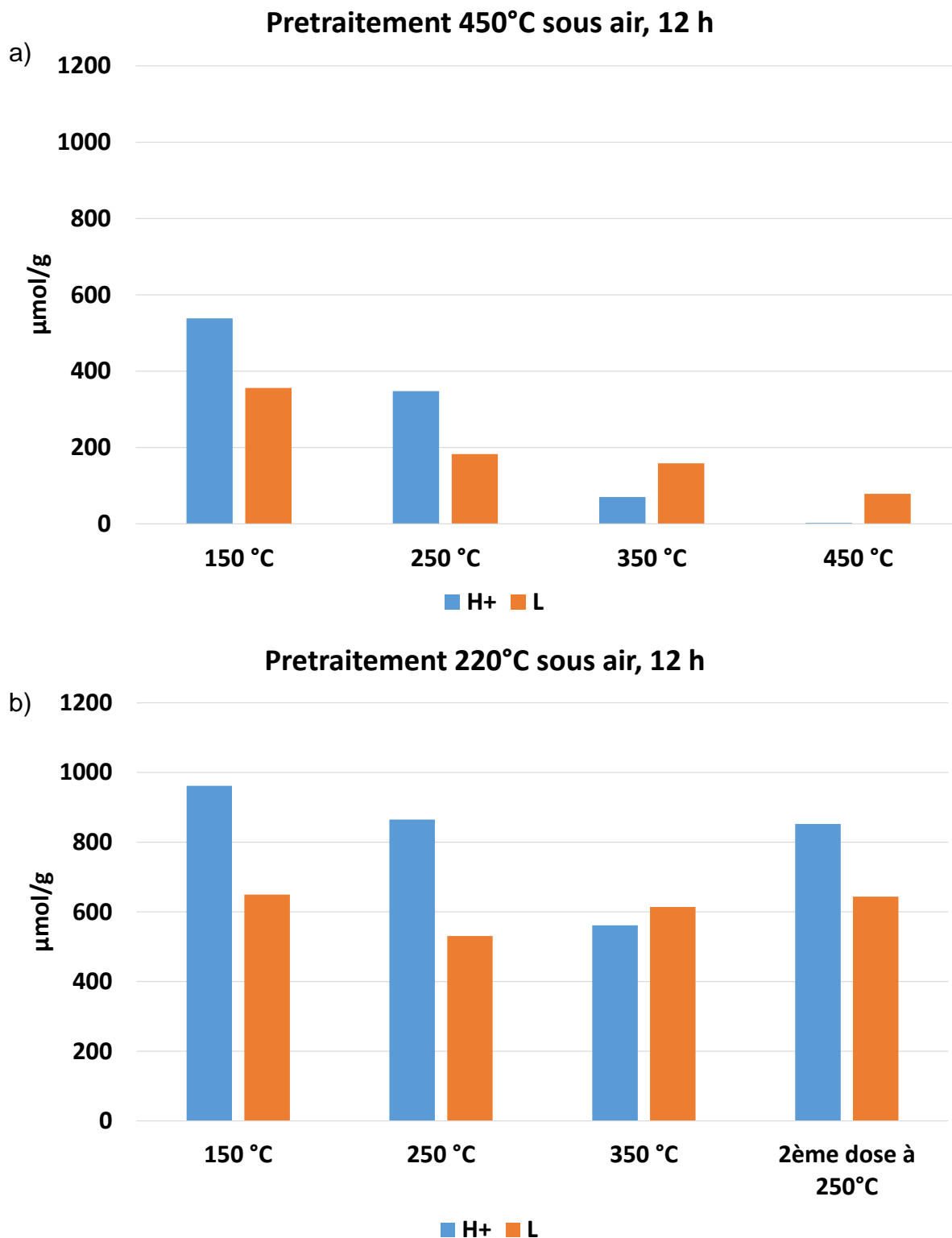


Figure VI.20 : Diagrammes en barre représentant la quantité en $\mu\text{mol/g}$ de sites acides de Lewis (notés L) et de Brønsted (notés H+) de la zéolithe Y (cristaux de 90 nm) sous forme protonée **H76Na-Y240-0,5°Cmin** ayant subi un prétraitement sous air à a) 450 ou b) 220 °C pendant 12 heures.

Conclusion du chapitre

Nous avons montré que les atomes de sodium restants dans la structure zéolithique, après les étapes d'échanges d'ions et de calcination jouent un rôle primordial dans la stabilité thermique du matériau. Dans la littérature, lorsque des agents organiques structurants sont utilisés pendant la synthèse, comme le bromure ou l'hydroxyde de tétraméthylammonium, les cations TMA⁺ occlus dans les cages sodalite peuvent expliquer le maintien de la structure des nanocristaux de zéolithe Y sous forme protonée, à des températures de 450-550 °C. Les mesures d'acidité révèlent que la forme protonée de la zéolithe Y synthétisée, en absence d'agent organique structurant est stable jusqu'à des températures proches de 350 °C, permettant d'envisager son utilisation pour des réactions d'isomérisation du glycérol par exemple. Malheureusement, leur teneur en sodium trop importante et leur instabilité à des températures supérieures à 400 °C empêchent leur utilisation, en tant que catalyseur d'hydrocraquage. Ces travaux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet.

***** TMA⁺ : cation tétraméthylammonium

Références bibliographiques

- ¹ L. Bonetto, M.A. Cambor, A. Corma, and J. Pérez-Pariente, *Appl. Catal. Gen.* **82**, 37 (1992).
- ² F. Vaudry, F.D. Renzo, F. Fajula, and P. Schulz, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 617 (1998).
- ³ S. Siffert, L. Gaillard, and B.-L. Su, *J. Mol. Catal. Chem.* **153**, 267 (2000).
- ⁴ M.V. Landau, L. Vradman, V. Valtchev, J. Lezervant, E. Liubich, and M. Talianker, *Ind. Eng. Chem. Res.* **42**, 2773 (2003).
- ⁵ N. Taufiqurrahmi, A.R. Mohamed, and S. Bhatia, *Chem. Eng. J.* **163**, 413 (2010).
- ⁶ Y. Wu, F. Tian, J. Liu, D. Song, C. Jia, and Y. Chen, *Microporous Mesoporous Mater.* **162**, 168 (2012).
- ⁷ M. Sugimoto, H. Katsuno, K. Takatsu, and N. Kawata, *Zeolites* **7**, 503 (1987).
- ⁸ M. Yamamura, K. Chaki, T. Wakatsuki, H. Okado, and K. Fujimoto, *Zeolites* **14**, 643 (1994).
- ⁹ H. Long, X. Wang, W. Sun, G. Xiong, and K. Wang, *Fuel* **87**, 3660 (2008).
- ¹⁰ L. Sun, X. Wang, J. Li, A. Ma, and H. Guo, *React. Kinet. Mech. Catal.* **102**, 235 (2011).
- ¹¹ C. Covarrubias, R. Quijada, and R. Rojas, *Microporous Mesoporous Mater.* **117**, 118 (2009).
- ¹² C. Covarrubias, F. Gracia, and H. Palza, *Appl. Catal. Gen.* **384**, 186 (2010).
- ¹³ V.R. Choudhary and S.G. Pataskar, *Mater. Chem. Phys.* **13**, 587 (1985).
- ¹⁴ L.-E. Sandoval-Díaz, J.-A. González-Amaya, and C.-A. Trujillo, *Microporous Mesoporous Mater.* **215**, 229 (2015).
- ¹⁵ M.S. Katsiotis, M. Fardis, Y. Al Wahedi, S. Stephen, V. Tzitzios, N. Boukos, H.J. Kim, S.M. Alhassan, and G. Papavassiliou, *J. Phys. Chem. C* **119**, 3428 (2015).
- ¹⁶ P. Morales-Pacheco, F. Alvarez, L. Bucio, and J.M. Domínguez, *J. Phys. Chem. C* **113**, 2247 (2009).
- ¹⁷ P. Morales-Pacheco, J.M. Domínguez, L. Bucio, F. Alvarez, U. Sedran, and M. Falco, *Catal. Today* **166**, 25 (2011).
- ¹⁸ R.H. Jarman and M.T. Melchior, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 414 (1984).
- ¹⁹ R.B. Benarnas, A. Bengueddach, and F. Di Renzo, *Catal. Today* **227**, 33 (2014).
- ²⁰ W.J. Ambs and W.H. Flank, *J. Catal.* **14**, 118 (1969).
- ²¹ D.P. Serrano, J. Aguado, and J.M. Escola, *Ind. Eng. Chem. Res.* **39**, 1177 (2000).
- ²² B. Wang and P.K. Dutta, *Microporous Mesoporous Mater.* **239**, 195 (2017).
- ²³ S. Xu, Z. Yun, Y. Feng, T. Tang, Z. Fang, and T. Tang, *RSC Adv.* **6**, 69822 (2016).
- ²⁴ Q. Cui, Y. Zhou, Q. Wei, X. Tao, G. Yu, Y. Wang, and J. Yang, *Energy Fuels* **26**, 4664 (2012).
- ²⁵ T. Tang, L. Zhang, H. Dong, Z. Fang, W. Fu, Q. Yu, and T. Tang, *RSC Adv.* **7**, 7711 (2017).
- ²⁶ G.T. Kerr and A.W. Chester, *Thermochim. Acta* **3**, 113 (1971).

- ²⁷ J. Kristóf, G. Gárdos, and Á. Rédey, *J. Therm. Anal.* **22**, 123 (1981).
- ²⁸ J.W. Ward, *J. Catal.* **9**, 225 (1967).
- ²⁹ G. Agostini, C. Lamberti, L. Palin, M. Milanese, N. Danilina, B. Xu, M. Janousch, and J.A. van Bokhoven, *J. Am. Chem. Soc.* **132**, 667 (2010).
- ³⁰ J. Cattanach, E.L. Wu, and P.B. Venuto, *J. Catal.* **11**, 342 (1968).
- ³¹ F.R. Ribeiro, F. Alvarez, C. Henriques, F. Lemos, J.M. Lopes, and M.F. Ribeiro, *J. Mol. Catal. Chem.* **96**, 245 (1995).
- ³² D.W. Breck and E.M. Flanigen, *Soc. Chem. Ind.* **47**, (1968).
- ³³ H. Awala, J.-P. Gilson, R. Retoux, P. Boullay, J.-M. Goupil, V. Valtchev, and S. Mintova, *Nat. Mater.* **14**, 447 (2015).
- ³⁴ M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, and K.S.W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **87**, 1051 (2015).
- ³⁵ www.zeolyst.com
- ³⁶ T. Frising and P. Leflaive, *Microporous Mesoporous Mater.* **114**, 27 (2008).
- ³⁷ F. Dognier, J. Patarin, J.L. Guth, and D. Anglerot, *Zeolites* **12**, 160 (1992).
- ³⁸ S. Kulprathipanja, *Zeolites in Industrial Separation and Catalysis* (John Wiley & Sons, Weinheim, Germany, 2010).
- ³⁹ J. Klinowski, *Prog. Nucl. Magn. Reson. Spectrosc.* **16**, 237 (1984).

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse a porté sur la synthèse de nanocristaux de zéolithe Y de type structural **FAU**, en absence d'agent organique structurant et sur l'obtention de la forme protonée de ces nanocristaux.

Plusieurs applications industrielles utilisent des cristaux de zéolithe de quelques dizaines de micromètres, issus de synthèses conventionnelles. Toutefois, en catalyse hétérogène, les performances catalytiques pourraient être améliorées, en réduisant le temps de séjour des molécules d'hydrocarbures à l'intérieur des zéolithes. Ainsi, l'objectif de ce travail consiste à maximiser la sélectivité en distillats moyens, dans le but de réduire les réactions de surcraquage par la synthèse directe de nanocristaux de zéolithe Y. En vue des résultats de la littérature, ces nanocristaux synthétisés sans agent organique structurant doivent avoir une taille inférieure à 200 nm et un rapport Si/Al de charpente compris entre 2,5 et 5, pour qu'ils puissent rester stables lors des traitements post-synthèses. Ces traitements s'avèrent être indispensables pour atteindre le rapport Si/Al des zéolithes Y ultra-stabilisées (USY) utilisées pour le procédé d'hydrocraquage.

Une première étude dédiée à l'influence de la quantité d'eau sur plusieurs paramètres de synthèse (le taux de cristallisation, le rapport Si/Al, les rendements par rapport au silicium et à l'aluminium, le volume microporeux et la taille des cristaux) a été réalisée. Puis, le domaine de formation des nanocristaux de zéolithe Y a été déterminé, grâce à l'élaboration d'un diagramme de phase ternaire. Il a été montré qu'une augmentation de la quantité d'eau entraîne une légère diminution du rapport Si/Al de la structure zéolithique. Cela pourrait être attribué à une diminution du pH, quand la quantité d'eau dans le milieu réactionnel augmente. De plus, dans un milieu dilué, la croissance des cristaux semble être favorisée, entraînant la formation de cristaux de plus grandes tailles. Cependant, il est important de noter que pour un milieu avec une forte teneur en eau, les matériaux sont principalement amorphes. Un taux de nucléation extrêmement faible pourrait expliquer un tel résultat. La variation de la quantité d'eau affecte aussi les rendements par rapport au silicium et à l'aluminium. Ils diminuent quand la quantité d'eau dans le milieu

proportions en gel de nucléation-gel de croissance de 40-60 % ou de 20-80 %. Ensuite, pour une quantité de Na_2O dans le gel de croissance de 1,5 ou de 5 moles, une zéolithe Y avec une part importante de phase amorphe a été obtenue, à partir de compositions molaires finales en gel de rapport $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3$ compris entre 11 et 12,3. Une élévation de la température de synthèse à 80 °C a été nécessaire pour obtenir une zéolithe Y très bien cristallisée (cristaux d'environ 200 et 50 nm) avec un rapport Si/Al égal à 2,4 et un volume microporeux de 0,32 cm^3/g ($\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 = 12,3$). Malheureusement, l'ajout dans le milieu réactionnel d'un gel de croissance avec une plus grande teneur en silice n'a pas permis d'améliorer le rapport Si/Al de cette zéolithe.

Grâce à l'étude de matériaux synthétisés selon le procédé « gel de nucléation-gel de croissance » développé dans le **Chapitre IV**, le but du **Chapitre V** était d'essayer d'expliquer le faible volume microporeux des nanocristaux (10 nm environ) de zéolithe de type **FAU**. Pour cela, nous avons avancé deux hypothèses. Premièrement, nous avons considéré que les matériaux obtenus étaient bien cristallisés, mais que le diazote ne serait pas l'adsorbat adéquat pour sonder leur microporosité. La deuxième hypothèse était basée sur l'idée que le faible volume microporeux serait uniquement dû à la présence de phase amorphe. D'après les résultats obtenus, il a été très difficile de confirmer l'une des hypothèses proposées, même si la majorité des techniques de caractérisation utilisées laisse à penser que les matériaux pourraient être bien cristallisés.

Dans le **Chapitre VI**, nous nous sommes intéressés à l'obtention de la forme protonée de nanocristaux de zéolithe Y avec une porosité accessible. Pour cela, des matériaux obtenus dans le **Chapitre II** et le **Chapitre III** ont été choisis. Nous avons montré que les atomes de sodium restants dans la structure zéolithique, après les étapes d'échanges d'ions et de calcination jouent un rôle primordial dans la stabilité thermique du matériau. Les mesures d'acidité ont révélé que la forme protonée de la zéolithe Y synthétisée, en absence d'agent organique structurant est stable jusqu'à des températures proches de 350 °C, permettant d'envisager son utilisation pour des réactions d'isomérisation du glycérol par exemple. Ces travaux ont fait l'objet d'un dépôt de brevet. Mais, malheureusement, la teneur en sodium trop importante et l'instabilité de ces matériaux à des températures supérieures à 400 °C empêchent leur utilisation, en tant que catalyseur d'hydrocraquage.

Concernant l'étude préliminaire basée sur l'obtention de nanocristaux de zéolithe Y par le procédé « gel de nucléation-gel de croissance », une poursuite de ce travail pourrait être envisagée en complétant les expériences effectuées, afin de pouvoir élaborer un diagramme de phase ternaire. Puis, une autre étude pourrait être réalisée, en modifiant cette fois-ci la composition molaire du gel de nucléation. Par exemple, toujours en gardant l'objectif d'obtenir des nanocristaux de zéolithe Y à haut rapport Si/Al, il pourrait être intéressant de diminuer la basicité ou d'augmenter la teneur en silice de ce gel.

Avant d'envisager une utilisation de la forme protonée de nanocristaux de zéolithe Y synthétisés en absence d'agent organique structurant, pour le procédé d'hydrocraquage, une étude plus approfondie des conditions d'échanges ioniques et de calcination sera nécessaire, en vue de réduire davantage la quantité restante d'ions sodium, tout en gardant la porosité de la zéolithe accessible. De plus, une adaptation et une optimisation des traitements post-synthèses seront indispensables, pour atteindre le rapport Si/Al des zéolithes Y ultra-stabilisées (USY) utilisées pour ce procédé catalytique. Une fois l'obtention de tels matériaux réussie, il restera encore le passage à une échelle semi-pilote.

Techniques de caractérisation

1. Diffraction de rayons X

La diffraction de rayons X est une méthode d'analyse physico-chimique utilisée principalement pour identifier et évaluer la cristallinité des zéolithes synthétisées au cours de ce travail. D'autres informations, telles que la taille des cristallites et le paramètre de maille peuvent également être extraites du diffractogramme de rayons X d'un échantillon.

Les diffractogrammes de rayons X de la majorité des matériaux ont été enregistrés sur un diffractomètre X'Pert Pro PANalytical. Les rayons X sont émis à l'aide d'un tube anticathode au cuivre (50 kV, 40 mA) permettant de travailler avec la raie $K\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$, rapport $K\alpha_1/K\alpha_2 = 0,5$). Une fente de largeur définie permet la divergence du faisceau. Le détecteur est un X-Celerator type RTMS (Real Time Multiple Strip). Les mesures sont effectuées sur un domaine angulaire 2θ variant de 3 à 50 °, avec un pas de mesure de 0,02 °. Quelques diffractogrammes de rayons X ont été enregistrés en mode Debye-Scherrer sur un diffractomètre STOE STADI-P, équipé d'un monochromateur avant en germanium (111) et d'un détecteur linéaire à localisation spatiale. Les mesures ont été réalisées sur un domaine angulaire 2θ compris entre 3 et 50 °, avec un pas de mesure de 0,5 ° et une durée par pas de mesure de 40 s. Pour chaque diffractogramme de rayons X de zéolithe de type **FAU**, un affinement du paramètre de maille a_0 a été réalisé, à l'aide du logiciel STOE Win X Pow. A partir de cet affinement, le rapport molaire Si/Al de la charpente zéolithique a été calculé, en utilisant la relation de Breck et Flanigen : $\text{Si/Al} = \frac{192*0,00868}{a_0 - 24,191} - 1$.

A partir des diffractogrammes de rayons X, la taille des cristallites a également été déterminée, en utilisant l'équation de Scherrer : $L_{hkl} = \frac{0,9*1,5418}{\delta(FWHM)*\cos\theta}$ avec L_{hkl} : taille moyenne des cristallites en \AA ; δ_{FWHM} (largeur à mi-hauteur) = $FWHM_{mes} - FWHM_{exp}$ en radian et θ : angle en radian. Cette équation est appliquée en considérant que l'élargissement des pics de diffraction est lié à la taille des cristallites et que chaque domaine cristallin correspond à la taille d'un cristal. Les pics sélectionnés se situent

vers 6 et 15 °2 θ . L'échantillon pris pour référence est une zéolithe de type **FAU** micrométrique.

2. Spectroscopie de fluorescence X

La spectroscopie de fluorescence X est une technique d'analyse utilisée pour déterminer la présence et la concentration des éléments lourds (du bore à l'uranium) présents dans un échantillon.

L'appareil utilisé au laboratoire est un spectromètre Magix Philips, équipé d'un tube de puissance 2,4 kW (anode en rhodium). Dans le cas de zéolithe en poudre, 200 mg d'échantillon sont finement broyés, puis mis sous forme de pastille à l'aide d'une presse hydraulique. La charge de compactage est de 2 tonnes, maintenues pendant quelques minutes. Dans les conditions d'utilisation de la technique au laboratoire, la méthode reste semi-quantitative du fait des faibles quantités analysées. Elle permet toutefois d'estimer le rapport molaire Si/Al des zéolithes.

3. Manométrie d'adsorption de diazote

La manométrie d'adsorption de diazote permet d'accéder aux propriétés texturales des matériaux poreux, telles que le volume microporeux ou la surface spécifique.

Les différents échantillons ont été analysés avec un appareil Micromeritics ASAP 2420 MP, pouvant travailler dans une large gamme de pression (10^{-7} à 1 bar). Lorsqu'il s'agit de poudre, environ 50 mg sont introduits dans un tube en verre muni d'un insert destiné à diminuer le volume mort.

Avant la mesure, une étape d'activation, communément appelée dégazage est réalisée dans les conditions suivantes : l'échantillon est chauffé à 300 °C (ou 220 °C dans certains cas) sous vide ($\approx 10^{-6}$ bar) pendant 15 heures. L'analyse peut alors débuter à la température du diazote liquide (-196 °C). Une masse précise de zéolithe dégazée est soumise à une pression initiale de diazote gazeux p_i , qui diminue progressivement avec le phénomène d'adsorption. Une pression d'équilibre p est alors atteinte et la mesure de la différence de pression $p_i - p$ permet de déterminer la quantité de diazote adsorbé, dans la porosité du solide à la pression d'équilibre. Une isotherme d'adsorption-désorption de diazote, représentant le volume de gaz adsorbé par gramme de zéolithe en fonction de la pression relative de diazote (p/p^0)

est enregistrée. p^0 est la pression de vapeur saturante de diazote à -196 °C (10^5 Pa). Les résultats sont rapportés aux conditions standard de température et de pression (cm^3/g STP (« Standard Temperature and Pressure »)).

4. Résonance magnétique nucléaire du solide

Contrairement à la résonance magnétique nucléaire du liquide, où les spectres obtenus sont bien résolus grâce aux mouvements browniens (rotation, translation des molécules), un élargissement des résonances est observé en résonance magnétique nucléaire du solide. Cet élargissement peut être réduit par rotation rapide de l'échantillon, autour d'un axe incliné d'un angle valant $54,7^\circ$, dit angle magique, par rapport à la direction du champ magnétique externe. Cette valeur de l'angle magique permet d'annuler les dépendances angulaires des termes de couplages dipolaires et d'anisotropie des cristaux, en $(3\cos^2\theta-1)$.

Une autre technique est employée en résonance magnétique nucléaire du solide, afin d'améliorer le rapport signal sur bruit du spectre : la technique de polarisation croisée (CP-MAS « Cross Polarization at Magic Angle Spinning »). Cette technique consiste à transférer la polarisation d'un noyau abondant (typiquement ^1H) vers un autre noyau peu abondant (^{29}Si dans ce travail). Cette technique permet aussi d'observer les interactions existant entre noyaux abondants. Les transferts de polarisation sont réalisés d'autant mieux que les noyaux impliqués sont proches, en particulier lorsqu'ils sont liés chimiquement. La modification du temps de transfert, c'est-à-dire du temps de contact entre les deux noyaux est un paramètre important. Des temps de contact courts permettent d'observer uniquement les sites les plus proches du noyau, alors que des temps plus longs permettent d'observer des interactions à plus grande échelle. Il convient de noter que les analyses avec la technique de polarisation croisée ne peuvent pas être quantitatives, mais sont uniquement qualitatives, puisque seules les intensités du signal des noyaux « proches » du noyau donneur sont amplifiées.

Dans ce travail, la résonance magnétique nucléaire du solide du silicium 29 a permis de déterminer le rapport Si/Al de charpente des zéolithes de type **FAU** bien cristallisées, en utilisant l'équation : $\frac{\sum_{n=0}^4 I_{\text{Si}(n\text{Al})}}{\sum_{n=0}^4 \frac{n}{4} I_{\text{Si}(n\text{Al})}}$ avec $I_{\text{Si}(n\text{Al})}$ l'intensité du signal attribuée aux éléments Si(nAl).

Les différentes expériences de RMN du solide ont été réalisées sur des spectromètres Bruker (MSL 300 ou 400). Les spectres obtenus ont alors été traités, grâce au logiciel DMFit. Les conditions d'enregistrement des spectres RMN sont données dans le **Tableau 1**.

Tableau 1 : Récapitulatif des noyaux étudiés et des conditions d'enregistrement des spectres RMN avec rotation à l'angle magique.

Noyaux	²⁹ Si	²⁷ Al	²³ Na
Spectromètre	MLS 300	MLS 400	MLS 400
Spin	1/2	5/2	3/2
Référence	Tétraméthylsilane Si(CH ₃) ₄	Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	0,15 M NaCl (aqueux)
Champ magnétique (T)	7,1	9,4	9,4
Fréquence (MHz)	59,6	104	106
Durée de l'impulsion (μs)	2,57	0,5	1,25
Angle d'impulsion	π/6	π/12	π/8
Temps de recyclage (s)	80	0,5	1
Vitesse de rotation (kHz)	4	12	12

5. Analyses thermiques

Les analyses thermiques différentielles et thermogravimétriques sont des analyses complémentaires :

- L'analyse thermogravimétrique (ATG) met en évidence les variations de masse subies par un échantillon en fonction de la température
- L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur la mesure de l'évolution de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon et un corps de référence au cours du chauffage. Elle permet donc d'associer à chaque

variation de masse ou transformation physique un flux thermique endothermique ($\Delta T < 0$) ou exothermique ($\Delta T > 0$).

Les analyses thermogravimétriques ont été réalisées au moyen d'un thermoanalyseur Mettler Toledo sous flux d'air (mélange O_2/N_2). Une masse précise de produit (environ 15 mg) est introduite dans un creuset en alumine. La montée en température est réalisée entre 30 et 600 °C, à raison de 5 °C/min. Après le cycle de mesure, un nouvel enregistrement correspondant à un second cycle appelé « blanc » est réalisé, en appliquant le même programme de température.

Cette technique a été utilisée pour déterminer la quantité d'eau présente dans les zéolithes de type **FAU** synthétisées. Ces données couplées avec le rapport molaire Si/Al de la charpente minérale obtenu à l'aide de la relation de Breck et Flanigen, permettent de calculer le rendement des synthèses par rapport au silicium et à l'aluminium :

$$\text{Rendement (Si)} = \frac{\text{masse finale de poudre déshydratée} \cdot \%m \text{ en silicium}}{\text{masse initiale de silicium}} \cdot 100$$

$$\text{Rendement (Al)} = \frac{\text{masse finale de poudre déshydratée} \cdot \%m \text{ en aluminium}}{\text{masse initiale d'aluminium}} \cdot 100$$

6. Microscopie électronique à balayage

Dans le cas de la microscopie électronique à balayage, les électrons rétrodiffusés et les électrons secondaires émis par l'échantillon sont sélectivement recueillis par des détecteurs. Un signal est alors transmis à un écran cathodique, dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet. Il est ainsi possible d'acquérir des informations sur la taille et la morphologie des cristaux.

Les cristaux ont été observés à l'aide d'un microscope Philips XL 30 FEG. Afin de rendre les matériaux à observer conducteurs et permettre la génération d'électrons secondaires, les échantillons analysés sont déposés sur un adhésif double face conducteur (scotch de carbone), puis recouverts d'une fine couche d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique. Le vide y est de l'ordre de $3 \cdot 10^{-6}$ bar, la tension du faisceau d'électrons varie de 5 à 10 kV et l'intensité est d'environ 130 μA .

7. Microscopie électronique en transmission

Contrairement à la microscopie électronique à balayage, seuls les électrons traversant l'échantillon sont analysés. La distinction entre les électrons transmis et les électrons diffusés permet de créer le contraste des images. La microscopie électronique en transmission se révèle indispensable pour analyser finement les échantillons d'une taille inférieure à 100 nm. Ces derniers ont été observés avec un microscope Jeol ARM-200F sous une tension d'accélération de 200 kV. Les échantillons sont broyés finement, puis dispersés sous irradiation ultrasonore dans du chloroforme. Une goutte de cette suspension est alors prélevée et déposée sur une grille en cuivre recouverte d'une membrane polymère.