Université de Haute Alsace

THESE

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

Discipline : Chimie
Ecole doctorale Jean-Henri Lambert (ED 494)

Natacha LAURIDANT

Sujet

Zéolithisation de supports en aluminium pour la décontamination moléculaire en orbite

Thèse soutenue le 8 novembre 2012

Commission d'examen :

Pr. Bao-Lian Su	Rapporteur	Faculté Universitaire Notre-Dame de la Paix, Namur
Dr. Pascale Massiani	Rapporteur	Université Pierre et Marie Curie, Paris
Pr. Albert Giraud	Examinateur	Institut National Polytechnique de Lorraine, Nancy
Pr. Marie-Hélène Tuilier	Examinateur	Université de Haute Alsace, Mulhouse
Mme Delphine Faye	Examinateur	Centre National d'Etudes Spatiales, Toulouse
Dr. Joël Patarin	Directeur de thèse	Université de Haute Alsace, Mulhouse
Dr. Jean Daou	Codirecteur de thèse	Université de Haute Alsace, Mulhouse
Dr. Gilles Arnold	Codirecteur de thèse	Université de Haute Alsace, Mulhouse
Dr. Michel Soulard	Membre invité	Université de Haute Alsace, Mulhouse

À mes parents,

À mon frère Simon,

À Raphaël,

Remerciements

Ces travaux de thèse ont été réalisés au sein de l'Équipe Matériaux à Porosité Contrôlée de l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse. Je tiens à remercier Cathie Vix pour m'avoir accueillie au sein de l'institut et Bénédicte Lebeau-Talamona pour m'avoir fait confiance depuis mes premiers stages en tant qu'élève ingénieur de l'ENSCMu. Je lui dois mon intégration à l'équipe de recherche. Ces travaux sont le fruit d'une collaboration avec l'équipe Propriétés Physiques et Mécaniques des Revêtements du LPMT. Je remercie donc Marie-Hélène Tuilier d'avoir apporté l'expertise complémentaire de son équipe à mon sujet de thèse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent à mes responsables de thèse, les docteurs Joël Patarin, Jean Daou et Gilles Arnold. Leur disponibilité, leur soutien et leur enthousiasme ont été déterminants au cours de ces trois années. Ils m'ont enseigné le sens de la rigueur, de l'autonomie et je leur suis très reconnaissante de la confiance qu'ils m'ont accordée tout au long du projet.

Je n'oublie pas le docteur Michel Soulard, qui m'a épaulée lors de la première année de thèse avant de partir en retraite. Ses remarques pertinentes et ses connaissances dans le domaine de l'adsorption de molécules organiques par des matériaux zéolithiques m'ont permis d'appréhender efficacement le sujet de recherche.

Evidemment, cette thèse n'aurait pas vu le jour sans le soutien de Madame Delphine Faye, qui l'a suivie et encadrée depuis Toulouse. Je remercie le Centre National d'Etudes Spatiales et le Centre National de la Recherche Scientifique pour le co-financement de ces travaux au travers d'une bourse Docteur-Ingénieur.

J'adresse mes plus sincères remerciements au docteur Pascale Massiani et au professeur Bao-Lian Su pour avoir accepté de rapporter le manuscrit. Mes remerciements vont également aux professeurs Marie-Hélène Tuilier et Albert Giraud pour leur participation à ce jury.

Je tiens à remercier chaleureusement tous les membres permanents du MPC qui ont su m'encourager au quotidien. J'ai une pensée particulière pour Laure, Habiba, et Ludovic : leur disponibilité, leur soutien technique et scientifique mais aussi (et surtout) leur bonne humeur et leur complicité m'ont beaucoup apporté au cours de ces trois années. Je n'oublie pas Myriam Brosse, qui m'a formée aux essais mécaniques et dont je retiens la gentillesse et l'attention. Un grand merci également à Sylvie et Rebecca pour leur accueil toujours souriant et leur générosité.

Au cours de cette thèse, j'ai eu l'occasion d'encadrer plusieurs stagiaires que je suis heureuse de remercier ici. Merci donc à Sondra, Jean-Michel, Anaïs, Timothée, Céline et Bouchaib.

Je ne saurai oublier les membres non-permanents que j'ai eu la chance de côtoyer au laboratoire. Je pense bien sûr à Lama, Taissire, Joachim, Mathieu et Mathias, les plus « anciens ». La relève a été assurée par Atika, Gaëtan et Guillaume dont le dynamisme promet d'animer l'ambiance de l'équipe. Une pensée particulière pour mes collègues de bureau, Khouloud et Guylaine, qui ont supporté mes sautes d'humeur et avec qui nous avons partagé quelques discussions féminines. Merci aussi à Anne-Flore pour son enthousiasme, à Pierre-Célestin pour sa compagnie agréable, et à Jérémy pour nos débuts dans le monde des zéolithes. Je pense également à mes « voisins polyméristes » à qui je dois de fabuleuses pauses café et des coups de main précieux.

Une triste pensée pour mon ami Billy. J'aurais aimé partager d'autres moments avec lui.

Je tiens à remercier mes amis Blésois et ENSCMulien pour leur compréhension. Un grand merci à mon entourage alsacien et à ma belle-famille pour leurs encouragements. Je n'oublie pas le soutien de ma famille de « ch'tis» et adresse mes plus affectueux remerciements à mes grands-parents.

Je remercie tout particulièrement mes parents, qui m'on soutenue de façon inconditionnelle depuis toutes ces années d'études et malgré des moments parfois difficiles. Merci pour tous ces kilomètres parcourus, au sens propre comme au sens figuré. Une tendre pensée pour mon « petit » frère Simon, dont je suis très fière et dont le soutien est précieux. Cette thèse est pour eux.

Enfin, mes remerciements s'adressent bien sûr à celui qui partage ma vie, Raphaël. Il a su faire preuve d'optimisme et de patience tout au long de ces trois années, et il en fallait ! Merci d'être là pour partager un avenir qui s'annonce très heureux.

Sommaire

Sommaire

Introduction

Introduction **1**

Chapitre I : État de l'art

1. Généralités sur les zéolithes **5**

1.1. Définitions 5

1.2. Synthèse des zéolithes 6

1.3. Propriétés et applications des zéolithes 8

1.4. Description des zéolithes utilisées au cours de la thèse 11

1.4.1. La zéolithe ZSM-5 (**MFI**) 11
1.4.2. Les zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**) 12
1.4.3. La zéolite Bêta (***BEA**) 14

2. Les zéolithes comme adsorbants moléculaires dans les satellites **15**

2.1. La contamination moléculaire en orbite 15

2.2. Propriétés d'adsorption des zéolithes 18

2.2.1. Adsorption d'alcanes 19
2.2.2. Adsorption de molécules aromatiques 22

3. La zéolithisation de supports **24**

3.1. Assemblages, membranes et films zéolithiques 24

3.2. Méthodes de synthèse des films et membranes zéolithiques 25

3.2.1. Méthode de synthèse *in-situ* 25
3.2.2. Méthode de synthèse par ensemencement et croissance secondaire 29
3.2.3. Dry Gel Conversion 30

3.3. Zéolithisation de supports métalliques 37

3.3.1. Généralités 37
3.3.2. Le cas de l'aluminium 42

3.4. Optimisation du dépôt zéolithique 47

3.5. Applications des films zéolithiques 49

4. Synthèse de films zéolithiques hybrides 51

5. Propriétés mécaniques des matériaux zéolithiques 56

5.1. Propriétés mécaniques des zéolithes 56

5.2. Propriétés mécaniques et adhésion des films zéolithiques 59

5.2.1. Mesure de la dureté et du module d'Young par nano-indentation 59
5.2.2. Tests de rayure 62
5.2.3. Test de quadrillage (norme ASTM) 63
5.2.4. Autres mesures d'adhésion 64

6. Propriétés mécaniques des alliages d'aluminium 65

7. Références bibliographiques 70

Chapitre II : Choix des substrats, protocole général de synthèse et techniques de caractérisation

1. Choix et description des substrats utilisés 77

2. Protocole général de synthèse des films zéolithiques hybrides 79

3. Techniques de caractérisation 82

4. Références bibliographiques 85

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de films de zéolithe ZSM-5 sur des substrats en aluminium

1. Optimisation du protocole de synthèse 87

1.1. Protocole de synthèse du film de zéolithe ZSM-5 87

1.2. Premières caractérisations microstructurales 88

1.3. Influence de la durée de synthèse 90

1.4. Influence de la quantité d'aluminium en solution 93

1.5. Influence du nettoyage à l'Alconox 97

2. Détermination du rapport molaire Si/Al des films de zéolithe ZSM-5 99

2.1. Affinement des paramètres de maille 99

2.2. Spectroscopie de fluorescence X 101

2.3. Cas du sodium 104

2.4. Réactivité des alliages d'aluminium 104

3. Propriétés d'adsorption des films de zéolithe ZSM-5 106

3.1. Manométrie d'adsorption d'azote 106

3.2. Adsorption de n-hexane 109

3.3. Cinétique d'adsorption du n-hexane 111

4. Propriétés mécaniques des matériaux zéolithiques 112

4.1. Tests de micro-indentation sur les cristaux de zéolithe ZSM-5 112

4.2. Tests de rayure 116

4.2.1. Film de zéolithe ZSM-5 brut de synthèse 116
4.2.2. Etude de la reproductibilité des résultats 120
4.2.3. Influence de la calcination 122
4.2.4. Influence de la taille des cristaux 123

5. Conclusion 125

6. Références bibliographiques 127

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de films zéolithiques hybrides sur des alliages d'aluminium

1. Film zéolithique hybride ZSM-5 (MFI) et EMC-1 (FAU) 129

1.1. Publication soumise au journal *Microporous and Mesoporous Materials* 131

1.2. Compléments d'information sur les films zéolithiques hybrides ZSM-5 et EMC-1 140

1.2.1. Influence de la durée de croissance secondaire du film de zéolithe EMC-1 ... 140
1.2.2. Mise en évidence de la sélectivité du matériau hybride 144

2. Film zéolithique hybride ZSM-5 (MFI) et EMC-2 (EMT) 145

2.1. Optimisation du protocole de synthèse 145

2.1.1. Influence de la durée de synthèse 145
2.1.2. Influence de l'étape d'ensemencement 148

2.2. Caractérisation mécanique 149

3. Film zéolithique hybride ZSM-5 (MFI) et Bêta (*BEA) **151**

4. Conclusion **161**

5. Références bibliographiques **162**

Chapitre V : Influence du procédé d'élaboration des films zéolithiques sur les propriétés mécaniques du substrat

1. Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 7075 au cours du procédé d'élaboration des films zéolithiques **165**

1.1. Influence des étapes de zéolithisation 168

1.2. Influence de l'étape de calcination 170

2. Optimisation de l'étape de calcination **172**

3. Conclusion **175**

4. Références bibliographiques **177**

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et Perspectives **178**

Annexes

A-1 : Synthèse des matériaux zéolithiques ..... **A1 - 1 à 12**

A-2 : Techniques de caractérisation ..... **A2 - 1 à 22**

A-3 : Synthèse d'objets zéolithiques par Dry Gel Conversion ..... **A3 - 1 à 10**

A-4 : Synthèse de films zéolithiques de type *BEA sur des alliages d'aluminium . **A4 - 1 à 4**

A-5 : Pastillage de poudres zéolithiques commerciales ..... **A5 - 1 à 29**

Introduction

Introduction

Dans le contexte exigeant du maintien des performances des systèmes satellitaires, l'industrie spatiale se doit d'être vigilante face au problème de la contamination des surfaces critiques, et d'innover afin d'en maîtriser les différents aspects. En effet, la longévité des instruments embarqués peut être fortement altérée par les phénomènes de contamination particulaire et moléculaire. Ce dernier est provoqué par le dégazage sous vide des matériaux polymères constitutifs du satellite et génère des molécules polluantes qui peuvent se déposer sur les optiques ou les revêtements de contrôle thermique. De plus, en présence de rayonnements UV, la dégradation des propriétés thermo-optiques du matériel embarqué peut être aggravée par la fixation photochimique de contaminants. Pour limiter les risques de pollution, des méthodes conventionnelles sont réalisées au sol et consistent en un nettoyage minutieux des instruments et un pré-dégazage extensif sous vide thermique des matériaux. Ces méthodes sont néanmoins coûteuses en temps et en argent et peu efficaces pour contrôler la contamination qui a lieu lors du lancement du satellite (environnement de la coiffe du lanceur, phénomène de dépressurisation et moteurs d'apogée du lanceur). C'est dans ce contexte que l'utilisation d'adsorbants moléculaires en vol est apparue comme une alternative intéressante. De par leur surface spécifique, leur légèreté et leur grande stabilité thermique, les solides poreux présentent en effet de nombreux avantages.

Initiées depuis une vingtaine d'années par l'agence spatiale américaine (NASA, National Aeronautics and Space Administration), les recherches sur le sujet ont permis d'identifier une famille de matériaux poreux efficaces pour le piégeage et la rétention des molécules polluantes communément dégazées en orbite. Lors du projet WFPC-2 (Wide Field / Planetary Camera 2) de 1994, la NASA lance en effet une étude sur l'utilisation de différents adsorbants moléculaires dont le but est de limiter la condensation d'espèces chimiques à la surface de la caméra CDD embarquée. Il s'est ainsi avéré que l'alumine, les silices mésoporeuses et les charbons actifs ne permettent pas de retenir efficacement les molécules polluantes en raison de la géométrie et de la taille non adaptées de leurs pores. En revanche, les zéolithes, de par leur structure microporeuse compatible avec la dimension des molécules visées, sont des solides de choix pour le contrôle de la contamination moléculaire en orbite. Dans le cas précis, la zéolithe 13 X a permis de diminuer de moitié la contamination de la caméra étudiée.[1]

C'est pourquoi cette problématique fait l'objet d'une collaboration pérenne entre le CNES (Centre National d'Etudes Spatiales) et l'équipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC) de

l'Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M). En effet, deux précédentes thèses réalisées au sein du laboratoire et initiées par l'agence spatiale française ont permis de sélectionner les types structuraux **MFI**, **FAU**, **EMT** et ***BEA** comme les zéolithes présentant les propriétés d'adsorption et de rétention les plus intéressantes.[2] Dans un second temps, la mise en forme de ces zéolithes habituellement utilisées à l'état de poudre a également été étudiée. En effet, les films zéolithiques déposés sur des pièces de structure revêtent un intérêt particulier de par leur légèreté, leur résistance mécanique et thermique et la capacité de les intégrer directement dans la structure des satellites. De plus, le risque d'une contamination secondaire due à des matériaux pulvérulents est réduit considérablement. Au cours de sa thèse, A. Jakob a ainsi synthétisé des films de zéolithes Bêta (***BEA)** et Faujasite (**FAU**) sur des supports en verre et des fibres de carbone respectivement.[3]

Cette troisième thèse s'inscrit dans la continuité de la problématique engagée par le CNES. Afin de prendre en compte au mieux les impératifs de l'industrie spatiale, l'objectif de ces travaux a ainsi porté sur la zéolithisation de substrats en aluminium, et notamment l'alliage 7075 qui constitue majoritairement la structure des satellites. Les propriétés mécaniques remarquables de l'aluminium allié sont en effet à l'origine de sa qualification pour des domaines aussi exigeants que la construction aéronautique et spatiale. Néanmoins, la stabilité chimique de ces surfaces métalliques n'est pas suffisante face aux milieux de synthèse agressifs de certaines zéolithes. Parmi elles, on retrouve les représentantes des types structuraux **FAU, EMT** et ***BEA** sélectionnées pour leurs capacités d'adsorption et de rétention des molécules polluantes. Pour que l'intégrité du substrat en aluminium soit conservée lors de la synthèse des films zéolithiques, il est donc nécessaire de passiver la surface. Nous verrons dans ce manuscrit que grâce aux données de la bibliographie, la synthèse d'un revêtement protecteur lui-même zéolithique a été optimisée. Ce film, de type structural **MFI**, est d'autant plus intéressant pour nos recherches qu'il peut jouer un double rôle : non calciné, il protège le substrat métallique tandis qu'une fois sa porosité libérée, il est capable d'adsorber des composés organiques volatils. De plus, l'enjeu majeur de cette étude est de favoriser l'adsorption d'une large gamme de molécules organiques gênant le bon fonctionnement des satellites. Pour cela, des films hybrides composés de deux zéolithes différentes ont été synthétisés. L'utilisation d'une formulation zéolithique permet en effet d'associer, dans un même matériau, les propriétés d'adsorption sélectives de chacun des solides microporeux. Les films zéolithiques élaborés au cours de cette thèse doivent par ailleurs répondre à un certain nombre de critères tels que l'homogénéité, la densité, une épaisseur suffisamment élevée et une excellente adhésion au substrat. Ce dernier point, de même que les propriétés

mécaniques des cristaux zéolithiques et des substrats en aluminium, ont été particulièrement étudiés au travers de tests réalisés au sein de l'équipe Propriétés Physiques et Mécaniques des Revêtements (PPMR) du Laboratoire de Physique et Mécanique Textile (LPMT).

Ce manuscrit s'organise donc en cinq chapitres qui permettent, au travers d'une étude bibliographique et d'essais expérimentaux, de développer le sujet de la zéolithisation multicouche de substrats en aluminium pour une application de décontamination moléculaire des satellites en orbite.

Le premier chapitre dressera un état de l'art du domaine des revêtements zéolithiques. Dans un premier temps, après quelques généralités sur les solides microporeux, les zéolithes **MFI**, **FAU**, **EMT** et ***BEA** sélectionnées pour la synthèse des films élaborés au cours de cette thèse seront décrites. Les capacités d'adsorption de ces zéolithes seront ensuite mises en avant, ainsi que l'utilisation de ces matériaux comme adsorbants moléculaires dans les satellites. La problématique de la zéolithisation de supports à proprement parler sera développée dans un second temps, qu'il s'agisse des différentes méthodes de synthèse, des mécanismes qui les gouvernent ou des diverses stratégies adoptées pour optimiser le dépôt. La réactivité de surface des substrats métalliques, et plus particulièrement des substrats à base d'aluminium, sera abordée plus en détail, de même que l'élaboration des films zéolithiques hybrides. Enfin, cette étude bibliographique se conclura par la détermination des propriétés mécaniques des cristaux et des films zéolithiques. Puisque les sollicitations thermiques subies par les alliages d'aluminium lors du procédé de zéolithisation et de calcination modifient leurs aspects métallurgiques, ces derniers seront également présentés. L'énumération des différentes techniques permettant de caractériser l'adhésion des films microporeux aux substrats mettra en avant l'originalité de nos travaux.

Le second chapitre présentera de façon succincte les substrats étudiés au cours de la thèse et le protocole général d'élaboration des films zéolithiques. Les différentes techniques expérimentales utilisées pour la caractérisation physico-chimique et mécanique des matériaux seront également énumérées et présentées en détail en annexe A-2.

Le chapitre III sera dédié aux films zéolithiques monocouche de type **MFI,** qui représentent une étape primordiale dans l'élaboration des films hybrides. L'optimisation des conditions de synthèse, l'influence du pré-traitement et de la nature des substrats en aluminium, la capacité d'adsorption du film ainsi que son adhésion aux supports seront autant de points abordés.

Le chapitre IV développera quant à lui la problématique des films zéolithiques hybrides composés de deux des zéolithes de type **MFI**, **FAU**, **EMT** ou ***BEA**. Selon un même protocole

en trois étapes, différents films ont pu être élaborés et ces derniers ont fait l'objet d'articles soumis à comité de lecture directement intégrés au chapitre. La nécessité d'une étape d'ensemencement des substrats, l'accessibilité de la porosité des deux couches zéolithiques et la bonne adhésion des films hybrides aux substrats ont ainsi pu être vérifiées.

Le cinquième et dernier chapitre sera consacré au comportement mécanique des alliages d'aluminium après diverses étapes du processus de zéolithisation. Dans l'optique d'une application spatiale, il est en effet judicieux de s'intéresser à la modification des propriétés mécaniques de ces substrats qui en font des matériaux uniques qualifiés pour la construction des satellites. La dureté et le module d'Young des alliages d'aluminium s'avèrent effectivement altérés par les différents traitements chimiques et thermiques qu'ils subissent. Pour éviter ce phénomène, l'étape de calcination finale des matériaux sera ainsi optimisée.

Enfin, les principaux résultats de cette étude ainsi que certaines des nombreuses perspectives qui en découlent seront évoqués dans une conclusion générale.

---

[1] J. B. Barengoltz, S. Moore, D. Soules, G. Voecks, *JPL Publication* 1994, *94-001*.

[2] H. Kirsch-Rodeschini, Contrôle De La Contamination Moléculaire Par Adsorption Sur Des Solides Poreux, Université de Haute Alsace, 2005.

[3] A. Jakob, Etude De L'adsorption De Molécules Organiques Sur Des Supports Zéolithisés, Université de Haute Alsace, 2009.

Chapitre I

État de l’art

Sommaire du Chapitre I

1. Généralités sur les zéolithes 5

1.1. Définitions 5

1.2. Synthèse des zéolithes 6

1.3. Propriétés et applications des zéolithes 8

1.4. Description des zéolithes utilisées au cours de la thèse 11

1.4.1. La zéolithe ZSM-5 (**MFI**) 11
1.4.2. Les zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**) 12
1.4.3. La zéolithe Bêta (***BEA**) 14

2. Les zéolithes comme adsorbants moléculaires dans les satellites 15

2.1. La contamination moléculaire en orbite 15

2.2. Propriétés d'adsorption des zéolithes 18

2.2.1. Adsorption d'alcanes 19
2.2.2. Adsorption de molécules aromatiques 22

3. La zéolithisation de supports 24

3.1. Assemblages, membranes et films zéolithiques 24

3.2. Méthodes de synthèse des films et membranes zéolithiques 25

3.2.1. Méthode de synthèse *in-situ* 25
3.2.2. Méthode de synthèse par ensemencement et croissance secondaire 29
3.2.3. Dry Gel Conversion 30

3.3. Zéolithisation de supports métalliques 37

3.3.1. Généralités 37
3.3.2. Le cas de l'aluminium 42

3.4. Optimisation du dépôt zéolithique 47

3.5. Applications des films zéolithiques 49

4. Synthèse de films zéolithiques hybrides 51

5. Propriétés mécaniques des matériaux zéolithiques 56

5.1. Propriétés mécaniques des zéolithes 56

5.2. Propriétés mécaniques et adhésion des films zéolithiques 59

5.2.1. Mesure de la dureté et du module d'Young par nano-indentation 59
5.2.2. Tests de rayure 62
5.2.3. Test de quadrillage (norme ASTM) 63
5.2.4. Autres mesures d'adhésion 64

6. Propriétés mécaniques des alliages d'aluminium 65

7. Références bibliographiques 70

Chapitre I : État de l'art

Les travaux de thèse présentés dans ce manuscrit ont pour objectif d'élaborer des films zéolithiques sur des substrats en aluminium. Cette étude motivée par le CNES a pour but général de limiter le phénomène de contamination moléculaire impactant certains instruments embarqués dans les satellites. Les matériaux synthétisés doivent donc répondre à divers critères tels que la capacité d'adsorber une large gamme de polluants, une tenue mécanique compatible avec une utilisation spatiale et l'absence de génération de particules. Par conséquent, ce chapitre bibliographique décrit en premier lieu les différentes zéolithes utilisées au cours de nos travaux. Dans un second temps, les études de la littérature sur la mise en forme de ces solides microporeux en tant que films monocouches ou bicouches supportés par des substrats de diverses natures seront présentées et discutées. Enfin, une analyse des travaux publiés sur la détermination des propriétés mécaniques des matériaux zéolithiques complètera l'étude bibliographique.

1. Généralités sur les zéolithes

1.1. Définitions

Au sens étymologique, zéolithe signifie « pierre qui bout » (du grec *zein*, bouillir et *lithos*, la pierre). Cette dénomination est en effet issue des observations du minéralogiste suédois A.F. Cronstedt qui a mis en avant la structure poreuse du matériau[1]. En 1985, l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) attribue un classement aux différentes familles de matériaux poreux[2] : si les zéolithes appartiennent au domaine microporeux caractérisé par des tailles de pores inférieures à 2 nm, il existe également des solides dits mésoporeux dont la structure organisée présente des ouvertures de pores comprises entre 2 et 50 nm. C'est le cas par exemple des solides de type M41S dont les parois minérales sont amorphes. Enfin, les matériaux macroporeux tels que les verres poreux se caractérisent par une taille de pores supérieure à 50 nm.

Les zéolithes sont des tectoaluminosilicates cristallisés, ce qui signifie que leur charpente résulte de l'assemblage tridimensionnel de tétraèdres TO_4, où T représente généralement les atomes de silicium ou d'aluminium. D'après la règle de Loewenstein, le rapport Si/Al est nécesairement supérieur ou égal à 1[3], mais peut atteindre l'infini dans le cas des zéolithes purement siliciques aussi appelées zéosils. Deux tétraèdres adjacents sont liés par un atome d'oxygène et peuvent s'organiser de nombreuses façons qui sont autant de topologies de charpente différentes. Chaque structure zéolithique est définie par un code de trois lettres majuscules attribué par la commission

structure de l'IZA (International Zeolite Association)[4]. A l'heure actuelle, plus de 200 types structuraux sont recensés. Les zéolithes se distinguent des tectosilicates denses tel que le quartz, par une structure poreuse exprimée en nombre de tétraèdres TO_4 / 1000 $Å^3$ inférieur à 21. L'arrangement des tétraèdres forme donc un réseau cristallin qui définit un système de canaux et de cavités de dimensions moléculaires, réparti de façon périodique dans l'espace et communiquant avec le milieu extérieur. Ces caractéristiques sont à l'origine de l'appellation « tamis moléculaire » couramment rencontrée pour qualifier les zéolithes[5]. Au sein de la microporosité organisée de ces matériaux, des molécules d'eau ainsi que des cations de compensation sont localisés. En effet, si une zéolithe purement silicique présente une charpente électriquement neutre, la substitution d'un atome de Si^{IV} par un atome d'Al^{III} induit une charge négative au sein des squelettes aluminosiliciques. La neutralité électrique est alors assurée par la présence de cations occlus dans la porosité. De manière générale, la formule chimique d'une zéolithe peut donc s'écrire de la façon suivante :

$$x\, M_{\frac{n}{2}}\left(Si_{1-x}Al_xO_2\right), y\, H_2O$$

avec $x \in [0\,;0{,}5]$ et n = 1 ou 2 pour un cation M respectivement divalent ou monovalent.

Pour une même structure zéolithique définie par un code de trois lettres, la composition chimique de la charpente minérale peut varier. Ainsi, les zéolithes ZSM-5 et Silicalite-1 ont toutes les deux une structure de type **MFI**, la ZSM-5 étant aluminosilicique tandis que la Silicalite-1 correspond à la forme purement silicique. Il en résulte des propriétés et des applications différentes de chaque matériau.

Aujourd'hui, le terme zéolithe a été étendu aux solides microporeux cristallisé à base de silice dans lesquels une partie des atomes de silicium et d'aluminium sont substitués par un élément de valence équivalente. Ainsi l'atome T peut également désigner Fe, B, Ga, Ti, Ge, …[6]. Au sens plus large, les matériaux isostructuraux des zéolithes et exempts de silicium sont appelés « matériaux zéolithiques apparentés ».

1.2.Synthèse des zéolithes

La cristallisation des zéolithes a lieu habituellement dans des conditions hydrothermales. Pour cela, un gel de synthèse contenant les sources des éléments de charpente (Si, Al), des ions minéralisateurs (OH^- ou F^-), un agent structurant minéral ou organique et un solvant (l'eau dans la grande majorité des cas) est soumis à une température inférieure à 200°C sous une pression autogène. Les agents minéralisateurs favorisent la solubilisation des espèces réactives du gel en formant des silicates. Lorsque l'anion hydroxyde est utilisé, comme c'est le cas pour les zéolithes

synthétisées au cours de cette thèse, le pH du milieu réactionnel est très basique (de 11 à 14). En ce qui concerne les agents structurants, des cations alcalins (Na^+, K^+) et alcalino-terreux (Mg^{2+}, Ca^{2+}) ont été historiquement utilisés pour jouer ce rôle : les zéolithes A (**LTA**)[7] et X (**FAU**)[8] ont ainsi été synthétisées dès la fin des années 1950. Dans la fin des années 1960, l'introduction des agents structurants organiques dans les milieux de synthèse des zéolithes a été une avancée majeure (Figure 1-1). Des matériaux de topologie connue mais à plus haute teneur en silice, de même que des nouvelles structures zéolithiques, ont alors été découvertes en utilisant par exemple des cations ammonium quaternaire (RN_4^+)[9]. La zéolithe Bêta, de type structural ***BEA**, a ainsi été synthétisée pour la première fois par Wadlinger *et al.* en 1967[10].

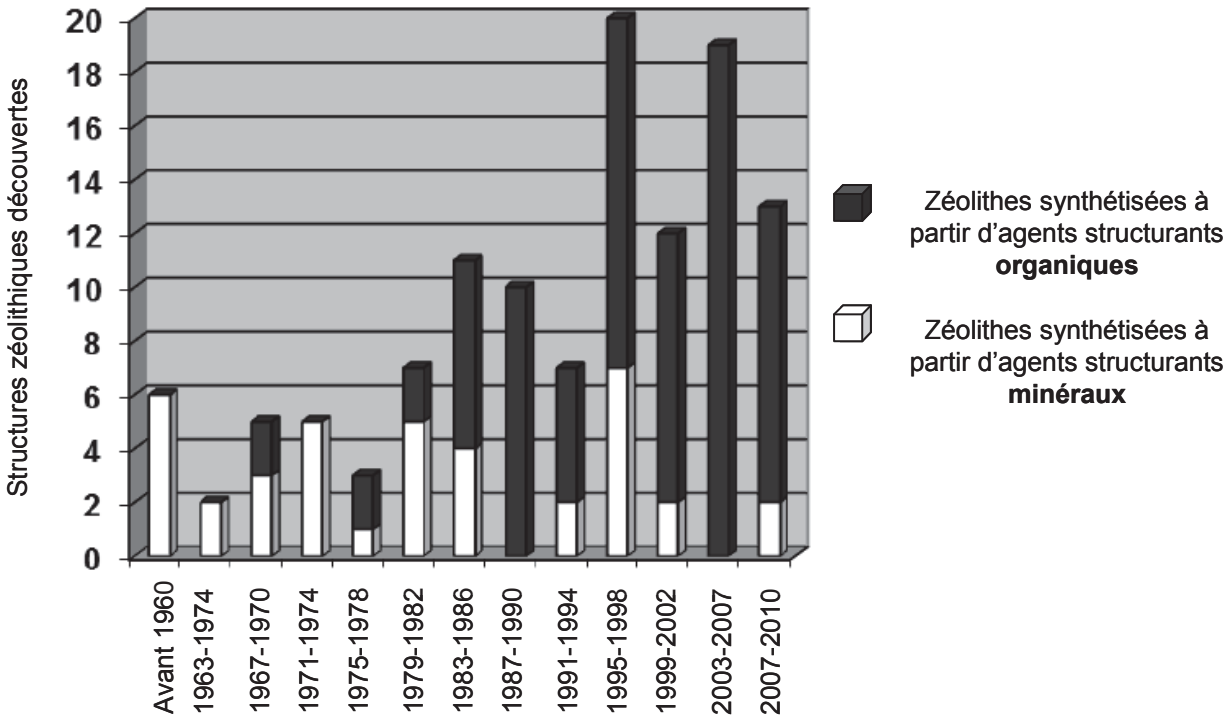


Figure 1-1 : Historique des découvertes des structures zéolithiques formées à partir d'agents structurants minéraux et organiques[11].

Qu'ils soient minéraux ou organiques, les agents structurants sont occlus dans la porosité de la zéolithe à la fin de la synthèse hydrothermale. Afin de rendre accessible les pores du matériau, une étape d'échange ionique (cas des structurants minéraux) ou de calcination (cas des structurants organiques) est donc nécessaire. La calcination a lieu en général sous atmosphère oxydante aux alentours de 500°C, ce qui présage de la très bonne résistance thermique des matériaux zéolithiques.

1.3. Propriétés et applications des zéolithes

Comme nous l'avons décrit précédemment, la principale caractéristique des zéolithes est leur microporosité organisée composée d'un système de canaux et de cavités aux dimensions moléculaires. Cette structure poreuse leur confère par ailleurs une surface spécifique très élevée, de l'ordre de 300 à 900 m²/g. Les zéolithes synthétiques présentent peu de défauts et une stabilité thermique et mécanique compatibles avec une utilisation à l'échelle industrielle. On recense trois grands types d'application à forte valeur ajoutée : la catalyse, l'échange ionique et la séparation par adsorption sélective. Le Tableau 1-1 présente une liste des structures zéolithiques majoritairement utilisées dans l'industrie.

Tableau 1-1 : Structures zéolithiques utilisées en industrie[12].

Type structural zéolithique	Application industrielle
LTA	Echange ionique, séparation, adsorption
FAU, MOR	Adsorption, catalyse
LTL	Catalyse (aromatisation)
MFI	Adsorption, catalyse
***BEA**	Catalyse
CHA	Catalyse (conversion du méthanol en oléfine)
FER	Catalyse
AEL, TON	Catalyse (isomérisation des paraffines)
MTW	Catalyse

En catalyse, et plus particulièrement dans l'industrie pétrochimique, les propriétés acides des zéolithes sont exploitées[13]. Les cations de compensation contenus dans la microporosité des zéolithes aluminosiliciques sont en effet à l'origine de sites acides dans la forme protonée des zéolithes. La taille des pores, de même que leur morphologie bien définie, induit de plus une sélectivité des réactions catalytiques et la synthèse d'une molécule de diamètre cinétique compatible avec l'ouverture des pores de la zéolithe sera ainsi favorisée. De nombreuses revues traitent de l'utilisation des zéolithes en catalyse et Venuto *et al.*[14] dressent par exemple un panorama des réactions catalysées par des matériaux zéolithiques. La conversion du méthanol en oléfines légères, étape primordiale dans le procédé de conversion du méthanol en essence, a par ailleurs été étudiée en détail par Froment *et al.*[15] qui comparent l'efficacité de la réaction catalytique en fonction des ouvertures de pores des différentes zéolithes. Le pouvoir catalytique des zéolithes peut également

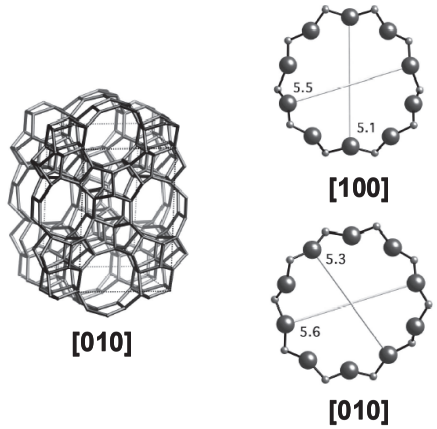
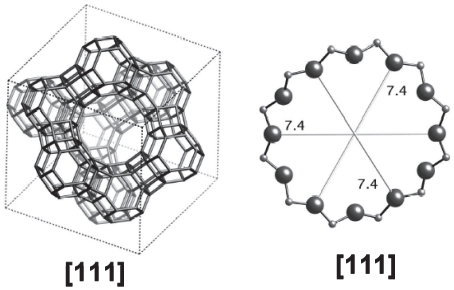
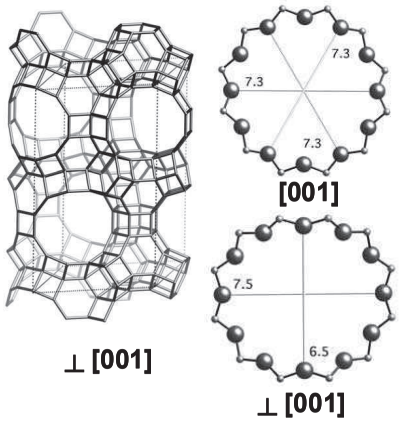
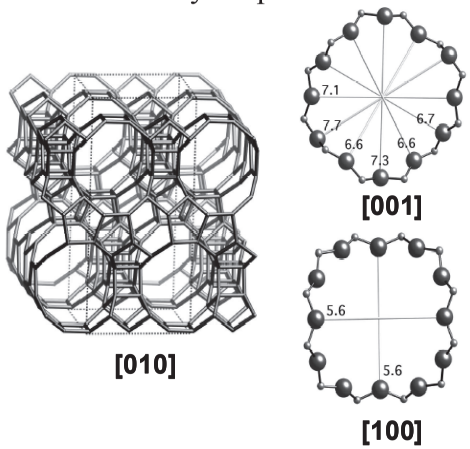
être modifié par l'incorporation de métaux nobles tels que le palladium au sein de la porosité des matériaux, formant ainsi des catalyseurs bifonctionnels[16].

70% du marché des zéolithes concerne leur utilisation en tant qu'échangeurs ioniques, notamment dans les lessives dites sans phosphates. En effet, les zéolithes à hautes teneurs en aluminium telle que la zéolithe A (**LTA**) présentant un rapport molaire Si/Al égal à 1, ont la capacité d'échanger les cations de compensation Na^{+} occlus dans leur porosité par des cations Ca^{2+} et Mg^{2+}. L'eau est alors moins dure et le pouvoir moussant de la lessive conservée. L'échange ionique est également utilisé dans la protection de l'environnement où les zéolithes permettent de traiter les eaux usées en piégeant les ions ammonium et les atomes lourds (Pb, Cr, Cd) et de décontaminer les effluents nucléaires. Ainsi la rétention d'isotopes radioactifs ($^{137}Cs^{+}$, $^{90}Sr^{2+}$, $^{90}Y^{2+}$, $^{226}Ra^{2+}$) présents même à l'état de trace est efficace au sein de la porosité des zéolithes de type **FER**, **LTA** ou **MOR**[17,18].

Enfin, la troisième grande application des zéolithes se situe dans le domaine de l'adsorption et de la séparation. La propriété remarquable mise en jeu ici provient de la similitude entre taille des pores et diamètre cinétique des molécules courantes. De plus, la présence d'aluminium au sein de la charpente minérale est à l'origine de propriétés hydrophiles de la zéolithe, tandis qu'un squelette purement silicique lui confère des propriétés hydrophobes. Etant donné la grande diversité des structures et des compositions chimiques des zéolithes, ces matériaux ont fait leur preuve en tant qu'adsorbants d'eau et de molécules organiques. La zéolithe hydrophile de type **LTA** est par exemple utilisée pour piéger l'humidité dans les doubles vitrages, tandis que la clinoptilolite (**HEU**) est un complément alimentaire des animaux, piégeant l'ammoniac présent dans leur système digestif. L'industrie pétrolière utilise également les zéolithes pour la désulfurisation des carburants d'avions ou pour séparer les différentes fractions pétrolières[19]. Dans les fractions de kérosène, plus de 99% des alcanes linéaires sont ainsi séparés des alcanes aromatiques grâce à la zéolithe A échangée au magnesium[20], tandis que la zéolithe Y (**FAU**) permet la séparation des isomères para- et méta- du xylène[21].

Les propriétés d'adsorption des zéolithes sont particulièrement intéressantes pour l'application visée par le CNES. En effet, la contamination moléculaire est un problème majeur des satellites en orbite et les zéolithes ont montré leur efficacité pour y remédier. Le paragraphe 2 est consacré à cette problématique bien particulière. Les zéolithes à l'étude au cours de cette thèse ont notamment été choisies pour leurs capacités d'adsorption. La zéolithisation de substrats en aluminium par des zéolithes de type **MFI, FAU, EMT** et ***BEA** a constitué plus particulièrement l'objectif des travaux présentés ici et ces types structuraux sont brièvement présentées dans le Tableau 1-2, puis plus en détail dans le paragraphe 1.4.

Tableau 1-2 : Brève description cristallographique des zéolithes utilisées au cours de cette thèse[4].

Zéolithe de type MFI	Zéolithe de type FAU	Zéolithe de type EMT	Zéolithe de type *BEA
			Polymorphe A 
Brut de synthèse : Système orthorhombique, Groupe d'espace Pnma Après calcination si Si/Al > 85 : Système monoclinique, Groupe d'espace $P2_1/n$	Système cubique à faces centrées, Groupe d'espace $Fd\bar{3}m$	Système hexagonal, Groupe d'espace $P6_3/mmc$	Polymorphe A : Système quadratique, Groupe d'espace $P4_122$ et $P4_322$ Polymorphe B : Système monoclinique, Groupe d'espace C2/c
Ouverture des pores délimitée par 10 tétraèdres TO_4, T = Al, Si	Ouverture des pores délimitée par 12 tétraèdres TO_4, T = Al, Si	Ouverture des pores délimitée par 12 tétraèdres TO_4, T = Al, Si	Ouverture des pores délimitée par 12 tétraèdres TO_4, T = Al, Si
Système poreux : 3D Pour le système orthorhombique : Canaux rectilignes selon [010], pores quasi-circulaires 5,3 à 5,6 Å Canaux sinusoïdaux selon [100], pores elliptiques 5,5 x 5,1 Å	Système poreux : 3D Structure à cages Pores 7,4 x 7,4 Å	Système poreux : 3D Structure à cages et à canaux Canaux rectilignes selon [001], pores 7,3 x 7,3 Å Pores 6,3 x 7,5 Å selon la direction perpendiculaire à [001]	Système poreux : 3D 2 systèmes selon [100], pores elliptiques 6,6 x 7,7 Å 1 système selon [001], pores 5,6 x 5,6 Å
17,9 éléments T/1000 $Å^3$	13,3 éléments T/1000 $Å^3$	12,9 éléments T/1000 $Å^3$	15,3 éléments T/1000 $Å^3$
Silicalite-1 : Purement silicique ZSM-5 : 8 < Si/Al < 500	Faujasite X : 1 < Si/Al < 1,5 Faujasite Y : Si/Al > 1,5 → EMC-1 : 3 < Si/Al ≤ 4	EMC-2 : 3 < Si/Al ≤ 4	7 < Si/Al < ∞

1.4. Description des zéolithes utilisées au cours de la thèse

1.4.1. La zéolithe ZSM-5 (MFI)

Le type structural **MFI** (**M**obil **FI**ve) est apparu pour la première fois en 1972 lors de la synthèse de la zéolithe ZSM-5 aluminosilicique (Zeolite Socony Mobil n°5) rendue possible grâce à l'introduction du cation tétrapropylammonium comme agent structurant au sein du milieu réactionnel[22]. Cinq ans plus tard, l'Union Carbide Corporation revendique une zéolithe isostructurale mais purement silicique dénommée Silicalite-1[23]. Ces deux zéolithes sont les représentant les plus courants du type structural **MFI** mais la substitution isomorphique des éléments de charpente Si et Al par des atomes de degré d'oxydation III ou IV (Ti, Ge, B, Fe, …) a permis le développement de nombreux matériaux zéolithiques de type **MFI**.

La maille élémentaire de la structure cristalline **MFI** contient 96 tétraèdres TO_4, d'où la formule chimique générale de ces matériaux : $\left| M_n\ yH_2O \right|\ [Al_nSi_{(96-n)}O_{192}]$, n < 12, y variable et M = H ou Na. Brutes de synthèse, les zéolithes de type **MFI** cristallisent dans le système orthorhombique. Sous forme calcinée, les zéolithes présentant un rapport molaire Si/Al > 85 adoptent la symétrie monoclinique tandis que les ZSM-5 fortement aluminées (Si/Al < 85) conservent la symétrie orthorhombique[24]. Il s'agit en réalité d'un phénomène réversible de transition entre les symétries orthorhombique et monoclinique et la température de transition dépend fortement du nombre d'atomes d'aluminium de la charpente minérale. En effet, plus la zéolithe est aluminée, plus la température de transition diminue (T_t < 0°C pour Si/Al < 55, 44 < T_t < 52°C pour Si/Al = ∞). L'adsorption d'alcanes linéaires composés de plus de quatre atomes de carbone engendre le même effet sur la Silicalite-1 dont la température de transition est alors diminuée d'environ 30°C. Selon Hay *et al.*[25], l'adsorption à température ambiante de molécules organiques telles que le benzène monosubstitué ou non, le cyclohexane, le méthanol et l'éthanol n'induit pas de transition de phase. Excepté pour le cyclohexane, ce point est controversé par Smurr *et al.*[26] qui montrent par simulation une transition de la symétrie monoclinique vers la symétrie orthorhombique lors de l'adsorption de p-xylène et de benzène dans la Silicalite-1.

La porosité des zéolithes de type **MFI** est définie par l'existence de deux systèmes de canaux dont l'ouverture est délimitée par des cycles à 10 tétraèdres TO_4 et dont l'intersection constitue une cavité sphérique disponible pour l'adsorption de molécules. Une maille élémentaire contient quatre de ces intersections et une représentation schématique du système poreux est donnée sur la Figure 1-2.

(a)

Géométrie du système de canaux	Direction	Ouverture des pores	Pourcentage relatif*
Canaux droits (L = 4,8 Å)	Parallèles à l'axe [010]	Quasi-circulaire 5,3 à 5,6 Å	33
Canaux sinusoïdaux (L = 7,8 Å)	Dans le plan (100)	Elliptiques 5,5 x 5,1 Å	45
Intersection des deux systèmes de canaux		Cavité quasi-sphérique, 5,2 Å de diamètre	22

*Pourcentage relatif calculé à partir du volume représenté par chaque type de site d'adsorption (Volume total = 339 $Å^3$), adapté de la thèse d'H. Kirsch-Rodeschini[27].

(b)

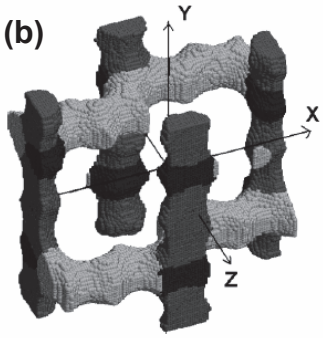


Figure 1-2 : (a) Tableau décrivant le système poreux de la structure **MFI** et (b) Représentation schématique des systèmes de canaux droits (gris foncé), sinusoïdaux (gris clair) et de leurs intersections (noir).

1.4.2. Les zéolithes EMC-1 (FAU) et EMC-2 (EMT)

Les Faujasites, c'est-à-dire les zéolithes de type structural **FAU**, se divisent en plusieurs familles déterminées par le rapport molaire Si/Al de la maille :

- Les zéolithes X, dont le rapport molaire Si/Al est compris entre 1 et 1,5
- Les zéolithes Y, dont le rapport molaire Si/Al est supérieur à 1,5

Dans les conditions de synthèse habituelles impliquant le cation Na^+ comme agent structurant minéral, il est impossible de former des zéolithes Y présentant un rapport molaire Si/Al supérieur à 3, à moins d'effectuer un traitement de désalumination. C'est le cas par exemple de la zéolithe commerciale USY de rapport Si/Al = 7. En 1990, Delprato *et al.*[28] ont directement obtenu des Faujasites plus siliciques (Si/Al compris entre 3 et 4) en introduisant des éthers-couronnes comme agent structurants organiques. C'est le cas de la zéolithe EMC-1, de symétrie cubique identique à celle des zéolithes X et Y, synthétisée à partir du 15-crown-5 et présentant des cristaux de morphologie bi-pyramidale habituelle.

Les Faujasites cristallisent dans le système cubique à faces centrées avec un paramètre de maille généralement compris entre 24 et 26 Å selon le nombre d'atomes d'aluminium présents dans la charpente zéolithique*. La structure **FAU** est formée par l'assemblage d'unités sodalites reliées par des prismes droits à base hexagonale (unités D6R). Cet agencement forme un système de pseudo-canaux tridimensionnels dont les ouvertures sont délimitées par un cycle à 12 tétraèdres TO_4 de 7,4 Å de diamètre. La jonction de ces canaux donne naissance à une cavité plus grande appelée supercage ou cage α et constitue la microporosité des zéolithes de type **FAU** (Figure 1-3).

* Les liaisons Si-O (1,62 Å) sont plus courtes que les liaisons Al-O (1,74 Å).

Une maille élémentaire contient 8 supercages et 192 tétraèdres, menant à la formule chimique suivante :

$\left| M_{n/m}\ yH_2O \right|\ [Al_nSi_{(192-n)}O_{384}]$ avec $n \leq 96$ et M^{m+} des cations de compensation de valence m^+.

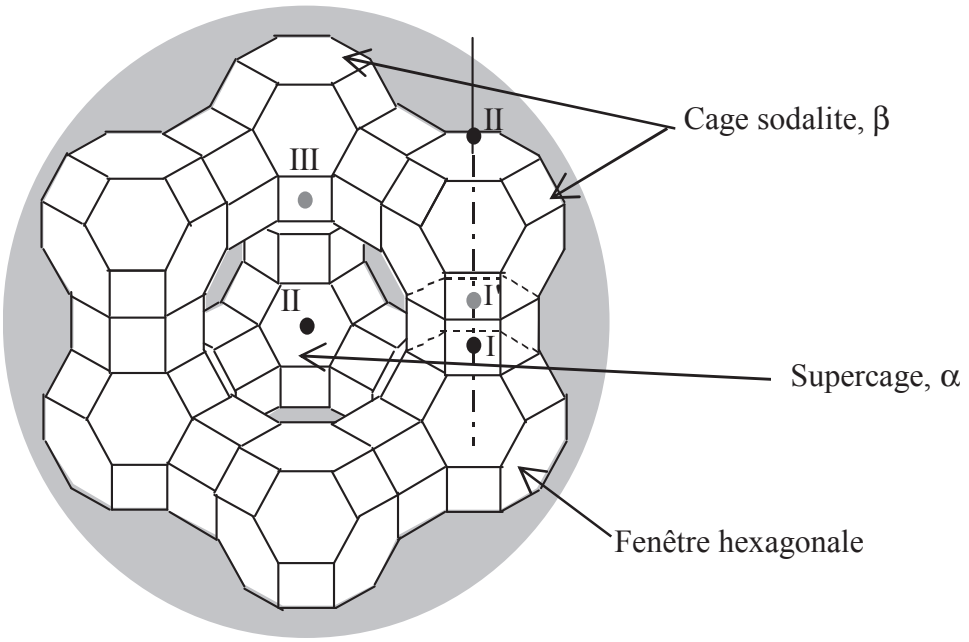


Figure 1-3 : Représentation de la structure cristalline d'une supercage de Faujasite et de ses différents sites d'adsorption dénomés par des chiffres romains. Les atomes d'aluminium et de silicium sont situés à l'intersection des arêtes.

Les travaux mulhousiens de Delprato *et al.* sur la synthèse de Faujasites hautement siliciques a également abouti à l'obtention d'un analogue hexagonal de la zéolithe EMC-1 : un nouveau type structural désigné par le code **EMT** a ainsi été mis en évidence. Dans les mêmes conditions de synthèse que la zéolithe EMC-1 (composition chimique du gel précurseur, température et durée du traitement hydrothermal), la zéolithe EMC-2 a été formée à partir de l'éther-couronne 18-crown-6 comme agent structurant. La différence entre les types **FAU** et **EMT** relève de la relation de symétrie existant entre deux cages sodalites ayant pour conséquence les séquences d'empilement des «feuillets Faujasite » représentés dans la Figure 1-4.

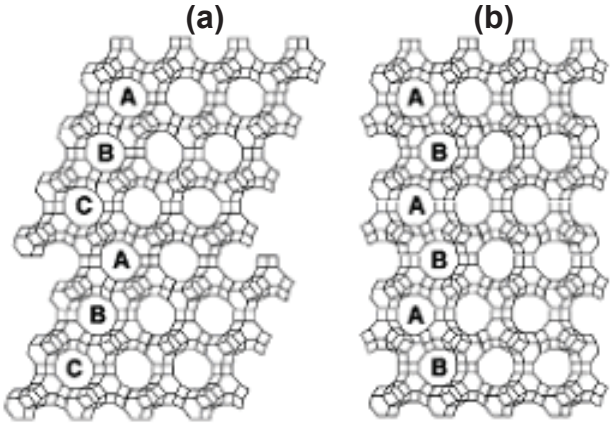


Figure 1-4 : Représentation de l'empilement des "feuillets Faujasite" (réseau de plans d'hexagones au sommet duquel se trouve une cage sodalite) dans le cas des types structuraux (a) **FAU** et (b) **EMT**.

Du fait de l'agencement des « feuillets Faujasite » dans la structure **EMT**, deux types de supercages sont générés : l'hypercage et l'hypocage. Les hypercages peuvent s'inscrire dans un cylindre de 13 Å de diamètre et 14 Å de hauteur et deux hypercages sont reliées entre elles par un canal droit dans la direction [001] d'ouverture circulaire 7,4 Å. Les trois fenêtres restantes de l'hypercage communiquent avec des hypocages au travers d'ouvertures elliptiques (6,3 x 7,5 Å) (voir Tableau 1-2). Une maille élémentaire de type **EMT** contient 2 hypercages, 2 hypocages et 96 tétraèdres TO_4, d'où la composition chimique suivante : $\left| M_{n/m}\ yH_2O \right|\ [Al_nSi_{(96-n)}O_{192}]$ avec n<16 et M^{m+} des cations de compensation de valence m+. Les sites d'adsorption de la zéolithe de type **EMT** sont similaires à ceux du type **FAU**, chaque catégorie étant éclatée en deux familles en raison de l'empilement ABAB de la structure hexagonale.

1.4.3. La zéolithe Bêta (*BEA)

La zéolithe Bêta, seule représentante du type structural ***BEA**, se caractérise par une structure désordonnée ayant pour conséquence un diffractogramme de rayons X présentant une combinaison de raies larges et de raies fines. La structure de la zéolithe Bêta est en effet constituée par l'intercroissance de deux ou trois polymorphes représentés sur la Figure 1-5 :

- le polymorphe A, de type structural ***BEA**, présentant un système quadratique de groupes d'espace $P4_122$ et $P4_322$ (2 énantiomorphes) et de paramètres de maille a=b=12,661 Å, c=24,606 Å.
- le polymorphe B, présentant une symétrie monoclinique de groupe d'espace C2/c et de paramètres de maille, a=17,634 Å, b=17,635 Å, c=14,416 Å, β=114,04°.
- le polymorphe C, de type structural **BEC**, présentant une symétrie quadratique de groupe d'espace $P4_2/mmc$ et de paramètres de maille a=b=12,769 Å, c=12,977 Å.

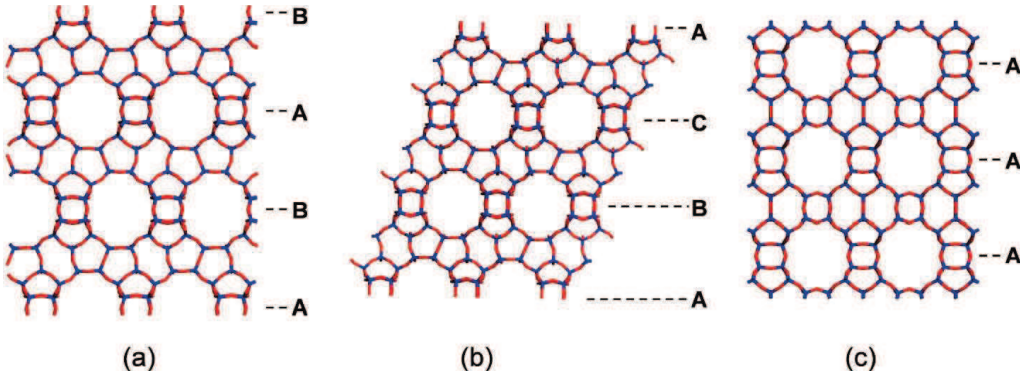


Figure 1-5 : Représentation schématique des polymorphes (a) A, (b) B et (c) C de la zéolithe Bêta. La séquence d'empilement des pores dont l'ouverture est délimitée par 12 tétraèdres est de type ABAB pour le polymorphe A , ABCABC pour le polymorphe B et AAA pour le polymorphe C.

La synthèse de zéolithe Bêta aboutit dans la grande majorité des cas à la co-existence des polymorphes A et B et l'allure des diffractogrammes de rayons X permet d'en déterminer chaque proportion[29]. Newsam *et al.*[30] ont d'ailleurs observé des micro-domaines de chacun de ces polymorphes au sein de cristaux. Corma et co-auteurs[31–33] ont quant à eux montré qu'il était possible de synthétiser les polymorphes B et C purs à partir d'un agent structurant organique élaboré, les cations ammonium quaternaire étant habituellement utilisés.

La structure poreuse de la zéolithe Bêta composée des polymorphes A et B est constituée par un système de trois types de canaux interconnectés et délimités par des cycles à 12 tétraèdres. Deux systèmes de canaux linéaires avec des ouvertures de pores elliptiques sont orthogonaux, et le troisième, parallèle à l'axe c, résulte de l'intersection des deux systèmes précédents (voir Tableau 1-2). Une maille élémentaire contient 64 tétraèdres TO_4 et le rapport molaire Si/Al de la zéolithe peut varier de 5,4 à l'infini selon les conditions de synthèse[34,35]. La formule chimique générale des matériaux de type ***BEA** est donc la suivante : $\left| M_n\ yH_2O \right|\ [Al_nSi_{(64-n)}O_{128}]$, $n \leq 10$ et $M = TEA^+$ ou Na^+ (TEA^+ désignant le cation tétraéthylammonium).

2. Les zéolithes comme adsorbants moléculaires dans les satellites

2.1. La contamination moléculaire en orbite

La contamination moléculaire en orbite est un problème récurrent rencontré par les agences spatiales. Son origine provient du dégazage des matériaux constitutifs des satellites lorsqu'ils sont soumis aux conditions orbitales, à savoir une température variant de -150 à +150°C et un vide d'au moins 10^{-8} Pa. Les molécules polluantes générées peuvent être

condensables à certaines températures et se déposer sur les surfaces sensibles telles que les optiques, les revêtements de contrôle thermique et les divers capteurs, altérant de façon significative les performances et la durée de vie du matériel embarqué. La nature de ces molécules a été identifiée au cours de plusieurs missions menées par la NASA (National Aeronautic Spatial Agency) qui en recense 214. Les plus fréquemment rencontrées sont répertoriées dans le Tableau 1-3 et proviennent essentiellement des matériaux polymères (colles, peintures, vernis, élastomères)[36,37]. Le CNES a par ailleurs démontré le dégazage d'une grande variété de molécules tels que des solvants légers (toluène, xylène, …), des hydrocarbures (alcanes linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés) et des molécules plus lourdes telles que les phtalates et les siloxanes cycliques. Grâce à l'évaluation du coefficient de collage sur une surface, les molécules qui peuvent se condenser ont été plus particulièrement distinguées.

Tableau 1-3 : Espèces chimiques fréquemment issues du dégazage sous vide des matériaux constitutifs des satellites[36].

Espèces chimiques		**Nombre d'occurrences**[(a)]
Plastifiants	Di-(2-éthylhexyl)phtalate	159
	Butylbenzylphtalate	98
	Di-(2-ethylhexyl)adipate	74
	Di-(2-ethylhexyl)sébacate	70
	Di-(2-ethylhexyl)azélate	66
	Ether phtalique	46
	Triphénylphosphate	40
	Dibutylphtalate	31
Elastomères	Méthylsilicones	52
	Méthylphénylsilicones	25
Polymères et adhésifs	Bisphenol A (Epoxy)	45
	Amine aromatique (uralane)	21
Autres composés	Hydrocarbures saturés et insaturés	167
	Acide palmitique	114
	Dérivés de détergents	67
	Acide stéarique	51
	Huile pour pompe à diffusion DC704	20

(a) Nombre de fois qu'une espèce chimique est rencontrée lors du dégazage de 167 matériaux (revêtements thermiques, boitiers électroniques, câbles, etc.) impliqués dans diverses missions satellitaires.

Pour limiter le dépôt de ces molécules sur les instruments embarqués, une politique de prévention des risques est appliquée selon la normalisation ECSS (European Cooperation for Space Standardization). En particulier, des étapes de pré-conditionnement des sous-systèmes sont nécessaires dès le niveau élémentaire ; elles consistent à soumettre les instruments de la charge utile et/ou de la plate-forme à des cyclages thermiques sous vide secondaire. Cette méthode est relativement coûteuse en temps et en argent, et n'est que partiellement efficace. Une autre stratégie consiste à sélectionner selon des critères très stricts les matériaux utilisés pour concevoir les engins spatiaux : il s'agit alors de composés ne dégazant pas ou peu en orbite, engendrant de ce fait un surcoût de construction. C'est pourquoi l'utilisation d'adsorbants moléculaires est apparue comme une alternative intéressante, ces matériaux proposant d'autres avantages non négligeables : un faible coût, une facilité d'intégration et une grande légèreté. En 1994, la NASA fait face au problème de la contamination moléculaire de la caméra CCD (Charge-Couple Device) du projet WFPC-2 (Wide Field/Planetary Camera-2) dont l'objectif était de réaliser des images dans l'UV profond. Pour cela, un programme d'étude est lancé sur l'utilisation de différents adsorbants moléculaires choisis en fonction de leur sélectivité, de leur facilité de mise en œuvre et de leurs propriétés d'adsorption et de rétention. Il est alors apparu que les matériaux poreux de type alumine et silice sont inefficaces et non-sélectifs, tandis que la zéolithe de type **FAU** (zéolithes 13X et Y) et les charbons actifs montrent des résultats satisfaisants. Des cristaux de Faujasite ont en effet été déposés par dip-coating sur un support en cordiérite, formant alors un film zéolithique[38]. Plus tard, la NASA a comparé l'utilisation de zéolithe 13X sous forme de film et de pastille compressée dans le cadre des missions impliquant le télescope Hubble. La contamination moléculaire devait être réduite sur les systèmes de guidage (FGS : Fine Guidance Système) et de traitement des images (STIS : Space Telescope Imaging Spectrograph) et les films de zéolithe ont ainsi réduit de 40% le phénomène. Quant aux pastilles réalisées en présence de liant, leur porosité bouchée par ce dernier a engendré des capacités d'adsorption insuffisantes. La stabilité mécanique et thermique des films a par ailleurs été vérifiée, montrant l'applicabilité de ces matériaux du lancement à la mise en orbite du satellite[39]. Les films de zéolithe 13X sur des supports de cordiérite en nid d'abeille ont également fait leur preuve lors de la mission TRMM de 1997 (Tropical Rainfall Measuring Mission). 90% de la contamination a pu être évitée en plaçant les matériaux adsorbants à des endroits stratégiques, permettant au satellite d'atteindre sa mission et d'étudier les phénomènes météorologiques sous une forte exposition au soleil[40].

Si les films de zéolithe 13X ont fait leurs preuves, l'introduction des supports de cordiérite engendre un problème de place et de poids. En effet, le télescope Hubble était équipé de 60 « galets » de cordiérite d'environ 9 cm de diamètre, et des systèmes de fixation complexes et

coûteux étaient nécessaires pour les intégrer au satellite (Figure 1-6). C'est pourquoi l'objectif principal de cette thèse se concentre sur la synthèse de films zéolithiques sur des supports métalliques et plus particulièrement sur l'alliage d'aluminium 7075 qui représente le matériau essentiel de construction de la structure des satellites. La NASA mène actuellement des recherches parallèles sur l'application « en spray » de zéolithes sur de tels substrats[41].

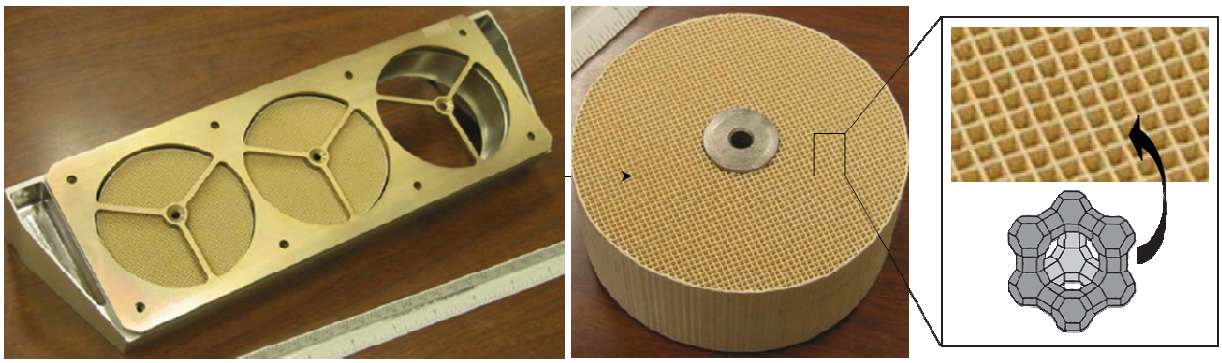


Figure 1-6 : Exemple de dispositif installé sur le télescope Hubble. Il s'agit de galets de cordiérite, la zéolithe 13X étant déposée au sein de la structure en nid d'abeille.

Les zéolithes sont donc des adsorbants moléculaires efficaces et sélectifs, notamment pour les applications aérospatiales. Au cours de la thèse d'H. Kirsch-Rodeschini réalisée précédemment au laboratoire et en collaboration avec le CNES[27], une étude rigoureuse des zéolithes à fort intérêt pour l'adsorption des molécules polluantes communément dégazées en orbite a été menée. Les résultats de ces travaux de recherche ainsi que les propriétés d'adsorption plus générales des zéolithes sont décrits dans le paragraphe suivant.

2.2. Propriétés d'adsorption des zéolithes

La thèse d'H. Kirsch-Rodeschini a permis d'identifier les zéolithes de type structural **FAU**, **EMT** et ***BEA** comme adsorbants intéressants face à un panel de molécules organiques responsables de la contamination des satellites. Grâce à des tests d'adsorption réalisés par thermogravimétrie, les capacités d'adsorption de différentes solides microporeux ont été évaluées et représentées sur l'histogramme de la Figure 1-7. La structure poreuse à cages des zéolithes de type **FAU** et **EMT** sont à l'origine des capacités d'adsorption supérieures, notamment pour les molécules de diamètre cinétique élevée tel que l'héxaméthylcyclotrisiloxane.

Au cours de nos travaux de recherches, la mise en forme des zéolithes de type **MFI, FAU, EMT** et ***BEA** sera étudiée. Par conséquent, il est intéressant de connaître les propriétés d'adsorption générales de ces quatre types structuraux vis-à-vis d'autres molécules que celles

mises en avant dans la Figure 1-7. La littérature regorge de travaux étudiant l'adsorption de molécules organiques dans les zéolithes par des techniques diverses et variées telles que la gravimétrie[5,42], la calorimétrie[43], la volumétrie[44], la spectroscopie[45] et la chromatographie[46]. C'est pourquoi nous ne présenterons ici que quelques résultats concernant l'adsorption d'alcanes et de molécules aromatiques.

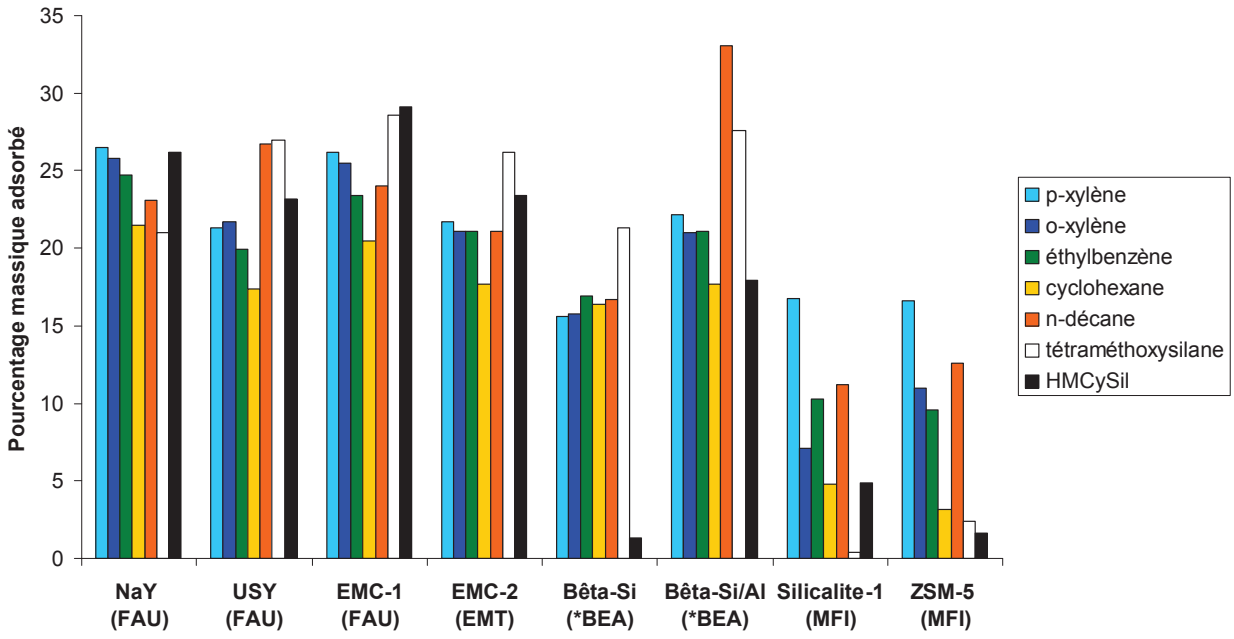


Figure 1-7 : Capacité d'adsorption de molécules organiques par différentes zéolithes, exprimée en pourcentage de la masse anhydre, adapté de la thèse d'H. Kirsch-Rodeschini[27]. HMCySil signifie l'hexaméthylcyclotrisiloxane.

2.2.1. Adsorption d'alcanes

Le Tableau 1-4 répertorie quelques comportements typiques qui concerne l'adsorption d'alcanes dans les zéolithes de type **MFI, FAU, EMT** et ***BEA**. La dernière colonne est consacrée au n-hexane puisque l'adsorption à 25°C de cette molécule sera étudiée dans les films zéolithiques décrits dans la suite du manuscrit.

Tableau 1-4 : Adsorption d'alcanes dans les zéolithes de type **MFI, FAU, EMT** et ***BEA.**

	Influence de la structure zéolithique	**Sélectivité entre alcanes linéaires et ramifiés**	**Sites d'adsorption**	**Cas du n-hexane à 25°C** [(a)]
MFI	Ferreira *et al.*[47] ont montré l'influence du rapport molaire Si/Al sur l'adsorption du n-hexane et de ses isomères : la capacité d'adsorption diminue avec le rapport molaire Si/Al de la zéolithe.	Les alcanes linéaires sont préférentiellement adsorbés dans les zéolithes de type **MFI** en raison de leur faible taille de pores[48].	Le bon compactage des alcanes linéaires permet de remplir totalement les pores à saturation. Ce n'est pas le cas des alcanes ramifiés qui se placent plutôt au niveau des intersections des deux systèmes de canaux[49].	*ZSM-5 (Si/Al=25)* : 0,6 mmol/g *ou* 5 % massique[47] *Silicalite-1 :* 1,4 mmol/g *ou* 12 % massique[50]
FAU et **EMT**	Les capacités d'adsorption dépendent du rapport molaire Si/Al (voir colonne « Sites d'adsorption »). La ressemblance structurale entre les types **FAU** et **EMT** induit des capacités d'adsorption similaires dans les deux zéolithes[51].	A saturation et pour un même nombre d'atomes de carbone, aucune sélectivité de taille n'est observée. Les alcanes linéaires et ramifiés sont effectivement tous deux piégés dans les cages α de la structure de type **FAU**[52].	Les sites d'adsorption sont les sites acides des cages α (**FAU**), des liaisons hydrogènes étant formées entre les alcanes et la charpente zéolithique. La zéolithe X (Si/Al plus faible donc plus de sites acides) présente par conséquent des capacités d'adsorption supérieures à celles de la zéolithe Y[53].	*H-FAU et H-EMT :* 2,1 mmol/g *ou* 18 % massique[51]
***BEA**	L'apparition de défauts dans la zéolithe Bêta désaluminée diminue son volume poreux et donc ses capacités d'adsorption[54]. L'échange ionique réalisé sur les cations Na^+ présents dans la zéolithe Bêta influence également les capacités d'adsorption de certains alcanes[55].	Les alcanes linéaires sont préférentiellement adsorbés dans la zéolithe de type ***BEA.** La capacité d'adsorption des molécules en C_6 diminue quand le degré de ramification augmente[56] (voir colonne « Sites d'adsorption »).	Les alcanes ramifiés s'adsorbent uniquement dans les canaux droits tandis que les alcanes linéaires peuvent également être piégés dans les canaux sinusoïdaux[57].	*Na-Bêta* 2 mmol/g *ou* 17 % massique[55]

(a) Les valeurs données dans cette colonne correspondent à la capacité d'adsorption maximale de la zéolithe.

D'après la classification de l'IUPAC[2], les isothermes d'adsorption du n-hexane sont de type I, leur allure étant généralement modélisée par l'équation de Langmuir ci-dessous :

$$q = q_{sat} \frac{K.p}{1 - K.p} \qquad \textbf{Équation 1-1}$$

avec : q la quantité de molécules adsorbée sous une pression p d'adsorbat

q_{sat} la quantité adsorbée à saturation

K la constante d'équilibre

Aux basses pressions, la quantité de molécules adsorbée est proportionnelle à la pression ($q=K_H.p$) : c'est la définition de la loi de Henry (K_H : coefficient de Henry). Cependant, il été démontré que ce simple modèle ne suffit pas à décrire tous les résultats expérimentaux. En effet, puisqu'il existe plusieurs sites d'adsorption tels que les différents canaux et intersections des zéolithes de types structuraux **MFI** et ***BEA**, un modèle de Langmuir à double site (DSL : dual-site Langmuir) a été développé par Doetsch *et al.*[58] selon l'équation suivante :

$$q = q_{sat,1} \frac{K_1.p}{1 - K_1.p} + q_{sat,2} \frac{K_2.p}{1 - K_2.p} \qquad \textbf{Équation 1-2}$$

où les indices 1 et 2 désignent les deux sites d'adsorption distincts identifiés dans le Tableau 1-5 pour les zéolithes de type **MFI** et ***BEA**.

Tableau 1-5 : Sites d'adsorption d'alcanes dans les zéolithes de type **MFI** et ***BEA** d'après le modèle DSL : "Dual-Site Langmuir".

	MFI	***BEA**
Site d'adsorption 1	Canaux droits et sinusoïdaux	Canaux droits[(a)]
Site d'adsorption 2	Intersection des canaux droits et sinusoïdaux	Canaux sinusoïdaux
Référence	Krishna *et al.*[59]	Bárcia *et al.*[60]

(a) Contrairement à la zéolithe Silicalite-1, les canaux droits de la zéolithe Bêta présentent une ouverture de pore suffisemment large (6,6 x 6,7 Å) pour que ce site d'adsorption soit préféré aux intersections des deux systèmes de canaux.

Dans le cas de la zéolithe de type **MFI**, Ferreira *et al.*[47] ont d'ailleurs comparé les résultats expérimentaux obtenus par manométrie couplée à de la calorimétrie aux deux modèles de Langmuir cités ici. Il apparaît que les isothermes d'adsorption du n-hexane dans les zéolithes de type **MFI** fortement siliciques nécessitent d'utiliser le modèle à double site, tandis que l'équation de Langmuir classique suffit pour décrire l'adsorption dans une zéolithe ZSM-5 de rapport molaire Si/Al = 25. L'isotherme d'adsorption du n-hexane dans la Silicalite-1 (**MFI**) présente par ailleurs une marche aux alentours de 4 molécules par maille. Cette particularité est

expliquée par le fait qu'aux faibles pressions d'adsorbat, les molécules de n-hexane s'adsorbent au niveau des intersections des systèmes de canaux présentes au nombre de 4 par maille. Lorsque le taux de remplissage augmente, les molécules occupent alors l'ensemble des sites d'adsorption, y compris les deux systèmes de canaux[61]. Il est à noter qu'une marche similaire est observée sur l'isotherme d'adsorption d'azote à 77 K de la Silicalite-1 aux alentours de P/P_0 = 0,15, ce qui correspond encore à 26 molécules par maille. Llewellyn *et al.*[62] expliquent ce phénomène par une densification de l'azote avec une transition d'un état assimilé liquide, à un état assimilé à un solide cristallin. Lorsque 26 à 31 molécules par maille remplissent la porosité de la structure **MFI**, chacune d'entre elle est en contact avec les parois de la charpente zéolithique. Au-delà, ce sont les interactions adsorbat-adsorbat qui régissent le remplissage.

Les isothermes d'adsorption d'alcanes dans les zéolithes de type **FAU** et **EMT** dévient également du modèle classique de Langmuir (Équation 1-1), mais ne peuvent être représentées par un modèle de Langmuir à double site. En effet, un phénomène d'adsorption accumulatif a été observé au sein de ces zéolithes[51]. Il se caractérise par une séquence d'adsorption particulière où les premières molécules d'alcanes s'adsorbent sur les sites acides des supercages α, puis deviennent elles-même des sites d'adsorption préférentiels pour les autres molécules. Par conséquent, les interactions adsorbat-adsorbat influencent très fortement l'allure des isothermes d'adsorption qui peuvent alors être exprimées par l'Équation 1-3 :

$$q = \chi \frac{K_1 . p}{1 - K_1 . p} + (1 - \chi) \frac{(K_2 . p)^3}{1 - (K_2 . p)^3} \qquad \textbf{Équation 1-3}$$

où le premier terme décrit l'adsorption de faibles quantité d'alcanes dans les cages α des zéolithes de type **FAU**, avec K_1 la constante d'équilibre et χ la contribution de cette séquence d'adsorption à la quantité totale adsorbée. Le second terme reflète l'adsorption accumulative qui a lieu pour des quantités supérieures d'adsorbat, avec K_2 la constante d'équilibre de ce phénomène d'interaction intermoléculaire.

2.2.2. Adsorption de molécules aromatiques

Utilisés dans l'industrie textile et pour la synthèse de plastifiants, les isomères du xylène ont fait l'objet de nombreuses études concernant leur adsorption au sein de structures zéolithiques. La séparation du *méta*- et du *para*-xylène grâce aux propriétés sélectives des Faujasites a été mise en avant par Bellat *et al.*[63,64]. Les auteurs ont notamment montré l'influence de la température et du cation de compensation sur les capacités d'adsorption du *p*-xylène. L'adsorption de ces molécules aromatiques a lieu préférentiellement dans les cages α de

la structure de type **FAU,** jusqu'à saturation de celles-ci (3,5 molécules de *m*- ou *p*-xylène par cage α). Lorsque la pression en adsorbat augmente, les molécules s'adsorbent sur la surface externe jusqu'à représenter 13% de la capacité d'adsorption totale de la zéolithe. Les isothermes d'adsorption sont de type I, caractéristique d'une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et qui correspond dans le cas des molécules aromatiques à la formation d'un complexe π entre le noyau aromatique et les cations de compensation de la charpente zéolithique[65]. Une boucle d'hystérèse est également observée sur les isothermes, indiquant l'irréversibilité du phénomène provoqué par les fortes contraintes stériques auxquelles sont soumises les molécules occluses dans la porosité. L'isotherme d'adsorption du *p*-xylène dans la structure **MFI** a une allure similaire, bien qu'une marche soit observée pour 4 molécules par maille. Le remplissage des pores est effectivement le même que celui des alcanes : 4 molécules sont d'abord adsorbées au niveau des intersections, puis les canaux se remplissent à leur tour. Le diamètre cinétique des isomères *meta*- et *ortho*- (6,8 Å) étant supérieur aux ouvertures des canaux et des intersections de la structure zéolithique, l'adsorption de ces molécules dans la zéolithe Silicalite-1 est limitée[66]. En revanche, la zéolithe Bêta présente de bonnes capacités de piégeage de l'*o*-xylène en raison de l'ouverture des pores et des nombreux sites acides d'adsorption, qui sont supérieures aux nombres d'atomes d'aluminium de la charpente zéolithique. En effet, Wendelbo *et al.*[67] ont montré que les atomes d'aluminium extra-réseau et les extrémités silanols sont autant de sites respectivement acide de Brønsted et acide de Lewis pour l'adsorption des molécules d'*o*-xylène et de benzène.

L'adsorption de benzène, d'éthylbenzène et de toluène au sein des trois types structuraux mis en évidence ici a également été largement étudiée[52,55,68–72]. Les remarques réalisées sur l'adsorption de xylènes sont majoritairement valables pour ces molécules aromatiques bien que dans le cas de la zéolithe **MFI**, les isothermes ne présentent pas de boucle d'hystérèse. Cette caractéristique est en effet attribuée d'après Song *et al.*[68] aux fortes interactions qui existent entre les molécules de *p*-xylène et qui sont quasi-inexistantes chez les autres molécules. Ce phénomène est flagrant lorsque l'on compare l'adsorption du *p*-xylène et de l'éthylbenzène : bien que les diamètres cinétiques soient équivalents, seules 6 molécules d'éthylbenzène sont adsorbées par maille, contre 8 molécules de *p*-xylène. Dans le premier cas, les molécules étant asymétriques et avec un groupement éthyle instable, elles ne se rapprochent pas les unes des autres et leur compactage dans la structure poreuse est de ce fait moins efficace.

Si les zéolithes sont d'excellents adsorbants moléculaires, leur utilisation au sein des satellites nécessite une mise en forme particulière : les poudres issues des synthèses classiques provoquent en effet une contamination particulaire. L'utilisation d'objets zéolithiques tels que des films ou des pastilles a en effet fait ses preuves dans de nombreux domaines industriels.

Dans le domaine aérospatial, les pastilles zéolithiques sont déjà utilisées pour piéger le CO_2 rejeté par les astronautes lors des vols habités[73]. Plus récemment, la caméra du robot « Curiosity » destiné à l'exploration de la planète Mars contient également des pastilles composées de plusieurs zéolithes mulhousiennes, dont l'objectif est de piéger les différents polluants qui se déposent à sa surface (programme « ChemCam » développé par le CNES). La problématique de la mise en forme d'objets zéolithiques tels que des pastilles reste donc un sujet d'actualité et a été abordé au cours d'un stage de Master 2 encadré au cours de la thèse. Les résultats de ces travaux sont exposés en Annexe A-5.

La zéolithisation de substrats, qu'ils soient denses ou poreux, a par ailleurs fait l'objet de nombreuses études, tant au niveau de la formation des revêtements zéolithiques qu'au niveau des propriétés de ces matériaux hybrides. La terminologie liée au domaine de la zéolithisation de support a été définie par T. Bein[74] et les chapitres suivants s'emploient à dresser un panorama des différentes méthodes de synthèse, des améliorations possibles et des applications de ces matériaux.

3. La zéolithisation de supports

3.1. Assemblages, membranes et films zéolithiques

Les revêtements zéolithiques peuvent être élaborés selon deux grandes méthodes représentées sur la Figure 1-8. En effet, les membranes et les films zéolithiques sont des matériaux résultants de la croissance directe de zéolithes à la surface de substrats respectivement poreux et non poreux. Les substrats sont plongés dans un gel ou une solution précurseur de zéolithe : des nuclei se forment en solution aux abords de la surface à recouvrir puis la croissance cristalline a lieu dans des conditions hydrothermales. Cette méthode de zéolithisation simple et efficace sera décrite plus en détail par la suite (paragraphe 3.2.1.). Une autre façon de zéolithiser des supports consiste à assembler à leur surface des cristaux zéolithiques pré-formés (Figure 1-8b). Pour cela, différentes interactions (covalentes, ioniques ou moléculaires) sont mises en jeu entre les solides microporeux et le substrat. Afin d'optimiser l'accrochage, la surface et/ou la zéolithe requièrent une étape de fonctionnalisation et/ou divers traitements

supplémentaires. C'est pourquoi cette méthode d'élaboration n'a pas été retenue pour les travaux de thèse et les assemblages zéolithiques ne seront pas décrits en détail dans cette étude bibliographique. Cependant, une revue intéressante publiée en 2008 par Zhou *et al.*[75] répertorie et illustre les différentes liaisons responsables de l'accrochage de cristaux zéolithiques sur des surfaces.

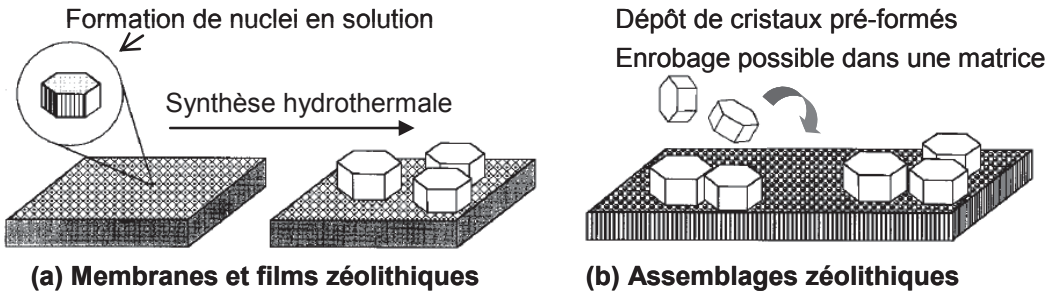


Figure 1-8 : Méthodes d'élaboration (a) des membranes et films zéolithiques et (b) des assemblages zéolithiques, d'après T. Bein [74].

3.2. Méthodes de synthèse des films et membranes zéolithiques

3.2.1. Méthode de synthèse *in-situ*

La méthode de synthèse *in-situ* consiste à immerger directement le substrat à zéolithiser dans une solution (ou un gel) précurseur de synthèse avant de soumettre l'ensemble à des conditions hydrothermales. Depuis les premiers travaux de Suzuki *et al.*[76] sur les membranes zéolithiques, cette méthode de synthèse reste la plus utilisée en raison de ses nombreux avantages. En effet, réalisé en une étape, le protocole de synthèse est simple, rapide et permet de zéolithiser des substrats de formes plus ou moins complexes ainsi que des surfaces confinées (Figure 1-9). Il a également été remarqué que les membranes synthétisées par voie hydrothermale *in-situ* présentent une épaisseur supérieure à 10 µm[77].

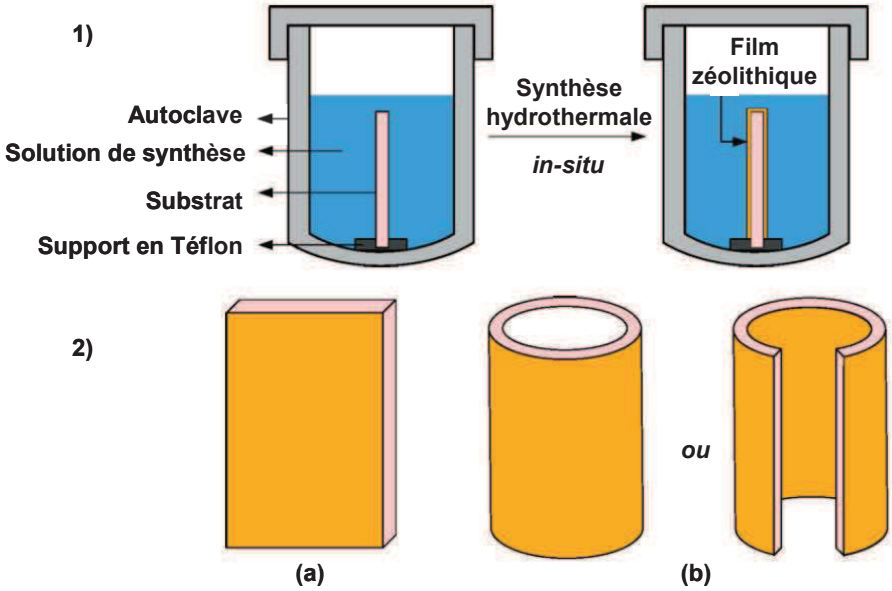


Figure 1-9 : Schémas représentant 1) la méthode de synthèse *in-situ* et 2) différentes formes de substrats zéolithisables par la méthode *in-situ* : (a) surfaces planes, (b) surfaces internes et externes de substrats tubulaires ou de canaux étroits, d'après Cai *et al.*[78].

La plupart des études menées sur les films zéolithiques synthétisés par voie hydrothermale *in-situ* traite de l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques finales du film. La composition chimique de la solution précurseur (alcalinité, dilution), la température et la durée du traitement hydrothermal, ainsi que la position du substrat au sein de l'autoclave sont autant de paramètres qui peuvent influencer la cristallinité, la continuité, l'homogénéité et l'orientation du film[79,80]. Ainsi, Dong *et al.*[81] ont montré que seul un support poreux en alumine α incliné à 15° dans la chemise de l'autoclave permet d'obtenir une membrane de zéolithe P (**GIS**) continue. En revanche, lorsque le substrat est placé verticalement, peu de nuclei sont présents à sa surface, qu'ils soient formés en phase liquide puis accrochés sur le support ou que la nucléation ait lieu directement en surface. Il en résulte un dépôt de quelques cristaux isolés. Dans le cas où le substrat est placé horizontalement, un dépôt de gel d'aluminosilicate provenant de la gravitation du gel précurseur modifie la chimie de surface du support et empêche la cristallisation d'avoir lieu.

Différents mécanismes de synthèse ont été proposés pour expliquer la formation *in-situ* des films et des membranes zéolithiques supportées. Myatt *et al.*[82] ont en effet étudié le formation d'un film de zéolithe A (**LTA**) déposé sur les parois des bouteilles en polypropylène utilisées pour la synthèse et ont conclu en un processus en deux étapes. Tout d'abord, les particules d'aluminosilicate amorphe ou les germes zéolithiques formés en phase liquide se fixent à la surface du support, puis la croissance cristalline a lieu dans un second temps, diminuant les espaces inter-grains et formant ainsi un film zéolithique. Au début de la synthèse d'un film de

type **MFI**, Jansen *et al.*[83] ont par ailleurs observé la formation d'une couche de gel de silice amorphe à la surface du substrat placé horizontalement. C'est à l'interface entre le gel et la solution de synthèse qu'a lieu la nucléation et qu'apparaissent les premiers cristaux. En puisant les réactifs nécessaires à la croissance cristalline dans la couche de gel, les cristaux zéolithiques atteignent 1 µm et forment un film recouvrant 98 % de la surface. Lorsque les cristaux entrent en contact avec le substrat, leur adhésion a lieu par voie chimique (condensation des silanols de la zéolithe avec ceux du substrat) ou par voie physique (présence de défauts microscopique à la surface du substrat). La Figure 1-10 illustre le mécanisme de formation des films zéolithiques qui vient d'être décrit. Aucun des deux mécanismes présentés ici ne semble prédominer sur l'autre et il est probable que la formation des films zéolithiques dépende fortement des conditions de synthèse utilisées et soit le résultat d'une combinaison de plusieurs mécansimes simultanés [84,85].

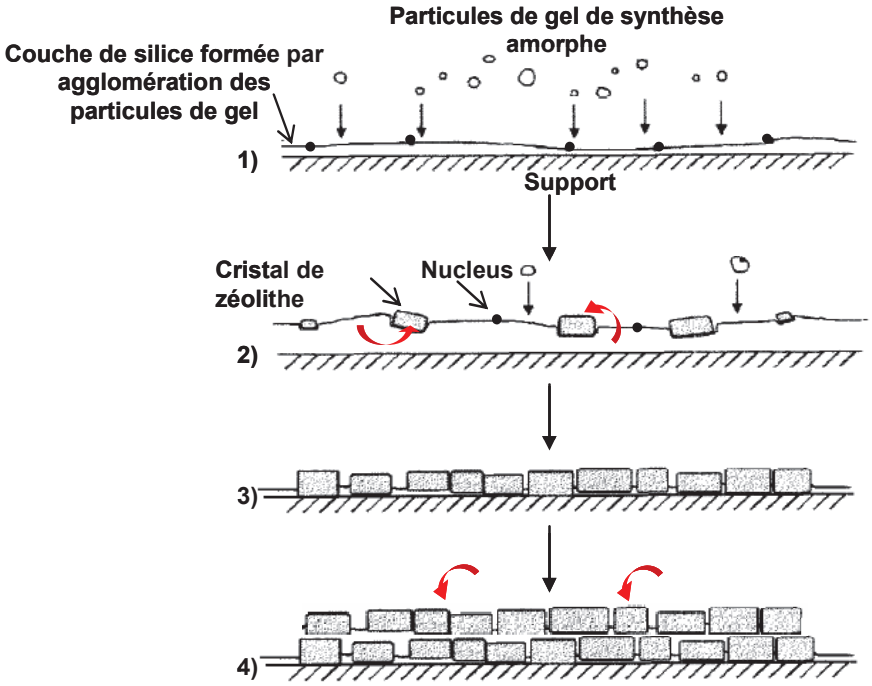


Figure 1-10 : Schéma représentant le mécanisme de formation des films zéolithiques selon Jansen et co-auteurs[83,86]. 1) Une couche de silice amorphe est déposée sur le substrat à zéolithiser et des nucléi se forment à l'interface couche de gel / solution précurseur, 2) la croissance des cristaux a lieu par consommation de la couche de gel, 3) les cristaux consomment la totalité du gel jusqu'à entrer en contact avec le substrat et s'y accrochent par voie chimique ou physique et 4) si la synthèse continue, les réactifs présents dans la solution précurseur permettent la formation d'une seconde couche de cristaux zéolithiques.

La cinétique de formation des films de zéolithes Y (**FAU**) et Silicalite-1 (**MFI**) sur des feuilles de cuivre a par ailleurs été décrite par Valtchev *et al.*[87]. La courbe cinétique des films représentée sur la Figure 1-11 a une allure identique à celle des zéolithes synthétisées en poudre

et se caractérise par trois zones distinctes. La **zone I** correspond à la nucléation en surface du substrat vierge ainsi qu'à la croissance de ces nuclei jusqu'à atteindre une taille observable expérimentalement. Cette zone est définie par la durée de nucléation t_0 qui dépend fortement des conditions de synthèse telles que la composition du gel précuseur, la température et l'état de surface du substrat. En effet, les nuclei sont répartis de façon homogène à la surface des supports, excepté dans les zones où sont concentrés des "imperfections" texturales ou chimiques. C'est pourquoi la plupart des travaux portant sur la synthèse de films zéolithiques débutent par un pré-traitement des supports, dans le but de multiplier les points d'ancrage des particules primaires et de favoriser l'affinité avec la zéolithe. Des exemples seront donnés dans le paragraphe 3.3. sur la zéolithisation de supports métalliques. Dans la **zone II** de la courbe cinétique, l'épaisseur du film peut s'écrire par une équation linéaire en fonction du temps. En effet, les nucléi précedemment formés entamment une croissance régulière définissant une vitesse de dépôt constante. Enfin, le temps de saturation (t_S) est atteint lorsque tous les réactifs présents dans le gel précurseur ont été consommés : il s'agit alors de la **zone III.** Un équilibre s'y établit entre la formation des cristaux et leur dissolution à la surface du film, déterminant ainsi l'épaisseur finale du matériau (e_f).

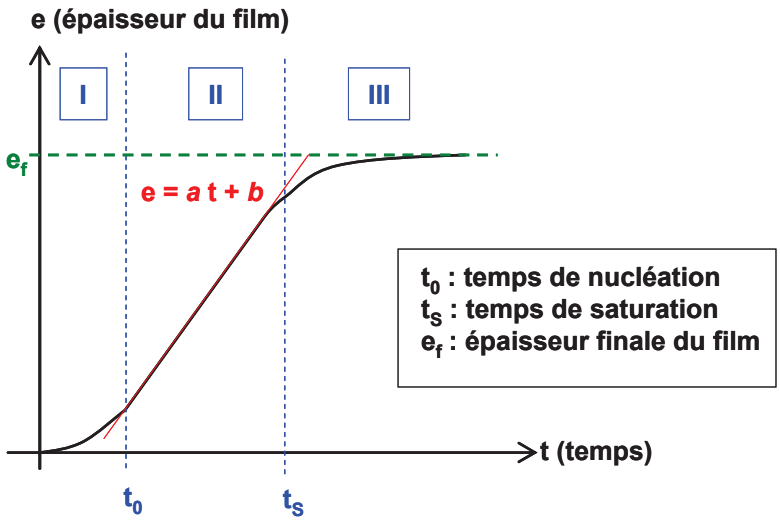


Figure 1-11 : Cinétique de formation des films zéolithiques de type **FAU** et **MFI** sur des feuilles de cuivre, d'après Valtchev *et al.*[87].

Le principal inconvénient de la méthode de synthèse *in-situ* réside dans la difficulté à contrôler certaines caractéristiques du film telles que l'épaisseur et l'orientation. La sensibilité des substrats face aux conditions de synthèse pose notamment problème, d'autant qu'elle est différente pour chaque système étudié. Pour y remédier, Tsapatsis et co-auteurs ont développé une méthode de synthèse indirecte, dite par ensemencement et croissance secondaire[88–91]. Cette

méthode de synthèse est décrite en détail dans le paragraphe suivant et permet d'assurer une meilleure reproductibilité des résultats, facilitant ainsi l'application de la méthode de synthèse à l'échelle industrielle.

3.2.2. Méthode de synthèse par ensemencement et croissance secondaire

La méthode de synthèse des films zéolithiques par ensemencement et croissance secondaire consiste à découpler les étapes de nucléation et de croissance des cristaux, ce qui permet de contrôler plus facilement les propriétés des matériaux ainsi formés. Dans un premier temps, le substrat est recouvert de germes nanométriques, puis le substrat ensemencé est immergé dans une solution ou un gel de synthèse avant d'être soumis à un traitement hydrothermal. Bien qu'une étape supplémentaire d'ensemencement des supports soit nécessaire, la méthode est globalement intéressante car l'étape de croissance est moins sensible aux conditions de synthèse que la méthode *in-situ*. De manière générale, les films zéolithiques synthétisés par cette voie indirecte sont homogènes, continus et présentent peu de défauts ainsi qu'une faible rugosité de surface. Des membranes zéolithiques orientées particulièrement intéressantes pour leurs propriétés séparatives sont également synthétisées grâce à la méthode décrite ici[92,93]. En effet, dans le cas de la zéolithe de type **MFI**, le cristal est anisotrope et l'arrangement des canaux par rapport à la surface du support influence les résultats d'adsorption des matériaux (Figure 1-12). Des membranes de type **MFI** présentant une orientation préférentielle selon l'axe a, b, c (ou avec l'axe c orienté de 34° par rapport à la normale à la surface) ont ainsi été synthétisés [94–97]. Pour expliquer la croissance orientée des cristaux, Gouzinis *et al.*[97] ont démontré l'absence d'étape de nucléation supplémentaire lors de la croissance secondaire. En effet, dès lors que les supports ensemencés sont en contact avec la solution de synthèse, la croissance des germes débute et progresse dans la direction surface - solution. Les mêmes auteurs ont remarqué qu'une étape de nucléation avait tout de même lieu lorsque la couche de germes est calcinée avant l'étape de croissance. Sans temps d'induction dû à la formation des nuclei, les réactifs sont consommés de façon régulière. Il est d'ailleurs possible de synthétiser des films zéolithiques à partir d'une solution de synthèse secondaire sans agent structurant organique[98], ce qui affranchit le procédé d'une étape de calcination à l'origine de l'apparition de fissures dans le film synthétisé.

La croissance cristalline est donc bien contrôlée par les germes et la maîtrise de leur taille et de leur dépôt est primordiale pour obtenir un film aux caractéristiques recherchées. En effet, si l'ensemencement peut parfois permettre de diminuer l'influence chimique et mécanique du substrat[99], il peut aussi fortement orienter la phase cristalline obtenue. Suivant le type structural

des nanocristaux zéolithiques utilisés pour ensemencer les substrats, une solution de croissance de même composition chimique peut ainsi aboutir à différentes phases cristallines[100,101]. La taille des germes et leur dépôt en mono- ou bi-couche sur le substrat sont autant de paramètres importants qui influencent à la fois l'épaisseur et l'orientation des films de Silicalite-1, comme l'ont montré Hedlund *et al*.[102,103].

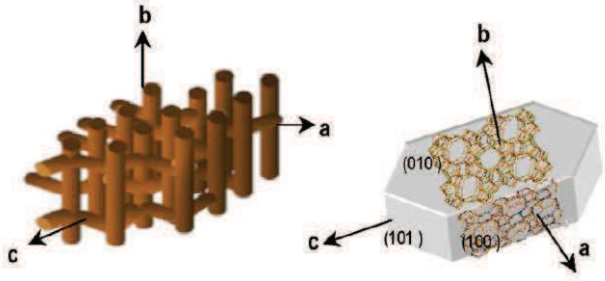


Figure 1-12 : Axes cristallographiques et organisation schématique de la porosité au sein d'un cristal de zéolithe de type **MFI**.

Par ailleurs, il a été récemment prouvé que l'étape de croissance secondaire peut être aussi réalisée par micro-onde[104]. Cette méthode de synthèse a déjà montré ses preuves pour l'obtention de zéolithes sous forme de poudre et permet de réduire considérablement les durées de traitement[105]. Appliquée aux revêtements zéolithiques, elle a par exemple permis la formation de membranes orientées de Silicalite-1 sur des supports poreux d'alumine α avec des durées de synthèses réduites jusqu'à 30 minutes[106].

Une autre stratégie permettant de découpler partiellement les étapes de nucléation et de croissance des zéolithes consiste à apporter une partie des réactifs sous forme vapeur. Cette méthode dénommée Dry Gel Conversion est expliquée dans le paragraphe suivant.

3.2.3. Dry Gel Conversion

Le principe de la méthode « Dry Gel Conversion » (plus tard appelée DGC) consiste à convertir un gel « sec » en cristaux de zéolithes. Ce gel contient les sources d'éléments nécessaires à la synthèse de la zéolithe (Si, Al, …) ainsi que les agents minéralisateurs et structurants (dans certains cas), tandis que l'eau est apportée en phase vapeur. Comme dans le cas de la synthèse hydrothermale conventionnelle, la cristallisation a lieu en autoclave afin de maintenir une pression autogène et permettre une température de synthèse élevée. Un support perforé en Téflon permet de maintenir le gel sec surélevé tandis que l'eau est introduite au fond de la chemise de l'autoclave (Figure 1-13). S'ils sont volatils, les agents structurants peuvent

également être introduits par la phase gazeuse et on distingue alors deux types de méthodes DGC : la méthode **SAC : Steam-assisted Crystallisation**, dans laquelle la phase vapeur ne contient que de l'eau, les agents structurants étant incorporés dans le gel sec, et la méthode **VPT : Vapour-Phase Transport**, dans laquelle des agents structurants volatils en solution dans l'eau constituent la phase vapeur.

Les premiers travaux de synthèse de cristaux libres par DGC ont été effectués en 1990 par Xu *et al.*[107] sur la zéolithe ZSM-5. Depuis, de nombreux types structuraux et matériaux zéolithiques apparentés, ainsi que des zéolithes de composition chimique différente ont pu être obtenus par cette méthode de synthèse[108]. Les zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**) qui nous intéressent plus particulièrement ont également été obtenues par SAC[108,109]. La zéolithe Bêta a par ailleurs été largement étudiée dans sa forme aluminée comme dans sa forme hautement silicique[110,111]. Des nanocristaux de zéolithe de type ***BEA, MFI, MOR** et **FAU** ont aussi été formés par cette méthode en présence ou en l'absence d'agents strucurants[112,113].

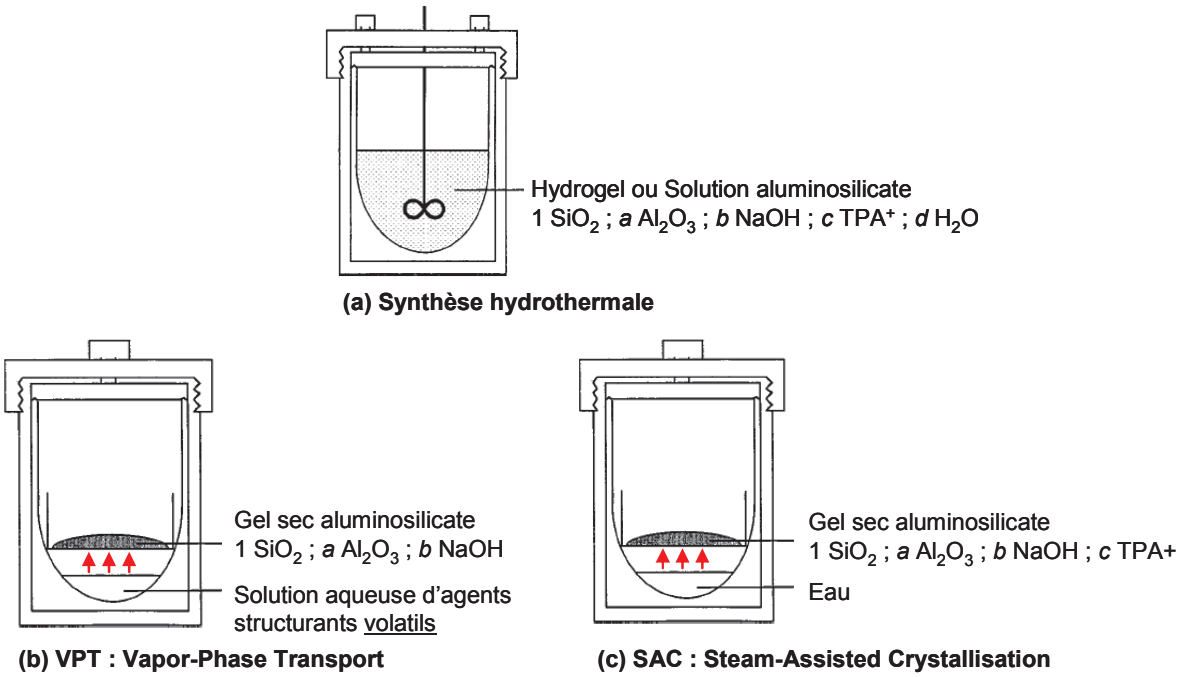


Figure 1-13 : Représentation schématique des méthodes de cristallisation (a) par voie hydrothermale conventionnelle, (b) et (c) par Dry Gel Conversion. TPA^+ représente les cations tétrapropylammonium, qui sert d'exemple d'agent structurant non volatil.

La synthèse des zéolithes nano- et micrométriques par DGC a donc fait ses preuves et ce grâce aux avantages qu'elle présente comparée à la synthèse hydrothermale conventionnelle. Ces avantages sont les suivants[108] :

- La cristallisation est beaucoup plus rapide car les agents structurants, et notamment l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH), sont plus stables au sein du gel sec.

- Les températures de synthèse peuvent être plus élevées, ce qui permet de réduire le temps de synthèse, former des cristaux de taille uniforme et améliorer la cristallinité du matériau synthétisé.
- Dans certains cas, la quantité d'agents structurants organiques coûteux, nécessaire à la synthèse, peut être réduite.
- Dans le cas des zéolithes Bêta en milieu alcalin, les cristaux peuvent être obtenus pour une plus large gamme de rapports molaire SiO_2/Al_2O_3 allant de 30 à l'infini (rapport avec une limite supérieure de 250 par voie hydrothermale).
- Les cristaux zéolithiques obtenus présentent une meilleure stabilité thermique.

Si la synthèse de cristaux libres par Dry Gel Conversion à été étudiée de nombreuses fois, la méthode a été historiquement appliquée à la synthèse de revêtements zéolithiques pour des applications séparatives. Matsukata *et al.*[114] ont ainsi étendu leur savoir-faire à la conception de membranes zéolithiques de 20 µm d'épaisseur et composées d'un mélange de types structuraux **MFI** et **FER** sur des substrats poreux en alumine. La méthode DGC a également été détournée pour permettre de former des films et membranes zéolithiques purement siliciques d'une part et à partir de peu de réactif d'autre part. En effet, la synthèse de films de zéolithes purement siliciques en présence d'ions minéralisateurs fluorures pose le problème de l'attaque des substrats à recouvrir. Lors d'une synthèse hydrothermale *in-situ*, il est ainsi impossible de former ces films puisqu'il y a contact direct entre l'acide fluorhydrique et le support. Pour remédier à cela, Hunt *et al.*[115,116] s'appuient sur une méthode de DGC dans laquelle les ions fluorures sont apportés par la phase vapeur. Des films continus et denses de zéolithes présentant divers type structuraux ont ainsi été obtenus grâce à l'utilisation d'agents structurants spécifiques (**LTA, CHA, STT, ITW, -SVR**). L'épaisseur des films est d'environ 1,5 à 2 µm mais peut atteindre 115 µm dans le cas de la zéolithe ITQ-29 (**LTA**) et la tenue mécanique du matériau est vérifiée par polissage. D'autre part, Chaikittisilp *et al.*[117] ont montré la synthèse de film de type **MFI** en utilisant le substrat lui-même comme source de silice. En effet, une couche de 50 nm d'hydroxyde de tétrapropyl ammonium est déposée sur des wafers de silicium et de l'eau est introduite au fond de l'autoclave. Il en résulte un film de zéolithe Silicalite-1 de 2,5 µm dont la cristallisation a lieu à partir de l'oxydation du substrat par le TPAOH en présence de vapeur d'eau. Le Tableau 1-6 répertorie d'autres travaux de DGC menant à la zéolithisation de supports et il apparaît que la formation de membranes zéolithiques de type **MFI** supportée par des substrats poreux en alumine α a été étudiée de nombreuses fois.

Dans un autre registre, Tsay *et al.*[118] ont synthétisé des membrane de Silicalite-1 par ensemencement et croissance secondaire. L'étape de croissance a lieu en phase vapeur, les substrats ensemencés étant surélevés dans l'autoclave tandis que de l'eau y est introduite au fond. La taille et la quantité de nanocristaux de Silicalite-1 déposés influencent la continuité et l'épaisseur du film dont les caractéristiques finales peuvent ainsi être contrôlées. Sur le même principe, Sano *et al.*[119] ont étudié la croissance en phase vapeur de films de zéolithe ZSM-5 formés simultanément sur les parois de la chemise en Téflon d'un autoclave lors de la synthèse hydrothermale d'une poudre. Avant d'être traités en phase vapeur, ces films sont composés d'agrégats de microcristaux zéolithiques. Après 96 h de traitement, des cristaux d'environ 5 à 10 µm présentant une morphologie caractéristique de la zéolithe ZSM-5 sont obtenus. Ces travaux ont permis aux auteurs de proposer un mécanisme de formation des films zéolitiques synthétisés par Dry Gel Conversion schématisé sur la Figure 1-14. Dans un premier temps, l'eau apportée en phase vapeur se dépose sous forme d'une fine couche à la surface du gel sec qui peut éventuellement contenir des germes zéolithiques. Les particules de gel se dissolvent dans la couche d'eau puis recristallisent sous forme de cristaux zéolithiques de taille micrométrique et de morphologie bien définie.

La synthèse de films zéolithique par Dry Gel Conversion reste une méthode très peu étendue car sa principale difficulté réside dans la préparation de la couche de gel sec réactif. Si l'épaisseur finale du film est plus facilement contrôlable par cette voie, elle nécessite en effet l'application d'une couche épaisse de gel sec et l'apparition de fissures est pratiquement inévitable. Diluer le gel de synthèse facilite son application, mais il est alors difficile de l'utiliser dans le cas des membranes, la solution s'introduisant au sein de la macroporosité du substrat[120].

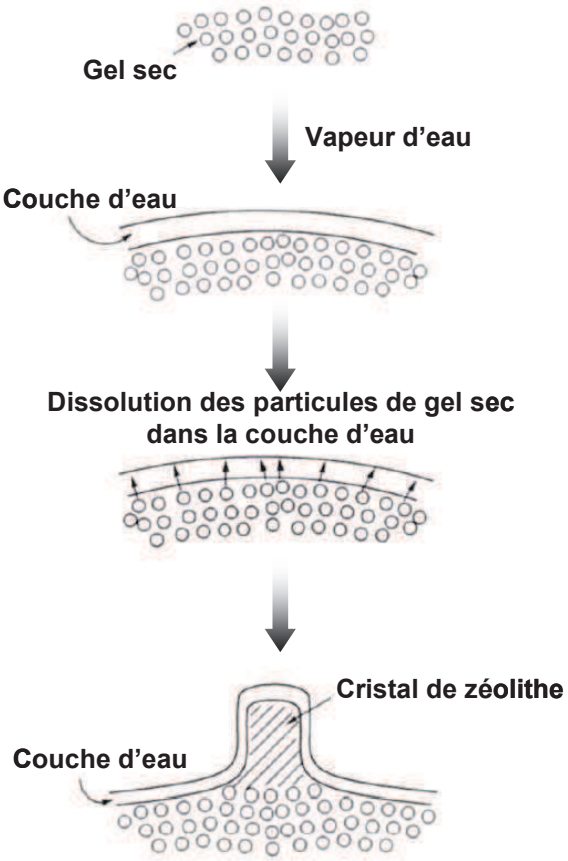


Figure 1-14 : Mécanisme de formation des films zéolithiques par Dry Gel Conversion, proposé par Sano *et al.*[119].

Tableau 1-6 : Application de la méthode Dry Gel Conversion à la synthèse de films et membranes zéolithiques

Supports	**Zéolithes (Type structural)**	**Conditions de synthèse**	**Épaisseur du film**	**Référence**
Support poreux en alumine α	ZSM-5 (**MFI**)	Dépôt du gel précurseur par dip-coating. Synthèse par VPT[(a)].	3 µm	Dong *et al.*[121]
Silicium Verre Acier inoxydable	Silicalite-1 (**MFI**)	Dépôt de la solution précurseur diluée par spin-coating. Synthèse par SAC[(a)].	0,8 à 1,8 µm	Wee *et al.*[122]
Supports tubulaires poreux en alumine α Acier inoxydable	Silicalite-1 (**MFI**)[(b)]	Dépôt du gel précurseur par dip-coating. Synthèse par SAC[(a)].	20 µm, dont 10 µm correspondent à la zéolithe incluse dans la porosité du substrat[(c)].	Alfaro *et al.*[123] Matsufuji *et al.*[124]
Céramique	ZSM-5 (**MFI**) ZSM-35 (**FER**)	Synthèse par VPT[(a)].	*n.d.*[(d)]	Dong *et al.*[125]
Support poreux en alumine	Mordenite (**MOR**)	Dépôt du gel précurseur par dip-coating et synthèse par VPT[(a)]. La solidité de la membrane dépend du taux d'alcalinité du gel.	10 µm, dont 7 µm correspondent à la zéolithe incluse dans la porosité du substrat [(c)]	Nishiyama *et al.*[126]

(a) VPT : Vapour-Phase Transport. SAC : Steam-Assisted Crystallisation.

(b) Lorsque le support est composé d'aluminium, la zéolithe ZSM-5 est préférentiellement obtenue du fait de l'incorporation d'atomes d'aluminium au sein de la charpente zéolithique. D'après les auteurs, ce phénomène est moins important lors d'une synthèse par Dry Gel Conversion que par voie hydrothermale conventionnelle.

(c) Comme le gel précurseur est déposé par dip-coating sur un substrat poreux avant d'être séché, une partie du gel est introduit dans la porosité du support en alumine α. Par conséquent, lors de la synthèse hydrothermale, il y a à la fois cristallisation du gel sec présent en surface, mais aussi celui « piégé » au sein de la macroporosité du support. Lorsque Alfaro *et al.* parlent par exemple d'un film de 20 µm d'épaisseur, la couche surfacique ne représente que 10 µm.

(d) *n.d.* : Donnée non disponible

Tableau 1-6 (suite) : Application de la méthode Dry Gel Conversion à la synthèse de films et membranes zéolithiques

Support poreux en alumine α Téflon	Analcime (**ANA**) Mordénite (**MOR**) Silicalite-1 (**MFI**) Ferrierite (**FER**)	Dépôt du gel précurseur par dip-coating[(e)]. Synthèse par VPT[(f)]	**FER** : 15 µm, dont 10 µm correspondent à la zéolithe incluse dans la porosité du substrat[(g)].	Nishiyama *et al.*[127]
Support poreux en alumine Plaques de verre	ZSM-5 (**MFI**)	Dépôt du gel précurseur par dip-coating. Synthèse par VPT[(f)]	*n.d.*[(h)]	Kikuchi *et al.*[128]
Nanofibres de silicium	Nanocristaux de TS-1 (**MFI**)	Dispersion des nanofibres dans la solution précurseur diluée. Synthèse par SAC[(f)]	Particules de 10 à 20 nm déposées sur les fibres	Ke *et al.*[129]
Canaux d'un micro-réacteur en acier inoxydable	ZSM-5 (**MFI**)	Dépôt manuel de la solution précurseur. Ensemencement préalable du substrat puis synthèse par SAC[(f)]	Surface interne des canaux : 5 µm Surface externe : jusqu'à 10 µm.	De la Iglesia *et al.*[130]

(e) Dans certains cas, pour minimiser son influence sur la synthèse zéolithique, le substrat poreux en alumine α est préalablement recouvert d'une couche de silice amorphe avant l'étape de dip-coating. En effet, lorsque le gel précurseur sec est directement déposé sur le support, une dissolution partielle de celui-ci a lieu et l'aluminium du substrat rentre dans la charpente zéolithique. Ainsi, pour une même composition chimique de gel sec, la phase **FER** (ou **MFI**) est obtenue sur le substrat inerte en Téflon ou sur l'alumine recouverte de silice amorphe, tandis que la phase **ANA** (ou **MOR**) est observée sur l'alumine α brute.

(f) VPT : Vapour-Phase Transport. SAC : Steam-Assisted Crystallisation.

(g) Comme le gel précurseur est déposé par dip-coating sur un substrat poreux avant d'être séché, une partie du gel est introduit dans la porosité du support en alumine α. Par conséquent, lors de la synthèse hydrothermale, il y a à la fois cristallisation du gel sec présent en surface, mais aussi celui « piégé » au sein de la macroporosité du support.

(h) *n.d.* : Donnée non disponible

3.3.Zéolithisation de supports métalliques

3.3.1. Généralités

La synthèse de films zéolithiques sur des supports métalliques a été régulièrement étudiée du fait des nombreuses applications qui en découlent. Parmi les supports zéolithisés, l'acier inoxydable tient une place de choix car il est utilisé industriellement pour la fabrication de membranes séparatives et de supports catalytiques (acier inoxydable poreux), ainsi que dans les pompes à chaleur ou pour des applications aérospatiales (acier inoxydable dense). Cependant, les substrats métalliques ont l'inconvénient d'être inertes ou au contraire trop réactifs. Dans le premier cas, afin que la cristallisation ait lieu, il est nécessaire d'activer la surface métallique. Dans le second cas, les milieux de synthèse parfois agressifs des zéolithes peuvent endommager le substrat et il faut alors le passiver. Le Tableau 1-7 résume quelques publications traitant de la zéolithisation de supports métalliques et met en avant les différents traitements auxquels ces derniers peuvent être soumis. Il en ressort les points suivants :

- La zéolithisation de supports peu réactifs est réalisée grâce à la présence d'agents de couplage ou le dépôt d'une couche compatibilisante, souvent une couche d'oxydes.
- Les supports très réactifs tels que l'aluminium requièrent une couche de protection supplémentaire afin d'éviter la corrosion du support lors de la synthèse de la zéolithe. Cette couche de passivation peut être elle-même zéolithique lorsque synthétisée dans des conditions plus douces.
- Les supports métalliques sont traités chimiquement, thermiquement et/ou mécaniquement de façon à optimiser la rugosité de la surface à zéolithiser et ainsi créer des défauts microscopiques qui sont autant de sites de nucléation.

De façon plus précise, certains travaux ont montré l'influence de la chimie et de l'état de surface des supports métalliques sur la synthèse des films zéolithiques. Pour favoriser la mouillabilité des substrats et favoriser les interactions avec la solution précurseur, les surfaces hydrophiles sont en effet préférées pour la zéolithisation. Ainsi, les métaux présentant une faible tension superficielle comme le plomb, le chrome et l'étain ne permettent pas d'obtenir de film zéolithique mais plutôt un dépôt de cristaux isolés et localisés dans les zones de défauts structuraux ou chimiques[131]. D'autre part, il a été montré que l'étape de nucléation est déterminante pour obtenir un film zéolithique continue et que la cinétique de nucléation est fortement influencée par l'état de surface du substrat. Ainsi, la cinétique de nucléation de la

zéolithe Silicalite-1 (**MFI**) est deux fois plus rapide sur des feuilles de cuivre ayant subi un traitement mécanique que sur les mêmes substrats non traités, et il en résulte un film plus homogène[87]. C'est pour cette raison que les différents pré-traitements des substrats en général, et plus particulièrement des substrats métalliques, consistent essentiellement à favoriser la nucléation en éliminant certains facteurs limitants. En effet, d'après Chau *et al.*[99], les phases carbonées contenues dans l'acier inoxydable diminuent par exemple le taux de nucléation des zéolithes à la surface du substrat et les pré-traitements thermiques (oxydation à haute température) et chimiques (gravures acides) permettent de modifier la chimie de surface des substrats. D'autres stratégies permettent de créer des sites de nucléation par fonctionnalisation ou formation d'une micro-rugosité de surface ou alors de s'affranchir de l'influence du substrat sur l'étape de nucléation. C'est le cas lorsque le support est ensemencé par des nanocristaux de zéolithe ou que des germes sont ajoutés à la solution précurseur du film zéolithique.

Tableau 1-7 : Influence du pré-traitement des substrats métalliques sur la formation des films zéolithiques

	Support métallique	Traitement du support	Zéolithe (Type structural)	Méthode de synthèse	Résultats	Référence
''Activation'' de la surface	Or	Modification de la surface par un agent de couplage silané ensuite hydrolysé pour induire une surface chargée négativement	Silicalite-1 (**MFI**)	Hydrothermale avec ensemencement	Obtention d'un film continu et résistant avec une orientation préférentielle des cristaux selon {010}	Sterte *et al.*[132] Mintova *et al.*[133]
	Acier inoxydable (FeCrAl)	Oxydation à haute température sous air du substrat (800°C, 5h) → Formation d'une couche d'Al_2O_3 en surface[(a)]	Ferrierite (**FER**)	Hydrothermale (support horizontal, avec agitation)	Différents paramètres de synthèse influencent la taille et la morphologie des cristaux (réactif, durée de synthèse, agitation). En appliquant une rampe de température contrôlée pendant la période de nucléation, le taux de recouvrement du substrat est maîtrisé (32 g/m²). La couche d'alumine participe à la synthèse zéolithique et permet la bonne adhésion du film au substrat.	Wloch *et al.*[134]
	Acier inoxydable	Gravure chimique[(b)] puis *A)* Oxydation à haute température sous air (600°C, 5h), *OU* *B)* Aluminisation : dépôt d'une couche d'alliage Al-10% Si[(c)]	4A (**LTA**)	Hydrothermale (support horizontal) avec ensemencement par dip-coating	Substrat oxidé : Film continu et homogène mais quantité de zéolithe déposée plus faible et mauvaise adhésion. Substrat aluminisé : la couche d'alliage réagit avec la solution de synthèse pour former un film zéolithique épais et très bien adhéré au substrat. Avec ensemencement de l'acier aluminisé, le film est encore plus épais.	Bonaccorsi *et al.*[135]

(a) Cette méthode d'oxydation des surfaces métalliques est très souvent employée car elle permet de rendre le substrat hydrophile (création de groupement $–OH^-$ de surface) et de favoriser ainsi les interactions avec la zéolithe. Il en résulte des films présentant une meilleure continuité et homogénéité.

(b) La gravure chimique consiste en plusieurs étapes : 1- Bain à ultrasons dans du trichloréthylène à T°amb, 2- Immersion pendant 30 min sous agitation dans une solution éthanoïque de KOH à 2,2 M, 3- Immersion pendant 20 min sous agitation dans HCl concentré et 4- Lavage pendant 30 min avec une solution de soude à 1 M.

(c) L'aluminisation consiste à déposer une couche d'aluminium à la surface de supports pour les protéger de la corrosion. Ici, les substrats sont plongés dans un mélange eutectique liquide à 600°C composé d'aluminium et de silicium (Al-10%Si), puis le dépôt excédent est éliminé par gravure chimique à la soude caustique 1,5 M pendant 30 min. Ce traitement acide confère également une porosité de surface au substrat aluminisé et la solution précurseur de synthèse pénètre à travers la couche à base d'aluminium pour la cristalliser et former le film zéolithique.

Tableau 1-7 (suite) : Influence du pré-traitement des substrats métalliques sur la formation des films zéolithiques

''Activation'' de la surface	Acier inoxydable	Gravure chimique puis oxydation à haute température sous air (540°C et 650°C, 10h)	Y (**FAU**)	Hydrothermale (support horizontal ou vertical, avec ou sans agitation)	En présence de germes au sein de la solution précurseur, la zéolithe Y (**FAU**) est bien obtenue tandis que la zéolithe gmelinite (**GME**) est synthétisée en l'absence d'ensemencement. La couche d'oxyde formée par pré-calcination du substrat favorise l'adhésion du film.	Clet *et al.*[136,137]
	Molybdène	Gravure chimique, dépôt d'une couche d'Al_2O_3 puis d'une couche de TiO_2 irradiée par UV	Bêta (***BEA**)	Hydrothermale	La gravure chimique permet de multiplier les sites de nucléation et d'ancrage des cristaux. La couche d'alumine protège le support métallique contre la corrosion et la couche de TiO_2 devient très hydrophile après irradiation aux UV, ce qui la rend compatible avec le gel de synthèse de la zéolithe et favorise la nucléation à sa surface. Le film obtenu est continu et bien cristallisé.	Mies *et al.*[138]
Création de défauts microscopiques de surface	Alliages de Fer, Acier, Cuivre. Etain, Laiton. Métaux purs : Pb, Cu, Ag, Ni, Sb, Cr	Nettoyage à l'acétone et l'eau distillée sous ultrasons. Altération mécanique du cuivre	Y (**FAU**) ZSM-5 (**MFI**)	Hydrothermale (support vertical)	Lorsque les supports sont nettoyés, des films continus sont obtenus. Aucun film n'est formé sur les métaux purs tels que le Pb, Cr et Sb car ils présentent une tension superficielle trop faible.	Valtchev *et al.*[131]
	Feuilles de cuivre	Nettoyage et déformation plastique par laminage à température ambiante(d)	Y (**FAU**) Silicalite-1 (**MFI**)	Hydrothermale (support vertical)	Lorsque le cuivre est traité mécaniquement, un film homogène constitué de petits cristaux et d'épaisseur constante est obtenu. La cinétique de nucléation est également réduite.	Valtchev *et al.*[87]
	Feuilles de cuivre	Gravure chimique du support (KOH en solution dans l'éthanol, HCl concentré)	Y (**FAU**)	Hydrothermale (support horizontal ou incliné)	Lors que le substrat est incliné contre la chemise en Téflon, un film est obtenu sur les deux faces. Placés horizontalement dans un multi-support adapté, les feuilles de cuivres ne sont recouvertes que sur la surface exposée. Dans les deux cas, plus on s'approche du fond de l'autoclave, plus le film est épais (phénomène de gravité).	Davis *et al.*[139]
	Cuivre	Modification thermique à 700°C et nettoyage à l'acide sulfurique. Déformation plastique par laminage à température ambiante(d)	Y (**FAU**)	Hydrothermale (support vertical)	Après traitement thermique, obtention d'un film homogène avec cristaux de très petite taille et résistance mécanique accrue. Après traitement mécanique, quantité de cristaux plus importante au niveau des déformations du substrat (zones de relief).	Valtchev *et al.*[140]

(d) Le laminage consiste en une déformation plastique des matériaux qui correspond à une réduction d'épaisseur obtenue par écrasement entre deux cylindres tournant dans des sens opposés.

Tableau 1-7 (suite) : Influence du pré-traitement des substrats métalliques sur la formation des films zéolithiques

Optimisation de la rugosité de surface	Acier inoxydable Alliage d'aluminium	Polissage par papier abrasif et suspension d'alumine α puis nettoyage par H_2O_2	Silicalite-1 (**MFI**)	Hydrothermale (support vertical)	Formation d'un film monocouche continu b-orienté. Les supports polis conduisent à des films de meilleure qualité. L'influence de nombreux paramètres sont étudiés (température et temps de cristallisation, position du support, rugosité de surface, temps de mûrissement, concentration en réactif et volume de solution dans l'autoclave, …).	Wang *et al.*[79]
	Monolithes d'acier inoxydable (1L)	Nettoyage dans du toluène bouillant pendant 2h puis séchage une nuit à 240°C	ZSM-5 (**MFI**)	Hydrothermale	Obtention d'un film homogène. Le recouvrement et le rendement du dépôt sont améliorés par l'agitation du milieu de synthèse, la diminution de la concentration en réactifs et du rapport volume de solution/surface du support, l'ensemencement ou la répétition des synthèses sur le même support	Sterte *et al.*[141]
	Acier inoxydable poreux	Nettoyage dans l'eau bouillante et l'acétone. Dépôt d'une couche de silice mésoporeuse pour diminuer la rugosité de la surface puis fonctionnalisation de cette couche par un agent de couplage silané	Silicalite-1 (**MFI**)	Ensemencement par dip-coating puis croissance secondaire par voie hydrothermale	Un film b-orienté uniforme et résistant mécaniquement est obtenu pour des paramètres optimaux tels que l'agitation, la méthode de dépôt, le type d'agent structurant, …	Mabande *et al.*[142]
Passivation de la surface	Alliage d'aluminium (2024-T3)	Dépôt d'un film de ZSM-5 pour protéger le support contre la corrosion due au milieu de synthèse très basique de la Zéolithe Y	Y (**FAU**)	Hydrothermale avec ensemencement	Objectif : synthèse d'un film de Faujasite Y sur un alliage d'aluminium. Pour cela, un film de zéolithe ZSM-5 protecteur est déposé sur le support, puis une couche multi-zéolithe assure la liaison entre les deux films, et enfin les cristaux de zéolithe Y forment la couche supérieure.	Munoz *et al.*[143]
Pas de traitement	Acier inoxydable	Pas de traitement préalable du support	Bêta purement silicique (***BEA**)	Hydrothermale et en milieu fluorure	Obtention d'un film de type ***BEA** pur et bien cristallisé, d'épaisseur 15 µm et très bien adhéré au support (pas de craquelures ou délaminage après polissage). La synthèse n'est possible qu'avec de la silice pyrogénée[(e)].	Mitra *et al.*[144]

(e) La synthèse d'un film de zéolithe Bêta purement silicique, zéolithe très intéressante pour l'application de décontamination en orbite visée, n'est possible que sur des substrats métalliques inertes tels que l'acier inoxydable. Réalisé en milieu fluoré à partir d'un gel précurseur très concentré, ce film ne peut être synthétisé directement à la surface de substrat en aluminium par exemple. La composition molaire du gel précurseur utilisé dans ces travaux est de plus identique à celle décrite par A. Jakob pour la zéolithisation de plaques de verre[145].

3.3.2. Le cas de l'aluminium

Les alliages d'aluminium sont très utilisés industriellement pour leur légèreté et leurs remarquables propriétés mécaniques et sont donc largement employés dans le domaine aérospatial. Au cours de cette thèse, certains de ces alliages métalliques ont été utilisés comme substrat de films zéolithiques. Par ailleurs, de nombreuses zéolithes à forte valeur ajoutée sont faiblement siliciques et par conséquent synthétisées dans des milieux fortement basiques. C'est le cas par exemple de la zéolithe A (**LTA**) échangée à l'argent Ag^+ qui présente des propriétés hydrophiles et antimicrobiennes exploitées pour certaines applications spatiales. En effet, l'humidité ambiante des engins spatiaux est contrôlée par des condenseurs qui forment des gouttelettes d'eau. En orbite, ces gouttelettes ne peuvent être éliminées par gravité et restent donc piégées au sein des systèmes embarqués, provoquant la corrosion des équipements et le développement de bactéries. Déposées sur des échangeurs thermiques, ces zéolithes faiblement siliciques permettent de capter l'humidité résidente et d'éviter ainsi la prolifération bactérienne[146]. La synthèse de films zéolithiques faiblement siliciques sur des substrats en aluminium permettrait donc d'élaborer des matériaux aux applications pertinentes. Cependant, comme nous l'avons vu dans le précédent paragraphe, l'aluminium et ses alliages sont des substrats métalliques sensibles au milieu de synthèse très alcalin de certaines zéolithes. En effet, il est bien connu que l'aluminium et ses alliages sont résistants à la corrosion en milieu chimiquement neutre grâce à la faible couche superficielle d'oxyde formée naturellement par contact avec l'oxygène de l'air (épaisseur < 10 µm). Néanmoins, en milieu alcalin, la fine couche d'alumine formée est soluble et forme des ions aluminates thermodynamiquement stables d'après l'équilibre suivant :

$$Al_2O_3 + 3\,H_2O + 2\,OH^- \Leftrightarrow 2Al(OH)_4^- \qquad \textbf{Équation 1-4}$$

Le mécanisme de corrosion de l'aluminium en milieu basique a été étudié plus précisément par Pyun *et al.*[147]. Les auteurs ont montré que l'aluminium dépourvu de sa couche d'oxyde naturelle ne peut se dissoudre directement en milieu alcalin, les ions Al^{3+} éjectés du métal étant instables dans ces conditions. Le phénomène de corrosion est donc plus indirect puisqu'il se déroule en deux phases consécutives décrites par les équations 1-5. Elles correspondent à la formation d'une couche d'hydroxyde d'aluminium par contact du métal avec les ions OH^-, puis la redissolution de ce même film.

1) Formation d'une couche d'hydroxyde d'aluminium :

$$Al + 3OH^- \Leftrightarrow Al(OH)_3 + 3e^- \qquad \textbf{Équation 1-5a}$$

2) Redissolution de la couche d'hydroxyde d'aluminium

$$Al(OH)_3 + OH^- \Leftrightarrow Al(OH)_4^- \qquad \textbf{Équation 1-5b}$$

3) Les électrons produits lors des précédentes réactions sont immédiatement consommés par réduction de l'eau (Équation 1-5c), d'où **l'équation globale de la corrosion de l'aluminium en milieu alcalin (**Équation 1-5d) :

$$3H_2O + 3e^- \Leftrightarrow 3OH^- + \frac{3}{2}H_2 \qquad \textbf{Équation 1-5c}$$

$$\mathbf{Al + 3H_2O + OH^- \Leftrightarrow \frac{3}{2}H_2 + Al(OH)_4^-} \qquad \textbf{Équation 1-5d}$$

D'après l'équation 1-5d, la corrosion de l'aluminium s'accompagne d'un dégagement gazeux de dihydrogène, qui se caractérise expérimentalement par la présence de bulles.

Afin d'éviter la corrosion de l'aluminium en milieu alcalin et de synthétiser à sa surface des films zéolithiques faiblement siliciques, il est donc nécessaire de passiver les substrats. Historiquement, le chrome hexavalent est employé pour protéger les surfaces en aluminium de la corrosion (aluminium anodisé). Aujourd'hui soumise à la législation environnementale (directive européenne RoHS), cette technique est remplacée par des alternatives moins toxiques et financièrement acceptables[148]. Parmi celles-ci, la méthode sol-gel permet de déposer diverses couches d'oxydes (SiO_2, Al_2O_3, ZrO_2, …) sur les substrats métalliques[149], tandis que Zhang *et al.*[150] ont synthétisé un film d'argile LDH (Layered Double Hydroxides) auto-cicatrisant présentant des propriétés barrières efficaces. Enfin, l'équipe californienne de Y. Yan a développé un protocole de synthèse relativement simple pour l'élaboration de films zéolithiques hautement siliciques de type structural **MFI**, **MTW** ou ***BEA** résistants à la corrosion en milieu acide (0,5 M H2SO4) et basique (0,5 M NaOH)[151–153]. En effet, les zéolithes à fort rapport molaire Si/Al sont synthétisées dans des conditions chimiques plus douces (Tableau 1-8).

Récemment, Bonaccorsi *et al.*[154] ont néanmoins montré qu'il était possible de réduire le phénomène de corrosion du substrat lors de la synthèse directe d'un film de zéolithe faiblement silicique, la Faujasite Y, sur un alliage d'aluminium. Pour cela, de la triéthanolamine est rajoutée à la solution précurseur et permet de catalyser la synthèse à la surface des substrats. En effet, cette amine forme avec les ions aluminates présents en solution, des complexes dont la réactivité avec les espèces siliciques est largement diminuée. Ces dernières préfèrent donc réagir avec les ions aluminates qui proviennent du substrat et qui diffusent à sa surface : il se forme alors un film

zéolithique. Par ailleurs, la synthèse est réalisée à basse température (95°C), ce qui permet de limiter le pH de la solution précurseur et atténuer la corrosion des substrats qui y sont immergés. À la vue du diffractogramme de rayons X exposé dans ces travaux, un doute est cependant émis quant à la qualité cristalline du film et la quantité de zéolithe déposée.

Le Tableau 1-9 résume les travaux menant à la zéolithisation de substrats en aluminium.

Tableau 1-8 : Conditions de synthèse des zéolithes selon leur rapport molaire Si/Al

Type de zéolithe		**Si/Al**	**Conditions de synthèse**	**Exemple de zéolithe (type structural)**
PSZ	Pure Silica Zeolite	∞	pH neutre et basique	Silicalite-1 (**MFI**)
HSZ	High Silica Zeolite	>50		ZSM-5 (**MFI**)
LSZ	Low Silica Zeolite	<2	pH très basique	X (**FAU**), A (**LTA**)

Pour des rapports Si/Al compris entre 2 et 50, on parle d' «Intermediate Silica Zeolite »

Tableau 1-9 : Zéolithisation d'alliages d'aluminium

Support en aluminium	Zéolithe (Type structural)	Conditions de synthèse	Cractéristiques du film	Référence
Alliages d'aluminium *(AA)* 2024 et 6061[a,b]	ZSM-12 (**MTW**)	Synthèses hydrothermales 16,4 Na_2O ; 116,4 SiO_2 ; 17,2 TEA_2O ; 1795 H_2O[c] 165°C – 24 h *(AA 2024)* 11,6 Na_2O ; 100 SiO_2 ; 23,2 TEA_2O ; 3934,7 H_2O 165°C – 72 h *(AA 6061)*	≈ 1,5 µm d'épaisseur Film homogène et dense Bonne adhésion[d]	Mitra *et al.*[152]
	Bêta (***BEA**)	8,0 Na_2O ; 108 SiO_2 ; 25 TEA_2O ; 1053,4 H_2O 150°C – 72 h (AA 6061)		
Alliages d'aluminium (AA) 2024, 5052, 6061, 7075[a,b]	ZSM-5 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale 0,16 TPA_2O ; 0,64 Na_2O ; 1 TEOS ; 92 H_2O ; 0,0018 Al[c] 175°C – 6 h	6 à 12 µm d'épaisseur selon l'alliage zéolithisé. Film homogène et dense. Bonne adhésion[e]	Yan *et al.*[151] Beving *et al.*[153] Chen *et al.*[155]
Alliage d'aluminium 2024[a,b]	SAPO-11 (**AEL**)	Synthèse ionothermale[f] par micro-ondes 32 [emim]Br ; 1 $Al(OC_3H_7)_3$; 3 H_3PO_4 ; 0,8 HF ; 0,25 Si[g] 150°C – 2 h	≈ 4 µm d'épaisseur Film homogène et dense Bonne adhésion[d]	Cai *et al.*[156]

(a) Composition chimique majoritaire des différents alliages d'aluminium (les éléments chimiques sont cités par ordre de quantité décroissante) : 2024 : Al-Cu-Mg, 6061 : Al-Mg-Si-Cu, 5052 : Al-Mg-Cr, 7075 : Al-Zn-Mg-Cu.

(b) Avant la synthèse zéolithique, les alliages d'aluminium sont préalablement nettoyés dans une solution aqueuse de détergent anionique (Alconox®) chauffée à différentes températures.

(c) TEA_2O : Oxyde de tétraéthylammonium, TPA_2O : Oxyde de tétrapropylammonium ; TEOS : Orthosilicate de tétraéthyle.

(d) Une bonne adhésion signifie qu'il n'y a ni craquelures, ni délaminage du film après polissage mécanique (papier de verre ou suspension de particules d'alumine α de 0,3 µm).

(e) L'adhésion des films est évaluée grâce à la norme ASTM n°D3359-02 (« Cross-cut tape test «) qui sera décrite plus en détail dans le paragraphe 5.

(f) La synthèse ionothermale permet d'éviter de travailler à la pression autogène lors de la cristallisation des zéolithes : elle a lieu en milieu ouvert et donc à pression atmosphérique. Les solvants organiques ou l'eau sont alors remplacés par des liquides ioniques.

(g) [emim]Br : Bromure de 1-methyl-3-ethylimidazolium. Utilisé à la fois comme solvant et agent structurant lors de la synthèse ionothermale des zéolithes de type **AEL**.

Tableau 1-9 (suite) : Zéolithisation d'alliages d'aluminium

Alliage d'aluminium (non défini)[h]	ZSM-12 (**MTW**)	Synthèse hydrothermale 1 Na_2SiO_3 ; 6 SiO_2 ; 1 TEA_2O ; 105-210 H_2O[i] 165°C – 24 à 36 h	≈ 2 µm d'épaisseur Film homogène et dense Bonne adhésion[j]	Mitra *et al.*[157]
Alliage d'aluminium 6061[k]	Y (**FAU**)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement de la solution de synthèse[l] 5 Na_2O ; 1 Al_2O_3 ; 10 SiO_2 ; 300 H_2O ; 5 Triéthanolamine Mûrissement de 24 h 95°C – 8 h	≈ 80 µm d'épaisseur Faible cristallinité Film continu composé de plusieurs couches Bonne adhésion[m]	Bonaccorsi *et al.*[154]
Alliage d'aluminium 6061[n]	Silicalite-1 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale 0,32TPA_2O ; 1 TEOS ; 165 H_2O[i] 165°C – 2 h	Epaisseur < 0,4 µm Film continu obtenu uniquement sur les substrats placé verticalement Bonne adhésion[j]	Wang *et al.*[79]

(h) Avant la synthèse zéolithique, les alliages d'aluminium sont préalablement nettoyés dans une solution aqueuse de détergent anionique (Alconox®) chauffée à différentes températures.

(i) TEA_2O : Oxyde de tétraéthylammonium, TPA_2O : Oxyde de tétrapropylammonium ; TEOS : Orthosilicate de tétraéthyle.

(j) Une bonne adhésion signifie qu'il n'y a ni craquelures, ni délaminage du film après polissage mécanique (papier de verre ou suspension de particules d'alumine α de 0,3 µm).

(k) Avant la synthèse du film de zéolithe Y, l'alliage d'aluminium est nettoyé selon le protocole suivant réalisé à température ambiante : 1- Bain à ultrasons de trichloroéthylène durant 15 min, 2- Immersion dans une solution éthanoïque de KOH à 2,2 M sous agitation pendant 30 min, 3- Immersion dans l'acide chlorhydrique concentré sous agitation pendant 5 min, 4- Rinçage par une solution de NaOH à 1 M pendant 30 s, 5-Immersion dans l'eau distillée pendant 15 min. Entre chaque étape, un rinçage abondant à l'eau distillée est préconisé.

(l) La synthèse des germes consiste à préparer une solution de composition molaire 10,67 Na_2O ; 1 Al_2O_3 ; 12 SiO_2 ; 180 H_2O agitée à température pendant 24 h. 5% en masse de la suspension de germes obtenue est ajoutée à la solution de synthèse.

(m) L'adhésion des films est évaluée grâce à la norme ASTM n°D3359-02 (« Cross-cut tape test «) qui sera décrite plus en détail dans le paragraphe 5.

(n) Le pré-traitement des plaques d'alliages d'aluminium consiste en un polissage mécanique (papier de verre et suspension de particules d'alumine α) suivi d'un nettoyage dans une solution de peroxyde d'hydrogène.

3.4. Optimisation du dépôt zéolithique

La synthèse de films zéolithiques par voie hydrothermale consiste à mettre en contact directement le support à recouvrir avec la solution précurseur ou la solution de croissance. Bien que rarement précisé dans la littérature, un phénomène de co-cristallisation a lieu conjointement à la zéolithisation de surface. De ce fait, une quantité de particules zéolithiques libres est également cristallisées au sein du milieu de synthèse, consommant les réactifs introduits dans l'autoclave au détriment des nucléi déposés sur le support. Une nucléation et une croissance régulière sont en effet primordiales pour former des films continus, homogènes et denses. Le rendement (ou la sélectivité) de la synthèse du film zéolithique est donc définie comme le rapport entre la masse de zéolithe déposée (masse du film) sur la masse totale de zéolithe formée au cours de la synthèse (comprenant les cristaux libres, mal adhéré, restant en suspension ou retombant au fond de l'autoclave).

Afin d'améliorer le rendement de zéolithisation et éviter la co-cristallisation, plusieurs stratégies ont été envisagées dans la littérature. Les travaux de Shan *et al.*[158] sur la synthèse de films de zéolithe ZSM-5 sur des monolithes d'acier inoxydable résument la plupart de ces voies d'amélioration dont la description est faite ci-après.

- En **diminuant le rapport Volume de solution de synthèse / Surface à zéolithiser**, un nucleus aura plus de chance de se former à proximité du support et d'adhérer à sa surface. En divisant quasiment de moitié ce rapport, il est ainsi possible d'augmenter le rendement de zéolithisation de 7 %. Au cours de ce chapitre, la synthèse de films zéolithiques par Dry Gel Conversion a été évoquée : cette méthode représente une autre façon de réduire le rapport Volume de solution de synthèse / Surface à recouvrir puisque le film est formé à partir d'un gel sec dont le dépôt est localisé sur la surface à zéolithiser.

- Par **ensemencement** préalable du substrat par des nanocristaux de zéolithe, l'étape de nucléation est non seulement découplée de l'étape de croissance cristalline, mais elle est également localisée sur la surface à zéolithiser. Selon le même principe, la réalisation de **synthèses successives** permet d'améliorer le rendement de zéolithisation de 20 %. Pour cela, le substrat est zéolithisé une première fois, puis plongé dans une solution de synthèse fraîche et soumis à un nouveau traitement hydrothermal. La composition chimique de la solution précuseur et les conditions de synthèse sont rigoureusement identiques à la première zéolithisation. Ces différentes étapes sont répétées successivement jusqu'à l'obtention d'un film continu, dense et d'apaisseur contrôlée. Nénamoins, bien que non

mentionné dans la littérature, cette méthode n'est efficace que dans la mesure où les conditions de synthèse n'entraînent pas la co-cristallisation de zéolithe pulvérulente.

- En **agitant le milieu de synthèse**, les nuclei formés dans la phase liquide auront plus de chances d'être transportés jusqu'à la surface du substrat. De cette façon, les auteurs doublent le rendement de zéolithisation et lorsque l'agitation du milieu est suffisante, les gradients de concentration en réactifs s'effacent, permettant la formation d'un film plus homogène.

- En créant une **forte concentration en agents structurants à la surface du support**, les chance de croissance cristalline sont multipliées à cet endroit. En effet, Koegler *et al.*[86] ont montré que la nucléation a lieu uniquement dans les zones où il y a abondance simultanée de silice et d'agent structurant. Les auteurs proposent un mécanisme de synthèse d'un film de zéolithe ZSM-5 sur un support en silicium, avec apport supplémentaire d'agents structurants. Les nucléi formés à l'interface gel de silice / solution d'agents structurants présentent déjà une orientation préférentielle qui est conservée lors de la croissance cristalline. L'adhésion du film zéolitique au support a lieu dans un second temps et nécessite des surfaces sur lesquelles les cristaux sont capables d'adhérer directement de façon chimique (présence de groupements –OH) ou physique (défauts microscopiques). Ce mécanisme a également été utilisé pour déposer un film zéolithique sur un support en Teflon inerte mais présentant une rugosité de surface à l'échelle microscopique. Cette stratégie est par ailleurs utilisée dans les travaux de Van der Puil *et al.*[159] dans lesquels des supports extrudés d'alumine α ont été traités par reflux dans une solution d'agents structurants (hydroxyde de tétraéthylammonium ou tétrapropylammonium). Par échange ionique ou greffage, les agents structurants se retrouvent à la surface des supports hydrophobes d'alumine qui deviennent alors plus hydrophiles, favorisant leur interaction avec le gel ou la solution de synthèse. Dans les milieux riches en sodium où d'habitude il est difficile de former un film zéolithique continu, il en résulte un recouvrement en zéolithe **MFI** et ***BEA** très amélioré.

- En utilisant une **concentration réduite de réactifs essentiels dans la solution de synthèse**, le taux de nucléation en phase liquide peut être diminué et la quantité de cristaux « libres » formés est par conséquent plus faible. En diluant la solution précurseur de synthèse, une amélioration du rendement de zéolithisation de 12 % a pu être observée. La diminution du phénomène de co-cristallisation pour des rapports H_2O / SiO_2 élevés a également été reportée par Basaldella *et al.*[160] dans le cas de la synthèse de zéolithe

ZSM-5 sur des supports de cordiérite. Cette méthode d'optimisation du rendement de zéolithisation reste cependant délicate. En effet, une dilution excessive du milieu de synthèse peut entraîner la cristallisation de phases zéolithiques parasites, telle que la zéolithe de type **MFI** à la place de la zéolithe Bêta (***BEA**). La concentration en réactifs doit également être suffisante pour permettre la formation de nuclei sur les surfaces à recouvrir. De plus, la morphologie et la porosité des films synthétisés de cette façon peuvent varier en fonction de la dilution du milieu.

- En imposant un **gradient de température** entre les substrats métalliques et la solution précurseur, la surface est activée et sa zéolithisation favorisée. Cette méthode consiste à chauffer le substrat grâce à un dispositif particulier, tandis que la solution précurseur est maintenue à une température inférieure[161–164]. Des films de zéolithe A (**LTA**), ZSM-5 (**MFI**), et X (**FAU**) ont ainsi été synthétisés sur de l'acier inoxydable. Si les auteurs affirment que le phénomène de co-cristallisation est supprimé du fait de la température plus élevée du support, il est à noter qu'aucune mesure quantitative n'a été réalisée pour déterminer la quantité de cristaux libres formés. La méthode par chauffage du substrat offre également l'avantage de former des films zéolithiques épais (> 40 µm) grâce au maintien constant de la composition de la solution de synthèse. En effet, puisque la co-cristallisation est absente du système, la consommation des réactifs sert uniquement à la croissance du film. Les films obtenus sont continus et aucun problème d'adhésion du film au substrat n'a par ailleurs été remarqué.

3.5. Applications des films zéolithiques

Comme cela a été décrit au cours de ce chapitre bibliographique, la majorité des types structuraux zéolithiques ont pu être synthétisés sous forme de films supportés par une grande variété de substrats denses et poreux. De nombreux travaux ont également permis de contrôler l'épaisseur et l'orientation des films zéolithiques, conférant ainsi de nouvelles propriétés au matériau. De ce fait, une large gamme d'applications a pu être développée en exploitant simultanément les caractéristiques spécifiques des zéolithes et des supports.

Historiquement, la première application de ces matériaux hybrides concerne les membranes zéolithiques, utilisées en laboratoire à grande échelle pour la séparation de mélanges gazeux ou d'isomères, ou comme support catalytique de réaction[165]. Dans le domaine de la catalyse, les films zéolithiques sont synthétisés par voie hydrothermale *in-situ* sur les parois des

micro-réacteurs[166]. En raison du manque de reproductibilité des procédés et des coûts importants des structurants organiques et des substrats poreux qui représentent à eux seuls 70 % du coût total de la membrane, l'utilisation de ces dispositifs à l'échelle industrielle reste marginale. Seules des membranes de zéolithe A (**LTA**) sont utilisées industriellement pour la déshydratation de solvants à hauteur de 530 L/h[167]. C'est pourquoi le développement des applications des films et membranes zéolithiques à plus petite échelle a mobilisé de nombreux chercheurs ces dernières années et quelques exemples sont donnés dans la Figure 1-15. Santamaria et co-auteurs ont défini deux échelles d'application selon la taille des systèmes[168] : l'échelle « small-scale », qui regroupe les dispositifs dont la taille caractéristique peut se mesurer en cm ou mm, et la « micro-scale », qui comprend les dispositifs de taille micrométrique.

Parmi ces applications, l'utilisation des propriétés d'adsorption et de sélectivité des zéolithes ont permis à Aguado *et al.*[169] d'élaborer des membranes capables de piéger les polluants présents dans l'air intérieur. Ainsi, un mélange de COVs composé de n-hexane, formaldéhyde et benzène présent à l'état de trace (2 à 230 ppmv) sera préférentiellement adsorbé par des membranes de type **MFI** et **MOR**, bouchant l'accès de la porosité des zéolithes aux autres composés de l'air. Les travaux de thèse d'A. Jakob précédemment réalisés au laboratoire ont également montré la capacité d'adsorption de molécules organiques des films de zéolithe Bêta (***BEA**) et Faujasite (**FAU**) sur des lames de verres et des fibres de carbone pour des applications aérospatiales[145,170]. Des cantilevers (leviers flexibles) de microbalances à quartz ont été zéolithisés par les matériaux de type **MFI**, **AFI**, **AEI**, ***BEA** ou **LTA** et ont montré leurs performances en tant que capteurs pour la détection de vapeurs organiques et vapeur d'eau[171–175]. Par ailleurs, si dans les applications qui viennent d'être citées le taux de désorption des COVs doit être relativement faible, d'autres travaux ont montré qu'il était possible d'utiliser les films zéolithiques comme réservoir de molécules thérapeutiques assurant un relargage contrôlé[176].

Lorsque les capacités d'échange ionique de la zéolithe sont exploitées, des films microporeux échangés aux cations Ag^+ sont utilisés pour leurs propriétés anti-microbiennes[177,178], notamment dans le cas d'implants médicaux[179]. Le caractère hydrophile ou hydrophobe des films de zéolithes non échangées est également mis en œuvre et permet dans le premier cas d'améliorer les performances des échangeurs thermiques[180] et dans le second cas de réduire la prolifération bactérienne[155]. Pour les applications visées, ces différentes propriétés sont souvent associées aux caractéristiques mécaniques des supports métalliques, notamment l'aluminium, l'acier inoxydable et le titane. La synthèse de films zéolithiques sur ces substrats et leur utilisation comme barrière anti-corrosion a par ailleurs été décrite en détail dans le paragraphe 3.2.2..

Enfin, depuis une dizaine d'années, des films zéolithiques purement siliciques supportés par des substrats de silicium ont été largement développés en tant que composants isolants dans le domaine de la micro-électronique[116,157,181,182]. La structure cristalline et microporeuse des zéolithes est apparue comme une excellente alternative permettant d'allier une faible constante diélectrique et des propriétés mécaniques élevées.

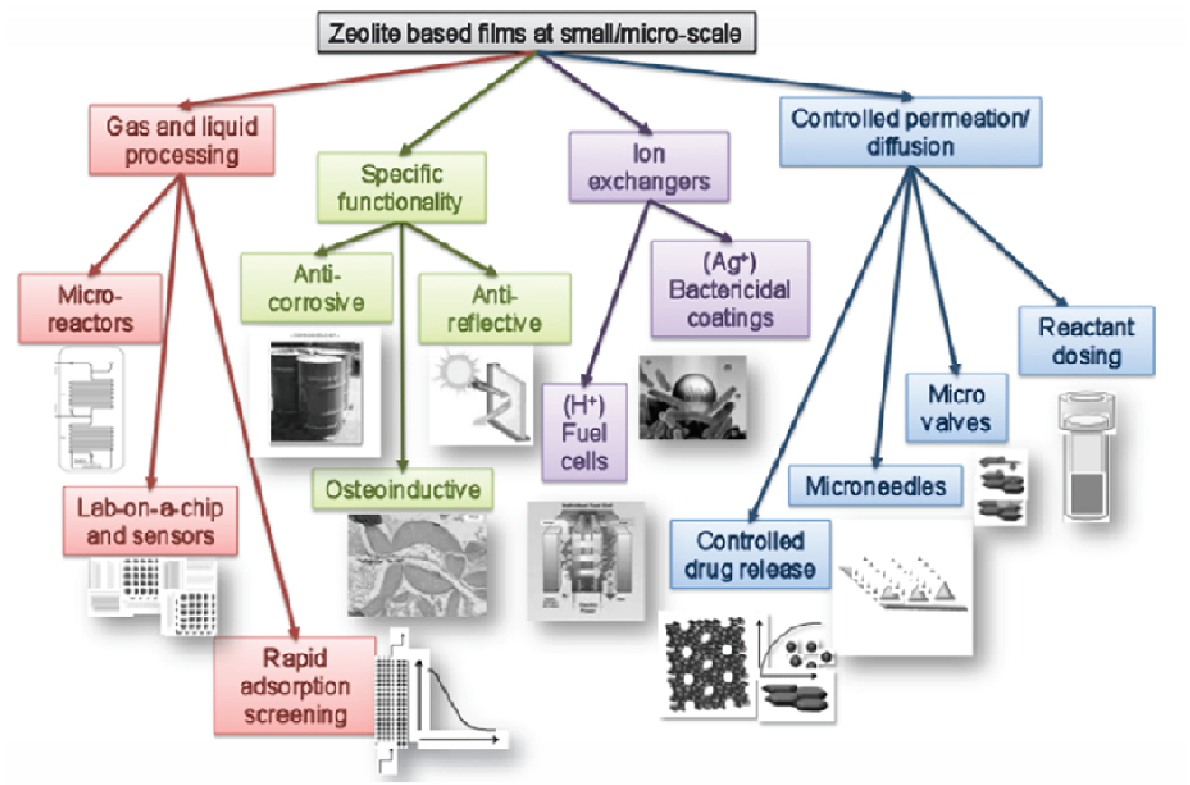


Figure 1-15 : Quelques applications des films zéolithiques à "petite échelle", d'après Santamaria et co-auteurs[183].

4. Synthèse de films zéolithiques hybrides

Depuis une dizaine d'années, la stratégie qui consiste à associer dans un unique matériau les propriétés spécifiques des zéolithes présentant des types structuraux ou des compositions chimiques différents a été développée. En 2000, Lai *et al.*[184] ont en effet publié un brevet sur l'élaboration de membranes composites formées de deux couches de zéolithe. Les auteurs associent notamment les fonctionnalités catalytiques de la zéolithe ZSM-5 aux propriétés plus sélectives de la zéolithe Silicalite-1. En effet, la présence d'aluminium dans la charpente de la zéolithe ZSM-5 lui confère ses propriétés acides très utiles en catalyse mais génère également une acidité de surface qui diminue la sélectivité de la réaction. De ce fait, de nombreux travaux traitent de la synthèse de composés core-shell H-ZSM-5/Silicalite-1 pour des applications de

catalyse en pétrochimie[185–187]. Basé sur le même principe, la formation de films de zéolithe **MFI** avec un gradient de composition chimique a été décrite en détail par Li et co-auteurs[141,188,189] et Mabande *et al.*[190]. Ainsi, l'ordre des synthèses a une importance sur la qualité des membranes et la formation en premier lieu d'un film de Silicalite-1 plutôt que de ZSM-5 améliore les résultats de séparation. Cependant, il apparaît que dans la plupart des cas, la première couche zéolithique joue le rôle de substrat : la nucléation de la seconde couche a lieu spontanément à sa surface ou par l'intermédiaire des germes qui y sont déposés. Ces matériaux hybrides sont principalement synthétisés par voie hydrothermale directe ou indirecte (avec ensemencement). L'association de couches zéolithiques de différents types structuraux a par ailleurs été utilisée pour diverses applications, dont un cas particulier a été décrit précédemment dans le paragraphe 3.2.2.. En effet, des films bi-couches composés d'un premier film zéolithique hautement silicique (HSZ : High Silica Zeolite) et d'une seconde couche de zéolithe faiblement silicique (LSZ : Low Silica Zeolite) ont été synthéthisés par Yan et co-auteurs[143,146,191] (Figure 1-16). Lorsque le matériau n'est pas calciné, la couche de HSZ joue le rôle de barrière protectrice contre la corrosion des substrats tels que l'aluminium, tandis que le film de LSZ présente des propriétés intéressantes pour de nombreuses applications.

Le Tableau 1-10 résume l'ensemble des travaux de bibliographie traitant des membranes et des films composés de deux couches zéolithiques.

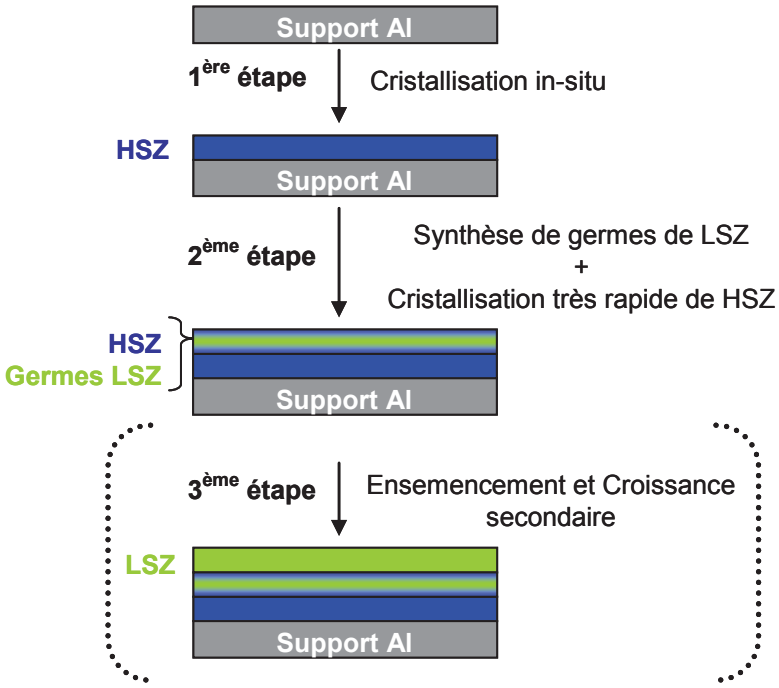


Figure 1-16 : Schéma représentant le mode opératoire suivi pour la synthèse de films zéolithiques hybrides composés d'une couche inférieure de zéolithe hautement silicique (*HSZ : High Silica Zeolite*) et d'une couche supérieure de zéolithe faiblement silicique (*LSZ : Low Silica Zeolite*). Adapté de Yan et co-auteurs [143,146,191].

Dans certains cas, les membranes zéolithiques hybrides ne sont pas organisées sous forme de couches superposées mais d'une membrane unique formée de plusieurs types structuraux. En effet, Salomón *et al.*[192] ont obtenu un peu par hasard une membrane composée des zéolithes de type **MOR, CHA** et **MFI**. Les conditions initiales de synthèse visaient à obtenir un film de mordénite sur un tube poreux d'alumine α. Cependant, une partie de l'aluminium du substrat s'est dissout dans la solution précurseur, ce qui a modifié la composition chimique du milieu et engendré la cristallisation de phases parasites telles que les zéolithes ZSM-5 et la chabasite. Le matériau ainsi obtenu présente néanmoins des performances accrues en matière de séparation sélective du mélange gazeux H_2O / O_2.

Tableau 1-10 : Films et membranes composés de deux couches zéolithiques

Substrat	1ère couche zéolithique			2ème couche zéolithique			Application	Référence
	Zéolithe (Type structural)	**Méthode de synthèse**	**Epaisseur**	**Zéolithe (Type structural)**	**Méthode de synthèse**	**Epaisseur**		
Tube poreux d'alumine α	NaA (**LTA**)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement[(a)]	3 µm	Silicalite-1 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement	4 µm	Membrane	Zhang *et al.*[193]
Tube poreux d'alumine α	H-ZSM-5 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale directe	120 µm	Mordénite (**MOR**)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement	100 µm	Membrane catalytique	De la Iglesia *et al.*[130]
Aucun[(b)]	Silicalite-1 (**MFI**)	Dry Gel Conversion, VPT[(c)]	1 à 2 µm	Mordénite (**MOR**)	Dry Gel Conversion, VPT[(c)]	> 1 µm	Membrane	Kiyozumi *et al.*[194]
Silicium (100) Quartz (0001)	ZSM-5 (**MFI**) Ou Silicalite-1 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement[(d)]	2,8 à 3,5 µm (ZSM-5) 2,1 µm (silicalite-1)	Silicalite-1 (**MFI**) Ou ZSM-5 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale avec et sans ensemencement	2,8 à 3,5 µm (ZSM-5) 3,1 µm (silicalite-1)	Film	Li et co-auteurs [141,188,189]
Disques d'acier inoxydable poreux	Silicalite-1 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement[(d)]	6 µm	ZSM-5 (**MFI**)	Synthèses hydrothermales répétées	6 µm	Membrane	Mabande *et al.*[190]
	ZSM-5 (**MFI**)		2 à 6 µm	Silicalite-1 (**MFI**)		1,5 à 12 µm		
Acier inoxydable poreux	NaX (**FAU**)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement	70 µm	P (**GIS**)	Synthèse hydrothermale directe	10 µm	Membrane	Yin *et al.*[195]

(a) Une suspension de nanocristaux de zéolithe A est préalablement préparée, puis la surface interne des tubes poreux d'alumine α est ensemencée par « slip-casting ». Le substrat ensemencé est ensuite calciné puis la croissance de la zéolithe A a lieu par voie hydrothermale *in-situ*. La même méthode est utilisée pour la synthèse de la seconde couche zéolithique.

(b) Il s'agit ici d'une membrane auto-supportée, d'où la nécessité d'une synthèse en phase solide (Dry Gel Conversion).

(c) VPT : Vapor-Phase Transport. Il s'agit d'une méthode de synthèse par Dry Gel Conversion dans laquelle des agents structurants volatils sont utilisés et apportés au même titre que l'eau par la phase vapeur. La synthèse décrite ici correspond au pseudomorphisme de pastilles de gel sec (20 mm de diamètre, 1 mm d'épaisseur).

(d) L'ensemencement des substrats a lieu en deux étapes : 1) Inversion de la charge de surface du substrat par immersion dans un polymère cationique, 2) Accrochage des germes zéolithiques par immersion dans une suspension colloïdale de nanocristaux.

Tableau 1-10 (suite) : Films et membranes composés de deux couches zéolithiques

Trumen™ (e)	A (**LTA**)	Synthèse hydrothermale directe	2,5 à 5 µm	Silicalite-1 (**MFI**) (f)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement	3 à 15 µm	Membrane	Gora *et al.*[196]
Alliage d'aluminium 2024	ZSM-5 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale directe	8,5 à 9 µm	Y (**FAU**)	Ensemencement + Couche de liaison + Synthèse hydrothermale(g)	6,5 à 7 µm	Revêtement hydrophile et anti-bactérien	Munoz *et al.*[143]
Alliages d'aluminium 7075 et 5052	ZSM-5 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale directe	5 µm	A (**LTA**) + ZSM-5 (**MFI**)	Ensemencement (**LTA**) + Matrice de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) (h)	4,5 µm	Revêtement hydrophile et anti-bactérien	Beving *et al.*[146]
Disques et tubes d'acier inoxydable poreux	Bêta (***BEA**)	Synthèses hydrothermales répétées(i)	2 à 3 µm	Silicalite-1 (**MFI**)	Synthèse hydrothermale avec ensemencement	*n.d.*(j)	Membrane catalytique	Avhale [197]

(e) Trumen™ : acier inoxydable poreux recouvert d'une couche de 15 µm de TiO_2.

(f) La synthèse d'autres films zéolithiques hybrides a été testée par Gora *et al.* mais seule la combinaison présentée ici a abouti. En effet, lors de la synthèse d'une couche supérieure de zéolithe Y (**FAU**) sur une couche inférieure de zéolithe A (**LTA**), cette dernière se dissout.

(g) La formation d'une couche de liaison entre le film inférieur de zéolithe ZSM-5 et le film supérieur de zéolithe Y a lieu de la façon suivante : une fois les nanocristaux de zéolithe Y déposés sur la couche de type MFI, une brève synthèse de zéolite ZSM-5 est réalisée (même conditions de synthèse que la 1ère couche). La croissance des germes de Faujasite ont lieu dans un second temps. D'après la Figure 1-16, les auteurs étendent plus généralement ce protocole aux matériaux composés :

- d'une couche inférieure de zéolithe hautement silicique (HSZ : Si/Al > 50)
- d'une couche supérieure de zéolithe faiblement silicique (LSZ : Si/Al<2).

(h) La méthode de synthèse de la couche supérieure est identique à celle décrite précédemment ((g), Figure 1-16), seule la dernière étape de croissance des germes n'est pas effectuée. Dans ce cas c'est la couche de liaison qui devient la couche supérieure.

(i) Dans cette thèse, A. Avhale décrit un mode opératoire qui consiste à répéter deux ou trois fois la même synthèse hydrothermale (« MISC » : « Multiple In-Situ Crystallization »). Il en résulte une membrane de meilleure qualité caractérisée par une plus fine épaisseur et une meilleure intercroissance des cristaux qu'une membrane synthétisée par voie hydrothermale indirecte (i.e. avec ensemencement et croissance secondaire).

(j) *n.d.* : Donnée non disponible

Parallèlement à l'élaboration de films zéolithiques supportés, un dernier axe de recherche a été développé au cours de cette thèse. Celui-ci concerne l'évaluation des propriétés mécaniques des matériaux hybrides formés d'un substrat recouvert d'une ou plusieurs couches zéolithiques. Cette étude passe par la compréhension des propriétés mécaniques intrinsèques de la zéolithe, des substrats et de l'adhésion des films au support. Les paragraphes 5 et 6 sont donc consacrés à dresser un panorama des travaux réalisés portant sur ces trois aspects.

5. Propriétés mécaniques des matériaux zéolithiques

5.1. Propriétés mécaniques des zéolithes

Si les zéolithes sont largement étudiées pour leurs propriétés d'adsorption, de catalyse et d'échange ionique, les propriétés mécaniques intrinsèques des cristaux ont fait l'objet de peu de travaux expérimentaux. Grâce aux modèles de simulation, le comportement élastique des zéolithes a pu être évalué grâce au calcul respectif du module d'Young[†] [198] et du coefficient de Poisson[‡] [199]. Grima *et al.* ont ainsi calculé un coefficient de Poisson négatif pour les zéolithes de type **THO**, **NAT**, **APD**, **JBW**, **AET** et **MFI**, révélant le comportement auxétique des cristaux. Les matériaux auxétiques se caractérisent par une augmentation de leur épaisseur lorsqu'ils sont étirés. Cette caractéristique inhabituelle n'a pas été confirmée par les résultats expérimentaux obtenus par différentes techniques telles que la flexion 3 points, la compression, ou la diffusion Brillouin [200,201]. Cette divergence entre simulation et expérimentation s'explique par la présence d'espèces extra-réseau (molécules d'eau, cations) qui modifient la flexibilité de la structure zéolithique et qui ne sont pas prises en compte dans les modèles de simulation.

Par ailleurs, Wang *et al.*[202] ont conçu un dispositif de compression uniaxiale permettant de remonter au module d'Young de cristaux de zéolithe Silicalite-1 (**MFI**) de taille supérieure à 200 µm. Les cristaux ont été compressés selon les directions cristallographiques [110] et [010] : un module d'Young moyen de 4 GPa a été obtenu révélant un comportement relativement isotrope du matériau dans ces deux directions. La valeur du module d'Young reste néanmoins très faible comparée aux valeurs obtenues par nano-indentation discutées ci-après.

[†] **Le module d'Young**, ou module d'élasticité, E, est la propriété habituellement utilisée pour caractériser la rigidité d'une matériau : plus E est élevé, plus le matériau est rigide. Le module d'Young est déterminé à partir de la réponse d'un matériau déformé élastiquement par traction ou compression. Il s'exprime selon la loi de Hooke telle que $E = \sigma / \varepsilon$, où σ représente la contrainte appliquée (en unité de pression) et ε la déformation (sans dimension).

[‡] **Le coefficient de Poisson** ν, est une constante élastique qui permet de caractériser la contraction de la matière perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué (rapport entre la contraction latérale et l'allongement longitudinal quand un matériau est étiré élastiquement par traction uniaxiale).

De plus, les mêmes auteurs montrent que la présence du structurant organique au sein de la porosité du cristal n'influence pas le comportement élastique de celui-ci. Cette observation est complétée par les travaux de Johnson *et al.*[203] qui étudient les propriétés mécaniques des films de type **MFI** bruts de synthèse et calcinés par nano-indentation. La technique de nano-indentation consiste à enfoncer puis à retirer une pointe de géométrie connue dans un matériau, ce qui permet de déterminer le module d'Young et la dureté[§] de l'échantillon analysé. Il apparaît ainsi que le module d'Young des films calcinés et bruts de synthèse est quasiment identique (~ 57 GPa), ce qui signifie que le structurant organique ne participe pas à la rigidité du cristal zéolithique. En revanche, la dureté des matériaux diminue de 22 % après le traitement thermique. La molécule organique occluse dans la porosité semble donc permettre une meilleure résistance à la déformation plastique et ce phénomène peut être expliqué par le déplacement du structurant au sein des pores lorsque l'indenteur vient s'enfoncer dans la zéolithe brute de synthèse. La force supplémentaire qu'il faut exercer pour qu'un tel déplacement ait lieu est alors responsable d'une valeur de dureté plus élevée. Ce point est controversé par les résultats de Brabec *et al.*[204] qui mettent en évidence, outre un module d'Young constant avant et après calcination, une dureté de matériau plus élevée de 40 % après l'élimination du structurant organique.

Dans la littérature, la nano-indentation est une méthode très utilisée pour déterminer le module d'Young, la dureté et observer les mécanismes de déformation des cristaux de zéolithes. La technique d'indentation a également été utilisée au cours de cette thèse mais dans des conditions légèrement différentes décrites en détail dans l'annexe A-2 (micro-indentation). Le Tableau 1-11 répertorie les résultats donnés dans la littérature et il est important de noter que l'utilisation de la nano-indentation nécessite de travailler sur des cristaux de grande taille (de plusieurs centaines de micromètres au millimètre). La différence de taille des cristaux, de même que des conditions de mesures variées (charge maximale appliquée, géométrie de l'indenteur, …) peuvent être à l'origine des valeurs inhomogènes du module d'Young obtenues pour une même zéolithe.

Par ailleurs, il est intéressant de noter que la structure poreuse des zéolithes est à l'origine d'un module d'Young 1,5 à 2 fois plus faible que celui des silices denses telles que le quartz (E_{SiO_2} = 72 GPa) [204,205]. Leur dureté est quant à elle assurée par leur structure cristalline et les liaisons covalentes Si-O-Si [206].

[§] **La dureté** définit la résistance d'un matériau à la prénétration locale d'un objet de dureté plus élevée. Le plus souvent, elle est mesurée à partir de l'empreinte que laisse cet objet (de géométrie conique, pyramidale ou sphérique) sous une charge définie.

Tableau 1-11 : Mesure du module d'Young et de la dureté des cristaux zéolithiques bruts de synthèse obtenu par nano-indentation.

Zéolithe (Type structural)	**Géométrie de l'indenteur (F_{max})**[(a)]	**Module d'Young**[(b)] **(GPa)**	**Dureté (GPa)**	**Référence**
Natrolite (**NAT**)	Knoop (490 mN)	58,0 ± 5,8	3,55 ± 0,4	Lethbridge *et al.*[200]
Ferrierite (**FER**)	Berkovich (22 mN)	10	1	Lin *et al.*[207]
Ferrierite (**FER**)	Berkovich (*n.d.*[(c)])	49,4 ± 1,1[(c)]	7,2	Li *et al.*[182]
Chabasite (**CHA**)		48,9 ± 1,2[(c)]	*n.d.*[(d)]	
Silicalite-1 (**MFI**)		53,9 ± 0,5[(c)]	*n.d.*[(d)]	
Silicalite-1 (**MFI**)	Berkovich (10 mN)	38,3± 2,2	2,4 ± 0,3	Brabec *et al.*[204]
Silicalite-1 (**MFI**)	Berkovich (0,5 mN)	57,4 ± 0,6	7,2 ± 0,2	Johnson *et al.*[203]

(a) Charge maximale appliquée lors de l'essai d'indentation.

(b) Les valeurs de module d'Young obtenues par indentation sont déduites du modèle d'Oliver et Pharr [208] exprimé par l'équation suivante :

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$

avec - E_r le module d'Young réduit du matériau déterminé à partir des courbes force-pénétration de l'essai d'indentation

- E et E_i les module d'Young respectifs du matériau et de l'indenteur

- ν et ν_i les coefficients de Poisson respectifs du matériau et de l'indenteur

Dans la grande majorité des cas, les indenteurs sont en diamant et présentent donc les caractéristiques suivantes : E_i = 1140 GPa et ν_i = 0,07.

(c) Les valeurs de module d'Young ont été obtenues en considérant un coefficient de Poisson ν de 0,25 pour les trois zéolithes étudiées par Li *et al.*. Dans les autres travaux présentés dans le tableau, la valeur du coefficient de Poisson n'est malheureusement pas mentionnée.

(d) *n.d.* : Donnée non disponible

5.2. Propriétés mécaniques et adhésion des films zéolithiques

Au même titre que pour les cristaux isolés de zéolithe, l'évaluation précise des propriétés mécaniques des films zéolithiques n'est que rarement menée dans la littérature. En particulier, une mesure significative de l'adhésion des cristaux au substrat fait défaut aux conclusions des différentes recherches effectuées sur le sujet. Quelques techniques utilisées pour évaluer, dans la plupart des cas de façon qualitative, l'adhésion des films zéolithiques et leurs propriétés de résistances mécaniques sont répertoriées ci-après. La nano-indentation déjà évoquée pour les cristaux libres et la rayure sont quant à elles deux techniques avantageuses car quantitatives.

5.2.1. Mesure de la dureté et du module d'Young par nano-indentation

Les résultats d'essais de nano-indentation réalisés sur différents films zéolithiques sont répertoriés dans le Tableau 1-12. Pour réaliser les mesures d'indentation, la plupart des films sont préalablement polis de façon à s'affranchir de la rugosité de surface. C'est dans le domaine de la micro-électronique que la nano-indentation est plus largement utilisée pour caractériser mécaniquement les films zéolithiques supportés par des wafers de silicium présentant de faibles constantes diélectriques. Li *et al.*[182] ont d'ailleurs montré l'influence du taux de cristallinité sur le module d'Young des films de Silicalite-1. Lorsqu'ils sont synthétisés par spin-coating, ces films contiennent de la silice amorphe et il en résulte un module d'élasticité aux alentours de 18 GPa. Par la méthode de synthèse in-situ, des dépôts purement zéolithiques sont obtenus et la valeur du module d'Young double jusqu'à atteindre plus de 40 GPa lorsqu' une méthode indirecte est utilisée (ensemencement et croissance secondaire). Les auteurs précisent tout de même que ces essais de nano-indentation ont été réalisés sur des films de très faible épaisseur ($\leq$ 0,5 µm) et que l'influence du substrat ne peut être négligé. En effet, pour être certain de s'affranchir de la réponse du substrat, il est communément admis que la profondeur de pénétration de l'indenteur ne doit pas excéder 10 % de l'épaisseur du film, ce qui est généralement possible pour des films zéolithiques de plus d'1 µm d'épaisseur.

Par ailleurs, Johnson *et al.*[203] ont étudié l'influence de la mise en forme des cristaux de type **MFI** et ainsi comparé la dureté et le module d'Young d'un cristal de zéolithe Silicalite-1 à un film synthétisé par ensemencement et croissance secondaire sur des substrats de silicium. Il en résulte que les cristaux présentent une dureté et un module d'élasticité environ 30 % plus élevés que les films correspondants, ce qui peut s'expliquer par le plus grand nombre de défauts de surface et d'espaces inter-grains rencontrés dans les films.

Tableau 1-12 : Mesure du module d'Young et de la dureté des films zéolithiques par nano-indentation

Zéolithe (Type structural)	**Epaisseur du film (µm)**	**Géométrie de l'indenteur (F_{max})[(a)]**	**h_{max}[(b)] (µm)**	**Module d'Young (GPa)**	**Dureté (GPa)**	**Référence**
ZSM-5 (**MFI**)	4[(c)]	Berkovich (0,5 mN)	0,059	51,0 ± 2,5[(d)]	6,3 ± 0,2	Chow *et al.*[206]
Silicalite-1 (**MFI**)	> 6	Berkovich (*n.d.*[(e)])	*n.d.*[(e)]	41,8	*n.d.*[(e)]	Li *et al.*[182]
Silicalite-2 (**MEL**)	0,23-0,5	Coin-cube (0,08 mN)	0,108	10,1 ± 1,9 à 17,5 ± 1,4[(f,g)]	0,36 ± 0,04 à 1,22 ± 0,03[(f)]	Johnson *et al.*[209]
Silicalite-1 (**MFI**)	> 6	Berkovich (0,5 mN)	0,065	45,0 ± 2,0	5,5 ± 0,3	Johnson *et al.*[203]
Silicalite-1 (**MFI**)	0,32 0,42	Berkovich (*n.d.*[(e)])	0,300	30 à 40 16 à 18	*n.d.*[(e)]	Wang *et al.*[181]
Bêta (***BEA**)	3,5	Berkovich (*n.d.*[(e)])	0,300	45	1,8	Chen *et al.*[210]

(a) Charge maximale appliquée lors de l'essai d'indentation.

(b) Profondeur de pénétration maximale de l'indenteur au cours de l'essai d'indentation. Pour que l'effet du substrat soit négligeable, h_{max} ne doit pas excéder 10 % de l'épaisseur du film.

(c) Il s'agit de l'épaisseur du film après polissage, une surface lisse étant préférable pour réaliser les essais de nano-indentation. Avant d'être poli, le film a une épaisseur de 14 µm.

(d) La valeur de module d'Young a été obtenue en considérant un coefficient de Poisson ν de 0,17.

(e) *n.d.* : Donnée non disponible

(f) Les résultats dépendent des caractéristiques du film telles que la porosité, le nombre et la taille des particules de zéolithes déposées ainsi que l'épaisseur.

(g) La valeur de module d'Young a été obtenue en considérant un coefficient de Poisson ν de 0,2.

Enfin, des travaux très récents de Yan et co-auteurs ont confirmé par une étude mécanique que les films de zéolithe ZSM-5 sont une alternative de choix aux actuels procédés de revêtements anti-corrosion [206]. En effet, par des essais de nano-indentation d'une part, et des tests de rayure (présentés dans le paragraphe suivant) d'autre part, les auteurs ont démontré la remarquable résistance à l'usure du film de zéolithe déposé sur de l'acier inoxydable. Une valeur de dureté élevée cumulée à un module d'élasticité faible, est à l'origine de cette propriété très intéressante pour toute application aérospatiale. Pour évaluer la flexibilité du revêtement zéolithique, son module de résilience, qui définit la capacité d'un matériau à absorber de l'énergie lorsqu'il est déformé de manière élastique, a été calculé. Il est à noter que le terme « résilience » ne revêt pas la même notion en anglais qu'en français, et que le sens anglophone sera considéré tout au long de la thèse**. Ainsi, d'après les Équations 1-6 et la Figure 1-17, une relation simple peut être établie entre le module de résilience U_r (exprimé en MPa), la dureté H et le module d'Young E (H et E sont obtenus par nano-indentation).

$$U_r = \frac{\sigma_y \varepsilon_y}{2} = \frac{\sigma_y^2}{2E} \quad \text{et} \quad \sigma_y \approx \frac{H}{3}\left(\text{Relation de Tabor}\right) \quad \text{donc} \quad U_r \approx \frac{H^2}{18E} \qquad \textbf{Équations 1-6}$$

Avec - U_r, σ_y, ε_y, E, H définis dans la Figure 1-17 ci-dessous

- La relation de Tabor établit en 1951 par le physicien du même nom montre la proportionnalité entre la dureté d'un matériau et sa limite élastique en compression [211].

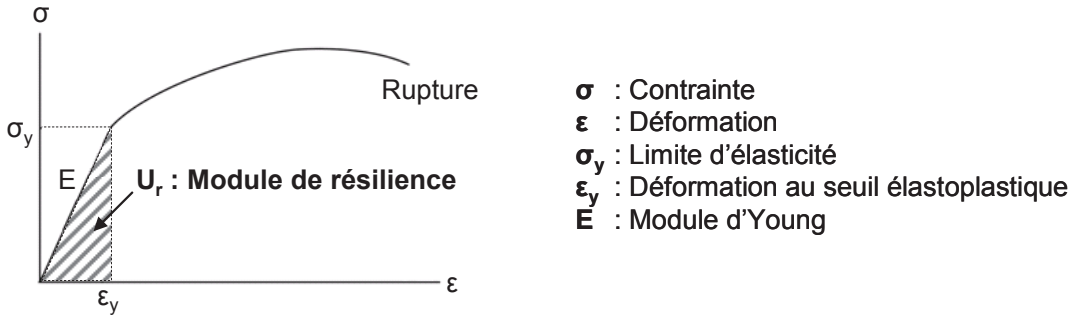


Figure 1-17 : Courbe contrainte-déformation et définition du module de résilience

Il s'avère ainsi que malgré une dureté de 50 % inférieure à celle d'un revêtement chromé habituellement utilisé pour la protection des subtrats métalliques contre la corrosion, le film de zéolithe ZSM-5 présente un module de résilience 1,5 fois plus élevé que ce dernier. Confirmé par l'allure des courbes force-pénétration issues des essais de nano-indentation, le retour élastique du film cristallin atteint 90 % après retrait de l'indenteur, tandis qu'il n'est que de 70 % dans le cas du revêtement chromé et de 28 % dans le cas de l'acier inoxydable non revêtu. Il faut précier ici que pour assurer son rôle protecteur, le film zéolithique n'est pas calciné.

** En français, **la résilience** désigne la résistance à la rupture d'un matériau sous l'effet d'un choc. La résilience est une énergie de rupture (exprimée en J/cm²) directement reliée à l'essai de Mouton de Charpy.

5.2.2. Tests de rayure

Le test de rayure permet d'observer la manière dont se déforme un revêtement lorsqu'il est rayé par un indenteur en diamant avec une force normale constante ou croissante. Cette technique est présentée en Annexe A-2 et n'est que rarement appliquée aux films zéolithiques dans la littérature. Seule l'équipe californienne de Y. Yan propose d'étudier la résistance à l'usure de films de type **MEL** et **MFI** par des essais de rayure[212]. Les films purement siliciques de type **MEL** synthétisés par spin-coating sur des wafers de silicium ont une épaisseur de 0,5 µm et sont en réalité composés de nanocristaux zéolithiques dispersés dans une matrice de silice amorphe. Sous l'effet d'un indenteur conique rayant le film avec une force de 0 à 2 mN, les déformations plastiques du film sont observées (création d'un sillon, profondeur d'enfoncement de l'indenteur, formation de bourrelets, …). Les auteurs montrent de cette façon que les films hydrophiles de zéolithe de type **MEL** issus de la synthèse classique se déforment de façon plus importante que les films rendus hydrophobes par silylation en phase vapeur. Comme développé dans le paragraphe précédent, Yan et co-auteurs utilisent également le test de rayure pour comparer la résistance à l'usure de différents revêtements anti-corrosion[206]. Lorsqu'un indenteur Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire) est utilisé, la profondeur des sillons formés dans le film de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) déposé sur de l'acier inoxydable est inférieure à celle des sillons formés dans le revêtement chromé. Ceci est valable pour des forces normales appliquées inférieures à 3 mN (soit une contrainte de 3,5 GPa) ; au-delà, la déformation plastique du film zéolithique est plus importante que sa résilience, et l'usure est alors déterminé par la dureté du matériau ($H_{Cr} > H_{ZSM-5}$). La résistance à l'usure du film de zéolithe ZSM-5 est par conséquent meilleure que celle du revêtement chromé ou de l'acier non revêtu dans une gamme de contraintes inférieure à celle que peuvent subir les pistons ou les roulements des mécanismes utilisés dans l'aéronautique. Pour se rapprocher des conditions du test d'usure habituellement utilisé (test « Pin-on-disk »), les auteurs rayent également les différents revêtements à l'aide d'un indenteur conique de 5 µm de rayon. Comme la montre la Figure 1-18, le film de zéolithe ZSM-5 rayé avec une force normale de 3 mN présente une fois de plus un meilleur retour élastique que le revêtement chromé.

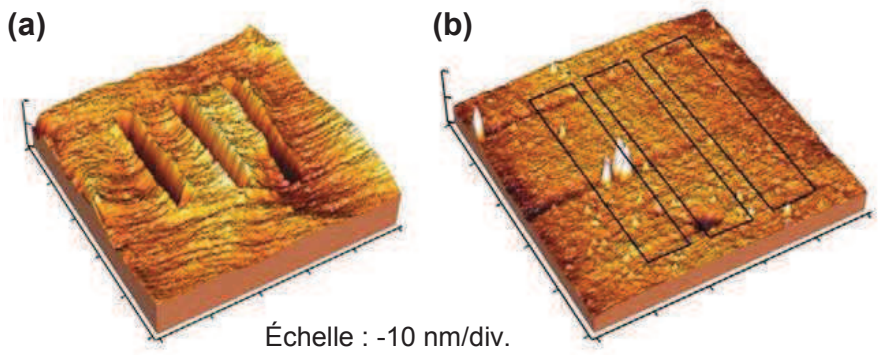


Figure 1-18 : Images topographiques (a) du revêtement chromé et (b) du film de zéolithe ZSM-5 sur de l'acier inoxydable après un test de rayure effectué à 3 mN avec un indenteur conique. Les rectangles noirs indiquent les zones où les rayures ont eu lieu[206].

5.2.3. Test de quadrillage (norme ASTM)

L'ASTM (American Society for Testing and Materials) est un organisme américain qui édite des normes internationales pour la qualité des matériaux. Parmi elles, la norme D 3359-02 permet d'évaluer l'adhésion de différents revêtements sur des substrats métalliques. Cette méthode est notamment très employée dans les travaux de l'équipe de Y. Yan sur la zéolithisation de surfaces en aluminium ou titane[146,153,154,179,213]. Elle consiste à rayer la surface revêtue en y dessinant une grille, appliquer un adhésif sur cette partie de revêtement endommagé puis observer l'état de la surface une fois l'adhésif retiré. L'adhésif utilisé ainsi que son temps d'application sont réglementés. Suivant la quantité de revêtement éliminé et la netteté du dessin de la grille finale, une note est accordée au système, par comparaison avec une grille de référence (note ASTM allant de 0 à 5, 5 symbolisant une adhésion excellente). La Figure 1-19 illustre ce test d'adhésion. En ce qui concerne le dépôt de zéolithe de type **MFI**, **LTA** ou **FAU** sur différents alliages d'aluminium ou de titane, l'adhésion se révèle être à chaque fois excellente puisque le résultat du test ASTM décrit précédemment conduit à la note maximale de 5B. La lettre "B" signifie qu'il s'agit d'un test de laboratoire applicable pour des films d'épaisseur < 125 µm.

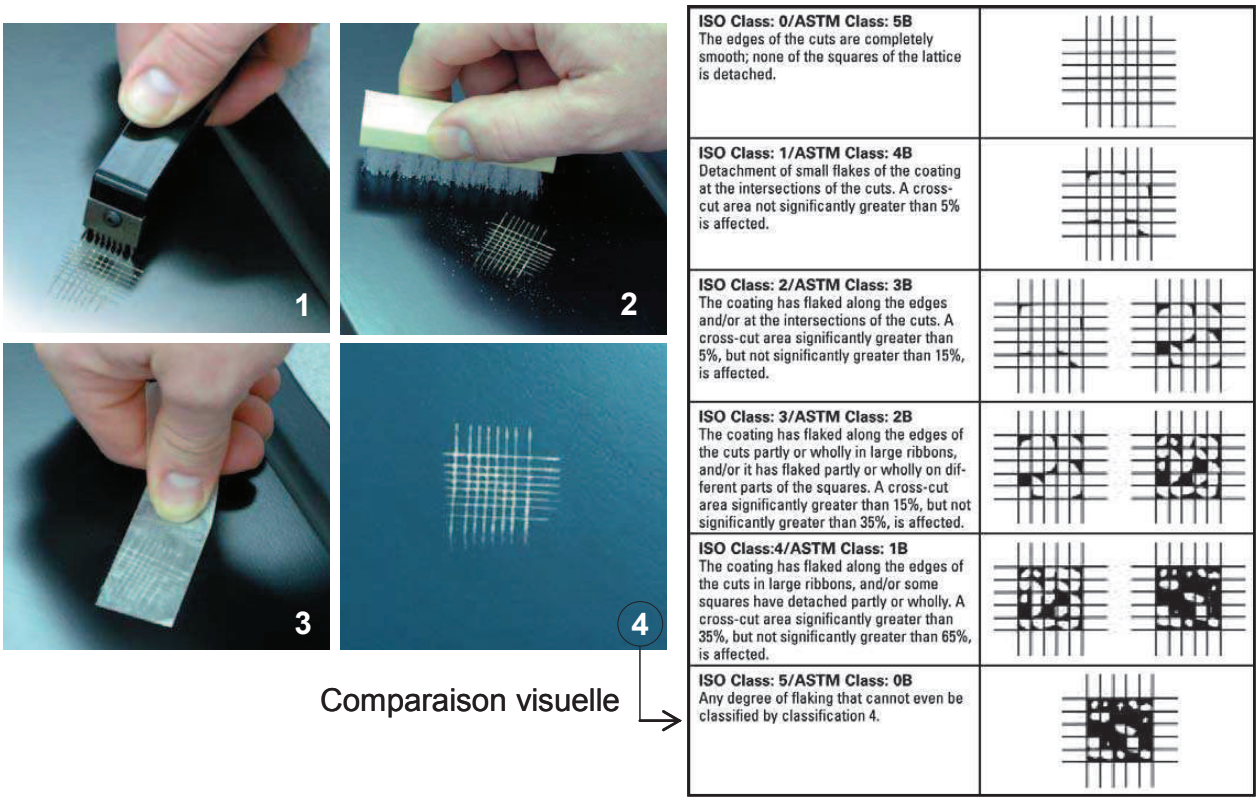


Figure 1-19 : Test d'adhésion ASTM D3359-02 ou "Cross-Cut Tape Test", adapté de Stevenson[214]. La lettre “B” à côté de la note ASTM signifie qu’il s’agit d’un test de laboratoire applicable pour des films d’épaisseur <125 µm.

5.2.4. Autres mesures d’adhésion

Ce paragraphe décrit brièvement quelques tests rencontrés dans la littérature qui permettent de déterminer l’adhésion des films zéolithiques sur divers substrats. Certaines de ces techniques, comme l’utilisation d’un jet d’air comprimé pour éliminer les cristaux faiblement adhérés[215], sont des essais anecdotiques mis en place pour des applications très spécifiques. Aussi, des méthodes habituellement utilisées pour caractériser d’autres systèmes revêtement / substrat sont parfois appliquées aux films microporeux et aboutissent généralement à un résultat qualitatif.

- **Mesure de pelage**

La méthode de pelage appliquée aux couches minces consiste à déposer une bande adhésive sur le matériau et la retirer avec une force F suivant un angle θ. Cette technique ressemble fortement à la norme ASTM précédemment décrite mais c’est la quantité de matière enlevée par l’adhésif qui est ici déterminée. L’adhésion d’un film de zéolithe Y (**FAU**) sur une feuille de cuivre a ainsi été déterminée par Davis *et al.*[139]. Dans le cas de films épais organisés

en plusieurs couches de cristaux, c'est plutôt l'adhésion cristal / cristal qui est déduite de ce test et qui s'avère relativement forte dans le cas de la Faujasite.

- **Choc thermique**

Mabande *et al*.[215] ont étudié l'adhésion d'un film de type **MFI** sur de l'acier inoxydable grâce à un essai de choc thermique. Pour cela, les matériaux sont chauffés puis refroidis rapidement et les éventuelles fissures et écailles sont observées au MEB. Il s'agit alors d'une évaluation qualitative de l'adhésion. Les tests de qualification du CNES pour les peintures à usage spatial consistent également à fair subir au matériau un cyclage thermique, puis à appliquer le test de quadrillage précédemment décrit au paragraphe 5.2.3. (Norme ASTM).

- **Polissage et Ultrasons**

Les méthodes par polissage et ultrasons sont plus couramment rencontrées dans les travaux sur la zéolithisation de supports et sont qualitatives. Dans le premier cas, les films sont soumis à un polissage par une suspension d'alumine α, puis la surface du film est observée : on relève alors les éventuelles fissures, écailles, délamination, etc[79]. Dans le second cas, le matériau est immergé dans de l'eau puis soumis aux ultrasons. Si l'adhésion zéolithe-substrat est bonne, le film zéolithique est maintenu sur le support[133]. Cette technique simple à mettre en œuvre a été employée au cours de la thèse.

- **Technique de spallation par laser**

La technique de spallation par laser est une méthode quantitative qui permet de mesurer la force interfaciale entre le substrat et le film. Un laser de haute énergie envoie une onde sur le substrat. Cette onde se propage entre le substrat et le film ce qui permet d'accéder aux valeurs physiques telle que tension de surface entre zéolithe et substrat. Cette technique élaborée a été utilisée pour quantifier l'adhésion des zéolithes purement siliciques sur des wafers de silicium pour des applications en microélectronique[216].

6. Propriétés mécaniques des alliages d'aluminium

Les alliages d'aluminium sont très utilisés dans l'industrie aérospatiale du fait de leurs propriétés mécaniques massiques remarquables. Une importante variété de nuances (désignée à l'aide de 4 chiffres) est obtenue en ajoutant à l'aluminium des éléments principaux déterminants

pour les propriétés de résistance (premier chiffre) et des éléments secondaires spécifiques à l'application visée (deux derniers chiffres). Les alliages utilisés au cours de cette thèse sont de type 6061 et 7075 et font partie des alliages à durcissement structural, ou alliage à durcissement par précipitation[217] (Figure 1-20).

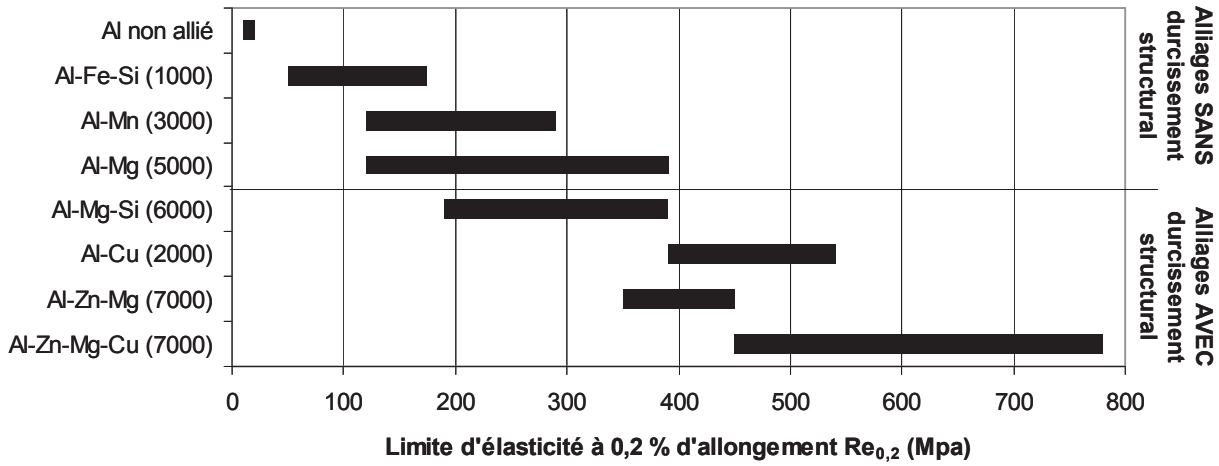


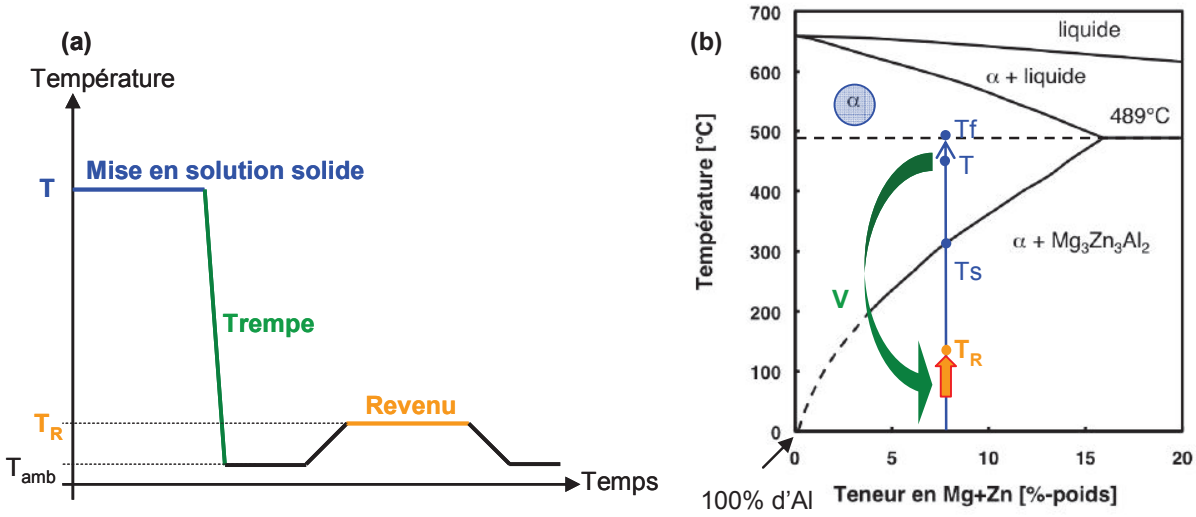
Figure 1-20 : Domaine de résistance mécanique de l'aluminium et de ses alliages. L'alliage d'aluminium 7075 appartient à la série 7000 contenant les éléments d'addition Zn, Mg et Cu.

La méthode de durcissement par précipitation est répandue en métallurgie et consiste à faire subir au matériau des traitements thermiques précis en termes de température et de durée, de façon à créer au sein de la matrice en aluminium, des précipités d'éléments d'addition. Ce traitement thermique comprend trois grandes étapes représentées Figure 1-21 et décrites ci-après. Nous nous sommes plus particulièrement intéressés à l'alliage d'aluminium 7075 qualifié pour l'aérospatial dont les éléments d'addition tels que le magnésium et le zinc forment des précipités de type $Mg_3Zn_3Al_2$ dans la matrice de aluminium[217,218].

- **<u>La mise en solution solide</u>** : Cette étape consiste à chauffer le matériau de façon à dissoudre les éléments d'alliage dans la matrice d'aluminium pour former un mélange homogène à l'état solide (phase α). La température de mise en solution doit absolument être comprise entre les températures de solidification et de fusion des précipités responsables du durcissement ($T_f < T < T_s$). Au-delà de la température de fusion des éléments intermétalliques, on parle de brûlure. Un alliage brûlé correspond alors à un état irréversible aux propriétés mécaniques significativement réduites. L'alliage 7075 est brûlé à partir de 489°C et la mise en solution a lieu habituellement à T = 470 ± 5°C.

- **La trempe** : L'objectif de la trempe est de maintenir à température ambiante la solution solide sursaturée formée lors de l'étape précédente. Pour cela, un refroidissement rapide du matériau est nécessaire. Il existe une vitesse critique de trempe en dessous de laquelle les précipités qui vont se former au sein de la matrice d'aluminium ne contribueront plus au durcissement de celui-ci. Les propriétés mécaniques de l'alliage sont alors identiques à celles de l'aluminium non allié. Dans le cas de l'alliage 7075, la vitesse critique de trempe correspond à un refroidissement à l'air calme mais dans l'industrie, une trempe à l'eau, correspondant à une vitesse de refroidissement de 100°C/s, est habituellement réalisée sur ces matériaux.
- **Le revenu** : Cette dernière étape a pour objectif de décomposer la solution solide sursaturée en précipités de petite taille (entre 2 et 50 nm). Pour cela, l'alliage est maintenu à une température T_R pendant une durée variable, deux paramètres qui influencent fortement les propriétés mécaniques finales du matériau comme l'atteste la Figure 1-22. Dans le cas de l'alliage 7075 en particulier, le revenu a lieu habituellement à 130 ± 5°C pendant 12 h. Lorsque les conditions de revenu ne sont pas adaptées (T_R et durée trop élevées), les propriétés mécaniques de l'alliage rechutent et on parle alors de sur-revenu.

Les étapes de trempe et de revenu sont primordiales puisqu'elles sont à l'origine de la formation des précipités qui assurent le durcissement de l'alliage. Pour que ce durcissement soit maximal, la taille et la répartition des précipités au sein de la matrice en aluminium doivent être optimisées. Ainsi, seuls des précipités cohérents et ultra-minces seront efficaces. Un précipité est cohérent lorsqu'il présente une continuité cristallographique avec la matrice (Figure 1-23). Lorsque la vitesse de trempe est trop faible, il se forme déjà des précipités micrométriques incohérents qui ne contribuent plus à l'amélioration des propriétés mécaniques de l'alliage. Lors d'un sur-revenu, des précipités $MgZn_2$ apparaissent ce qui se traduit par une chute de dureté de l'alliage. Au contaire, dans des conditions de refroidissement adéquates, la solution solide sursaturée obtenue à température ambiante après la trempe commence à se décomposer spontanément en précipités. Cette pré-précipitation correspond à l'apparition d'amas d'atomes de type Mg, Zn ou Cu situés aux nœuds du réseau de la matrice aluminium. Lors du revenu, ces amas se dissolvent puis re-précipitent au sein des composés intermétalliques tels que le $Mg_3Zn_3Al_2$. Si un exemple de précipitation est présenté ici, la séquence de décomposition de la solution solide sursaturée de l'alliage 7075 est en réalité très complexe et plusieurs types de composés intermétalliques sont susceptibles de précipiter[219].



(c)	Durcissement par précipitation de l'alliage d'aluminium 7075				
	Mise en solution solide		Trempe		Revenu
Valeurs limites	T_f	489°C	V_c	Trempe à l'air calme	/
Conditions habituelles	T	470 ± 5°C 0,5 à 2h	V	100°C/s Trempe à l'eau à 40°C	130 ± 5°C, 12h

T_f : Température de fusion des précipités (température de brûlure)
V_c : Vitesse critique de trempe

Figure 1-21 : (a) Programme de traitements thermiques appliqué aux alliages à durcissement par précipitation. (b) Diagramme d'équilibre de phases des alliages d'aluminium de la série 7000 de composition majoritaire Al-Zn-Mg[218]. (c) Tableau récapitulatif des conditions de durcissement par précipitation de l'alliage 7075 (d'après les données du fournisseur KDI).

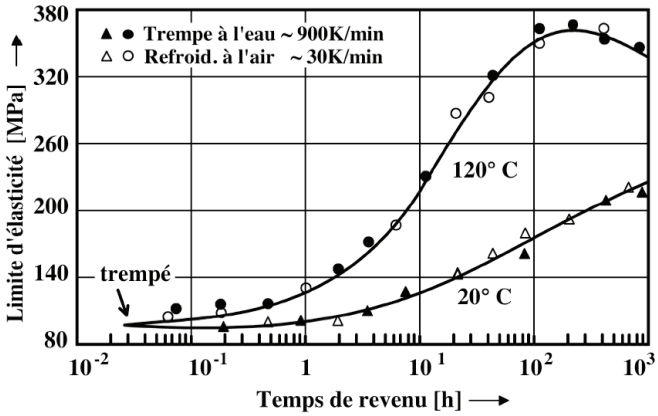


Figure 1-22 : Limite d'élasticité d'un alliage d'aluminium de la série 7000 en fonction des différentes conditions de l'étape de trempe et de revenu[218].

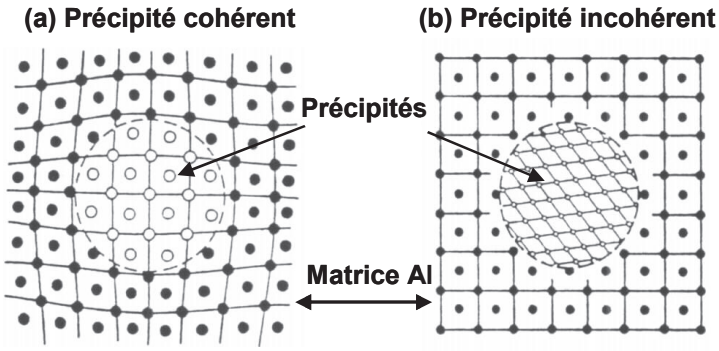


Figure 1-23 : Représentation des précipités intermétalliques cohérents et incohérents au sein de la matrice aluminium.

7. Références bibliographiques

[1] A. F. Cronstedt, Kongl. Vetenskaps Acad. Handl. Stockholm, **1756**, pp. 120–123.

[2] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603–619.

[3] W. Loewenstein, *American Mineralogist* **1954**, *39*, 92–96.

[4] "IZA Structure Commission", http://www.iza-structure.org/

[5] J. W. McBain, *The Sorption of Gases and Vapours by Solids*, G. Routledge, **1932**.

[6] J. B. Nagy, R. Aiello, G. Giordano, A. Katovic, F. Testa, Z. Kónya, I. Kiricsi, *Molecular Sieves - Science and Technology* **2007**, *5*, 365–478.

[7] R. M. Milton, *Molecular Sieve Adsorbents*, **1959**, U.S. Patent 2882243.

[8] R. M. Milton, *Molecular Sieve Adsorbents*, **1959**, U.S. Patent 2882244.

[9] R. M. Barrer, *Molecular Sieve Adsorbents*, **1967**, U.S. Patent 3306922.

[10] R. L. Wadlinger, G. T. Kerr, E. J. Rosinski, *Catalytic Composition of a Crystalline Zeolite*, **1967**, U.S. Patent 3308069.

[11] P. A. Wright, M. Lozinska, *Zeolites and ordered porous solids: fundamentals and applications*, Editorial Universitat Politècnica De València, **2011**, pp. 1–36.

[12] M. Lahmani, C. Bréchignac, P. Houdy, *Les Nanosciences (Tome 2)*, Belin, Paris, **2006**.

[13] C. Marcilly, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 37–60.

[14] P. B. Venuto, *Microporous Materials* **1994**, *2*, 297–411.

[15] G. F. Froment, A. J. Marchi, *Catalysis*, Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **1992**, pp. 1–64.

[16] A. Corma, H. García, A. Leyva, *Applied Catalysis A: General* **2002**, *236*, 179–185.

[17] M. Pansini, *Mineralium Deposita* **1996**, *31*, 563–575.

[18] A. Dyer, D. Keir, *Zeolites* **1984**, *4*, 215–217.

[19] A. J. Hernández-Maldonado, R. T. Yang, W. Cannella, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2004**, *43*, 6142–6149.

[20] N. F. Meged', Y. V. Mirskii, A. Z. Dorogochinskii, L. V. Borisova, *Chemistry and Technology of Fuels and Oils* **1971**, *7*, 405–408.

[21] H. A. Zinnen, R. L. Fergin, *Rejective Separation of Para-xylene from Xylene Isomers and Ethylbenzene with Zeolites*, **1990**, U.S. Patent 4940830.

[22] R. J. Argauer, G. R. Landolt, *Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method for Preparing the Same*, **1972**, U.S. Patent 3702886.

[23] R. W. Grose, E. M. Flanigen, *Crystalline Silica*, **1977**, U.S. Patent 4061724.

[24] H. Nakamoto, H. Takahashi, *Chemistry Letters* **1981**, 1013–1016.

[25] D. G. Hay, H. Jeager, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1984**, 1433.

[26] R. Q. Snurr, A. T. Bell, D. N. Theodorou, *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97*, 13742–13752.

[27] H. Kirsch-Rodeschini, Contrôle De La Contamination Moléculaire Par Adsorption Sur Des Solides Poreux, Université de Haute Alsace, **2005**.

[28] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.

[29] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, **2007**.

[30] J. M. Newsam, M. M. J. Treacy, W. T. Koetsier, C. B. D. Gruyter, *Proceedings of the Royal Society of London A* **1988**, *420*, 375–405.

[31] A. Corma, M. Moliner, Á. Cantín, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, D. Zhang, J. Sun, K. Jansson, S. Hovmöller, X. Zou, *Chemistry of Materials* **2008**, *20*, 3218–3223.

[32] A. Corma, T. M. Navarro, F. Rey, S. Valencia, *Chemical Communications* **2001**, 1486–1487.

[33] Á. Cantín, A. Corma, M. J. Díaz-Cabañas, J. L. Jordá, M. Moliner, F. Rey, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 8013–8015.
[34] R. B. Borade, A. Clearfield, *Microporous Materials* **1996**, *5*, 289–297.
[35] M. A. Camblor, A. Corma, S. Valencia, *Chemical Communications* **1996**, 2365–2366.
[36] P. Chen, R. Hedgeland, A. Montoya, J. Roman-Velazquez, J. Dunn, J. Colony, J. Petitto, *20th Space Simulation Conference* **1998**, 35–46.
[37] J. L. Perry, *NASA Technical Memorandum* **1995**.
[38] J. B. Barengoltz, S. Moore, D. Soules, G. Voecks, *JPL Publication* **1994**, *94-001*.
[39] S. R. Thomson, P. A. Hansen, P. T. C. Chen, J. J. Triolo, N. P. Carosso, *Proceedings of SPIE* **1996**, *2864*, 44–55.
[40] S. Straka, P. Chen, S. Thomson, R. Bettini, J. Triolo, N. Carosso, *AIP Conference Proceedings* **1996**, *361*, 825–832.
[41] S. Straka, W. Peters, M. Hasegawa, K. Novo-Gradac, A. Wong, *Proceedings of SPIE* **2010**, *7794*, 77940C–77940C–8.
[42] M. H. Simonot-Grange, *Clays and Clay Minerals* **1979**, *27*, 423–428.
[43] P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, H. Lauter, H. Reichert, J. Rouquerol, *Langmuir* **1993**, *9*, 1846–1851.
[44] V. Cottier, J.-P. Bellat, M.-H. Simonot-Grange, A. Méthivier, *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 4798–4802.
[45] B.-L. Su, F. Docquir, *Langmuir* **2001**, *17*, 3341–3347.
[46] J. F. M. Denayer, G. V. Baron, *Adsorption* **1997**, *3*, 251–265.
[47] A. F. P. Ferreira, M. C. Mittelmeijer-Hazeleger, A. Bliek, J. A. Moulijn, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *111*, 171–177.
[48] J. F. Denayer, W. Souverijns, P. A. Jacobs, J. A. Martens, G. V. Baron, *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 4588–4597.
[49] D. H. Olson, G. T. Kokotailo, S. L. Lawton, W. M. Meier, *Journal of Physical Chemistry* **1981**, *85*, 2238–2243.
[50] P. A. Jacobs, H. K. Beyer, J. Valyon, *Zeolites* **1981**, *1*, 161–168.
[51] F. Eder, J. A. Lercher, *Zeolites* **1997**, *18*, 75–81.
[52] J. F. Denayer, A. Bouyermaouen, G. V. Baron, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37*, 3691–3698.
[53] X. Canet, F. Gilles, B.-L. Su, G. de Weireld, M. Frère, P. Mougin, *Journal of Chemical & Engineering Data* **2007**, *52*, 2127–2137.
[54] E. B. Lami, F. Fajula, D. Anglerot, T. Des Courieres, *Microporous Materials* **1993**, *1*, 237–245.
[55] K. S. N. Reddy, M. J. Eapen, H. S. Soni, V. P. Shiralkar, *Journal of Physical Chemistry* **1992**, *96*, 7923–7928.
[56] P. S. Bárcia, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *79*, 145–163.
[57] P. S. Bárcia, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues, *AIChE Journal* **2007**, *53*, 1970–1981.
[58] I. H. Doetsch, D. M. Ruthven, K. F. Loughlin, *Canadian Journal of Chemistry* **1974**, *52*, 2717–2724.
[59] R. Krishna, T. J. H. Vlugt, B. Smit, *Chemical Engineering Science* **1999**, *54*, 1751–1757.
[60] P. S. Bárcia, J. A. C. Silva, A. E. Rodrigues, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2006**, *45*, 4316–4328.
[61] R. E. Richards, L. V. C. Rees, *Langmuir* **1987**, *3*, 335–340.
[62] P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir* **1993**, *9*, 1852–1856.
[63] J.-P. Bellat, M.-H. Simonot-Grange, S. Jullian, *Zeolites* **1995**, *15*, 124–130.
[64] J.-P. Bellat, E. Pilverdier, M.-H. Simonot-Grange, S. Jullian, *Microporous Materials* **1997**, *9*, 213–220.

[65] D. Barthomeuf, A. De Mallmann, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1990**, *29*, 1435–1438.
[66] P. Wu, A. Debebe, Y. H. Ma, *Zeolites* **1983**, *3*, 118–122.
[67] R. Wendelbo, R. Roque-Malherbe, *Microporous Materials* **1997**, *10*, 231–246.
[68] L. Song, L. V. C. Rees, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *35–36*, 301–314.
[69] J. Stelzer, M. Paulus, M. Hunger, J. Weitkamp, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *22*, 1–8.
[70] S. Dzwigaj, A. de Mallmann, D. Barthomeuf, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1990**, *86*, 431–435.
[71] M. Czjzek, T. Vogt, H. Fuess, *Zeolites* **1992**, *12*, 237–239.
[72] U. D. Joshi, P. N. Joshi, S. S. Tamhankar, V. V. Joshi, V. P. Shiralkar, *Journal of Colloid and Interface Science* **2001**, *235*, 135–143.
[73] L. M. Mulloth, J. E. Finn, *NASA/TM-1998-208752* **1998**, 1–12.
[74] T. Bein, *Chemistry of Materials* **2012**, *8*, 1636–1653.
[75] M. Zhou, B. Zhang, X. Liu, *Chinese Science Bulletin* **2008**, *53*, 801–816.
[76] H. Suzuki, *Composite Membrane Having a Surface Layer of an Ultrathin Film of Cage-shaped Zeolite and Processes for Production Thereof*, **1987**, U.S. Patent 4699892.
[77] H. Jiang, B. Zhang, Y. Lin, Y. Li, *Chinese Science Bulletin* **2004**, *49*, 2547–2554.
[78] R. Cai, Y. Yan, *Corrosion* **2008**, *64*, 271–278.
[79] Z. Wang, Y. Yan, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *48*, 229–238.
[80] Y. Yan, M. E. Davis, G. R. Gavalas, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2012**, *34*, 1652–1661.
[81] J. Dong, Y. S. Lin, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1998**, *37*, 2404–2409.
[82] G. J. Myatt, P. M. Budd, C. Price, S. W. Carr, *Journal of Materials Chemistry* **1992**, *2*, 1103–1104.
[83] J. C. Jansen, D. Kashchiev, A. Erdem-Senatalar, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1994**, *85*, 215–250.
[84] T. Sano, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, M. Watanabe, *Bulletin of the Chemical Society of Japan* **1992**, *65*, 146–154.
[85] M. J. M. Mies, E. V. Rebrov, J. C. Jansen, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *106*, 95–106.
[86] J. H. Koegler, H. van Bekkum, J. C. Jansen, *Zeolites* **1997**, *19*, 262–269.
[87] V. Valtchev, S. Mintova, L. Konstantinov, *Zeolites* **1995**, *15*, 679–683.
[88] M. Tsapatsis, T. Okubo, M. Lovallo, M. E. Davis, *MRS Online Proceedings Library* **1994**, *371*, 21.
[89] M. C. Lovallo, M. Tsapatsis, T. Okubo, *Chemistry of Materials* **1996**, *8*, 1579–1583.
[90] M. C. Lovallo, M. Tsapatsis, *AIChE Journal* **1996**, *42*, 3020–3029.
[91] L. C. Boudreau, M. Tsapatsis, *Chemistry of Materials* **1997**, *9*, 1705–1709.
[92] J. O'Brien-Abraham, M. Kanezashi, Y. S. Lin, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *105*, 140–148.
[93] G. Xomeritakis, Z. Lai, M. Tsapatsis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2000**, *40*, 544–552.
[94] J. Choi, S. Ghosh, Z. Lai, M. Tsapatsis, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1154–1158.
[95] Y. Liu, Y. Li, W. Yang, *Chemical Communications* **2009**, 1520.
[96] M. C. Lovallo, A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *AIChE Journal* **1998**, *44*, 1903–1913.
[97] A. Gouzinis, M. Tsapatsis, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 2497–2504.
[98] J. Hedlund, *Journal of Porous Materials* **2000**, *7*, 455–464.
[99] J. L. Hang Chau, C. Tellez, K. L. Yeung, K. Ho, *Journal of Membrane Science* **2000**, *164*, 257–275.

[100] I. Kumakiri, T. Yamaguchi, S. Nakao, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **1999**, *38*, 4682–4688.
[101] G. Li, E. Kikuchi, M. Matsukata, *Microporous and Mesoporous Materials* **2003**, *62*, 211–220.
[102] J. Hedlund, B. J. Schoeman, J. Sterte, *Studies in Surface Science and Catalysis* **1997**, *105*, 2203–2210.
[103] J. Hedlund, S. Mintova, J. Sterte, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *28*, 185–194.
[104] Y. Li, W. Yang, *Journal of Membrane Science* **2008**, *316*, 3–17.
[105] H. Katsuki, S. Furuta, S. Komarneni, *Journal of Porous Materials* **2001**, *8*, 5–12.
[106] J. Motuzas, A. Julbe, R. D. Noble, A. van der Lee, Z. J. Beresnevicius, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *92*, 259–269.
[107] W. Xu, J. Dong, J. Li, J. Li, F. Wu, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1990**, 755–756.
[108] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. Hari Prasad Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, *Topics in Catalysis* **1999**, *9*, 77–92.
[109] M. Matsukata, K. Kizu, M. Ogura, E. Kikuchi, *Crystal Growth & Design* **2001**, *1*, 509–516.
[110] P. R. Hari Prasad Rao, M. Matsukata, *Chemical Communications* **1996**, 1441–1442.
[111] P. R. Hari Prasad Rao, K. Ueyama, M. Matsukata, *Applied Catalysis A* **1998**, *166*, 97–103.
[112] A. Sakthivel, A. Iida, K. Komura, Y. Sugi, K. V. R. Chary, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *119*, 322–330.
[113] D. Hu, Q.-H. Xia, X.-H. Lu, X.-B. Luo, Z.-M. Liu, *Materials Research Bulletin* **2008**, *43*, 3553–3561.
[114] M. Matsukata, N. Nishiyama, K. Ueyama, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 339–340.
[115] H. K. Hunt, C. M. Lew, M. Sun, Y. Yan, M. E. Davis, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *128*, 12–18.
[116] H. K. Hunt, C. M. Lew, M. Sun, Y. Yan, M. E. Davis, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *130*, 49–55.
[117] W. Chaikittisilp, M. E. Davis, T. Okubo, *Chemistry of Materials* **2007**, *19*, 4120–4122.
[118] C. S. Tsay, A. S. T. Chiang, *AIChE Journal* **2000**, *46*, 616–625.
[119] T. Sano, Y. Kiyozumi, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, M. Watanabe, *Zeolites* **1992**, *12*, 131–134.
[120] T. Matsufuji, N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *32*, 159–168.
[121] J. Dong, E. A. Payzant, M. Z. C. Hu, D. W. Depaoli, Y. S. Lin, *Journal of Materials Science* **2003**, *38*, 979–985.
[122] L. H. Wee, L. Tosheva, L. Itani, V. Valtchev, A. M. Doyle, *Journal of Materials Chemistry* **2008**, *18*, 3563–3567.
[123] S. Alfaro, M. Arruebo, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *50*, 195–200.
[124] T. Matsufuji, N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Catalysis Today* **2000**, *56*, 265–273.
[125] J. Dong, T. Dou, X. Zhao, L. Gao, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1992**, 1056b–1058.
[126] N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1995**, 1967–1968.
[127] N. Nishiyama, K. Ueyama, M. Matsukata, *Microporous Materials* **1996**, *7*, 299–308.
[128] E. Kikuchi, K. Yamashita, S. Hiromoto, K. Ueyama, M. Matsukata, *Microporous Materials* **1997**, *11*, 107–116.

[129] X. Ke, C. Zeng, J. Yao, L. Zhang, N. Xu, *Materials Letters* **2008**, *62*, 3316–3318.
[130] Ó. de la Iglesia, S. Irusta, R. Mallada, M. Menéndez, J. Coronas, J. Santamaría, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *93*, 318–324.
[131] V. Valtchev, S. Mintova, *Zeolites* **1995**, *15*, 171–175.
[132] J. Sterte, S. Mintova, G. Zhang, B. J. Schoeman, *Zeolites* **1997**, *18*, 387–390.
[133] S. Mintova, V. Valtchev, V. Engström, B. J. Schoeman, J. Sterte, *Microporous Materials* **1997**, *11*, 149–160.
[134] E. Włoch, A. Łukaszczyk, Z. Żurek, B. Sulikowski, *Catalysis Today* **2006**, *114*, 231–236.
[135] L. Bonaccorsi, E. Proverbio, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *74*, 221–229.
[136] G. Clet, J. C. Jansen, H. van Bekkum, *Chemistry of Materials* **1999**, *11*, 1696–1702.
[137] G. Clet, J. A. Peters, H. van Bekkum, *Langmuir* **2000**, *16*, 3993–4000.
[138] M. J. M. Mies, E. V. Rebrov, J. C. Jansen, M. H. J. M. de Croon, J. C. Schouten, *Journal of Catalysis* **2007**, *247*, 328–338.
[139] S. P. Davis, E. V. R. Borgstedt, S. L. Suib, *Chemistry of Materials* **1990**, *2*, 712–719.
[140] V. Valtchev, S. Mintova, I. Vasilev, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 979–980.
[141] J. Sterte, J. Hedlund, D. Creaser, O. Öhrman, W. Zheng, M. Lassinantti, Q. Li, F. Jareman, *Catalysis Today* **2001**, *69*, 323–329.
[142] G. T. P. Mabande, S. Ghosh, Z. Lai, W. Schwieger, M. Tsapatsis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 9086–9095.
[143] R. Munoz, D. Beving, Y. Yan, Y. Mao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *86*, 243–248.
[144] A. Mitra, T. Cao, H. Wang, Z. Wang, L. Huang, S. Li, Z. Li, Y. Yan, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2003**, *43*, 2946–2949.
[145] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Langmuir* **2009**, *25*, 3549–3555.
[146] D. E. Beving, C. R. O'Neill, Y. Yan, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *108*, 77–85.
[147] S.-I. Pyun, S.-M. Moon, *Journal of Solid State Electrochemistry* **2000**, *4*, 267–272.
[148] R. L. Twite, G. P. Bierwagen, *Progress in Organic Coatings* **1998**, *33*, 91–100.
[149] M. Guglielmi, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* **1997**, *8*, 443–449.
[150] F. Zhang, L. Zhao, H. Chen, S. Xu, D. G. Evans, X. Duan, F. Zhang, L. Zhao, H. Chen, S. Xu, et al., *Angewandte Chemie International Edition* **2008**, *47*, 2466–2469.
[151] Y. Yan, X. Cheng, Z. Wang, *Metal Surfaces Coated with Molecular Sieve for Corrosion Resistance*, **2003**, U.S. Patent 6521198.
[152] A. Mitra, Z. Wang, T. Cao, H. Wang, L. Huang, Y. Yan, *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, B472–B478.
[153] D. E. Beving, A. M. P. McDonnell, W. Yang, Y. Yan, *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *8*, B325–B329.
[154] L. Bonaccorsi, L. Calabrese, E. Proverbio, *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *144*, 40–45.
[155] G. Chen, D. E. Beving, R. S. Bedi, Y. S. Yan, S. L. Walker, *Langmuir* **2009**, *25*, 1620–1626.
[156] R. Cai, M. Sun, Z. Chen, R. Munoz, C. O'Neill, D. Beving, Y. Yan, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 535–538.
[157] A. Mitra, C. W. Kirby, Z. Wang, L. Huang, H. Wang, Y. Huang, Y. Yan, *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *54*, 175–186.
[158] Z. Shan, W. E. J. van Kooten, O. L. Oudshoorn, J. C. Jansen, H. van Bekkum, C. M. van den Bleek, H. P. A. Calis, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *34*, 81–91.
[159] N. van der Puil, F. . Dautzenberg, H. van Bekkum, J. . Jansen, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *27*, 95–106.
[160] E. . Basaldella, A. Kikot, J. . Bengoa, J. . Tara, *Materials Letters* **2002**, *52*, 350–354.

[161] S. Yamazaki, K. Tsutsumi, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *37*, 67–80.
[162] A. Erdem-Şenatalar, M. Tatlıer, M. Ürgen, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *32*, 331–343.
[163] M. Tatlier, M. Demir, B. Tokay, A. Erdem-Şenatalar, L. Kiwi-Minsker, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *101*, 374–380.
[164] L. Schnabel, M. Tatlier, F. Schmidt, A. Erdem-Şenatalar, *Applied Thermal Engineering* **2010**, *30*, 1409–1416.
[165] J. C. Jansen, J. H. Koegler, H. van Bekkum, H. P. A. Calis, C. M. van den Bleek, F. Kapteijn, J. A. Moulijn, E. R. Geus, N. van der Puil, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *21*, 213–226.
[166] V. Sebastián, O. de la Iglesia, R. Mallada, L. Casado, G. Kolb, V. Hessel, J. Santamaría, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *115*, 147–155.
[167] Y. Morigami, M. Kondo, J. Abe, H. Kita, K. Okamoto, *Separation and Purification Technology* **2001**, *25*, 251–260.
[168] J. Coronas, J. Santamaria, *Chemical Engineering Science* **2004**, *59*, 4879–4885.
[169] S. Aguado, *Journal of Membrane Science* **2004**, *240*, 159–166.
[170] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 5616–5624.
[171] S. Mintova, T. Bein, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *50*, 159–166.
[172] S. Mintova, S. Mo, T. Bein, *Chemistry of Materials* **1998**, *10*, 4030–4036.
[173] M. Vilaseca, C. Yagüe, J. Coronas, J. Santamaria, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2006**, *117*, 143–150.
[174] M. A. Urbiztondo, I. Pellejero, M. Villarroya, J. Sesé, M. P. Pina, I. Dufour, J. Santamaria, *Sensors and Actuators B: Chemical* **2009**, *137*, 608–616.
[175] S. Mintova, S. Mo, T. Bein, *Chemistry of Materials* **2011**, *13*, 901–905.
[176] R. E. Morris, P. S. Wheatley, A. R. Butler, *Zeolites for Delivery of Nitric Oxide*, **2010**, U.S. Patent 20100331968.
[177] H. Dogan, M. Koral, T. Y. İnan, *Journal of Plastic Film and Sheeting* **2009**, *25*, 207–220.
[178] S. Sabbani, D. Gallego-Perez, A. Nagy, W. James Waldman, D. Hansford, P. K. Dutta, *Microporous and Mesoporous Materials* **2010**, *135*, 131–136.
[179] R. S. Bedi, D. E. Beving, L. P. Zanello, Y. Yan, *Acta Biomaterialia* **2009**, *5*, 3265–3271.
[180] R. A. Munoz, D. Beving, Yan, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 4310–4315.
[181] Z. Wang, H. Wang, A. Mitra, L. Huang, Y. Yan, *Advanced Materials* **2001**, *13*, 746–749.
[182] Z. Li, M. C. Johnson, M. Sun, E. T. Ryan, D. J. Earl, W. Maichen, J. I. Martin, S. Li, C. M. Lew, J. Wang, et al., *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 6329–6332.
[183] M. P. Pina, R. Mallada, M. Arruebo, M. Urbiztondo, N. Navascués, O. de la Iglesia, J. Santamaria, *Microporous and Mesoporous Materials* **2011**, *144*, 19–27.
[184] W. F. Lai, E. W. Corcoran, Jr, *Compositions Having Two or More Zeolite Layers*, **2000**, U.S. Patent 6037292.
[185] L. D. Rollmann, *ZSM-5 Containing Aluminum-free Shells on Its Surface*, **1978**, U.S. Patent 4088605.
[186] M. Miyamoto, T. Kamei, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Advanced Materials* **2005**, *17*, 1985–1988.
[187] D. Van Vu, M. Miyamoto, N. Nishiyama, Y. Egashira, K. Ueyama, *Journal of Catalysis* **2006**, *243*, 389–394.
[188] Q. Li, J. Hedlund, D. Creaser, J. Sterte, *Chemical Communications* **2001**, 527–528.
[189] Q. Li, J. Hedlund, J. Sterte, D. Creaser, A.-J. Bons, *Microporous and Mesoporous Materials* **2002**, *56*, 291–302.
[190] G. T. P. Mabande, M. Noack, A. Avhale, P. Kölsch, G. Georgi, W. Schwieger, J. Caro, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *98*, 55–61.

[191] Y. Yan, D. Beving, *High Aluminum Zeolite Coatings on Corrodible Metal Surfaces*, **2006**, U.S. Patent 7179547.
[192] M. A. Salomón, M. Menéndez, J. Santamaría, *Chemical Communications* **1998**, 125–126.
[193] X. Zhang, H. Liu, K. L. Yeung, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* **2005**, *66*, 1034–1038.
[194] Y. Kiyozumi, T. Nagase, Y. Hasegawa, F. Mizukami, *Materials Letters* **2008**, *62*, 436–439.
[195] X. Yin, G. Zhu, Z. Wang, N. Yue, S. Qiu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2007**, *105*, 156–162.
[196] L. Gora, G. Clet, J. C. Jansen, T. Maschmeyer, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2001**, *135*, 162.
[197] A. Avhale, Development of Stainless-steel Supported MFI and BEA Type Zeolite Membranes, Erlangen-Nuremberg, **2010**.
[198] R. Astala, S. M. Auerbach, P. A. Monson, *Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108*, 9208–9215.
[199] J. N. Grima, R. Jackson, A. Alderson, K. E. Evans, *Advanced Materials* **2000**, *12*, 1912–1918.
[200] Z. A. D. Lethbridge, J. J. Williams, R. I. Walton, C. W. Smith, R. M. Hooper, K. E. Evans, *Acta Materialia* **2006**, *54*, 2533–2545.
[201] C. Sanchez-Valle, S. V. Sinogeikin, Z. A. D. Lethbridge, R. I. Walton, C. W. Smith, K. E. Evans, J. D. Bass, *Journal of Applied Physics* **2005**, *98*, 053508–1–053508–6.
[202] Z. Wang, J. Lambros, R. F. Lobo, *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 2491–2499.
[203] M. C. Johnson, J. Wang, Z. Li, C. M. Lew, Y. Yan, *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *456*, 58–63.
[204] L. Brabec, P. Bohac, M. Stranyanek, R. Ctvrtlik, M. Kocirik, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *94*, 226–233.
[205] K. K. Phani, S. K. Niyogi, *Journal of Materials Science* **1987**, *22*, 257–263.
[206] G. Chow, R. S. Bedi, Y. Yan, J. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *151*, 346–351.
[207] J. Lin, X. F. Shu, J. X. Dong, *Materials Letters* **2005**, *59*, 1595–1597.
[208] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *Journal of Materials Research* **1992**, *7*, 1564–1583.
[209] M. Johnson, Z. Li, J. Wang, Y. Yan, *Thin Solid Films* **2007**, *515*, 3164–3170.
[210] Y. Chen, G. Zhu, Y. Peng, H. Bi, J. Feng, S. Qiu, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *123*, 45–49.
[211] D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, **1951**.
[212] M. C. Johnson, C. M. Lew, Y. Yan, J. Wang, *Scripta Materialia* **2008**, *58*, 41–44.
[213] A. M. P. McDonnell, D. Beving, A. Wang, W. Chen, Y. Yan, *Advanced Functional Materials* **2005**, *15*, 336–340.
[214] P. Stevenson, *Wood Digest's Finishing* **2003**, 18–20.
[215] G. T. P. Mabande, G. Pradhan, W. Schwieger, M. Hanebuth, R. Dittmeyer, T. Selvam, A. Zampieri, H. Baser, R. Herrmann, *Microporous and Mesoporous Materials* **2004**, *75*, 209–220.
[216] L. Hu, J. Wang, Z. Li, S. Li, Y. Yan, *ASME Conference Proceedings* **2004**, 199–203.
[217] J. Barralis, G. Maeder, *Précis de métallurgie*, AFNOR, Paris la Défense, **1993**.
[218] L. Weber, J. M. Drezet, *Cours "Métaux Et Alliages,"* EPFL, **2012**.
[219] B. Dubost, P. Sainfort, *Techniques de l'Ingénieur* **1991**, *M 240*.

Chapitre II

Choix des substrats, protocole général de synthèse et techniques de caractérisation

Sommaire du Chapitre II

1. **Choix et description des substrats utilisés** 77
2. **Protocole général de synthèse des films zéolithiques hybrides** 79
3. **Techniques de caractérisation** 82
4. **Références bibliographiques** 85

Chapitre II : Élaboration des films zéolithiques

Au cours de cette thèse, différents films microporeux composés d'une ou plusieurs couches de zéolithe ont été synthétisés sur des substrats en aluminium. Le choix et la description de ces substrats sont discutés dans la première partie de ce chapitre II. Par ailleurs, comme cela a été évoqué dans le chapitre I, les zéolithes à l'étude ont été sélectionnées en fonction de leurs capacités d'adsorption vis-à-vis d'une gamme de composés organiques volatils couramment dégazés en orbite. Leur mise en forme en tant que films supportés mono- ou bi-couches requière un protocole particulier qui a été élaboré au cours de ces travaux de recherche et expliqué en détail dans la seconde partie du chapitre.

1. Choix et description des substrats utilisés

Pour limiter le phénomène de contamination moléculaire des instruments en orbite, l'objectif du CNES est d'intégrer directement des adsorbants microporeux au sein des satellites. La synthèse de films zéolithiques est donc apparue comme une stratégie intéressante, et les substrats utilisés pour élaborer ces matériaux répondent aux exigences spatiales. En effet, l'alliage d'aluminium 7075 composé des éléments d'addition comme le zinc, le magnésium et le cuivre, propose une grande résistance thermique et mécanique, et permet la construction des pièces volumineuses de la structure des satellites. Ce matériau, utilisé sous forme d'éprouvettes d'environ 2 mm d'épaisseur et de dimensions variées, a donc servi de support d'étude pour la synthèse des films zéolithiques. Par ailleurs, afin d'évaluer l'influence de la composition chimique du substrat sur les propriétés des revêtements cristallins, l'alliage d'aluminium 6061 composé des éléments d'addition comme le magnésium et le silicium a également été étudié. Les synthèses de routine ont donc été effectuées sur des éprouvettes de petites dimensions (1,5 x 2 cm²), plusieurs substrats pouvant être introduits dans la chemise en Téflon des autoclaves habituellement engagés pour la synthèse de matériaux zéolithiques pulvérulents. Les éprouvettes y sont fixées verticalement à l'aide d'un support en Téflon conçu pour cette application (Figure 2-1a). Par ailleurs, lors du processus de qualification des matériaux à usage aérospatial, une étape réalisée au service Laboratoire & Expertises du CNES consiste à tester la stabilité mécanique des échantillons soumis à un cyclage thermique (-130°C / +150°C pendant 12 jours). Ce test nécessite des éprouvettes de dimensions précises et c'est pourquoi des alliages d'aluminium de 8x8 cm² ont également été zéolithisés (Figure 2-1b). Grâce à la conception d'un autoclave sur-mesure pensé et fabriqué à l'IUT de Mulhouse, la synthèse hydrothermale des films zéolithiques à moyenne

échelle à donc été possible. Enfin, pour permettre l'accès à certaines techniques de caractérisation telle que la thermogravimétrie de molécules sondes, la zéolithisation de feuilles d'aluminium plus fines (~ 70 µm) a également été réalisée. Ces substrats flexibles, dont une éprouvette est représentée sur la Figure 2-1c, présentent l'avantage de pouvoir être découpés en plusieurs morceaux de taille ajustable. Cependant, de par leur différence en termes de composition chimique et d'état physique (les alliages d'aluminium sont épais et rigides tandis que les feuilles sont fines et flexibles), les différentes substrats présentent une réactivité variée face aux milieux de synthèse des zéolithes. Cet aspect sera développé dans le chapitre III.

Il est à noter que les alliages et les feuilles d'aluminium qui viennent d'être décrits mènent aux résultats les plus pertinents. Le Tableau 2-1 répertorie à ce titre les caractéristiques importantes des trois types de substrats. Cependant, dans la perspective de travailler avec des supports plus flexibles et maniables, des essais de zéolithisation ont également été menés sur des feuilles d'aluminium de type alimentaire (épaisseur ~ 20 µm). La très faible épaisseur de ce matériau le rend fragile lors d'une exposition prolongée à un environnement basique et le support se dissous dans le milieu de synthèse. D'autre part, des feuilles de Kapton aluminisées sur une face et provenant du CNES ont également été étudiées (épaisseur de la feuille d'aluminium : 25 et 50 µm). Le Kapton est un film de polyimide à l'aspect doré utilisé pour la fabrication de matelas super-isolants dans les satellites. Malheureusement, lors de la synthèse hydrothermale des films zéolithiques, les supports se sont complètement dissous dans le milieu réactionnel soumis à des conditions d'alcalinité et de température élevées. Etant donné la faible stabilité des polyimides en milieux basiques, la fine aluminisation des feuilles de Kapton sur une face ne suffit donc pas à protéger le matériau d'une telle agression.

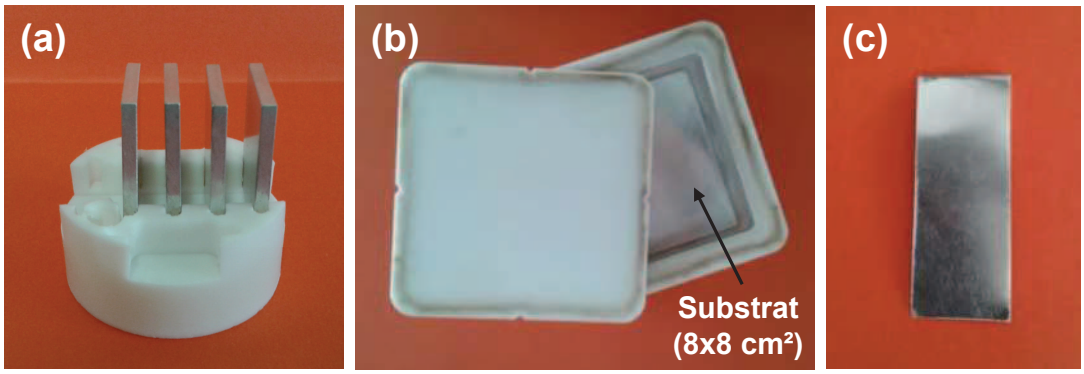


Figure 2-1 : (a) Support en Téflon adapté à la chemise des autoclaves Top Industrie de 48 mL permettant de fixer verticalement les alliages d'aluminium de petites dimensions. (b) Chemise en Téflon de l'autoclave conçu sur mesure pour la zéolithisation d'alliages d'aluminium de grandes dimensions. (c) Feuilles d'aluminium.

Tableau 2-1 : Caractéristiques des substrats en aluminium utilisés pour la synthèse de films zéolithiques.

	AA 6061 [a, b]		**AA 7075** [a, b]		**Feuille d'aluminium** [c]
Composition chimique détaillée (% massique) [d]					
Al	96,5		92,6		96,5
Mg	2,5		3,3		0,6
Zn	0		2,6		0,3
Cu	~ 0,1 [e]		0,8		~ 0,1 [e]
Si	0,5		~ 0,1 [e]		0,2
Fe	0,2		0,3		1,1
Dimensions et masse des éprouvettes zéolithisées [f]					
Longueur	2 cm	8 cm	2 cm	8 cm	4 cm
Largeur	1,5 cm	8 cm	1,5 cm	8 cm	1,5 cm
Epaisseur	2,3 mm		2 mm		70 µm
Masse	1,8 g	39 g	1,7 g	36 g	120 mg

(a) AA : Alliage d'Aluminium

(b) L'alliage 6061 est commercialisé par Alfa Aesar sous forme de plaques de 15x15 cm². L'alliage 7075 est commercialisé par la société SAP Micromécanique (Ambres, Fr.).

(c) Les feuilles d'aluminium ont été découpées dans des coupelles de prélèvement de laboratoire (Carl Roth).

(d) La composition chimique détaillée a été déterminée par spectroscopie de fluorescence X.

(e) La spectroscopie de fluorescence X étant semi-quantitative dans les conditions d'analyse utilisées, un pourcentage massique inférieur à 0,1 correspond à la présence de traces de l'élément au sein du matériau.

(f) Les éprouvettes d'alliage 6061 ont été découpées aux dimensions souhaitées par nos soins (atelier ENSCMu), tandis que les éprouvettes de l'alliage 7075 ont été directement usinées par le fournisseur du matériau. L'alliage 7075 présente de ce fait un état de surface plus homogène.

2. Protocole général de synthèse des films zéolithiques hybrides

Les précédents travaux d'H. Kirsch-Rodeschini[1] (thèse réalisée au laboratoire en collaboration avec le CNES) ont permis de sélectionner les zéolithes les plus intéressantes vis-à-vis du piégeage et de la rétention des molécules polluantes couramment dégazées en orbite. Les zéolithes de type structural **MFI**, **FAU**, **EMT** et ***BEA** ont ainsi été retenues. Le caractère hydrophile ou hydrophobe de ces zéolithes, de même que leurs différentes tailles de pores, font de ces solides microporeux des adsorbants sélectifs. Un matériau composé de plusieurs de ces types structuraux permettrait donc de répondre pleinement à la problématique posée. C'est dans

ce contexte que des films zéolithiques hybrides composés de deux couches de zéolithe superposées, ont été synthétisés selon un protocole général en trois étapes.

Préalablement à la première étape de zéolithisation, les substrats en aluminium ont été nettoyés dans une solution d'Alconox®, un détergent anionique dont la composition chimique est donnée dans le Tableau 2-2. La solution est préparée en dissolvant 3 g d'Alconox® dans 400 mL d'eau déminéralisée puis chauffée à 60 °C. Les substrats y sont plongés durant 1 heure puis frottés légèrement grâce à du papier Joseph avant rinçage à l'eau déminéralisée puis séchage à 70 °C. Le délai maximal entre le nettoyage des substrats et leur introduction dans le milieu de synthèse du film zéolithique est d'une heure, délai nécessaire pour éviter toute ré-oxydation de la surface. Le protocole de nettoyage des substrats est issu des travaux de Yan et co-auteurs[2] mais l'influence de cette étape sur l'aspect de surface des alliages d'aluminium 7075 et 6061 a été étudiée en détail dans le chapitre III.

Tableau 2-2 : Composition chimique de l'Alconox®.

Composé chimique	Composition massique (%)
Dodécylbenzènesulfonate de sodium	10-30
Pyrophosphate de tétrasodium	10-30
Phosphate de sodium	10-30
Carbonate de sodium	7-13

Si les quatre types structuraux **MFI**, **FAU**, **EMT** et ***BEA** ont été sélectionnés pour élaborer des films hybrides, l'ordre de synthèse des couches zéolithiques revêt une importance essentielle. En effet, comme cela a été exposé dans le chapitre bibliographique (paragraphe 3.3.), l'aluminium et ses alliages sont sensibles à la corrosion et aux milieux de synthèse agressifs de certaines zéolithes. C'est le cas des zéolithes de type **FAU**, **EMT**, et de la zéolithe Bêta aluminosilicique synthétisées en milieu très basique (pH > 14). La zéolithe Bêta purement silicique, avantageuse pour son caractère hydrophobe et ses larges ouvertures de pores, cristallise à partir d'un gel contenant de l'acide fluorhydrique et ne peut former un film que sur des surfaces inertes. Par conséquent, de telles zéolithes ne peuvent être synthétisées directement à la surface des alliages d'aluminium et une étape de passivation est nécessaire. Parmi les méthodes de protection des substrats en aluminium, l'équipe californienne de Y. Yan a démontré le rôle barrière des films zéolithiques hautement siliciques dont l'agent structurant reste occlus dans la porosité[2–5]. La zéolithe ZSM-5, de type structural **MFI**, est le solide microporeux le plus utilisé

pour cette application et constitue de ce fait la première couche des films hybrides élaborés au cours de cette thèse.

Le protocole général d'élaboration des films hybrides a lieu en trois grandes étapes, comme l'illustre la Figure 2-2. Dans un premier temps, la couche zéolithique inférieure de type **MFI** est synthétisée par voie hydrothermale en une étape directe. Le chapitre III est entièrement consacré à l'optimisation de la synthèse et à la caractérisation de cette première couche. Dans un second temps, la couche zéolithique supérieure de type **FAU**, **EMT** ou ***BEA** est formée en deux étapes selon un protocole de synthèse par ensemencement et croissance secondaire :

- **L'ensemencement** consiste à déposer, grâce à des interactions électrostatiques, des nanocristaux de zéolithe à la surface de la première couche de type **MFI**. De part leur taille nanométrique, les germes zéolithiques présentent un grand nombre de défauts de surface, ce qui rend leur charge électrique négative (confirmé par la valeur du potentiel Zêta). De la même façon, le film zéolithique inférieur synthétisé en milieu basique présente des défauts de surface de type $Si\text{-}O^-$. Pour accrocher les nanocristaux, une inversion de charge est donc nécessaire. Pour ce faire, le substrat zéolithisé une première fois est plongé dans une solution aqueuse de polymère cationique pendant 1 heure (solution à 0,5 % en masse de chlorure de polydiallyldiméthylamonium – M = 100000 à 200000 $g.mol^{-1}$, 20 % dans H_2O, Aldrich - dont le pH a été ajusté à 8 avec de l'ammoniaque 0,1 M). Après rinçage à l'ammoniaque (0,1 M) puis à l'eau distillée pour éliminer l'excédent de polymère, les échantillons sont plongés pendant une heure dans une suspension colloïdale de nanocristaux. Un nouveau rinçage identique au précédent est effectué et les échantillons sont séchés à température ambiante.

  Les nanocristaux utilisés pour l'ensemencement des substrats sont formés lors d'une étape parallèle. Les protocoles de synthèse ainsi que la caractérisation des germes de type **FAU**, **EMT** et ***BEA** sont décrits en détail dans l'Annexe A-1.

- Une fois les nanocristaux accrochés au film de type **MFI**, leur **croissance** a lieu dans un second temps par immersion dans un gel ou une solution précurseur, suivie d'un traitement hydrothermal. La préparation des gels de croissance est également décrite dans l'Annexe A-1.

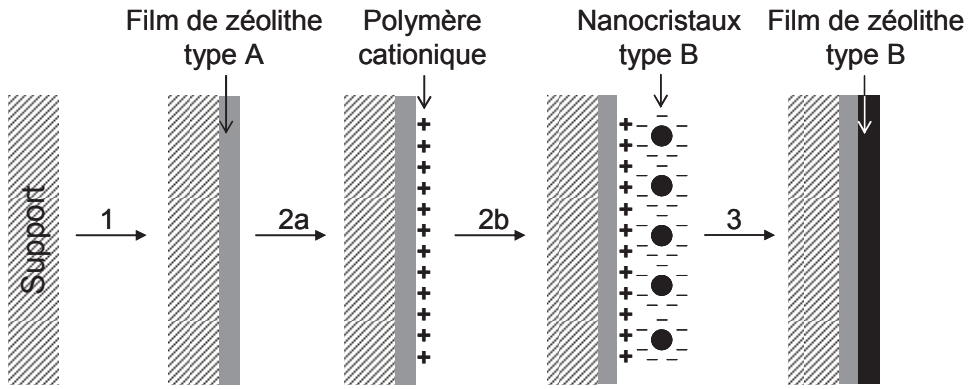


Figure 2-2 : Protocole général de synthèse d'un film hybride composé d'une couche inférieure de zéolithe de type A, et d'une couche supérieure de zéolithe de type B. Au cours de cette thèse, A = **MFI** et B = **FAU**, **EMT** ou ***BEA**. L'étape 1 correspond à la synthèse hydrothermale directe du film de zéolithe de type A. Les étapes suivantes correspondent à la méthode d'ensemencement des substrats (2a : inversion de charge, 2b : accrochage des nanocristaux) et à la croissance secondaire du film de zéolithe de type B (étape 3).

Afin de libérer la porosité des films hybrides (élimination des agents structurants organiques utilisés pour la synthèse des différentes couches zéolithiques), une étape de calcination finale du matériau est réalisée. Les échantillons sont chauffés à 550 °C sous air, avec une rampe de température de 1 °C/min (Figure 2-3).

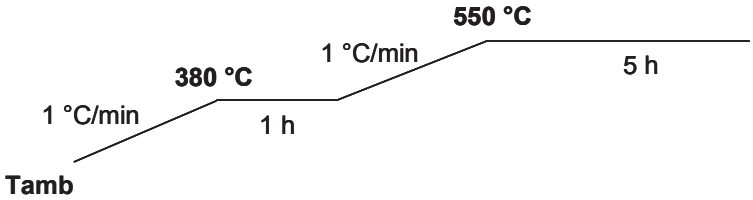


Figure 2-3 : Programme de calcination sous air des films zéolithiques.

3. Techniques de caractérisation

Afin de caractériser complètement les matériaux zéolithiques élaborés au cours de ce projet, qu'il s'agisse des films, des cristaux isolés ou des substrats, de nombreuses techniques de caractérisations ont été utilisées. Le Tableau 2-3 dresse un panorama des techniques et des équipements qui ont permis d'aboutir à une étude physico-chimique et mécanique des échantillons. Le principe de chaque technique ainsi que de plus amples informations sur les appareillages sont disponibles en Annexe A-2.

Tableau 2-3 : Techniques de caractérisation utilisées au cours de la thèse

	Technique de caractérisation	Objectif	Equipement - Méthode
Caractérisations micro-structurales	**Diffraction de Rayons X (DRX)**	Cristallinité des poudres et des films zéolithiques Présence de phases cristallines au sein des substrats bruts	Poudres et substrats de petite dimensions[(a)] : X Pert Pro (PANalytical, raie $K\alpha_{Cu}$) Substrats de grandes dimensions[(b)] : X'Pert Pro MPD (PANalytical, raie $K\alpha_{1,Cu}$)
		Rapport molaire Si/Al des films zéolithiques de type MFI	Affinement des paramètres de maille grâce au logiciel Win X Pow. Le volume de la maille est en effet relié au nombre d'atome d'aluminium qu'elle contient[6].
		Taille des nanocristaux zéolithiques[(c)]	D'après la formule de Scherrer, la taille des cristallites peut être estimée à partir de la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction.
	Microscopie électronique à balayage (MEB)	Continuité et homogénéité de la surface des films zéolithiques Epaisseur des films zéolithiques	XL 30 FEG (Philips) Les substrats en aluminium étant conducteurs, l'étape de métallisation des échantillons n'est pas nécessaire. Les échantillons sont polis sur la tranche puis introduits verticalement dans la chambre du MEB pour observer l'épaisseur des films.
	Microscopie à force atomique (AFM)	Topographie et rugosité de surface des substrats avant et après nettoyage à l'Alconox	Dimension 3000 (Digital Instrument) utilisé en mode « tapping »

(a) Substrats bruts ou zéolithisés de dimensions 1,5x2 cm², déposés sur des supports adaptés au diffractomètre.

(b) Substrats de dimensions 8x8 cm² directement clipsés dans le diffractomètre.

(c) La taille des nanocristaux de zéolithe a également été déterminée par microscopie électronique en transmission (MET).

Tableau 2-3 (suite) : Techniques de caractérisation utilisées au cours de la thèse

Caractérisation chimique	**Spectroscopie de Fluorescence X**	Rapport molaire Si/Al des films zéolithiques de type **MFI**[d] Composition chimique des différents substrats	Magix Philips (anode en rhodium)
Caractérisation texturale	**Manométrie d'adsorption d'azote**	Surface spécifique et volume microporeux des matériaux zéolithiques (films et poudres)	ASAP 2040 MP (Micromeritics) Fabrication de tubes adaptés aux dimensions des éprouvettes d'alliage d'aluminium (1,5x2 cm²)
		Détermination de la masse de zéolithe déposée	Comparaison du volume poreux des films zéolithiques à celui d'une poudre correspondante
Capacités d'adsorption de molécules organiques	**Thermogravimétrie** ▪ **En mode dynamique** ▪ **En mode statique**	▪ Cinétique d'adsorption ▪ Isotherme d'adsorption	TGA 92 (Setaram) modifiée pour permettre le mode statique. L'accès à cette technique n'est possible que pour des films synthétisés sur des feuilles d'aluminium flexibles (dimensions du creuset).
	Manométrie d'adsorption de molécules organiques	Isotherme d'adsorption	ASAP 2020 équipé d'un générateur de vapeur (Micromeritics) Fabrication de tubes adaptés aux dimensions des éprouvettes d'alliage d'aluminium (1,5x2 cm²)
Caractérisations mécaniques	**Test de rayure**	Adhésion des films zéolithiques au substrat[e]	Micro-combi Tester (CSM Instruments) Indenteur Rockwell (sphérique, 200 µm de rayon)
	Test d'indentation	Propriétés mécaniques (dureté et module d'Young) : ▪ des cristaux zéolithiques de type **MFI** ▪ des alliages d'aluminium après différentes étapes du procédé d'élaboration des films (zéolithisation(s), calcination)	Micro-combi Tester (CSM Instruments) Indenteur Vickers en diamant (géométrie pyramidale à base carrée).

(d) La validité des résultats obtenus par spectroscopie de fluorescence X a été confirmée par une analyse dispersive en énergie (EDX).

(e) Les modes de déformation des couches zéolithiques sont parallèlement observés par microscopies optique et électronique.

4. Références bibliographiques

[1] H. Kirsch-Rodeschini, Contrôle De La Contamination Moléculaire Par Adsorption Sur Des Solides Poreux, Université de Haute Alsace, **2005**.

[2] D. E. Beving, A. M. P. McDonnell, W. Yang, Y. Yan, *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *8*, B325–B329.

[3] R. Cai, M. Sun, Z. Chen, R. Munoz, C. O'Neill, D. Beving, Y. Yan, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 535–538.

[4] A. Mitra, Z. Wang, T. Cao, H. Wang, L. Huang, Y. Yan, *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, B472–B478.

[5] R. Cai, Y. Yan, *Corrosion* **2008**, *64*, 271–278.

[6] J. L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, B. Brunard, J. F. Joly, D. Espinat, *Zeolites* **1992**, *12*, 929–935.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation de films de zéolithe ZSM-5 sur des substrats en aluminium

Sommaire du Chapitre III

1. Optimisation du protocole de synthèse 87

1.1. Protocole de synthèse du film de zéolithe ZSM-5 87
1.2. Premières caractérisations microstructurales 88
1.3. Influence de la durée de synthèse 90
1.4. Influence de la quantité d'aluminium en solution 93
1.5. Influence du nettoyage à l'Alconox 97

2. Détermination du rapport molaire Si/Al des films de zéolithe ZSM-5 99

2.1. Affinement des paramètres de maille 99
2.2. Spectroscopie de fluorescence X 101
2.3. Cas du sodium 104
2.4. Réactivité des alliages d'aluminium 104

3. Propriétés d'adsorption des films de zéolithe ZSM-5 106

3.1. Manométrie d'adsorption d'azote 106
3.2. Adsorption de n-hexane 109
3.3. Cinétique d'adsorption du n-hexane 111

4. Propriétés mécaniques des matériaux zéolithiques 112

4.1. Tests de micro-indentation sur les cristaux de zéolithe ZSM-5 112
4.2. Tests de rayure 116
4.2.1. Film de zéolithe ZSM-5 brut de synthèse 116
4.2.2. Etude de la reproductibilité des résultats 120
4.2.3. Influence de la calcination 122
4.2.4. Influence de la taille des cristaux 123

5. Conclusion 125

6. Références bibliographiques 127

Chapitre III : Synthèse et caractérisation de films de zéolithe ZSM-5 sur des substrats en aluminium

Pour répondre à la problématique posée par le CNES et limiter le phénomène de contamination moléculaire des surfaces sensibles des satellites, la conception de matériaux répondant à plusieurs critères a été envisagée. Facile à intégrer au sein de la structure des satellites, ces matériaux doivent en effet être capables, lors de la phase de vol, de piéger et retenir une large gamme de molécules polluantes couramment dégazées en orbite. C'est dans ce cadre que des films zéolithiques supportés par des substrats métalliques et composés d'une formulation à base des quatre types structuraux **MFI**, **FAU**, **EMT** et ***BEA** sont apparus comme des matériaux de choix. Ces travaux de thèse se sont plus particulièrement intéressés à l'élaboration de matériaux hybrides composés d'un substrat à base d'aluminium, y compris les alliages d'aluminium qualifiés pour les applications spatiales, et de deux couches zéolithiques superposées. Comme cela a été décrit en détail dans le Chapitre II, il est indispensable de revêtir dans un premier temps les substrats en aluminium par un film de zéolithe de type **MFI**, avant de pouvoir déposer une seconde couche de type **FAU**, **EMT**, ou ***BEA**. Sensibles aux milieux de synthèse agressifs des zéolithes dernièrement citées, les substrats se dégradent fortement à leur contact et il est nécessaire de les passiver. Dans ce domaine, les travaux de l'équipe de Y. Yan[1–4] sur l'utilisation de revêtements zéolithiques hautement siliciques pour la protection des métaux contre la corrosion ont permis de dégager une piste importante pour nos recherches. La synthèse d'un premier film de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) permet en effet de satisfaire à deux exigences majeures : avant calcination, le film assure la protection du substrat et permet la synthèse d'un second film de type **FAU**, **EMT** ou ***BEA** ; après la calcination du matériau final, il permet d'adsorber une partie des molécules polluantes.

L'objet de ce troisième chapitre traite donc de la synthèse et de la caractérisation de films de zéolithe ZSM-5 sur différents substrats en aluminium. Une attention particulière a été portée à cette première étape de zéolithisation et à l'optimisation des différents paramètres de synthèse. Un film zéolithique de type **MFI** aux propriétés recherchée a ainsi pu être obtenu : pour assurer son rôle de barrière protectrice, le film zéolithique non calciné doit être dense, continu et sans défaut. Une fois l'agent structurant éliminé, le film doit présenter une porosité accessible pour le piégeage de molécules. Ces travaux ont par ailleurs fait l'objet d'un article publié dans la revue *Microporous and Mesoporous Materials*[5].

1. Optimisation du protocole de synthèse

1.1. Protocole de synthèse du film de zéolithe ZSM-5

Le protocole utilisé pour la synthèse des films de zéolithe ZSM-5 sur des supports en aluminium a été optimisé à partir des travaux de l'équipe de Y. Yan[2].

Le prétraitement des éprouvettes d'alliages d'aluminium 6061 et 7075 et des feuilles d'aluminium de 70 µm d'épaisseur (nettoyage à l'Alconox®) a déjà été décrit en détail dans le chapitre II. Une fois les alliages nettoyés, les substrats sont placés dans une solution précurseur de composition molaire 0,08 $(TPA)_2O$; 0,32 Na_2O ; 1 SiO_2 ; 92 H_2O ; 0,0009 Al_2O_3 ; 4 EtOH et préparée de la façon suivante. Tout d'abord, de la poudre d'aluminium (grain < 75 µm, 99 %, Aldrich) est dispersée dans de l'eau déminéralisée. L'hydroxyde de sodium (99,8 %, Riedel de Haën) est ensuite dissout dans la suspension et l'ensemble est placé sous agitation pendant 30 minutes. De l'hydroxyde de tétrapropylammonium (TPAOH, 40%, Alfa Aesar) et de l'eau déminéralisée sont alors ajoutés et le mélange est agité durant 30 minutes. Enfin, la source de silice est introduite sous forme de tétraéthoxysilane (TEOS, 98 %, Aldrich) et la solution est maintenue sous agitation à température ambiante pendant 4 heures. La cristallisation a lieu par traitement hydrothermal dans un autoclave chemisé de Téflon. Selon le type de substrat à zéolithiser, la quantité de solution précurseur ainsi que l'orientation des supports au sein de l'autoclave varient (Tableau 3-1). L'autoclave est enfin placé à l'étuve à 180 °C pendant 24 h. Lorsque les éprouvettes sont récupérées, elles sont rincées à l'eau déminéralisée puis placées dans un bain à ultrasons pendant 5 minutes de façon à éliminer les cristaux libres qui se sont éventuellement déposés à la surface des substrats.

Tableau 3-1 : Conditions de synthèse des films de zéolithe ZSM-5 sur les substrats en aluminium.

Type de substrat et dimensions →	**Alliages d'Al 1,5 x 2 x 0,2 cm²[(a)]**	**Alliages d'Al 8 x 8 x 0,2 cm²**	**Feuille d'Al 4 x 1,5 x 0,007 cm²**
Type d'autoclave	48 mL Top Industrie, Fr.	Sur-mesure	48 mL Top Industrie, Fr.
Nombre d'éprouvettes	4	1	2
Orientation des éprouvettes	Verticale sur support en Téflon[(b)]	Horizontale[(c)]	Sans orientation
Masse de solution précurseur introduite	20 g	55 g	20 g
Masse de solution / Surface à recouvrir[(d)]	0,83 g/cm²	0,43 g/cm²	0,83 g/cm²

(a) L'épaisseur des alliages d'aluminium 6061 et 7075 est respectivement de 2,3 et 2 mm.

(b) Un support en Téflon de dimensions adaptées à la chemise de l'autoclave a été fabriqué de façon à fixer les éprouvettes verticalement (voir Chapitre II).

(c) L'éprouvette est déposée horizontalement au fond de la chemise en Téflon, une face en contact avec la chemise. Dans certains cas, la synthèse est localisée sur une zone centrale de 5x5 cm² et les bords du support sont protégés par du ruban Téflon (voir Annexe A-1).

(d) Le rapport « Masse de solution précurseur / Surface de support à zéolithiser » est calculé en considérant un dépôt zéolithique sur les 2 faces principales des éprouvettes. Dans le cas des alliages d'aluminium (1,5 x 2 cm²), la masse de solution précurseur introduite correspond à la quantité minimale de solution nécessaire à immerger totalement les éprouvettes. Afin de comparer les résultats entre les alliages rigides et les feuilles flexibles, un rapport de 0,83 g de solution précurseur par cm² de substrat à zéolithiser est donc maintenu.

1.2. Premières caractérisations microstructurales

Les diffractogrammes de rayons X ainsi que les clichés par microscopie électronique à balayage (MEB) des matériaux bruts de synthèse (non calcinés) confirment la formation d'un film de zéolithe ZSM-5 bien cristallisé sur tous les types de support. En effet, la plupart des pics de diffraction observés sur la Figure 3-1 sont caractéristiques de la zéolithe ZSM-5[6]. Une orientation préférentielle selon les plans (h 0 0) et (0 k 0) est par ailleurs observée sur les films synthétisés sur les feuilles d'aluminium (Figure 3-1d). Les pics de diffraction de plus grande intensité à $2\theta = 38,5°$ et $2\theta = 44,7°$ correspondent quant à eux à l'aluminium des substrats, tandis que d'autres pics plus ou moins intenses selon le type d'alliage peuvent être attribués aux autres phases cristallines (Tableau 3-2). Dans le cas de l'alliage d'aluminium 6061, ces pics sont très faiblement intenses comparés aux pics de diffraction de la zéolithe et de l'aluminium et ne sont donc quasiment pas visibles sur les diffractogrammes (Figure 3-1a et c).

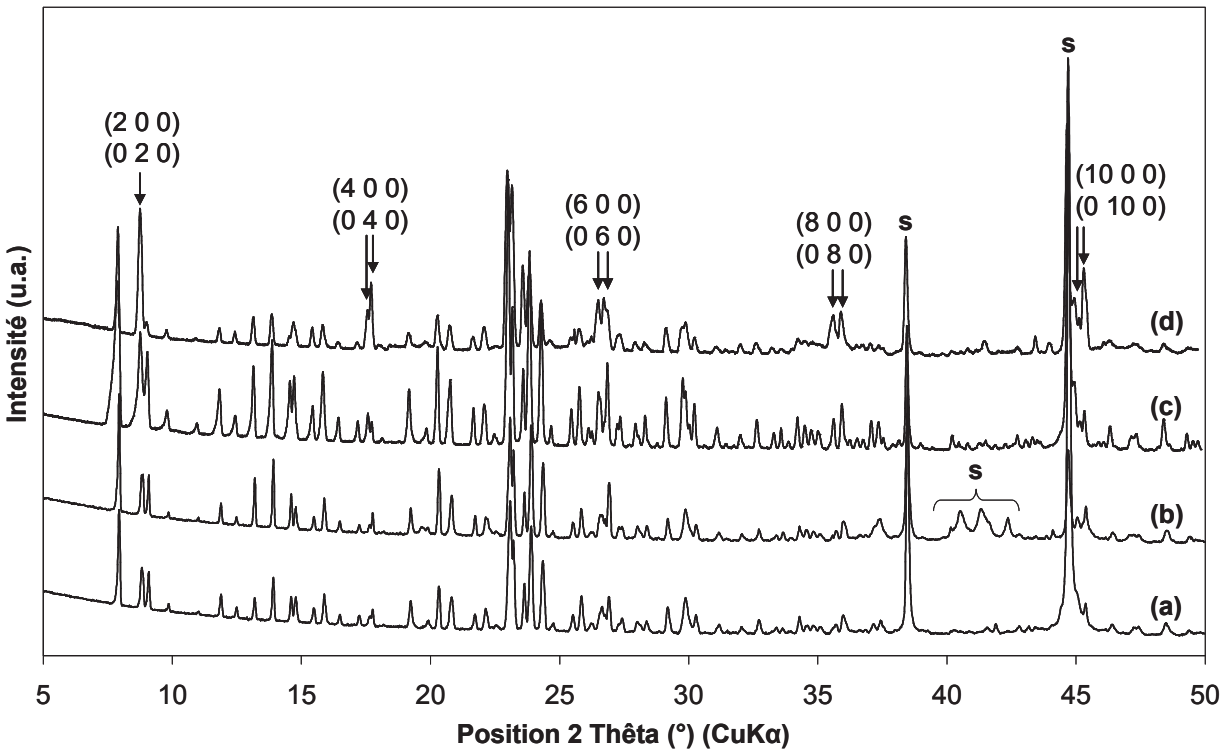


Figure 3-1 : Diffractogrammes de rayons X des films de zéolithe ZSM-5 sur divers substrats en aluminium : (a) AA 6061 1,5x2 cm², (b) AA 7075 1,5x2 cm², (c) AA 6061 8x8 cm² et (d) Feuille d'aluminium. AA signifie alliage d'aluminium et s indique les pics caractéristiques des substrats.

Tableau 3-2 : Pics de diffraction caractéristiques des phases cristallines présentes dans les deux alliages d'aluminium 6061 et 7075, à l'exception des pics de l'aluminium situé à 38,5 et 44,7° 2θ.

Alliage d'aluminium 6061		**Alliage d'aluminium 7075**	
2θ (°)	**Phase cristalline**	**2θ (°)**	**Phase cristalline**
41,94	$Mg_{17}Al_{12}$	19,79 20,91 22,36 37,49 40,18 40,72 41,70 42,39 45,68 47,20	$MgZn_2$
22, 32 41,58	$Cu_{1,44}MgSi$		
42,80 43,18 44,11	CuAl	44,11	Cu_9Al_4

D'après les clichés MEB des surfaces zéolithisées, un film continu et dense est obtenu sur tous les types de substrats (Figure 3-2). La totalité de la surface est en effet recouverte par l'intercroissance de cristaux de zéolithe ZSM-5 caractérisés par leur morphologie parallélépipédique. Aucun défaut tel que des fissures ou des zones de substrat vierge n'est par

ailleurs observé. Dans le cas des alliages 6061 et 7075, les cristaux ont une taille approximative de 8 à 10 µm, ce qui correspond à l'épaisseur des films. Les cristaux zéolithiques s'organisent donc en monocouche. Sur les feuilles d'aluminium, les cristaux présentent une taille presque quatre fois supérieure (35 µm) et cette même organisation en monocouche est observée. La différence de taille des cristaux sera discutée plus en détail par la suite. La Figure 3-2c représente le film zéolithique sur l'éprouvette d'alliage 6061 de grande dimension (8x8 cm²). La synthèse a eu lieu avec un rapport « Masse de solution précurseur / Surface à zéolithiser » presque deux fois plus faible que pour les alliages de petites dimensions, mais la taille des cristaux est équivalente dans les deux cas. L'épaisseur du film zéolithique sur l'alliage 6061 de 8x8 cm² n'a pu être déterminée, l'échantillon étant trop volumineux pour être placé verticalement dans la chambre du microscope.

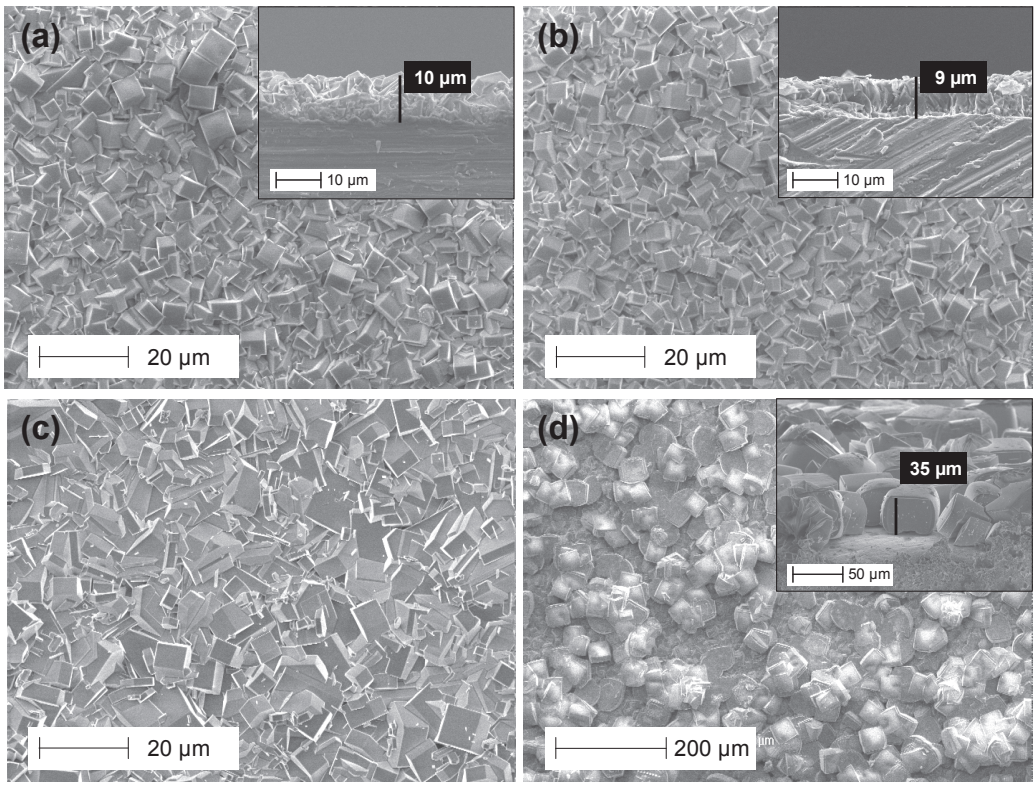


Figure 3-2 : Clichés MEB des films de zéolithe ZSM-5 sur divers substrats en aluminium : (a) AA 6061 1,5x2 cm², (b) AA 7075 1,5x2 cm², (c) AA 6061 8x8 cm² et (d) Feuille d'aluminium. AA signifie alliage d'aluminium et les encarts représentent l'épaisseur des films.

1.3. Influence de la durée de synthèse

Le protocole décrit par Y. Yan et collaborateurs[2] pour la synthèse des films de type **MFI** sur des alliages d'aluminium préconise un traitement hydrothermal à 180 °C pour une durée de 16 heures. Réalisé plusieurs fois, ce mode opératoire n'a pas permis de vérifier la reproductibilité

des résultats. En effet, si dans certains cas un film continu et homogène a pu être obtenu, dans d'autres cas, les alliages d'aluminium sont peu recouverts et seuls quelques amas cristallins sont observés (Figure 3-3). Lorsqu'un film continu est obtenu, les cristaux se présentent sous la forme de parallélépipèdes encastrés les uns dans les autres, tandis que les cristaux isolés ont une forme plus arrondie.

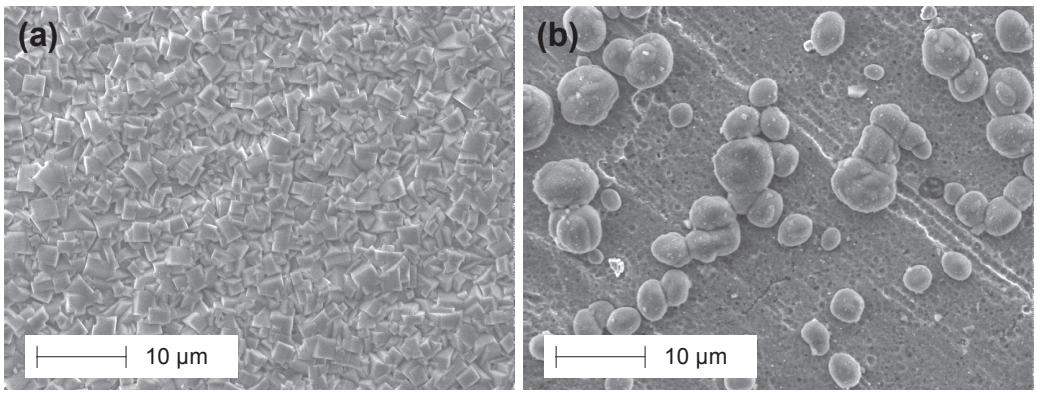


Figure 3-3 : Clichés MEB des films de zéolithe ZSM-5 sur l'alliage 6061 synthétisés selon le mode opératoire de Y. Yan et collaborateurs (180 °C, 16 h)[2]. (a) film continu et dense , (b) amas cristallins éparses.

L'échantillon correspondant au dépôt de cristaux isolés a été soumis à un second traitement dans les mêmes conditions réactionnelles. Le support a été immergé une nouvelle fois dans la solution précurseur puis placé à 180 °C pendant 16 h. Suite à cette seconde étape, un film continu et dense est obtenu (Figure 3-4a). L'intercroissance de cristaux de zéolithe ZSM-5 ayant une morphologie parallélépipédique et une taille comprise entre 3 et 12 µm est observée. La taille de ces cristaux est inhomogène du fait des phénomènes conjoints de croissance des cristaux isolés déjà présent lors du premier traitement, et de la formation de « nouveaux » cristaux apparus lors du second. Afin d'obtenir un film aux propriétés recherchées (continuité, densité), il semble donc nécessaire d'accroître la durée de synthèse. Un mode opératoire simplifié consiste donc à augmenter la durée de synthèse des films de zéolithe ZSM-5 sur les alliages d'aluminium à 20 et 24 h (un seul traitement hydrothermal). Dans ces conditions, la synthèse est reproductible et le cliché MEB présenté sur la Figure 3-4b montre l'obtention d'un film continu et dense de zéolithe ZSM-5. Ces observations sont en désaccord avec les travaux de Tsai *et al.*[7] qui ont étudiés la synthèse de films de zéolithe ZSM-5 sur de l'alumine anodisée. Les auteurs montrent qu'afin d'obtenir un film continu, deux traitements consécutifs sont strictement nécessaires pour éviter le phénomène de mûrissement d'Ostwald*. Ce dernier favorise une cristallisation inhomogène des

* Mûrissement d'Ostwald : Dissolution des nuclei qui viennent alimenter la croissance des plus gros cristaux.

cristaux zéolithique et il en résulte un film discontinu composé de gros cristaux sans intercroissance. Toutefois, il faut noter que les travaux de littérature discutés ici traitent de films zéolithiques sur de l'alumine anodisée, substrat très différent des alliages d'aluminium étudiés au cours de cette thèse. Le Tableau 3-3 regroupe par ailleurs les épaisseurs des films après différentes durées de synthèse : les films les plus épais sont ainsi formés après 24 h de traitement (8 à 10 µm d'épaisseur).

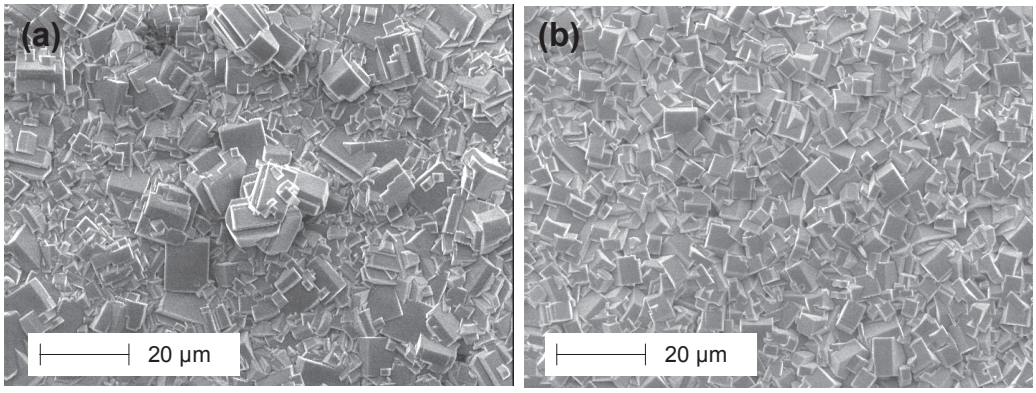


Figure 3-4 : Cliché MEB des films de zéolithe ZSM-5 sur l'alliage d'aluminium 6061 après (a) deux traitements hydrothermaux (2x16 h) et (b) un traitement hydrothermal de 24 h.

Tableau 3-3: Epaisseur des films de zéolithe ZSM-5 sur les alliages d'aluminium 6061 et 7075 après différentes durées de synthèse.

Substrat	16 h	2 x 16 h	20 h	24 h
AA [(a)] 6061	5 ± 1 µm	10.5 ± 1 µm	5 ± 1 µm	10 ± 1 µm
AA [(a)] 7075	*n.d.*[b]	7,5 ± 1 µm	6,5 ± 1 µm	8 ± 1 µm

(a) AA : Alliage d'Aluminium

(b) *n.d.* : Non déterminé

Un film optimal de zéolithe ZSM-5 sur des alliages d'aluminium a donc été obtenu après un unique traitement hydrothermal de 24 h à 180 °C. Ce protocole expérimental est appliqué à la synthèse de films de zéolithe ZSM-5 sur d'autres substrats tels que les alliages de grandes dimensions (8 x 8 cm²) et les feuilles d'aluminium. Il est cependant à noter que dans le cas de la synthèse à plus grande échelle réalisée dans l'autoclave sur-mesure, la durée effective de maintient dans l'étuve à 180 °C est de 48 h. En effet, étant donnée la masse d'acier considérable qui constitue l'autoclave, la diffusion thermique est ralentie et le milieu réactionnel atteint la température souhaitée plus tardivement que dans le cas d'un autoclave classique.

Enfin, des problèmes de reproductibilité en termes de taille des cristaux, et donc d'épaisseur de films, ont été rencontrés à la fin de la thèse. Des films composés de cristaux de

zéolithe ZSM-5 de 20 à 30 µm ont en effet été synthétisés. Diverses expériences ont été réalisées pour tenter de comprendre ce phénomène : des lots neufs de réactifs ont été engagés de façon à s'assurer de leur qualité, la propreté et la présence de germes sur la surface des chemises en Téflon des autoclaves ont été contrôlées, et l'efficacité du nettoyage des alliages à l'Alconox a été vérifiée. Il s'est néanmoins avéré que dans les conditions optimales de synthèse (24 h, 180°C), des films zéolithiques composés par l'intercroissance de cristaux de grande taille sont désormais obtenus. S'il est actuellement difficile de contrôler ce paramètre, il est intéressant de souligner que les films dont il est question ici respectent les critères primordiaux que sont la continuité et l'homogénéité du revêtement (Figure 3-5). Leur utilisation en tant que barrière protectrice contre le milieu de synthèse agressif d'une seconde zéolithe est donc toujours possible. De plus, une quantité plus importante de zéolithe ZSM-5 est déposée sur les alliages ce qui rend ces synthèses avantageuses pour la capacité d'adsorption des matériaux. La tenue mécanique de ces films a par ailleurs été évaluée et les résultats sont décrits dans le paragraphe 4.2.4.

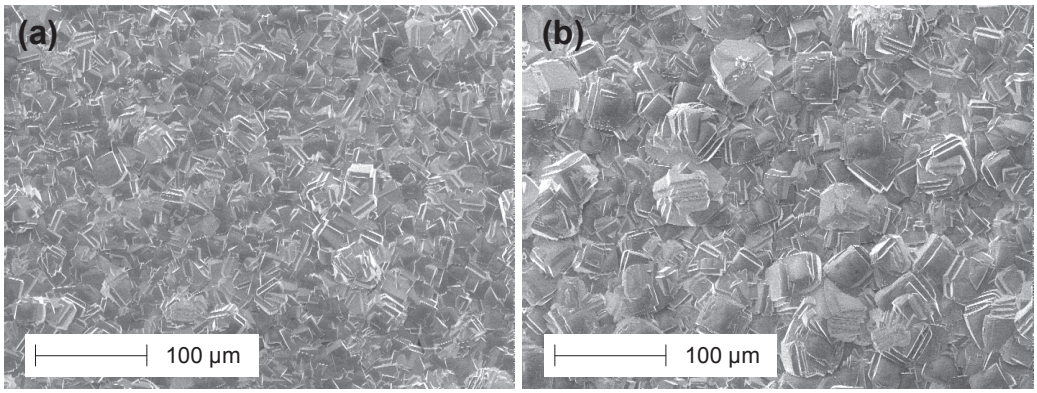


Figure 3-5 : Clichés MEB des films de zéolithe ZSM-5 composés de cristaux de (a) 20 µm et (b) 35 µm.

1.4. Influence de la quantité d'aluminium en solution

Lors de la synthèse des films de zéolithe ZSM-5, l'aluminium contenu dans le milieu réactionnel provient de deux sources distinctes : de l'aluminium en poudre introduit en tant que réactif dans la solution précurseur, et de la diffusion d'une partie de l'aluminium des substrats dans cette même solution. Comme nous le verrons dans le paragraphe 3, le rapport molaire Si/Al de la zéolithe ZSM-5 est de 15 dans le cas des films sur alliages et de 30 dans le cas des films sur feuilles d'aluminium. Rappelons que d'après la composition molaire de la solution précurseur, le rapport molaire Si/Al de cette dernière atteint environ 600 (1 SiO_2 ; 0,0009 Al_2O_3). Ce premier constat semble donc indiquer que l'aluminium des substrats participe activement à la synthèse

des films zéolithiques et il est intéressant d'évaluer l'influence de la source supplémentaire d'aluminium (poudre) sur l'état des films de zéolithe ZSM-5. Plusieurs synthèses ont donc été réalisées sur les alliages d'aluminium, sans introduire d'aluminium dans la solution précurseur. Les résultats de cette étude sont donnés dans le Tableau 3-4. La première chose à noter est que la synthèse n'est pas reproductible dans ces conditions. En effet, si des cristaux de zéolithe ZSM-5 sont bien obtenus lors des trois essais présentés, la cohésion et l'homogénéité des dépôts ne sont pas satisfaisantes dans tous les cas. La masse de zéolithe déposée à la surface des substrats (taux de recouvrement) passe également du simple au triple d'une synthèse à l'autre. La source supplémentaire d'aluminium semble donc agir comme promoteur de nuclei et assure ainsi la reproductibilité de la synthèse.

Tableau 3-4 : Résultats des synthèses de films de zéolithe ZSM-5 sur des alliages d'aluminium sans source d'aluminium dans la solution précurseur

Nom de la synthèse	NLA 169-2	NLA 176	NLA JMM8
Substrats zéolithisés[a]	2x AA 7075	2x AA 6061 2x AA 7075	2x AA 6061 2x AA 7075
Masse de solution / Surface à recouvrir[b]	0,83 mL/cm²	0,83 mL/cm²	0,83 mL/cm²
Durée de synthèse	24 h	24 h	24 h
Adhésion du film[c]	Mauvaise	Bonne	Bonne
Recouvrement[d]	*n.d.*[e]	6,2 mg/cm²	2,1 mg/cm²
Résultats DRX	ZSM-5	ZSM-5 Orientation préférentielle (h 0 0) et (0 k 0)	ZSM-5
Résultats MEB	ZSM-5 Discontinu[f]	ZSM-5 Continu, homogène[g]	ZSM-5 Continu, inhomogène[g]

(a) Nombre et type de substrats introduits dans la chemise en Téflon de l'autoclave, AA : Alliages d'aluminium

(b) Le rapport « Masse de solution précurseur / Surface de support à zéolithiser » est calculé en considérant un dépôt zéolithique sur les 2 faces principales des éprouvettes.

(c) Il s'agit ici d'une observation à l'œil nu. Dans le cas de la synthèse NLA 169-2, un détachement du dépôt zéolithique est observé après séchage (récupération de poudre).

(d) Le recouvrement correspond au rapport entre la masse de zéolithe déposée et la surface de l'éprouvette zéolithisée.

(e) *n.d.* : Non déterminé

(f) Un film est discontinu lorsqu'il présente des craquelures et des trous : la surface du substrat n'est pas entièrement recouverte.

(g) Un film est inhomogène lorsqu'il présente un nombre important d'agrégats. On parle ici d'homogénéité en termes d'intercroissance et de taille des cristaux.

L'influence de l'aluminium en solution peut également être appréhendé en comparant l'aspect des films synthétisés sur les alliages et sur les feuilles d'aluminium. En effet, la Figure 3-6 rappelle les différences morphologiques observées sur les cristaux de ZSM-5 : les films zéolithiques synthétisés sur les alliages présentent une taille de cristaux d'environ 8 à 10 µm, tandis que les films synthétisés sur les feuilles d'aluminium sont composés de gros cristaux d'environ 35 µm. Ceci peut s'expliquer par une réactivité différente de la surface des substrats, qui se traduit par une quantité d'aluminium diffusée en solution plus ou moins importante. En effet, il peut être supposé que la quantité d'aluminium provenant des supports est bien plus importante dans le cas des alliages que dans le cas des feuilles d'aluminium. Cette hypothèse semble d'ailleurs confirmée par le rapport molaire Si/Al des zéolithes ZSM-5 synthétisées sur les alliages et les feuilles d'aluminium (voir paragraphe 2.1.). De plus, il faut noter que si le rapport « Masse de solution précurseur / Surface à zéolithiser » est identique lors des deux synthèses, ce n'est pas le cas en ce qui concerne le rapport « Masse de solution précurseur / Masse de substrat à zéolithiser » (Tableau 3-5).

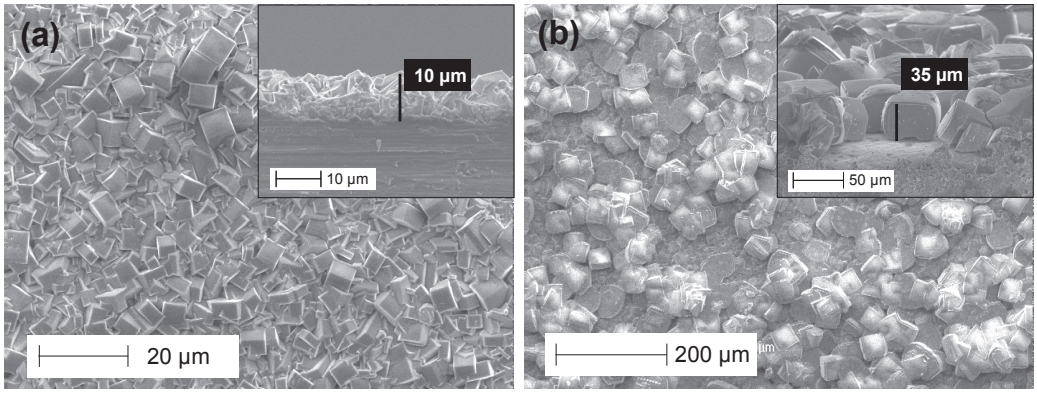


Figure 3-6 : Clichés MEB des films de zéolithe ZSM-5 synthétisés sur (a) l'alliage d'aluminium 6061 et (b) une feuille d'aluminium.

Tableau 3-5 : Conditions de synthèse des films de zéolithe ZSM-5 sur divers substrats en aluminium.

Substrat	AA 6061[(a)]	AA 7075[(a)]	Feuille d'aluminium
Masse d'une éprouvette	1,8 g	1,7 g	120 mg
Nombre d'éprouvettes à zéolithiser	4	4	2
Masse de solution précurseur / Surface à zéolithiser	0,83 g/cm²	0,83 g/cm²	0,83 g/cm²
Masse de solution précurseur / Masse de substrat à zéolithiser	**2,8**	**2,9**	**83,3**

(a) AA : Alliages d'aluminium, éprouvettes de petites dimensions (1,5 x 2 x 2 cm²)

L'influence de la quantité d'aluminium en solution sur les cinétiques de nucléation et de croissance des zéolithes de type **MFI** a été plusieurs fois étudiée dans la littérature (Tableau 3-6). Si les avis divergent sur le phénomène de nucléation, la croissance semble dans tous les cas ralentie en présence d'aluminium. Les travaux d'Iwasaki *et al.*[8] montrent plus particulièrement qu'en milieu concentré en aluminium, le taux de nucléation et le phénomène d'intercroissance des cristaux sont plus importants. Cette observation est en accord avec nos résultats : dans le cas des alliages (quantité d'aluminium plus élevée), des films composés de petits cristaux avec une forte intercroissance orientés au hasard sont obtenus. En milieu plus dilué (quantité d'aluminium moindre), une intercroissance orientée est favorisée : c'est le cas des films de zéolithe ZSM-5 synthétisés sur les feuilles d'aluminium où le diffractogramme présente une orientation préférentielle selon les plans (h 0 0) et (0 k 0) (voir Figure 3-1d, paragraphe 1.2.). De plus, la cinétique de dissolution des espèces siliciques, et plus particulièrement celle des nuclei, est retardée en présence d'aluminium[9]. Sur les alliages d'aluminium, tous les nuclei formés sont viables et il en résulte un film composé par l'intercroissance de petits cristaux de taille homogène. En milieu moins aluminé, les nuclei se dissolvent plus facilement et le phénomène de mûrissement d'Ostwald intervient : les petits nuclei se dissolvent au profit des plus gros, formant de ce fait une population de cristaux de tailles hétérogènes. Il est néanmoins difficile de valider cette hypothèse en ce qui concerne les cristaux de zéolithe ZSM-5 déposés sur les feuilles d'aluminium. En effet, dans ce cas, il semble plutôt que la nucléation soit limitée en nombre, et que chaque nucleus formé ait eu une croissance homogène, d'où l'obtention de cristaux isométriques de 35 µm. Par ailleurs, Lai *et al.*[10] ont étudié le rôle du support (substrat poreux en alumine α) sur la croissance de films de zéolithe ZSM-5. Si l'aluminium du substrat participe à l'élaboration de la charpente minérale de la zéolithe comme c'est le cas ici, le support permet également d'accélérer l'agrégation des particules primaires à sa surface, de façon à créer des sites de nucléation préférentiels.

Tableau 3-6 : Travaux de la littérature traitant de l'influence de l'augmentation de la quantité d'aluminium en solution sur la nucléation et la croissance de la zéolithe de type **MFI**.

Référence	Nucléation	Croissance
Iwasaki *et al.*[8]	↑	↓ (a)
Golemme *et al.*[11]	↓ (b)	*n.d.*
Cundy *et al.*[12]	*n.d.*	↓ (a)
Persson *et al.*[13]	↓ (c)	↓ (c)
Mabande *et al.*[14]	*n.d.*	↓

↓ : Cinétique diminue avec l'augmentation de l'aluminium en solution
↑ : Cinétique augmente avec la concentration de l'aluminium en solution
***n.d.* :** Non disponible

(a) La cinétique de croissance diminue particulièrement suivant la direction [001].

(b) En règle générale, la nucléation est plus rapide dans le cas de milieu moins riches en aluminium. De façon plus précise, pour des rapports molaires Si/Al > 180, la cinétique de nucléation augmente avec la quantité d'aluminium, alors qu'elle est plus lente pour des rapports molaires Si/Al < 180.

(c) La nucléation est fortement retardée en présence d'aluminium tandis que la cinétique de croissance n'est ralentie que pour des quantités d'aluminium élevées (Si/Al < 100).

1.5. Influence du nettoyage à l'Alconox

Avant la synthèse hydrothermale du film de zéolithe ZSM-5, les substrats sont préalablement nettoyés dans une solution chaude d'Alconox®. L'influence de cette étape de nettoyage a été évaluée au cours de synthèses de films zéolithiques sur les alliages d'aluminium 6061 et 7075 réalisées avec et sans traitement à l'Alconox®. Les résultats étant identiques sur les deux types d'alliages, seules les observations menées sur l'alliage 6061 seront commentées. Sans étape de nettoyage, le film synthétisé se compose de très petits cristaux (~ 2 µm) et il en résulte un film d'épaisseur au moins deux fois plus faible (Figure 3-7). L'allure du film est quant à elle un peu plus inhomogène : des agrégats et quelques défauts tels que des trous sont observés dans des zones peu étendues.

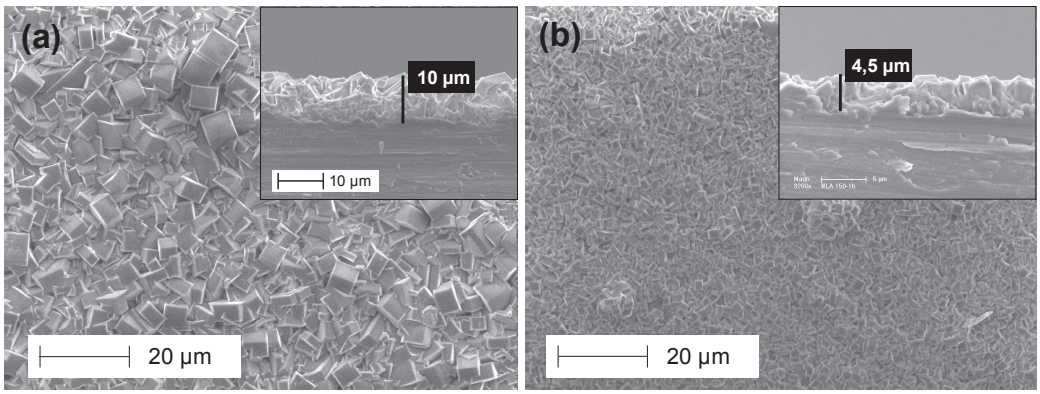


Figure 3-7 : Clichés MEB des films de zéolithe ZSM-5 sur l'alliage d'aluminium 6061 synthétisés (a) avec et (b) sans étape de nettoyage à l'Alconox®.

L'état de surface des alliages d'aluminium avant et après nettoyage à l'Alconox® a été étudié par Microscopie à Force Atomique (AFM) et par observations au MEB. Dans un premier temps, nous pouvons remarquer que l'aspect de surface des substrats bruts (avant nettoyage) varie selon le type d'alliage. En effet, si des stries d'usinage sont visibles quel que soit l'alliage considéré, l'alliage 6061 présente un aspect « poreux » particulièrement visible sur le cliché AFM (Figure 3-8a), contrairement à l'alliage 7075 dont la surface semble plus « lisse » (Figure 3-9a). Après passage dans un bain chaud d'Alconox®, la rugosité moyenne R_a des alliages est largement accentuée (+ 50 %) par la présence de défauts tels que des trous, des stries plus profondes, et un aspect de surface devenu poreux sur les deux types d'alliage. La rugosité moyenne R_a est déterminée à partir de la mesure de topographie de surface des échantillons réalisée en mode « tapping ». Le comportement similaire des deux substrats après l'étape de nettoyage explique les résultats de zéolithisation identiques obtenus sur les alliages 6061 et 7075. En effet, le nettoyage permet de créer une forte rugosité de surface et favorise ainsi la multiplication des points d'ancrage des nuclei dont la croissance permet alors de former un film homogène. Le rôle de l'Alconox® est donc avant tout mécanique, comme en témoigne la composition chimique identique des substrats avant et après nettoyage (déterminée par spectroscopie de fluorescence X, voir paragraphe 2.2.).

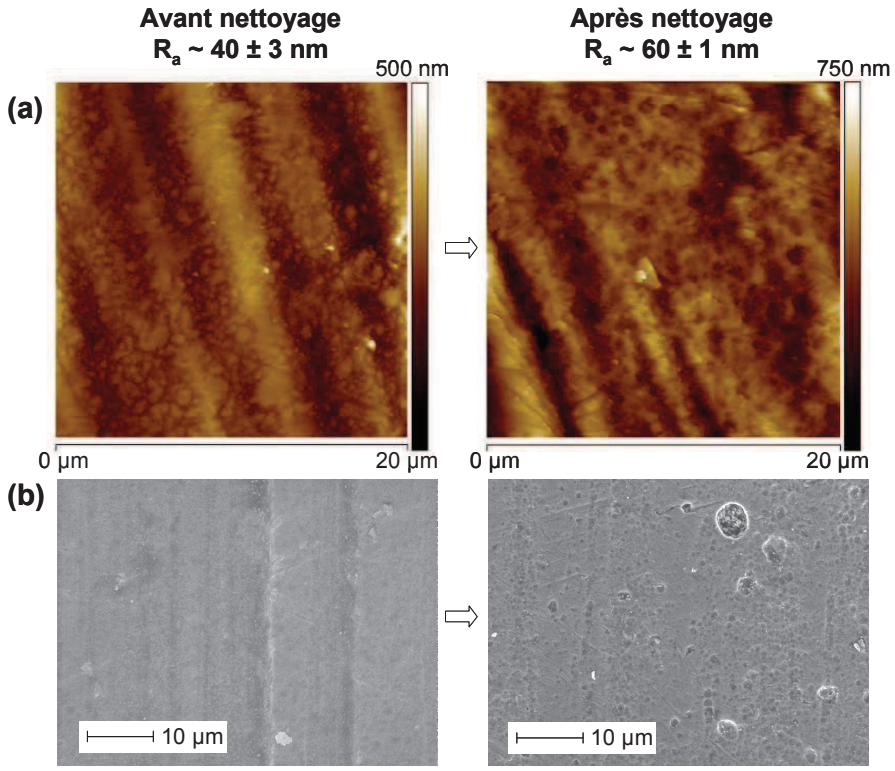


Figure 3-8 : (a) Clichés AFM et (b) clichés MEB de la surface de l'**alliage d'aluminium 6061** avant et après l'étape de nettoyage à l'Alconox®. R_a représente la rugosité moyenne de l'échantillon sur une échelle de 20x20 µm.

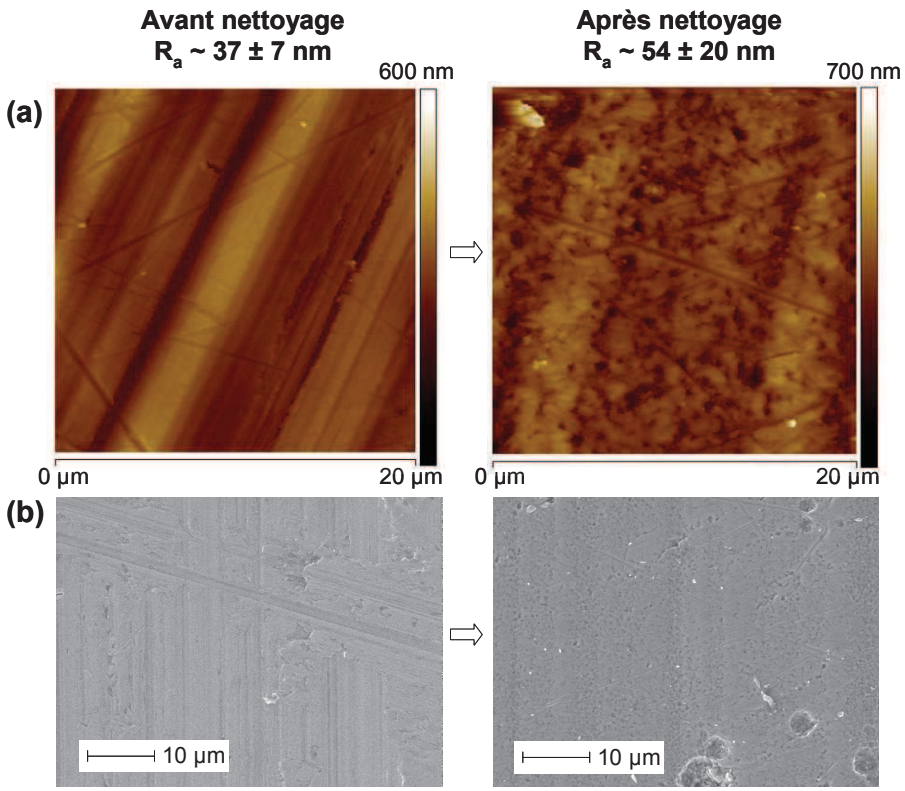


Figure 3-9 : (a) Clichés AFM et (b) clichés MEB de la surface de l'**alliage d'aluminium 7075** avant et après l'étape de nettoyage à l'Alconox®. R_a représente la rugosité moyenne de l'échantillon sur une échelle de 20x20 µm.

2. Détermination du rapport molaire Si/Al des films de zéolithe ZSM-5

Avant toute chose, il est à noter que les diffractogrammes de rayons X des films zéolithiques calcinés sont caractéristiques d'un système cristallin orthorhombique. Il n'y a donc pas de transition vers le système monoclinique après élimination du structurant organique et ce phénomène donne une première indication du rapport molaire Si/Al du film de zéolithe ZSM-5 : Si/Al < 85[15].

2.1. Affinement des paramètres de maille

La longueur des liaisons Si-O (1,62 Å) et Al-O (1,74 Å) étant différentes, l'introduction d'atomes d'aluminium dans une charpente zéolithique se traduit par un changement de paramètres de maille. En ce qui concerne la zéolithe de type **MFI**, Guth *et al.*[16] ont étudié la relation existant entre le nombre d'atomes d'aluminium par maille élémentaire et le volume de celle-ci. L'étude s'est penchée sur la synthèse de zéolithe ZSM-5 en milieu fluoré et l'évolution du paramètre de maille des zéolithes calcinées et non calcinées. Bien que la variation soit plus

faible dans le cas de zéolithes non-calcinées (le structurant organique étant occlus au sein de la porosité), une relation linéaire entre le volume de la maille et les atomes d'aluminium qui la constitue a été rapportée par les auteurs (Figure 3-10). Les caractéristiques d'une maille de type **MFI** synthétisée en milieu fluoré et alcalin étant très proches, cette relation a été appliquée à nos films zéolithiques.

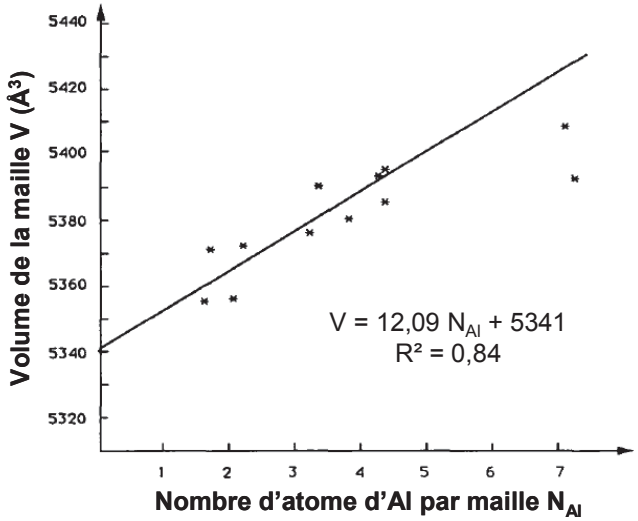


Figure 3-10 : Régression linéaire indiquant la relation entre le volume de la maille non calcinée de type **MFI** et le nombre d'atome d'aluminium qu'elle contient, d'après Guth *et al.*.[16]

Le volume de la maille de la zéolithe ZSM-5 déposée sur les différents substrats en aluminium a été déterminé par affinement des paramètres de maille à partir des diffractogrammes des produits non-calcinés. L'affinement a été réalisé à l'aide du logiciel Win X Pow utilisant l'algorithme de Werner[17,18]. En ce qui concerne les alliages d'aluminium de type 6061 et 7075, les résultats sont reproductibles et le rapport molaire Si/Al avoisine une valeur moyenne de 15, comme le montre le Tableau 3-7. Selon la même méthode, le rapport Si/Al des films de zéolithe ZSM-5 synthétisés sur les alliages de grandes dimensions (8 x 8 cm²) et sur les feuilles d'aluminium a été respectivement déterminé égal à 12 et 30. L'incorporation de deux fois moins d'atomes d'aluminium dans la charpente zéolithique des films synthétisés sur les feuilles d'aluminium corrobore l'hypothèse formulée dans le paragraphe 1.4. : ces substrats diffusent une quantité d'aluminium en solution plus faible que les alliages d'aluminium.

Tableau 3-7 : Résultats de l'affinement des paramètres de maille des films de zéolithe ZSM-5 sur les alliages d'aluminium (AA) 6061 et 7075.

Substrat	**AA 6061**		
Echantillon	NLA 149-1b	NLA 158-1d	NLA 172-1a
Volume de la maille ($Å^3$)	5425 ± 4	5409 ± 10	5416 ± 4
Rapport molaire Si/Al[(a)]	**13 ± 0,5**	**16,5 ± 2,5**	**14,5 ± 1**
Substrat	**AA 7075**		
Echantillon	NLA 149-2a	NLA 158-2a	NLA 172-2c
Volume de la maille ($Å^3$)	5409 ± 1	5418 ± 5	5412 ± 2,5
Rapport molaire Si/Al[(a)]	**16 ± 0,5**	**14 ± 1**	**15 ± 0,5**

(a) L'écart type sur la valeur du rapport molaire Si/Al est calculé à partir de l'écart type sur le volume de la maille obtenu lors de l'affinement des paramètres.

2.2. Spectroscopie de fluorescence X

La spectroscopie de fluorescence X s'est avérée comme une autre technique de caractérisation permettant d'estimer le rapport molaire Si/Al des films de zéolithe ZSM-5. Bien que semi-quantitative dans les conditions d'analyse utilisées, cette méthode permet en effet d'observer en priorité la composition chimique de la couche zéolithique d'une dizaine de microns, sans atteindre le substrat. Ceci semble particulièrement vrai pour le film de zéolithe ZSM-5 sur l'alliage 7075 qui présente un rapport molaire Si/Al environ égal à 12 (Tableau 3-8). Cette valeur est tout à fait cohérente avec les résultats donnés par affinement des paramètres de maille. En revanche, il semble que la contribution de l'alliage 6061 soit un peu plus visible lors de l'analyse par spectroscopie de fluorescence X. En effet, un rapport Si/Al d'environ 8 est obtenu, valeur faible pour une zéolithe de type **MFI** et qui tente à penser que les 4,9 % d'aluminium détectés proviennent aussi du substrat.

Tableau 3-8 : Composition chimique des matériaux (en % massique) déterminée par spectroscopie de fluorescence X

Élément	Support brut	Support nettoyé[a]	Support zéolithisé par la ZSM-5[b]	Support soumis à un traitement alcalin[c]
Alliage 7075				
Al	92,6	92,7	**3,4**	76,2
Si	~ 0,1 [d]	~ 0,1 [d]	**41,1**	0,6
Na	0	0	**0,5**	**4,7**
Mg	*3,3*	*3,2*	~ 0,1[d]	*7,2*
Zn	2,6	2,6	2,6	7,2
Cu	0,8	0,8	0,8	2,3
Fe	0,3	0,2	0,3	0,9
Cr	0,2	0,2	~ 0,1[d]	0,7
Alliage 6061				
Al	96,5	98,1	**4,9**	91,1
Si	0,5	0,3	**40,2**	1,0
Na	0	0	**3,2**	**4,7**
Mg	*2,5*	*1,0*	*0*	*1,6*
Fe	0,2	0,2	~ 0,1[d]	0,7
Cu	~ 0,1[d]	~ 0,1[d]	~ 0,1[d]	0,4
Cr	~ 0,1[d]	~ 0,1[d]	~ 0,1[d]	0,4

(a) Nettoyage à l'Alconox®: la composition chimique des supports nettoyés est très similaire à celle des supports bruts.

(b) La spectroscopie de fluorescence X permet d'observer très majoritairement le film de zéolithe ZSM-5 qui est un oxyde. Les 50 % manquant correspondent donc à l'oxygène.

(c) La réactivité des supports a été étudiée lors d'un traitement alcalin correspondant aux conditions de synthèse des films de zéolithe ZSM-5 (0,64 NaOH, 92 H_2O, 180°C, 24h). Cette partie sera développée par la suite. Nous verrons qu'une très fine couche d'oxyde (AlO(OH)) se forme à la surface du support et supposons que la spectroscopie de fluorescence X analyse majoritairement le substrat. C'est pourquoi il n'y a quasiment pas d'oxygène dans la composition massique donnée.

(d) La spectroscopie de fluorescence X étant semi-quantitative dans les conditions d'analyse utilisées, un pourcentage massique inférieur à 0,1 correspond à la présence de traces de l'élément au sein du matériau.

Il semble donc que les substrats ne soient pas ou très peu perçus lors de l'analyse des alliages zéolithisés par spectroscopie de fluorescence X. Cette hypothèse est confirmée par les deux raisonnements suivants.

a) Les résultats de l'analyse par spectroscopie de fluorescence X des films de zéolithe ZSM-5 montrent qu'une faible quantité d'aluminium est détectée en comparaison des substrats bruts (3,5 % au lieu de 93 % dans le cas de l'alliage 7075). De plus, le magnésium observé sur l'échantillon zéolithisé se trouve à l'état de trace tandis qu'il atteint 3 % pour les substrats bruts. L'intensité des raies Kα de l'aluminium et du magnésium étant très proches ($K\alpha_{Al}$ = 1,487 keV, $K\alpha_{Mg}$ = 1,254 keV), il peut être supposé que si le magnésium n'est pas visible lors de l'analyse des films zéolithiques, l'aluminium du support ne l'est pas non plus. Les éléments zinc et cuivre sont quant à eux détectés sur tous les échantillons, l'intensité de leur raie Kα étant 8 fois plus élevée ($K\alpha_{Zn}$ = 8,639 keV, $K\alpha_{Cu}$ = 8,047 keV).

b) Une analyse dispersive en énergie (EDX) a été réalisée sur un film de zéolithe ZSM-5 déposé sur l'alliage 6061. L'échantillon a été rayé de façon à pouvoir suivre une ligne d'analyse allant du film zéolithique à la surface du substrat (Figure 3-11a). L'allure schématique de la courbe de réponse pour l'aluminium et le magnésium est donnée sur la Figure 3-11b et confirme le fait que l'aluminium du support n'est pas ou très peu visible lors de l'analyse du film zéolithique. Les tensions d'excitation des matériaux étant équivalentes pour les deux techniques (20 kV pour l'EDX et 24 kV pour la spectroscpie de fluorescence X), les réponses obtenues lors des deux analyses sont donc en accord.

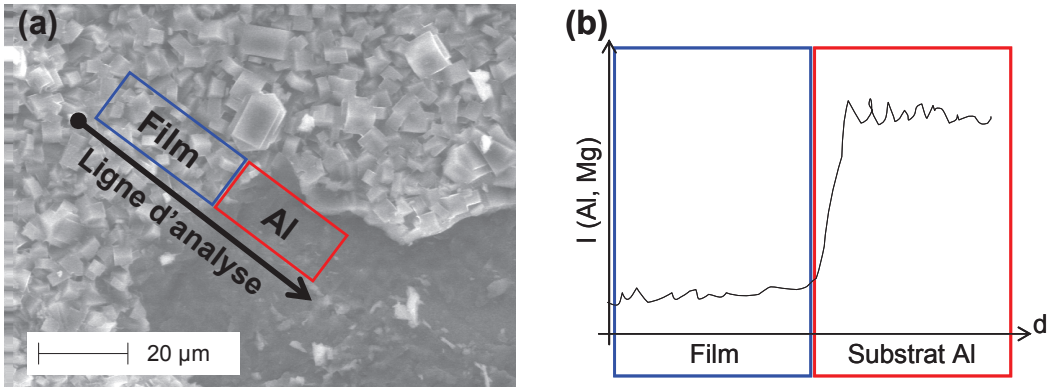


Figure 3-11 : (a) Schématisation de la ligne d'analyse suivie lors de l'analyse EDX d'un film de zéolithe ZSM-5 sur l'alliage 6061. (b) Allure de la courbe obtenue pour l'aluminium et le magnésium, I représente le nombre de photons détectés correspondant à l'émission fluorescente de l'atome considéré et d la position sur la ligne d'analyse.

Dans le cas des alliages d'aluminium, nous avons vu que le rapport molaire Si/Al moyen des films de zéolithe ZSM-5 était de 15. Ce rapport correspond à l'incorporation de 6 atomes d'aluminium par maille élémentaire de type **MFI**. Habituellement, 4 atomes d'aluminium sont incorporés dans la charpente des zéolithes ZSM-5 (Si/Al = 23) et la charge négative induite est

compensée par 4 cations tétrapropylammonium (TPA^+). Il a été montré qu'il n'est pas possible d'introduire plus de 4 cations TPA^+ dans une maille de type **MFI**[19], ce qui laisse à penser étant donné les conditions de synthèse des films de zéolithe ZSM-5, que les 2 charges négatives restantes sont compensées par des cations sodium. Cette hypothèse est développée dans le paragraphe suivant.

2.3. Cas du sodium

D'après le Tableau 3-8, il apparaît que le sodium n'est présent dans le matériau qu'après zéolithisation des alliages d'aluminium. Comme expliqué précédemment, le sodium joue le rôle de cation de compensation nécessaire à neutraliser les charges négatives apportées par 2 des 6 atomes d'aluminium de la charpente zéolithique. La formule chimique neutre de la maille non calcinée est ainsi Na_2TPA_4 $[Si_{90}Al_6O_{192}]$, ce qui correspond à une composition massique en sodium de 0,7 %. Dans le cas de l'alliage 7075, cette valeur est atteinte (0,5 %) tandis que dans le cas de l'alliage 6061, la composition massique en sodium est bien plus élevée (3,2 %). Cette augmentation peut s'expliquer par une éventuelle réaction entre le substrat et le sodium présent dans la solution précurseur, créant ainsi des défauts de surface de type $Al\text{-}O^-$, Na^+. La présence de sodium en surface est également appuyée par les résultats de l'analyse EDX décrits précédemment puisque l'allure de la courbe de réponse du sodium est identique à celle de l'aluminium et du magnésium (Figure 3-11b). Cette observation confirme que l'alliage 6061 est plus visible que l'alliage 7075 lors de l'analyse par spectroscopie de fluorescence X des échantillons. Pour étayer ces résultats, la réactivité des alliages d'aluminium dans la solution alcaline de synthèse a été étudiée plus en détail dans le paragraphe suivant.

2.4. Réactivité des alliages d'aluminium

La solution précurseur de synthèse des films de zéolithe ZSM-5 est alcaline (pH = 12,5) et les substrats en aluminium qui y sont immergés peuvent réagir de différentes façons. Il a été observé que les alliages d'aluminium étudiés peuvent se dissoudre complètement dans une solution très basique (pH > 14) : c'est le cas lors de la synthèse directe de films de zéolithes X et Y (**FAU**).

Afin d'étudier la réactivité des alliages dans les conditions de synthèse de la zéolithe ZSM-5, les substrats ont été mis en contact avec une solution alcaline de composition molaire 0,64 NaOH, 92 H_2O (cf. composition molaire de la solution précurseur). Le système a été placé

dans la chemise en Téflon d'un autoclave puis à l'étuve à 180 °C pendant 24 h. A l'ouverture de l'autoclave, les supports ont été sévèrement dégradés : il reste un « cœur » solide tandis que la surface friable se détache. Le cœur des alliages est alors analysé par DRX et MEB (Figure 3-12) et sa composition chimique a été déterminée par spectroscopie de fluorescence X (Tableau 3-8, page 102). D'après les diffractogrammes des substrats soumis au traitement alcalin, la formation d'oxy-hydroxyde d'aluminium AlO(OH) ou boéhmite est essentiellement observée. Les clichés MEB de ces matériaux ont également permis d'identifier cette phase dont les cristaux se présentent sous forme de fines plaquettes (Figure 3-12c). D'autres phases telles que l'hydroxyde d'aluminium $Al(OH)_3$ ou bayerite, sont visibles sur les diffractogrammes et l'analyse de la surface friable réduite en poudre montre la formation de boéhmite pure. Ces résultats concordent avec l'hypothèse d'une oxydation des alliages d'aluminium lors du traitement alcalin, accompagnée de la dissolution de l'aluminium à la surface des supports. Sans nutriments nécessaires à la synthèse zéolithique, l'aluminium recristallise sous forme de boéhmite et bayerite ; lors de la synthèse des films, il est incorporé dans la charpente minérale de la zéolithe ZSM-5. La dissolution de l'aluminium à la surface des substrats entraîne également la formation de défauts de type $Al\text{-}O^-$, compensés par les cations sodium présents dans la solution précurseur. Ainsi, les 3,2 % de sodium détecté lors de l'analyse par spectroscopie de fluorescence X des films zéolithiques sur l'alliage 6061 (Tableau 3-8) correspondent aux cations de compensation des défauts de surface du substrat ainsi qu'aux cations de compensation de la charpente zéolithique (0,7 %). Dans le cas de l'alliage 7075, la composition en sodium du film zéolithique est égale à 0,5 % et ne semble donc pas prendre en compte la compensation des défauts de surface de type $Al\text{-}O^-$. Ceci s'explique certainement par le fait que l'alliage 7075 est moins visible que l'alliage 6061 lors de l'analyse des films zéolithiques, mais peut-être aussi par une réactivité plus grande de l'alliage 7075. La cinétique de formation de la zéolithe à la surface de ce substrat serait donc plus rapide (l'aluminium de l'alliage diffuse plus en solution) et les défauts de surface n'auraient pas le temps de se former, d'où une quantité moindre de sodium dans le matériau. Dans le cas de l'alliage 6061, l'attaque du support débuterait avant la nucléation (l'aluminium de l'alliage diffuse moins en solution) et créerait de ce fait un plus grand nombre de défauts de type $Al\text{-}O^-$.

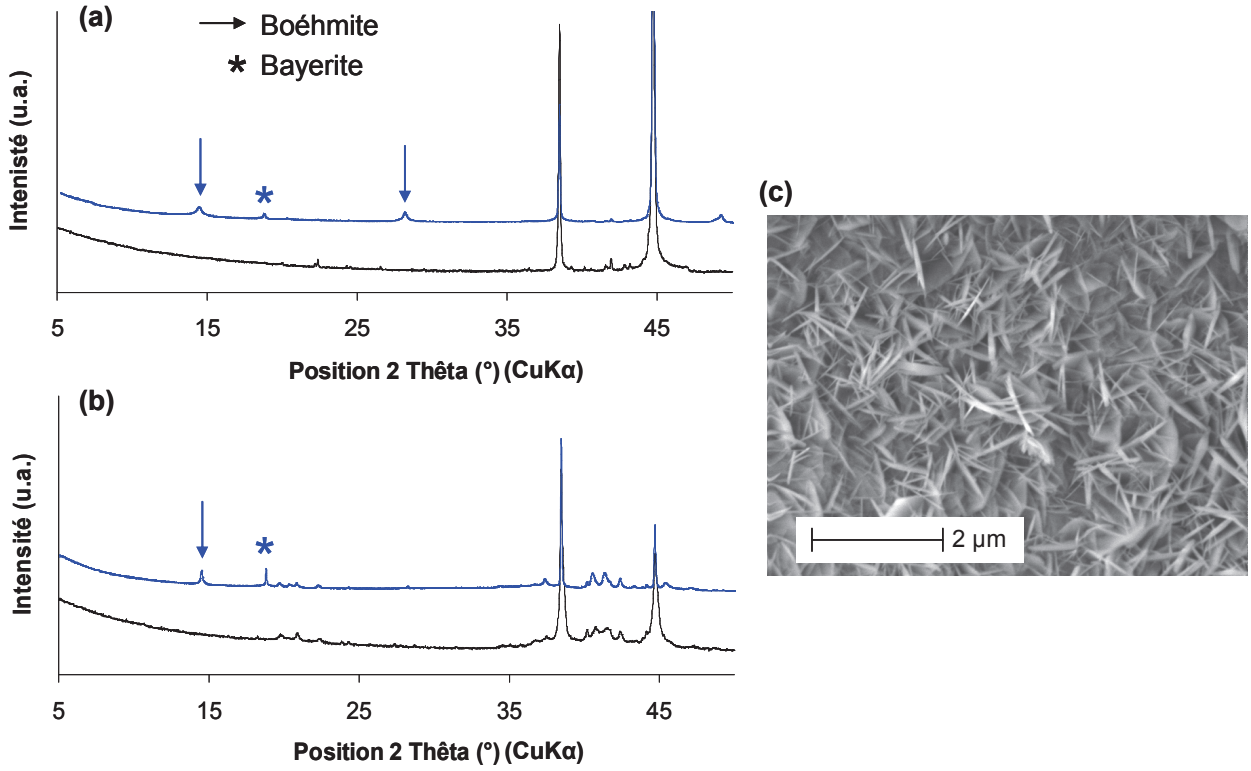


Figure 3-12 : Diffractogrammes de Rayons X des alliages (a) 6061 et (b) 7075. Les diffractogrammes noirs correspondent aux substrats bruts et les diffractogrammes bleus correspondent au «cœur » des substrats après 24 h à 180 °C dans une solution alcaline. (c) Cliché MEB de la bohémite présente à la surface des alliages soumis au traitement alcalin.

3. Propriétés d'adsorption des films de zéolithe ZSM-5

3.1. Manométrie d'adsorption d'azote

Afin de mettre en avant le caractère microporeux du film de zéolithe ZSM-5, il est nécessaire d'éliminer l'agent structurant (le cation tétrapropylammonium TPA^+) occlus dans la structure cristalline. Le programme de calcination appliqué a été présenté dans le chapitre II et l'importance d'une rampe de montée en température lente a été observée sur les films synthétisés sur les alliages d'aluminium. En effet, une rampe de 6 °C/min habituellement imposée aux poudres zéolithiques entraîne l'apparition de larges fissures inter- et intra-granulaires au sein des revêtements (Figure 3-13).

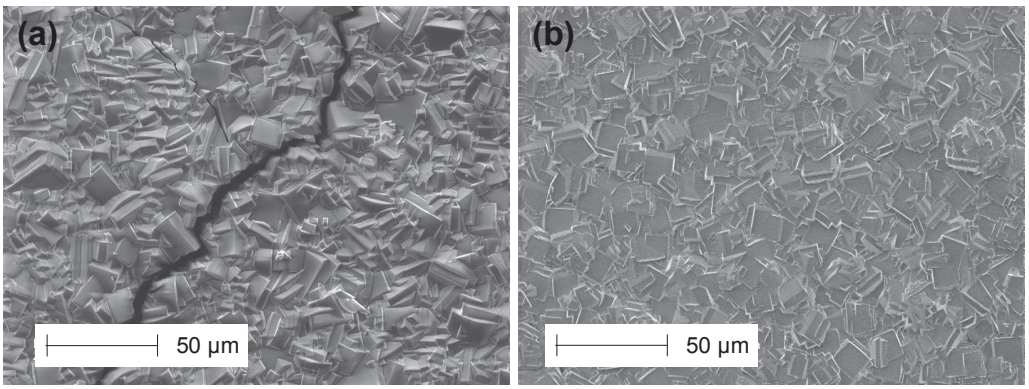


Figure 3-13 : Clichés MEB des films de zéolithe ZSM-5 après calcination opérée avec une rampe de montée en température de (a) 6 °C/min et (b) 1 °C/min.

Après optimisation de la procédure de calcination, des mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées sur les films de zéolithe ZSM-5 déposés sur les alliages et sur les feuilles d'aluminium. Les mesures ont été réalisées sur 4 éprouvettes dans le cas des alliages d'aluminium (tubes adaptés) et sur une éprouvette découpée en petits morceaux dans le cas des feuilles d'aluminium (tubes standard). Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote réalisées à 77 K ont été acquises en considérant la masse totale de l'échantillon qui comprend aussi la masse du support (Figure 3-14). D'après la classification de l'IUPAC[20], les isothermes sont de type I et caractéristiques de matériaux microporeux. Aucune mésoporosité n'est observée, ce qui confirme l'absence de défaut au sein des films zéolithiques. L'absence de boucle d'hystérèse prouve également que le phénomène est réversible.

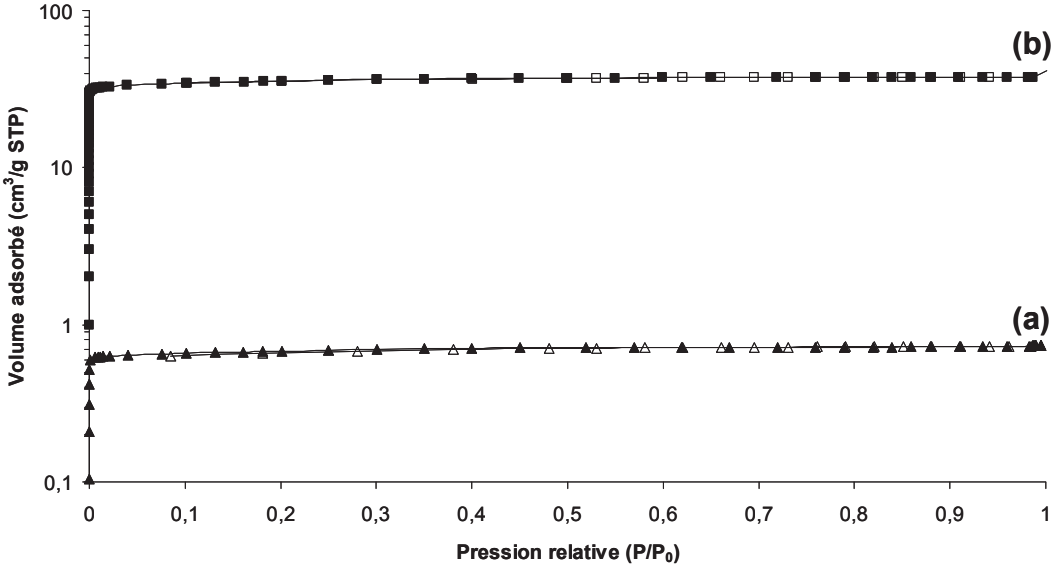


Figure 3-14 : Isothermes d'adsorption (symboles pleins) et désorption (symboles creux) d'azote à 77 K des films de zéolithe ZSM-5 synthétisés sur (a) les alliages d'aluminium et (b) les feuilles d'aluminium. Le volume adsorbé est exprimé en cm^3 par gramme d'échantillon total, y compris le substrat.

Les plateaux observés sur les isothermes correspondent à un volume poreux de 0,72 cm^3/g STP dans le cas des alliages d'aluminium, et de 37 cm^3/g STP dans le cas des feuilles d'aluminium. Ces valeurs, comparées à celle obtenue pour de la poudre de zéolithe ZSM-5 (120 cm^3/g STP), permettent de déterminer la masse de zéolithe déposée sur les substrats. L'équation 3-1 est basée sur l'hypothèse que toute la porosité des films est accessible et permet donc de calculer la masse du film zéolithique. Cette méthode a déjà été utilisée par Mosca *et al.*[21] pour des films de zéolithe Silicalite-1 sur des monolithes de cordiérite. La masse totale de l'échantillon (substrat et film) est déterminée par pesée après activation des matériaux.

$$m(\text{film}) = \frac{V_p\,(\text{substrat zéolithisé}) \times m_{\text{totale}}\,(\text{substrat zéolithisé})}{V_p\,(\text{zéolithe sous forme de poudre})} \qquad \textbf{Équation 3-1}$$

- V_p : volume poreux
- m_{totale} : la masse totale comprend celle du substrat et du film zéolithique.

Afin de vérifier les résultats obtenus par ce calcul, la masse du film zéolithique a également été évaluée par pesée des échantillons avant et après synthèse hydrothermale, puis après calcination. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau 3-9. Ramenées à la surface ou à la masse de substrat à recouvrir, les masses obtenues par les deux méthodes sont très proches. Une troisième méthode de détermination consiste à calculer la masse de zéolithe déposée sur les alliages d'aluminium à partir de l'épaisseur des films observé au MEB et de la masse volumique de la zéolithe ZSM-5. Cette méthode surestime légèrement les valeurs obtenues car le calcul ne tient pas compte de l'espace interparticulaire, mais les résultats restent tout à fait cohérents (Tableau 3-9). La comparaison entre les différentes méthodes de détermination confirme l'hypothèse que l'entière porosité du film zéolithique a bien été libérée lors de la calcination, et qu'elle est désormais disponible pour des applications d'adsorption de molécules sondes.

Tableau 3-9 : Différentes méthodes de détermination de la masse des films zéolithiques déposés sur les alliages et les feuilles d'aluminium (résultat donné pour une éprouvette).

	Isothermes d'adsorption d'azote	Pesée	m = ρ x (**e**.S) [(a)]
Masse de zéolithe déposée sur les substrats (mg)			
Alliages d'aluminium [(b)]	10,6	11,7	12,2
Feuilles d'aluminium [(b)]	53,8	61,3	76,0
Taux de recouvrement des substrats (mg/cm²)			
Alliages d'aluminium	1,4	1,6	1,6
Feuilles d'aluminium	4,5	5,1	6,3
Rapport massique film zéolithique / substrat			
Alliages d'aluminium	0,005	0,005	0,005
Feuilles d'aluminium	0,45	0,51	0,63

(a) **ρ** est la masse volumique de la zéolithe ZSM-5 calculée à partir de la masse molaire de la maille calcinée, ρ_{ZSM-5} = 1,81 g/cm^3.
e représente l'épaisseur du film zéolithique : sur les alliages d'aluminium e ~ 9 µm et sur les feuilles d'aluminium e ~ 35 µm.
S est la surface recouverte par le film, toutes les faces du substrat étant considérées.

(b) Les alliages d'aluminium ont une dimension de 1,5 x 2 cm² avec une épaisseur de 2 mm (alliage 7075) ou 2,3 mm (alliage 6061). Les feuilles d'aluminium ont une dimension de 1,5 x 4 cm² et une épaisseur de 70 µm.

3.2. Adsorption de n-hexane

Dans la littérature, de nombreux travaux expérimentaux et de simulation ont montré que la capacité d'adsorption du n-hexane par la zéolithe de type **MFI** est de 8 molécules par maille, soit environ 12 % en masse[22–25]. Ces 8 molécules correspondent au nombre maximal de molécules de n-hexane qui peut être localisé dans les pores de la zéolithe[26].

La thermogravimétrie et la manométrie d'adsorption (voir Annexe A-2) ont été utilisées pour tracer les isothermes d'adsorption de n-hexane dans les films de zéolithe ZSM-5 (Figure 3-15). Afin de comparer les deux méthodes, les films zéolithiques déposés sur les feuilles d'aluminium ont été analysés, les alliages d'aluminium présentant de trop grandes dimensions pour être introduits dans le creuset de l'appareillage de thermogravimétrie (TG 92 en mode statique, Setaram). Jusqu'à la pression relative de P/P_0 = 0,3, les isothermes obtenues par manométrie et par thermogravimétrie sont identiques : de type I selon la classification de l'IUPAC, elles indiquent la saturation des micropores de la zéolithe à hauteur de 8 molécules par maille. Ce résultat est identique à la capacité d'adsorption des zéolithes de type **MFI** en poudre,

ce qui prouve l'absence de barrière de diffusion empêchant l'accès à la porosité du film. Au-delà de la pression relative P/P_0 = 0,3, l'allure des isothermes diffèrent. En effet, par manométrie d'adsorption de n-hexane, un phénomène d'adsorption en surface est observé et augmente fortement avec la pression, jusqu'à atteindre 12 molécules par maille à la pression de vapeur saturante. Une hystérèse est également observée et semble donc montrer que le phénomène de désorption n'est pas total. Au contraire, la thermogravimétrie permet de conclure à un phénomène réversible d'adsorption de n-hexane dans le film de zéolithe ZSM-5 dans la gamme de pression étudiée. Le plateau de l'isotherme d'adsorption continue également au delà de P/P_0 = 0,3 et ne met pas en évidence de phénomène d'adsorption de surface. Si la thermogravimétrie est une technique expérimentale largement utilisée, la manométrie d'adsorption de molécules organiques utilisée dans une large gamme de pression reste marginale (dispositif commercial Micromeritics). Il est donc difficile de comparer nos résultats avec ceux de la littérature. Cependant, pour l'application visée par le CNES, l'information essentielle réside dans la conservation des capacités d'adsorption du matériau final malgré la mise en forme des zéolithes à la surface d'un substrat métallique. Cette observation n'est pas tout à fait en accord avec les résultats publiés par A. Jakob qui montre une diminution des capacités d'adsorption de n-hexane des films zéolithiques de type ***BEA** et **FAU** (jusqu'à 30 % par rapport aux résultats obtenus sur poudre)[27,28]. Ceci peut néanmoins s'expliquer par la nature multi-couche du film de zéolithe Bêta, la présence de mésoporosité intercristalline et par la discontinuité et la présence de défauts sur les films de Faujasite entourant les fibres de carbone, ce qui n'est pas le cas de nos films.

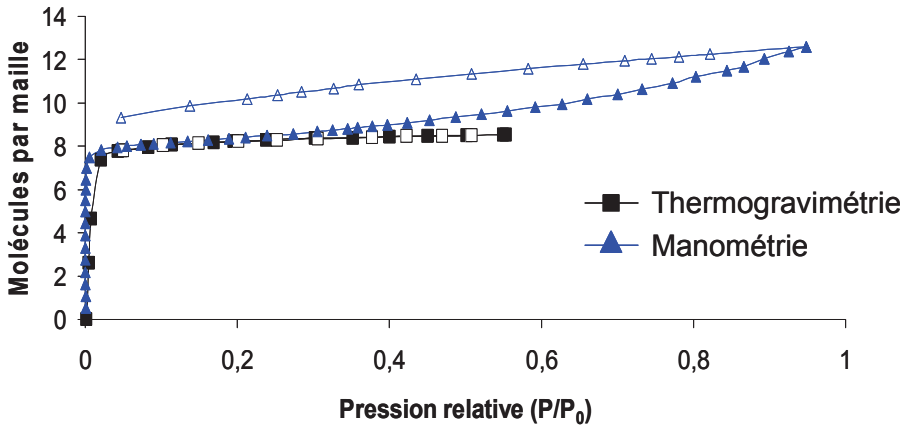


Figure 3-15 : Isothermes d'adsorption (symbole pleins) et de désorption (symboles vides) du n-hexane à 25 °C dans les films de zéolithe ZSM-5 déposés sur les feuilles d'aluminium. Les isothermes ont été obtenues par thermogravimétrie (TG 92 modifiée, Setaram) et par manométrie (ASAP 2020, Micromeritics), voir Annexe A-2.

Il est à noter que les capacités d'adsorption de n-hexane des films de zéolithe ZSM-5 sur les alliages d'aluminium de petites dimensions ont également été déterminées par manométrie. L'analyse a été réalisée grâce à l'utilisation de tubes adaptés aux dimensions des substrats. L'équipement commercialisé par Micromeritics pour l'adsorption de molécules organiques ne bénéficie pas d'une longue expérience et de nombreux tests ont été réalisés afin de déterminer et comprendre les conditions d'analyse adéquates (Annexe A-2). En effet, lorsque la zéolithe Silicalite-1 (**MFI**) en poudre est analysée, un décalage est observé entre les résultats obtenus par thermogravimétrie et par manométrie. Ce même décalage est constaté pour les films de zéolithe ZSM-5 sur les alliages 6061 et 7075 et semble donc indiquer qu'un facteur correctif pourrait être appliqué aux résultats obtenus par manométrie. Cette observation confirme par ailleurs que les films et la poudre se comportent de la même façon vis-à-vis de l'adsorption de n-hexane, ce qui prouve la possibilité d'utiliser ces matériaux zéolithiques pour des applications de décontamination.

3.3. Cinétique d'adsorption du n-hexane

La cinétique d'adsorption des films de zéolithe ZSM-5 déposé sur les feuilles d'aluminium a été évaluée et comparé à celle d'une poudre de type **MFI** par thermogravimétrie (TGA 92 en mode dynamique, voir Annexe A-2). Les courbes cinétiques représentées sur la Figure 3-16 indiquent que la capacité d'adsorption à saturation est bien de 8 molécules par maille dans les deux cas, mais que le plateau est atteint plus rapidement dans les films (10 minutes) que dans la poudre de Silicalite-1 (20 minutes). La différence de cinétique pourrait être due à la mise en forme des zéolithes, mais aussi à la composition des matériaux. Dans le premier cas, plus probable, des résultats similaires ont été observés au laboratoire lors de l'adsorption de molécules organiques dans des extrudés ou des pastilles de zéolithes. L'hypothèse évoquée ici est une plus grande proximité des cristaux et donc des micropores au sein des objets zéolithiques, ce qui favorise de ce fait l'adsorption du n-hexane au sein du matériau. Dans le second cas, peu probable, nous indiquons que deux zéolithes de même type structural **MFI,** mais de composition chimique différente sont ici comparées: le film contient de l'aluminium (rapport molaire Si/Al=30), tandis que la poudre est purement silicique.

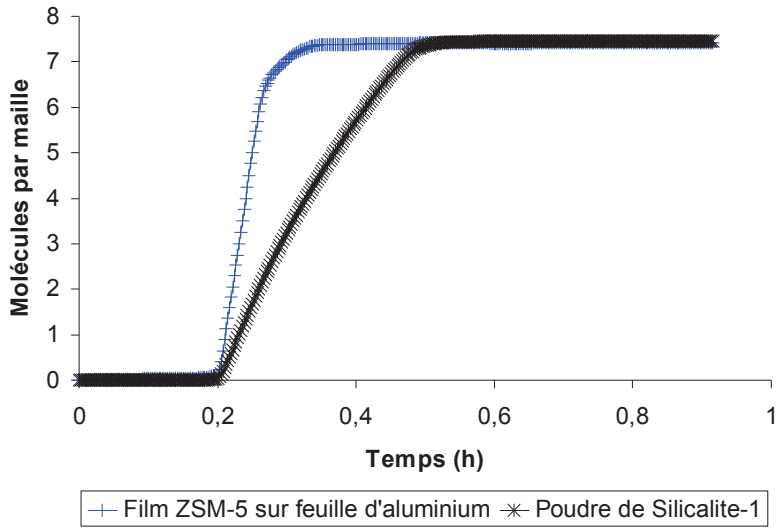


Figure 3-16 : Cinétiques d'adsorption du n-hexane dans les films de zéolithe ZSM-5 (**MFI**, Si/Al=30) et la poudre de Silicalite-1 (**MFI**, 100% Si)

Si les films de zéolithe ZSM-5 répondent aux deux objectifs principaux que sont la protection du substrat et la capacité d'adsorber certains composés organiques volatils, la tenue mécanique du revêtement zéolitique reste un paramètre important à étudier. En effet, une bonne adhésion des films aux alliages d'aluminium est requise pour les applications spatiales visées. C'est pourquoi des tests de micro-rayure ont été réalisés et des essais par micro-indentation ont permis d'accéder aux propriétés mécaniques intrinsèques de la zéolithe ZSM-5.

4. Propriétés mécaniques des matériaux zéolithiques

4.1. Tests de micro-indentation sur les cristaux de zéolithe ZSM-5

La technique de micro-indentation est sommairement décrite dans l'Annexe A-2 et a été utilisée pour déterminer la dureté et le module d'Young de nos matériaux. Cette technique consiste à indenter une surface plane orientée perpendiculairement à l'indenteur. Elle s'est avérée délicate à employer pour l'étude des films zéolithiques dont la surface est constituée d'un enchevêtrement de cristaux aléatoirement orientés. Un échantillon calciné présentant des cristaux de zéolithe ZSM-5 avec une large face disponible et parallèle à la surface du substrat a donc été indenté (Figure 3-17). Ces cristaux de morphologie cubique d'environ 10 à 15 µm de côté s'organisent en monocouche et sont rigidement fixés au substrat. Ils se retrouvent régulièrement à la surface du film et la reproductibilité de la mesure a pu être vérifiée. Lors des indentations, la pénétration maximale de la pointe dans le matériau n'excédait pas 10 % de l'épaisseur du film ce

qui permet d'éviter l'effet du substrat. Ce sont donc les propriétés mécaniques intrinsèques de la zéolithe ZSM-5 calcinée qui ont été mesurées.

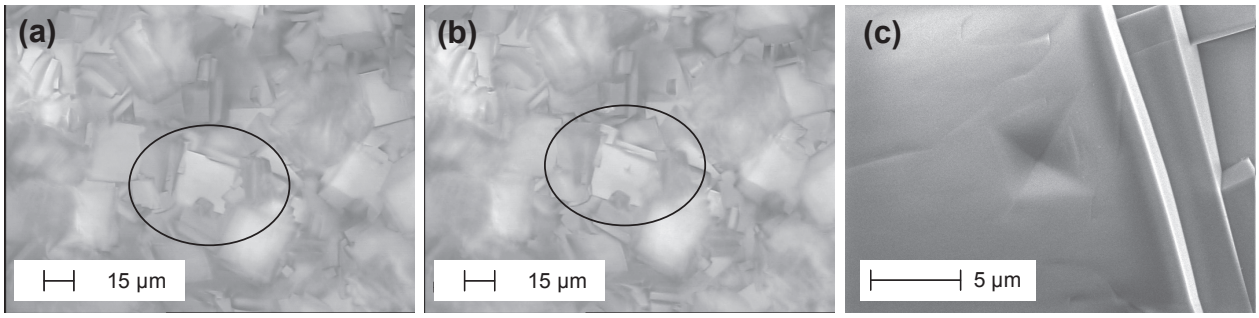


Figure 3-17 : Clichés du cristal de zéolithe ZSM-5 calciné observé au microscope optique (a) avant indentation, et (b) après indentation. (c) Cliché MEB de l'empreinte résiduelle de l'indenteur.

Une série de 6 indentations avec une force maximale appliquée de 100 mN a été réalisée sur différents cristaux de zéolithe ZSM-5. La courbe force-pénétration moyenne représentée sur la Figure 3-18 est caractéristique d'un comportement élastoplastique. Elle présente un retour élastique défini par l'équation 3-2a de l'ordre de 50 % et la pénétration n'évolue quasiment pas durant le maintien de la charge maximale (le facteur de fluage C_{it} définit par l'équation 3-2b est inférieur à 5 %).

$$\text{Retour élastique}\,(\%) = \frac{h_{max} - h_f}{h_{max}} \times 100 \qquad \textbf{Équation 3-2a}$$

$$\text{Facteur de fluage}\,C_{it}\,(\%) = \frac{h_{max} - h_L}{h_L} \times 100 \qquad \textbf{Équation 3-2b}$$

avec h_{max} et h_f les profondeurs de pénétration maximale et finale de l'indenteur dans le matériau et h_L la profondeur de pénétration à la fin de la rampe de charge (voir aussi la Figure 3-18)

Ces observations sont en accord avec le cliché MEB de la Figure 3-17c : en effet, l'empreinte résultante d'une indentation réalisée avec une pointe Vickers est un carré d'arrête a tel que[29] :

$$a = 2\, h_f \tan(68°) \qquad \textbf{Équation 3-3}$$

où l'angle de 68° provient du fait que l'indenteur Vickers est une pyramide à base carrée définie par un angle θ de 136° entre deux faces (soit θ/2 = 68°).

On remarque que la profondeur h_f de l'empreinte résiduelle laissée par l'indenteur à la fin de la décharge est de 0,8 µm. L'équation 3-3 permet ainsi d'évaluer un côté d'empreinte de l'ordre de 4 µm ce qui est conforme à l'observation de la Figure 3-17c. Il est également intéressant de noter l'absence de fissure dont la propagation est en général observée pour les matériaux fragiles, en

opposition aux matériaux ductiles[30]. La dureté et le module d'Young de la zéolithe ont été déterminés grâce au modèle d'Oliver et Pharr[31] décrit en Annexe A-2 en nous appuyant sur certaines hypothèses :

(a) Le matériau indenté est un milieu homogène semi-infini : nous avons donc choisi de réaliser les indentations sur de gros cristaux.

(b) Le matériau présente un comportement élastoplastique : cette hypothèse est validée par l'allure des courbes force-pénétration ainsi que par l'observation des empreintes.

(c) Le matériau présente un comportement isotrope : Cette dernière hypothèse n'est *a priori* pas vérifiée puisque la zéolithe ZSM-5 présente une structure cristalline orthorhombique. Néanmoins, certains travaux évoqués au chapitre I ont montré une relative isotropie dans les directions [100] ou [010][32,33].

La profondeur de pénétration maximale de l'indenteur h_{max} à 100 mN est de 1,5 µm, ce qui confirme que la règle des 10 % est quasiment respectée (l'épaisseur du film zéolithique est d'environ 15 µm). De plus, pour chacune des 6 courbes force-pénétration, une valeur de **dureté H** et de **module d'Young E** ont donc été obtenues et les valeurs moyennes sont respectivement égales à **H = 3,1 ± 0,1 GPa** et **E = 35 ± 0,7 GPa**. Ces résultats sont en accord avec les travaux de la littérature puisque Brabec *et al.*[33] obtiennent des valeurs similaires par nano-indentation sur des cristaux isolés de zéolithe Silicalite-1 calcinés (indenteur Berkovich, H = 4,0 ± 0,2 GPa et E = 38,7 ± 1 GPa).

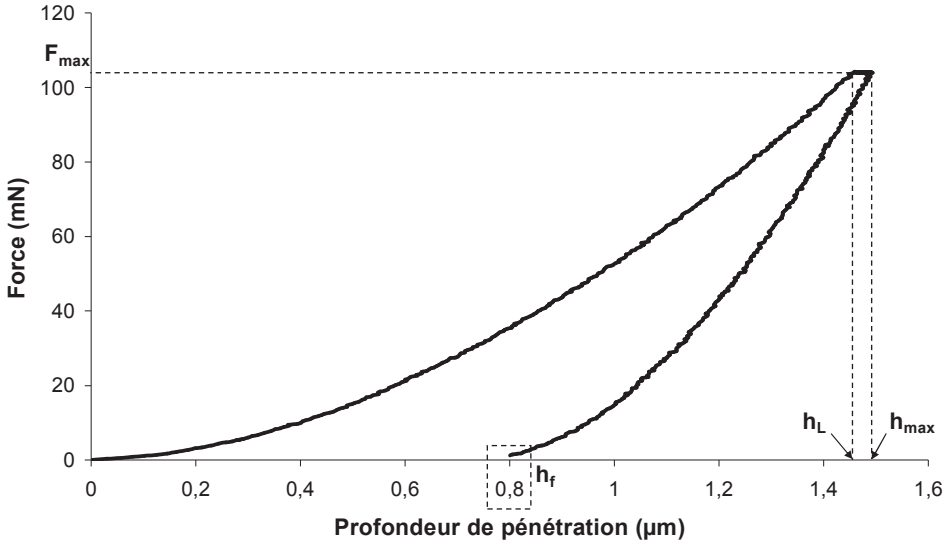


Figure 3-18 : Courbe force-pénétration moyenne des 6 indentations réalisées sur les cristaux de zéolithe ZSM-5, avec h_f la profondeur de l'empreinte résiduelle après retrait de l'indenteur, h_L la profondeur de pénétration de l'indenteur à la fin de la rampe de la charge et h_{max} la profondeur de pénétration maximale de l'indenteur à la charge maximale F_{max}.

Par ailleurs, comme cela a été décrit dans le chapitre bibliographique, il est possible d'évaluer le module de résilience U_r d'un matériau à partir des valeurs de dureté et de module d'Young. Pour cela, on utilise la relation de Tabor[34] qui suppose une relation de proportionnalité entre la dureté d'un matériau et sa limite élastique σ_y. De plus, afin de caractériser l'élasticité du matériau par une grandeur intrinsèque indépendante de l'essai d'indentation, la déformation au seuil élastoplastique ε_y peut également être considérée. Ces deux grandeurs sont définies dans l'Équation 3-4.

$$\sigma_y \approx \frac{H}{3} \text{(relation de Tabor) et } \varepsilon_y = \frac{\sigma_y}{E}$$

$$U_r = \frac{\sigma_y \varepsilon_y}{2}$$

Équations 3-4

$$\text{D'où } \varepsilon_y = \frac{H}{3E} \text{ et } U_r \approx \frac{H^2}{18E}$$

avec H la dureté, E le module d'Young, U_r le module de résilience, σ_y la limite d'élasticité et ε_y la déformation au seuil élastoplastique.

Les valeurs de U_r et ε_y ont été calculées pour les cristaux de zéolithe ZSM-5 ainsi que pour l'alliage d'aluminium 7075 bruts indentés dans les mêmes conditions (Figure 3-19). Les valeurs obtenues sont répertoriées dans le Tableau 3-10 et nous pouvons remarquer que la flexibilité de la zéolithe est bien supérieure à celle de l'alliage d'aluminium. Une déformation au seuil élastoplastique de 3 % est ainsi observée pour les cristaux zéolithique tandis qu'il n'est que de 0,8 % pour le substrat. Ceci se traduit par une différence importante au niveau des retours élastiques observés par indentation (Équation 3-2a) : 50 % pour la zéolithe contre seulement 15 % pour l'alliage d'aluminium. Ces résultats sont cohérents avec les travaux de Yan et co-auteurs[35] qui effectuent les mêmes calculs sur un film de zéolithe ZSM-5 et sur de l'acier inoxydable non revêtu. Ils montrent par cette méthode la possibilité d'utiliser le film de zéolithe pour protéger le substrat contre l'usure. La valeur numérique du module de résilience est néanmoins supérieure dans ces travaux de la littérature (U_r = 43 MPa) et peut être expliquée par le fait que la charge utilisée est bien plus faible (500 µN, soit 1000 fois inférieure). Le volume de matière sollicité est par conséquent beaucoup plus faible et donc moins susceptible de comporter des défauts d'amorçage de dislocations ou de fissures. La confrontation de nos résultats avec ceux de Yan et co-auteurs met aussi en évidence un effet de taille qui se caractérise par une dureté d'autant plus élevée que la profondeur de pénétration de l'indenteur est faible[36]. La tendance observée (grand module de résilience et grande élasticité) étant néanmoins similaire, nous pouvons également conclure que le revêtement zéolithique apporte à l'alliage d'aluminium une meilleure résistance à l'usure, comme c'est le cas pour l'acier inoxydable.

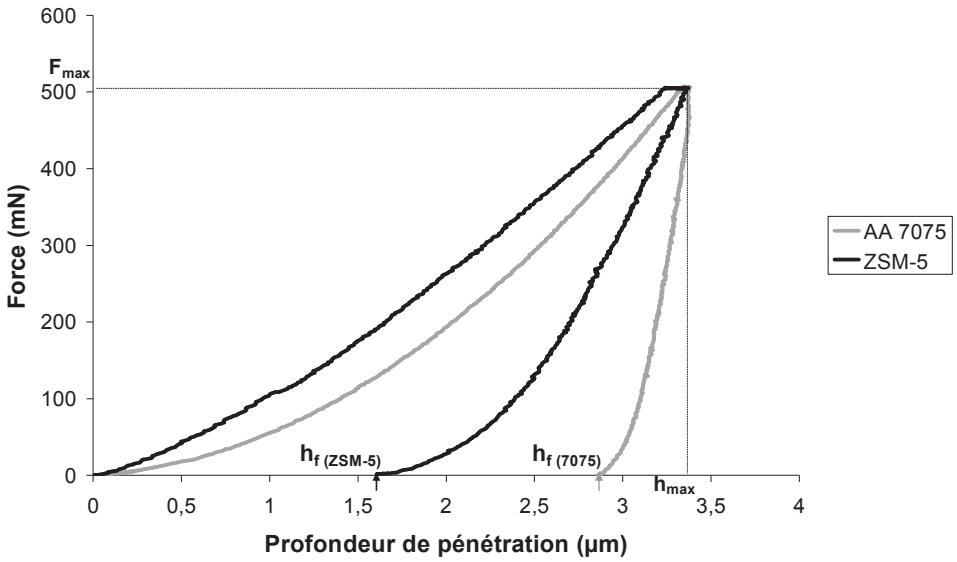


Figure 3-19: Courbes force-pénétration moyennes des cristaux de zéolithe ZSM-5 et de l'alliage d'aluminium (AA) 7075 obtenues par indentation.

Tableau 3-10 : Comparaison des propriétés mécaniques des cristaux de zéolithe ZSM-5 et de l'alliage d'aluminium (AA) 7075 issues des essais d'indentation (F_{max} = 500 mN).

	Dureté H (GPa)	**Module d'Young E (GPa)**	**Module de résilience Ur (MPa)**	**Déformation au seuil élastoplastique ε_y (%)**
Zéolithe ZSM-5	3,1 ± 0,1	35 ± 0,7	15	2,9
AA 7075	2,1 ± 0,1	84 ± 6	2,3	0,8

4.2. Tests de rayure

4.2.1. Film de zéolithe ZSM-5 brut de synthèse

Le principe et les différentes étapes du test de rayure sont développés en Annexe A-2. Afin de décrire les nombreuses informations que l'on peut tirer de cet essai mécanique, les résultats obtenus sur un film de zéolithe ZSM-5 brut de synthèse sont présentés en détail ci-après.

L'échantillon rayé est un film de zéolithe ZSM-5 d'environ 10 µm d'épaisseur déposé sur l'alliage de type 7075. Dans un premier temps, une observation complète de la trace de la rayure est effectuée. Grâce au microscope optique intégré dans l'instrument de mesure, un panorama de la rayure est obtenu (Figure 3-20a) : les zones les plus claires correspondent à l'apparition du substrat en aluminium visible lorsque la charge critique est atteinte aux environs de 5 N. On rappelle que la charge critique correspond à la force nécessaire qu'il faut appliquer sur l'indenteur pour arracher le revêtement de son substrat. Une fois le film rayé, la trace de l'indenteur et les

différentes zones de rayure sont observées précisément au microscope électronique à balayage. Ainsi, au début de la rayure, lorsque la force normale appliquée reste suffisamment faible, le film zéolithique n'est pas affecté par le passage de l'indenteur (Figure 3-20 b-1). Lorsque cette force augmente jusqu'à 5 N environ, une fissure à la fois inter- et intra-granulaire apparaît sur le bord de la trace. A l'intérieur de la trace, des débris de cristaux sont observés (Figure 3-20 b-2). Aux alentours de 5 N, le film commence à se dégrader sévèrement et se détache du support dans certaines zones : la charge critique Lc est atteinte (Figure 3-20 b-3). Les délaminations restent localisées au niveau de la rayure et aucune fissure ne se propage à l'extérieur de la trace. Au-delà de la charge critique, le film est arraché complètement, mettant à nu le substrat en alliage d'aluminium. Sous l'effet de la force tangentielle, l'indenteur pousse la matière de façon à former des bourrelets composés d'amas de cristaux zéolithiques (Figure 3-20 b-4).

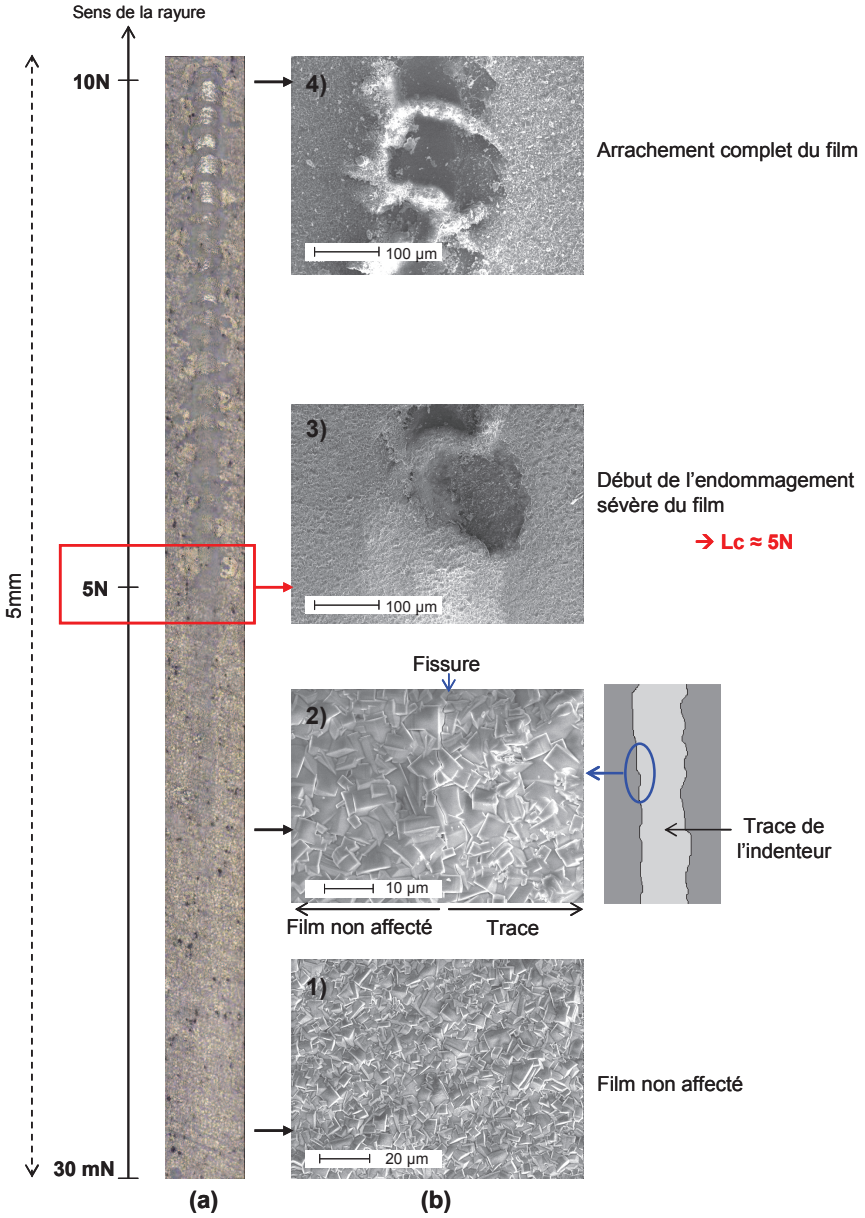


Figure 3-20 : Observation du comportement du film de zéolithe ZSM-5 au cours de la rayure par (a) microscope optique et (b) microscope électronique à balayage.

La valeur de la charge critique déduite des observations par microscopies est confirmée par l'analyse quantitative des courbes de réponse du test de rayure.

- **Profondeurs de pénétration**

Rappelons que les deux courbes de profondeur suivantes sont exploitées :

- la profondeur de pénétration effective, qui mesure l'enfoncement de l'indenteur pendant le test de rayure (Figure 3-21b).
- la profondeur de pénétration résiduelle, qui correspond à la profondeur de la trace de la rayure après le test. Elle permet de déceler les réarrangements de la matière après le retrait de l'indenteur (Figure 3-21c).

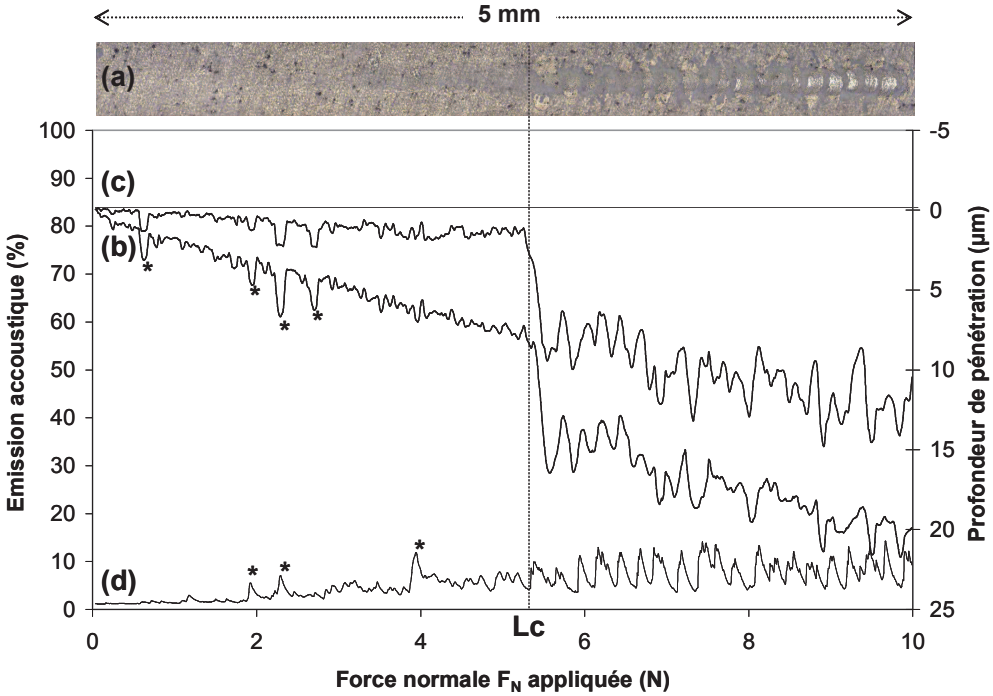


Figure 3-21 : (a) Panorama de la rayure observée au microscope optique, (b, c, d) Courbes de réponse du test de rayure effectué sous une force normale F_N croissante : (b) Profondeur de pénétration effective, (c) Profondeurs de pénétration résiduelle et (d) Emission acoustique. Les astérisques représentent les défauts (amas et gros cristaux) du film zéolithique.

Dans le cas des films de zéolithe ZSM-5, les courbes de profondeur sont irrégulières du fait de la rugosité intrinsèque de la surface du matériau. En effet, l'arrangement des cristaux de zéolithe ZSM-5 induit un relief conséquent à l'échelle du parcours de l'indenteur. Le passage de la pointe sur un amas cristallin ou sur des cristaux plus proéminents se traduit donc par un pic sur les courbes étudiées. On pourra remarquer que les pics observés sur les courbes de pénétrations effective et résiduelle correspondent à des creux et non des bosses (Figure 3-21). Cet artéfact est

lié à la prise en compte du pré-scan qui suppose une surface initiale parfaitement lisse. Ainsi, après soustraction du pré-scan aux profondeurs de pénétration mesurées pendant et après la rayure, les bosses proéminentes observées initialement apparaissent en creux lorsque celles-ci ont été écrasées par le passage de l'indenteur.

Durant la première partie de la rayure, l'indenteur s'enfonce de façon quasi linéaire dans le matériau dont la déformation est essentiellement élastique : la profondeur de pénétration résiduelle (~ 1 µm) est faible comparée à la pénétration effective (~ 8 µm). Lorsque la force exercée atteint 5,4 N, un saut d'environ 8 à 9 µm est observé sur les deux courbes : il s'agit de l'enfoncement brusque de l'indenteur dans le matériau. Cette amplitude correspond à l'épaisseur du film de zéolithe ZSM-5. A ce stade, la charge critique est donc atteinte et le film est arraché du support.

La largeur de la trace observée est d'environ 100 µm à son maximum. Le rayon de la pointe étant de 200 µm et le demi-angle du cône θ de 60°, seule l'extrémité sphérique de la pointe Rockwell est en contact avec le matériau. Au bord du contact, l'angle β peut être évalué à 26° (Figure 3-22).

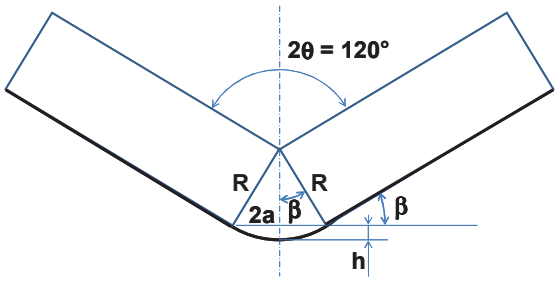


Figure 3-22 : Représentation schématique d'un indenteur de type Rockwell.

- **Emission acoustique**

La courbe d'émission acoustique enregistrée pendant la rayure du film de zéolithe ZSM-5 est représentée Figure 3-21d. Dès le début de la rayure, on remarque quelques perturbations dues aux défauts du film zéolithique, le signal augmente mais reste faible (~ 2% à 5%). Lorsque la charge critique est atteinte après 2,7 mm de rayure (soit une force de 5,4 N), la réponse acoustique continue d'augmenter et présente des oscillations d'amplitude nettement plus importantes (~ 10%). Celles-ci correspondent à l'arrachement du film zéolithique de l'alliage d'aluminium.

- **Force tangentielle**

La Figure 3-23 donne un aperçu des courbes représentatives de la force tangentielle F_T et du coefficient de frottement µ ($\mu=F_T/F_N$, F_N étant la force normale appliquée sur l'indenteur). On

notera que la force tangentielle F_T est due d'une part au frottement local entre la pointe et l'échantillon, et d'autre part à la déformation de l'échantillon dans lequel la pointe s'enfonce et qui peut donner naissance à un bourrelet. La valeur de μ correspond par conséquent à un coefficient de frottement apparent. Les deux courbes obtenues permettent entre autreS de confirmer la valeur de la charge critique. En effet, si au début de la rayure les courbes sont relativement stables, leurs oscillations deviennent très prononcées une fois la charge critique atteinte. Ces oscillations traduisent l'alternance entre la formation d'un bourrelet devant l'indenteur et le franchissement de celui-ci.

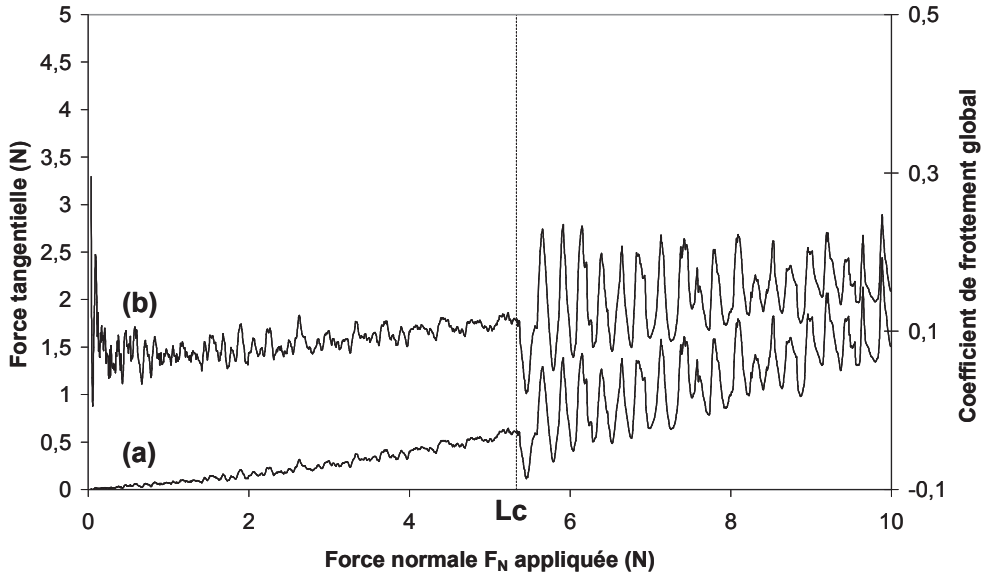


Figure 3-23 : (a) Force tangentielle F_T et (b) Coefficient de frottement μ évalué pendant l'essai de rayure ($\mu=F_T/F_N$, F_N représentant la force normale appliquée sur l'échantillon).

Si l'observation par microscopies permet une première approche des phénomènes de déformation et d'endommagement des films, l'analyse des différentes courbes permet de valider la détermination de la charge critique du film zéolithique. Le test de rayure constitue ainsi une analyse quantitative qui permet de comparer les échantillons.

4.2.2. Etude de la reproductibilité des résultats

Deux séries de tests de reproductibilité ont été réalisés sur les films de zéolithe ZSM-5 bruts de synthèse. Premièrement, puisque les substrats présentent des stries d'usinage, un même échantillon a été rayé plusieurs fois de façon longitudinale et transversale afin de tester la **reproductibilité de la mesure** et l'influence éventuelle des stries. Deuxièmement, le test de rayure a été effectué sur différents échantillons afin de tester la **reproductibilité du matériau**.

D'après les résultats donnés dans le Tableau 3-11, la mesure est reproductible : quelle que soit l'orientation de la rayure, la charge critique est équivalente (~ 6 ± 0,8 N). Notons que la rugosité de surface des films zéolithiques rend la mesure un peu moins sensible que lorsqu'elle est utilisée pour quantifier l'adhésion de revêtements lisses. Ces observations semblent par ailleurs confirmer que le film est composé de cristaux arrangés au hasard sans organisation particulière.

Pour évaluer la reproductibilité de la tenue mécanique des matériaux, les tests de rayure ont été réalisés sur différents échantillons de films de zéolithe ZSM-5. Dans chaque cas, le film a été rayé plusieurs fois et la charge critique retenue correspond à la moyenne des valeurs de chaque essai (Tableau 3-12). L'adhésion des films zéolithiques aux alliages d'aluminium est donc équivalente quel que soit le support (6061 et 7075) et une différence de 2 µm sur l'épaisseur des films ne modifie pas le comportement mécanique de celui-ci.

Tableau 3-11 : Reproductibilité de l'essai de rayure sur un film de zéolithe ZSM-5 sur l'alliage d'aluminium 6061 et schématisation de l'orientation des rayures.

Orientation de la rayure	Charge critique
Longitudinale	5,3 N
Longitudinale	5,4 N
Longitudinale	6,4 N
Moyenne	*5,7 ± 0,6 N*
Transversale	6,0 N
Transversale	6,8 N
Transversale	6,4 N
Moyenne	*6,4 ± 0,4 N*

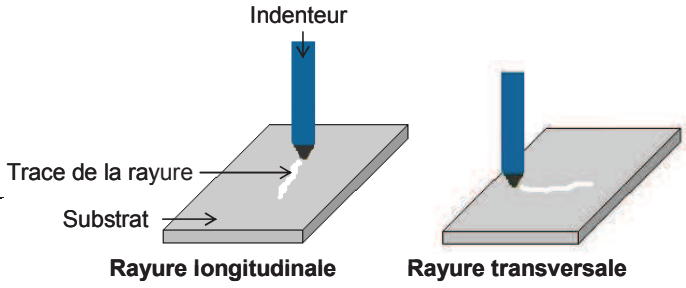


Tableau 3-12 : Résultats des tests de rayure réalisés sur différents échantillons de films de zéolithe ZSM-5 sur les alliages d'aluminium 6061 et 7075.

Echantillons	Alliage d'aluminium	Épaisseur du film	Charge critique
NLA 122-4	6061	10 µm	6,0 ± 0,8 N
NLA 145-1c	6061	10 µm	5,4 ± 0,4 N
NLA 145-2a	7075	8 µm	6,0 N
NLA146-2c	7075	8 µm	5,9 ± 0,1 N

Il est à noter qu'une tentative de test de rayure a été réalisée sur les films de zéolithe ZSM-5 synthétisés sur feuilles d'aluminium. Du fait de la trop grande flexibilité du substrat, celui-ci a été collé sur un support rigide à l'aide d'un adhésif double face. Néanmoins, dès que

l'effort est appliqué sur l'indenteur, celui-ci déchire la feuille, le ruban adhésif étant trop épais et trop mou. L'utilisation d'une très fine couche de colle de type cyanoacrylate permettrait peut-être d'obtenir de meilleurs résultats.

4.2.3. Influence de la calcination

Après calcination à 550°C, le film zéolithique déposé sur l'alliage d'aluminium 7075 a été soumis au test de rayure. L'analyse des courbes de profondeur et du panorama de la rayure observée au microscope optique a permis d'évaluer la charge critique aux alentours de 7 N (Figure 3-24). D'après les tests de reproductibilité décrits dans le paragraphe précédent, l'arrachement des films zéolithiques brut de synthèse et calciné a donc lieu lorsqu'une force du même ordre de grandeur est appliquée sur le matériau (Lc ~ 6 ± 0,8 N). Le traitement thermique n'affecte donc pas l'adhésion du film au substrat, malgré des coefficients de dilatation thermique α de la zéolithe et de l'alliage d'aluminium très différents. En effet, l'alliage d'aluminium de type 7075 a un coefficient de dilatation thermique de 23,5 10^{-6} K^{-1} dans la gamme de température 0-100 °C, tandis que la zéolithe de type **MFI** présente un comportement plus complexe[37]. Selon la gamme de température, la zéolithe présente un coefficient de dilatation thermique positif ou négatif : de 25 à 150 °C, $\alpha = 0{,}9\ 10^{-6}\ K^{-1}$ et de 150 à 600 °C, $\alpha = -2{,}5 10^{-6}\ K^{-1}$. Par ailleurs, Dong *et al.*[38] ont montré l'importance des liaisons zéolithe – substrat sur la tenue mécanique d'un film de zéolithe ZSM-5 après calcination et élimination de l'agent structurant. La présence de liaisons chimiques fortes, tel que celles qui peuvent exister lorsque le substrat participe à l'établissement de la charpente zéolithique (alumine α dans les travaux de Dong *et al.*, alliage d'aluminium dans notre cas), diminue les contraintes de tension/compression à l'interface zéolithe – substrat. Le mécanisme de déformation proposé par les auteurs favorise ainsi la création d'espaces inter-grains lors de la calcination (à 500°C, le volume de la maille zéolithique a rétréci de 0,4 % par rapport au volume à 25°C). Ces espaces se réduisent sans disparaître après retour à température ambiante (le volume de la maille calcinée représente 99,8 % du volume de la maille brute de synthèse). Johnson *et al.*[39] ont également étudié l'effet de la calcination sur les propriétés mécaniques de films de zéolithe Silicalite-1 déposés sur des substrats de silicium (épaisseur supérieure à 6 µm). Par nano-indentation, il apparaît que les modules d'élasticité des matériaux brut de synthèse et calciné sont équivalents, mais que la dureté du film zéolithique calciné diminue d'environ 22 %. La présence de l'agent structurant au sein de la porosité du film de zéolithe de type **MFI** augmente ainsi la résistance du matériau face à la déformation plastique. D'après les courbes de profondeur de pénétration résiduelle des films brut de synthèse et calciné

observées sur la Figure 3-24, cette même tendance est observée au sein de nos matériaux : la profondeur de pénétration résiduelle mesurée sur l'échantillon calciné est trois fois plus importante que celle mesurée sur l'échantillon brut de synthèse. Nous verrons plus loin au chapitre V que dans notre cas, cette observation est essentiellement liée à une modification des propriétés du substrat provoquée par le procédé de zéolithisation et de calcination.

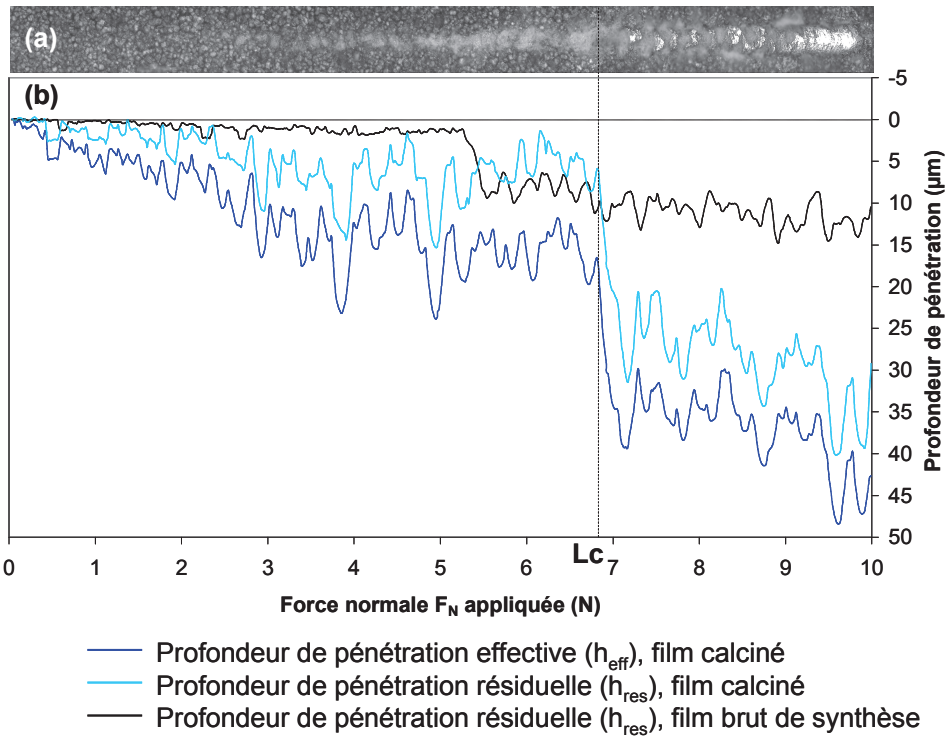


Figure 3-24 : (a) Panorama de la rayure observée au microscope optique, (b) Courbes représentant la profondeur de pénétration dans les films de zéolithe ZSM-5 calciné et brut de synthèse.

4.2.4. Influence de la taille des cristaux

Des problèmes de reproductibilité de synthèse ont malheureusement été rencontrés vers la fin de la thèse. En effet, si nous continuons à pouvoir zéolithiser les substrats en alliage d'aluminium de petites dimensions par des films continus, ces derniers sont désormais composés de plus gros cristaux de zéolithe ZSM-5 dont la taille peut atteindre jusqu'à 35 µm. Si ce problème de reproductibilité reste encore à élucider du point de vue chimique, il est intéressant de se pencher sur la tenue mécanique de ces échantillons. En effet, une fois calcinés, les films composés de cristaux de grande taille ont montré une faible adhésion au substrat, le revêtement zéolithique se détachant librement de l'alliage d'aluminium. Nous avons alors voulu vérifier la tenue de ces films avant calcination. Des films de zéolithe ZSM-5 bruts de synthèse et composés de cristaux de 20 et 35 µm ont donc été soumis au test de rayure dans les mêmes conditions que

les films de cristaux de 10 µm obtenus précédemment. Les courbes de pénétration sont comparées dans la Figure 3-25 : les charges critiques observés sont respectivement de 10 et 16,6 N pour les films composés de cristaux de 20 et 35 µm. Ces résultats attestent d'une bonne tenue mécanique des films avant calcination. On remarque par ailleurs que jusqu'à l'arrachement du film, quel qu'il soit, la pénétration est quasiment uniquement élastique. La Figure 3-26 montre aussi une relation linéaire entre la charge critique nécessaire à arracher le film zéolithique de son substrat, et la taille des cristaux. De plus, avec une pointe sphérique, l'effort d'indentation étant en première approximation proportionnel à la pénétration, on observe que le film s'arrache lorsque la pénétration atteint environ ¾ de la taille des cristaux. Ces résultats semblent indiquer que bruts de synthèse, les cristaux se comportent de la même façon face à la rayure, quelle que soit leur taille. En effet, l'indenteur se déplace sur les trois échantillons avec une charge croissante de 2 N/mm et il est cohérent que la charge critique du film le moins épais (cristaux de 10 µm) intervienne avant la charge critique des films plus épais (cristaux de 20 et 35 µm), le substrat étant plus vite atteint dans ce cas. Les courbes de profondeur de pénétration confirment cette tendance : dans la zone où la déformation est quasi-élastique, c'est-à-dire lorsque la profondeur de pénétration résiduelle est négligeable ($h_{res} \sim 1$ µm), les courbes sont superposables et illustrent un même retour élastique pour les cristaux des trois différentes tailles. Par ailleurs, l'amplitude des sauts observés sur les courbes de profondeurs de pénétration effectives (h_{eff}) correspondent à l'épaisseur des films organisés en monocouche cristalline. Le mécanisme de déformation des films de zéolithe ZSM-5 soumis au test de rayure semble donc se dérouler de la façon suivante : l'indenteur s'enfonce de manière quasi-élastique dans les cristaux zéolithiques enchevêtrés adhérant au substrat, et lorsque qu'une force critique proportionnelle à la taille des cristaux est appliquée, le film se détache de l'alliage d'aluminium et le substrat est atteint.

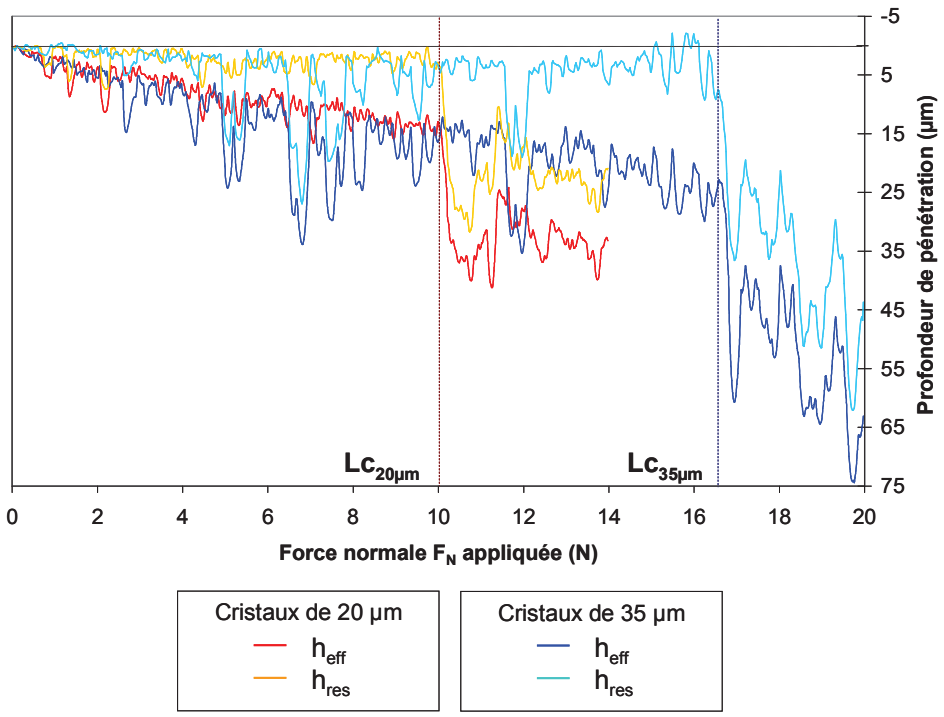


Figure 3-25 : Courbes de profondeur de pénétration effective (h_{eff}) et résiduelle (h_{res}) obtenues lors du test de rayure de films de zéolithe ZSM-5 composés de gros cristaux.

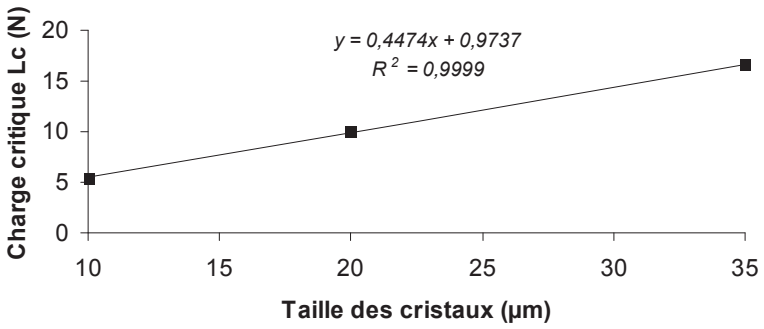


Figure 3-26 : Relation linéaire entre la charge critique des films de zéolithe ZSM-5 synthétisés sur des alliages d'aluminium et la taille des cristaux qui le constituent.

5. Conclusion

Au cours de cette étude, des films de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) ont été directement synthétisés à la surface de différents substrats en aluminium. L'optimisation du protocole de synthèse publié dans la littérature a permis d'obtenir des films bien cristallisés et continus sur toute la surface des substrats. Grâce à une étape préalable de nettoyage des supports dans un détergent anionique, une rugosité de surface est créée, favorisant l'ancrage des nuclei zéolithiques. Après une synthèse hydrothermale *in-situ* de 24 heures à 180°C, un film composé par l'intercroissance de cristaux parallélépipédiques de type **MFI** est obtenu. L'étude des

paramètres de synthèse tels que le type de substrat et la présence d'une source d'aluminium supplémentaire ont permis de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Un équilibre semble ainsi s'établir entre la réactivité de la surface des substrats en aluminium plongés dans la solution de synthèse alcaline (pH = 12), et la cristallisation de la zéolithe. En effet, différentes techniques de caractérisation ont permis de déterminer le rapport molaire Si/Al du film zéolithique qui s'avère bien inférieur à la composition initiale de la solution précurseur (Si/Al = 15 dans le cas des films sur alliages, Si/Al = 600 dans la solution précurseur). Une partie de l'aluminium des substrats est donc incorporée dans la charpente de la zéolithe de type **MFI**, ce qui permet notamment d'assurer une bonne adhésion entre le film et le support. Les propriétés mécaniques intrinsèques de la zéolithe ZSM-5 ont pu être appréhendées par micro-indentation des cristaux qui présentent un comportement élastoplastique, une dureté d'environ 3,3 GPa et un module d'Young aux alentours de 38 GPa. Ces deux caractéristiques lui confèrent une grande élasticité ainsi qu'un module de résilience important. L'adhésion des films de zéolithe ZSM-5 aux alliages d'aluminium a quant à elle été quantifiée grâce à un test de rayure. En utilisant un pointe conique de rayon 200 µm, une force d'environ 6 N est nécessaire pour arracher le revêtement zéolithique de son substrat. La déformation du film localisée autour de la trace de la rayure et l'absence de propagation de fissure met en exergue la bonne tenue mécanique du matériau, critère indispensable pour toute application spatiale.

Rappelons que les films de zéolithe ZSM-5 ont été synthétisés pour répondre à deux objectifs principaux. Lorsqu'ils sont bruts de synthèse, les films passivent les substrats en aluminium pour les protéger des milieux de synthèse agressifs des zéolithes de type **FAU**, **EMT** et ***BEA**. L'absence de défauts texturaux au sein du film permet au matériau de jouer son rôle de barrière protectrice et constitue de ce fait la première étape de l'élaboration de films zéolithiques hybrides décrits dans le chapitre suivant. Par ailleurs, les propriétés d'adsorption des films calcinés sont tout à fait intéressantes pour la décontamination moléculaire en orbite. On sait en effet que la zéolithe de type **MFI** présente des ouvertures de pores permettant d'adsorber des molécules de faibles diamètres cinétiques (< 6 Å) tels que les alcanes. La mise en forme de la zéolithe en film d'environ 10 µm ne semble pas influencer les capacités d'adsorption du matériau : l'accessibilité à la porosité des films est vérifiée par les isothermes d'adsorption d'azote et de n-hexane identiques à celles obtenues pour une poudre de zéolithe de type **MFI**.

6. Références bibliographiques

[1] R. Cai, M. Sun, Z. Chen, R. Munoz, C. O'Neill, D. Beving, Y. Yan, *Angewandte Chemie* **2008**, *120*, 535–538.

[2] D. E. Beving, A. M. P. McDonnell, W. Yang, Y. Yan, *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *8*, B325–B329.

[3] A. Mitra, Z. Wang, T. Cao, H. Wang, L. Huang, Y. Yan, *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, B472–B478.

[4] R. Cai, Y. Yan, *Corrosion* **2008**, *64*, 271–278.

[5] N. Lauridant, T. J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *152*, 1–8.

[6] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, **2007**.

[7] S. H. Tsai, T. G. Tsai, H. C. Shih, K. J. Chao, *Journal of Porous Materials* **1999**, *6*, 127–133.

[8] A. Iwasaki, T. Sano, Y. Kiyozumi, *Microporous and Mesoporous Materials* **1998**, *25*, 119–126.

[9] R. K. Iler, *The Chemistry of Silica: Solubility, Polymerization, Colloid and Surface Properties, and Biochemistry*, Wiley, **1979**.

[10] R. Lai, Y. Yan, G. R. Gavalas, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *37*, 9–19.

[11] G. Golemme, A. Nastro, J. B.Nagy, B. Subotić, F. Crea, R. Aiello, *Zeolites* **1991**, *11*, 776–783.

[12] C. S. Cundy, B. M. Lowe, D. M. Sinclair, *Faraday Discussions* **1993**, *95*, 235–252.

[13] A. E. Persson, B. J. Schoeman, J. Sterte, J.-E. Otterstedt, *Zeolites* **1995**, *15*, 611–619.

[14] G. T. P. Mabande, S. Ghosh, Z. Lai, W. Schwieger, M. Tsapatsis, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, *44*, 9086–9095.

[15] H. Nakamoto, H. Takahashi, *Chemistry Letters* **1981**, 1013–1016.

[16] J. L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, B. Brunard, J. F. Joly, D. Espinat, *Zeolites* **1992**, *12*, 929–935.

[17] A. Boultif, D. Louër, *Journal of Applied Crystallography* **1991**, *24*, 987–993.

[18] P. E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, *Journal of Applied Crystallography* **1985**, *18*, 367–370.

[19] Y. Yokomori, S. Idaka, *Microporous and Mesoporous Materials* **1999**, *28*, 405–413.

[20] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603–619.

[21] A. Mosca, O. Öhrman, J. Hedlund, I. Perdana, D. Creaser, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *120*, 195–205.

[22] R. E. Richards, L. V. C. Rees, *Langmuir* **1987**, *3*, 335–340.

[23] K. Beschmann, S. Fuchs, L. Riekert, *Zeolites* **1990**, *10*, 798–801.

[24] M. S. Sun, O. Talu, D. B. Shah, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 17276–17280.

[25] R. Krishna, B. Smit, T. J. H. Vlugt, *The Journal of Physical Chemistry A* **1998**, *102*, 7727–7730.

[26] T. J. H. Vlugt, R. Krishna, B. Smit, *Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103*, 1102–1118.

[27] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 5616–5624.

[28] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Langmuir* **2009**, *25*, 3549–3555.

[29] O. Maciejak, P. Aubert, *Techniques de l'Ingénieur* **2007**, *NM 7 200*.

[30] E. Felder, *Techniques de l'Ingénieur* **2005**, *M 4 157*.

[31] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *Journal of Materials Research* **1992**, *7*, 1564–1583.

[32] Z. Wang, J. Lambros, R. F. Lobo, *Journal of Materials Science* **2002**, *37*, 2491–2499.
[33] L. Brabec, P. Bohac, M. Stranyanek, R. Ctvrtlik, M. Kocirik, *Microporous and Mesoporous Materials* **2006**, *94*, 226–233.
[34] D. Tabor, *The Hardness of Metals*, Clarendon Press, **1951**.
[35] G. Chow, R. S. Bedi, Y. Yan, J. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *151*, 346–351.
[36] W. D. Nix, H. Gao, *Journal of the Mechanics and Physics of Solids* **1998**, *46*, 411–425.
[37] D. S. Bhange, V. Ramaswamy, *Materials Research Bulletin* **2006**, *41*, 1392–1402.
[38] J. Dong, Y. S. Lin, M. Z. C. Hu, R. A. Peascoe, E. A. Payzant, *Microporous and Mesoporous Materials* **2000**, *34*, 241–253.
[39] M. C. Johnson, J. Wang, Z. Li, C. M. Lew, Y. Yan, *Materials Science and Engineering: A* **2007**, *456*, 58–63.

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation de films zéolithiques hybrides sur des alliages d'aluminium

Sommaire du Chapitre IV

1. Film zéolithique hybride ZSM-5 (MFI) et EMC-1 (FAU) 129

1.1. Publication soumise au journal *Microporous and Mesoporous Materials* (Elsevier) . 131

1.2. Compléments d'information sur les films zéolithiques hybrides ZSM-5 et EMC-1 ... 140

1.2.1. Influence de la durée de croissance secondaire du film de zéolithe EMC-1 140

1.2.2. Mise en évidence de la sélectivité du matériau hybride 144

2. Film zéolithique hybride ZSM-5 (MFI) et EMC-2 (EMT) 145

2.1. Optimisation du protocole de synthèse 145

2.1.1. Influence de la durée de synthèse 145

2.1.2. Influence de l'étape d'ensemencement 148

2.2. Caractérisation mécanique 149

3. Film zéolithique hybride ZSM-5 (MFI) et Bêta (*BEA) 151

4. Conclusion 161

5. Références bibliographiques 162

Chapitre IV : Synthèse et caractérisation de films zéolithiques hybrides sur des alliages d'aluminium

Comme évoquée au cours des chapitres précédents, l'élaboration de films zéolithiques hybrides sur des alliages d'aluminium est apparue comme une stratégie intéressante pour répondre au cahier des charges imposé par le CNES. La synthèse de tels matériaux implique une première étape de passivation des substrats métalliques : à cet effet, un film de zéolithe ZSM-5 décrit en détail dans le chapitre III a été préalablement formé sur les alliages d'aluminium. Dans un second temps, une couche supérieure de type structural **FAU**, **EMT** ou ***BEA**, zéolithes sélectionnées pour leurs capacités d'adsorption pertinentes en vue de l'application visée, a été synthétisée par ensemencement et croissance secondaire. La méthodologie globale de synthèse des films zéolithiques hybrides a été présentée dans le chapitre II. Ce chapitre IV s'emploie donc, au travers de deux articles soumis ou publiés dans le journal *Microporous and Mesoporous Materials* et de compléments d'information, de décrire les propriétés microstructurales, texturales et mécaniques de ces matériaux innovants.

1. Film zéolithique hybride ZSM-5 (MFI) et EMC-1 (FAU)

Malgré une première étape de protection grâce au film de zéolithe ZSM-5, les substrats en aluminium ne sont pas toujours compatibles avec les milieux de synthèse très basiques des zéolithes X et Y (**FAU**). En effet, après immersion des alliages d'aluminium passivés dans les milieux réactionnels alcalins (pH = 14) puis synthèse hydrothermale (90°C, 6 à 24 h)[1], la première couche de zéolithe de type **MFI** se dissout partiellement et le substrat est à son tour dégradé. Il est à noter que dans les travaux de Yan et collaborateurs[2], la protection des substrats métalliques contre la corrosion en milieu basique est vérifiée dans des conditions moins draconiennes : les matériaux sont en effet immergés pendant 2 minutes à température ambiante dans une solution à pH = 13,7 (0,5 M NaOH). L'élaboration de films zéolithiques hybrides composés d'une première couche de type **MFI** et d'une seconde couche de type **FAU** a néanmoins été rendue possible grâce à la troisième représentante des Faujasites : la zéolithe EMC-1. Découverte à Mulhouse en 1990, celle-ci se caractérise par un rapport molaire Si/Al compris entre 3 et 4 et présente le grand avantage d'être synthétisée dans des conditions légèrement moins basiques[3].

Les matériaux hybrides développés ici se distinguent avantageusement des films zéolithiques décrits dans la littérature par un procédé d'élaboration général en trois étapes, dont une étape correspond à l'ensemencement des substrats. En effet, la synthèse des films zéolithiques hybrides **MFI** et **FAU** développés par Yan et collaborateurs[4] requiert une étape supplémentaire. Celle-ci aboutit à la formation d'une couche de liaison qui semble nécessaire à l'adhésion des deux couches de zéolithes ZSM-5 et Faujasite (Figure 4-1). De plus, le mode opératoire publié par l'équipe californienne a été reproduit et s'est avéré plutôt fastidieux et difficilement contrôlable : les conditions de l'étape d'ensemencement entraine un dépôt très inhomogène de nanocristaux et leur croissance secondaire a lieu par micro-onde. Non transférable à l'échelle industrielle, l'utilisation d'un chauffage par micro-onde a également provoqué la dégradation partielle du substrat en aluminium. Pour toutes ces raisons, un protocole simplifié a été développé au cours de cette thèse et un projet de publication dernièrement soumis et inséré ci-après traite de l'élaboration et de la caractérisation des films zéolithiques hybrides ZSM-5 (**MFI**) et EMC-1 (**FAU**).

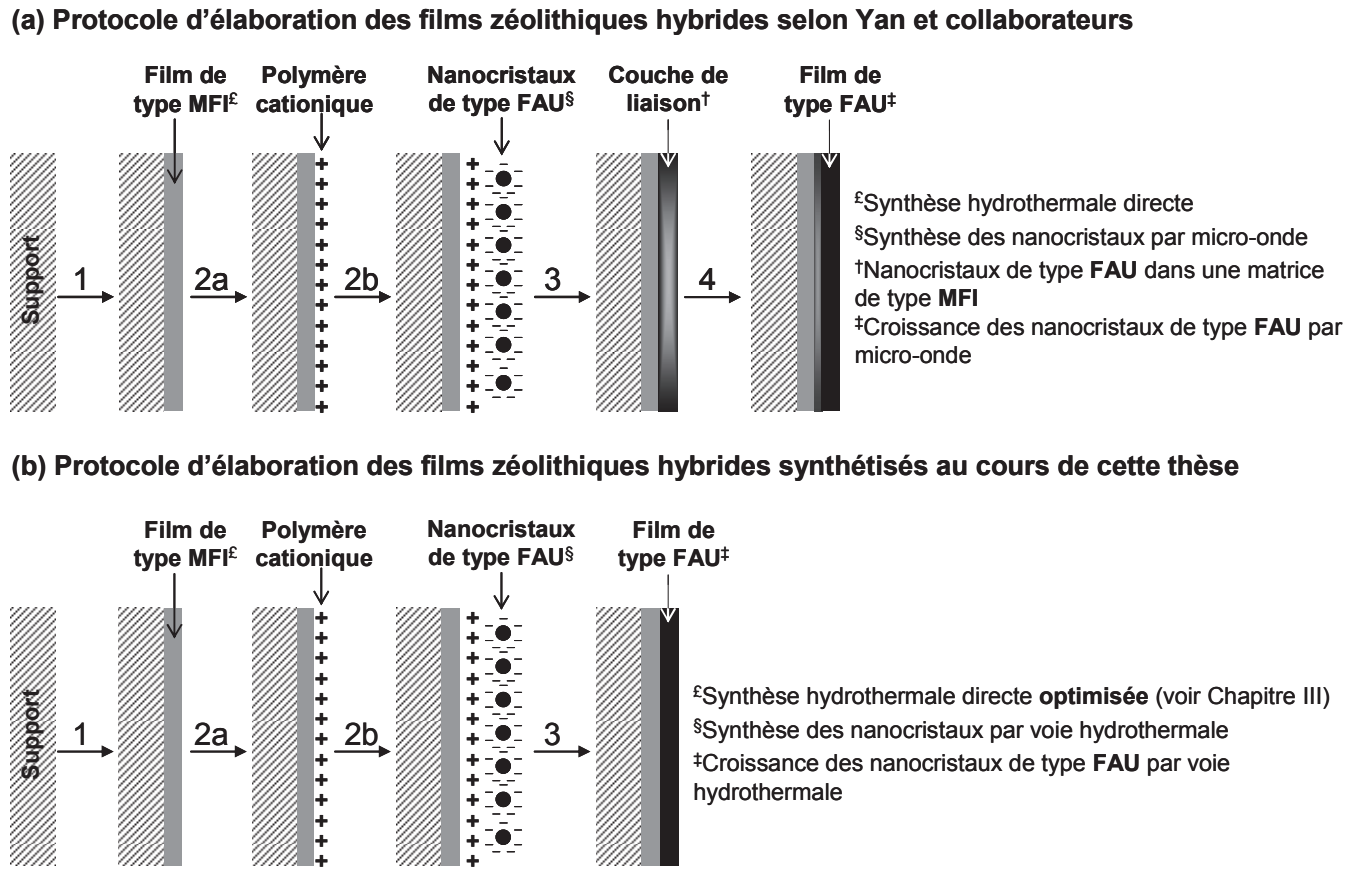


Figure 4-1 : Protocoles de synthèse des films zéolithiques hybrides MFI et FAU d'après (a) Yan et collaborateurs[4] et (b) les travaux de cette thèse.

Pour élaborer ces matériaux hybrides, les alliages d'aluminium 6061 et 7075 protégés par la zéolithe de type **MFI** ont d'abord été ensemencés par des nanocristaux de Faujasite X, avant d'être immergés dans une solution de croissance de la zéolithe EMC-1. L'étape d'ensemencement est apparue cruciale pour l'obtention d'une couche supérieure continue et sans impureté. Dans ces conditions optimales, les films hybrides sont composés de 90 % en masse de zéolithe ZSM-5 et de 10 % de zéolithe EMC-1. Bien cristallisés, ils présentent une fois calcinés, une porosité totalement accessible malgré leur mise en forme et la superposition des deux couches zéolithiques. Une molécule de faible diamètre cinétique telle que le n-hexane, compatible avec l'ouverture des pores des deux types de zéolithes, est ainsi adsorbée de façon plus efficace au sein du film hybride. De plus, si la bonne adhésion des films de zéolithe ZSM-5 aux alliages d'aluminium a déjà été démontrée dans le chapitre III, un test de rayure sur le film hybride a également montré la bonne adhésion des deux couches zéolithiques entre elles.

1.1. Publication soumise au journal *Microporous and Mesoporous Materials* (Elsevier)

Zeolite hybrid films for space decontamination

N.Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye

Soumise en Juillet 2012

Zeolite hybrid films for space decontamination

Natacha Lauridant,[†] T. Jean Daou,[†*] Gilles Arnold,[‡] Habiba Nouali,[†] Marie-Hélène Tuilier,[‡] Joël Patarin,[†] Delphine Faye[§]

[†] Univ de Haute Alsace (UHA), CNRS, Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), LRC 7228, 3 bis rue Alfred Werner, F-68093 Mulhouse, France.

[‡] Univ de Haute Alsace (UHA), Equipe Propriétés Physiques et Mécaniques des Revêtements (PPMR), Laboratoire Physique et Mécanique Textile (LPMT), EA 4365, 61 rue Albert Camus, F-68093 Mulhouse, France.

[§] Service Laboratoires & Expertise, Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), 18 avenue Edouard Belin, F-31401 Toulouse Cedex 9, France.

KEYWORDS. Bi-layered film, Aluminum substrate, Secondary growth method, Zeolite, Adsorption in low earth orbit

ABSTRACT: A bi-layer film composed of a thick layer of ZSM-5 zeolite (MFI-structure type) and a thin layer of EMC-1 zeolite (FAU-structure type) was synthesized on aluminum alloys widely used in aerospace industry. The bottom MFI layer was obtained by direct hydrothermal synthesis while secondary growth method was used for the top FAU layer. X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) results revealed that both layers are highly crystallized, uniform and well-intergrown with a total film thickness around 10 µm. Nitrogen sorption measurements indicated that ZSM-5 and EMC-1 layers present an accessible porosity. Due to the zeolite high microporous volumes, it leads to consider good adsorption properties towards pollutants. Such a result was confirmed by the n-hexane sorption capacity of the hybrid film which is identical to what is expected for a corresponding powder mixture. Adhesion of zeolite films on aluminum substrate was investigated by scratch tests which highlighted a good adhesion between the bottom layer and the support as well as between the two zeolite layers. The process described in this paper for the formation of a MFI/FAU bi-layer film can be easily extended to other hybrid coating film.

1. Introduction

In low earth orbit, global performances of satellites can be affected by contamination of critical surfaces (optical instruments) due to the outgassing of organic pollutants. The chemical nature of these outgassed molecules has been investigated by the National Aeronautic and Space Administration (NASA) and was identified as hydrocarbon and plasticizers derivatives [1-2]. Different techniques before flight embarkation were employed but rapidly turned out not to be the optimized solution. Consequently, the control of molecular contamination throughout the satellite mission in space has to be considered. Molecular adsorbents as zeolites appear to be relevant materials for organic contaminants retaining. Due to its ordered microporous network, this quite inexpensive material presents not only excellent size and shape selectivity but also thermal and mechanical stability. Previous studies have indeed investigated the high sorption properties of zeolite powder and their potential use in space conditions [3,4]. Besides, the shaping of zeolite materials is a key parameter for their use in spacecraft industry. Unlike common powder materials, zeolite films can avoid the secondary dust contamination due to particles breeding. During the last three decades, considerable progress has been achieved in controlling the growth of zeolite films and membranes of a varied nature, as described in a number of recent reviews [5-9]. These zeolite films and membranes are believed to be important materials in the technology era with novel emerging applications in various fields as membrane separation [10-11], catalysis [12-14], chemical sensors [15-16], anti-microbial coating [17-18], microelectronic devices [19-22] and corrosion resistance [23-25]. But unfortunately, most of the efforts focused on the study of single-layered zeolite film/membranes composed of one type of zeolite.

If zeolitic materials are selective in size and shape and display various relevant properties depending on their nature or chemical composition, the combination of different zeolites might be a wise solution to enhance some industrial applications. As a consequence, two-layered film of different zeolites were developed to improve separative membranes efficiency [26-28] or to combine the extreme properties of microporous materials. For example, high silica zeolites (HSZ) are used for their sorption properties or good corrosion resistance while complementary sorption or antimicrobial properties of low-silica-zeolite (LSZ) such as Y zeolite (FAU) [29] or modified zeolite A (LTA) [30] are exploited. Indeed, the combination of several zeolite layers in the same film raises more and more interest for the volatile organic compounds (VOCs) removal and the pollutants adsorption, including on-orbit decontamination. FAU-type materials offer great potential as sorption media due to their large pore and cage size. They also present excellent sorption properties towards alkanes [31-35], xylenes [36-39], and other aromatic molecules [40-41] which are present in significant quantities in the outgassed molecules detected inside the satellites.

Among the FAU-structure type, a high-silica Y (Si/Al>3) can be synthesized by including an organic reagent in the synthesis gel. Several years ago, our laboratory reported the crystallization of high-silica Faujasite (EMC-1 zeolite, FAU-structure type) and its hexagonal analogue (EMC-2 zeolite, EMT-structure type) using crown ether as structure directing agents [42-44]. In both zeolites, the Si/Al molar ratio is closed to 4. The so-called EMC-1 and EMC-2 zeolites are also used for their improved catalytic activity and present a good thermal and hydrothermal stability [45].

Unfortunately, aluminum alloys, one of the major constituents of the satellite structure present sensitivity to corrosion, which leads difficulty to combine them directly with low-silica-zeolite (FAU type) coatings. EMC-1 zeolite synthesis mixture has indeed a very high pH (often greater than 14) which corrodes and dissolves the substrate during the film synthesis. As described in our previous work, a dense, continuous and well-adhered ZSM-5 zeolite film can act as a good corrosion-resistant barrier when the pores are occluded [46]. Thanks to this base layer, aluminum substrates are protected from aggressive alkaline media for instance and the synthesis of a FAU-type second layer is thus possible. Once the double layered film is calcined, the MFI layer is also used for its VOC adsorption capacities. MFI-type zeolites are indeed characterized by a porous system formed by the interconnection of straight circular channels (5.4 Å x 5.6 Å) with sinusoidal and elliptical channels (5.1 Å x 5.4 Å). They are known for their efficiency in linear alcanes adsorption [47-51].

Consequently, this work is dedicated to the development of methods to produce zeolite hybrid films composed by high and low silica zeolites on aluminum substrates. HSZ bottom layer is represented by the ZSM-5 (MFI structure type) zeolite while EMC-1 zeolite (FAU structure type) forms the top layer of the material. In this purpose, two consecutive and different synthesis treatments were performed. First, a direct one-step hydrothermal treatment was used to synthesize the ZSM-5 layer and then, the EMC-1 zeolite was formed using the secondary growth as represented in Fig. 1. Crystallinity, homogeneity and thickness of the both layers are investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM). A multitechnique approach has also allowed assessing the pore volume availability, the adhesion to the aluminum substrate and the sorption capacities overlooked of probe molecules present in the outgassed molecules detected inside the satellites, which are relevant properties for space decontamination application. To the author's knowledge, this is the first use of EMC-1 zeolite in the formation of mono or bi-layered zeolite films.

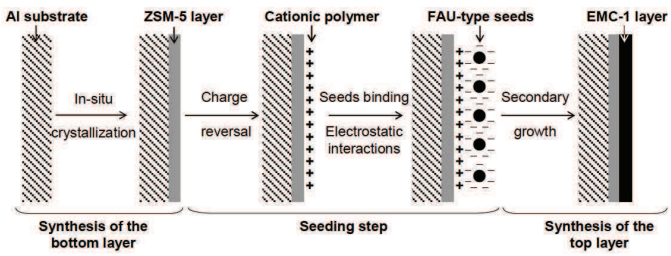


Figure 1. Scheme representing the overall method for the synthesis of a bi-layer film composed by ZSM-5 (MFI) and EMC-1 (FAU) zeolites.

2. Experimental section

2.1. Materials

6061 and 7075 aluminum alloys (AA) are used in this study. A sheet of AA 6061 (Alfa Aesar, 2.3 mm thick) was cut into 1.5 x 2 cm² substrates. AA 7075 was commercially purchased in 1.5 x 2 x 0.2 cm³ plate from SAP Micromécanique (Ambres, Fr.). Procedure for cleaning was previously described and consists in dipping the substrates in an aqueous solution of detergent (Alconox, 3g in 400 mL of distilled water) heated to 60°C for 1h. This step aims to create a rougher surface of the aluminum substrates which may increase the number of anchoring points for nuclei. The aluminum plates were finally removed, rinsed with distilled water and dried at 70°C before being cooled down to ambient temperature.

As described hereafter, chemical reagents of analytical grade were used to prepare the starting mixtures.

2.2. Synthesis of the ZSM-5 bottom layer (MFI-structure type).

The bottom layer was formed by *in-situ* crystallization of the MFI-type zeolite. The chemical reagents used in this step were aluminum powder (99.95 wt %, Aldrich), sodium hydroxide (99.99 wt %, Riedel de Haën), tetraethylorthosilicate (98 wt %, Aldrich), tetrapropylammonium hydroxide (40 wt %, aqueous solution, Aldrich), and distilled water. Four vertically fixed substrates were immersed into a clear solution of molecular composition 0.08 $(TPA)_2O$:0.32 Na_2O:1 SiO_2:92 H_2O: 0.0009 Al_2O_3 in a 48 mL stainless steel Teflon line autoclave (Top Industrie, Fr.) and heated at 180°C for 24h. When the autoclave has reached ambient temperature, the coated substrates were rinsed with distilled water and placed in an ultrasonic bath for five minutes to remove the loosely attached crystals and finally dried at 70°C. This first step has been fully described in our previous paper [46].

2.3. Synthesis of the top layer of zeolite EMC-1 (FAU-structure type)

2.3.1. Seeds preparation

The preparation of Faujasite seed crystals and procedure for seeding the substrates is adapted from that described by Jakob *et al.* for the deposition of Faujasite layer on carbon fibers [52]. The precursor solution has a molecular composition of 1 Al_2O_3:3.2 SiO_2:3.4 TMAOH:123 H_2O and was hydrothermally treated at 100°C for 6 days in a polypropylene bottle. The chemical reagents used were aluminum isopropoxide (98 wt %, Aldrich), colloidal silica (Ludox HS-40, Aldrich) and tetramethylammonium hydroxide pentahydrate (TMAOH, $5H_2O$, 98 wt %, Alfa Aesar). The resulting colloidal suspension of FAU-type seeds was washed by several centrifugation-scattering cycles in distilled water until the pH reached 9. A small amount of the obtained suspension was then dried by lyophilization to have a fine powder suitable for characterization techniques.

2.3.2. Seeding step and secondary growth method

The aluminum substrates coated by the first layer of MFI zeolite are placed in a cationic polymer solution (poly(diallyldimethylammonium) chloride 1 wt %, Aldrich) to reverse the negative charge of the ZSM-5 layer surface. They were then immersed in the zeolite seeds colloidal suspension described in the 2.3.1. section. Strong electrostatic interactions between the positively charged surface and the negatively charged zeolite nanocrystals are thus promoted.

The secondary growth step is launched by immersing the first coated and preseeded substrates in a gel of molar composition 2.1 Na_2O:10 SiO_2:1 Al_2O_3:0,5 15-crown-5:100 H_2O at 110°C for 10 days.[42] Sodium hydroxide (99.99 wt %, Riedel de Haën), colloidal silica (Ludox AS-40, Aldrich), sodium aluminate (57 wt % Al_2O_3, 40 wt % Na_2O, Strem Chemicals), 15-crown-5 (98 wt %, Alfa Aesar) and distilled water were chemical reagents used in this step. After the synthesis, the substrates are rinsed abundantly with distilled water, placed in an ultrasonic bath for a few minutes to remove the loosely attached crystals and dried at 70°C. In order to remove the templates occluded in zeolite pores (tetraethyl ammonium for the ZSM-5 film and crown ether for the EMC-1 film), the final samples are calcined at 550°C with a plateau at 380°C and a low temperature ramp of 1°C per minute to avoid cracks in films [53].

2.4. Characterizations

The zeolite seeds size and zeta potential were measured by dynamic light scattering and laser doppler micro-electrophoresis, respectively (Malvern HPPS-ET). Once dried by lyophilization, the seeds are characterized at room temperature by a conventionnal X-ray diffractometer. The coated aluminum substrates are studied with a X-ray diffractometer fitted for flat samples (PANanalytical, X'Pert Pro MPD) using Cu/Kα_1 radiation (λ=1.5406 Å) and θ-2θ mounting. The patterns were registered in 2θ range of 5-50° with a scanning step of 0.017°2θ. The refinement of the unit cell parameters was performed using the Werner's algorithm (Win X Pow software).

The morphology and thickness of different zeolite films was investigated with a scanning electron microscope (Philips XL30 FEG). For thickness assessment, the films were polished to remove the crystals attached on the edges of the substrate.

Nitrogen adsorption-desorption isotherms were obtained with a Micromeritics ASAP 2420 MP instrument with suitable tubes for the coated substrate dimensions. A manometric method was also used to assess the sorption capacity of the films towards organic molecules. For this purpose, a Micromeritics ASAP 2020 device fitted with a vapor generator has been used. Prior to each manometric measure, the zeolitic samples were outgassed to a residual pressure of less than 0.8 Pa at 300°C for 15h.

Adhesion of the bi-layer ZSM-5 and EMC-1 zeolite films to the substrate was assessed by a scratch technique. It can be noticed that mechanical properties and adhesion of zeolite coating have been rarely developed in the different works dealing with microporous films. Adhesion test kit from the American Society for Testing and Materials (ASTM) were employed by Y. Yan and co-authors [23-25] while Johnson *et al.* used nanoindentation and nanoscratch techniques on pure silica MEL zeolites deposited on silicon wafers [54-55]. In this work, scratch tests were made on the bottom layer and on the bi-layer film. This mechanical test allows a quantitative approach of the zeolite film mechanical performances. The scratch tests have been performed using a Micro-combi tester from CSM Instruments with a spherical diamond Rockwell indenter (radius 200 µm). 4 mm scratches were obtained with a normal load linearly applied from 30 mN to 8 N (ramp of 2 N per mm). A first set of observations of the zeolite films were done after the scratch test using the optical microscope function of the Micro-combi tester. Subsequently, more precise images of specific scratched zones were investigated by SEM.

3. Results and Discussion

3.1. Synthesis of the ZSM-5 bottom layer

In optimized conditions of the direct one-step synthesis, a continuous and well inter-grown film of zeolite ZSM-5 is obtained on both aluminum alloys (6061 and 7075). SEM top and side views of the film are shown in Fig. 2 where a 8.5 µm thick coating is observed. XRD patterns performed on both aluminum substrates confirmed the formation of the zeolite ZSM-5 (Fig. 3). The most intense peaks at 38.5 and 44.7 °2θ correspond to the aluminum of the substrates. After slow calcination at 550°C under air conditions, XRD patterns of the ZSM-5 layer can be indexed in the orthorhombic symmetry, which reveals that the silicon to aluminum molar ratio of the ZSM-5 zeolite is below 70 [56]. More precisely, the silicon to aluminum ratio was assessed to 15 according to the relationship existing between the volume and the aluminum atom number of the unit cell [57]. Comparing to the Si/Al equal to 600 in the ZSM-5 synthesis solution, it can be concluded that aluminum from the substrate is incorporated into the zeolite coating, which helps to ensure a good adhesion of the bottom layer toward the aluminum alloys.

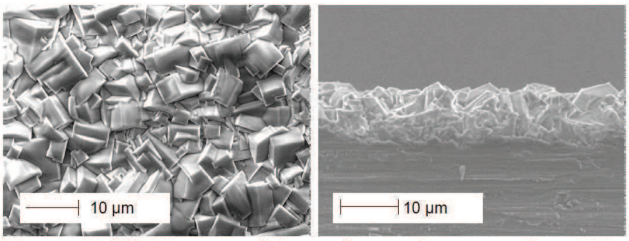


Figure 2. SEM images of the surface and cross-section of the ZSM-5 bottom layer deposited on aluminum alloys

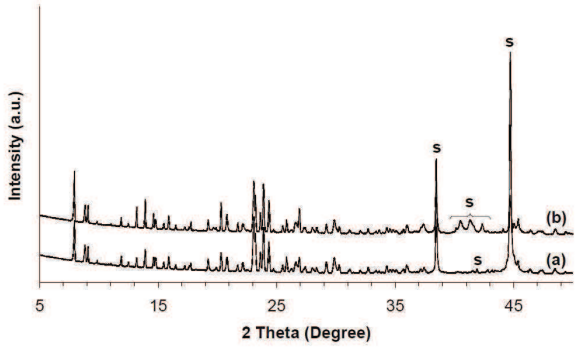


Figure 3. XRD patterns of the ZSM-5 layer on (a) 6061 and (b) 7075 aluminum alloys. s denotes peaks of aluminum alloy substrates.

3.2. Synthesis of the EMC-1 top layer

3.2.1. Zeolite EMC-1 formation by the secondary growth method

The top layer of EMC-1 zeolite was synthesized by the secondary growth method, using X Faujasite seeds deposited by dip coating on the ZSM-5 coated aluminum substrates.
The seeds were characterized by XRD and DLS measurements. The XRD pattern corresponds to the X zeolite with a slight broadening of the peaks due to the small size of the crystals (Fig. 4a). The DLS size distribution is showing crystals with homogeneous size of approximately 90 nm of diameter (Fig. 4b). The zeta potential of the Faujasite nanocrystals was besides estimated to be -68 mV. Electrostatic interactions between the positively charged ZSM-5 surface (charge reversion) and seeds is thus promoted. The seeding step efficiency was assessed by SEM inspection of the ZSM-5 coated substrate prior and after the immersion in the colloidal suspension of seeds. In Fig. 5, the presence of Faujasite seeds attached to the ZSM-5 bottom layer is then evidenced. High magnification SEM image corroborates the small size of the FAU-type crystals as well as the homogeneous attachment to the substrate.

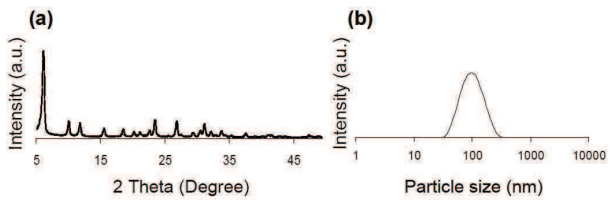


Figure 4. (a) XRD pattern and (b) particle size distribution measured by DLS of Faujasite-type seeds.

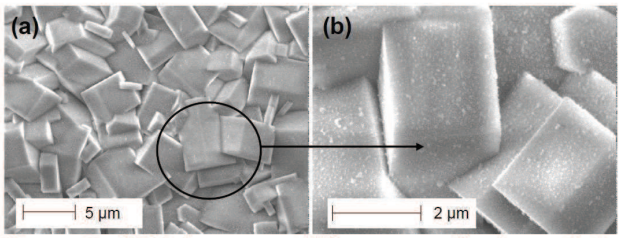


Figure 5. SEM images at different magnifications of the seeded bottom layer of ZSM-5 zeolite.

The seeded and uncalcined supports were then immersed in a gel as described below and submitted to a hydrothermal treatment for 10 days. After this crystallization time, a continuous and dense layer of EMC-1 zeolite is observed by SEM (Fig. 6a). The bipyramidal shape crystals are typical of the Faujasite zeolite morphology and the ZSM-5 bottom layer is no longer visible. The results are equivalent on both 6061 and 7075 aluminum alloys. The existence of both ZSM-5 and EMC-1 zeolites in the hybrid film is confirmed by XRD patterns reported in Fig. 7b and 7c where peaks corresponding to the two different phases are together observed. The bi-layer film thickness was evaluated by SEM cross-view observations and is around 10 µm, while the bottom and top layer are respectively 8.5 µm and 1.5 µm thick (Fig. 6b). Based on each zeolite film thickness, the volume of a given coated zeolite can be deduced. According to the zeolite density (calculated as in bulk), the composition of the hybrid film can be evaluated to be 88.5 wt % of ZSM-5 and 11.5 wt% of EMC-1 zeolite (Table 1a). As described thereafter, this result is also confirmed by nitrogen sorption measurements.

3.2.2. Influence of the seeding step

The influence of the seeding step on the EMC-1 zeolite film formation was investigated. In this purpose, the second layer of EMC-1 zeolite was formed on seeded and unseeded substrates. When the top layer is synthesized on a seeded base layer by the secondary growth method, a continuous and dense film of zeolite EMC-1 is obtained as described before and the entire ZSM-5 bottom layer is covered by the EMC-1 top layer. On unseeded substrate, a discontinuous film with random EMC-1 crystals is observed (Fig. 8a) and byproduct as Mordenite phase is obtained in several zones of the film. The bundles of thick needles observed on Fig. 8b are indeed characteristic of the Mordenite crystal morphology. Low intensity peaks corresponding to the FAU-type in the XRD pattern confirm this incomplete coating and the presence of Mordenite phase is verified by an additional peak at 6.5°2θ in Fig. 7 (c).

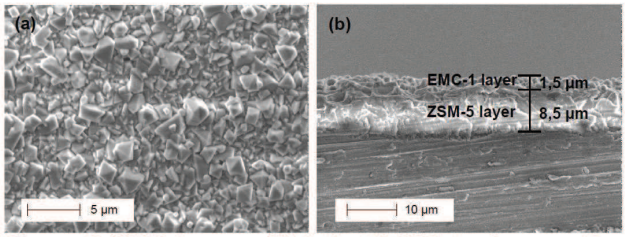


Figure 6. SEM images of (a) the EMC-1 top layer surface after hydrothermal treatment on seeded substrate and (b) the thickness of the ZSM-5 and EMC1 bi-layer film.

Table 1. Useful data for the determination of the bi-layer film composition: (a) By a method based on zeolite density and film thickness and (b) by N2 sorption resuts.

(a) Film thickness observations (SEM)

	Film thickness (µm)	Film volume (µm)	Density (g/cm3)	Composition of the bi-layer film (wt.%)
ZSM-5	8.5	5.1 10-3	1.78	88.5
EMC-1	1.5	9.0 10-4	1.37	11.5

(b) Nitrogen sorption measurements

	Vpowder* (cm3/g STP)	Vfilm* (cm3/g STP)	Composition of the bi-layer film (wt.%)
ZSM-5	120	0.72	90
EMC-1	207	0.12**	10

* Nitrogen adsorbed volume of zeolite powder or corresponding films expressed in cm^3/g STP
** This value is obtained by subtracting the nitrogen adsorbed volume of the ZSM-5 bottom layer (0.72 cm^3/g STP) to the total nitrogen adsorbed volume of the hybrid film (0.84 cm^3/g STP)

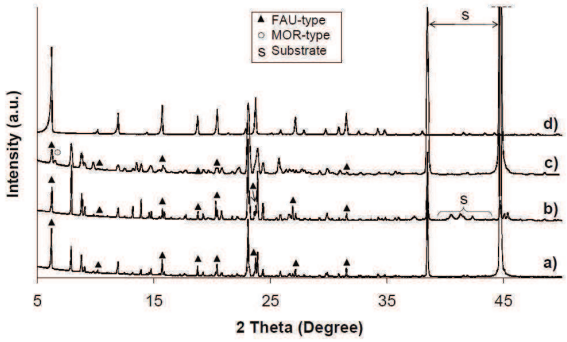


Figure 7. XRD patterns of the bi-layer ZSM-5 and EMC-1 zeolite films synthesized (a,b) with seeding on aluminum alloy 6061 and 7075 respectively, (c) without seeding on aluminum alloy 6061 and(d) Faujasite crystallized in bulk.

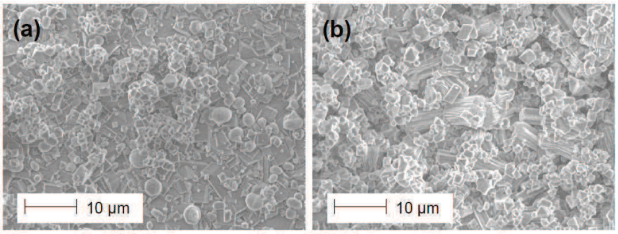


Figure 8. SEM images of the EMC-1 zeolite top layer grown on unseeded bottom layer. Bipyramidal crystals are characteristic of the Faujasite phase while needles in bundles correspond to the Mordenite phase.

3.3. Sorption properties

Nitrogen sorption properties of both mono and bi-layer zeolite films were investigated in order to assess the pores accessibility of the hybrid film. According to the IUPAC classification [58], isotherms reported in Fig. 9 are of type I and characteristic of pure microporous materials. This result confirms the SEM investigations of bottom and top layer surfaces where no inter-crystalline voids or cracks were observed. The absence of defect in both layers is also verified by the sorption measurements revealing no meso- or macroporosity nor hysteresis. The isotherm corresponding to the hybrid film composed by ZSM-5 an EMC-1 zeolites presents a total nitrogen adsorbed volume of 0.84 cm^3 per gram of sample (STP), including the mass of aluminum alloy, while the nitrogen adsorbed volume of the bottom layer is 0.72 cm^3/g STP. The bi-layer film exhibits logically a higher nitrogen adsorbed volume representing an increase of 0.12 cm^3/g STP, which is relevant for future sorption applications.

As previously stated, the nitrogen sorption results represent also a reliable method for the determination of the mass composition of the hybrid film. The first step consists in estimating the mass of the bottom layer by comparing the nitrogen adsorbed volume of the ZSM-5 film to the nitrogen adsorbed volume of the equivalent powder whose well known value is 120 cm^3/g STP. A simple equation given below is basically used to calculate the amount of zeolite coated on the substrate (Equation 1). The total mass of the sample, including aluminum substrate, is determined by weighing. Based on this equation, it could be inferred that each aluminum substrate is coated with 10.5 mg of ZSM-5 zeolite. The same equation is used to determine the mass of zeolite EMC-1 forming the top layer of the hybrid film. The nitrogen adsorbed volume of FAU-type is deduced by subtracting the total nitrogen adsorbed volume of the hybrid film to the nitrogen adsorbed volume of the bottom layer previously measured (0.12 cm^3/g STP). The mass of EMC-1 zeolite layer is then assessed to 1.0 mg on each substrate. The nitrogen adsorbed volume of the equivalent EMC-1 powder was measured on crystals synthesized in bulk during the secondary growth step. Consequently, the hybrid film is composed by 90 wt % of ZSM-5 and 10 wt % of EMC-1. This result is in agreement with the mass composition determined by film thickness and zeolite density. The sorption method was already used to determine the amount of MFI zeolite coated on cordierite monoliths by A. Mosca *et al.* [59].

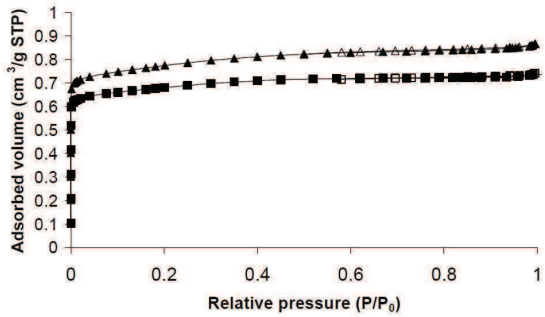


Figure 9. Nitrogen adsorption (filled symbols) / desorption (open symbols) isotherms at -196°C for the ZSM-5 bottom layer (square) and ZSM-5 and EMC-1 bi-layer film (triangle). The nitrogen adsorbed volume is expressed per gram of sample, including the mass of substrate.

$$m_{layer} = \frac{V(\text{sample}) \times m_{total}(\text{sample})}{V(\text{equivalent powder})}$$

Equation 1. Determination of the mass of zeolite coated on aluminum substrates using microprorous volume measurements. V stands for total nitrogen adsorbed volume expressed in cm^3/g STP and m_{total} is the sample mass assessed by weighing.

To evaluate the sorption capacity of mono and bi-layer zeolite films regarding organic pollutants, n-hexane has been chosen as a probe molecule. Listed by the NASA agency as chemical contaminant for spacecraft environment, the Space Maximum Allowable Concentration (SMAC) of the n-hexane is indeed 180 mg/m^3 [1]. The adsorption isotherms at 25°C in the films have been obtained by a manometric technique and are reported in Fig. 10. It can be initially noticed that the isotherms are of type I according to the IUPAC classification, and that sorption occurs at low pressure, which is relevant for on-orbit application. The ZSM-5 bottom layer exhibits a n-hexane sorption capacity around 1.4 mmol per gram of coated zeolite (corresponding to 8 molecules per unit cell or 12 wt %). This result is in agreement with numerous works published on MFI zeolite powder and confirms the whole availability of the zeolite film porosity [48]. Besides, due to its cage-shape porosity, EMC-1 zeolite crystallized in powder form has shown a higher n-hexane sorption capacity raising 1.9 mmol/g (corresponding to 24 molecules per unit cell or 16.5 wt %). Given the bi-layer

film composition, 90 wt.% of ZSM-5 zeolite and 10 wt.% of EMC-1 zeolite, it is thus expected that the maximum sorption capacity of the hybrid film is 1.5 mmol/g. This value is well observed on the isotherm represented by the triangle in Fig. 10 and highlights that the hybrid film organization does not induce a loss in sorption capacity. This primary observation lets consider the use of such hybrid zeolite film as molecular adsorber for space applications.

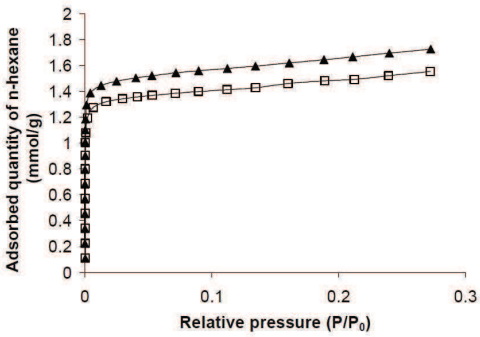


Figure 10. N-hexane adsorption isotherms at 25°C of the ZSM-5 bottom layer (square) and the ZSM-5 and EMC-1 bi-layer film (triangle). The quantity of n-hexane adsorbed in the material is expressed per gram of zeolite film (the mass of substrate is not considered).

3.4. Mechanical tests of the hybrid film

Scratch tests were performed on both mono and bi-layer zeolite films deposited on aluminum alloy substrates. The mechanical resistance of the films was assessed by the exploitation of typical curves from the experiment and a critical load, called Lc, has been determined. It corresponds to the load for which the films are completely torn out of the support. Effective and residual penetration depths of the indenter as well as the acoustic emission have been used to estimate the critical load and the damage of the zeolite film. One scratch test consists in three indenter scans: a pre-scan, an effective scratch and a post-scan. The pre- and post-scans consist in applying a very low constant load (30 mN) along the scratch in order to measure the surface topology before and after the scratch, respectively. Residual depth h_r is calculated by subtracting the pre-scan profile to the post-scan profile while effective depth h_e is calculated by subtracting the pre-scan profile to the profile measured during the scratch. The acoustic emission AE is assessed by a sensor attached to the load arm and enables the critical load (Lc) detection. Fig. 11 reports the results of scratch test made on both mono- and bi-layer films and exhibits the described relevant curves. As shown in this figure, both films have the same behavior: the high irregularity of depth curve is due to the high surface rugosity of the films given by the intergrown crystals. For the ZSM-5 and EMC-1 hybrid film, the effective depth and residual depth increase linearly up to respectively 16 µm and 10 µm during the scratch. The linearity of this evolution reveals a progressive damaging process of the coating. Nevertheless, the acoustic emission proposes a more representative profile of the film behavior under scratch stress. During the first half of the scratch, the acoustic emission is stable and low (1.1%). At this state, the indenter only crashes the most prominent crystals of the top layer without damaging the film as shown by the optical microscopy image of the overall scratch in Fig. 12a and the SEM observations of scratched zones in Fig. 12b. When the load reaches the critical values of 3.7 N for the ZSM-5 bottom layer and 3.9 N for the bi-layer film, the acoustic emission presents large variations and perturbations indicating the films degradation. Fig. 12c represents the SEM image of the bi-layer film under critical load which leads to the apparition of a network of cracks and to the crush of the coating surface. It is the beginning of delamination as it can be seen by the presence of white marks on the overall scratch (Fig. 12a) indicating the apparition of aluminum substrate in delimited zones. At the end of the scratch, when the normal load applied is largely superior to the critical load, indenter has totally damaged the film (Fig. 12c).

Based on these observations and curves, it can be concluded that the hybrid zeolite film on aluminum alloys meets mechanical requirements for a wide range of applications where friction conditions are not very severe. Concerning the ZSM-5 film, the critical load value abroad 4 N shows a good adhesion of the film to the aluminum substrates. Moreover, the similar behavior of bottom layer and complete bi-layer film under scratch tests indicates a good adhesion between the two layers of zeolites (ZSM-5 and EMC-1).

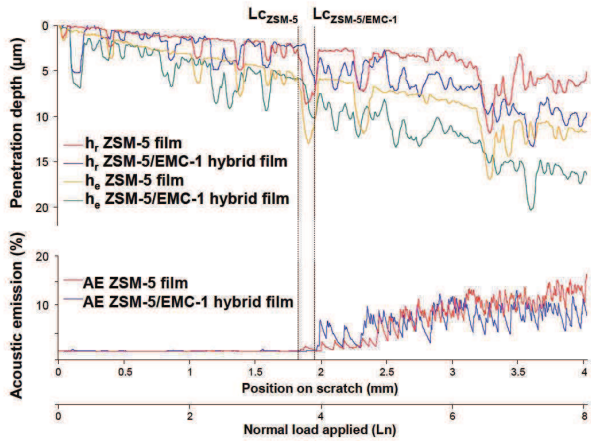


Figure 11. Scratch test results on ZSM-5 mono layer and ZSM-5/EMC-1 bi-layer films. Effective depth (he), residual depth (hr) and acoustic emission (AE) are represented.

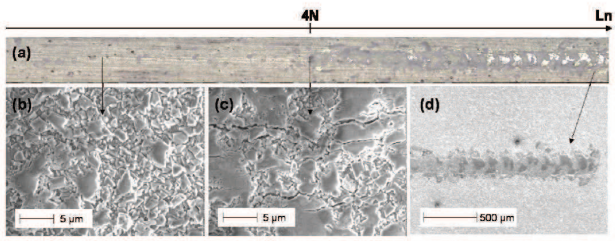


Figure 12. (a) Overall scratch observed by optical microscopy. SEM images of the scratched zones in the ZSM-5 and EMC-1 bi-layer film submitted to different normal load Ln: (a) Ln<Lc, (b) Ln=Lc and (c) overview of the end of scratch for Ln>Lc. Lc is the critical load.

4. Conclusion

A zeolitic bi-layer film composed of a ZSM-5 bottom layer and an EMC-1 top layer was synthesized on aluminum alloys using a global three-steps synthesis method. SEM and XRD results of both layers clearly indicate a homogeneous, highly crystallized and intergrown coating without defects even after calcination of the film to remove the organic template. The continuity of the top FAU-type zeolite layer is ensuring by the seeding step which represents an important parameter of the synthesis procedure. The presence of both zeolites is in unbalanced proportions: abroad 90 wt % of ZSM-5 and 10 wt % of EMC-1. The whole porosity of the hybrid film is available as deduced from nitrogen sorption measurements, which are promising for future adsorption applications. Adhesion of the two layers was assessed by a scratch technique and reveals that good adhesion exists between the two types of zeolites as well as between ZSM-5 and aluminum substrates. This result seems to meet requirements for the previewed on-orbit decontamination application. The overall process can be besides extended to the synthesis of other bi-layer zeolite films hybrid coatings.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author
* T. Jean Daou, jean.daou@uha.fr
Tel. +33 3 89 33 67 29 / Fax. +33 3 89 33 68 85

ACKNOWLEDGMENT

We thank Ludovic Josien and Laure Michelin for their assistance with XRD and SEM measurements, Myriam Brosse for the scratch tests and Thierry Cochonneau for substrates holder design and machining. We acknowledge the financial support from the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) and the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) through BDI funding.

REFERENCES

[1] J.L. Perry, NASA technical Memorandum 108497 (1995) 4-9.
[2] P. Chen, R. Hedgeland, A. Montoya, J. Roman-Velasquez, J. Dunn, J. Colony, J. Petitto, 20th Space Simulation Conference, The changing Testing Paradigm, Annapolis, MD (1999).
[3] S. Thomson, P.A. Hansen, P. Chen, Proc. SPIE 2864 (1996) 44-55.
[4] J. Barengoltz, S. Moore, D. Soules, G. Voecks, Jet Propul. Lab. Publ. (1994) 94-101.
[5] J. Coronas, J. Santamaria. Top. Catal. 29 (2004), 29–44.
[6] J. Coronas, J. Santamaria. Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4789–4885.
[7] E.E. McLeary, J.C. Jansen, F. Kapteijn. Microporous Mesoporous Mater. 90 (2006) 198–220.
[8] J. Caro, M. Noack. Microporous Mesoporous Mater. 115 (2008) 215–233.
[9] Y.S. Li, W.S. Yang. J. Membr. Sci. 316 (2008) 3–17.
[10] A.S.T. Chiang, K.J. Chao, J. Phys. Chem. Solids 62 (2001) 1899-1910.
[11] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, Microporous Mesoporous Mater. 38 (2000) 3-24.
[12] J.C. Jansen, J.H. Koegler, H. van Bekkum, H.P.A. Calis, CM. van den Bleek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, E.R. Geus, N. van der Puil, Microporous Mesoporous Mater. 21 (1998) 213-226.
[13] N. van der Puil, F.M. Dautzenberg, H. van Bekkum, J.C. Jansen, Microporous Mesoporous Mater. 27 (1999) 95–106.
[14] V. Sebastián, O. de la Iglesia, R. Mallada, L. Casado, G. Kolb, V. Hessel, J. Santamaría, Microporous Mesoporous Mater. 115 (2008) 147–155.
[15] M. Vilaseca, C. Yagüe, J. Coronas, J. Santamaria, Sens. Actuators B 117 (2006) 143-150.
[16] M.A. Urbiztondo, I. Pellejero, M. Villarroya, J. Sesé, M.P. Pina, I. Dufour, J. Santamaria, Sens. Actuators B 137 (2009) 608-616.
[17] A.M.P. McDonnell, D.E. Beving, A. Wang, W. Chen, Y. Yan, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 336-340.
[18] H. Dogan, M. Koral, T.Y. Inan, J. Plast. Film Sheet. 25 (2009) 200-207.
[19] A. Mitra, T. Cao, H. Wang, Z. Wang, L. Huang, S. Li, Z. Li, Y. Yan, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2946-2949.
[20] H.K. Hunt, C.M. Lew, M. Sun, Y.Yan, M.E. Davis, Microporous Mesoporous Mater. 130 (2010) 49–55.
[21] Y. Liu, C.M. Lew, M. Sun, R. Cai, J. Wang, G. Kloster, B. Boyanov, Y. Yan, Angew. Chem., Int. Ed. 48 (2009) 4777 – 4780.
[22] M.E. Davis, Nature 417 (2002) 813-821.
[23] D.E. Beving, A.M.P. McDonnell, W. Yang, Y. Yan, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B325-B329.
[24] A. Mitra, C.W. Kirby, Z. Wang, L. Huang, H. Wang, Y. Huang, Y. Yan, Microporous Mesoporous Mater. 54 (2002) 175–186.
[25] R. Cai, M. Sun, Z. Chen, R. Munoz, C. O'Neill, D.E. Beving, Y. Yan, Angew. Chem., Int. Ed. 47 (2008) 525-528.
[26] E. Lai, E. Corcoran, US Patent 6037292 (2000).
[27] X. Zhang, H. Liu, K.L. Yeung, J. Phys. Chem. Solids 66 (2005) 1034-1038.
[28] Y. Kiyozumi, T. Nagase, Y. Hasegawa, F. Mizukami, Matter. Lett. 62 (2008) 436-439.
[29] R. Munoz, D.E. Beving, Y. Mao, Y. Yan, Microporous Mesoporous Mater. 86 (2005) 243–248.
[30] D. E. Beving, C. R. O'Neill, Y. Yan, Microporous Mesoporous Mater. 108 (2008) 77–85.
[31] B. Jeong, Y. Hasegawa, K. Sotowa, K. Kusakabe, S. Morooka, J. Membr. Sci. 213 (2003) 115-124.
[32] J. Denayer, A. Bouyermaouen, G.V. Baron, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 3691-3698.
[33] J. Denayer, G. Baron, J. Martens, P. Jacobs, J. Phys. Chem. B 102 (1998) 3077-3081.
[34] F. Eder, J. Larcher, Zeolites 18 (1997) 75-81.
[35] J. Jänchem, H. Stach, Zeolites 5 (1985) 57-59.
[36] J.P. Bellat, M.H. Simonot-Grange, S. Jullian, Zeolites 15 (1995) 124-130.
[37] J.P. Bellat, E. Pilverdier, M.H. Simonot-Grange, S. Jullian, Microporous Mater. 9 (1997) 213-220.
[38] M. Goddard, D. Ruthven, Zeolites 6 (1986) 283-289.
[39] A. Methivier, Ind. Eng. Chem. Res. 37 (1998) 604-608.
[40] I. Daems, A. Methivier, P. Leflaive, A. Fuchs, G. Baron, J. Denayer, J. Am. Chem. Soc. 127 (2005) 11600-11601.
[41] M. Mercury, R. Denoyel, A. Simon-Masseron, M. Carette, Y. Zerega, J. Patarin, M. Soulard, C. Reynard, A. Janulyte, Adsorption 17 (2011) 747-758.
[42] F. Delprato, L. Delmotte, J.L. Guth, L. Huve, Zeolites 10 (1990) 546-552.

[43] F. Delprato, J.L. Guth, D.A. Anglerot, C. Zivkov, Fr. Patent 364352 (1989).
[44] F. Dougnier, J. Patarin, J.L. Guth, D. Anglerot, Zeolites, 12 (1992) 160-166.
[45] A. Haas, D.A. Harding, J.R.D. Nee, Microporous Mesoporous Mater. 28 (1999) 325-333.
[46] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, Microporous Mesoporous Mater. 152 (2012) 1-8.
[47] I. C. Arik, J. F. Denayer, G. V. Baron, Microporous Mesoporous Mater. 60 (2003) 111-124.
[48] P. A. Jacobs, H. K Beyer, J. Valyon, Zeolites 1 (1981) 161-168.
[49] E.L. Wu, G.R. Landolt, A.W. Chester, Stud. Surf. Sci. Catal. 28 (1986) 547-554.
[50] R. Arbuckle, S. G. Hill, D. Seddon, Zeolites 7 (1987) 438-441.
[51] I. D. Harrison, H. F. Leach, D. A. Whan, Zeolites 7 (1987) 21-27.
[52] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 5616-5624.
[53] J. Dong, Y.S. Lin, M.Z.C. Hu, R.A. Peascoe, E.A. Payzant, Microporous Mesoporous Mater. 34 (2000) 241–253.
[54] M. Johnson, Z. Li, J. Wang, Y. Yan, Thin Solid Films 515 (2007) 3164-3170.
[55] M.C. Johnson, C.M. Lew, Y. Yan, J. Wang, Scr. Mater. 58 (2008) 41–44.
[56] H. Nakamoto, H. Takahashi, Chem. Lett. 10 (1981) 1013-1016.
[57] J.L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, B. Brunard, J.F. Joly, D. Espinat, Zeolites 12 (1992) 929-935.
[58] K.S.W. Sing, D. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603-619.
[59] A. Mosca, O. Öhrman, J. Hedlund, I. Perdana, D. Creaser, Microporous Mesoporous Mater. 120 (2009) 195–205.

1.2. Compléments d'information sur les films zéolithiques hybrides ZSM-5 et EMC-1

Le phénomène de co-cristallisation est un problème majeur rencontré lors de la croissance du film de zéolithe EMC-1. En effet, bien que rarement évoqué dans la littérature dédiée au sujet, une certaine quantité de cristaux isolés est également formée lors de la synthèse *in-situ* des films zéolithiques. Ce phénomène consomme en grande partie les réactifs introduits dans le milieu réactionnel au détriment de la croissance des nuclei qui sont déposés sur les substrats. Pour concentrer la synthèse zéolithique à la surface des alliages d'aluminium, plusieurs stratégies ont donc été envisagées. Dans un premier temps, la masse de gel précurseur engagée a été diminuée au maximum. Pour cela, les éprouvettes ont été placées horizontalement au fond de la chemise en Téflon des autoclaves et de cette façon, seule la quantité nécessaire à recouvrir les substrats est soumise au traitement hydrothermal. Dans un second temps, la durée de synthèse du film de zéolithe EMC-1 a été augmentée.

1.2.1. Influence de la durée de croissance secondaire du film de zéolithe EMC-1

L'hypothèse avancée est la suivante : en réalisant des synthèses plus longues, les cristaux libres co-cristallisés se déposent par gravité sur le film zéolithique et s'y accrochent grâce aux phénomènes de redissolution et cristallisation. Pour cela, des éprouvettes d'alliage 7075 protégées par un film de zéolithe ZSM-5 ont été introduites dans le gel de croissance de la zéolithe EMC-1 et laissées à l'étuve à 110 °C pendant une période comprise entre 5 et 30 jours. Dans un premier temps, on observe que le phénomène de co-cristallisation n'est malheureusement pas réduit lors des synthèses de plus longues durées. La masse de produit co-précipitant sous forme de poudre reste constante quelles que soient les conditions (Tableau 4-1). Cette tendance est confirmée par le calcul qui montre que la très grande majorité de la silice introduite dans le gel précurseur cristallise sous forme de poudre. Par ailleurs, l'état de surface des films de zéolithe EMC-1 synthétisés après différentes durées de traitement est observé au MEB. Au bout de 5 et 10 jours, toute la surface du film de zéolithe ZSM-5 est recouverte d'un film continu de type **FAU** (Figure 4-2 a et b). Les cristaux formés après 5 jours sont néanmoins de plus petite taille et forment un film beaucoup plus fin. Après 15 et 30 jours, on observe un film discontinu présentant de nombreuses zones où la couche de zéolithe ZSM-5 apparaît (Figure 4-2 c et d). Il est cependant difficile d'expliquer ce phénomène qui semble correspondre à la redissolution partielle du film de zéolithe EMC-1, hypothèse appuyée par le fait que les cristaux

formés après 30 jours de traitement semblent plus petits que leurs homologues formés après 15 jours.

Tableau 4-1 : Masse de zéolithe co-cristallisée après différentes durées de synthèse du film de zéolithe EMC-1.

Durée de synthèse	5 jours	10 jours	15 jours	30 jours
Masse de zéolithe co-cristallisée	0,97 g	1,0 g	0,84 g	0,83 g
Rendement en SiO_2 de la co-cristallisation [(a)]	89%	99%	83%	82%

(a) Le rendement en SiO_2 de la poudre co-cristallisée est estimé à partir de la masse de poudre formée (non calcinée) et de la masse de silice contenue dans le gel précurseur engagé. La formule chimique de la maille non calcinée est déterminée en considérant un rapport molaire Si/Al de 3,8 et peut donc s'écrire de la façon suivante (Masse molaire 13281 $g.mol^{-1}$) : $Na_{40}[Si_{152}Al_{40}O_{384}]$, $(15\text{-crown-}5)_4$.

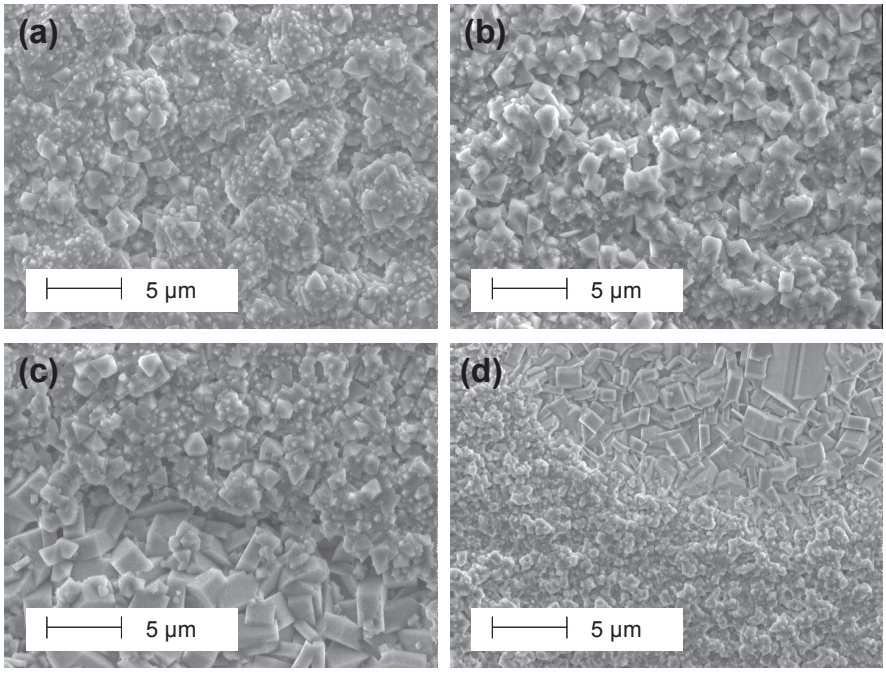


Figure 4-2 : Clichés MEB de la surface des films zéolithiques hybrides ZSM-5 et EMC-1 après une étape de croissance secondaire de la couche de type **FAU** de (a) 5 jours, (b) 10 jours, (c) 15 jours et (d) 30 jours.

Après 10 jours de synthèse, un film optimal de zéolithe EMC-1 est donc obtenu. Ce résultat est confirmé par la proportion des domaines cristallins de la structure cubique (**FAU**) et de la structure orthorhombique (**MFI**) estimée à partir des diffractogrammes de rayons X des films hybrides (Figure 4-3). Un ensemble de pics de diffraction caractéristiques de chaque zéolithe a en effet été sélectionné et l'intensité relative de ces pics a ensuite été comparée (Figure 4-4). Les rapports d'intensité entre les pics caractéristiques des types structuraux **FAU** et **MFI** sont en moyenne plus élevés après 10 jours de synthèse, ce qui confirme que la cristallinité du

film de zéolithe EMC-1 est maximale dans ces conditions. Afin de tirer une conclusion sur les quantités respectives de zéolithes, il serait néanmoins plus rigoureux d'étudier la surface des pics de diffraction.

EMC-1 (FAU)			ZSM-5 (MFI)		
	Position 2°θ	Indices de Miller		Position 2°θ	Indices de Miller
a	6,2	(1 1 1)	**1**	7,9	(1 0 1) et (0 1 1)
b	15,7	(3 3 1)	**2**	23,1	(5 0 1)
c	20,4	(4 4 0)	**3**	23,8	(1 5 1)

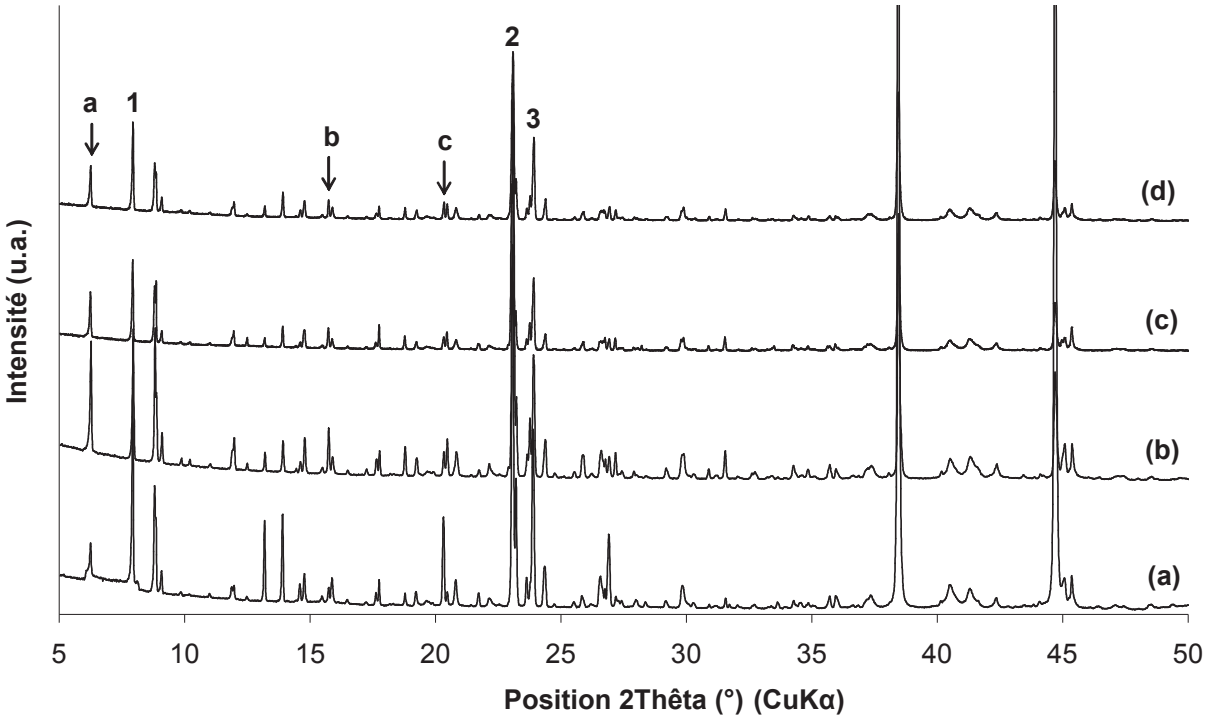


Figure 4-3 : Diffractogrames de rayons X des films zéolithiques hybrides ZSM-5 et EMC-1 après une étape de croissance secondaire de la couche de type FAU de (a) 5 jours, (b) 10 jours, (c) 15 jours et (d) 30 jours. Les pics de diffraction désignés par une lettre (**FAU**) ou par un chiffre (**MFI**) ont été sélectionnés pour étudier la proportion de chaque dommaine cristallin au sein du fim hybride (voir la Figure 4-4).

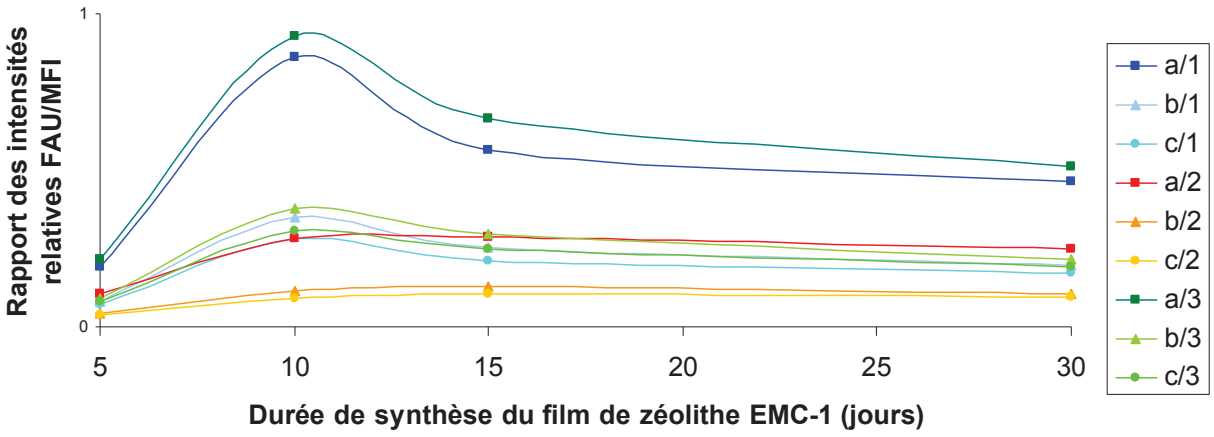
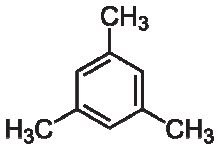


Figure 4-4 : Rapport des intensités relatives des pics de diffraction caractéristiques des zéolithes de type **FAU** et **MFI** en fonction de la durée de synthèse du film de zéolithe EMC-1.

La stratégie qui consiste à augmenter la durée de synthèse du film de zéolithe EMC-1 n'a malheureusement pas été concluante et le phénomène de co-cristallisation reste important. Un verrou chimique semble par ailleurs empêcher l'élaboration d'un film supérieur plus épais, notamment à cause de la petite taille (2 µm) des cristaux de type **FAU** qui s'organisent en monocouche à la surface du film de type **MFI**. Néanmoins, il doit être remarqué que cette fine couche de zéolithe Faujasite permet déjà d'adsorber une quantité significative de molécules organiques. Si les résultats de manométrie de n-hexane ont été exposés dans la publication ci-dessus, montrant une capacité d'adsorption des films hybrides de presque 12 % supérieure à celles d'un film de zéolithe ZSM-5, la sélectivité des matériaux hybrides a été mise en évidence au travers d'une analyse d'adsorption de mésitylène (Tableau 4-2) décrite dans le paragraphe suivant.

Tableau 4-2 : Adsorbats utilisés en manométrie d'adsorption

Adsorbat	**n-hexane**	**1,3,5-triméthylbenzène (mésitylène)**
		
Diamètre cinétique	4,3 Å	7,3 Å
SMAC[(a)]	180 mg/m^3	15 mg/m^3

(a) Space Maximum Allowable Concentration (concentration maximale autorisée à l'intérieur d'une cabine de vol habité)[5]

1.2.2. Mise en évidence de la sélectivité du matériau hybride

Les différentes ouvertures de pores des zéolithes composant le film hybride suggèrent qu'un tel matériau présente des capacités d'adsorption sélectives. En effet, si la porosité à cages des zéolithes de type **FAU** permet une capacité d'adsorption supérieure à celle des zéolithes de type **MFI**, leurs larges ouvertures de pores permet également d'adsorber des molécules de diamètre cinétique plus élevé. Afin de vérifier cette hypothèse, l'adsorption de mésitylène par un mélange physique de poudres de composition massique équivalente à celle des films hybrides a été réalisée par manométrie. En effet, si chaque alliage d'aluminium de petites dimensions est zéolithisé par 90 % de zéolithe ZSM-5 et 10 % de zéolithe EMC-1, ceci ne correspond respectivement qu'à 10 mg et 1 mg de masse effective de zéolithe par éprouvette. De ce fait, même en engageant plusieurs substrats dans l'analyse, la sensibilité de l'équipement n'est pas suffisante pour déterminer les capacités d'adsorption de la fine couche de type **FAU**. Les isothermes d'adsorption de mésitylène à 25°C dans les poudres zéolithiques pures ou le mélange sont représentées sur la Figure 4-5. Celles-ci confirment que la molécule aromatique n'est pas adsorbée dans la zéolithe ZSM-5 mais qu'environ 1 % massique est piégé dans le mélange contenant 10 % de zéolithe EMC-1. Ces résultats préliminaires laissent donc présager de l'efficacité des films zéolithiques hybrides pour une application de décontamination impliquant diverses familles de composés organiques volatils.

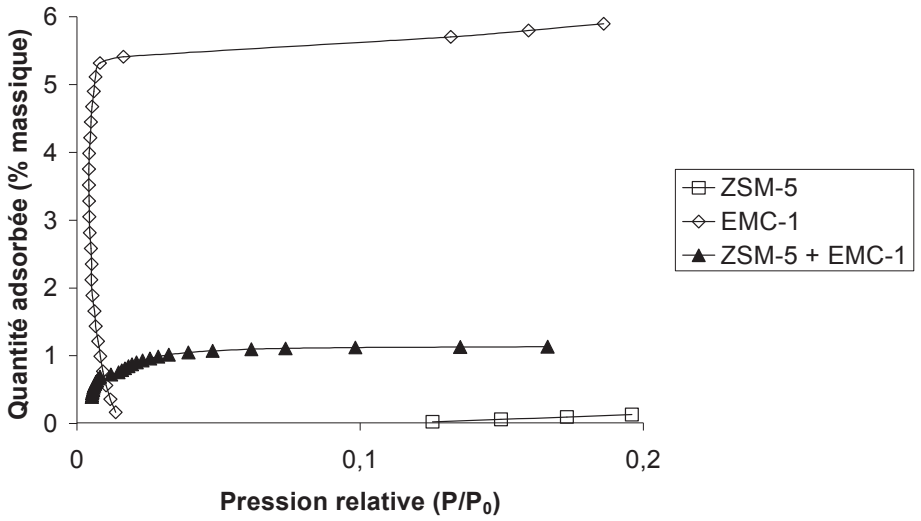


Figure 4-5 : Isothermes d'adsorption de mésitylène à 25°C dans des poudres de zéolithes ZSM-5, EMC-1 et un mélange physique composé de 90 % en masse de zéolithe ZSM-5 et 10 % de zéolithe EMC-1.

Si la zéolithe EMC-1 est intéressante pour sa porosité ouverte, rappelons qu'elle a également été sélectionnée pour son milieu de synthèse moins agressif que celui des Faujasites X et Y. De plus, cette zéolithe de type structural **FAU** présente une capacité de piégeage tout à fait identique à celle de ses homologues plus aluminés. Conjointement à la découverte de la zéolithe EMC-1, son analogue hexagonal, la zéolithe EMC-2, a été synthétisée dans des conditions similaires. Cette zéolithe de type structural **EMT** cristallise en effet à partir d'un gel précurseur de même composition chimique, l'éther couronne 18-crown-6 étant cette fois-ci utilisé comme agent structurant. Par conséquent, des films hybrides composés d'une première couche de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) et d'une seconde couche de zéolithe EMC-2 (**EMT**) ont pu être élaborés.

2. Film zéolithique hybride ZSM-5 (MFI) et EMC-2 (EMT)

Bien que de type structural différent, la structure cristalline des zéolithes EMC-1 et EMC-2 reste proche, seule la relation de symétrie entre deux cages sodalites reliant deux « feuillets Faujasite » varie d'une charpente à l'autre (voir Chapitre I, paragraphe 1.4.2.). C'est pourquoi des nanocristaux de Faujasite X ont aussi été utilisé pour ensemencer les substrats recouverts d'un film de zéolithe ZSM-5. En tout point identique au protocole de croissance secondaire de la zéolithe EMC-1, la synthèse hydrothermale de la seconde couche de zéolithe EMC-2 subit les seules modifications suivantes : l'agent structurant engagé est le 18-crown-6, et la durée de synthèse habituellement de 10 jours a été optimisée. Par ailleurs, il est à noter que contrairement aux films zéolithiques hybrides ZSM-5 et EMC-1, les films hybrides décrits dans ce paragraphe 2 ont été réalisés à partir d'une couche de zéolithe ZSM-5 composée de cristaux de grande taille (~ 20 µm). Comme cela a été mentionné dans le chapitre III, certaines synthèses de type **MFI** aboutissent en effet à un film d'épaisseur plus importante dont la densité et la continuité lui permettent d'assurer son rôle protecteur du substrat en aluminium.

2.1. Optimisation du protocole de synthèse

2.1.1. Influence de la durée de synthèse

D'après les travaux de Delprato *et al.*[3] sur la synthèse de la zéolithe EMC-2 en poudre, la durée du traitement hydrothermal nécessaire à la cristallisation de la zéolithe est de 10 jours, comme dans le cas de la zéolithe EMC-1. Cependant, lors de la croissance secondaire de la couche de type **EMT**, cette condition n'a pas été observée. En effet, d'après les clichés MEB de

la surface des films hybrides représentés sur la Figure 4-6a, la couche de zéolithe EMC-2 synthétisés après 10 jours de traitement présente une faible cristallinité, les plaquettes hexagonales caractéristiques de la morphologie des cristaux de type **EMT** commençant à peine à se former. En augmentant la durée de synthèse à 16 et 20 jours, les cristaux prennent petit à petit leur forme jusqu'à atteindre leur morphologie finale (Figure 4-6b et c). Une dernière synthèse de 26 jours a été réalisée et n'a révélé aucune différence avec le matériau soumis à un traitement de 20 jours. Les diffractogrammes de rayons X des films hybrides synthétisés après différentes durées de croissance secondaire sont représentés sur la Figure 4-7 et confirment les résultats déduits des clichés de microscopie. En effet, après 20 jours de synthèse de la couche de type **EMT**, un nombre plus important de pics de diffraction caractéristiques de la zéolithe EMC-2 sont visibles. L'évolution de la cristallinité de la couche supérieure est particulièrement mise en évidence par les trois pics situés entre $2\theta = 5°$ et 7° : après 10 jours de traitement hydrothermal, le film de zéolithe EMC-2 débute sa croissance cristalline comme l'atteste la « bosse » située dans cet intervalle angulaire ; après 16 jours, une certaine orientation préférentielle est observée selon les plans (00l), les pics situés à $2\theta = 6{,}2°$ et 18,7° étant exaltés, ce qui peut éventuellement s'expliquer par la croissance des faces hexagonales des cristaux ; enfin, un film bien cristallisé est obtenu après 20 jours de synthèse, et le diffractogramme représenté sur la Figure 4-7c correspond bien à la superposition des diffractogrammes caractéristiques de la zéolithe ZSM-5 et de la zéolithe EMC-2[6].

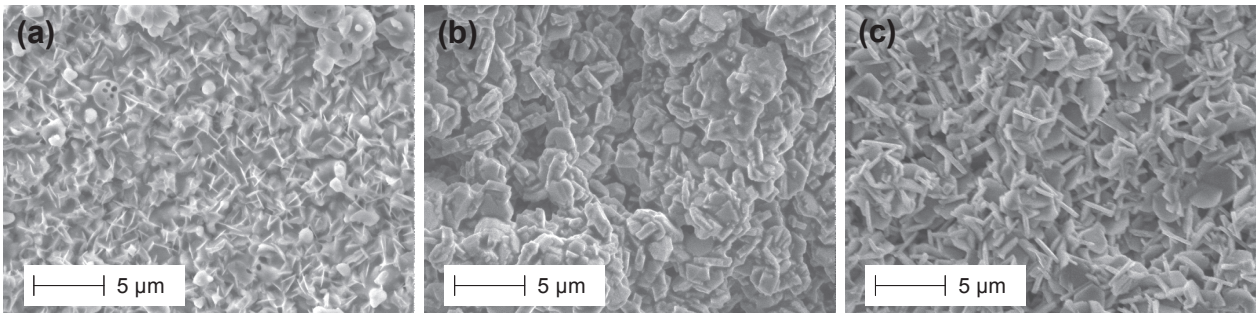


Figure 4-6 : Clichés MEB de la surface des films zéolithiques hybrides ZSM-5 et EMC-2 après une étape de croissance secondaire de la couche de type **EMT** de (a) 10 jours, (b) 16 jours et (c) 20 jours.

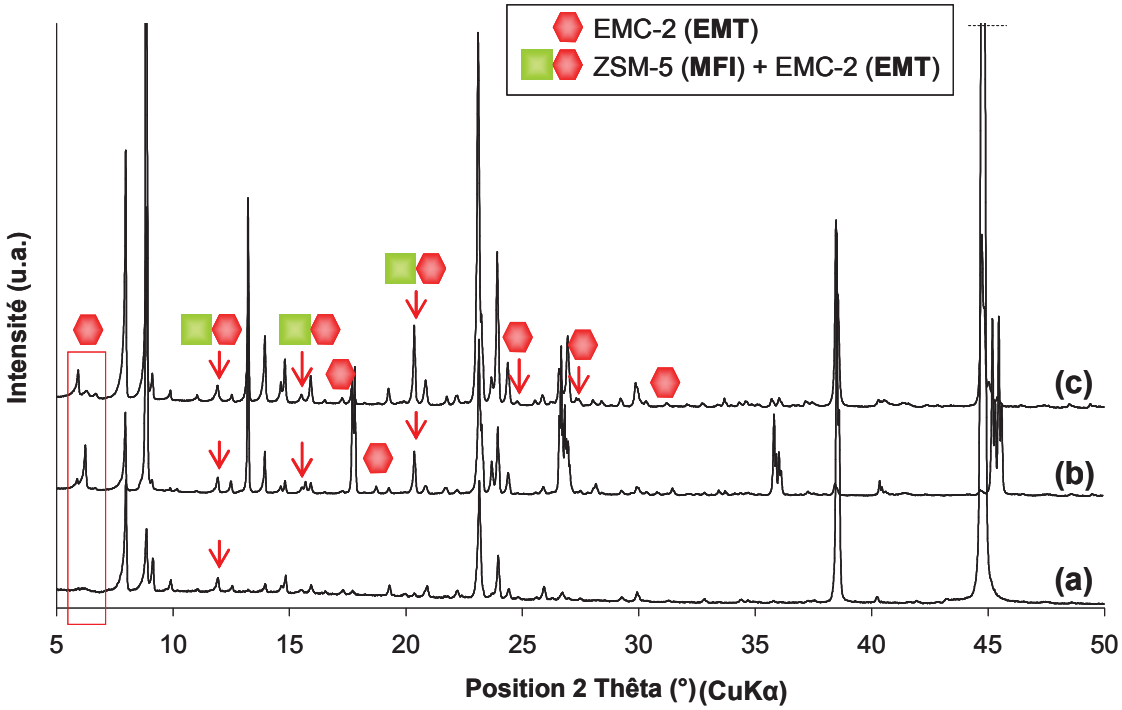


Figure 4-7 : Diffractogrammes de rayons X des films zéolithiques hybrides ZSM-5 et EMC-2 après une étape de croissance secondaire de la couche de type **EMT** de (a) 10 jours, (b) 16 jours et (c) 20 jours. Les pics non désignés correspondent à la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) ou au substrat en aluminium.

La durée optimale de croissance de la couche supérieure de type **EMT** est ainsi de 20 jours. Le film de zéolithe EMC-2 obtenu est formé par l'intercroissance de petits cristaux d'environ 1,5 à 2 µm, la tranche des plaquettes hexagonales étant principalement en contact avec les cristaux de zéolithe ZSM-5. Cet agencement, de même que la différence de taille des cristaux composant chaque couche zéolithique, est à l'origine de l'aspect des films observé au MEB à faible grossissement (Figure 4-8a). Le relief induit pas la première couche zéolithique est en effet toujours visible, et un grossissement plus important permet de visualiser la fine couche de zéolithe EMC-2 (Figure 4-8b). Par ailleurs, le protocole de synthèse optimisé de ces films hybrides a été appliqué à un alliage d'aluminium de grandes dimensions (8 x 8 cm²) grâce à l'utilisation d'un autoclave sur mesure. Les résultats sont similaires aux observations précédemment décrites pour les substrats de petites dimensions (Figure 4-8c) et cet échantillon a été envoyé au CNES pour subir un test de qualification spécifique (voir paragraphe 2.2.).

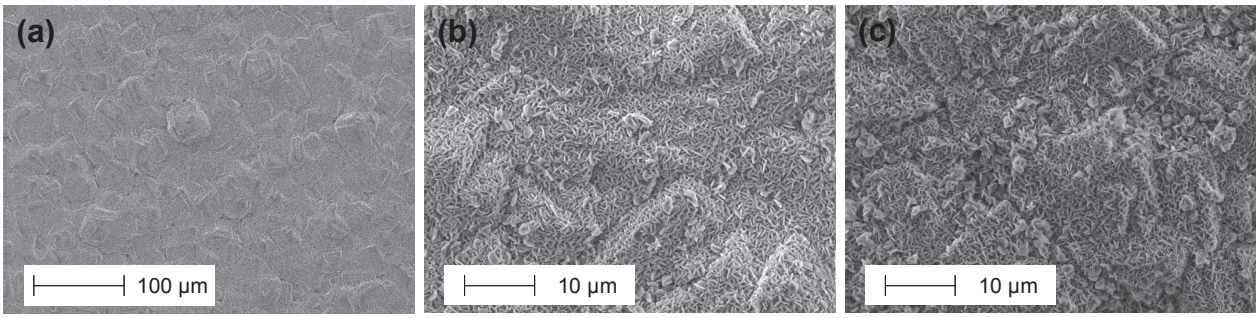


Figure 4-8 : Clichés MEB de la surface des films zéolithiques hybrides ZSM-5 et EMC-2 synthétisés dans des conditions optimisées (20 jours de croissance secondaire) sur les alliages d'aluminium (a, b) de petites dimensions (1,5 x 2 cm²) et (c) de grandes dimensions (8 x 8 cm²).

2.1.2. Influence de l'étape d'ensemencement

Si les nanocristaux de type **FAU** ont fait leur preuve en tant qu'initiateur de croissance de la couche zéolithique de type **EMT**, les travaux récents de Ng *et al.*[7] nous ont poussé à expérimenter un nouveau type de germes. En effet, des nanocristaux de zéolithe EMC-2 ont été formés pour la première fois en 2012 par ces auteurs et la synthèse a pu être reproduite au laboratoire. Le protocole détaillé et les caractéristiques de ces nanocristaux de type **EMT** sont exposés en Annexe A-1. Un alliage d'aluminium recouvert d'une première couche de zéolithe ZSM-5 et ensemencé à partir d'une suspension de nanocristaux de zéolite EMC-2 a donc été immergé dans le gel précurseur de croissance, puis soumis à un traitement hydrothermal de 20 jours.

Les résultats sont repésentés sur la Figure 4-9 où la présence d'une phase cristalline parasite, la zéolithe P (**GIS**), est observée à la fois sur le diffractogramme de rayons X et le cliché MEB. L'étape de nucléation, modifiée par l'utilisation de nanocristaux de zéolithe EMC-2 plutôt que Faujasite X, semble donc avoir un rôle essentiel dans la cristallisation de la seconde couche de type **EMT**. A l'heure actuelle, ces expériences préliminaires ne nous fournissent pas suffisement d'éléments de réponse pour expliquer la formation d'une phase parasite.

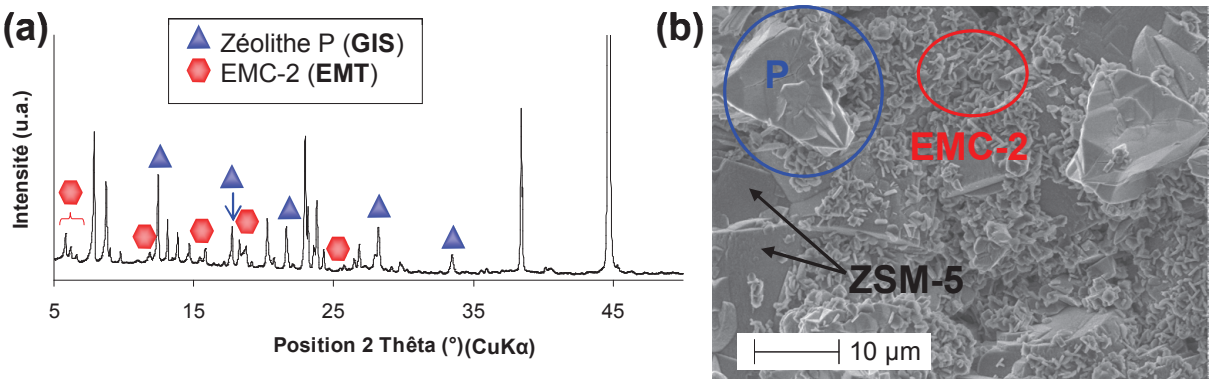


Figure 4-9 : (a) Diffractogramme de rayons X (les pics de diffraction non désignés sont caractéristiques de la zéolithe ZSM-5) et (b) Cliché MEB du film zéolithique hybride ZSM-5 et EMC-2 synthétisé avec un ensemencement par des nanocristaux de zéolithe EMC-2.

2.2. Caractérisation mécanique

Afin d'évaluer l'adhésion des films zéolithiques à l'alliage d'aluminium, un test de rayure a été effectué sur le film monocouche de zéolithe ZSM-5 et sur le film hybride ZSM-5 et EMC-2. Les résultats résumés sur la Figure 4-10 montrent un comportement analogue des deux matériaux, la charge critique nécessaire à arracher les revêtements zéolithiques étant du même ordre de grandeur. Elle correspond respectivement à 10 N pour le film de type **MFI** (taille des cristaux ~ 20 µm) et à 11,6 N pour le film hybride **MFI** et **EMT**. La grande rugosité de surface des échantillons est à l'origine de résultats plus dispersés que lorsque la rayure est effectuée sur des surfaces lisses : le faible écart observé entre les deux charges critiques n'est donc pas significatif. Cet état de surface rugueux est visible sur les courbes de profondeurs de pénétration de l'indenteur par la présence de nombreux pics tout au long de la rayure. Sur les panoramas des rayures observées au microscope optique, les premières taches claires qui témoignent de l'apparition du substrat métallique, interviennent dans des zones voisines et cette tendance est confirmée par les courbes de profondeur de pénétration. En effet, qu'il s'agisse de la courbe de profondeur effective (h_{eff}) ou résiduelle (h_{res}), les tracés correspondant au film de zéolithe ZSM-5 ou au film hybride ZSM-5 et EMC-2 sont superposables. Le comportement quasi-élastique du matériau (film + substrat) est donc à chaque fois vérifié, comme l'atteste la faible profondeur de pénétration résiduelle observée pour des charges inférieures à Lc (h_{res} ~ 1 µm). L'amplitude des sauts correspond de plus à l'épaisseur des couches zéolithiques (entre 20 et 25 µm, le film de zéolithe ZSM-5 étant formés de cristaux de cette taille organisés en monocouche). Nous pouvons donc conclure de la bonne adhésion des deux couches zéolithiques entre elles puisqu'un seul saut, et donc une seule charge critique, est observé lors de la rayure du film hybride. Un arrachement

précoce du film de zéolithe EMC-2 se serait traduit par un premier saut de profondeur de pénétration intervenant pour des charges normales plus faibles.

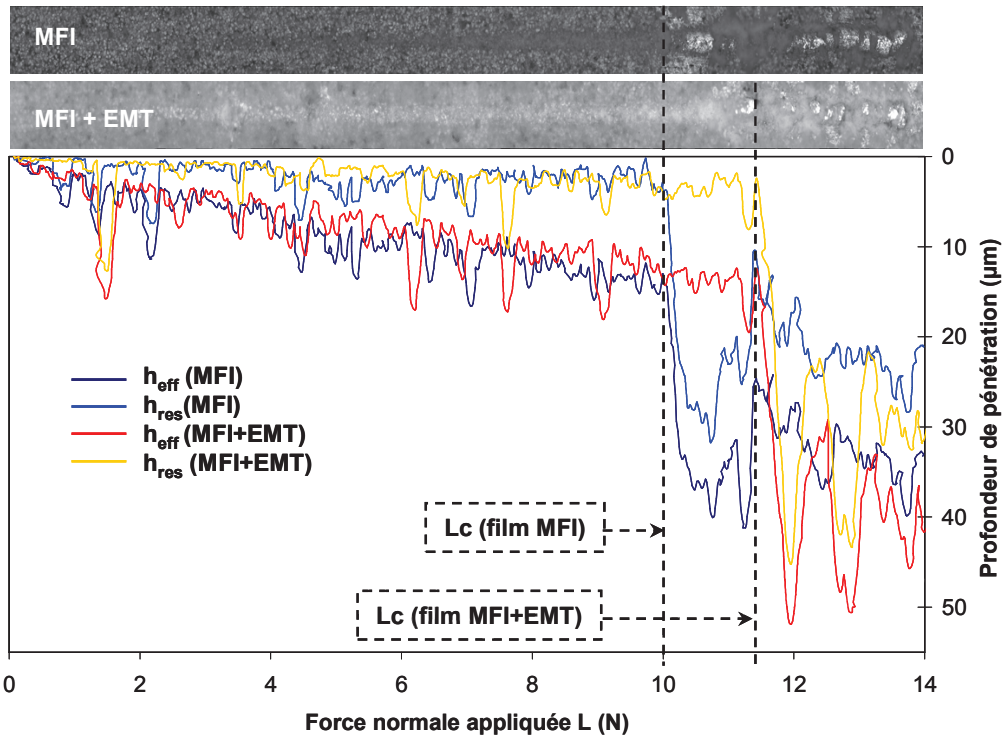


Figure 4-10 : Résultats des tests de rayure effectués sur le film de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) et sur le film hybride ZSM-5 (**MFI**) et EMC-2 (**EMT**). Lc désigne les charges critiques.

Comme cela a été décrit dans le chapitre III consacré au film de zéolithe ZSM-5, une charge critique aux alentours de 10 N atteste également de la bonne adhésion du film zéolithique au substrat en aluminium. Pour confirmer ce résultat, les films zéolithiques monocouche ou hybrides (ZSM-5 et EMC-2) synthétisés sur les alliages d'aluminium de grandes dimensions ont été soumis à un autre test d'adhésion réalisé au CNES. Le programme de qualification des peintures utilisées pour des applications aérospatiales a en effet été appliqué à nos échantillons. Ce programme consiste à comparer l'état du revêtement avant et après qu'il ait été soumis à 200 cycles thermiques de -170°C à +130°C pendant environ 10 jours (Figure 4-11a). Pour cela, le test normalisé ISO 2409, ou test de quadrillage décrit dans le chapitre bibliographique (paragraphe 5.2.3.), a été utilisé. Les résultats sont très satisfaisants puisqu'avant et après le cyclage thermique, tous les matériaux sont de Classe 0 (norme ISO) : le quadrillage est intact après application puis retrait du ruban adhésif (Figure 4-11b). L'adhésion est donc excellente et les matériaux élaborés au cours de cette thèse sont donc qualifiés pour une application aérospatiale. Il est cependant à noter que le ruban adhésif appliqué sur le film hybride avant et après cyclage thermique apparaît blanchi. Ceci peut être expliqué par la présence de cristaux de zéolithe EMC-2

dans les espaces inter-grains formés par le film de zéolithe ZSM-5. Ces cristaux moins enchevêtrés et visibles sur la Figure 4-8 semblent moins bien adhérer à la surface, et pourraient donc être retirés par l'adhésif. Une observation plus fine de la zone quadrillée permettrait de valider cette hypothèse (expérience prévue au CNES).

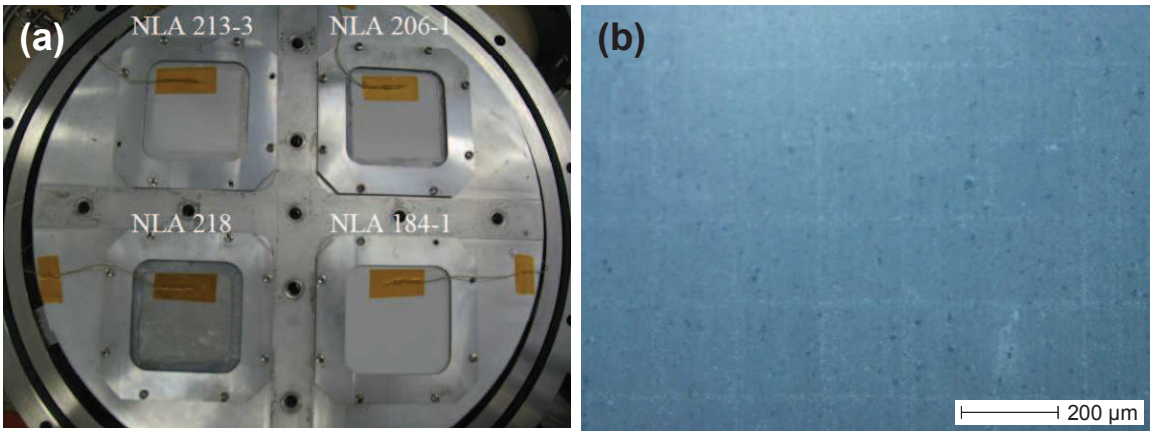


Figure 4-11 : (a) Localisation des éprouvettes de grandes dimensions (8x8 cm²) dans le caisson de vide thermique du CNES utilisé pour réaliser les cyclages thermiques, (b) Aspect du film zéolithique hybride de type **MFI** et **EMT** observé au microscope optique après le test de quadrillage ISO 2409.

Enfin, parmi les zéolithes à fort intérêt pour l'adsorption de molécules gênant le bon fonctionnement du matériel embarqué des satellites, la zéolithe Bêta apparaît comme l'une des plus efficaces. Des films zéolithiques hybrides composés d'une première couche de zéolithe ZSM-5 et d'une seconde couche de zéolithe Bêta ont donc été synthétisés et ces matériaux sont décrits en détail ci-après.

3. Film zéolithique hybride ZSM-5 (MFI) et Bêta (*BEA)

Lorsqu'elle est purement silicique, la zéolithe Bêta est hydrophobe et adsorbe les composés organiques volatils de façon efficace. Dans la majorité des cas, cette zéolithe cristallise en milieu fluoré, comme les films de zéolithe Bêta synthétisés sur des lames de verres décrits dans la thèse d'A. Jakob[8]. Dans un premier temps, le même protocole par ensemencement et croissance secondaire a donc été rigoureusement repris et appliqué aux alliages d'aluminium protégés par la zéolithe ZSM-5. Il est alors apparu que le gel de synthèse attaque sévèrement le substrat en aluminium : la zéolithe ZSM-5 est dissoute par le milieu fluoré, laissant l'alliage d'aluminium accessible (Figure 4-12). Le gel de synthèse semble plus particulièrement dissoudre

puis oxyder l'aluminium des substrats puisqu'il y a formation de boéhmite AlO(OH), caractérisée par sa morphologie en fines plaquettes agglomérées.

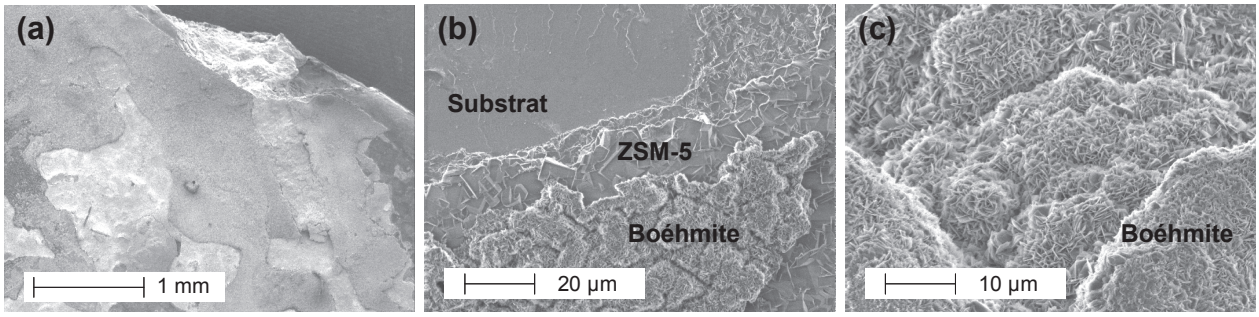


Figure 4-12 : Clichés MEB de la surface d'un échantillon protégé par la zéolithe ZSM-5, immergé dans un gel de synthèse fluoré de la zéolithe Bêta purement silicique puis soumis au traitement hydrotheral.

L'utilisation d'alliages d'aluminium pour la synthèse de films zéolithiques *in-situ* est donc incompatible avec le milieu réactionnel fluoré. Dans un cas particulier, la zéolithe Bêta purement silicique peut être synthétisée en milieu alcalin : van der Waal *et al.*[9] utilisent pour cela le cation dibenzyl dimethylammonium comme agent structurant. Cependant, cette molécule organique n'est pas un réactif commercial et sa synthèse préalable augmenterait de façon non négligeable le nombre d'étapes nécessaires à l'élaboration des films de zéolithe Bêta. Ce protocole n'a donc pas été retenu.

En revanche, de porosité identique aux zéosils et bien qu'un phénomène de co-adsorption d'eau puisse avoir lieu, les zéolithes Bêta alumino-siliciques présentent des propriétés d'adsorption tout à fait satisfaisantes vis-à-vis des polluants rencontrés en orbite. Elles offrent de plus l'avantage essentiel d'être synthétisées en milieu alcalin et pour nos travaux, nous nous sommes appuyés sur les protocoles proposés par Mitra *et al.*[10] pour la synthèse de films de zéolithe Bêta sur des substrats métalliques (alliage d'aluminium 6061 et acier inoxydable). En effet, comme le détaille l'article ci-dessous, des films hybrides ZSM-5 et Bêta ont été synthétisés sur les alliages d'aluminium selon un protocole général en trois étapes identique à celui utilisé pour les autres films hybrides de ce chapitre. Les modes opératoire de la littérature ont été adaptés et optimisés pour assurer la croissance secondaire de la couche supérieure de type ***BEA**. La synthèse d'un film composé de zéolithe Bêta pure, sans apparition de phase zéolithique parasite telle que la zéolithe ZSM-12 (**MTW**), est fortement influencée par la composition chimique du gel précurseur de synthèse, et plus particulièrement par son rapport molaire Si/Al. Ce dernier paramètre influence également le phénomène de co-cristallisation qui n'est pas observé pour certaines conditions de synthèse. Par ailleurs, l'étape d'ensemencement des

substrats par des nanocristaux de zéolithe Bêta, de même que la réalisation de traitements hydrothermaux successifs, assurent la formation d'un film de zéolithe Bêta continu de 500 nm d'épaisseur. L'apport de cette fine couche est visible sur les isothermes d'adsorption d'azote qui prouvent que toute la porosité du film hybride est accessible. Plusieurs passages dans un bain à ultrasons ont par ailleurs permis de valider l'adhésion de la seconde couche zéolithique au film de zéolithe ZSM-5.

Publication acceptée dans le journal *Microporous and Mesoporous Materials* (Elsevier)

MFI/*BEA hybrid coating on aluminum alloys[11]

N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, J. Patarin, D. Faye

DOI : 10.1016/j.micromeso.2012.04.057

Disponible en ligne depuis le 10 mai 2012

ARTICLE IN PRESS

Microporous and Mesoporous Materials xxx (2012) xxx–xxx

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

MFI/*BEA hybrid coating on aluminum alloys

Natacha Lauridant [a], T. Jean Daou [a,*], Gilles Arnold [b], Joël Patarin [a], Delphine Faye [c]

[a] Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), LRC CNRS 7228, Université de Haute-Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

[b] Equipe Propriétés Physiques et Mécaniques des Revêtements (PPMR), Laboratoire de Physique et Mécanique Textile (LPMT), EA 7189 conventionnée au CNRS, IUT de Mulhouse, 61 rue Albert Camus, 68093 Mulhouse Cedex, France

[c] Service Laboratoires & Expertise, Centre National d'Etudes Spatiales (CNES), 18 avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse Cedex 9, France

ARTICLE INFO

Article history:
Available online xxxx

Keywords:
Bi-layered film
Aluminum substrate
Secondary growth method
Zeolite

ABSTRACT

Hybrid bi-layered film composed of a thick layer of ZSM-5 zeolite (MFI structure-type) and a thin layer of Beta zeolite (*BEA structure-type) is synthesized on aluminum alloys widely used in aerospace industry. In the first step, the bottom MFI layer is formed by direct hydrothermal synthesis on aluminum substrates. In the second step, the ZSM-5 film is seeded with zeolite Beta nanocrystals followed by a secondary growth of the *BEA layer using two starting gel compositions. Depending on the Si/Al molar ratio of the starting solution, ZSM-12 zeolite can also crystallise as an impurity phase. It is shown that the crystallisation step of the top layer is faster using zeolite Beta seeds. The sorption capacity of the hybrid film determined by nitrogen adsorption–desorption measurements is promising for technological uses in space decontamination.

© 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

The ordered microporous network of zeolites has raised great interest in preparing films and membranes that present attractive applications in various industrial fields. This interest is mainly due to the unique porosity of zeolite films and membranes accompanied by their thermal and chemical stability. When zeolites are coated on porous substrates, the materials are successfully used as separation membranes [1,2]. On dense supports, zeolite films have been proposed as efficient catalysts [3–5], gas and chemical sensors [6,7], microelectronic devices [8–10], anti-microbial coating [11–13] and corrosion resistant systems [14–16]. Zeolite properties depend on their structure-type and chemical composition (isomorphous substitution of Si by Al, Fe, B, Ge, ...): they display size and shape selectivity as well as hydrophilicity when Al content increases. By combining functions and characteristics of single-layered film, multi-layered zeolite films are then promising materials to enhance and expand their performances. In this sense, Lai et al. patented composite zeolite membranes comprised of two or more zeolite layers and prepared ZSM-5/Silicalite-1 membranes [17]. Sandwich MFI films with a gradient of chemical composition have been also described by Li et al. [18]. Composed by different structure-types of zeolite, bi-layered or hybrid membranes have greatly improved the separation of organic-organic or water-organic mixtures [19–22]. Moreover, on dense metallic supports, anti-microbial properties of low-silica zeolites (LSZ) such as Y zeolite (FAU) or zeolite A (LTA) (in their exchanged forms) are combined to the good corrosion resistance properties of high-silica zeolites [23,24]. Unfortunately, these previous syntheses on dense metallic supports are mostly time-consuming (four steps are needed for the formation of the MFI/FAU hybrid film) and result in most of the time on MFI crystalline matrix surrounding the LSZ crystals (in the case of LTA).

To our knowledge, synthesis and characterisation of composite films combining the properties of the commercially most important zeolites MFI and *BEA structure-types have not been reported. Due to different pore sizes of each zeolite, such a hybrid material could be interesting for volatile organic compounds removal and pollutants adsorption. Indeed, both MFI and *BEA-type zeolites are used for their sorption properties [25–28]. MFI-type zeolites are characterised by a 10 member ring opening porous system and are known for offering high shape selectivity. With a Si/Al molar ratio varying from 10 to 500, the ZSM-5 is one of the zeolites presenting the MFI type structure. Beta zeolite (*BEA type structure) displays a three-dimensional large pore network (12 member ring opening) and crystallises as an intergrowth of two or three polymorphs. As Beta pores are bigger than MFI ones, molecules with larger kinetic diameters can be adsorbed in its porosity.

In the present work, the synthesis and characterisation of a supported bi-layered film composed by a bottom layer of ZSM-5 zeolite and a top layer of Beta zeolite is discussed. The substrates are dense aluminum alloys (6061 and 7075) widely used in aerospace field due to their high mechanical strength and light weight. Two consecutive hydrothermal treatments have been performed: first,

* Corresponding author. Tel.: +33 3 89 33 67 39; fax: +33 3 89 33 68 85.
E-mail address: jean.daou@uha.fr (T. Jean Daou).

1387-1811/$ - see front matter © 2012 Elsevier Inc. All rights reserved.
http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057

Please cite this article in press as: N. Lauridant et al., Micropor. Mesopor. Mater. (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057

in situ crystallisation allows the formation of the MFI-type layer in one step; secondly, the *BEA-type film is synthesized with a two-steps method including seeding and secondary growth. Microstructural properties of the final materials have been investigated by X-ray diffraction (XRD) and scanning electron microscopy (SEM) while textural properties (pore volume) have been assessed by nitrogen sorption measurements.

2. Experimental section

Hybrid films composed by MFI and *BEA-type zeolites have been synthesized on aluminum alloys using an overall method given in Fig. 1. After substrate pre-treatment, the bottom layer of MFI zeolite was formed by a one-step synthesis while the top layer of *BEA zeolite resulted in a two-steps method.

2.1. Materials

6061 and 7075 aluminum alloys (AA) were used in this study. A sheet of AA 6061 (Alfa Aesar, 2.3 mm thick) was cut into 1.5×2 cm^2 substrates while AA 7075 was commercially purchased in $1.5 \times 2 \times 0.2$ cm^3 plate from SAP Micromécanique (Ambres, Fr.). Pre-treatment of the substrates was described in our previous paper [25] and consists in cleaning the pieces of alloys in an aqueous solution of detergent (Alconox, 3 g in 400 mL of distilled water) heated to 60 °C for 1 h. This step aims to create a rougher surface of the aluminum substrates which may increase the number of anchoring points for zeolite nuclei. The aluminum plates were finally rinsed with distilled water and dried at 70 °C before being cooled down to ambient temperature.

As described hereafter, chemical reagents of analytical grade were used to prepare the starting solutions for each synthesis steps.

2.2. Synthesis of the ZSM-5 bottom layer

The bottom layer was formed by *in situ* crystallisation of the MFI-type zeolite on aluminum alloy substrates as described in our previous paper [25]. The chemical reagents used in this step were aluminum powder (99.95 wt.%, Aldrich), sodium hydroxide (99.99 wt.%, Riedel de Haën), tetraethylorthosilicate (98 wt.%, Aldrich), tetrapropylammonium hydroxide (40 wt.%, aqueous solution, Aldrich) and distilled water. Four vertically fixed substrates were immersed into a clear solution of molecular composition 0.08 $(TPA)_2O$:0.32 Na_2O:1 SiO_2:92 H_2O: 0.0009 Al_2O_3 in a 48 mL Teflon lined stainless steel autoclave (Top Industrie, Fr.) and heated at 180 °C for 24 h. When the autoclave reached the ambient temperature, the coated substrates were rinsed with distilled water and placed in an ultrasonic bath for a few minutes to remove the loosely attached crystals. The samples were finally dried at 70 °C for one night.

2.3. Synthesis of the top layer of zeolite Beta (*BEA)

2.3.1. Seeds preparation

The preparation of Beta seed crystals and procedure for seeding the substrates was described by Jakob et al. for the synthesis of Beta films on silica glass slide [26]. A precursor solution of molecular composition 0.35 Na_2O:4.5 $(TEA)_2O$:0.5 Al_2O_3:25 SiO_2:295 H_2O was hydrothermally treated at 95 °C for 9 days in a polypropylene bottle. The chemical reagents used were aluminum isopropoxide (98 wt.%, Aldrich), tetraethylammonium hydroxide (TEAOH, 35 wt.% in aqueous solution, Aldrich), sodium hydroxide (99.99 wt.%, Riedel de Haën) and silica powder resulting from the lyophilisation of colloidal silica (Ludox AS-40, Aldrich). The resulting milky solution of Beta seeds was purified by several centrifugation–dispersion cycles in distilled water (at 20000 rpm for 30 min). The pH of the colloidal suspension was then adjusted to 9 with 0.1 M NH_3 solution. This solution was then used to seed the substrates. To have a fine powder suitable for characterisation techniques, a small amount of Beta colloidal suspension was dried by lyophilisation.

2.3.2. Seeding step and secondary growth method

The aluminum substrates coated by the first layer of MFI zeolite were placed in a cationic polymer solution (poly(diallyldimethylammonium) chloride 1% wt., Aldrich) to reverse the negative charge of the ZSM-5 layer surface. The coated substrate was then immersed in the prepared zeolite Beta colloidal suspension. A strong electrostatic interaction between the positively charged surface and the negatively charged zeolite nanocrystals is thus promoted.

The MFI-coated (without seeding) or the seeded substrates were then treated in a solution of molar composition x Na_2SiO_3:100 SiO_2:25 $(TEA)_2O$:1050 H_2O, where $x = 4$ (sample A) or 8 (sample B). The chemical reagents used for this step were sodium metasilicate pentahydrate (Na_2SiO_3, $5H_2O$, 99 wt.%, Prolabo) and tetraethylammonium hydroxide (TEAOH, 35 wt.% in aqueous solution, Aldrich). The other silica sources were colloidal silica (Ludox AS-40, Aldrich) or silica gel (63–200 μm, Sigma–Aldrich) for sample A and sample B, respectively. The substrates were vertically fixed in a Teflon lined stainless steel autoclave using a Teflon holder and immersed in the prepared solutions for hydrothermal treatment at 140 °C for 4 days (sample A) or 150 °C for 3 days (sample B). The as-synthesized films were finally rinsed with distilled water, placed in an ultrasonic bath for a few minutes to remove the loosely attached crystals and dried at 70 °C for one night.

In order to remove the templates occluded in zeolite pores (tetrapropyl ammonium for the bottom ZSM-5 film and tetraethyl

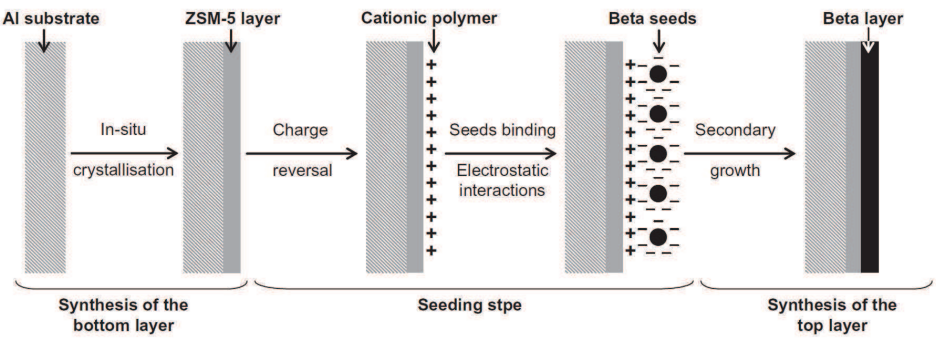


Fig. 1. Scheme representing the overall method for the synthesis of a bi-layer film composed by a bottom layer of ZSM-5 (MFI) zeolite and a top layer of Beta (*BEA) zeolite.

Please cite this article in press as: N. Lauridant et al., Micropor. Mesopor. Mater. (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057

ammonium for the top Beta film), the final samples were calcined at 550 °C during 5 h with a plateau at 380 °C (1 h) and a low temperature ramp of 1 °C per minute.

2.4. Characterisations

The size of Beta zeolite seeds in colloidal suspension was measured by dynamic light scattering (Malvern HPPS-ET). The freeze-dried seeds and the excess powder formed during the secondary growth step were characterised by a conventional X-ray diffractometer. The coated aluminum substrates were studied with an X-ray diffractometer fitted for flat samples (PANanalytical, X'Pert Pro MPD) and unit cell parameters were refined thanks to the Win X Pow software. The surface morphology and homogeneity of the different zeolites films were investigated with a scanning electron microscope (Philips XL30 FEG). Complete nitrogen adsorption–desorption isotherms were obtained with a Micromeritics ASAP 2420 apparatus with adapted tubes for alloy substrates. The microporous volume was determined by the *t*-plot method. Prior to experiments, the coated substrates were outgassed to a residual pressure of less than 0.8 Pa at 350 °C for 15 h.

3. Results and discussion

3.1. Synthesis of the ZSM-5 bottom layer

The direct one-step synthesis of the ZSM-5 bottom layer has been optimised to obtain a continuous and well inter-grown film on both aluminum alloys (6061 and 7075) [25]. By increasing the synthesis time to 24 h at 180 °C, a dense film is observed on SEM images represented in Fig. 2b and c. The XRD pattern of the bottom layer is characteristic of the ZSM-5 zeolite and the most intense peaks at 38.5° and 44.7° 2θ correspond to the aluminum substrate (Fig. 3). After slow calcination at 550 °C under air, the XRD pattern of the ZSM-5 layer can be indexed in the orthorhombic symmetry, which reveals that the silicon to aluminum molar ratio of the zeolite film is below 80 [29]. More precisely, the Si/Al ratio was assessed to 15 according to the relationship existing between the aluminum composition and the volume of the unit cell [30] determined by Werner's algorithm refinement [31]. Compared to the composition of the ZSM-5 synthesis solution (Si/Al = 600), it can be conclude that part of the aluminum from the substrate is incorporated into the zeolite framework. This interaction ensures a good adhesion of the bottom layer toward the aluminum alloys.

3.2. Synthesis of the Beta top layer

3.2.1. The seeding step

The Beta seeds used for the secondary growth method were characterised by XRD and DLS measurements. As can be seen in Fig. 4a, the seed crystals display a standard *BEA-type XRD pattern

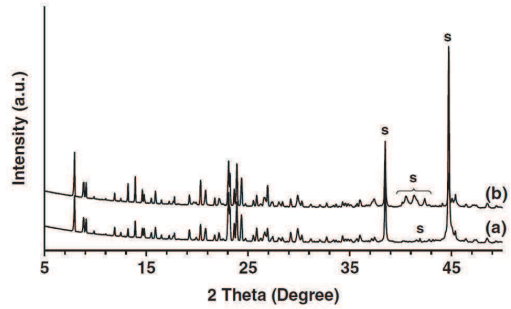


Fig. 3. XRD patterns of the as-synthesized ZSM-5 layer on (a) 6061 and (b) 7075 aluminum alloys. 's' denotes peaks of aluminum alloy substrates.

with slight peak broadening due to the disordered structure and the small size of the Beta zeolite crystals. Indeed, the DLS measurement confirms this trend, showing crystals with homogeneous size of approximately 100 nm (Fig. 4b). After charge reversal, the ZSM-5 bottom layer was seeded by immersing the sample in a colloidal suspension of Beta seeds. The efficiency of this seeding step was assessed by SEM inspection: the presence of nanoscale seeds which are homogeneously attached to the ZSM-5 bottom layer is then clearly evidenced in Fig. 5a and b.

3.2.2. Influence of the starting gel composition

In the final step, aluminum substrates coated by the seeded ZSM-5 layer underwent various hydrothermal conditions depending on the sodium metasilicate composition and the silica source of the starting solution. The results of this secondary growth step are reported in Table 1. Whatever the nature of the aluminum alloys, the final materials are very similar. Therefore, the results obtained on the different substrates will be randomly presented in this paper. The resulting films were subjected to an XRD study. The formation of hybrid films composed by two zeolites for sample A (ZSM-5, Beta) or three zeolites for sample B (ZSM-5, Beta and ZSM-12) are shown in Fig. 6. Given the low amount of Beta zeolite deposited on the substrates, only the most intense characteristic peak at $2\theta = 22.5°$ is visible. The ZSM-12 zeolite belongs to the MTW structure-type and is characterised by a one-dimensional channel system with 12 member ring opening ($5.9 \times 5.6 \times 6.0$ Å^3). As it will be clarify hereafter, the synthesis conditions of the MTW-type zeolite are close to those of *BEA-type zeolite, which can explain the co-crystallisation of the two crystalline phases.

SEM images confirm the formation of hybrid films. For low concentration of sodium metasilicate (sample A), the top layer is composed by the pure Beta crystalline phase. The *BEA-type crystals are organised in a thin layer of 500 nm which overlays the bigger crystals of the ZSM-5 bottom layer (~8 μm). The relief given by the MFI inter-grown crystals is still visible in low magnification

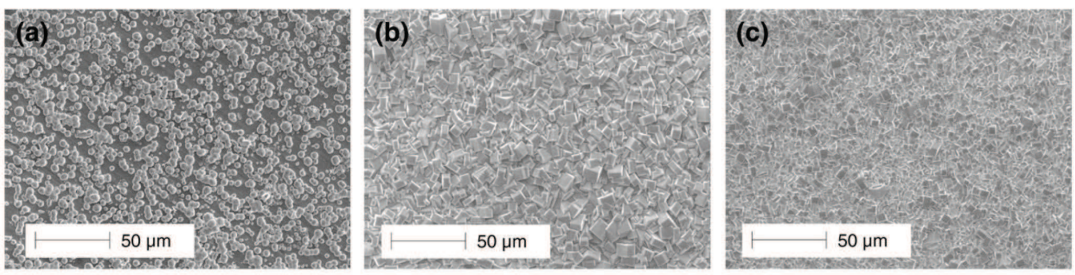


Fig. 2. SEM images of the ZSM-5 film grown on aluminum alloys (a and b) 7075 and (c) 6061 after (a) 16 h at 175 °C and (b and c) 24 h at 180 °C.

Please cite this article in press as: N. Lauridant et al., Micropor. Mesopor. Mater. (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057

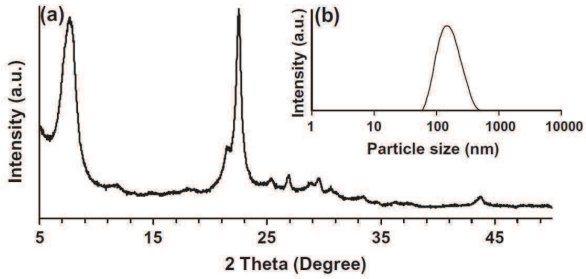


Fig. 4. (a) XRD pattern and (b) particle size distribution measured by DLS of Beta nanocrystals used for the substrates seeding.

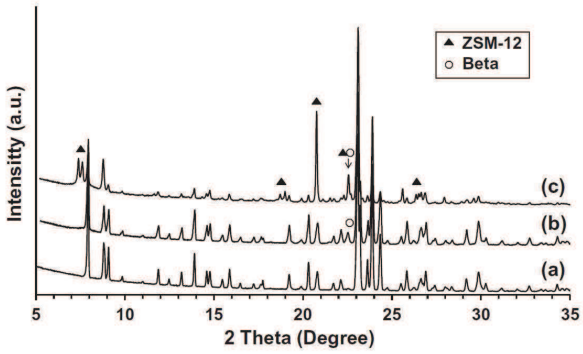


Fig. 6. XRD patterns of zeolite films grown on 6061 aluminum alloy. The top layer of hybrid films (*BEA-type zeolite) was synthesized with the following starting gel composition: x Na_2SiO_3:100 SiO_2:25 $(TEA)_2O$:1050 H_2O where x = 4 or 8. (a) ZSM-5 bottom layer, (b) sample A synthesized with x = 4 and (c) sample B synthesized with x = 8.

SEM image of the hybrid film (Fig. 7a and b). When the sodium metasilicate increases in the starting solution, it can be observed that the top layer entirely overlays the ZSM-5 film which is no longer apparent. Some crystals display the typical morphology of Beta zeolite while bigger particles correspond to ZSM-12 zeolite (Fig. 7c and d).

The amount of sodium metasilicate in the starting solution is a key factor influencing the crystallisation of the pure Beta phase. It is well known that ZSM-12 zeolite crystallised as an impurity phase at higher Si/Al molar ratios, especially for high temperature synthesis and long crystallisation time [32]. The presence of alkali cations as sodium cations also promotes the formation of the ZSM-12 phase [33]. In their pure silica forms, the MTW-type is besides thermodynamically more stable than the *BEA-type [34] and is preferentially obtained in hydroxyl medium. Moreover, the procedures used to synthesise the Beta top layer of sample B was primary described by Mitra et al. [16] for the formation of high silica *BEA monolayer on 6061 aluminum alloy. In this case, no aluminum source was added to the starting solution because of the substrate nature. As it has been aforementioned for the ZSM-5 bottom layer, the aluminum in the zeolite film came from substrate leaching. Indeed, strong interactions occurred between the surface of the substrate and the starting solution in the synthesis conditions. In our experiment, the *BEA-type film is grown on a MFI base layer which reduces the influence of the substrate on the top layer crystallisation. Thus, the bulk crystallisation conditions (without Al source) take over and ZSM-12 synthesis is promoted. The Beta crystals present in the top layer in sample B could have been formed from the slight aluminum substrate leaching (through ZSM-5 bottom layer) which acts as nutriment source. To some extent, Salomon et al. [35] observed the same phenomenon while studying the synthesis of a mordenite/ZSM-5/chabazite membrane: if the MOR phase is expected according to the precursor gel composition, the leaching of alumina substrate in the synthesis media leads to the formation of MFI and CHA-type zeolite as impurities.

The mass of coated zeolite from the bottom layer and from the top layer was assessed by weighing the sample before and after each crystallisation step. Thus, it can be concluding that the as-synthesized ZSM-5 film corresponds to 20.8 mg of zeolite and the top layer to 0.7 mg of Beta zeolite (in case of sample A) on each aluminum plate. The hybrid film is composed by 96.7 wt.% of ZSM-5 and 3.3 wt.% of Beta zeolite, which confirms the previous observations

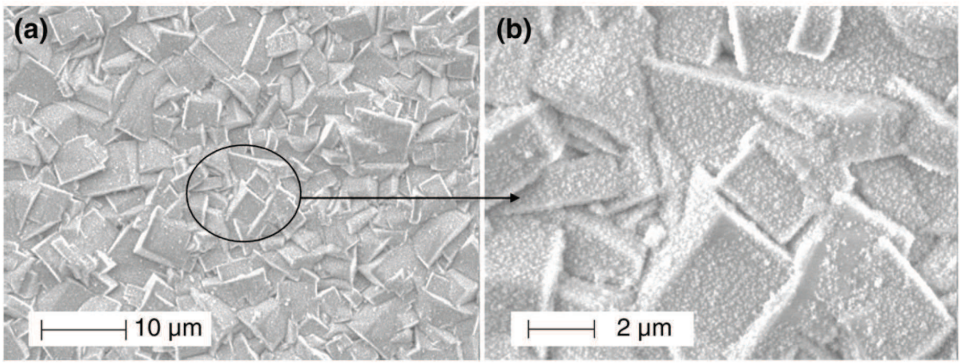


Fig. 5. Low (a) and high (b) magnification SEM views of the ZSM-5 bottom layer seeded with Beta nanocrystals.

Table 1
Preparation of the bi-layered zeolite films: results of the secondary growth step.

Sample	Na_2SiO_3 composition in the starting solution[a]	Synthesis conditions	Top layer composition
A	x = 4	140 °C, 3 days	Beta
B	x = 8	150 °C, 4 days	Beta + ZSM-12

[a] Molar composition of the starting solution: x Na_2SiO_3:100 SiO_2:25 $(TEA)_2O$:1050 H_2O.

Please cite this article in press as: N. Lauridant et al., Micropor. Mesopor. Mater. (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057

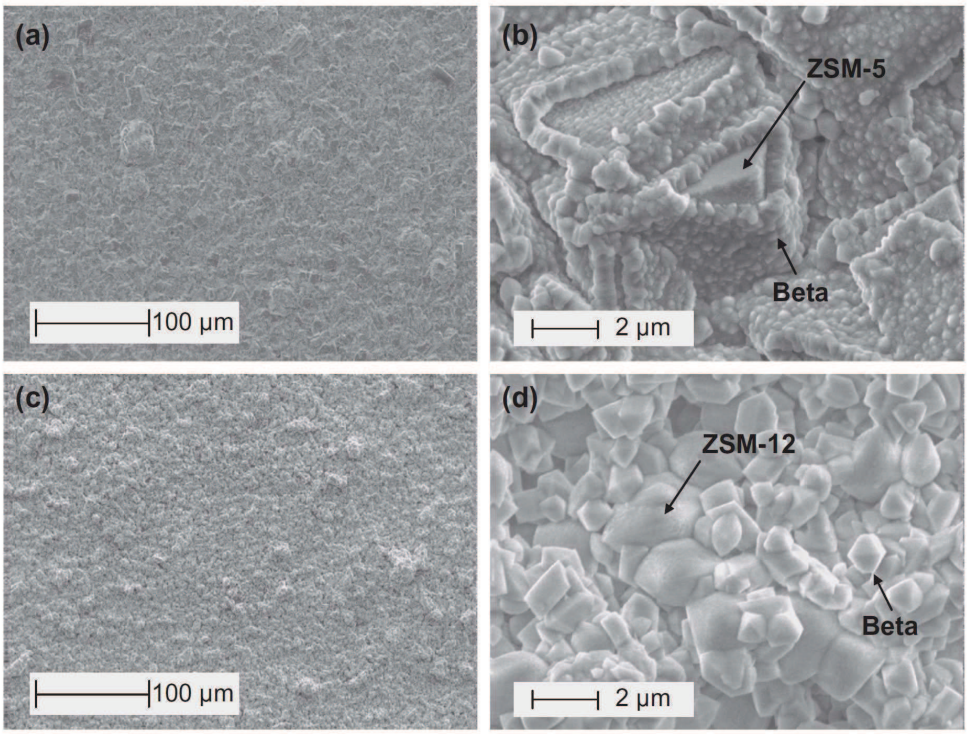


Fig. 7. SEM images of zeolite films grown on 6061 aluminum alloy. The top layer of hybrid films (*BEA-type zeolite) was synthesized with the following starting gel composition: x Na_2SiO_3:100 SiO_2:25 $(TEA)_2O$:1050 H_2O where $x = 4$ or 8. (a and b) $x = 4$ (sample A) and (c and d) $x = 8$ (sample B).

deduced from SEM images and XRD patterns. Cross-sectional SEM image of the MFI/*BEA hybrid film (sample A) is shown in Fig. 8. The total thickness of the coating varies between 10 and 14 µm, depending on the ZSM-5 crystal size. As expected, the thin Beta film of 500 nm fallows the relief given by the MFI bottom layer and consequently is not visible by cross-sectional observation.

3.2.3. Influence of the seeding step and multiple crystallisation

The influence of a seeding step or a second synthesis step on the Beta film formation (sample A) was investigated. As described before, when the top layer is synthesized on a seeded bottom layer, a 500 nm thick Beta film is obtained. When the Beta film is formed directly on the ZSM-5 bottom layer without seeding, a twice thinner film of 250 nm is observed. At low magnification, the hybrid film morphology shown in SEM images is consequently very similar to that of the MFI-type film (Fig. 9a and b). It is well known that the presence of seeds on substrate surfaces decreases the time needed for nucleation and promotes crystals growth [36]. Due to the Oswald ripening process occurring during the secondary growth step, the Beta seeds deposited on the substrates are growing faster, resulting in a thicker film with enhanced properties. The same trend is observed when a second crystallisation step is performed in identical conditions on the 250 nm Beta film. In this case, the hybrid film is indeed immersed in a fresh starting solution and subjected to hydrothermal crystallisation at 140 °C for 3 days. A 500 nm thick film of Beta zeolite is then obtained and the morphology of this material is very similar to the hybrid film synthesized with a seeding step (Fig. 9c). The XRD patterns of these samples are reported in Fig. 10. The intensity of the characteristic *BEA peak at $2\theta = 22.5°$ corroborates the previous results: a more intense peak is observed for the Beta layers synthesized with seeding or after two crystallisation steps.

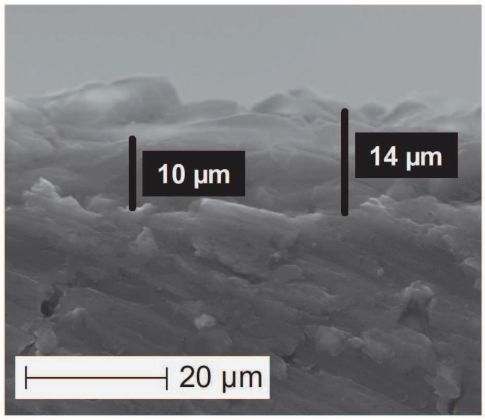


Fig. 8. Cross-sectional SEM image of the MFI/*BEA hybrid film. The top layer of Beta zeolite was synthesized with the following starting gel composition: 4 Na_2SiO_3:100 SiO_2:25 $(TEA)_2O$:1050 H_2O.

3.3. Nitrogen sorption properties

Nitrogen sorption properties of the hybrid zeolite film (sample A) were investigated to assess the pores accessibility of the material and confirm the amount of zeolites. According to the IUPAC classification [37], the isotherms reported in Fig. 11 are of type I and characteristic of pure microporous materials. Neither mesoporosity nor hysteresis is observed, which proves the absence of defect at this scale and the intactness of the zeolite structure. Based on the mass of zeolites assessed by weighing the sample before and after each crystallisation step and on the known

Please cite this article in press as: N. Lauridant et al., Micropor. Mesopor. Mater. (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057

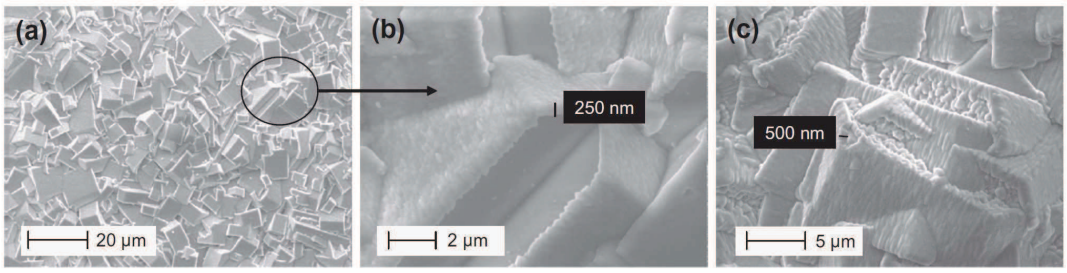


Fig. 9. SEM images of the hybrid films of ZSM-5 and Beta zeolites synthesized (a and b) without seeding and (c) without seeding but with a second crystallisation step.

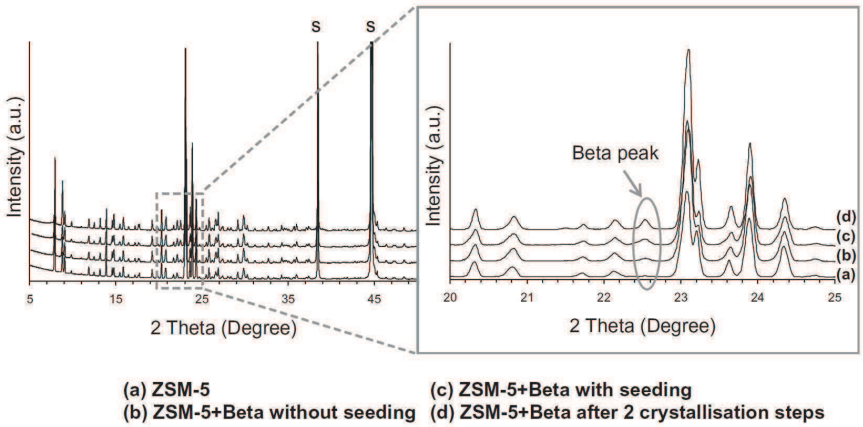


Fig. 10. XRD patterns of the hybrid films of ZSM-5 and Beta zeolites on aluminum alloy 6061. 's' denotes peak of the substrate.

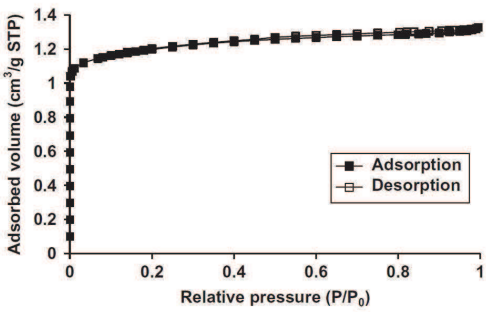


Fig. 11. Nitrogen adsorption–desorption isotherms at 77 K of the hybrid ZSM-5 and Beta zeolite film on 6061 aluminum alloy substrate (sample A).

microporous volume of zeolite powder, the microporous volume of the hybrid film can be calculated according to the following equation: $V_F = m_Z \times V_Z/m_S$, where V_F is the calculated microporous volume of the zeolite film, m_Z is the mass of zeolite, V_Z the microporous volume of the corresponding zeolite powder and m_S the sample total mass, including the substrate. This estimation is based on the hypothesis that all the zeolite film porosity is available to nitrogen.

Data and calculated values are reported in Table 2. The calculated total microporous volume of the hybrid film (V_F) is then estimated to 1.28 cm^3 per gram of sample (STP), including the mass of aluminum alloy substrate. Due to the low amount of Beta zeolite present in the hybrid film, its contribution to the microporous volume is quite low (1.5%). Nitrogen adsorption isotherm of the bi-layer film exhibits a plateau at 1.26 cm^3/g STP which is very close to the expected value. The low difference between calculated and experimental results can be explained by several possible reasons: (1) the entire porosity of the hybrid film is not totally available because of the bi-layer organisation, (2) the microporous volume of Beta zeolite powder (150 cm^3/g STP) is overestimated according to the nanometer size of crystals which compose the top layer and (3) the low amounts of zeolites coated on substrate leads to a low accuracy on the sample mass.

4. Conclusion

A MFI/*BEA hybrid film has been synthesized on aluminum alloys using a global three-step synthesis method. The material comprises a

Table 2
Calculated microporous volume of zeolite layers in the hybrid film (sample A).

	V_Z: Microporous volume of zeolite powder (cm^3/g STP)	m_Z: Mass of zeolite (mg)	Zeolite composition in the hybrid film wt./wt. %	V_F: Calculated microporous volume of zeolite film (cm^3/g STP)[a]
ZSM-5	120	20.6	96.7%	1.26
Beta	150	0.7	3.3%	0.02

[a] $V_F = m_Z \times V_Z/m_S$ where m_S corresponds to sample total mass (~5.8 g), including the substrate.

Please cite this article in press as: N. Lauridant et al., Micropor. Mesopor. Mater. (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057

thick bottom layer of ZSM-5 and a thin top layer of Beta. SEM and XRD results confirm the presence of both crystalline phases. The amount of silica source seems to be a key parameter for the obtention of the pure Beta phase. With higher Si/Al molar ratios, ZSM-12 zeolite crystallises as an impurity. The presence of Beta seeds on MFI-coated substrate surfaces decreases the time needed for the formation of the zeolite Beta top layer. This new composite coating displays similar textural properties compared to the corresponding zeolites powder and such a material could be potentially used for VOCs adsorption and space decontamination.

Acknowledgements

We acknowledge the financial support from the Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) and the Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS) through BDI funding. The authors would like to thank Michel Soulard and Anaïs Forest for fruitful discussions.

References

[1] J. Caro, M. Noack, P. Kölsch, R. Schäfer, Micropor. Mesopor. Mater. 38 (2000) 3–24.
[2] T. Bein, Chem. Mater. 8 (1996) 1636–1653.
[3] J.C. Jansen, J.H. Koegler, H. van Bekkum, H.P.A. Calis, CM. van den Bleek, F. Kapteijn, J.A. Moulijn, E.R. Geus, N. van der Puil, Micropor. Mesopor. Mater. 21 (1998) 213–226.
[4] N. van der Puil, F.M. Dautzenberg, H. van Bekkum, J.C. Jansen, Micropor. Mesopor. Mater. 27 (1999) 95–106.
[5] V. Sebastián, O. de la Iglesia, R. Mallada, L. Casado, G. Kolb, V. Hessel, J. Santamaría, Micropor. Mesopor. Mater. 115 (2008) 147–155.
[6] J. Coronas, J. Santamaria, Chem. Eng. Sci. 59 (2004) 4879–4885.
[7] S. Mintova, S. Mo, T. Bein, Chem. Mater. 13 (2001) 901–905.
[8] A. Mitra, T. Cao, H. Wang, Z. Wang, L. Huang, S. Li, Z. Li, Y. Yan, Ind. Eng. Chem. Res. 43 (2004) 2946–2949.
[9] H.K. Hunt, C.M. Lew, M. Sun, Y. Yan, M.E. Davis, Micropor. Mesopor. Mater. 130 (2010) 49–55.
[10] Y. Liu, C.M. Lew, M. Sun, R. Cai, J. Wang, G. Kloster, B. Boyanov, Y. Yan, Angew. Chem., Int. Ed. 48 (2009) 4777–4780.
[11] A.M.P. McDonnell, D.E. Beving, A. Wang, W. Chen, Y. Yan, Adv. Funct. Mater. 15 (2005) 336–340.
[12] G. Chen, D.E. Beving, R.S. Bedi, Y.S. Yan, S.L. Walker, Langmuir 25 (2009) 1620–1626.
[13] H. Dogan, M. Koral, T.Y. Inan, J. Plast. Film Sheet. 25 (2009) 200–207.
[14] D.E. Beving, A.M.P. McDonnell, W. Yang, Y. Yan, J. Electrochem. Soc. 153 (2006) B325–B329.
[15] R. Cai, M. Sun, Z. Chen, R. Munoz, C. O'Neill, D.E. Beving, Y. Yan, Angew. Chem., Int. Ed. 47 (2008) 525–528.
[16] A. Mitra, Z. Wang, T. Cao, H. Wang, L. Huang, Y. Yan, J. Electrochem. Soc. 49 (2002) B472–B478.
[17] W. Lai, E. Corcoran, US Patent 6037,292, (2000).
[18] Q. Li, J. Hedlund, J. Sterte, D. Creaser, A.J. Bons, Micropor. Mesopor. Mater. 56 (2002) 291–302.
[19] Y. Kiyozumi, T. Nagase, Y. Hasegawa, F. Mizukami, Mater. Lett. 62 (2008) 436–439.
[20] L. Gora, G. Clet, J.C. Jansen, T. Maschmeyer, Stud. Surf. Sci. Catal. 135 (2001) 162–169.
[21] X. Yin, G. Zhu, Z. Wang, N. Yue, S. Qiu, Micropor. Mesopor. Mater. 105 (2007) 156–162.
[22] E. Piera, M.A. Salomón, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, J. Membr. Sci. 149 (1998) 99–114.
[23] R. Munoz, D.E. Beving, Y. Mao, Y. Yan, Micropor. Mesopor. Mater. 86 (2005) 243–248.
[24] D.E. Beving, C.R. O'Neill, Y. Yan, Micropor. Mesopor. Mater. 108 (2008) 77–85.
[25] N. Lauridant, T.J. Daou, G. Arnold, M. Soulard, H. Nouali, J. Patarin, D. Faye, Micropor. Mesopor. Mater. 152 (2012) 1–8.
[26] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, Langmuir 25 (2009) 3549–3555.
[27] R. Wendelbo, R. Roque-Malherbe, Micropor. Mater. 10 (1997) 231–246.
[28] P.A. Jacobs, H.K. Bayer, J. Valyon, Zeolites 1 (1981) 161–168.
[29] H. Nakamoto, H. Takahashi, Chem. Lett. 10 (1981) 1013–1016.
[30] J.L. Guth, L. Delmotte, M. Soulard, B. Brunard, J.F. Joly, D. Espinat, Zeolites 12 (1992) 929–935.
[31] P.E. Werner, L. Eriksson, M. Westdahl, J. Appl. Cryst. 18 (1985) 367–370.
[32] M.J. Eapen, K.S.N. Reddy, V.P. Shiralkar, Zeolites 14 (1994) 295–302.
[33] W. Chaikittisilp, T. Yokoi, T. Okubo, Micropor. Mesopor. Mater. 116 (2008) 188–195.
[34] P.M. Piccione, S. Yang, A. Navrotsky, M.E. Davis, J. Phys. Chem. B 106 (2002) 3629–3638.
[35] M.A. Salomón, J. Coronas, M. Menéndez, J. Santamaría, Chem. Commun. (1998) 125–126.
[36] J.L.K. Chau, C. Tellez, K.L. Yeung, K. Ho, J. Membr. Sci. 164 (2000) 257–275.
[37] K.S.W. Sing, D. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R.A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem. 57 (1985) 603–619.

Please cite this article in press as: N. Lauridant et al., Micropor. Mesopor. Mater. (2012), http://dx.doi.org/10.1016/j.micromeso.2012.04.057

4. Conclusion

Un protocole général de synthèse en trois étapes a permis l'élaboration de films zéolithiques hybrides sur les alliages d'aluminium 6061 et 7075. La première couche de zéolithe ZSM-5 est directement formée sur les substrats grâce à un traitement hydrothermal décrit dans le chapitre III. Après inversion de leur charge de surface, ces matériaux sont ensuite ensemencés par des nanocristaux zéolithiques chargés négativement. La seconde couche de type structural **FAU**, **EMT** ou ***BEA** est enfin synthétisée par croissance secondaire des germes déposés. Ces derniers sont des nanocristaux de Faujasite X dans le cas des films de zéolithes EMC-1 et EMC-2, tandis que des germes de zéolithe Bêta initient la croissance du film de type ***BEA**.

Le film zéolithique hybride composé des types structuraux **MFI** et **FAU** a été étudié plus en détail. L'optimisation du protocole de synthèse de la couche supérieure a permis la formation d'un film continu, dense et représentant 10 % en masse des zéolithes déposées sur les substrats. Une information primordiale apportée par la manométrie d'adsorption d'azote est que la porosité des trois films hybrides est entièrement accessible. Dans le cas du film composé des zéolithes ZSM-5 et EMC-1, cette observation a été vérifiée par l'adsorption non sélective d'une molécule de faible diamètre cinétique, le n-hexane, dont la quantité piégée dans les deux zéolithes mises en forme est de 12 % supérieure à celle adsorbé dans le film monocouche de type **MFI**. De plus, l'adsorption sélective par un mélange physique (**MFI** et **FAU**) d'une molécule de diamètre cinétique plus élevé, le mésitylène, a également mis en avant l'intérêt d'une formulation zéolithique pour l'application de décontamination visée.

L'adhésion des films bicouches est un dernier point important abordé au cours de ce chapitre. Si le film de zéolithe ZSM-5 est bien adhéré aux alliages, il est en effet soumis à de nouvelles sollicitations thermiques lors de la croissance secondaire de la couche supérieure et de la calcination finale du matériau. Les essais de rayure, de même que les tests de qualification du CNES, ont tout de même montré une excellente adhésion des films hybrides aux substrats, ainsi qu'entre les deux couches zéolithiques.

Les matériaux hybrides élaborés au cours de cette thèse répondent donc en grande partie au cahier des charges imposé par le CNES. Plusieurs verrous restent encore à lever en ce qui concerne l'épaisseur de la seconde couche zéolithique et la co-cristallisation. Qu'il s'agisse des zéolithes de type **FAU**, **EMT** ou ***BEA**, les films formés atteignent une épaisseur maximale de 2 µm. De plus, les zéolithes EMC-1 et EMC-2 sont synthétisées à partir d'agents structurants organiques coûteux dont la quantité engagée au cours de la synthèse aboutit majoritairement à la formation de cristaux libres (poudre). Pour remédier à ce phénomène de co-cristallisation observé

dans les trois cas, des expériences préliminaires par Dry Gel Conversion ont été menées et sont exposées en Annexe A-3. Cette méthode de synthèse relativement peu rencontrée a été appliquée à la cristallisation de poudre et d'objets zéolithiques (pastilles et films). Certains résultats sont encourageants mais méritent d'être largement développés pour parvenir à l'élaboration de matériaux aux propriétés recherchées (épaisseur des films élevée, cristallinité et capacité d'adsorption maximales, bonne adhésion).

Enfin, d'autres films zéolithiques hybrides peuvent être envisagés. D'après les travaux de Mitra *et al.*[10], il est également possible de protéger les alliages d'aluminium par un film de zéolithe Bêta hautement silicique. Si des premiers essais ont été réalisés, l'homogénéité, la densité et l'épaisseur de ces revêtements zéolithiques restent encore à améliorer (voir Annexe A-4). Par la suite, il serait donc très intéressant d'élaborer des films composés d'une formulation de zéolithes Bêta et Faujasite pour augmenter l'efficacité des matériaux adsorbants utilisés pour le piégeage des COVs en orbite.

5. Références bibliographiques

[1] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 5616–5624.

[2] D. E. Beving, A. M. P. McDonnell, W. Yang, Y. Yan, *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *8*, B325–B329.

[3] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.

[4] R. Munoz, D. Beving, Y. Yan, Y. Mao, *Microporous and Mesoporous Materials* **2005**, *86*, 243–248.

[5] J. L. Perry, *NASA Technical Memorandum* **1995**.

[6] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, **2007**.

[7] E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science* **2011**, 1–3.

[8] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Langmuir* **2009**, *25*, 3549–3555.

[9] J. C. van der Waal, M. S. Rigutto, H. van Bekkum, *Journal of the Chemical Society, Chemical Communications* **1994**, 1241–1242.

[10] A. Mitra, Z. Wang, T. Cao, H. Wang, L. Huang, Y. Yan, *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, B472–B478.

[11] N. Lauridant, T. Jean Daou, G. Arnold, J. Patarin, D. Faye, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, DOI 10.1016/j.micromeso.2012.04.057.

Chapitre V

Influence du procédé d'élaboration des films zéolithiques sur les propriétés mécaniques du substrat

Sommaire du Chapitre V

1. Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 7075 au cours du procédé d'élaboration des films zéolithiques 165

1.1. Influence des étapes de zéolithisation 168

1.2. Influence de l'étape de calcination 170

2. Optimisation de l'étape de calcination 172

3. Conclusion 175

4. Références bibliographiques 177

Chapitre V : Influence du procédé d'élaboration des films zéolithiques sur les propriétés mécaniques du substrat

Certains alliages d'aluminium, dont font partie les alliages de la série 7000, sont utilisés dans l'industrie aérospatiale pour leurs propriétés mécaniques massiques remarquables. En effet, l'introduction d'éléments d'addition tels que le magnésium, le cuivre et le zinc, ainsi que l'application d'un traitement thermique rigoureux, procure à ces matériaux une limite d'élasticité et une résistance à la rupture largement supérieures à celle de l'aluminium non allié. L'alliage d'aluminium 7075 auquel nous nous sommes intéressés tout au long de cette thèse fait partie de ces alliages à durcissement structural. La séquence de cycles de chauffage à laquelle il est soumis doit donc faire l'objet d'une attention particulière. Les étapes de mise en solution, trempe et revenu ont été détaillées dans le chapitre bibliographique. Une modification des conditions de température et de durée de chacune de ces étapes peut entraîner une dégradation importante des propriétés mécaniques de l'alliage.

Or, au cours de la synthèse des films zéolithiques, l'alliage d'aluminium subit un certain nombre de traitements chimiques et thermiques. Lors du traitement hydrothermal qui permet la cristallisation du film de zéolithe ZSM-5 (**MFI**), le substrat est immergé dans une solution alcaline (pH = 12,5) et l'ensemble est chauffé à 180°C pendant 24 h. Lors de la croissance secondaire des couches supérieures des films hybrides, l'alliage est de nouveau soumis à une montée en température à 110°C pour des durées qui peuvent atteindre 20 jours - cas de la zéolithe EMC-2 (**EMT**). Lors de cette deuxième étape, l'alliage est chimiquement protégé par le film de type **MFI**. Enfin, le matériau zéolithique final est calciné en le chauffant à une température suffisante pour éliminer le ou les structurants organiques de la porosité des films (le programme de calcination précis est décrit dans le chapitre II).

La Figure 5-1 illustre schématiquement l'historique des cycles thermiques subis par l'alliage d'aluminium 7075 au cours de l'élaboration des films zéolithiques hybrides. Loin d'être anodine, il est apparu que cette séquence entraîne une dégradation des propriétés mécaniques du substrat. Ce phénomène a pu être appréhendé dans un premier temps grâce à des tests de rayure représentés sur la Figure 5-2 et réalisés dans des conditions identiques sur :

(a) le substrat brut

(b) le substrat soumis à un traitement alcalin similaire aux conditions de synthèse de la zéolithe ZSM-5 (0,64 NaOH ; 92 H_2O, 180°C, 24 h)

(c) le substrat brut calciné selon le programme appliqué aux échantillons zéolithisés (380°C pendant 1h puis 550°C pendant 5 h avec une rampe de montée en température de 1°C/min et un refroidissement lent selon l'inertie thermique du four (~ 0,7°C/min)).

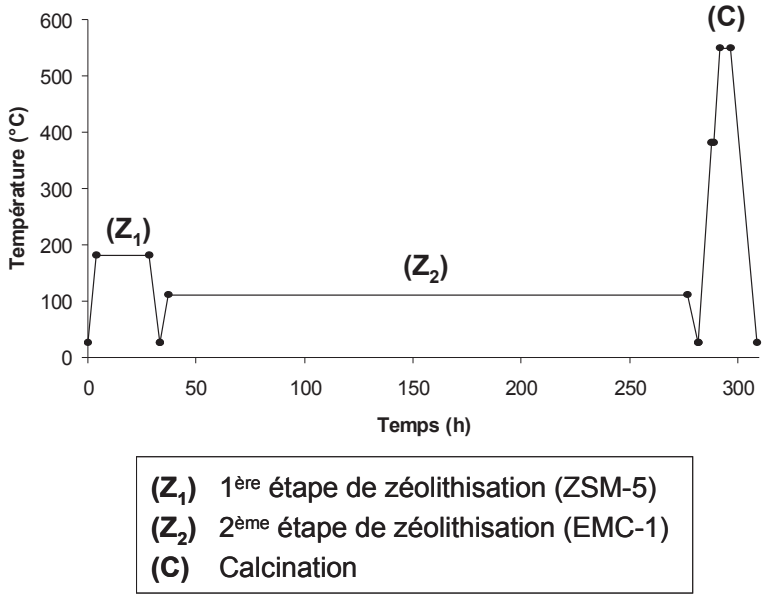


Figure 5-1 : Historique des cycles thermiques subis par l'alliage d'aluminium 7075 au cours du procédé d'élaboration d'un film zéolithique hybride. La seconde étape de zéolithisation (Z_2) est ici schématisée pour la zéolithe EMC-1 (110°C, 10 jours) mais il peut également s'agir de la zéolithe EMC-2 (110°C, 20 jours) ou de la zéolithe Bêta (140°C, 4 jours).

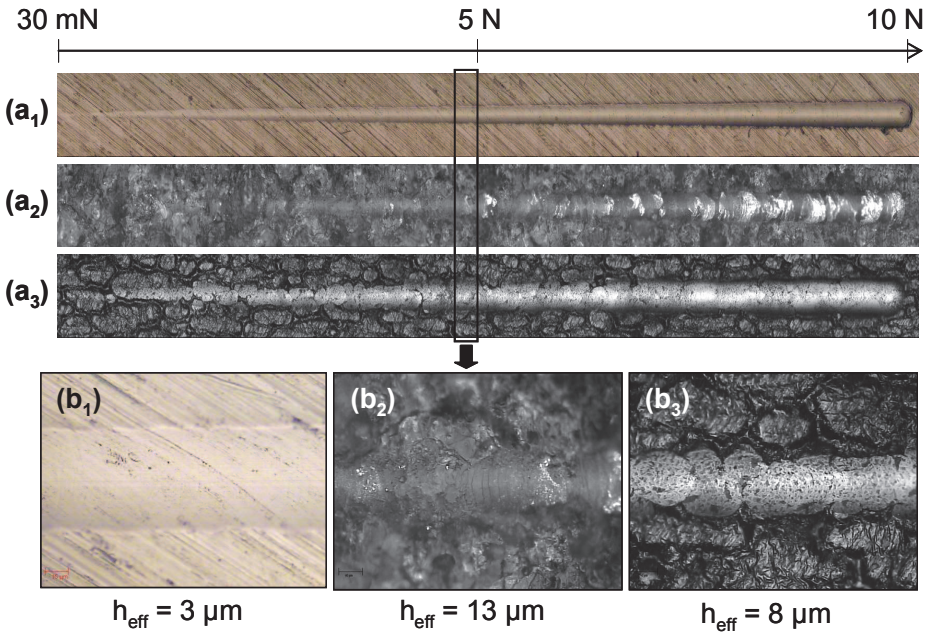


Figure 5-2 : Clichés de microscopie optique réalisés après les tests de rayure révélant le comportement de l'alliage d'aluminium 7075 (a_1, b_1) brut, (a_2, b_2) soumis à un traitement alcalin (0,64 NaOH ; 92 H_2O, 180°C, 24 h) et (a_3, b_3) calciné à 550°C pendant 5 h. La profondeur de pénétration effective h_{eff} de l'indendeur (Rockwell, R = 200 µm) a été relevée lorsqu'une force normale d'environ 4,5 N est appliquée.

Les clichés de microscopie optique de la Figure 5-2 montrent un aspect de surface plutôt lisse de l'alliage d'aluminium dans son état initial, tandis qu'il devient plus rugueux et inhomogène dans le cas des alliages immergé en solution alcaline et calciné. La dégradation de l'alliage peut aussi se caractériser par la comparaison des profondeurs de pénétration (h_{eff}) de l'indenteur dans les trois échantillons. Pour une même charge normale appliquée, environ 4,5 N, la pointe s'enfonce 3 à 4 fois plus dans les alliages traités que dans l'alliage pris dans son état initial, ce qui atteste d'une diminution importante de la dureté de l'alliage.

Ces premiers résultats, qui caractérisent la surface de l'alliage d'aluminium 7075, nous ont amené à étudier plus précisément l'évolution de ses propriétés mécaniques au cours des différentes étapes d'élaboration des films zéolithiques. Grâce à des essais d'indentation réalisés au cœur des substrats, la dureté et le module d'Young de ces derniers ont pu être déterminés après chaque traitement chimique et/ou thermique. Pour cela, les échantillons (15 x 20 x 2 mm^3) ont été tronçonnés dans la largeur puis enrobés dans un polymère, avant que la zone destinée à être indentée ne soit polie mécaniquement. La préparation des échantillons est décrite plus en détail en Annexe A-2. Aussi, le paragraphe suivant, après avoir défini les notations adoptées pour identifier chaque échantillon, mettra en avant une importante diminution de la dureté de l'alliage d'aluminium traité. Dans le deuxième paragraphe de ce chapitre, une partie du procédé d'élaboration des matériaux sera optimisée, afin de restituer aux substrats ses propriétés mécaniques avantageuses.

1. Evolution des propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 7075 au cours du procédé d'élaboration des films zéolithiques

Le procédé d'élaboration des films zéolithiques comprend une ou deux étapes de zéolithisation, suivies d'une étape de calcination. Nous nous intéressons ici aux propriétés mécaniques du coeur de l'alliage d'aluminium 7075 après qu'il a subi ces différents traitements. Nous distinguerons l'influence de la synthèse du film de zéolithe ZSM-5, de celle de la croissance secondaire des films de zéolithes EMC-1 ou EMC-2. Pour plus de clarté, une dénomination simplifiée des échantillons a été adoptée au cours de ce chapitre et les codes sont répertoriés dans le Tableau 5-1. Ainsi, l'échantillon $\mathbf{Z_1Z_{2,FAU}C_{550}}$ désigne l'alliage d'aluminium 7075 recouvert d'un film zéolithique bi-couche, la couche supérieure étant formée par la zéolithe EMC-1 (**FAU**), et calciné à 550°C.

Tableau 5-1 : Dénomination des échantillons adoptée au cours de ce chapitre.

Dénomination de l'échantillon	Signification
I	Alliage d'aluminium 7075 dans son état initial
$\mathbf{I_{NaOH}}$	Alliage d'aluminium 7075 soumis au traitement alcalin similaire aux conditions de synthèse de la zéolithe ZSM-5 (0,64 NaOH ; 92 H_2O, 180°C, 24 h)
$\mathbf{IC_T}$	Alliage d'aluminium 7075 calciné à la température T (°C)
$\mathbf{Z_1}$	Alliage d'aluminium 7075 ayant subi une 1ère étape de zéolithisation, soit la synthèse du film de type **MFI**
$\mathbf{Z_1C_T}$	Alliage d'aluminium 7075 ayant subi une étape de zéolithisation (**MFI**) et une étape de calcination à la température T (°C)
$\mathbf{Z_1Z_{2,XXX}}$	Alliage d'aluminium 7075 ayant subi 2 étapes de zéolithisation. La 2ème étape représente la synthèse d'un film de type XXX, avec XXX = **FAU** ou **EMT**
$\mathbf{Z_1Z_{2,XXX}C_T}$	Alliage d'aluminium 7075 ayant subi 2 étapes de zéolithisation et une étape de calcination à la température T (°C)

Pour chaque échantillon, une série de 20 à 30 indentations a été réalisée au cœur de l'alliage à l'aide d'un indenteur Vickers (géométrie pyramidale à base carrée) et une force normale maximale F_{max} de 150 mN. Les valeurs de dureté H et de module d'Young E ont été extraites à l'aide d'un logiciel fourni avec l'appareil. Les valeurs moyennes ont été calculées à l'aide des résultats obtenus pour environ 20 indentations et ont permis d'évaluer, comme dans le chapitre III, le module de résilience, la déformation au seuil élastoplastique et le retour élastique d'indentation grâce aux équations suivantes :

$$\text{Module de résilience} : U_r \approx \frac{H^2}{18E} \qquad \textbf{Équation 5-1}$$

$$\text{Déformation au seuil élastoplastique} : \varepsilon_y \approx \frac{H}{3E} \qquad \textbf{Équation 5-2}$$

$$\text{Retour élastique (\%)} : \frac{h_{max} - h_f}{h_{max}} \times 100 \qquad \textbf{Équation 5-3}$$

Avec - H et E la dureté et le module d'Young déterminés par micro-indentation

- h_{max} et h_f les profondeurs de pénétration maximale et finale de l'indenteur.

Les résultats des essais d'indentation sont répertoriés dans le Tableau 5-2. Il est intéressant de remarquer que seule la dureté est affectée par les différents traitements chimiques et thermiques. Le module d'Young reste en effet quasiment constant (étant donnés les écarts-types de la mesure) quelle que soit l'étape dans le processus d'élaboration des films zéolithiques. La rigidité du matériau n'est donc modifiée ni par la zéolithisation, ni par la calcination. Il est à

noter que le module d'Young déduit des indentations réalisées au cœur de l'alliage d'aluminium initial (105 ± 10 GPa) est légèrement supérieur au module d'Young déduit des indentations réalisées en surface de l'échantillon I (83,5 ± 6 GPa, voir Chapitre III, Tableau 3-12). Cette différence peut éventuellement être expliquée par le polissage des échantillons étudiés au cours de ce chapitre V qui modifie l'aspect de la surface indentée. Cette dernière est plus lisse que la surface de l'échantillon directement issu de l'usinage. De plus, lorsqu'une faible charge est appliquée comme c'est le cas ici, les mesures sont sensibles à la calibration de l'appareil et de l'indenteur ainsi qu'à une éventuelle usure de celui-ci.

L'évolution de la dureté de l'alliage d'aluminium 7075 au cours du procédé d'élaboration des films zéolithiques a été représentée sur la Figure 5-3. Une première observation globale des résultats permet de constater une nette diminution de la dureté des substrats après zéolithisation (Z_1) puis calcination (Z_1C_{550}).

Tableau 5-2 : Propriétés mécaniques déterminées à partir des essais de micro-indentation de l'alliage d'aluminium 7075 après différents traitements chimiques et thermiques.

	Dureté H (GPa)	Module d'Young E (GPa)	Module de résilience Ur (MPa)	Déformation au seuil élastoplastique ε_y (%)	Retour élastique (%)
I	2,1 ± 0,09	105 ± 10	2,4	0,67	12,6
Z_1	1,7 ± 0,09	95 ± 6	1,6	0,59	10,0
Z_1C_{550}	1,2 ± 0,10	99 ± 11	0,8	0,40	8,3
$Z_1Z_{2,FAU}$	1,7 ± 0,04	92 ± 5	1,8	0,63	10,0
$Z_1Z_{2,EMT}$	1,7 ± 0,04	93 ± 6	1,8	0,63	10,0
I_{NaOH}	1,5 ± 0,05	93 ± 6	1,4	0,54	9,5
IC_{550}	1,0 ± 0,02	85 ± 8	0,6	0,39	7,7

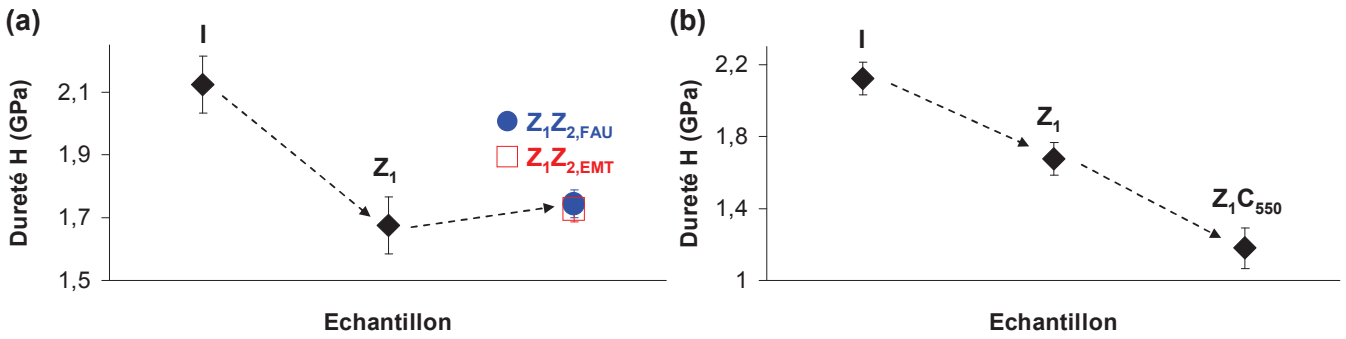


Figure 5-3 : Evolution de la dureté du coeur de l'alliage d'aluminium 7075 après différents traitements chimiques et thermiques. (a) Influence des étapes de zéolithisation Z_1 et Z_2, (b) Influence de l'étape de calcination à 550°C sur l'échantillon Z_1.

1.1. Influence des étapes de zéolithisation

Tout d'abord, afin de vérifier que la dureté de l'échantillon est uniforme quelle que soit la zone indentée et même lorsque l'alliage d'aluminium est zéolithisé, une série d'indentations à faible charge (30 mN) a été réalisée sur toute l'épaisseur (2 mm) de l'échantillon Z_1 (Figure 5-4a). L'utilisation d'une faible charge est nécessaire pour permettre la réalisation d'un grand nombre d'essais rapprochés les uns des autres : l'empreinte laissée par l'indenteur Vickers est un carré d'environ 4 µm de côté lorsqu'une charge de 30 mN est appliquée, tandis que ses dimensions atteignent 10 µm pour une charge de 150 mN. Les résultats de ces mesures, représentés sur la Figure 5-4b, ne montrent aucun gradient de dureté. L'échantillon est donc homogène et des moyennes peuvent être calculées.

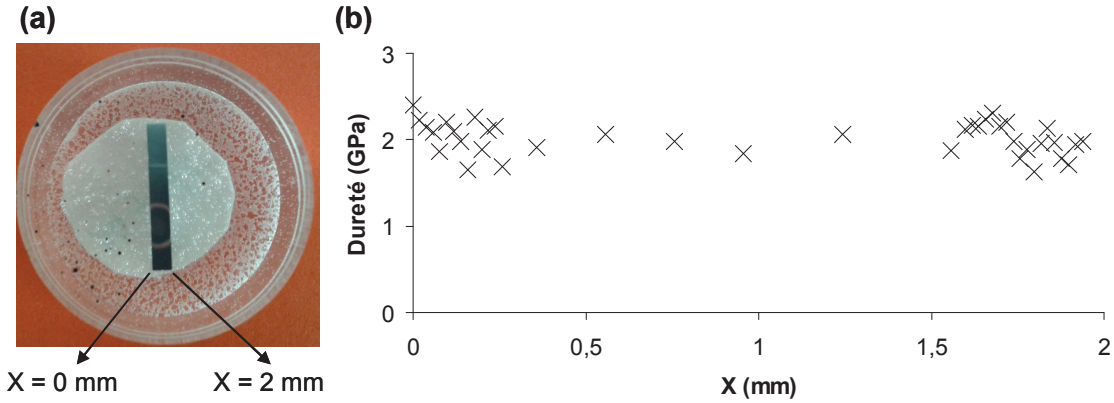


Figure 5-4 : Mesures de dureté à travers l'épaisseur de l'échantillon d'alliage d'aluminium 7075 zéolithisé par la zéolithe ZSM-5 (**MFI**). (a) Échantillon Z_1 enrobé dans un polymère et (b) Résultats obtenus par indentation (indenteur Vickers, F_{max} = 30 mN).

Au cours de ce paragraphe 1.1., nous nous sommes intéressés de façon plus précise à l'influence des étapes de zéolithisation sur la dureté de l'alliage d'aluminium 7075. La Figure 5-3 met en évidence une nette diminution de la dureté du substrat dès la première étape du processus d'élaboration des films zéolithiques hybrides. La cristallisation du film de zéolithe ZSM-5 entraîne en effet une perte de 21 % de la dureté initiale de l'alliage. Ceci se traduit également par une déformation au seuil élastoplastique 13 % plus faible, un retour élastique diminué de 20 % et un module de résilience réduit de 31 %. Si les récents travaux de Yan et co-auteurs[1] discutés dans le chapitre III montrent la possibilité d'utiliser le film de type **MFI** comme revêtement protecteur contre la corrosion et l'usure mécanique des alliages d'aluminium, il faut néanmoins être vigilent à l'impact que peut avoir la synthèse de ce film sur les propriétés mécaniques du substrat. Certes, les cristaux de zéolithe ZSM-5 (pris séparément) possèdent un module de

résilience 6 à 7 fois plus élevé que l'alliage d'aluminium 7075 initial ($U_{r,ZSM-5}$ = 15 MPa). Une fois zéolithisé, le substrat est donc protégé en surface, mais il perd globalement en élasticité. Or, à la moindre sollicitation mécanique, la déformation élastique se propage au-delà du revêtement zéolithique. Les matériaux élaborés risquent donc de ne plus avoir les performances nécessaires pour des pièces de structure de satellites : leurs propriétés mécaniques ne correspondent plus aux critères de qualification des matériaux utilisés dans le domaine aérospatial.

Par ailleurs, afin d'évaluer si lors de la première étape de zéolithisation, l'alliage d'aluminium est sensible au traitement chimique (mise en contact avec une solution de synthèse alcaline) ou plutôt au traitement thermique (synthèse hydrothermale à 180°C pendant 24 h), l'échantillon Z_1 a été comparé à l'échantillon I_{NaOH}. Ce dernier représente l'alliage d'aluminium soumis à un traitement alcalin similaire aux conditions de synthèse de la zéolithe ZSM-5 (0,64 NaOH ; 92 H_2O, 180°C, 24 h). Étant donné l'écart type observé sur les mesures, il apparaît que la dureté du substrat I_{NaOH} traité chimiquement (0,64 NaOH ; 92 H_2O) mais aussi thermiquement (180°C, 24 h) est relativement similaire à la dureté de l'alliage zéolithisé Z_1 (Tableau 5-2). Dans les deux cas, la dureté du substrat diminue de façon significative par rapport à l'alliage d'aluminium initial (I). Or, lors de la synthèse du film zéolithique, il y a compétition entre la diffusion de l'aluminium du substrat en solution (attaque alcaline de celui-ci) et l'incorporation de cet aluminium au sein de la charpente zéolithique. En l'absence des réactifs nécessaire à la formation de la zéolithe (source de silicium, structurant organique), seul le phénomène de corrosion du substrat en milieu basique intervient, ce qui dégrade les propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium. Néanmoins, cette dégradation semble confinée en surface car aucun gradient de propriétés n'a été observé lors des indentations réalisées à travers l'épaisseur de l'échantillon I_{NaOH}. Le traitement chimique à proprement parler (attaque basique) n'affecte donc pas les propriétés mécaniques de cœur de l'alliage d'aluminium : c'est plutôt le traitement thermique associé (180°C, 24 h) qui est responsable de la diminution de la dureté du substrat initial.

Lors de l'élaboration des films zéolithiques hybrides, une deuxième étape de zéolithisation représentée sur la Figure 5-3a a lieu. On observe qu'un traitement supplémentaire à 110°C pendant 10 jours (zéolithe EMC-1 (**FAU**)) ou 20 jours (zéolithe EMC-2 (**EMT**)) ne dégrade pas d'avantage les propriétés mécaniques du substrat. La dureté, le module d'Young, le module de résilience, la déformation au seuil élastoplastique et le retour élastique des échantillons Z_1, $Z_1Z_{2,FAU}$ et $Z_1Z_{2,EMT}$ sont effectivement similaires. La température de la seconde étape de

zéolithisation étant inférieure à celle de la première, il paraît logique que le substrat soit majoritairement endommagé durant la formation du film de type **MFI**.

La dernière étape du processus d'élaboration des films zéolithiques consiste à calciner le matériau pour libérer la porosité des couches zéolithiques. D'après les résultats consignés dans le Tableau 5-2, et conformément au fait que l'alliage d'aluminium est très sensible aux montées en température, cette étape est la plus dommageable pour les propriétés mécaniques du substrat. Le paragraphe suivant traite ce sujet.

1.2. Influence de l'étape de calcination

La comparaison des échantillons Z_1 et Z_1C_{550} sur la Figure 5-3b souligne l'impact du programme de calcination appliqué aux échantillons zéolithisés sur la dureté de l'alliage d'aluminium 7075. En effet, après un traitement à 550°C pendant 5 heures, le substrat perd 44 % de sa dureté initiale, ce qui se traduit aussi par un module de résilience et une déformation au seuil élastoplastique respectivement 67 % et 40 % plus faibles. Cette perte importante des propriétés mécaniques de l'alliage après une montée en température à 550°C était cependant prévisible. En effet, comme cela a été présenté dans le chapitre bibliographique (Figure 1-21), l'alliage d'aluminium 7075 initial a subi un programme thermique rigoureux composé d'une mise en solution solide, d'une trempe et d'un revenu. Lors de la calcination du matériau zéolithique, c'est en fait une nouvelle étape de mise en solution solide qui est réalisée, ce qui annule l'état métallurgique initial du substrat. De plus, nous avons vu que la température de mise en solution solide doit être nécessairement inférieure à la température de brûlure de l'alliage d'aluminium, soit pour la série 7000, 489°C. Au-delà de cette température, les propriétés mécaniques du substrat sont significativement réduites et de manière irréversible.

En outre, il est intéressant de noter que si d'aventure un alliage d'aluminium de type 7000 devait subir une montée en température au-delà de sa température de brûlure (c'est-à-dire à plus de 489°C), sa zéolithisation par un film de type **MFI** permettrait de le protéger très légèrement. C'est ce qu'indique la Figure 5-5 qui compare les courbes force - pénétration représentatives des essais d'indentation réalisés au cœur de l'alliage d'aluminium 7075 initial (I), calciné à 500°C sans zéolithisation préalable (IC_{550}) et calciné à 500°C après avoir été recouvert d'un film de type **MFI** (Z_1C_{550}). Les profondeurs de pénétration maximale et résiduelle de l'indenteur au cœur des échantillons calcinés IC_{550} et Z_1C_{550} sont en effet plus faibles lorsque qu'un film de zéolithe

ZSM-5 est synthétisé en surface. Le Tableau 5-2 précise également les valeurs de dureté, module d'Young, module de résilience, déformation au seuil élastoplastique et retour élastique des trois substrats comparés. Ces résultats confirment que le film zéolithique protège très légèrement l'alliage d'aluminium d'une élévation de température supérieure à sa température de brûlure. Cette tendance est corroborée par l'observation à l'œil nu et au MEB de la surface des alliages d'aluminium calcinés. Dans les deux cas, les échantillons sont noircis par la sollicitation thermique à 550°C. L'échantillon non recouvert d'un film zéolithique (IC_{550}) présente cependant un aspect très inhomogène laissant imaginer des modifications de phase telle qu'une fusion partielle du matériau suivie d'une re-solidification lors du refroidissement lent (Figure 5-6b). En revanche, dans les conditions de montée en température adéquates (1°C/min), l'échantillon zéolithisé (Z_1C_{550}) ne montre aucune dégradation et le film de type **MFI** conserve sa continuité et son homogénéité.

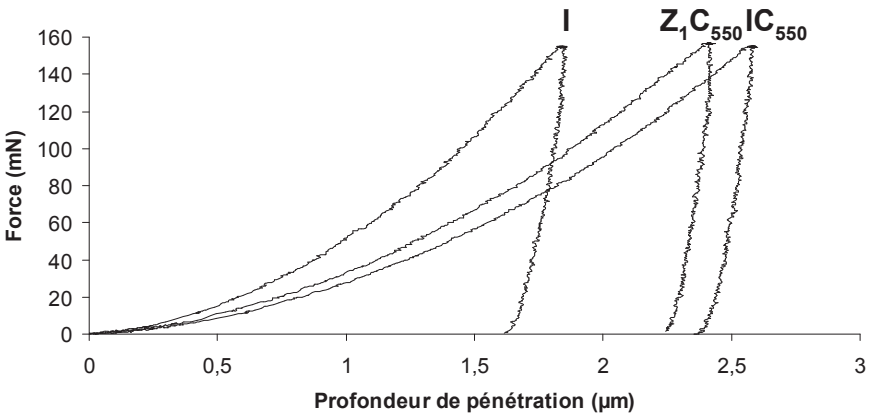


Figure 5-5 : (a) Courbes force - pénétration représentatives des indentations réalisées au coeur de l'alliage d'aluminium 7075 initial (I), calciné à 550°C (IC_{550}) et zéolithisé par la ZSM-5 puis calciné à 550°C (Z_1C_{550}).

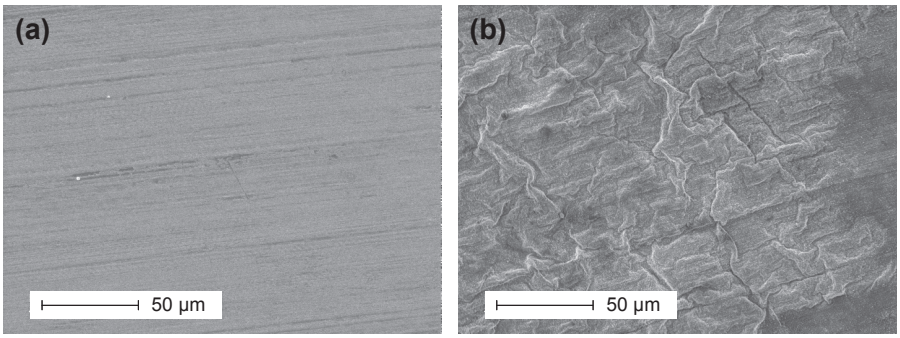


Figure 5-6 : Clichés MEB de la surface de l'alliage d'aluminium 7075 (a) dans son état initial (après usinage) et (b) après calcination à 550°C et refroidissement lent.

Ces premières observations ont permis de constater la dégradation des propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 7075 au cours de la synthèse et de la calcination des films zéolithiques. Afin d'envisager l'application de nos matériaux dans le domaine aérospatial, il est donc nécessaire d'optimiser leur processus d'élaboration.

Néanmoins, cette optimisation ne peut avoir lieu sur les étapes de zéolithisation. Ces dernières sont en effet déjà optimisées pour assurer la formation de films zéolithiques bien cristallisés et continus (chapitres III et IV). En revanche, pour que la dureté du substrat zéolithisé soit la plus proche possible de la dureté du substrat initial, l'étape de calcination peut être modifiée. En prenant appui sur les données métallurgiques de l'alliage d'aluminium 7075, le paragraphe 2 s'emploie donc à optimiser certains des paramètres de calcination des films zéolithiques.

2. Optimisation de l'étape de calcination

Comme cela a été évoqué plus haut, la température de mise en solution solide des alliages d'aluminium de la série 7000 ne doit pas excéder 489°C. Plus précisément, et comme c'est le cas pour le fournisseur des substrats utilisés au cours de cette thèse (KDI), les industries métallurgiques utilisent une température de 470 ± 5°C. Dans un premier temps, nos échantillons ont donc été calcinés à 470°C pendant 10 heures (au lieu de 5 heures pour un traitement à 550°C). N'oublions pas que le rôle premier de la calcination est d'assurer la décomposition des structurants organiques (le cation tétrapropyl ammonium, TPA^+, dans le cas du film de zéolithe ZSM-5 et les ethers-couronnes 15-crown-5 et 18-crown-6 dans le cas des films de zéolithes EMC-1 et EMC-2). Pour l'application de décontamination moléculaire en orbite, il faut en effet conserver les propriétés d'adsorption des films zéolithiques calcinés et libérer toute leur porosité. Pour vérifier de façon rigoureuse l'absence de composé organique après une calcination dans ces nouvelles conditions, des poudres de zéolithes présentant les mêmes caractéristiques que les films ont été calcinées à 470°C pendant 10 h, puis analysée par thermogravimétrie. Sur les thermogrammes (non montrés), seule une perte d'eau entre 100 et 200°C est observée pour les trois zéolithes de type **MFI**, **FAU** et **EMT**. Aucune perte de masse correspondant à des pics exothermiques et synonyme de la décomposition de matière organique n'est visible : les structurants organiques ont donc bien été éliminés lors de la calcination à 470°C.

Dans un second temps, de façon à toujours se rapprocher du traitement thermique qui donne à l'alliage d'aluminium 7075 ses meilleures performances, la vitesse de refroidissement de

l'échantillon a été reconsidérée. En effet, dans les conditions habituelles, après un pallier en température à 550°C pendant 5 heures, les films zéolithiques sont laissés dans le four de calcination jusqu'à ce que celui-ci redescende à température ambiante. L'échantillon est donc refroidi selon l'inertie thermique du four, ce qui correspond à un refroidissement très lent (~ 0,7°C/min). Or, les alliages d'aluminium durcis par précipitation sont nécessairement trempés après l'étape de mise en solution solide. Dans le cas de l'alliage d'aluminium 7075, les industries métallurgiques réalisent une trempe à l'eau froide (≤ 40°C)[2]. Il existe néanmoins une vitesse critique de trempe, vitesse minimale pour amener la solution solide à la température ambiante, qui correspond à un refroidissement à l'air calme[3]. C'est dans ces conditions que nos échantillons ont été refroidis : une fois la calcination terminée, les substrats zéolithisés sont sortis du four et laissé à l'air libre.

Comme précédemment, l'homogénéité des échantillons a été vérifiée en réalisant une série d'indentations à 30 mN sur toute la largeur des alliages d'aluminium calcinés et/ou trempés : aucun gradient de dureté ni de module d'Young n'a été observé, les échantillons sont donc homogènes.

Les résultats obtenus lors de l'optimisation de l'étape de calcination sont répertoriés dans le Tableau 5-3. Dans la dénomination des échantillons, la réalisation d'une trempe est désignée par la lettre T. Pour observer séparément l'influence de la température de calcination et de la vitesse de refroidissement sur les propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 7075, les échantillons Z_1 recouverts d'un film de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) ont été étudiés dans un premier temps (Figure 5-7). Ainsi, en calcinant l'échantillon Z_1 à 470°C, la dureté du substrat diminue de 33 % par rapport à sa dureté initiale, tandis qu'une chute de 44 % était observée pour une calcination à 550°C. En se plaçant en deçà de la température de brûlure, une première amélioration est donc observée. Cette optimisation n'est pourtant pas suffisante car lors du refroidissement lent des échantillons (inertie thermique du four), des précipités incohérents de taille micrométriques se forment au sein de la matrice aluminium. Ils n'assurent donc plus le durcissement de l'alliage. Le rôle primordial de la trempe est confirmé par les résultats de l'échantillon calciné à 550°C puis refroidi à l'air calme ($Z_1C_{550}T$) : la dureté du substrat ne diminue que de 14 %, malgré une mise en solution solide réalisée au-delà de la température de brûlure.

Aussi, en cumulant les effets bénéfiques d'une baisse de température et d'une trempe, l'échantillon calciné dans les conditions optimales (470°C, 10 h, trempe à l'air calme) présente des propriétés mécaniques proches de l'alliage d'aluminium 7075 initial : il conserve 93 % de sa

dureté, un module d'Young, un module de résilience, une déformation au seuil élastoplastique et un retour élastique quasi-équivalents.

Tableau 5-3 : Propriétés mécaniques déterminées à partir des essais de micro-indentation de l'alliage d'aluminium 7075 après une ou deux étapes de zéolithisation et une étape de calcination à 470 ou 550°C suivie ou non d'une trempe à l'air calme (T).

	Dureté H (GPa)	Module d'Young E (GPa)	Module de résilience Ur (MPa)	Déformation au seuil élastoplastique ε_y (%)	Retour élastique (%)
I	2,1 ± 0,09	105 ± 10	2,4	0,67	12,6
Z_1C_{470}	1,4 ± 0,10	88 ± 6	1,3	0,54	13,2
$Z_1C_{550}T$	1,8 ± 0,10	89 ± 6	2,1	0,68	10,0
$Z_1C_{470}T$	2,0 ± 0,07	99 ± 6	2,2	0,67	12,4
$Z_1Z_{2,FAU}C_{470}T$	2,1 ± 0,07	91 ± 6	2,8	0,77	13,5
$Z_1Z_{2,EMT}C_{470}T$	2,1 ± 0,09	93 ± 8	2,7	0,76	13,8

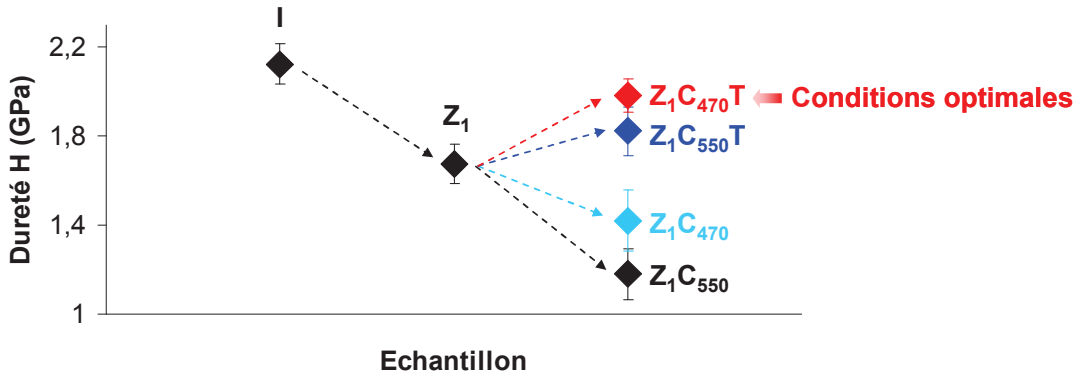


Figure 5-7 : Evolution de la dureté à coeur de l'échantillon d'alliage d'aluminium 7075 après une étape de zéolithisation (film de type **MFI**) et une étape de calcination à 470 ou 550°C suivie ou non d'une trempe à l'air calme (T).

Le nouveau protocole de calcination (470°C, 10h, trempe à l'air calme) a ensuite été appliqué aux films zéolithiques hybrides composés d'une première couche de type **MFI** et d'une seconde couche de type **FAU** ou **EMT**. Les résultats de nos tests montrent que l'effet de la seconde étape de zéolithisation (Z_2) sur l'état métallurgique final de l'alliage est effacé par la calcination qui met l'alliage en solution solide.

En effet, dans le paragraphe 1, nous avions vu que la seconde étape de zéolithisation, qu'elle dure 10 ou 20 jours, ne dégrade pas les propriétés mécaniques du cœur de l'alliage d'aluminium 7075. La dureté moyenne du substrat recouvert de deux couches zéolithiques

($Z_1Z_{2,FAU}$ et $Z_1Z_{2,EMT}$) est de 1,7 GPa, tout comme l'échantillon monocouche Z_1 (Tableau 5-2). De plus, alors que l'échantillon Z_1 avait déjà presque retrouvé sa dureté initiale après calcination à 470°C pendant 10 h et trempe à l'air calme (2,0 GPa), les deux échantillons bi-couches retrouvent intégralement leur dureté initiale (2,1 GPa) comme le montre la Figure 5-8.

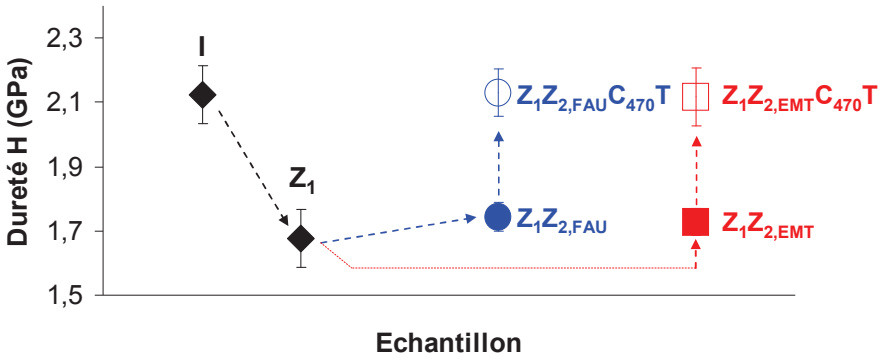


Figure 5-8 : Evolution de la dureté à coeur des échantillons d'alliage d'aluminium 7075 au cours de procédé d'élaboration des films zéolithiques hybrides. L'étape de calcination a lieu à 470°C suivie d'une trempe à l'air calme (T).

3. Conclusion

Grâce aux essais de micro-indentation réalisés au cœur des échantillons d'alliage d'aluminium 7075, ce chapitre a permis de soulever une nouvelle problématique : au cours de l'élaboration des films zéolithiques hybrides, les différentes sollicitations thermiques que subit le substrat diminuent fortement ses propriétés mécaniques, et notamment sa dureté. Dès l'étape de synthèse du film de zéolithe ZSM-5, la dureté de l'alliage d'aluminium diminue de plus de 20 %. Certes, le film de type **MFI** joue un rôle protecteur multiple contre la corrosion et l'usure de l'alliage, mais il ne s'agit ici que de propriétés de surface. De plus, dans les conditions habituelles de calcination appliquées aux matériaux zéolithiques (550°C, 5 h), cette étape finale diminue de façon drastique les performances mécaniques du substrat. Or, le but de la zéolithisation des alliages d'aluminium est ici de permettre à ces pièces de satisfaire une fonction de dépollution, tout en assurant leur rôle de pièce de structure des satellites. Il est donc indispensable de préserver les propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium afin qu'elles correspondent toujours aux critères de qualification des matériaux de construction aérospatiale.

Pour cela, et comme les étapes de zéolithisation ne peuvent être modifiées sous peine de modifier aussi les caractéristiques microstructurales des films zéolithiques, l'étape de calcination des matériaux a été optimisée. La stratégie adoptée a consisté à se rapprocher du traitement

thermique que subit l'alliage d'aluminium 7075 pour atteindre son état métallurgique initial. En calcinant les échantillons à la température de mise en solution solide des alliages d'aluminium de la série 7000, à savoir 470°C, le structurant organique est bien éliminé. De plus, une étape de trempe à l'air calme est nécessaire pour que l'alliage d'aluminium zéolithisé et calciné retrouve la totalité de ses propriétés mécaniques. Le procédé d'élaboration optimisé des films zéolithiques sur un alliage d'aluminium de type 7075 est ainsi résumé sur la Figure 5-9. On pourra noter que le traitement thermique des alliages à durcissement structural devant se finaliser par un revenu, il conviendrait de réaliser une dernière étape de chauffage afin de stabiliser la structure. Cette dernière étape n'a pas été réalisée, les propriétés obtenues étant déjà très proches de celles de l'alliage initial et le vieillissement pouvant se faire également de façon naturelle.

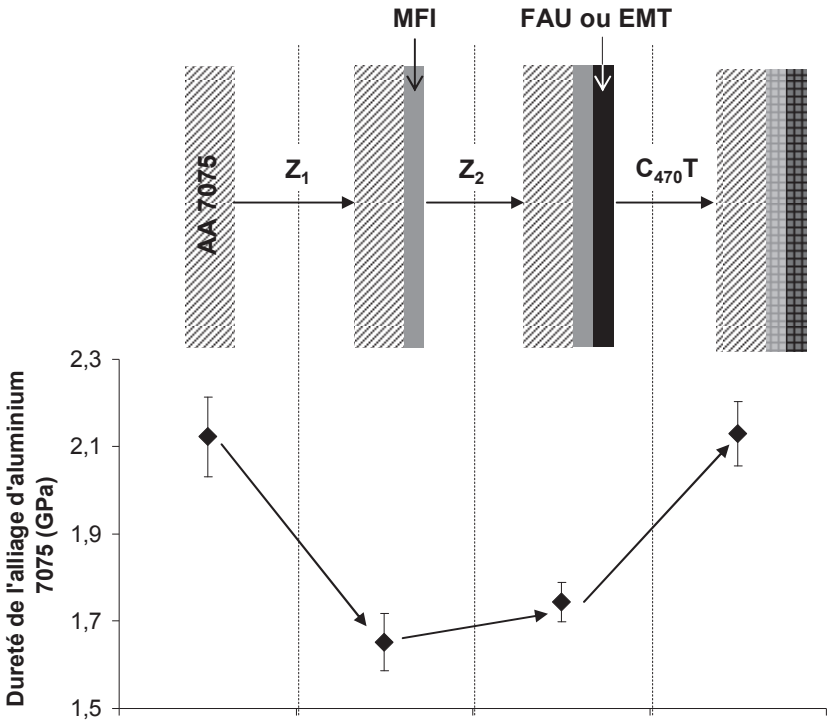


Figure 5-9 : Procédé d'élaboration optimisé des films zéolithiques hybrides sur l'alliage d'aluminium 7075.

Si nous nous sommes intéressés ici à l'impact de la zéolithisation et de la calcination des matériaux sur les propriétés mécaniques de l'alliage d'aluminium 7075, il serait désormais intéressant de faire le chemin inverse et de vérifier quel effet a l'optimisation de l'étape de calcination sur l'aspect des films zéolithiques. En effet, nous avons vu dans le chapitre III que pour éviter l'apparition de fissures au sein du film, une rampe de montée en température relativement lente est indispensable (1°C/min). Or, lors de la trempe, un refroidissement rapide est imposé à l'échantillon et les coefficients de dilatation thermiques de l'alliage d'aluminium et

des films zéolithiques sont très différents. La trempe à l'air libre correspond à une vitesse de refroidissement d'environ 10°C/min qui pourrait donc endommager la continuité des films zéolithiques. L'observation au MEB de la surface des matériaux après la procédure de calcination optimisée nous informerait sur l'apparition éventuelle de défauts structuraux. Des essais de rayure nous permettraient aussi de vérifier l'adhésion des films zéolithiques calcinés et trempés au substrat.

Enfin, pour compléter cette étude, l'observation de la microstructure de l'alliage d'aluminium dans son état initial ou après différentes étapes de zéolithisation et de calcination serait à envisager. Afin de valider l'état métallurgique final de l'alliage d'aluminium 7075, une attaque micrographique de la surface des échantillons utilisés au cours de ce chapitre (échantillons enrobés dans une matrice polymère puis polis) pourrait être réalisée pour déterminer la taille des grains et la présence d'hétérogénéités chimiques ou physiques.

4. Références bibliographiques

[1] G. Chow, R. S. Bedi, Y. Yan, J. Wang, *Microporous and Mesoporous Materials* **2012**, *151*, 346–351.

[2] M. Stucky, *Techniques de l'Ingénieur* **2011**, *M 1290*.

[3] J. Barralis, G. Maeder, *Précis de métallurgie*, AFNOR, Paris la Défense, **1993**.

Conclusion générale et Perspectives

Conclusion générale et Perspectives

Le présent travail s'intéresse à l'élaboration de matériaux zéolithiques pour la décontamination moléculaire en orbite. Le phénomène de contamination moléculaire induit en effet une pollution des surfaces sensibles des satellites et une diminution des performances des instruments embarqués. Des films zéolithiques composés d'une ou deux couches de types structuraux différents ont ainsi été élaborés sur des substrats en aluminium, notamment l'alliage 7075 qualifié pour les applications spatiales. Matériaux des pièces de structure des satellites, les alliages d'aluminium présentent l'inconvénient majeur d'être sensibles aux conditions de synthèse de certaines zéolithes présentant des capacités d'adsorption intéressantes. En effet, les zéolithes de type structural **FAU**, **EMT** ou ***BEA** sont synthétisées en milieu très agressif (alcalin ou fluoré) et il est nécessaire de passiver les substrats pour permettre la synthèse des films à leur surface.

Dans un premier temps, les travaux de l'équipe californienne de Y. Yan sur la passivation des alliages d'aluminium grâce à un film de zéolithe hautement silicique ont permis de dégager une piste pertinente pour notre sujet. En effet, il a été montré que l'aluminium peut-être protégé de la corrosion grâce à un film de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) synthétisé dans des conditions adaptées à la sensibilité chimique des substrats.[1,2] Un premier axe de recherche a donc consisté en l'optimisation des conditions de synthèse de la couche de type **MFI** qui non calcinée, joue le rôle de barrière protectrice pour la synthèse d'une seconde couche zéolithique. La durée du traitement hydrothermal, la composition en aluminium, la quantité de solution précurseur, ainsi que l'influence du nettoyage des substrats sur les caractéristiques finales du matériau ont été étudiés. Les conditions optimales de synthèse correspondent à un traitement hydrothermal de 24 h pour lequel des films homogènes, continus, bien cristallisés, d'épaisseur comprise entre 10 et 35 µm et présentant un rapport molaire Si/Al égal à 15 ou 30 ont été obtenus sur divers substrats. L'étape de nettoyage des alliages d'aluminium à l'Alconox est un paramètre clé qui assure l'équilibre nucléation - croissance des cristaux de zéolithe ZSM-5. La réactivité des substrats dans le milieu de synthèse du film de type **MFI** se caractérise par la diffusion d'une partie de l'aluminium en solution qui participe ensuite à l'élaboration de la charpente aluminosilicique de la zéolithe. Grâce à la fabrication de tubes adaptés aux dimensions des éprouvettes synthétisées, la manométrie d'adsorption d'azote a permis de déterminer le caractère microporeux du film de zéolithe ZSM-5, une fois celui-ci calciné. L'accessibilité de l'entière porosité de la zéolithe mise en forme a pu de ce fait être vérifiée, puis confirmée dans un second temps par des mesures

d'adsorption de n-hexane. Par manométrie et thermogravimétrie, les capacités d'adsorption de n-hexane du film sont en effet équivalentes à celle d'une poudre de type **MFI** (12 % en masse). Enfin, la tenue mécanique du film et son adhésion au support ont été étudiées par des tests de rayure. Pour les films de zéolithe ZSM-5 d'environ 10 µm d'épaisseur, une charge d'environ 5 N (pour une pointe de rayon 200 µm) est nécessaire pour arracher le film des alliages d'aluminium. Cette charge critique augmente linéairement avec l'épaisseur du film et l'étape de calcination contrôlée (rampe de montée en température de 1°C / min) ne semble pas influencer la tenue mécanique du matériau. Les observations MEB des échantillons après essais ont permis de mettre en évidence un comportement mécanique de type élastique fragile.

Une fois les substrats en aluminium protégés par un film dense et continu de zéolithe ZSM-5, des films zéolithiques hybrides ont pu être synthétisés. Ces matériaux sont en effet composés d'une première couche de type **MFI**, et d'une seconde couche de type **FAU**, **EMT** ou ***BEA**. Pour cela, un protocole simplifié a été adopté au vu des travaux de la littérature. Il consiste à former un film supérieur de zéolithe EMC-1, EMC-2 ou Bêta selon la méthode d'inversion de charge, ensemencement et croissance secondaire à la surface de la première couche de zéolithe ZSM-5 non calcinée. Dans le cas des films de zéolithes EMC-1 et EMC-2, des nanocristaux de Faujasite X ont été déposés par interaction électrostatique sur la couche de protection de type **MFI**, puis leur croissance secondaire a lieu dans un second temps grâce à l'utilisation de gels de synthèses typiques de ces matériaux zéolithiques. Il en résulte des films homogènes, continus et bien cristallisés. Le film hybride composé des types structuraux **MFI** et **FAU** a été plus largement caractérisé. Formée par l'intercroissance de cristaux de petite taille, la couche supérieure de zéolithe EMC-1 présente une épaisseur d'environ 1,5 µm et les films hybrides sont donc composés en masse de 90 % de zéolithe ZSM-5 (film de 10 µm d'épaisseur) et 10 % de zéolithe EMC-1. Une fois calcinés, ces films bi-couches sont analysés par manométrie d'adsorption d'azote et présentent une porosité entièrement accessible, la fine couche de type **FAU** permettant déjà d'augmenter le volume poreux de 17 % par rapport à celui du film mono-couche de type **MFI**. Ce résultat est confirmé par manométrie d'adsorption de n-hexane qui montre une capacité de piégeage par le film hybride correspondant à la valeur attendue pour un mélange de poudre équivalent. La seconde couche de type **FAU** permet également d'adsorber des molécules de diamètre cinétique plus élevé, ne rentrant pas dans la porosité de la zéolithe de type **MFI**. Ceci a été confirmé par l'adsorption de mésitylène, molécule recensée par la NASA parmi les 214 polluants couramment dégazés en orbite, dans un mélange physique de poudres.[3] Les films hybrides ont de plus été soumis au test de rayure afin de s'assurer de l'adhésion des films

bi-couches au substrat. Une charge critique équivalente à celle du film de zéolithe ZSM-5 est requise pour arracher les deux couches simultanément, révélant de ce fait la bonne adhésion du film hybride aux alliages d'aluminium et des deux couches zéolithiques entre elles. Ces résultats ont également été observés pour le film hybride composé des zéolithes ZSM-5 et EMC-2.

Les trois types de films hybrides développés au cours de cette étude présentent néanmoins l'inconvénient d'une faible épaisseur de la couche zéolithique supérieure (2 µm maximum), accompagnée de la co-cristallisation de zéolithe sous forme de poudre. Pour limiter ce phénomène, une voie d'amélioration possible est représentée par la méthode « Dry Gel Conversion », qui consiste à convertir un gel sec contenant les réactifs en un matériau zéolithique, l'eau étant apportée en phase vapeur. Des expériences préliminaires ont été réalisées sur la zéolithe Bêta et sont présentées en Annexe A-3.

Par ailleurs, afin de satisfaire au cahier des charges du CNES qui nécessite de réaliser une batterie d'essais mécaniques sur les films zéolithiques mono- et bi-couches (cyclage thermique, test de quadrillage avec la norme ASTM D3359-02), la synthèse des films a été réalisée sur des alliages d'aluminium de larges dimensions (8 x 8 cm²). Pour cela, un autoclave a été spécialement conçu et fabriqué par l'IUT de Mulhouse et les modes opératoires optimisés pour des éprouvettes de petites dimensions (1,5 x 2 cm²) ont pu être appliqués à la synthèse de films zéolithiques à plus grande échelle. Les résultats des tests effectués par le CNES sont de plus très satisfaisants puisque les matériaux élaborés au cours de cette thèse ont donné de très bons résultats au programme de qualification habituellement appliqué aux peintures qui revêtent les structures spatiales.

Parallèlement à l'élaboration des films, une attention particulière a été portée aux propriétés mécaniques des matériaux, qu'il s'agisse du cristal de zéolithe en lui-même, du film zéolithique, ou de l'alliage d'aluminium. Si l'adhésion des films aux substrats a déjà été évoquée, des tests de micro-indentation on en effet permis de déterminer la dureté et le module d'Young de la zéolithe ZSM-5 et des alliages d'aluminium soumis aux différents traitements de zéolithisation. Dans le premier cas, certaines faces des cristaux de type **MFI** ont été indentées et montrent un module d'élasticité d'environ 35 GPa et une dureté d'environ 3,1 GPa, ce qui correspond aux résultats de la littérature. Dans le second cas, nous avons étudié le comportement des alliages d'aluminium après qu'ils sont soumis à diverses expositions chimiques et thermiques (étapes de zéolithisation et de calcination). En effet, l'alliage 7075 est utilisé dans l'industrie spatiale pour ses remarquables propriétés mécaniques acquises au moyen de traitements thermiques bien

précis. Lors de la synthèse zéolithique et plus particulièrement lors de la calcination du matériau, le support est soumis à de très hautes températures pendant des durées variables qui modifient son état métallurgique. Il a ainsi été remarqué qu'une calcination à 550°C pendant 5 h, programme habituellement appliqué aux matériaux zéolithiques, altère fortement les propriétés mécaniques du support (la dureté diminue de 30 %). En diminuant la température de calcination à 470°C pendant 10 h, conditions assurant également l'élimination totale du structurant organique, le traitement thermique impacte bien moins la dureté de l'alliage (elle diminue de 16 %). De plus, en réalisant une trempe à l'air calme, les propriétés mécaniques initiales de l'alliage sont restaurées. Des essais de micro-indentation nous ont permis de vérifier les propriétés mécaniques des films hybrides obtenus après optimisation du procédé.

Les perspectives qui découlent de ces travaux de thèse sont nombreuses. Une interrogation persiste quant à la reproductibilité de l'épaisseur des films de zéolithe ZSM-5 qui jouent le double rôle de revêtement protecteur lorsqu'il est brut de synthèse, et d'adsorbant moléculaire lorsqu'il est calciné. Si pour ces deux applications l'obtention de films parfois plus épais est finalement très avantageuse, il est difficile d'imaginer la mise en œuvre industrielle d'une synthèse menant à un matériau dont on ne maîtrise pas les caractéristiques finales. En ce qui concerne la synthèse des films hybrides, la croissance de la seconde couche zéolithique reste à optimiser de façon à augmenter son épaisseur, tout en réduisant le phénomène de co-cristallisation. D'autres films hybrides associant les zéolithes sélectionnées pour leurs capacités d'adsorption peuvent également être envisagés. En effet, à partir des travaux de la littérature et des premiers essais préliminaires (Annexe A-4), il est possible, dans des conditions bien définies, de synthétiser un film de zéolithe Bêta directement à la surface des alliages d'aluminium.[2] Une fois optimisée, cette première étape pourrait servir de couche inférieure protectrice pour la synthèse d'un second film de type **FAU** par exemple.

Enfin, nous devons reconnaître les limites des matériaux développés au cours de cette thèse. Du fait de leur faible épaisseur, les quantités de composés organiques volatils adsorbées par les films zéolithiques restent très faible par rapport à la quantité de molécules couramment dégazées en orbite. Néanmoins, leur utilisation au sein de petits espaces confinés telle qu'une cavité laser reste tout à fait envisageable. De plus, en zéolithisant les parois des nombreux boîtiers électroniques présents au sein d'un satellite, il est possible de limiter le dépôt de molécules polluantes sur les composants qui s'y trouvent. A l'heure actuelle, la stratégie la plus judicieuse pour limiter efficacement la contamination moléculaire des surfaces critiques s'oriente vers l'utilisation conjointe de films et de pastilles zéolithiques. Ces dernières ont déjà été utilisées

en vol : suite aux premiers retours d'expérience, il apparaît que leur tenue mécanique est primordiale pour éviter une contamination particulaire tout aussi dommageable que la contamination moléculaire. Pour assurer la cohésion des cristaux zéolithiques, la présence d'un liant est donc requise mais obstrue une partie de la porosité des matériaux. Pour répondre à la problématique générale de la contamination du matériel embarqué dans les satellites, il est donc nécessaire d'optimiser la formulation et les conditions de pastillage des poudres zéolithiques (quantité et types structuraux impliqués, quantité et nature du liant, pression appliquée, taille des cristaux, etc.). C'est dans ce cadre qu'un sujet de Master 2 initié par le CNES a permis d'étudier l'influence de certains paramètres sur le pastillage de zéolithes commerciales. Ces travaux ont été encadrés au cours de la thèse et sont disponibles en Annexe A-5.

[1] D. E. Beving, A. M. P. McDonnell, W. Yang, Y. Yan, *Journal of the Electrochemical Society* **2006**, *8*, B325–B329.
[2] A. Mitra, Z. Wang, T. Cao, H. Wang, L. Huang, Y. Yan, *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, B472–B478.
[3] P. Chen, R. Hedgeland, A. Montoya, J. Roman-Velazquez, J. Dunn, J. Colony, J. Petitto, *20th Space Simulation Conference* **1998**, 35–46.

Annexes

Annexe A-1

Synthèse des matériaux zéolithiques

Sommaire de l'Annexe A-1

1. Synthèse des nanocristaux zéolithiques ..... A1 - 1

1.1. Nanocristaux de type **FAU** ..... A1 - 1

1.2. Nanocristaux de type **EMT** ..... A1 - 4

1.3. Nanocristaux de type ***BEA** ..... A1 - 7

2. Préparation des solutions et des gels de croissance ..... A1 - 9

2.1. La zéolithe EMC-1 (**FAU**) ..... A1 - 9

2.2. La zéolithe EMC-2 (**EMT**) ..... A1 - 10

2.3. La zéolithe Bêta (***BEA**) ..... A1 - 10

3. Synthèse de films zéolithiques à plus grande échelle ..... A1 - 10

4. Références bibliographiques ..... A1 - 12

Annexe A-1 : Synthèse des matériaux zéolithiques

Les films hybrides composés de deux couches zéolithiques ont été synthétisés selon un protocole général en trois étapes. Si la première couche de type **MFI** est directement formée à la surface des substrats en aluminium, la seconde couche de type **FAU**, **EMT** ou ***BEA** est synthétisée par ensemencement et croissance secondaire. Cette annexe décrit les protocoles de synthèse des nanocristaux zéolithiques utilisés pour ensemencer les supports, ainsi que la préparation des solutions et des gels précurseurs assurant leur croissance secondaire.

1. Synthèse des nanocristaux zéolithiques

1.1. Nanocristaux de type FAU

La synthèse des nanocristaux de Faujasite X a été décrite par A. Jakob *et al.*[1] dans le cas de la formation d'un film de Faujasite Y sur des fibres de carbone par ensemencement et croissance secondaire. Le protocole suivi requiert la préparation d'une solution précurseur de composition molaire 1 Al_2O_3 ; 3,15 SiO_2 ; 1,72 $(TMA)_2O$; 123 H_2O. Tout d'abord, de l'isopropoxyde d'aluminium (Al(OiPr)3, Acros Organics, 98%) est mélangé à de l'eau déminéralisée et laissé sous agitation durant une heure jusqu'à dissolution complète. De l'hydroxyde de tétraméthylammonium pentahydraté (TMAOH, 5H2O, Sigma Aldrich, 97%) est ensuite ajouté. La solution est laissée sous agitation modérée jusqu'à dissolution du structurant. Enfin, la source de silice est ajoutée sous forme d'une solution colloïdale (Ludox HS-40, 40% dans H_2O, Aldrich) et le mélange réactionnel est laissé sous agitation durant 1 heure. La solution précurseur obtenue est placée dans un flacon en polypropylène et portée à l'étuve à 100°C durant 6 jours. La solution, au départ transparente, devient laiteuse après le traitement hydrothermal. Une fois sortie de l'étuve, la suspension est centrifugée à 20000 rpm durant 20 minutes puis les nanocristaux obtenus sont redispersés dans l'eau déminéralisée à l'aide d'un bain à ultrasons. L'opération est répétée jusqu'à l'obtention d'un surnageant de pH=9. Une partie de la suspension résultante est enfin lyophilisée afin d'obtenir une poudre finement divisée.

Le diffractogamme de rayons X des nanocristaux ainsi synthétisés est caractéristique de la zéolithe de type **FAU**[2] (Figure A1-1). La formule de Scherrer, reliant la taille des cristallites nanométriques (< 0,5 µm) à la largeur à mi-hauteur des pics de diffraction, a été utilisée pour déterminer la taille des nanocristaux (voir Annexe A-2). L'application de cette formule à

plusieurs raies de diffraction a ainsi permis d'obtenir une valeur moyenne de la taille des particules d'environ 32,5 nm (Tableau A1-1).

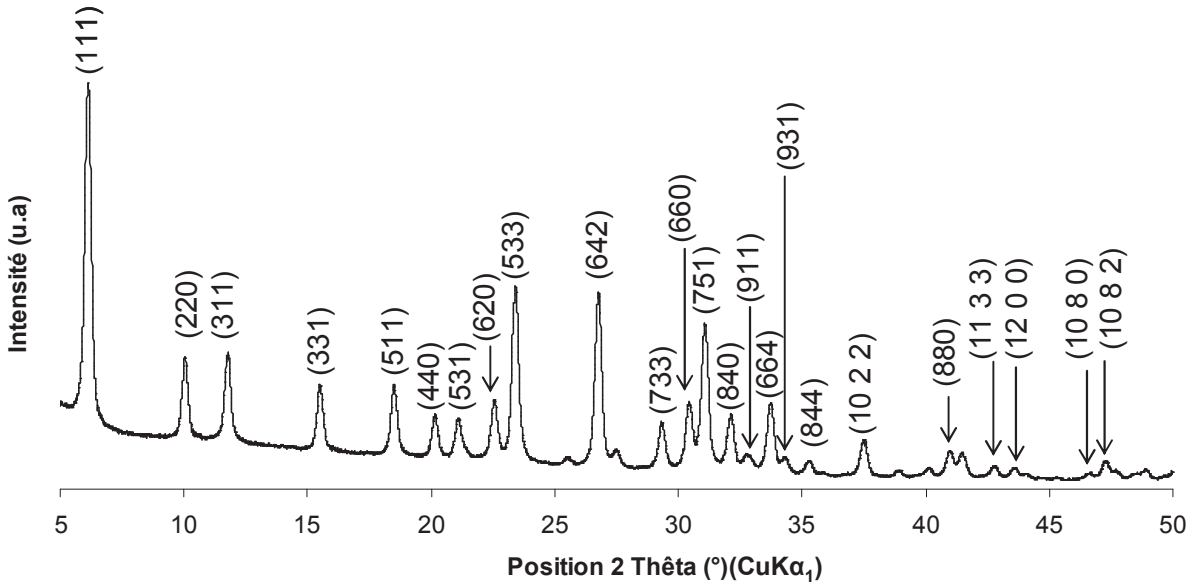


Figure A1-1 : Diffractogramme de rayons X des nanocristaux de type **FAU**.

Tableau A1-1 : Calcul de la taille des nanocristaux de type FAU d'après la formule de Scherrer.

Plan (hkl)	Angle de Bragg, position 2θ (°)	Taille des particules (nm)
(733)	29,33	35,2
(600)	30,43	33,3
(751)	31,07	31,0
(840)	32,12	32,7
(911)	32,80	34,6
(664)	33,73	30,6
(931)	34,32	38,0
(844)	35,28	33,0
(10 2 2)	37,50	30,1
(880)	40,98	30,5
(11 3 3)	42,77	32,2
(12 0 0)	43,58	30,8
(10 8 0)	46,61	29,1
(10 8 2)	47,28	33,7

Moyenne : 32,5 ± 2,2 nm

La taille des nanocristaux de Faujasite est confirmée par le cliché de microscopie électronique en transmission présenté sur la Figure A1-2, sur laquelle on observe également la morphologie pyramidale typique des cristaux de type **FAU**. Une fois le matériau calciné à 500°C afin d'éliminer le structurant organique (TMAOH) et ainsi libérer la porosité, la surface BET (S_{BET}) et le volume microporeux (Vp) des nanocristaux ont pu être déterminés par manométrie d'adsorption d'azote. D'après les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote (Figure A1-3), S_{BET} = 858 m²/g (dont 128 m²/g correspondent à la surface externe) et Vp = 0,29 cm^3/g. Les isothermes sont majoritairement de type I selon la classification de l'IUPAC[3] et caractéristiques d'un matériau microporeux. L'allure de la courbe d'adsorption pour les $P/P_0 > 0,8$ reflète un phénomène d'adsorption sur la surface externe du matériau, surface particulièrement développée dans le cas de nanocristaux, et l'hystérèse est due à la présence de mésoporosité intergrain.

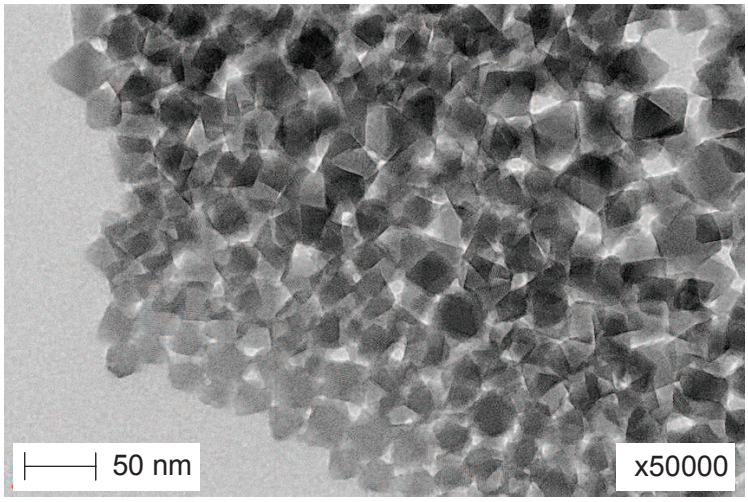


Figure A1-2 : Cliché MET des nanocristaux de type FAU.

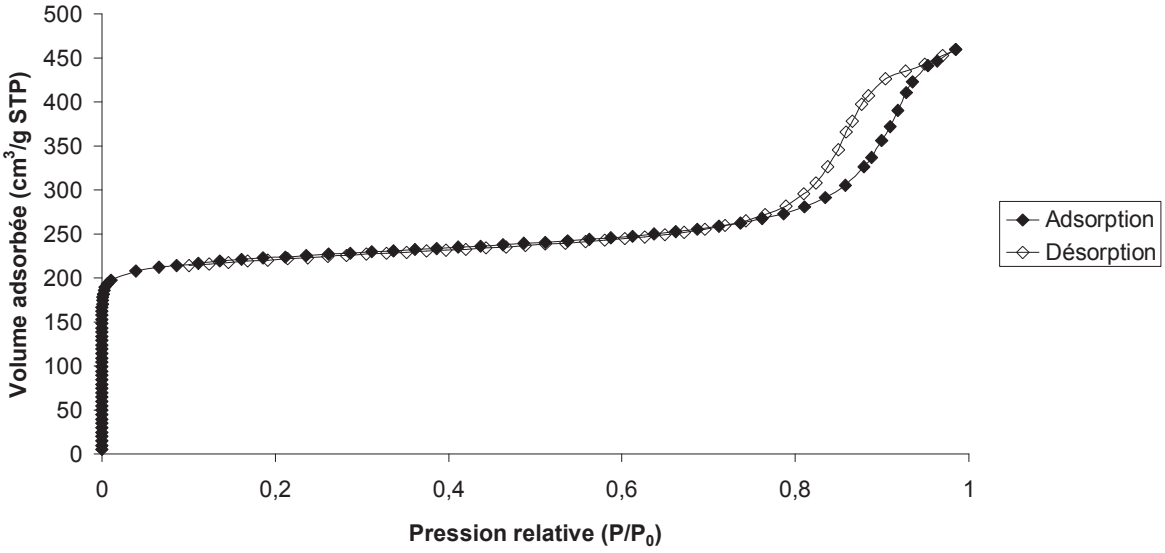


Figure A1-3 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77K des nanocristaux de zéolithe de type **FAU**.

1.2. Nanocristaux de type EMT

La synthèse de nanocristaux de type **EMT** a été récemment publiée par Ng *et al.*[4]. Le protocole présente l'avantage de ne pas utiliser d'agent structurant et consiste à préparer une solution de synthèse de composition molaire : 5 SiO_2 ; 1 Al_2O_3 ; 17,5 Na_2O ; 340,3 H_2O. Pour cela, la soude (Riedel-de-Haën) est dissoute dans l'eau avant l'ajout de l'aluminate de sodium (Strem. Chem., 56,7% Al_2O_3, 39,5% Na_2O) ; le mélange est agité jusqu'à devenir limpide. Le silicate de sodium (Riedel-de-Haën, 27% SiO_2, 10% NaOH) est enfin introduit et le tout est agité vigoureusement pendant 10 min. Une étape de mûrissement de 14 h à température ambiante est ensuite nécessaire avant de placer la solution précurseur à l'étuve à 30°C pendant 36 h. Ng *et al.* propose également une synthèse par voie micro-onde mais cette dernière n'a pas abouti au laboratoire. La suspension est alors centrifugée à 20000 rpm pendant 20 min puis les nanocristaux sont redispersés dans de l'eau déminéralisée et passés dans un bain à ultra-sons. Ce cycle est répété plusieurs fois jusqu'à atteindre un pH de surnageant neutre. Après lyophilisation de la suspension finale, une poudre blanche est obtenue.

Le diffractogramme de rayons X (Figure A1-4) présente des pics peu nombreux et élargis du fait de la taille nanométrique des cristaux synthétisés, mais caractéristiques de la zéolithe de type **EMT**[2,4]**.** La taille des nanocristaux a été déterminée grâce à la formule de Scherrer décrite précédemment pour les cristaux de type **FAU** et confirmée par les observations au microscope électronique en transmission. Etant donné la largeur importante des pics de diffraction, la contribution instrumentale influence peu le résultat déduit de la formule de Scherrer, et des pics situés à des angles de Bragg inférieurs à 25° 2θ ont pu de ce fait être utilisés (voir Annexe A-2). Des cristaux d'environ 13 nm ont ainsi été obtenus conformément à ce qui a été décrit dans la publication de référence (Tableau A1-2). Le cliché de microscopie permet de plus d'observer la morphologie en plaquettes hexagonales caractéristique des cristaux de type **EMT** (Figure A1-5). Lors de l'étape d'ensemencement des substrats pour la synthèse des films hybrides, ce sont cependant des agrégats de 170 nm qui ont été déposés sur la surface à zéolithiser. Il s'agit en effet d'agrégats irréversibles formés lors de la lyophilisation de la suspension d'origine.

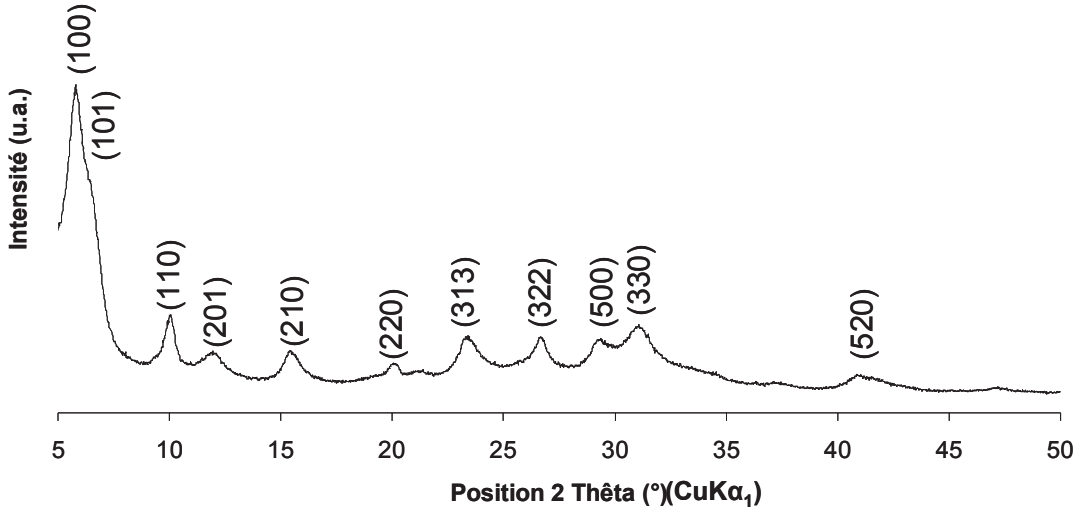


Figure A1-4 : Diffractogramme de rayons X des nanocristaux de type **EMT**.

Tableau A1-2 : Calcul de la taille des particules de type **EMT** d'après la formule de Scherrer.

Plan (hkl)	Angle de Bragg, position 2θ (°)	Taille des particules (nm)
(110)	10,08	18,7
(201)	12,01	9,9
(210)	15,53	12,6
(220)	20,12	20,5
(313)	23,45	10,3
(322)	26,70	12,1
(500)	29,34	11,2
(330)	31,11	7,3
(520)	41,15	7,5

Moyenne : 12,2 ± 4,6 nm

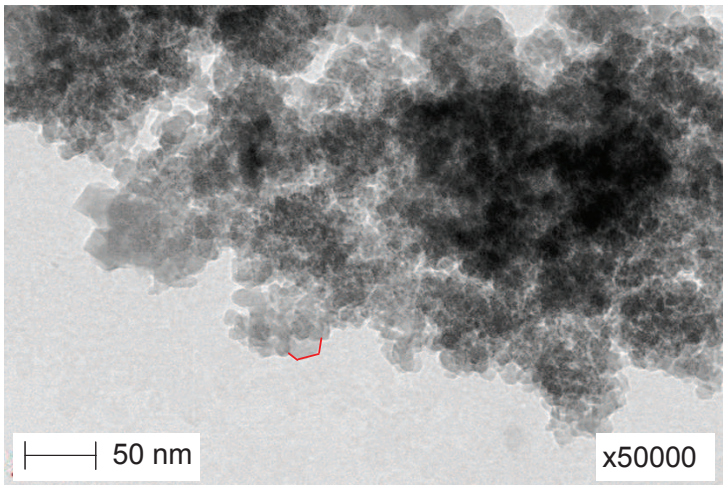


Figure A1-5 : Cliché MET des nanocristaux de type **EMT**.

Par manométrie d'adsorption d'azote, la surface BET (S_{BET}) et le volume microporeux (Vp) des nanocristaux zéolithiques de type **EMT** sont déterminés et respectivement égaux à S_{BET} = 508 m²/g (dont 249 m²/g correspondent à la surface externe) et Vp = 0,11 cm^3/g. Ce faible volume poreux peut être dû à la présence de défauts cristallins et à la faible cristallinité des nanocristaux. La zéolithe synthétisée ici étant sous sa forme sodique, on peut également penser que la présence de cations Na^+ diminue le volume poreux accessible au diazote. Les isothermes d'adsorption et de désorption d'azote Figure A1-6 sont de type I et un phénomène d'adsorption en surface externe est observé pour des pressions relatives supérieures à 0,9.

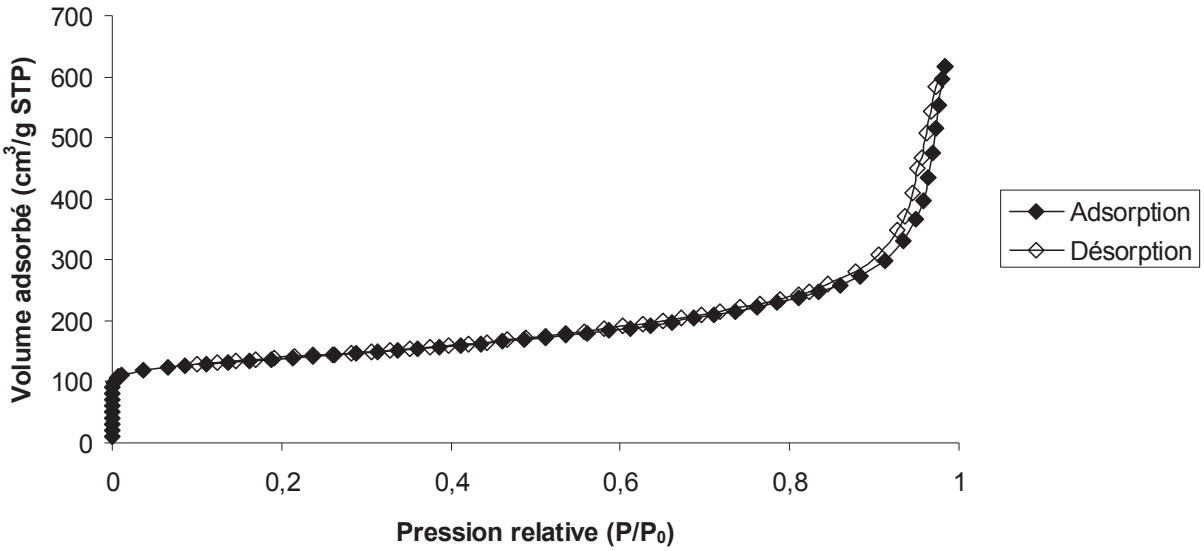


Figure A1-6 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77K des nanocristaux de zéolithe de type **EMT**.

1.3.Nanocristaux de type *BEA

Le mode opératoire suivi pour la synthèse des germes nanométriques a été décrit par A. Jakob *et al.*[5] lors de la synthèse par ensemencement et croissance secondaire de films de zéolithe Bêta sur des lames de verre. La solution précurseur présente la composition molaire suivante : 0,35 Na_2O ; 4,5 $(TEA)_2O$; 0,5 Al_2O_3 ; 25 SiO_2 ; 295 H_2O. Deux solutions sont préparées : la première contient de l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, Fluka, 20% dans H_2O) utilisé à hauteur de 25% de la masse de TEAOH totale, de la soude (Riedel de Haën, 99,8%) et de l'isopropoxyde d'aluminium (Alfa Aesar, 98%). Cette solution est agitée à température ambiante jusqu'à dissolution complète de l'isopropoxyde d'aluminium. La seconde solution, contenant le reste de TEAOH (Fluka, 20% dans H_2O) et de la silice lyophilisée provenant d'une suspension colloïdale (Aldrich, Ludox AS-40), est également laissée sous agitation jusqu'à dissolution totale de la silice. Les deux solutions sont ensuite mélangées et agitées 24 heures dans un flacon fermé en polypropylène et la solution devient laiteuse. Le mélange est ensuite placé à l'étuve à 95°C durant 9 jours. Les nanocristaux obtenus sont séparés puis lavés à l'eau distillée par centrifugation à 18000 rpm durant 35 minutes et l'opération est répétée 4 fois. La suspension colloïdale résultante est enfin lyophilisée afin d'obtenir une poudre finement divisée.

Le diffractogramme de rayons X des nanocristaux ainsi synthétisés est bien caractéristique du type structrual ***BEA** (Figure A1-7)[2]. L'élargissement des pics est non seulement dû à la petite taille des cristaux mais aussi au fait qu'il s'agisse d'une structure cristalline désordonnée formée de plusieurs polymorphes. D'après l'allure du diffractogramme, il est d'ailleurs possible de déterminer la proportion de chaque polymorphe dans notre matériau, soit 60% de polymorphe B et 40% de polymorphe A[2]. La structure cristalline désordonnée de la zéolithe Bêta rend difficile l'utilisation de la formule de Scherrer pour déterminer la taille des cristaux. Les contraintes de microdistorions du réseau cristallin doivent en effet être prises en compte et le calcul a lieu à partir de pics de diffraction positionnés à $2\theta > 25°$, pics peu nombreux et de faible intensité sur le diffractogramme étudié. La taille des nanocristaux est donc déduite du cliché par microscopie électronique en transmission sur lequel des cristallites d'environ 80 nm sont observées (Figure A1-8).

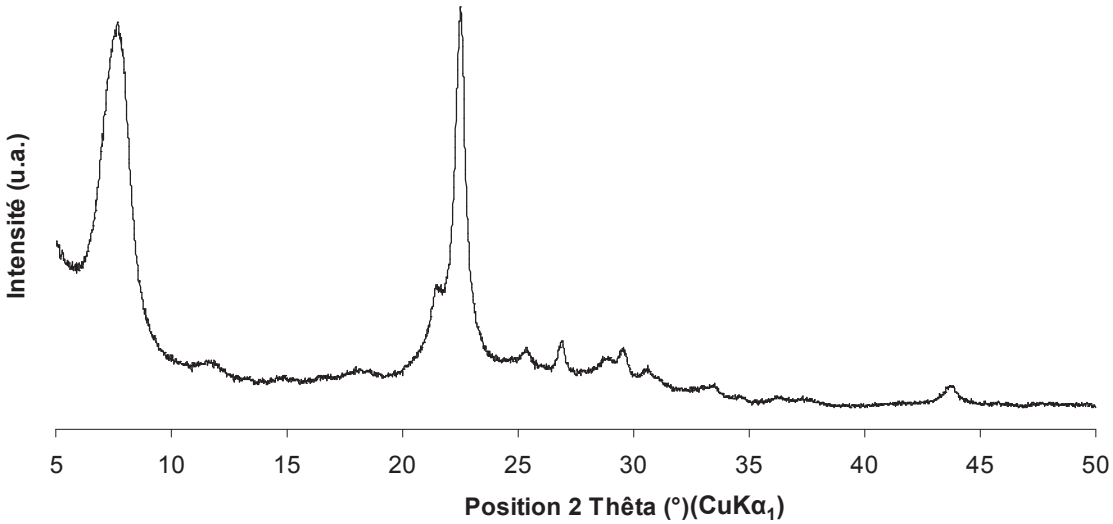


Figure A1-7 : Diffractogramme de rayons X des nanocristaux de type ***BEA**.

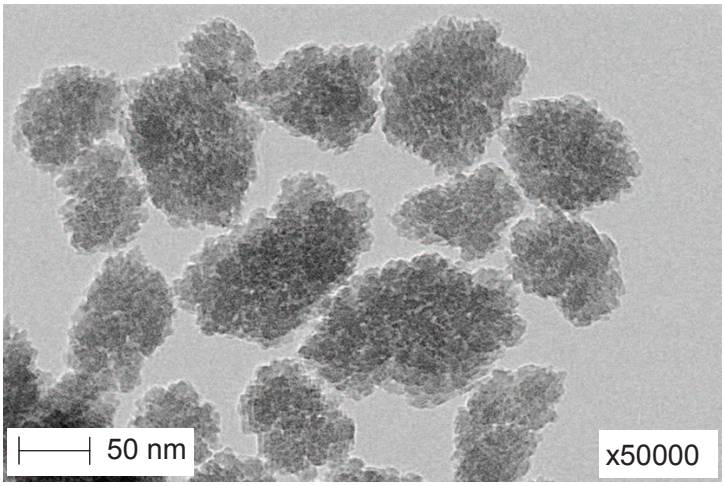


Figure A1-8 : Cliché MET des nanocristaux de type ***BEA**.

D'après les isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77K (Figure A1-9), les nanocristaux de type ***BEA** présentent une surface BET de 827 m²/g (dont 170 m²/g correspondent à la surface externe) et un volume microporeux égal à 0,28 cm^3/g. Une légère hystérèse reflète la présence de mésoporosité intergrain.

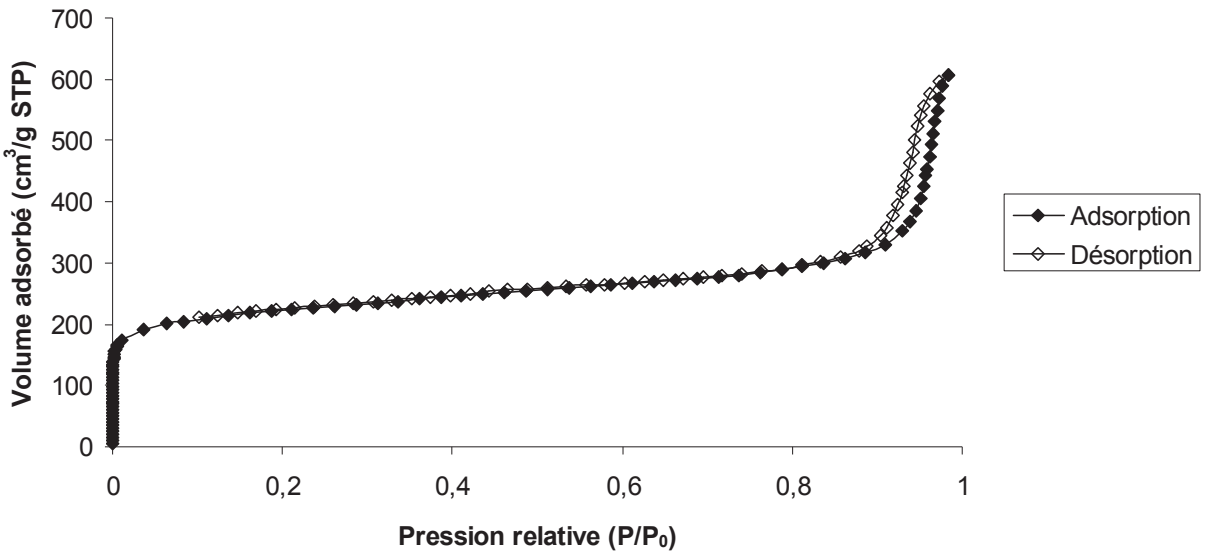


Figure A1-9 : Isothermes d'adsorption et désorption d'azote à 77K des nanocristaux de zéolithe de type ***BEA**.

2. Préparation des solutions et des gels de croissance

Une fois ensemencés, les substrats sont immergés dans des solutions ou des gels de croissance décrits dans la littérature. Pour les zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**), les protocoles suivis aboutissent habituellement à la synthèse de poudre[6].

2.1. La zéolithe EMC-1 (FAU)

Un gel de croissance de composition molaire suivante est préparé : 2,1 Na_2O ; 10 SiO_2 ; 1 Al_2O_3 ; 0,5 15-crown-5 ; 100 H_2O. Dans un premier temps, les pastilles de soude (99,9%, Riedel de Haën) sont dissoutes dans l'eau déminéralisée avant d'ajouter l'aluminate de sodium ($NaAlO_2$, 39,5% en masse d'Al_2O_3, Strem Chemicals,) et d'agiter le mélange pendant une heure. La source de silice est ensuite introduite sous forme de suspension colloïdale (Ludox AS-40, Aldrich) et l'agitation est maintenue jusqu'à homogénéisation et obtention d'un gel laiteux. L'agent structurant est l'éther couronne 15-crown-5 (98%, Aldrich) ajouté à la fin de la préparation. Une phase de mûrissement de 24 h à température ambiante est ensuite indispensable pour amorcer la cristallisation puis la synthèse hydrothermale a lieu à 110°C pendant 10 jours. Le produit final est rincé jusqu'à ce que les eaux de lavage atteignent un pH proche de 6.

2.2. La zéolithe EMC-2 (EMT)

La composition molaire du gel de croissance et le protocole de synthèse de la zéolithe EMC-2 sont identiques à ceux de la zéolithe EMC-1. La seule différence réside dans la nature de l'agent structurant : dans le cas de la zéolithe de type **EMT**, il s'agit de l'éther couronne 18-crown-6. La qualité ainsi que l'ordre d'ajout des réactifs sont importants pour assurer la bonne cristallisation du produit final.

2.3. La zéolithe Bêta (*BEA)

Contrairement aux zéolithes de type **FAU** et **EMT**, la publication de référence du protocole de synthèse de la zéolithe Bêta traite de la synthèse de films zéolithiques sur des substrats métalliques[7]. Le mode opératoire débute par la préparation d'une solution précurseur de synthèse de composition molaire x Na_2SiO_3 ; 100 SiO_2 ; 25 $(TEA)_2O$; 1050 H_2O, x étant égal à 4 ou 8. Tout d'abord, le métasilicate de sodium (Na_2SiO_3, 5 H_2O, 99 % en masse, Prolabo) est dissous dans l'eau distillée, puis l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, 35 % en masse, Sigma-Aldrich) est ajouté et le mélange est laissé 4 heures sous agitation à température ambiante. Le silica gel (SiO_2, particules de 63 à 200 µm, 100 % en masse, Sigma-Aldrich) est enfin introduit puis une nouvelle agitation de 4 heures est réalisée. Le gel blanchâtre est ensuite introduit dans un autoclave et placé à 150°C pendant 72 heures. A la fin de la synthèse, le produit est lavé abondamment à l'eau distillée jusqu'à obtenir des eaux de pH neutre.

3. Synthèse de films zéolithiques à plus grande échelle

Les films zéolithiques élaborés au cours de cette thèse sont généralement supportés par des alliages d'aluminium de petites dimensions (1,5 x 2 cm²). En effet, pour les synthèses de routine, ces substrats sont directement introduits dans la chemise en Téflon des autoclaves Top Industrie habituellement utilisés pour la synthèse de poudres.

Néanmoins, afin de satisfaire aux exigences du CNES dont l'objectif est de réaliser sur nos échantillons des tests normalisés et spécifiques aux applications aérospatiales, des films zéolithiques déposés sur des substrats de plus grandes dimensions ont été synthétisés. Ce passage à plus grande échelle a notamment été initié pour permettre la réalisation de cyclages thermiques : le principe de fixation des éprouvettes nécessite des substrats de 8 x 8 cm², tandis que l'analyse est localisée sur une superficie de 5 x 5 cm². Pour répondre à ce besoin, des

substrats en alliage d'aluminium 6061 et 7075 de dimensions 8 x 8 cm² ont donc été utilisés. Dans certains cas, la totalité de la surface a été zéolithisée tandis que dans d'autres cas, diverses stratégies ont été employées pour localiser la synthèse sur une surface centrale de 5 x 5 cm². Dans les deux cas, il a été nécessaire de fabriquer un autoclave sur-mesure dont la conception et la réalisation a été effectuée par l'IUT de Mulhouse (Figure A1-10).

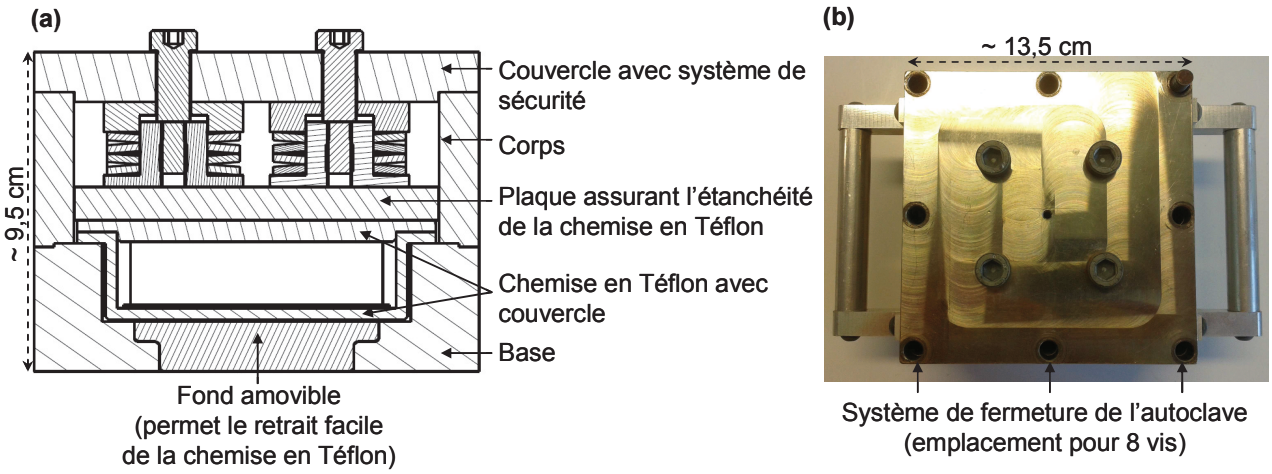


Figure A1-10 : (a) Schéma de l'autoclave sur-mesure conçu pour la zéolithisation de substrats de dimensions 8 x 8 cm² et (b) Vue de dessus de l'autoclave.

Pour localiser la zéolithisation sur une zone centrale de 5 x 5 cm², la difficulté la plus importante réside dans la fluidité des solutions de synthèse, notamment celle du film de zéolithe ZSM-5. En effet, les solutions ne doivent pas s'infiltrer au niveau des zones protégées du substrat que l'on souhaite garder vierge (non revêtu). L'étanchéité du système de type « pochoir », qui consiste à protéger les zones à ne pas zéolithiser, doit donc être suffisante. A ce titre, un masque, du ruban ou du spray en Téflon ont été utilisés. Les résultats et un exemple d'éprouvette protégée sont donnés dans le Tableau A1-3 et la Figure A1-11. Il apparaît ainsi que l'utilisation d'un masque en Téflon n'aboutit pas au résultat escompté : le volume qu'il occupe dans la chemise de l'autoclave empêche l'introduction d'une quantité suffisante de solution de synthèse. Il en résulte la formation de quelques cristaux de zéolithe ZSM-5 sur la zone centrale, plutôt que la cristallisation d'un film homogène et continu. Au contraire, l'utilisation de ruban ou de spray n'augmentant pas ou peu l'épaisseur du substrat, une quantité de solution suffisante à l'obtention d'un film aux caractéristiques recherchées a pu être obtenu. Afin d'augmenter encore l'étanchéité du système, l'utilisation conjointe de spray et de ruban en Téflon sera finalement adoptée pour la synthèse de films zéolithiques de superficie 5 x 5 cm².

Tableau A1-3 : Méthodes de type "pochoir" utilisée pour localiser la zéolithisation sur une zone centrale de 5 x 5 cm² sur les alliages d'aluminium de 8 x 8 cm².

Protection du substrat	Résultats	Figure associée
Masque en Téflon	Mauvaise étanchéité Fluage du Téflon au cours des synthèses à haute température Volume occupé dans la chemise en Téflon trop important **Mauvaise zéolithisation de la zone centrale**	Figure A1-11a
Ruban en Téflon	Etanchéité insuffisante (légère zéolithisation des surfaces protégées) **Zéolithisation homogène de la zone centrale**	Figure A1-11b
Spray en Téflon	Etanchéité insuffisante (légère zéolithisation des surfaces protégées) **Zéolithisation homogène de la zone centrale**	Figure A1-11c

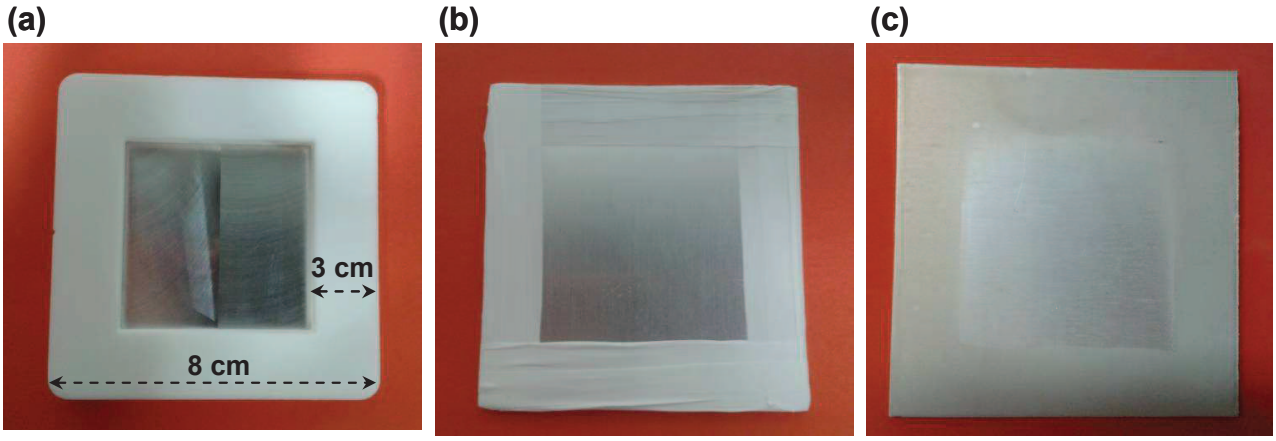


Figure A1-11 : Stratégie de type "pochoir" utilisée pour localiser la zéolithisation sur une zone centrale de 5 x 5 cm² sur les alliages d'aluminium de 8 x 8 cm². (a) masque en Téflon, (b) ruban en Téflon et (c) spray en Téflon.

4. Références bibliographiques

[1] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2010**, *49*, 5616–5624.

[2] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, **2007**.

[3] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603–619.

[4] E.-P. Ng, D. Chateigner, T. Bein, V. Valtchev, S. Mintova, *Science* **2011**, 1–3.

[5] A. Jakob, V. Valtchev, M. Soulard, D. Faye, *Langmuir* **2009**, *25*, 3549–3555.

[6] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.

[7] A. Mitra, Z. Wang, T. Cao, H. Wang, L. Huang, Y. Yan, *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, B472–B478.

Annexe A-2

Techniques de caractérisation

Sommaire de l'Annexe A-2

1. Diffraction de Rayons X ..... A2 - 1

1.1. Principe et équipements ..... A2 - 1

1.2. Détermination de la taille des cristallites par la formule de Scherrer ..... A2 - 2

2. Microscopies électroniques ..... A2 - 4

2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB) ..... A2 - 4

2.2. Microscopie électronique en transmission (MET) ..... A2 - 5

3. Spectroscopie de fluorescence X ..... A2 - 5

4. Microscopie à force atomique ..... A2 - 6

5. Manométrie d'adsorption ..... A2 - 7

5.1. Manométrie d'adsorption d'azote ..... A2 - 7

5.2. Manométrie d'adsorption de molécules sondes ..... A2 - 11

6. Thermogravimétrie d'adsorption de molécules sondes ..... A2 - 13

6.1. Mesures en mode dynamique ..... A2 - 13

6.2. Mesures en mode statique ..... A2 - 14

7. Propriétés mécaniques des matériaux zéolithiques ..... A2 - 15

7.1. Micro-indentation ..... A2 - 15

7.2. Test de rayure ..... A2 - 19

7.2.1. Observation de la trace résiduelle ..... A2 - 20

7.2.2. Analyse des courbes de réponse ..... A2 - 20

8. Références bibliographiques ..... A2 - 22

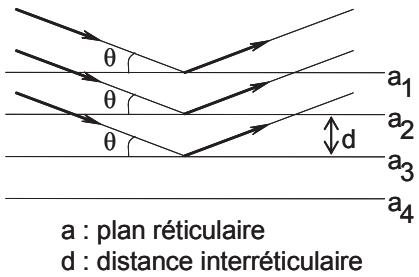
Annexe A-2 : Techniques de caractérisation

1. Diffraction de Rayons X

1.1. Principe et équipements

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, les paramètres de maille, ou la présence de microdistorsions peuvent être extraites du diffractogramme d'un échantillon.

La théorie de la diffraction des rayons X repose sur la loi de Bragg illustrée par la Figure A2-1. Les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans atomiques, appelés plans réticulaires, séparés d'une distance caractéristique, la distance inter-réticulaire (d_{hkl}). Lorsqu'un faisceau de rayons X irradie un matériau cristallin, il est réfléchi par une famille de plans d'indice de Miller (h,k,l) rencontrés sous un certain angle, appelé angle de Bragg (θ). Les rayons X diffractés lors du balayage angulaire de la surface de l'échantillon sont collectés par un détecteur. Chaque pic de diffraction correspond donc à un angle θ qui peut être relié à la distance inter-réticulaire d'après la loi de Bragg. De cette façon, la symétrie cristalline des matériaux est déduite.



$$\sin(\theta) = \frac{n\,\lambda}{2\,d}$$

θ : angle d'incidence du faisceau de rayons X (angle de Bragg)
λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X incident
n : ordre de diffraction
d : distance interréticulaire

Figure A2-1 : Principe de la loi de Bragg.

Selon la forme des matériaux analysés, différents diffractomètres travaillant en réflexion selon le montage Bragg-Brentano ont été utilisés. La géométrie Bragg-Brentano utilise un faisceau divergent et impose que la source de rayons X soit toujours symétrique au détecteur par rapport à la surface de l'échantillon (Figure A2-2). Pour l'analyse des matériaux pulvérulents et des films zéolithiques déposés sur des substrats de petites dimensions, les diffractogrammes de

rayons X 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 Kα (λ=1,5418 Å, rapport $K\alpha_2$/ $K\alpha_1$ = 0,5) et une fente de largeur variable 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 degrés, avec un pas de mesure de 0,02°. Ces mesures ont été réalisées sur des échantillons pulvérulents compactés en pastille ou sur les substrats en aluminium zéolithisés déposés dans un porte-échantillon prévu à cet effet. Afin de limiter l'effet d'orientation préférentielle, le porte-échantillon tourne sur lui-même autour d'un axe vertical à la vitesse de 1 tour par seconde. L'analyse des films zéolithiques déposés sur des substrats de grandes dimensions (8 x 8 cm²) ou sur des feuilles d'aluminium a quant à elle été réalisée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical, X'Pert Pro MPD équipé d'un monochromateur utilisant la raie $K\alpha_1$ du cuivre (λ=1,5406 Å) et d'un détecteur X-Celerator. L'enregistrement se fait en continu dans un domaine angulaire 2θ allant de 5 à 50°, avec un pas de mesure de 0,008°.

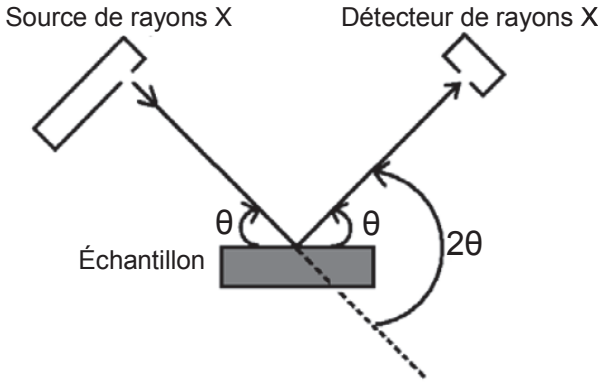


Figure A2-2 : Géométrie de Bragg-Brentano.

1.2. Détermination de la taille des cristallites par la formule de Scherrer

En 1918, P. Scherrer démontre avec l'équation A2-1 que la taille moyenne des cristallites dans le domaine 5-500 nm peut être estimée à partir de la largeur des pics de diffraction[1,2]. Cependant, la précision des résultats diminue quand la taille des particules augmente. En effet, cette méthode rend compte des tailles des domaines cohérents de diffraction. Les valeurs trouvées sont donc susceptibles d'être différentes de la taille réelle des particules, si celles-ci contiennent plusieurs domaines.

$$L_{hkl} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta}$$ **Équation A2-1**

- L_{hkl} : taille moyenne des cristallites dans la direction perpendiculaire aux plans (hkl), exprimé en Å.
- λ : longueur d'onde du rayonnement X incident, exprimé en Å (1,5406 Å dans le cas de la raie $K\alpha_1$ du cuivre).
- θ : angle de Bragg au sommet de la raie, exprimé en radians.
- K : constante numérique estimée à 0,9.
- β : largeur de raie à mi-hauteur après correction de la contribution instrumentale, exprimée en radians. $\beta = \beta_{mesuré} - \beta_{instru}$ (voir la suite).

La formule de Scherrer suppose que le profil de la raie de diffraction ne résulte que de la taille des cristallites. Or, l'élargissement observé expérimentalement sur les raies de diffraction est également dû à la résolution instrumentale et aux microdistorsions du réseau cristallographique. Pour simplifier le raisonnement, nous ne tiendrons pas compte des imperfections du réseau, mais la contribution de l'appareil a pu être déterminée au travers de la fonction de résolution du diffractomètre. Cette fonction est décrite par le polynôme de Caglioti qui permet d'évaluer la largeur instrumentale β_{instru} contribuant à la largeur du pic de diffraction en fonction de l'angle de Bragg θ (Equation A2-2)[3].

$$\beta_{instru}^2 = U\tan^2\theta + V\tan\theta + W \qquad \textbf{Équation A2-2}$$

La fonction de résolution du diffractomètre équipé d'un monochromateur permettant de travailler avec la raie $K\alpha_1$ du cuivre a été déterminée (PANalytical X'Pert Pro MPD). Pour cela, de l'hexaborure de lanthane a été utilisé comme échantillon standard (NIST 660). Sans effet de taille ni microdistorisions du réseau cristallin, l'élargissement expérimental des pics de diffraction du LaB_6 correspond à la largeur instrumentale du diffractomètre (Figure A2-3).

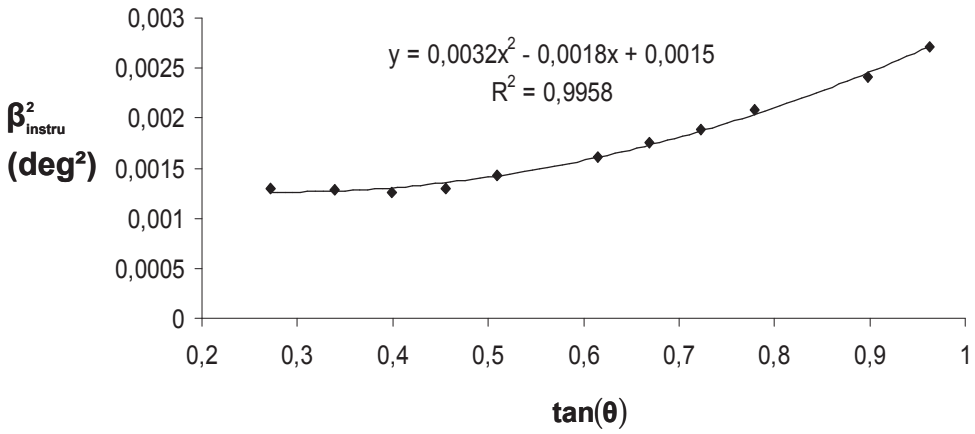


Figure A2-3 : Fonction de résolution du diffractomètre (PANalytical X'Pert Pro MPD).

Étant donné le standard utilisé pour déterminer la fonction de résolution du diffractomètre et la validité de la loi polynomiale de Caglioti, l'élargissement instrumental n'est connu que pour des angles de Bragg $2\theta > 25°$ ($\tan(\theta) > 0,2$). Par conséquent, lors du calcul de la taille des nanocristaux zéolithiques par la formule de Scherrer, seuls les pics de diffraction situés à $2\theta > 25°$ seront sélectionnés. Puisque nous travaillons avec des zéolithes dont les diffractogrammes présentent des pics de diffraction de grande intensité à plus bas angles, il serait plus rigoureux d'utiliser un échantillon standard permettant de tracer une fonction de résolution dans une gamme de 5 à 20° 2θ.

2. Microscopies électroniques

Les techniques de microscopies électroniques sont basées sur les interactions électrons – matière représentées Figure A2-4. Elles permettent d'obtenir une image en haute résolution des échantillons analysés. Pour cela, les matériaux sont placés dans la chambre à vide des microscopes et soumis à un faisceau d'électrons accélérés.

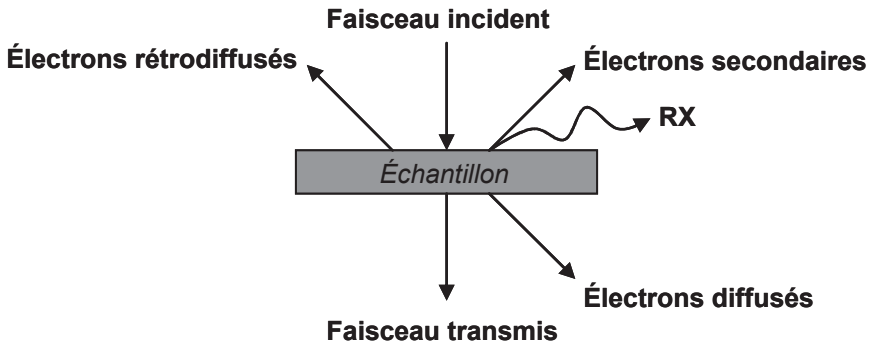


Figure A2-4 : Schéma représentant les interactions électrons-matière.

2.1. Microscopie électronique à balayage (MEB)

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, ainsi que sur l'homogénéité et l'épaisseur des films préparés.

Les cristaux et les films 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 d'habitude déposés sur un adhésif double face

conducteur, puis recouverts d'une fine couche d'or (10-20 nm) par pulvérisation cathodique. Dans le cas des films synthétisés sur les plaques d'aluminium, le support est suffisamment conducteur pour s'affranchir de cette étape et les échantillons sont placés directement dans la chambre du MEB. Le vide y est de l'ordre de $3x10^{-6}$ bars, la tension du faisceau d'électrons varie de 5 à 10 kV et l'intensité est d'environ 130 µA.

Pour connaître les profils de concentration en aluminium, magnésium et sodium des films de zéolithe ZSM-5 et de la surface des substrats zéolithisés, une analyse par microsonde électronique a été réalisée (EDX : « Energy Dispersive X-ray fluorescence analysis »). Pour cela, une sonde de type Oxford Isis-Energy adaptée sur le microscope électronique à balayage a permis de scanner un échantillon préalable rayé : la ligne d'analyse débute au niveau du film zéolithique et se termine à la surface de l'alliage d'aluminium rendu visible (voir Figure 3-11a page 103). Le diamètre de résolution de la sonde est d'environ 1 µm et la profondeur d'analyse de 3 à 5 µm.

2.2. Microscopie électronique en transmission (MET)

Au cours de cette thèse, la microscopie électronique en transmission a été utilisée pour déterminer de façon précise la taille des nanocristaux zéolithiques. 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. En effet, lorsque les électrons sont directement transmis ou faiblement déviés (atomes légers), l'image apparaît claire, tandis que les électrons fortement déviés par des atomes lourds tel que le silicium sont éliminés et provoque une image sombre.

Le microscope utilisé est un microscope Philips CM 200 caractérisé par une tension d'accélération des électrons de 200 kV et une résolution de 0,3 nm. Pour que les électrons puissent traverser l'échantillon, les échantillons doivent avoir une épaisseur inférieure à 100 nm. Pour cela, les nanocristaux de zéolithes sont broyés puis redispersés dans de l'eau distillée. Quelques gouttes de cette suspension sont alors déposées sur des grilles de cuivre recouvertes de polymère (Formvar, S138-3, Agar Scientific). Après évaporation de l'eau distillée, le dépôt est contrôlé par microscopie optique.

3. Spectroscopie de fluorescence X

La spectroscopie de Fluorescence X est une technique analytique utilisée pour déterminer la présence et la concentration des éléments lourds (de l'oxygène à l'uranium) présents dans un

échantillon. Lorsqu'ils sont soumis à des rayonnements X, les électrons de la couche profonde des atomes (couche électronique K) sont éjectés. L'atome alors excité retrouve un état stable lorsque les électrons des couches périphériques (L, M, N, …) viennent combler la lacune créée. L'énergie libérée par ce déplacement électronique est émise sous forme de photon X et correspond à la différence d'énergie entre la couche qui fournit l'électron de remplacement et la couche de cœur (on parle ainsi de l'énergie Kα dans le cas où un électron de la couche électronique L redescend combler la lacune laissée sur la couche électronique K). Cette émission spontanée de photons caractérise le phénomène de fluorescence X propre à chaque atome et qui permet donc leur identification. Le nombre de photons émis étant proportionnel à la concentration de l'élément chimique dans l'échantillon, une analyse quantitative est alors possible. Par ailleurs, plus l'élément est léger, plus l'énergie du rayonnement est faible. Il en résulte que les éléments légers (numéro atomique inférieur à 20) sont détectables uniquement à la surface de l'échantillon analysé tandis que les atomes plus lourds seront visibles même en profondeur. Par diffraction de Bragg sur un monocristal, les photons présentant une longueur d'onde précise, correspondant à l'énergie Kα pour les atomes légers, sont sélectionnés puis pénètrent dans des détecteurs (compteur à flux gazeux et scintillateur). La représentation graphique du signal obtenu permet alors de déterminer les raies d'émission caractéristiques de chaque atome.

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 en forme de pastille sous une presse de 2 tonnes pendant quelques minutes. Les films zéolithiques déposés sur les alliages d'aluminium sont directement introduits dans le spectromètre. 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.

4. Microscopie à force atomique

La microscopie à force atomique est un type de microscopie à champ proche qui permet de visualiser la topographie de la surface d'un échantillon. Elle réside sur le principe d'attraction et de répulsion entre les atomes de cette surface et la pointe qui vient les sonder. Dans notre cas, cette technique est utilisée pour évaluer l'aspect rugueux des alliages d'aluminium avant et après l'étape de nettoyage par l'Alconox. Les observations ont été menées sur un microscope Dimension 3000 de Digital Instrument utilisé en mode « tapping ». Une pointe pyramidale en silice montée sur un micro-levier est disposée au dessus de la surface à analyser. En mode

« tapping », le levier vibre avec une certaine amplitude correspondant à sa fréquence de résonance. Lorsque la pointe est attirée par les atomes de la surface, cette amplitude diminue. Grâce à ces variations d'amplitude, l'image de la topographie de surface est reconstituée. Une rugosité moyenne (Ra) de la surface sondée peut également être déduite.

5. Manométrie d'adsorption

5.1. Manométrie d'adsorption d'azote

La manométrie d'adsorption d'azote permet d'accéder aux propriétés texturales des matériaux poreux, telles que la surface spécifique, le volume poreux, ainsi que la taille et la distribution des pores.

Les échantillons synthétisés au cours de ce travail ont été analysés par un appareil Micromeritics ASAP 2040 MP pouvant travailler dans une large gamme de pression (10^{-7} à 1 Bar). Lorsqu'il s'agit de poudre de zéolithe, environ 100 mg sont introduits dans un tube en verre muni d'un insert destiné à diminuer le volume mort. Lorsqu'il s'agit de films zéolithiques déposés sur des alliages d'aluminium rigides dont les dimensions sont supérieures à celle de l'unique ouverture de la cellule d'analyse, des tubes spéciaux ont été conçus. Les échantillons sont en effet introduits par le fond d'un tube ouvert aux dimensions adéquates et le travail du verre permet ensuite de sceller le tube (Figure A2-5) Cette étape est délicate puisque les échantillons ne doivent pas être chauffés de manière excessive, ce qui pourrait entraîner un endommagement des films.

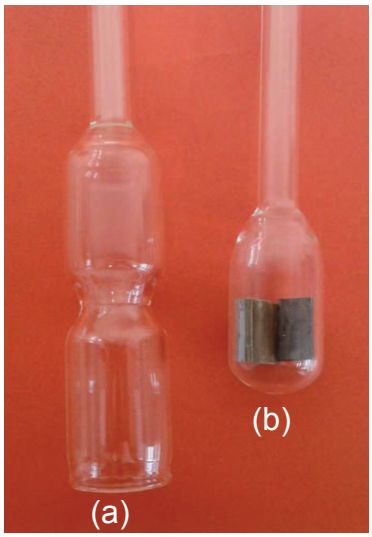


Figure A2-5 : Tubes (a) avant scellage et (b) après scellage conçus pour analyser les films zéolithiques sur substrats rigides par manométrie d'adorption (appareil ASAP 2420 ou 2020 Micromeritics).

Avant la mesure, une étape d'activation, communément appelée dégazage, est réalisée dans les conditions suivantes : l'échantillon est chauffé à 90°C sous vide poussé (~ 10^{-6} Bar) pendant une heure puis porté à 350°C pendant 15 heures. L'analyse peut alors débuter. Une masse précise de zéolithe dégazée (poudre ou film supporté) est soumise à une pression initiale d'azote 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 d'azote adsorbé dans la porosité du solide à la pression d'équilibre. Une isotherme d'adsorption / désorption d'azote, représentant le volume de gaz adsorbé par gramme de zéolithe en fonction de la pression relative d'azote (P/P_0) est enregistrée. P_0 est la pression de vapeur saturante d'azote à 77°K (10^5 Pa) et les résultats sont rapportés aux conditions standard de température et de pression (cm^3/g STP). Dans le cas des films supportés, le volume d'azote adsorbé est exprimé en cm^3 par gramme d'échantillon, la masse considérée comprenant le film zéolithique et le substrat.

L'allure des isothermes d'adsorption et de désorption ainsi que la présence et la forme des hystérèses sont caractéristiques des différents phénomènes de physisorption qui existent entre l'adsorbat et l'adsorbant. Selon l'IUPAC, les isothermes sont réparties selon six types principaux représentés Figure A2-6 et décrites ci-après[4].

- L'isotherme de type I est caractéristique de l'adsorption de gaz dans les matériaux microporeux tels que les zéolithes et traduit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant. L'allure de la courbe reflète une adsorption en monocouche, la saturation étant atteinte lorsque celle-ci est remplie. L'étroite répartition en taille de pores est à l'origine du domaine restreint de pressions relatives nécessaires pour atteindre le plateau. Plus les micropores sont petits, plus ce domaine est réduit. Le plateau quasiment horizontal indique de plus une très faible surface externe et l'absence de boucle d'hystérèse révèle un phénomène d'adsorption totalement réversible. Des isothermes de type I ont été principalement rencontrées au cours de ce travail.
- L'isotherme de type II est caractéristique d'une adsorption en multicouches sur une surface ouverte, comme c'est le cas des matériaux macroporeux ou non poreux.
- L'isotherme de type III est rarement rencontrée et sa courbure convexe traduit des interactions faibles entre adsorbat et adsorbant (cas de l'adsorption d'azote sur du polyéthylène).

- L'isotherme de type IV est caractéristique de matériaux mésoporeux présentant de fortes interactions avec l'adsorbat et s'accompagne d'une boucle d'hystérèse en désorption traduisant un phénomène de condensation capillaire. En effet, la barrière énergétique plus importante en désorption qu'en adsorption s'explique par la condensation de l'adsorbat dans les mésopores ou encore par la présence de pores en forme de bouteille.
- L'isotherme de type V caractérise la présence de mésopores mais avec de faibles interactions adsorbat-adsorbant. Ce type d'isotherme n'est que rarement rencontré.
- L'isotherme de type VI, ou isotherme à marches, est due à un phénomène d'adsorption en couches successives sur des surfaces non poreuses très homogènes. La hauteur de la marche est reliée à la capacité d'adsorption de la monocouche et son allure dépend fortement du système adsorbat-adsorbant et de la température d'analyse.

En règle générale, la présence d'une ou plusieurs marches sur une isotherme peut correspondre à une transition de phase de l'adsorbat (cas de l'adsorption d'azote dans la zéolithe Silicalite-1 où l'isotherme présente une marche aux alentours de $P/P_0 = 0,15$ et correspond à une densification de l'azote[5]), ou à une modification de la structure cristalline de l'adsorbant.

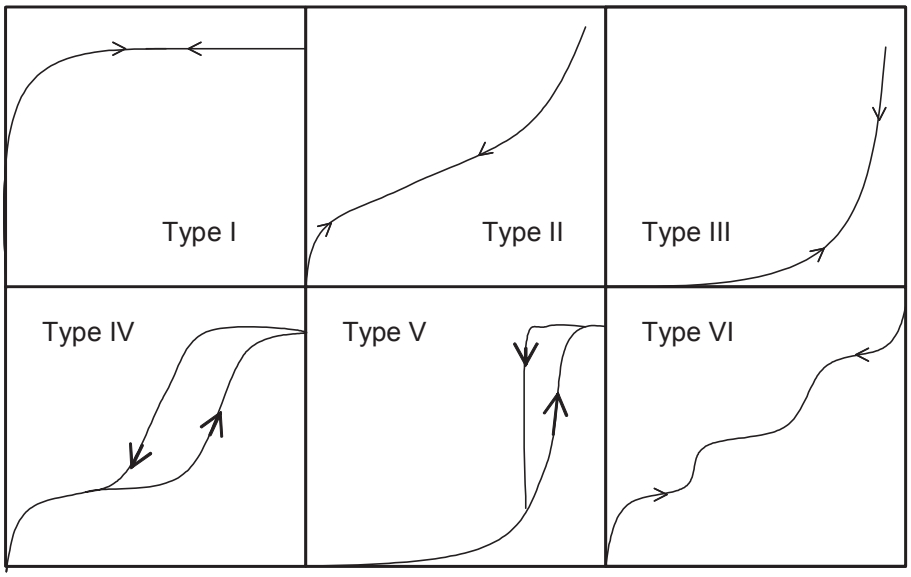


Figure A2-6 : Représentation des différents types d'isothermes d'adsorption, d'après la classification de l'IUPAC[4].

A partir des données de l'isotherme et de méthodes de calcul, un certain nombre d'informations texturales peuvent être déduite, tels que la surface spécifique du matériau, la taille des pores et le volume microporeux.

La surface spécifique correspond à toute la surface accessible à la molécule d'azote, regroupant ainsi la surface interne conférée par la porosité du matériau et la surface externe. Cette valeur caractéristique est déterminée par la méthode dite BET[6], du nom de ces inventeurs Brunauer, Emmet et Teller et peut être calculée à partir de l'équation suivante :

$$\frac{P/P_0}{V\left(1 - P/P_0\right)} = \frac{1}{V_{mono}.C} + \frac{C-1}{V_{mono}.C} \times P/P_0 \qquad \textbf{Équation A2-3}$$

avec V le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P (cm^3/g STP).

V_{mono} le volume correspondant à une monocouche de molécules adsorbé (cm^3/g STP).

P_0 la pression de vapeur saturante de l'azote

C une constante exprimée par l'équation A2-4, où E_1 correspond à l'enthalpie d'adsorption de la monocouche sur le solide et E_L l'enthalpie de liquéfaction du gaz. De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont ainsi caractérisées par une grande valeur de la constante C.

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \qquad \textbf{Équation A2-4}$$

Les hypothèses sur lesquelles est basée la méthode, incluant en particulier la formation d'une monocouche puis d'une multicouche d'épaisseur infinie lorsque la pression augmente, ne sont pas strictement vérifiées pour les solides micro- et mésoporeux. Le domaine de validité de l'équation se restreint aux pressions relatives telles que la représentation de $(P/P_0)/[V(1-P/P_0)]$ en fonction de P/P_0 est une droite dont la somme de la pente et de l'ordonnée à l'origine est égale à $1/V_{mono}$ (Equation A2-3). Généralement, ce domaine est limité entre 0,05 et 0,35 et dans le cas des solides microporeux, ne dépasse pas P/P_0=0,1[7].

La surface spécifique du matériau, généralement appelée S_{BET} et exprimée en m²/g, peut alors être déduite du volume de la monocouche adsorbé V_{mono} selon l'équation suivante :

$$S_{BET} = n.N.\sigma = \frac{V_{mono}.N.\sigma}{V_{STP}} = 4{,}35 \times V_{mono} \qquad \textbf{Équation A2-5}$$

avec n le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à V_{mono}/V_M (avec V_M= 22,4 L/mol).

N le nombre d'Avogadro ($6{,}023.10^{23}$ mol^{-1})

σ la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée (16,2 $Å^2$)

Le volume poreux de la zéolithe analysée correspond par ailleurs au volume d'azote gazeux adsorbé à saturation, c'est-à-dire pour des pressions situées sur le plateau de l'isotherme

de type I, lorsque la totalité des micropores sont remplis. Le volume poreux peut être exprimé en considérant le diazote à l'état gazeux (exprimé en cm^3/g STP, valeur lue sur l'isotherme) ou à l'état liquide (exprimé en cm^3/g, valeur caractéristique du matériau analysé). Le facteur de conversion entre les deux représentations est simplement déterminé de la façon suivante :

$$V_{poreux,N_2\ liq} = \frac{\rho_{gaz} V_{poreux,N_2\ gaz}}{\rho_{liquide}} = 1{,}547.10^{-3} V_{poreux,N_2\ gaz} \qquad \textbf{Équation A2-6}$$

avec ρ_{gaz} désigne la masse volumique de l'azote à l'état gazeux.

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

Pour des isothermes de type I parfaites, le volume microporeux correspond au volume total d'azote adsorbé au sein du matériau. En revanche, lorsque les isothermes reflètent la présence de mésopores ou de surface externe, la méthode t-plot permet de séparer le volume microporeux du volume poreux total. Cette méthode consiste à représenter le volume d'azote adsorbé en fonction de l'épaisseur de la multicouche (nommée t). Cette épaisseur est calculée à partir d'une isotherme de référence obtenue sur un matériau non poreux. La méthode t-plot est valable dans le domaine de pressions où les micropores sont totalement remplis et où il n'y a pas de condensation dans les mésopores. L'équation de la droite modèle s'exprime alors simplement :

$$\text{À } P/P_0 \text{ donné, } V = V_{micropores,saturation} + kS_{ext}t \qquad \textbf{Équation A2-7}$$

avec $V_{microporeux,\ saturation}$ le volume d'azote adsorbé remplissant la totalité des micropores

S_{ext} la surface correspondant à tout ce qui n'est pas des micropores, à savoir les mésopores, les macropores et la surface externe

t l'épaisseur de la couche de molécule d'azote adsorbéE à P/P_0 (t_{mono} = 0,354 nm)

5.2. Manométrie d'adsorption de molécules sondes

Basée sur le même principe que la manométrie d'adsorption d'azote, la manométrie d'adsorption de molécules sondes permet de mettre en contact, à une température T donnée, les matériaux zéolithiques avec une pression d'adsorbable à l'état gazeux. L'évolution de la quantité de vapeur adsorbée en fonction de la pression relative P/P_0, où P_0 est la pression de vapeur saturante de la molécule sonde à la tempéature T, permet de tracer les isothermes d'adsorption. L'équipement utilisé est un Micromeritics ASAP 2020 équipé d'un générateur de vapeurs compatible avec les molécules sondes telles que le benzène, le toluène, les xylènes, les éthers, les aldéhydes et les alcools. L'adsorbable est introduit sous forme liquide dans une cellule (Figure A2-7) et la pression de vapeur saturante est générée grâce à la méthode du point froid[8]. Un bain

thermostaté permet de maintenir l'échantillon à la température d'analyse souhaitée, soit dans notre cas 25°C.

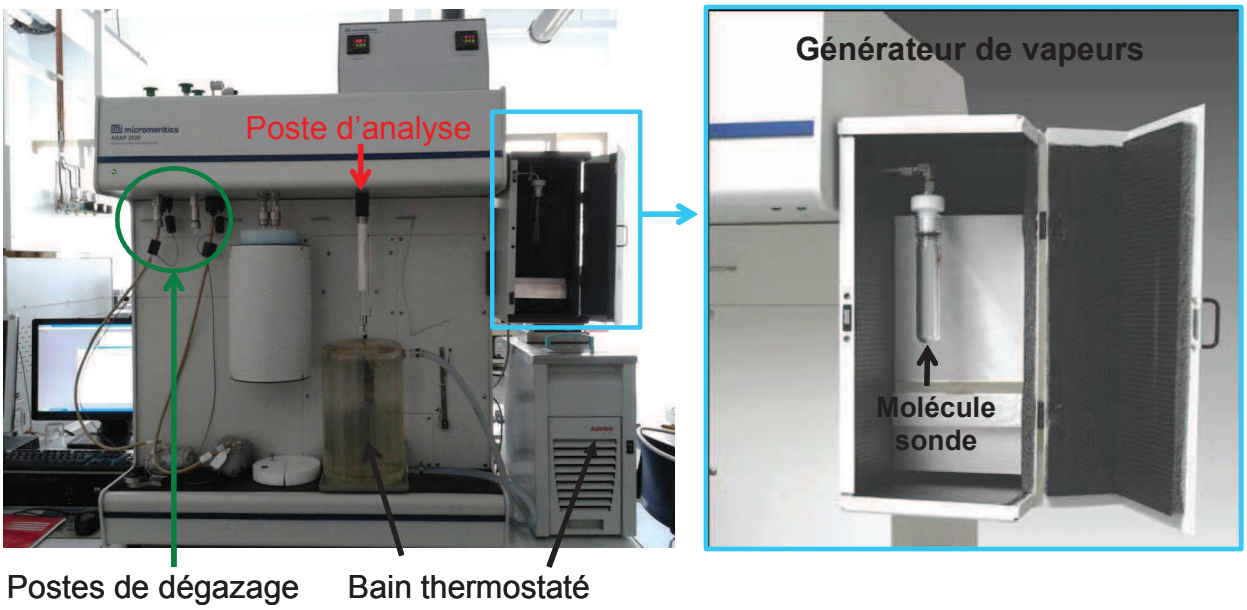


Figure A2-7 : Appareil utilisé pour la manométrie d'adsorption de molécules sondes (ASAP 2020 équipé d'un générateur de vapeurs, Micromeritics).

Il est à noter que des difficultés ont été rencontrées lors de l'utilisation de l'équipement. En effet, l'appareillage commercialisé par Micromeritics ne bénéficie par d'une longue expérience et peu de recul peut être pris vis-à-vis des résultats. C'est en comparant les capacités d'adsorption déterminée par manométrie et par thermogravimétrie, technique ayant fait ses preuves et décrite dans le paragraphe suivant, qu'un décalage entre les résultats est apparu. En effet, après différentes analyses d'adsorption de n-hexane dans des poudres zéolithiques, il semble qu'un facteur correctif doit être appliqué aux résultats déterminés par manométrie (Tableau A2-1). Plusieurs hypothèses ont été soulevées pour expliquer ces divergences et la plus vraisemblable met en cause la présence d'une micro-fuite au niveau du poste d'analyse. Cette hypothèse est appuyée par le fait que des analyses plus rapides permettent de diminuer l'écart entre les deux résultats. De plus, pour chaque système adsorbat-adsorbant étudié, et plus particulièrement lorsqu'il s'agit des films zéolithiques déposés sur des substrats en aluminium, il est nécessaire de redéfinir les conditions d'acquisition de la mesure (durée d'équilibre, quantité d'adsorbat introduit dans la cellule, …). Dans le cas de la manométrie d'adsorption de molécules sondes, l'activation des matériaux a lieu sur le poste d'analyse, la mesure des volumes morts à chaud et à froid étant réalisée lors d'une étape préalable. Cela évite en effet d'introduire de l'hélium dans le tube contenant l'échantillon, une partie de ce gaz restant occlus dans la porosité du matériau.

Tableau A2-1 : Capacité d'adsorption de n-hexane des zéolithes de type **MFI** et **FAU** étudiées au cours de cette thèse déterminée par manométrie et thermogravimétrie.

Poudre zéolithique	Capacité d'adsorption déterminée par manométrie[(a)]	Capacité d'adsorption déterminée par thermogravimétrie[(b)]	Facteur correctif à appliquer aux résultats de manométrie[(c)]
Silicalite-1 (**MFI**)	9,6 % massique	11,5 % massique	**1,2**
EMC-1 (**FAU**)	16,4 % massique	16,5 % massique	**1,0**

(a) ASAP 2020, Micromeritics. Il s'agit de la quantité de n-hexane adsorbée après le remplissage complet des micropores (lue sur l'isotherme d'adsorption).

(b) TG 92, Setaram en mode dynamique (voir paragraphe suivant). Il s'agit de la quantité de n-hexane adsorbée à saturation (lue sur la courbe cinétique).

(c) Lorsque l'adsorption de n-hexane a lieu dans un mélange des deux zéolithes, le facteur correctif considéré correspond à la moyenne pondérée des facteurs correctifs de chaque zéolithe. Ainsi pour un mélange composé à 90 % en masse de zéolithe de type **MFI** et à 10 % de zéolithe de type **FAU**, le facteur correctif à appliquer est de 1,18.

6. Thermogravimétrie d'adsorption de molécules sondes

Les mesures d'adsorption de molécules sondes par thermogravimétrie ont été réalisées sur un appareil de type TGA 92 de SETARAM. En mode dynamique, la technique permet de déterminer la cinétique d'adsorption de molécules dans des solides tandis que les isothermes d'adsorption du système adsorbat-adsorbant sont tracées en mode statique.

6.1. Mesures en mode dynamique

En mode dynamique, l'appareil travaille à température et pression P/P_0 connues et constantes. La masse de molécule sonde adsorbée dans la zéolithe au cours du temps est enregistrée et une courbe cinétique peut être tracée. Le schéma de l'appareillage en mode dynamique est représenté sur la Figure A2-8a. Deux courants d'azote sont utilisés pour mettre en contact l'adsorbat gazeux avec l'adsorbant. Le premier, appelé gaz réactif, circule au travers d'une cellule contenant l'adsorbat sous forme liquide. La cellule est plongée dans un bain thermostaté et la pression de vapeur saturante de la molécule sonde à cette température (P_0) est générée grâce à la technique du point froid[8]. Le courant de gaz réactif est ensuite dilué par un deuxième courant de gaz inerte, qui balaye dans un premier temps la partie balance de l'appareillage, de façon à éviter toute corrosion des pièces métalliques qui la constituent. Ce

mélange des deux courants de gaz réactif et inerte permet de fixer la valeur du rapport P/P_0, où P désigne la pression de vapeur en molécule sonde. L'échantillon de zéolithe est introduit dans un creuset en platine et descendu dans l'enceinte du four. Un dégazage de la zéolithe, de même qu'un séchage de l'adsorbat sont nécessaires pour déterminer rigoureusement les masses de molécules sondes adsorbées.

6.2. Mesures en mode statique

En mode statique, le principe est analogue à celui de la manométrie d'adsorption d'azote. L'appareil TGA 92 est mis au préalable sous vide et la pression dans l'enceinte est déterminée grâce à une jauge de pression à effet capacitif dont le domaine de détection varie entre 0,1 et 100 mBar. La pression de vapeur saturante de l'adsorbat est générée grâce à la technique du point froid et une vanne manuelle permet d'introduire une pression donnée dans l'enceinte où se trouve l'échantillon zéolithique. A cette pression, et lorsque l'équilibre est atteint, on enregistre une variation de masse due au phénomène d'adsorption. Les valeurs relevées permettent de tracer les isothermes d'adsorption. Le fonctionnement de la thermogravimétrie d'adsorption en mode statique est schématisé Figure A2-8b.

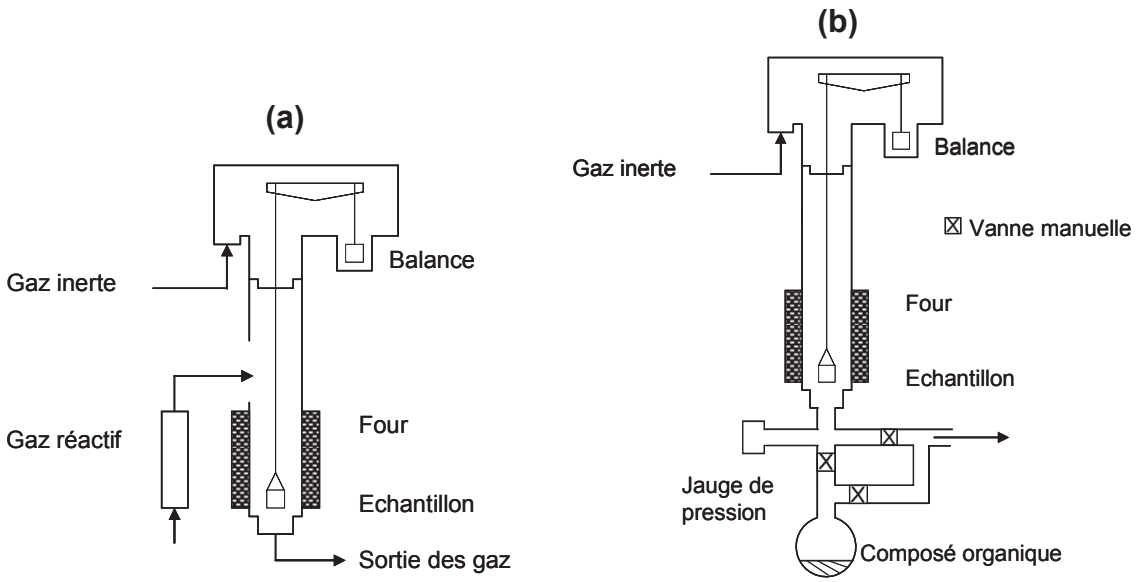


Figure A2-8 : Schéma de l'appareillage utilisé pour les mesures d'adsorption (a) en mode dynamique et (b) en mode statique (TGA 92 modifiée de SETARAM).

7. Propriétés mécaniques des matériaux zéolithiques

Les propriétés mécaniques des films, des cristaux zéolithiques et des alliages d'aluminium ont été caractérisées par des tests de micro-indentation et de rayure décrits ci-après. Le test de rayure permet d'évaluer l'adhésion des différents films zéolithiques aux substrats, tandis que l'indentation est une technique permettant d'accéder aux valeurs de dureté et de module d'élasticité des matériaux. L'appareil utilisé est un Micro-combi Tester de CSM Instruments pouvant être configuré pour l'indentation ou la rayure (Figure A2-9).

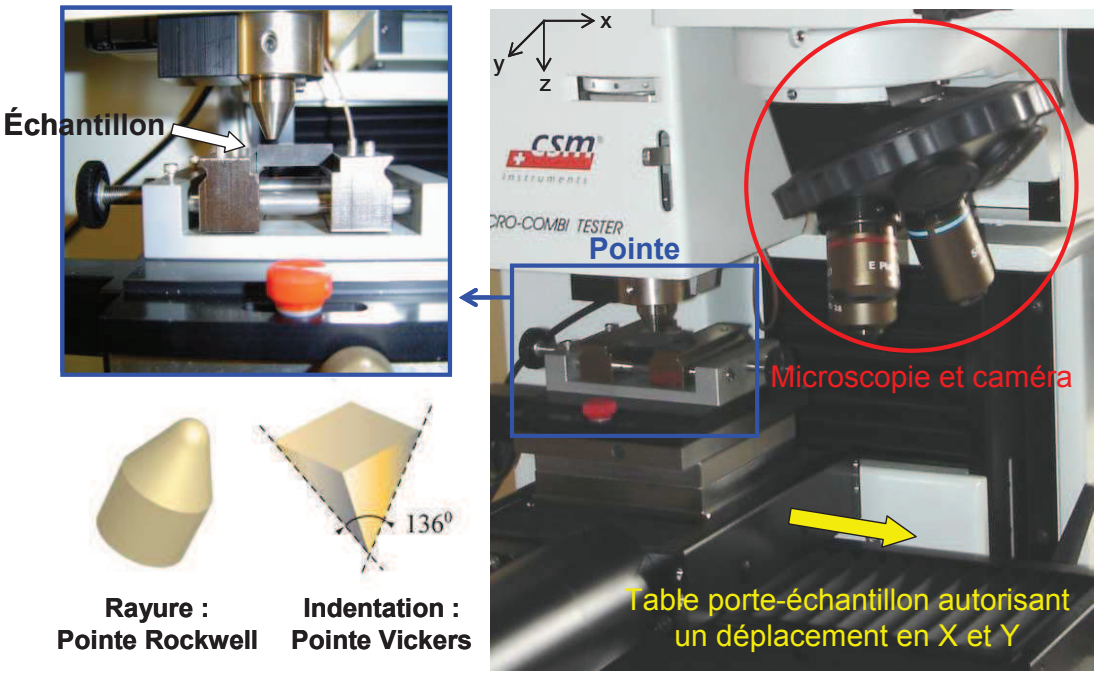


Figure A2-9 : Micro-combi Tester (CSM Instruments) permettant de faire les essais de rayure et de micro-indentation.

7.1. Micro-indentation

L'indentation est un essai mécanique qui consiste à enfoncer une pointe indéformable de géométrie connue perpendiculairement à la surface de l'échantillon à tester. Lorsque la charge appliquée est comprise entre 0,1 et 10 N, on parle de micro-indentation. En dessous de 10 mN, il s'agit de nano-indentation.

Des essais de micro-indentation ont été réalisés sur des cristaux de zéolithe ZSM-5 et sur les alliages d'aluminium à l'aide d'un indenteur Vickers en diamant (géométrie pyramidale à base carrée). En nano-indentation, on utilise classiquement un indenteur Berkovich (géométrie pyramidale à base triangulaire). La mesure consiste en un cycle charge-maintient-décharge durant

lequel sont définis la vitesse d'application et de retrait de la force sur l'indenteur, la charge maximale à atteindre et la durée du palier (Figure A2-10a). Ces conditions d'analyse peuvent varier d'un échantillon à l'autre. Durant le test, on enregistre continûment la profondeur de pénétration de l'indenteur en fonction de la charge appliquée. Une courbe caractéristique force-pénétration est donc obtenue et exploitée afin de remonter aux propriétés mécaniques du matériau testé (Figure A2-10c).

- **Mesure de la dureté de pénétration H**

La dureté du matériau est définie comme le rapport entre la charge maximale appliquée et l'aire de l'empreinte résiduelle. La dureté mesurée au moyen d'un duromètre ou micro-duromètre est évaluée en observant l'empreinte laissée dans l'échantillon après indentation et en mesurant ses dimensions. En indentation instrumentée (micro ou nano-indentation), l'aire de l'empreinte est évaluée directement à partir de la courbe force-pénétration en utilisant le modèle suivant[9] :

$$\text{Dureté} = \frac{\text{Force maximale appliquée}}{\text{Aire de l'empreinte résiduelle}} \quad \text{soit} \quad H = \frac{F_{max}}{A_p(h_{c\,max})}$$

$$\text{Avec} \quad A_p = 4\tan^2 68° h_c^2 \text{ et } h_{c\,max} = h_{max} - \varepsilon \frac{F_{max}}{S}$$ **Équations A2-8**

Avec - A_p l'aire projetée sur la surface initiale de l'échantillon en fonction de h_c, profondeur de pénétration de l'indenteur lorsqu'il est en contact avec l'échantillon (Figure A2-10b). L'angle de 68° provient du fait que l'indenteur Vickers est une pyramide à base carrée définie par un angle θ de 136° entre deux faces (soit θ/2 = 68°). $A_p(h_{c\ max})$ est donc l'aire de contact entre l'indenteur et l'échantillon à profondeur de contact maximale ($h_{c\,max}$) et charge maximale (F_{max}).

Dans le cas d'une pointe de géométrie pyramidale parfaite, l'aire A_p est égale à 24,5 h_c^2. A l'aide d'une calibration adéquate, il est possible de prendre en compte les défauts géométriques de la pointe et d'évaluer des termes correctifs. L'aire de contact réelle est d'autant plus délicate à évaluer que selon les matériaux, ceux-ci peuvent soit former un bourrelet autour de l'empreinte (effet appelé « pile up ») ou au contraire s'affaisser globalement sous l'indenteur (effet appelé « sink in »). Dans le premier cas, l'aire est sous-évaluée, tandis que dans le second, elle est surévaluée (Figure A2-11).

- h_{max} la profondeur de pénétration maximale de l'indenteur au cours de l'essai

- ε un facteur qui varie selon la géométrie de l'indenteur (ε = 0,75 pour les indenteurs pyramidaux)

- S la pente initiale de la courbe de décharge (Figure A2-10c)

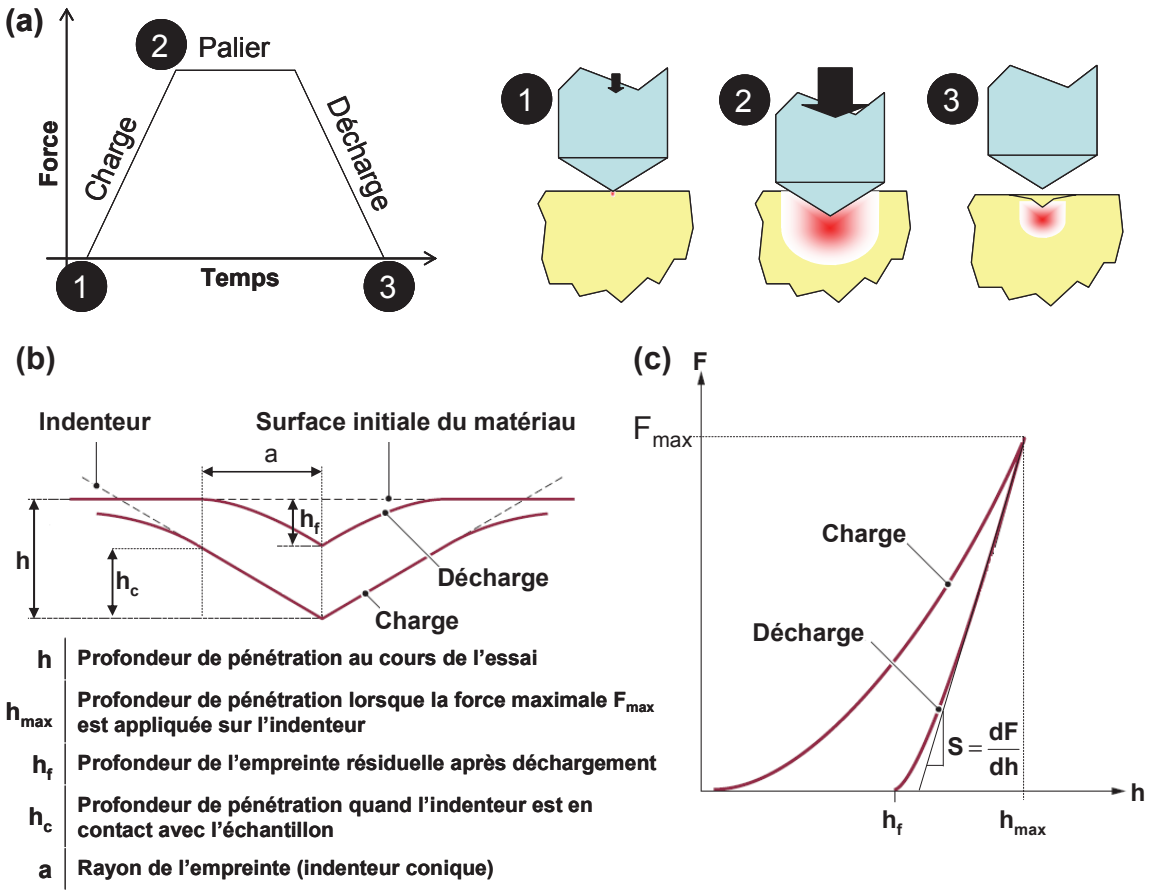


Figure A2-10 : (a) Principe de l'indentation, (b) schéma représentant l'empreinte de l'indenteur au cours de l'indentation et (c) courbe force-pénétration (cas d'un comportement élastoplastique)[9].

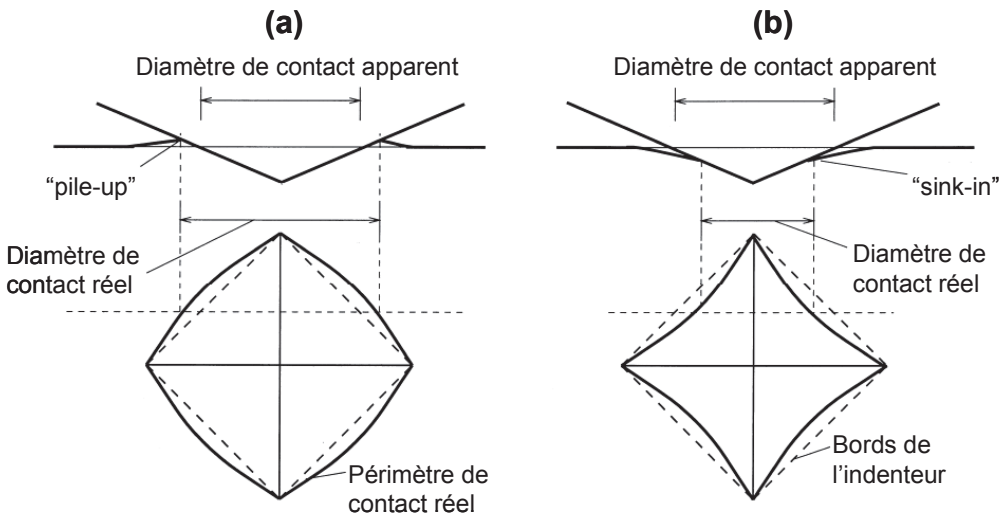


Figure A2-11 : Représentation des effets (a) de "pile-up" et (b) de "sink-in"[10].

- **Mesure du module d'Young E**

Le comportement plutôt plastique ou élastique d'un matériau peut être également déduit de la courbe force-pénétration. En effet, plus la profondeur de pénétration résiduelle se rapproche de la profondeur d'enfoncement maximale de l'indenteur (h_f tend vers $h_{max,}$ voir Figure A2-10c), plus le matériau est plastique. Au contraire, une empreinte résiduelle peu prononcée (h_f tend vers zéro) est synonyme d'un matériau au caractère élastique. Une analyse fine de la courbe de décharge permet d'évaluer le module d'Young à partir du modèle d'Oliver et Pharr[11] et des équations A2-9 suivantes.

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2}\frac{S}{\sqrt{A_p}} \qquad \text{et} \qquad \frac{1}{E_r} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i}$$ **Équations A2-9**

Avec
- E_r le module d'Young réduit du matériau indenté
- S la pente initiale de la courbe de décharge
- A_p l'aire de contact projetée définie précédemment dans les équations A2-8
- **E le module d'élasticité (module d'Young) du matériau indenté**
- ν le coefficient de Poisson du matériau indenté
- E_i le module d'Young de l'indenteur (E_i = 1140 GPa pour une pointe en diamant)
- ν_i le coefficient de Poisson de l'indenteur (ν_i = 0,07 pour une pointe en diamant)

On pourra noter que l'indentation ne permet que la mesure du module d'élasticité réduit E_r. La valeur du module d'Young E est quant à elle obtenue par calcul, en supposant une valeur du coefficient de Poisson ν du matériau testé. Au cours de cette thèse, ν a été fixé à 0,3.

- **Mesure de la dureté à coeur**

Une étude approfondie des propriétés mécaniques intrinsèques des alliages d'aluminium après divers traitement (zéolithisation, calcination, …) a été réalisée. Pour indenter les alliages à coeur, une préparation particulière des échantillons a été requise. Les substrats de petites dimensions (15 x 20 x 2 mm^3) ont été tronçonnés à l'aide d'un Labotom-3 de Struers puis enrobés dans un polymère de type époxy (Figure A2-12a). La surface contenant la zone à indenter a ensuite été polie à l'aide d'une polisseuse automatique (TegraPol-11 de Struers, disques de polissage MD Piano 600, 1200 puis MD Dac). Les échantillons ainsi préparés ont ensuite été soumis à plusieurs séries d'indentation de forces maximales comprises entre 30 mN et 1N (Figure A2-12b).

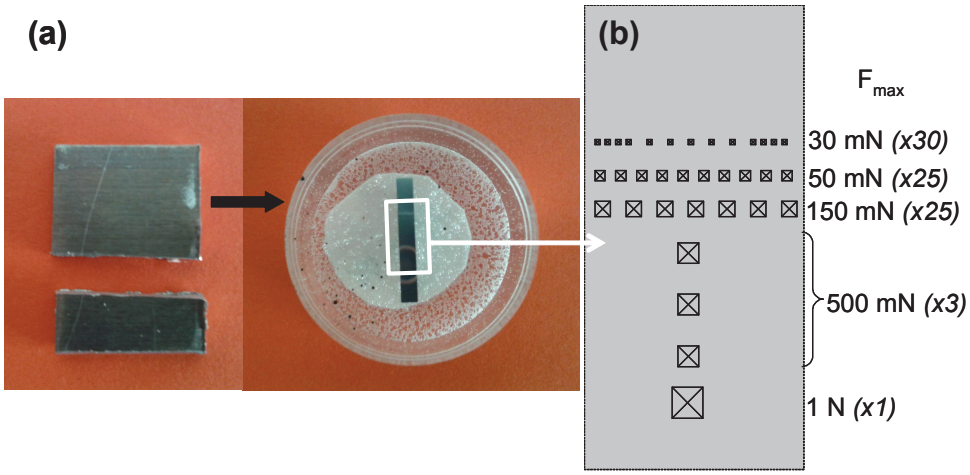


Figure A2-12 : (a) Préparation des échantillons pour les indentations à coeur et (b) schéma représentant les séries d'indentations réalisées à différentes charges (F_{max}).

7.2. Test de rayure

Le test de rayure permet d'observer la manière dont s'endommage un revêtement lorsqu'il est rayé par une pointe (indenteur). Une force normale F_N croissante est appliquée suivant la direction z par un indenteur en diamant sur la surface de l'échantillon, tandis que celui-ci se déplace à vitesse constante suivant la direction x (Figure A2-9). La trace de la rayure ainsi effectuée peut alors être observée à la fin de l'essai (Figure A2-13). Lorsque la force normale augmente, différentes dégradations du revêtement peuvent se produire telles que des fissurations, un écaillage, etc.[12,13]. On définit la charge critique Lc (critical load) comme la force à partir de laquelle le revêtement subit une dégradation. Plusieurs charges critiques peuvent ainsi être définies pour une même rayure. Pour les tests de rayure sur les films zéolithiques, un indenteur Rockwell (sphérique) de rayon 200 µm a été utilisé sous une charge croissante appliquée de 30 mN à 30 N (rampe de 2N/mm) et une vitesse de rayure de 5 mm/min. Pour chaque rayure, une seule charge critique, qui correspond à l'arrachage du film du substrat, a été relevée.

La charge critique ainsi que le mode de déformation du film zéolithique sont déterminés à partir des différentes informations issues du test de rayure et décrites ci-après.

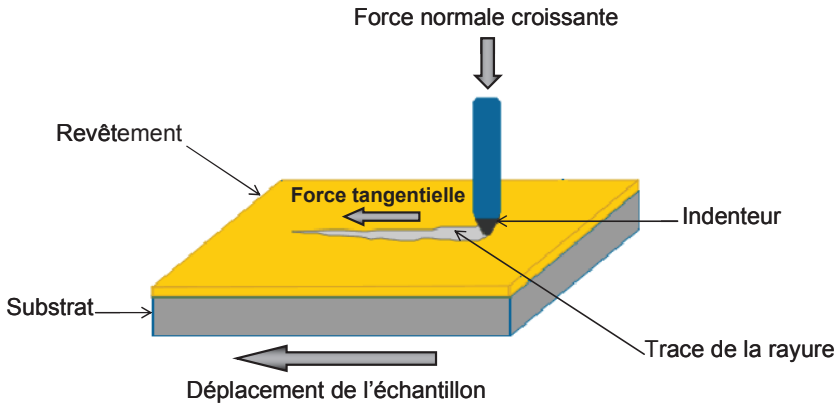


Figure A2-13 : Principe du test de rayure.

7.2.1. Observation de la trace résiduelle

Grâce au microscope optique intégré dans l'instrument de mesure, la rayure peut être observée sur toute sa longueur. La présence de délaminations et de fissures se propageant ou non à l'extérieur de la trace nous renseigne sur le comportement mécanique du film. Une fois l'échantillon rayé, la trace de l'indenteur et les différentes zones de rayure sont observées précisément au microscope électronique à balayage.

7.2.2. Analyse des courbes de réponse

Au cours du test de rayure, trois informations sont enregistrées : la profondeur de pénétration de l'indenteur, la force tangentielle exercée par l'indenteur sur le film et l'émission acoustique engendrée par la rayure. L'analyse des différentes courbes de réponse permet de valider la charge critique du film zéolithique.

- **Mesures de profondeur**

Deux courbes de profondeur sont exploitées : la profondeur de pénétration effective (h_{eff}), qui correspond à l'enfoncement de l'indenteur dans le revêtement au cours du test de rayure, et la profondeur de pénétration résiduelle (h_{res}), qui correspond à la profondeur de la trace de la rayure après le test. La profondeur de pénétration résiduelle permet de déceler les réarrangements de la matière après retrait de l'indenteur et donc d'évaluer le retour élastique.

Afin d'acquérir ces informations, un protocole en trois étapes est appliqué lors du test de rayure et illustré Figure A2-14 : 1) « Pre-scan », 2) Rayure et 3) « Post-scan ». En effet, pour s'affranchir de l'éventuelle inclinaison du support et mesurer la topographie de la surface étudiée

(h_{pre}), le « Pre-scan » consiste à passer avec l'indenteur à l'endroit où aura lieu la rayure avec une force constante très faible (30 mN). Lors de la rayure, l'indenteur s'enfonce d'une profondeur h_{ray} dans le matériau. Enfin, selon le même principe que le « Pre-scan », l'indenteur repasse sur la rayure après le test avec une faible force (30 mN) pour le « Post-scan ». L'état résiduel de la trace (h_{post}) est alors évalué pendant cette dernière étape. Les pénétrations effective et résiduelle peuvent ainsi être calculées de la manière suivante :

- Profondeur de pénétration effective : $h_{eff} = h_{ray} - h_{pre}$
- Profondeur de pénétration résiduelle : $h_{res} = h_{post} - h_{pre}$

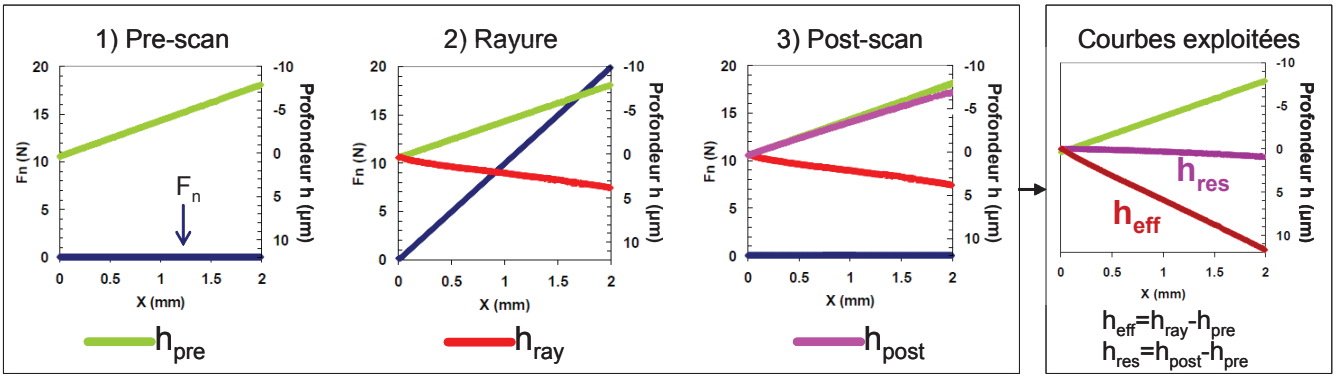


Figure A2-14 : Protocole du test de rayure

- **Mesure d'émission acoustique**

Un capteur intégré à l'appareil de mesure enregistre les sons émis lors de la rayure. Il peut permettre la détection de l'amorçage et de la propagation de fissures. L'émission acoustique sera d'autant plus importante que l'endommagement du revêtement est sévère. Une augmentation de l'amplitude de la courbe traduit donc le fait que la charge critique est atteinte.

- **Mesures des forces**

Au cours du test de rayure, la force tangentielle F_T s'opposant au mouvement de l'indenteur sur le film est également mesurée. De cette information est déduit le coefficient de frottement global µ défini par le rapport entre la force tangentielle et la force normale : $\mu = F_T/F_N$. Au début de la rayure, les courbes sont relativement stables mais leurs oscillations deviennent très prononcées une fois la charge critique atteinte.

8. Références bibliographiques

[1] P. Scherrer, *Göttinger Nachrichten* **1918**, *2*, 98–100.
[2] A. L. Patterson, *Physical Review* **1939**, *56*, 978–982.
[3] G. Caglioti, A. Paoletti, F. P. Ricci, *Nuclear Instruments* **1958**, *3*, 223–228.
[4] K. Sing, D. Everett, R. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska, *Pure and Applied Chemistry* **1985**, *57*, 603–619.
[5] P. L. Llewellyn, J. P. Coulomb, Y. Grillet, J. Patarin, G. Andre, J. Rouquerol, *Langmuir* **1993**, *9*, 1852–1856.
[6] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, *Journal of the American Chemical Society* **1938**, *60*, 309–319.
[7] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2007**, *160*, 49–56.
[8] M. H. Simonot-Grange, *Clays and Clay Minerals* **1979**, *27*, 423–428.
[9] O. Maciejak, P. Aubert, *Techniques de l'Ingénieur* **2007**, *NM 7 200*.
[10] A. E. Giannakopoulos, S. Suresh, *Scripta Materialia* **1999**, *40*, 1191–1198.
[11] W. C. Oliver, G. M. Pharr, *Journal of Materials Research* **1992**, *7*, 1564–1583.
[12] P. J. Burnett, D. S. Rickerby, *Thin Solid Films* **1987**, *154*, 403–416.
[13] P. J. Burnett, D. S. Rickerby, *Thin Solid Films* **1988**, *157*, 233–254.

Annexe A-3

Synthèse d’objets zéolithiques par Dry Gel Conversion

Sommaire de l'Annexe A-3

1. Introduction ..... A3 - 1

2. Synthèse de pastilles zéolithiques par Dry Gel Conversion ..... A3 - 4

2.1. Mode opératoire ..... A3 - 4

2.2. Résultats et Discussion ..... A3 - 5

3. Synthèse de films de zéolithe Bêta par Dry Gel Conversion ..... A3 - 7

4. Conclusion ..... A3 - 9

5. Références bibliographiques ..... A3 - 10

Annexe A-3 : Synthèse d'objets zéolithiques par Dry Gel Conversion

1. Introduction

Le principe de la méthode Dry Gel Conversion (nommée ci-après DGC) consiste à convertir un gel « sec » en cristaux de zéolithe. Ce gel contient les réactifs nécessaires à la cristallisation du solide microporeux (Si, Al, agent minéralisateur, …) tandis que l'eau est apportée en phase vapeur. Le structurant peut être introduit dans le gel sec (méthode SAC : Steam-Assisted Crystallisation) ou dans la phase vapeur lorsque celui-ci est volatil (méthode VPT : Vapour-Phase Transport).

Au cours de cette thèse, la méthode DGC a été évoquée comme une stratégie intéressante visant à optimiser le dépôt zéolithique. En effet, pour réduire la quantité de poudre co-cristallisée durant la croissance secondaire des films de zéolithes EMC-1, EMC-2 ou Bêta, l'utilisation d'un procédé de type SAC pourrait permettre de localiser la cristallisation du gel à la surface du substrat. Les travaux de la littérature traitant de la synthèse de cristaux et de films zéolithiques par DGC ont déjà été présentés dans le chapitre I.

De plus, pour répondre à la problématique de décontamination moléculaire des satellites en orbite, les pastilles zéolithiques font partie des objets à fort intérêt pour le CNES. Si ces matériaux doivent allier capacités d'adsorption intéressantes et bonne tenue mécanique, il existe différentes méthodes de mise en forme des poudres zéolithiques. Celles-ci sont décrites dans l'Annexe A-5 consacré au sujet de master 2 initié par le CNES et encadré au cours de la thèse. Ce projet s'est penché plus précisément sur la formation de pastilles zéolithiques par compression de poudres commerciales de type **FAU** (13X) et **MFI** (Sicade®). Une autre stratégie d'élaboration de pastilles consiste à transformer par Dry Gel Conversion des pastilles de gel amorphe en pastilles de zéolithe. En règle générale, la transformation par pseudomophisme peut être réalisée de deux façons différentes :

- Dans le premier cas, un des réactifs précurseurs et élément de la charpente zéolithique est introduit sous forme d'objet possédant une morphologie bien définie : la source de silicium ou d'aluminium est ainsi représentée par des billes, des fibres, des extrudés, etc. Ces objets sont alors imprégnés avec une solution contenant le structurant organique, l'agent minéralisateur et les autres réactifs éventuellement nécessaire à la cristallisation, puis soumis à un traitement hydrothermal *in-situ* ou par Dry Gel Conversion. Fan *et al.*[1] ont ainsi synthétisé des pastilles de zéolithes ZSM-35 (**FER**) à partir de pastilles de quartz fritté plongées dans un mélange aqueux de structurants organiques. Par ailleurs, S.

Goergen *et al.*[2,3] ont montré qu'il était possible de former par Dry Gel Conversion (SAC) des extrudés de zéolithe EU-1 (**EUO**) et des fibres de type **MFI** à partir d'objets de même morphologie composés de silice amorphe.

- Le deuxième processus de transformation par pseudomorphisme consiste à mélanger puis sécher les différents réactifs précurseurs de la zéolithe de façon à obtenir une poudre qui sera ensuite mise en forme. Le mélange précurseur est alors soumis à un traitement hydrothermal. Le Tableau A3-1 résume les travaux relatant la synthèse de pastilles zéolithiques utilisant ce processus de transformation par pseudomorphisme avec un traitement hydrothermal par Dry Gel Conversion.

Tableau A3-1 : Synthèse de pastilles zéolithiques par pseudomorphisme assistée par Dry Gel Conversion

Zéolithe (Type Structural)	**Dimensions de la pastille**	**Méthode de Dry Gel Conversion**	**Référence**
Silicalite-1 (**MFI**)	1,4 mm de diamètre 0,7 mm d'épaisseur	SAC Quel que soit l'agent minéralisateur utilisé (OH^- ou F^-), la pastille est très bien cristallisée mais la cohésion des cristaux zéolithiques qui la constituent est meilleure en milieu fluoré. Après synthèse, la morphologie de la pastille est très irrégulière	Frontera *et al.*[4]
(Li,Na) ZSM-5 (**MFI**)	n.d.[(a)]	SAC La pastille ne conserve sa morphologie que dans des conditions de synthèse très précises (alcalinité) mais diminue de volume. Dans tous les autres cas, de la poudre est obtenue.	Crea *et al.*[5]
Silicalite-1 (**MFI**) Silicalite-2 (**MEL**)	13 mm de diamètre 1 mm d'épaisseur	La pastille initiale est chauffée dans une ampoule en verre. C'est l'eau contenue dans la pastille qui passe sous forme vapeur et permet la synthèse. La pastille conserve ses dimensions après synthèse.	Shimizu *et al.*[6]
Bêta (***BEA**)	40 mm de diamètre	SAC	Hari Prasad Rao *et al.*[7]
ZSM-22 (**TON**)	13 mm de diamètre	VPT	Thoma *et al.*[8]
ETS-4 ETS-10	13 mm de diamètre 0,6 mm d'épaisseur	SAC Lorsque le gel précurseur est ré-humidifié avant d'être mis en forme, la pastille finale est composée de cristaux plus réguliers, mieux cristallisés et avec une meilleure tenue mécanique.	Vuono *et al.*[9]

(a) Donnée non disponible

D'après l'ensemble des travaux de la littérature sur la synthèse zéolithique par DGC, il apparaît que les zéolithes de type **MFI** et ***BEA** sont les plus étudiées. Les premiers essais réalisés au laboratoire se sont donc focalisés, notamment grâce aux travaux de Hari Prasad Rao *et al.*[7], sur la zéolithe Bêta sélectionnée pour sa capacité d'adsorption de COVs. Un protocole publié dans cet article et normalement destiné à la synthèse de poudre a été appliqué à la synthèse de pastilles, puis de films. Les résultats sont exposés dans les paragraphes 2 et 3. Par ailleurs, parmi les autres zéolithes qui nous intéressent, Matsukata *et al.*[10] ont synthétisé les zéolithes EMC-1 (**FAU**) et EMC-2 (**EMT**) par une méthode de type SAC. Ces auteurs ont montré que la zéolithe de type **FAU** n'est obtenue que pour une alcalinité bien précise du gel de synthèse de composition molaire *2,4* Na_2O ; 10 SiO_2 ; 1 Al_2O_3 ; *0,75 15-crown-5*. Dans tous les autres cas, la zéolithe de type **GIS** est obtenue comme phase cristalline parasite (rappelons que la synthèse par voie hydrothermale classique décrite par l'équipe mulhousienne de Delprato *et al.*[11] est réalisée à partir d'un gel de composition molaire : 2,1 Na_2O ; 10 SiO_2 ; 1 Al_2O_3 ; 0,5 15-crown-5 ; 100 H_2O). Un essai ponctuel a donc été réalisé à partir de ces informations mais des problèmes de reproductibilité ont été rencontré. Il faut noter que les auteurs ne mentionnent pas la quantité d'eau à introduire au fond de la chemise en Téflon de l'autoclave. Or, il s'avère que dans la grande majorité des cas, l'eau apportée par la phase vapeur est un paramètre clé de la cristallisation des zéolithes par Dry Gel Conversion. D'une part, la quantité d'eau doit être supérieure à celle qui est nécessaire pour générer la pression de vapeur saturante à la température de synthèse. Cette condition s'explique par le mécanisme de formation des zéolithes par DGC qui implique la condensation de l'eau apportée en phase vapeur à la surface et au sein du gel sec (voir Figure 1-14 du chapitre I). D'autre part, une quantité excessive d'eau entraîne l'obtention d'un produit amorphe. Dans le cas où les cations ammonium quaternaire sont utilisés comme agents structurants, ce phénomène peut s'expliquer par une compétition entre dégradation du structurant organique et formation de la charpente alumino-silicique. Les cations de type tétraéthylammonium (TEA^+) sont d'autant plus stabilisés au sein du gel que ce dernier est sec. Lorsqu'une quantité d'eau importante est apportée, l'ammonium quaternaire se dégrade plus facilement et ne joue plus sont rôle de structurant[10,12].

Finalement, les travaux préliminaires réalisés au cours de la thèse sur la synthèse d'objets zéolithiques par Dry Gel Conversion se sont exclusivement penchés sur la cristallisation de la zéolithe de type ***BEA**. Dans un premier temps, des pastilles de zéolithe Bêta alumino-silicique ont été formées, puis le protocole a été adapté à la formation d'un film zéolithique sur les alliages d'aluminium déjà protégés par une couche de type **MFI**.

2. Synthèse de pastilles zéolithiques par Dry Gel Conversion

2.1. Mode opératoire

Pour permettre la réalisation d'un nombre plus important d'expériences, le protocole décrit par Hari Prasad Rao *et al.*[7] pour la synthèse de zéolithe Bêta présentant un rapport molaire Si/Al de 15 a été reproduit. En effet, il semble qu'un traitement hydrothermal de 3 heures soit suffisant pour cristalliser 1,5 g de gel sec. Pour cela, un gel précurseur de composition molaire 1 SiO_2 ; 0,033 Al_2O_3 ; 0,042 Na_2O ; 0,18 TEA_2O a été préparé de la façon suivante. D'une part, du sulfate d'aluminium (Prolabo, 99 %) est dissout dans de l'eau déminéralisé. D'autre part, une solution contenant de l'hydroxyde de sodium (Riedel de Haën, 99,9 %), de la silice colloïdale (Ludox HS-40, Aldrich) et de l'hydroxyde de tétraéthylammonium (TEAOH, Aldrich, 40 %) est agitée pendant 30 minutes. Les deux préparations sont ensuite mélangées, de l'eau déminéralisée est ajoutée, et le tout est agité pendant 2 heures à température ambiante. Pour obtenir un gel sec, le mélange est maintenu sous agitation mécanique à 80°C puis l'agitation a lieu manuellement à l'aide d'une spatule lorsque le gel devient trop visqueux. Une étape supplémentaire de séchage à l'étuve à 60°C peut être réalisée. 1,5 g de gel sec sont ensuite pastillés à 2 tonnes pendant 1 minute à l'aide d'une pastilleuse de 32 mm de diamètre et d'une presse hydraulique (TP 40, Herzog). 1 mL d'eau déminéralisée est alors introduit dans la chemise en Téflon d'un autoclave Top Industrie de 48 mL et la pastille de gel sec est déposée sur un support en Téflon perforé conçu pour les synthèse par DGC (Figure A3-1). Le traitement hydrothermal a enfin lieu à 180°C pendant 3 à 16 heures. Après synthèse, la pastille est récupérée et rincée à l'eau déminéralisée jusqu'à ce que les eaux de lavage atteignent un pH neutre, puis séchées à 60°C pendant une nuit avant caractérisation.

Figure A3-1 : Support en Téflon perforé conçu pour les synthèses par Dry Gel Conversion

2.2. Résultats et Discussion

Plusieurs paramètres de synthèse ont été étudiés afin d'obtenir une pastille de zéolithe Bêta bien cristallisée. Dans un premier temps, il s'est avéré que les conditions réactionnelles évoquées dans l'article de référence n'ont pas permis de former une pastille zéolithique. En effet, après 3 h de synthèse, seule de la silice amorphe a été obtenue (Figure A3-2a). En augmentant la durée de synthèse à 16 h, soit environ une nuit de traitement hydrothermal, une pastille de zéolithe Bêta bien cristallisée et composée d'environ 50 % de polymorphe A et de polymorphe B est obtenue (Figure A3-2d).[13] D'autres paramètres tels que la teneur en eau et la mise en forme du « gel sec » précurseur ont été étudiés.

Lors de la préparation du gel, celui-ci est séché par agitation manuelle à 80°C jusqu'à ce qu'il se transforme en une poudre humide facile à déposer sur le support perforé ou à pastiller. Aucune précision n'est réellement apportée sur la teneur en eau de ce gel dit « sec », malgré la grande sensibilité des synthèses par Dry Gel Conversion face à la quantité d'eau engagée. Dans notre cas, l'eau contenue dans les gels précurseurs a été déterminée par thermogravimétrie. Il apparaît ainsi que ce que nous appelons un « gel sec » contient au minimum 28 % d'eau. Cette valeur correspond à un gel séché manuellement à 80°C puis placé à l'étuve à 60°C pendant une nuit. Après 16 h de synthèse, ce gel n'aboutit pas à la formation de la zéolithe Bêta bien cristallisée, une grande quantité de silice amorphe étant encore observée sur le diffractogramme correspondant (Figure A3-2c). Dans le cas où le gel précurseur n'est pas placé à l'étuve, il contient 38 % d'eau et permet la cristallisation totale de la zéolithe Bêta. La seconde étape de séchage à 60°C permet en réalité d'éliminer l'eau physisorbée à la surface des particules de gel (environ 10 %). D'après l'allure des thermogrammes (non montrés), les 28 % restant sont éliminés aux alentours de 400 à 550°C, ce qui peut correspondre à la déshydroxylation de la silice. Une autre hypothèse consiste à interpréter cette perte de masse comme l'élimination du structurant organique, le cation tétraéthylammonium. Enfin, les travaux qui servent d'appui à cette étude considèrent surtout la cristallisation de la zéolithe Bêta sous forme de poudre. Le gel précurseur contenant 38 % d'eau a donc été placé sur un papier filtre déposé sur le support en Téflon perforé. Dans ces conditions et après 16 h de traitement, la zéolithe Bêta commence à cristalliser mais le produit contient majoritairement de la silice amorphe (Figure A3-2b). Une hypothèse cohérente pour expliquer ce phénomène consiste à dire que dans le cas de la transformation d'une poudre, les particules sont plus éloignées les unes des autres. de plus, l'eau apportée par la phase vapeur doit traverser le papier filtre avant d'atteindre le gel sec. La

cristallisation a donc lieu plus rapidement au sein d'une pastille, dans la mesure où la charge appliquée pour la former n'est pas excessive.

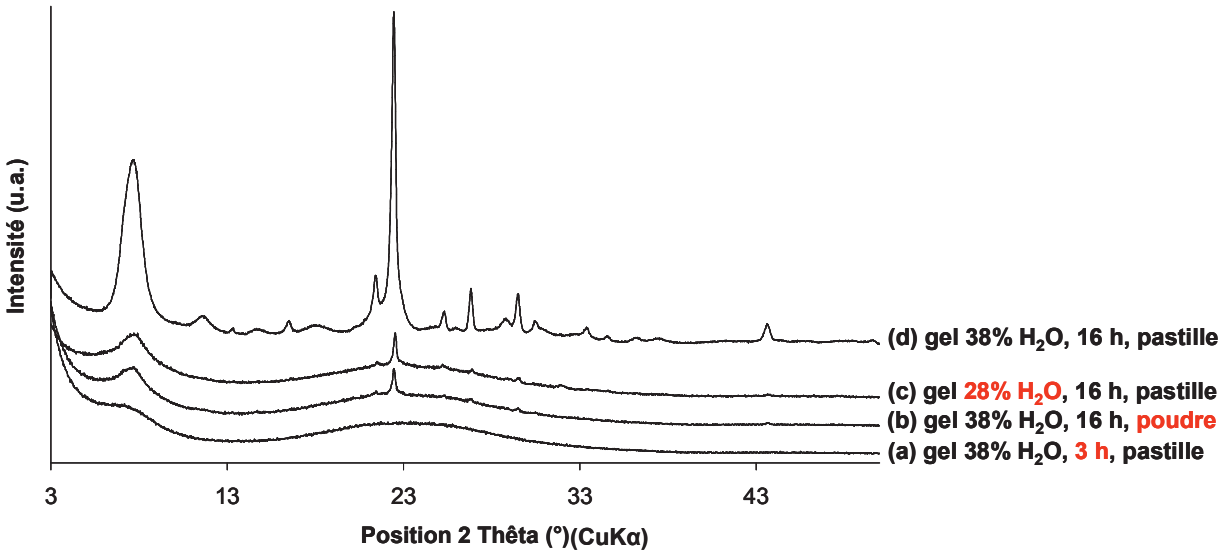


Figure A3-2 : Diffractogrammes de rayons X de la zéolithe Bêta aluminosilicique synthétisée par Dry Gel Conversion. Etude des différents paramètres de synthèse : (a) durée du traitement hydrothermal, (b) mise en forme du "gel sec", (c) teneur en eau du "gel sec". La zéolithe Bêta bien cristallisée n'est obtenue qu'après 16 h de traitement de type SAC à partir d'une pastille de gel précurseur contenant 38 % d'eau en masse (diffractogramme (d)).

Pour synthétiser la zéolithe Bêta par Dry Gel Conversion, il faut donc engager un gel contenant 38 % d'eau, le pastiller, puis le soumettre à un traitement hydrothermal de 16 h. Ces conditions sont valables pour 1,5 g de gel sec et 1 mL d'eau introduit au fond de l'autoclave.

Si la zéolithe obtenue est bien cristallisée, la tenue mécanique de la pastille n'est pas du tout satisfaisante. En effet, lors de l'étape de lavage à l'eau déminéralisée, la pastille s'effondre et se retrouve à l'état de poudre. Ce phénomène a également été observé par Créa *et al.*[5] lors de la synthèse de pastilles de zéolithe ZSM-5 : seule l'utilisation d'un sel alcalin au lithium jouant aussi le rôle de liant a permis le pseudomorphisme des pastilles de gel sec. Ici, la poudre obtenue après rinçage a été calcinée puis caractérisée par fluorescence X et manométrie d'adsorption d'azote. Un rapport molaire Si/Al de 13,5 a été déterminé, ce qui est cohérent avec la publication de référence. De plus, une surface spécifique de 675 m²/g a été obtenue par la méthode BET décrite en annexe A-2.

Le protocole de synthèse utilisé pour former la zéolithe Bêta sous forme de pastille a par la suite été appliqué à la synthèse de films. Ceux-ci ont été réalisés sur des alliages d'aluminium recouverts d'une première couche de zéolithe ZSM-5 (**MFI**).

3. Synthèse de films de zéolithe Bêta par Dry Gel Conversion

La grande difficulté de la synthèse des films par Dry Gel Conversion réside dans le dépôt homogène du « gel sec » à la surface des substrats. Lorsqu'une quantité trop importante est déposée, des craquelures sont en effet inévitables. Ici, nous avons choisi d'immerger les éprouvettes en alliage d'aluminium dans le gel de synthèse encore humide avant de sécher l'échantillon. Un essai ponctuel a été réalisé en compressant le « gel sec » à la surface du substrat mais le résultat n'a pas été concluant. La quantité d'eau introduite au fond de l'autoclave est ajustée en fonction de la masse de gel sec déposé, en conservant le rapport massique eau/gel sec de 1/1,5. Au cours de ces travaux préliminaires, deux paramètres de synthèse ont été étudiés : la quantité de gel sec déposé au travers du nombre d'immersions dans le gel humide, et la présence d'une étape d'ensemencement par des nanocristaux de zéolithe Bêta.

Les plaques d'alliages d'aluminium 7075 non ensemencées ont donc été immergées 1 et 4 fois dans le gel de synthèse puis séchés à 60°C. Contrairement à la préparation des pastilles, il est difficile de contrôler la teneur en eau du « gel sec » soumis au traitement hydrothermal. La durée du séchage est donc arbitraire et a lieu jusqu'à ce que l'échantillon ait un aspect visuel satisfaisant. Lorsqu'une grande quantité de gel est déposé (soit environ 370 mg après 4 immersions), ce dernier ne parvient pas à cristalliser après 16 h de synthèse. En effet, le diffractogramme (a) de la Figure A3-3 montre une bosse caractéristique de la silice amorphe aux alentours de 26° 2θ. La présence de zéolithe Bêta en formation n'est que très légèrement visible au travers du pic de faible intensité situé à la position 2θ = 22,5°. Sur les clichés MEB de l'échantillon, la silice non cristallisée ainsi que les éventuels cristaux en formation sont également visibles (Figure A3-4a). Le second inconvénient majeur d'une trop grande quantité de gel est sa mauvaise adhésion au substrat. En effet, après la synthèse, le dépôt craquelé se détache en plusieurs morceaux qui sont ensuite éliminés lors du rinçage (Figure A3-5).

Dans le cas où les substrats ne sont recouverts que de 20 mg de gel sec (après une seule immersion dans le gel humide), il apparaît un dépôt de zéolithe Bêta bien cristallisée. En effet, le pic de diffraction situé à 2θ = 22,5° est plus intense (Figure A3-3b) et quelques cristaux de morphologie caractéristique de la zéolithe Bêta sont visibles au MEB. Ces derniers sont disposés de façon éparse sur la première couche de zéolithe ZSM-5 (Figure A3-4b). De plus faible épaisseur, le dépôt de gel précurseur peut donc cristalliser mais n'est pas suffisant pour former un film zéolithique continu recouvrant toute la surface du substrat.

Pour tenter d'améliorer cette caractéristique et favoriser la formation de la seconde couche de zéolithe Bêta, l'alliage d'aluminium recouvert de la zéolithe ZSM-5 a été ensemencé par des

nanocristaux de type ***BEA**. Le protocole d'ensemencement est identique à celui appliqué à la synthèse des films hybrides par voie *in-situ* conventionnelle (voir chapitre II). Une fois les germes de type ***BEA** accrochés, le substrat est immergé une fois dans le gel de synthèse et soumis à 16 h de traitement hydrothermal à 180°C. Les résultats indiquent que l'étape d'ensemencement a permis de cristalliser une plus grande quantité de gel sec. Le diffractogramme (c) de la Figure A3-3 présente en effet plusieurs pics de diffraction caractéristiques de la zéolithe Bêta. La présence d'un pic à 7°2θ semble par ailleurs montrer une proportion des polymorphes A (60 %) et B (40 %) différente de celle observée dans le cas des pastilles.[13] La première couche de type **MFI** ensemencée par des nanocristaux de type ***BEA** peut modifier les conditions de synthèse du film de zéolithe Bêta et générer ce phénomène. Enfin, sur les clichés MEB de l'échantillon correspondant, il est intéressant de noter que si toute la surface n'est pas recouverte, des zones formées par l'intercroissance de cristaux de type ***BEA** sont tout de même visibles. Grâce à l'étape d'ensemencement, ce ne sont plus des cristaux épars qui recouvrent le substrat, mais un dépôt beaucoup plus dense se traduisant parfois par des amas cristallins (Figure A3-4c).

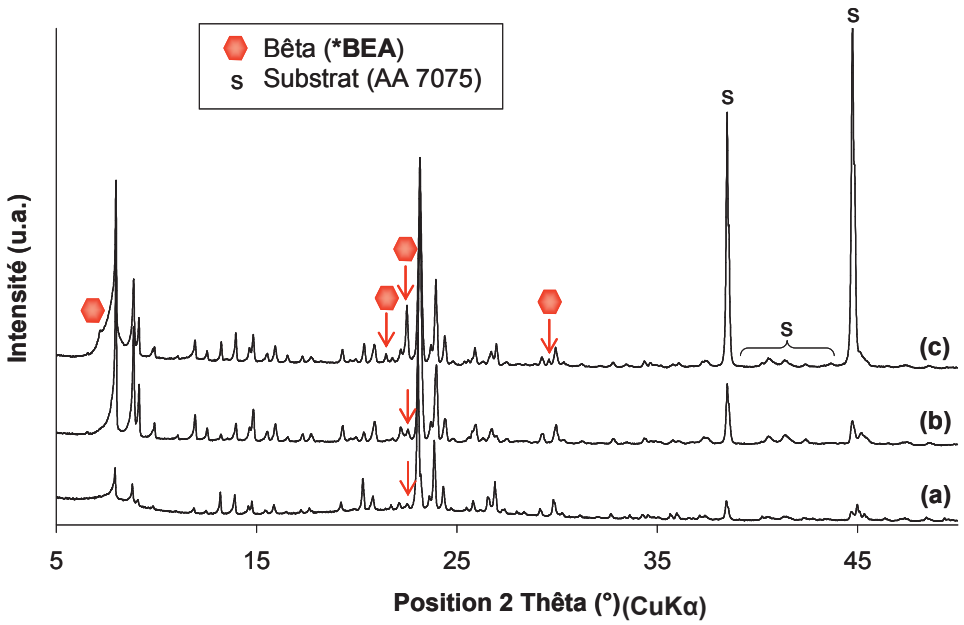


Figure A3-3 : Diffractogrammes de rayons X des films de zéolithe Bêta synthétisés (a,b) sans ensemencement, (c) avec ensemencement sur l'alliage d'aluminium 7075 protégé par la zéolithe ZSM-5. Le dépôt du gel précurseur a lieu par immersion du substrat dans le gel humide : (a) 4 immersions, (b, c) 1 immersion.

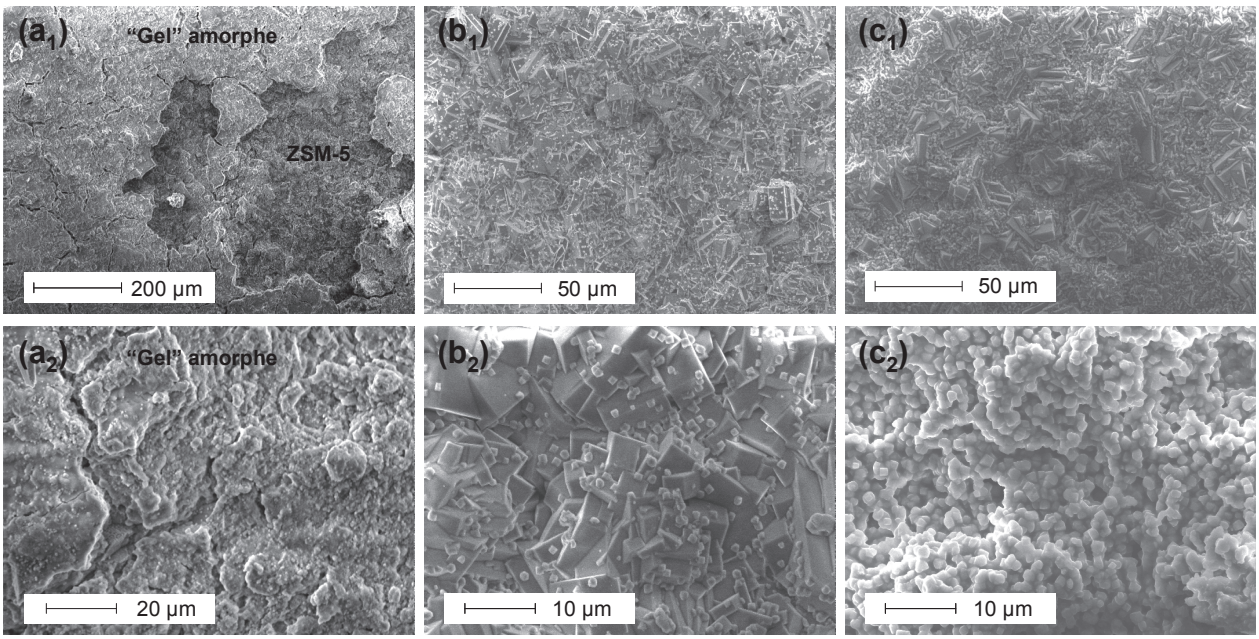


Figure A3-4 : Clichés MEB des films de zéolithe Bêta synthétisés (a,b) sans ensemencement, (c) avec ensemencement sur l'alliage d'aluminium 7075 protégé par la zéolithe ZSM-5. Le dépôt du gel précurseur a lieu par immersion du substrat dans le gel humide : (a) 4 immersions, (b, c) 1 immersion.

Figure A3-5 : Photo d'un échantillon après synthèse par Dry Gel Conversion : il s'agit de l'alliage d'aluminium 7075 protégé par la zéolithe ZSM-5 et immergé 4 fois dans le gel de synthèse de la zéolithe Bêta.

4. Conclusion

La méthode de synthèse des zéolithes par Dry Gel Conversion est peu répandue et très sensible à un nombre important de paramètres. Sous forme de poudre, les conditions réactionnelles doivent déjà être ajustée de façon précise, notamment en ce qui concerne la quantité d'eau engagée. Lorsque cette méthode est appliquée aux objets zéolithiques, le problème de la mise en forme vient encore s'ajouter.

Dans le cas des pastilles zéolithiques, le protocole décrit dans la littérature par Hari Prasa Rao *et al.*[7] a été optimisé pour permettre la formation de zéolithe Bêta bien cristallisée. Compressé à faible charge (1 T) pendant une courte durée (2 min), la pastille de gel amorphe a pu être entièrement transformée par pseudomorphisme en zéolithe de type ***BEA** (rapport molaire Si/Al de 13,5). Cependant, d'autres travaux seraient à envisager pour assurer la tenue mécanique de la pastille qui perd sa morphologie lors de l'étape de rinçage. La cohésion des particules de gel est en effet supérieure à celle des cristaux zéolithiques.

Lorsque le même protocole est appliqué à la synthèse de films, la difficulté essentielle réside dans la quantité de gel de synthèse déposée sur le substrat. Celle-ci doit être nécessaire à la formation d'un film continu et homogène, mais ne doit pas être excessive pour garantir l'adhésion du film au substrat. Des méthodes normalisées de dépôts tels que le spin-coating ou le dip-coating seraient très intéressantes dans notre cas. De plus, sans perdre de vue l'application visée pour ces matériaux, des synthèses répétées devront être réalisées : la quantité finale de zéolithe déposée doit être suffisante pour assurer le rôle de matériaux adsorbants pour la décontamination moléculaire en orbite.

5. Références bibliographiques

[1] W. Fan, L. Gao, J. Dong, *Materials Letters* **2006**, *60*, 386–388.
[2] S. Goergen, E. Guillon, J. Patarin, L. Rouleau, *Microporous and Mesoporous Materials* **2009**, *126*, 283–290.
[3] S. Goergen, M. A. Saada, M. Soulard, L. Rouleau, J. Patarin, *Journal of Porous Materials* **2009**, *17*, 635–641.
[4] P. Frontera, A. Macario, A. Katovic, F. Crea, G. Giordano, *Studies in Surface Science and Catalysis* **2005**, *158A*, 383–390.
[5] F. Crea, R. Aiello, A. Nastro, J. B. Nagy, *Zeolites* **1991**, *11*, 521–527.
[6] S. Shimizu, Y. Kiyozumi, K. Maeda, F. Mizukami, G. Pál-Borbély, R. M. Mihályi, H. K. Beyer, *Advanced Materials* **1996**, *8*, 759–762.
[7] P. R. Hari Prasad Rao, K. Ueyama, M. Matsukata, *Applied Catalysis A* **1998**, *166*, 97–103.
[8] S. G. Thoma, D. E. Trudell, F. Bonhomme, T. M. Nenoff, *Microporous and Mesoporous Materials* **2001**, *50*, 33–39.
[9] D. Vuono, P. De Luca, J. B. Nagy, A. Nastro, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *109*, 118–137.
[10] M. Matsukata, M. Ogura, T. Osaki, P. R. Hari Prasad Rao, M. Nomura, E. Kikuchi, *Topics in Catalysis* **1999**, *9*, 77–92.
[11] F. Delprato, L. Delmotte, J. L. Guth, L. Huve, *Zeolites* **1990**, *10*, 546–552.
[12] T. Sano, Y. Kiyozumi, M. Kawamura, F. Mizukami, H. Takaya, T. Mouri, W. Inaoka, Y. Toida, M. Watanabe, K. Toyoda, *Zeolites* **1991**, *11*, 842–845.
[13] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, **2007**.

Annexe A-4

Synthèse de films zéolithiques de type *BEA sur des alliages d'aluminium

Annexe A-4 : Synthèse de films zéolithiques de type *BEA sur des alliages d'aluminium

La synthèse des films zéolithiques de type **FAU** ou **EMT** sur des alliages d'aluminium a été rendue possible grâce à la formation d'une première couche protectrice de type **MFI**. Une fois calcinés, ces films hybrides microporeux sont capables de piéger une large gamme de molécules organiques couramment dégazées en orbite. Néanmoins, la zéolithe de type **MFI** présente un système poreux à canaux délimitant des ouvertures de pores relativement faibles comparées à la zéolithe Bêta (***BEA**) par exemple. D'après les travaux de la littérature, cette zéolithe synthétisée sous forme de film présente aussi l'avantage de protéger les substrats en aluminium contre la corrosion basique[1], et donc contre les milieux de synthèse des zéolithes de type **FAU** et **EMT**. Pour l'application visée de décontamination des satellites, des films zéolithiques hybrides composés d'une première couche de zéolithe de type ***BEA** et d'une seconde couche de type **FAU** ou **EMT** seraient par conséquent très intéressants.

Les travaux de Mitra *et al.*[1] portant sur la synthèse d'un film de zéolithe Bêta directement à la surface des alliages d'aluminium ont donc été reproduits au laboratoire. Dans cet article, aucune mention n'est faite du nombre de substrat introduit dans l'autoclave ni de la quantité de solution précurseur engagée. Ces paramètres sont cependant très importants puisqu'ils conditionnent le rapport molaire Si/Al du milieu de synthèse. En effet, comme c'est le cas pour les films de zéolithe ZSM-5, l'aluminium des alliages participe à la construction de la charpente zéolithique. Il diffuse en effet à la surface du substrat puis intègre le squelette aluminosilicique de la zéolithe. Pour une quantité identique de solution précurseur de même composition molaire 8 Na_2SiO_3 ; 100 SiO_2 ; 25 $(TEA)_2O$; 1050 H_2O, le rapport molaire Si/Al du milieu sera donc d'autant plus faible qu'il y a d'éprouvettes en alliage d'aluminium introduites dans l'autoclave.

C'est pourquoi deux expériences ont été réalisées en introduisant une masse constante de solution précurseur (23,6 g) et respectivement 2 et 4 substrats de petites dimensions (1,5 x 2 cm²) en alliage d'aluminium 6061. Les substrats ont été préalablement nettoyés dans une solution chaude d'Alconox, comme cela a été décrit au chapitre II. Après caractérisation par diffraction de rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB), les résultats sont présentés dans les Figures A4-1 et A4-2. Il apparaît ainsi que seule la synthèse ayant engagée 4 substrats permet d'obtenir un film de zéolithe Bêta sans phase parasite (Figure A4-1b). Dans l'autre cas, les substrats sont recouverts d'un dépôt cristallin contenant à la fois de la zéolithe Bêta et de la zéolithe ZSM-12 (**MTW**) (Figure A4-1a). La zéolithe ZM-12 est une phase cristalline parasite bien connue de la zéolithe Bêta lorsque le rapport molaire Si/Al du milieu de synthèse

augmente[2]. Le cas est bien rencontré ici : la quantité d'aluminium qui diffuse à partir de 2 substrats est inférieure à celle qui diffuse à partir de 4 substrats et le milieu réactionnel est donc plus silicique. Notons d'ailleurs que la solution précurseur ne contient aucune source d'aluminium et que l'élément n'est apporté que par la nature du substrat. Ce phénomène se vérifie en observant les diffractogrammes des poudres co-cristallisées durant la synthèse des films. Ici, quelles que soient les conditions de synthèse, la zéolithe de type **MTW** est obtenue conjointement à la zéolithe de type ***BEA**. L'aluminium ne diffuse qu'en surface des alliages et la zéolithe qui cristallise sous forme de film se trouve dans les conditions favorables à l'obtention de la zéolithe Bêta pure. Un gradient de composition chimique se crée très vraisemblablement au sein de la solution et lorsque l'on s'éloigne de la surface des substrats, la quantité d'aluminium est insuffisante et conduit à la co-cristallisation de la zéolithe ZSM-12. D'après l'intensité relative des pics de diffraction caractéristiques de la zéolithe Bêta, et notamment la présence d'un pic élargi aux alentours de $2\theta = 7{,}5°$, la poudre obtenue lors de la synthèse engageant 4 substrats contient plus de zéolithe Bêta que la synthèse réalisée à partir de 2 substrats. Dans le premier cas, le volume qu'occupent les éprouvettes d'alliage au sein de la chemise de l'autoclave est plus important et la poudre qui cristallise en solution bénéficie donc de l'aluminium diffusé.

Dans les conditions optimales, un film de zéolithe Bêta sans phase parasite et composé d'environ 60 % de polymorphe B[3] a donc été synthétisé sur l'alliage d'aluminium 6061. Néanmoins, il faut préciser que la masse de zéolithe déposée reste très faible, comme l'atteste l'intensité relative des pics de diffraction caractéristiques du substrat et de la zéolithe (Figure A4-1). Il en résulte que toute la surface du substrat n'est pas recouverte, ce qui est largement visible sur les clichés MEB de la Figure A4-2. Il semble en effet que les cristaux aient cristallisé les uns à côté des autres à la surface de l'alliage, sans véritable phénomène d'intercroissance, et que des amas cristallins se soient formés. Dans ces conditions, il est difficile d'envisager la synthèse d'une seconde couche zéolithique sur ce matériau, l'alliage étant encore accessible aux gels de synthèse agressifs des zéolithes de type **FAU** ou **EMT**. Pour développer des films hybrides ***BEA** + **FAU** par exemple, la continuité du film protecteur doit absolument être améliorée. Une étape d'ensemencement peut être envisagée, de même que des synthèses multiples pour aussi augmenter son épaisseur. N'oublions pas que ces matériaux sont synthétisés dans le but d'adsorber les polluants organiques couramment dégazés en orbite. Ce rôle ne pourra être joué efficacement que si la quantité de zéolithe Bêta déposée sur les alliages d'aluminium est suffisante.

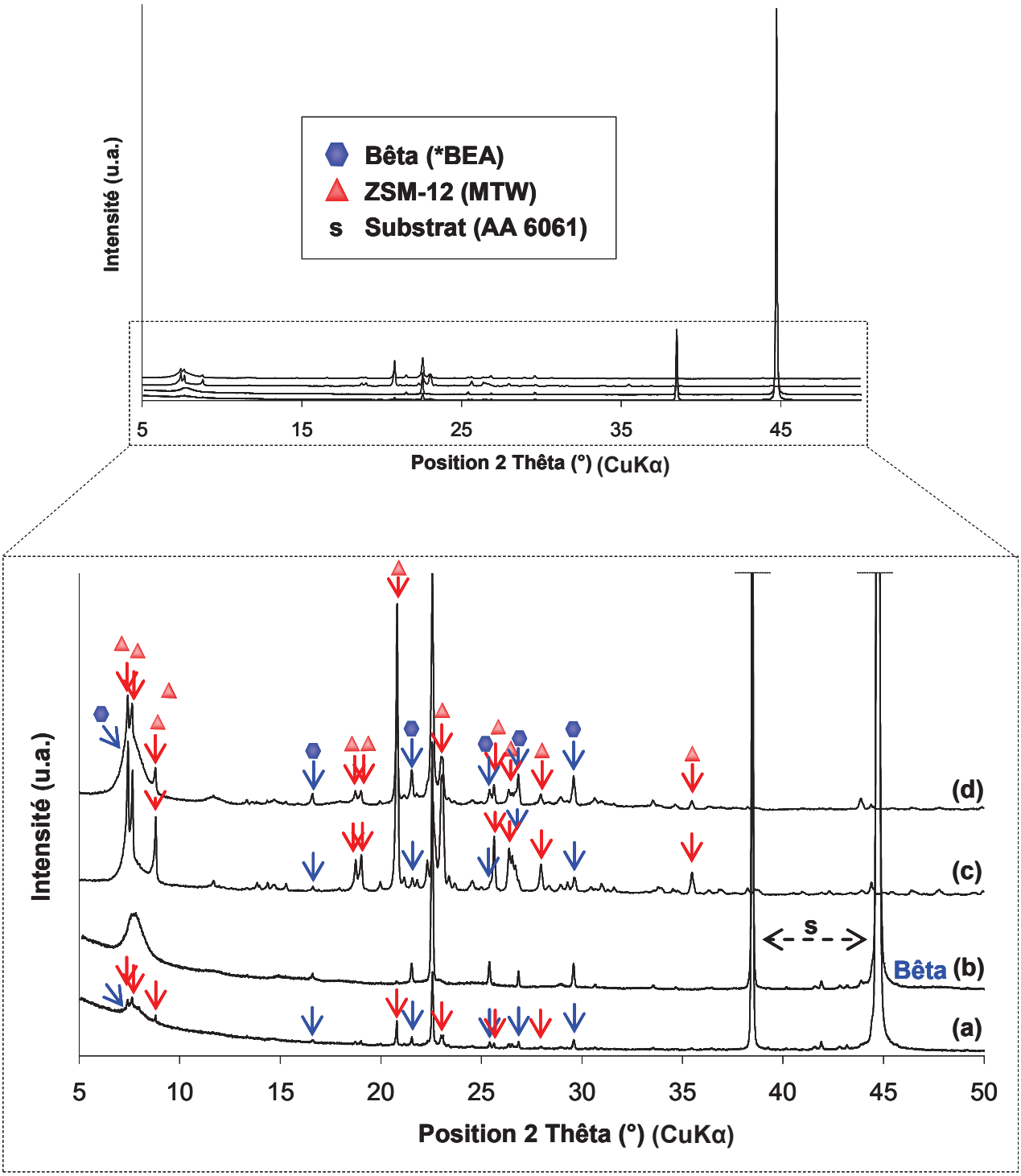


Figure A4-1 : Diffractogrammes de rayons X (a, b) des films zéolithiques et (c, d) de la poudre co-cristallisée selon le protocole Mitra *et al.*[1] pour l'obtention d'un film de zéolithe Bêta sur des alliages d'aluminium. Résultats des expériences réalisées en introduisant respectivement (a, c) 2 substrats et (b, d) 4 substrats d'alliage d'aluminium 6061 dans l'autoclave.

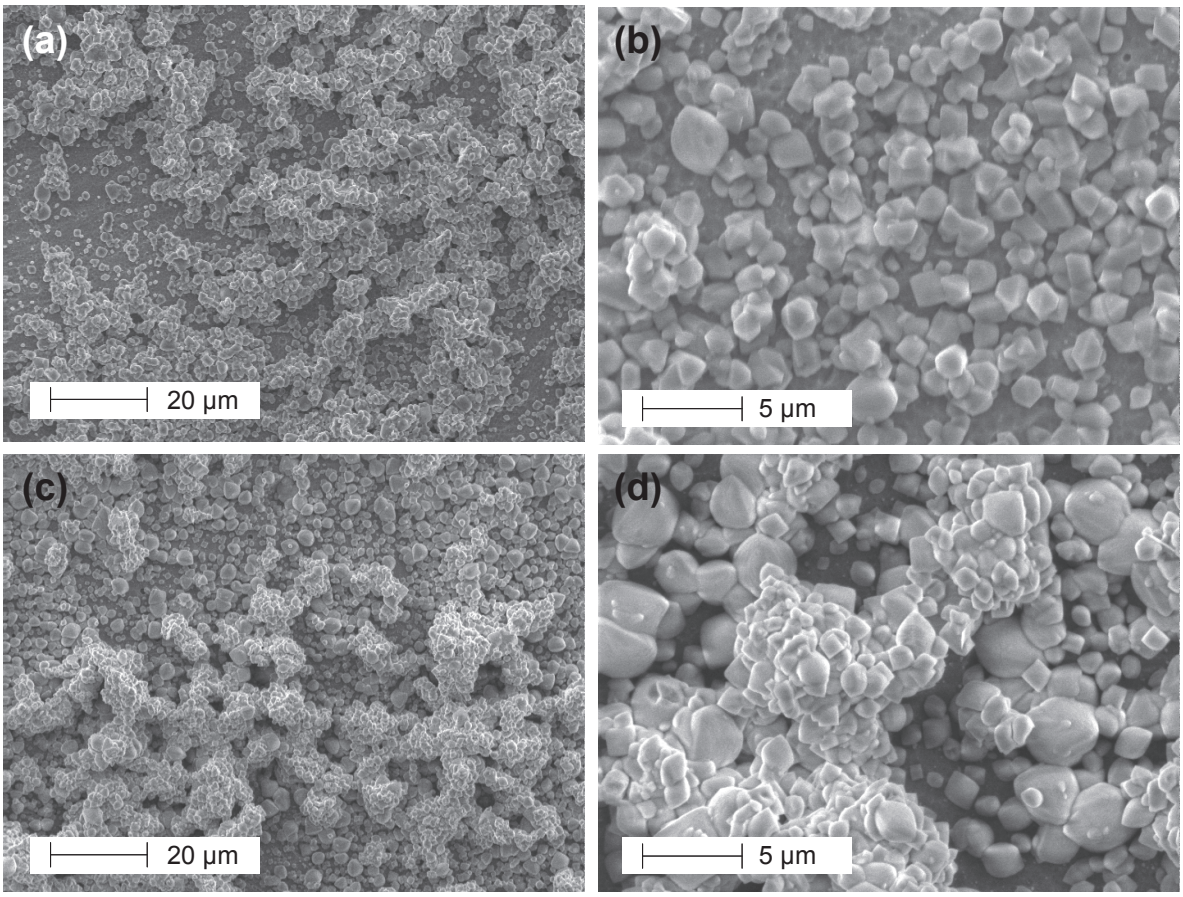


Figure A4-2 : Clichés MEB des films zéolithiques synthétisés d'après le protocole Mitra *et al.*[1] en engageant respectivement (a, b) 2 substrats et (c, d) 4 substrats d'alliage d'aluminium 6061.

Références bibliographiques

[1] A. Mitra, Z. Wang, T. Cao, H. Wang, L. Huang, Y. Yan, *Journal of The Electrochemical Society* **2002**, *149*, B472–B478.
[2] M. J. Eapen, K. S. N. Reddy, V. P. Shiralkar, *Zeolites* **1994**, *14*, 295–302.
[3] M. M. J. Treacy, J. B. Higgins, *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, Elsevier, **2007**.

Annexe A-5

Pastillage de poudres zéolithiques commerciales

D'après le rapport de stage de Master 2 encadré au cours de la thèse

B. Belhaimer, mars – juillet 2012

Sommaire de l'Annexe A-5

1. Introduction bibliographique ..... A5 - 1

2. Matériel et méthodes ..... A5 - 3

2.1. Technique de pastillage adoptée ..... A5 - 3

2.2. Modes opératoires ..... A5 - 4

2.2.1. Conditionnement et préparation de la poudre zéolithique ..... A5 - 4
2.2.2. Broyage des poudres zéolithiques ..... A5 - 5
2.2.3. Utilisation d'une solution de consolidation ..... A5 - 5
2.2.4. Pastillage ..... A5 - 6

2.3. Techniques de caractérisation ..... A5 - 6

3. Résultats expérimentaux sur le pastillage de poudres zéolithiques ..... A5 - 7

3.1. Pastillage de la zéolithe 13X (**FAU**) ..... A5 - 7

3.1.1. Taille moyenne des cristaux de zéolithe 13X ..... A5 - 7
3.1.2. Pastillage sans liant ..... A5 - 7
3.1.3. Pastillage avec liant ..... A5 - 9
3.1.4. Capacités d'adsorption des pastilles de zéolithe 13X ..... A5 - 11

3.2. Pastillage de la zéolithe Sicade® (**MFI**) ..... A5 - 12

3.2.1. Taille moyenne des cristaux de zéolithe Sicade® ..... A5 - 12
3.2.2. Pastillage sans liant ..... A5 - 14
3.2.3. Influence de la taille des cristaux sur la tenue mécanique des pastilles ..... A5 - 15
3.2.4. Pastillage avec liant ..... A5 - 16
3.2.5. Capacités d'adsorption des pastilles de zéolithe Sicade® ..... A5 - 17

3.3. Conclusion du paragraphe 3 ..... A5 - 18

4. Analyse du procédé de pastillage zéolithique ..... A5 - 19

4.1. Observations ..... A5 - 19

4.2. Interprétation ..... A5 - 20

4.2.1. Propriétés de la poudre. ..... A5 - 20
4.2.2. Influence du procédé ..... A5 - 20
4.2.3. Usure de la pastilleuse ..... A5 - 21

5. Conclusion générale ..... A5 - 21

6. Compléments d'information ..... A5 - 24

6.1. Détermination de la taille des cristaux ..... A5 - 24

6.2. Caractérisation mécanique des pastilles zéolithiques ..... A5 - 26

6.2.1. Test de flexion 3 points ..... A5 - 26
6.2.2. Test de compression ..... A5 - 29

7. Références bibliographiques ..... A5 - 29

Annexe A-5 : Pastillage de poudres zéolithiques commerciales

1. Introduction bibliographique

Si les films zéolithiques sont intéressants pour de nombreux domaines d'application décrits dans le chapitre bibliographique, le contrôle de l'épaisseur et de l'homogénéité de ces matériaux reste un frein à la synthèse industrielle. C'est pourquoi la préparation d'objets zéolithiques tels que des extrudés et des pastilles revêt un intérêt significatif dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation par exemple. Dans le domaine aérospatial, des pastilles zéolithiques de type **LTA** sont utilisées à plusieurs fins : la zéolithe 5A est introduite dans les navettes habitées pour adsorber le CO_2 expiré par les astronautes et les animaux tandis que la zéolithe 3A permet de capter la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère de Mars pour ensuite l'analyser[1,2]. Pour protéger le matériel embarqué sur les satellites de la contamination moléculaire, des pastilles de zéolithes ont été installées à leur proximité pour adsorber les polluants organiques qui dégradent leurs performances : c'est le cas par exemple pour la caméra du télescope Hubble et pour les revêtements thermiques des satellites d'observation du soleil (Spot 5, Helios 2A, Demeter (Projet « THERME » développé par le CNES)[3]. Plus récemment, la caméra du robot « Curiosity » (exploration de la planète Mars) contient également des pastilles composées de plusieurs zéolithes mulhousiennes (Projet « ChemCam » développé par le CNES)[4].

Les pastilles zéolithiques sont certes plus faciles à mettre en œuvre, mais pour répondre à la problématique soulevée par les agences spatiales, elles doivent également présenter une excellente tenue mécanique afin d'éviter une contamination particulaire. Pour ce faire, des solutions de consolidation sont souvent utilisées mais présentent aussi l'inconvénient de boucher une partie de la porosité du matériau, ou de diminuer le pourcentage de matériau zéolithique embarqué. Ainsi, un compromis doit être trouvé entre résistance mécanique et capacité d'adsorption de ces objets zéolithiques.

Le sujet de Master 2 initié par le CNES et présenté dans cette annexe traite de cette problématique. Plusieurs paramètres influençant le pastillage de poudres zéolithiques commerciales (charge appliquée, taille des cristaux, présence d'un liant, présence d'eau) ont ainsi été étudiés. Les travaux se sont focalisés sur le pastillage de deux types de zéolithes, la Silicalite-1 (**MFI**) commercialisée sous le nom de Sicade® par Zephir Alsace, et la Faujasite 13X (**FAU**)

commercialisée par Sigma-Aldrich. Ces zéolithes au caractère respectivement hydrophobe et hydrophile ont été choisies pour leurs capacités intéressantes d'adsorption et de rétention vis-à-vis des molécules communément dégazées en orbite.

Pour former des pastilles zéolithiques, plusieurs stratégies sont envisagées. Comme cela a déjà été évoqué, des zéolithes sous forme de poudre sont pressées en présence d'un liant, souvent l'alumine ou une argile, pour former des pastilles avec une meilleure tenue mécanique, mais dont les performances –par exemple catalytiques- peuvent être modifiées[5,6]. En l'absence de liant, la faible tenue mécanique des pastilles zéolithiques limite leurs utilisations industrielles mais permet de conserver la totalité des propriétés d'adsorption de la zéolithe[7]. Récemment, Akhtar et co-auteurs[8] ont montré qu'il était possible de former des pastilles zéolithiques solides sans ajout de liant. Pour cela, deux méthodes habituellement utilisées pour la fabrication de céramiques ont été utilisées. La méthode dite de « Slip casting » a ainsi permis de former des pastilles de zéolithe 13X à partir d'une suspension colloïdale placée dans un moule et séchée progressivement de façon à former une couche solide. Aucune pression mécanique n'est requise pour assurer la tenue mécanique de la pastille, seul un traitement thermique final est réalisé. Les pastilles de zéolithe 13X ainsi formées conservent 98 % de leurs capacités d'adsorption en CO_2 par rapport à la poudre non compressée. D'autre part, la technique SPS (Spark Plasma Sintering) a permis le frittage complet et très rapide de poudres de zéolithes de type **MFI** : la zéolithe est placée dans un moule en graphite et soumise simultanément à une compression mécanique et un courrant pulsé. Il en résulte des pastilles zéolithiques présentant une surface spécifique quasiment équivalente à celle des poudres[9]. Dans notre cas, ces techniques spécifiques ne sont pas disponibles au laboratoire et le pastillage des poudres zéolithiques a été réalisé par compression mécanique simple à l'aide d'une presse hydraulique. En industrie, cette technique est également la plus utilisée en raison de sa rentabilité. Une seconde stratégie pour élaborer des pastilles zéolithiques consiste à transformer par pseudomorphisme des pastilles de gel amorphe par Dry Gel Conversion. Cette méthode a été développée dans l'Annexe A-3.

La tenue mécanique des pastilles zéolithiques formées par synthèse ou à partir de cristaux zéolithiques pré-formés est habituellement caractérisée par compression ou flexion. Quelques exemples de contrainte à la rupture (charge nécessaire pour briser la pastille) sont donnés dans le Tableau A5-1 où nous nous sommes intéressés aux pastilles réalisées en l'absence de liant.

Tableau A5-1 : Détermination de la tenue mécanique de pastilles zéolithiques sans liant

Zéolithe (Type structural)	Formation de la pastille	Technique de caractérisation	Résultat (σ : contrainte à la rupture)	Référence
Silicalite-1 (**MFI**)	SPS[(a)]	Flexion biaxiale	σ = 10 à 29 MPa selon la température de consolidation	Akhtar *et al.*[10]
ZSM-5 (**MFI**)	SPS[(a)]	Compression diamétrale	σ = 0,7 à 2,4 MPa selon la température de consolidation	Vasiliev *et al.*[9]
13 X (**FAU**)	« Slip casting »	Compression diamétrale	σ = 0,2 à 0,7 MPa selon la température de consolidation	Akhtar *et al.*[8]
Silicalite-1 (**MFI**)	Pseudomorphisme, DGC	Test d'usure abrasive (taille de grain 1,4-2,4 mm)	Perte de masse -1,75% après 120 h Meilleure tenue mécanique que les pastilles de zéolithe de type **LTA** et **FAU** [(b)]	Crea *et al.*[11]
ETS-4 et ETS-10	Pseudomorphisme, DGC	Compression	Lorsque le gel est sec : σ = 2,5 à 23,5 KPa (ETS-4) et σ = 5,8 à 9,4 KPa (ETS-10) selon la composition molaire. Lorsque le gel est réhydraté avant pastillage : σ = 3,8 à 32 KPa (ETS-4) et σ = 6,3 à 10,2 KPa (ETS-10) selon la compositin molaire.	Vuono *et al.*[12]

(a) SPS : Spark Plasma Sintering

(b) Un doute subsiste quant à la formation de ces pastilles citées pour comparaison : s'agit-il d'un pastillage de zéolithe pré-synthétisée en poudre ou d'une pastille formée par DGC ?

2. Matériel et méthodes

2.1. Technique de pastillage adoptée

Les pastilles réalisées durant la période du stage ont été préparées à l'aide d'une presse hydraulique manuelle représentée sur la Figure A5-1. Cette technique de pastillage par compression simple est schématisée sur la Figure A5-2 et comporte les principales étapes suivantes :

1. Remplissage de la pastilleuse
2. Compression (application d'une charge)
3. Décharge (retrait du piston)
4. Éjection
5. Séchage et/ou relaxation

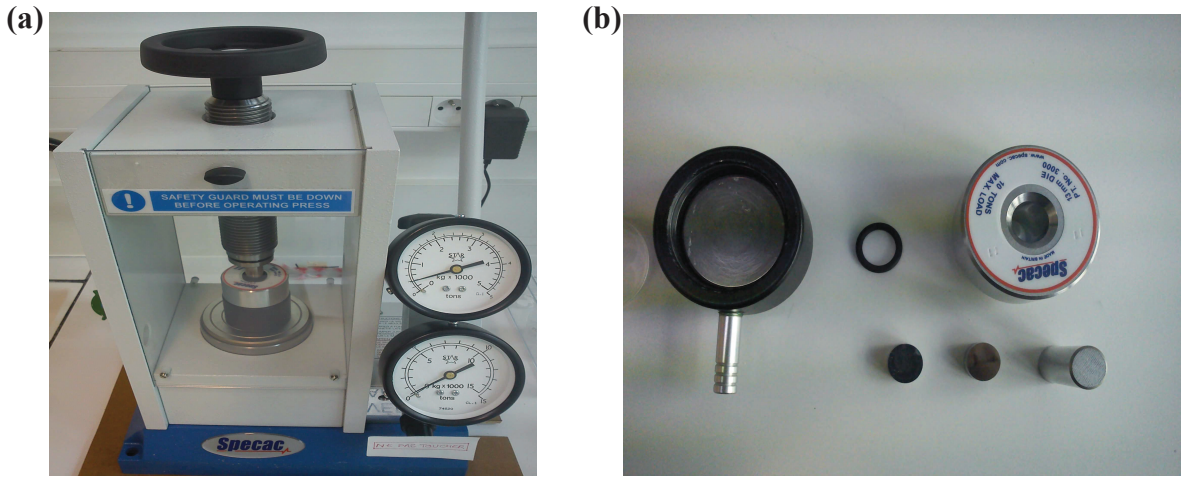


Figure A5-1 : (a) Photo de la presse hydraulique utilisée pour réaliser les pastilles zéolithiques (Specac - EUROLABO ; modèle 15011-15055), (b) Photo des éléments de la pastilleuse permettant la formation de pastilles de 13 mm de diamètre.

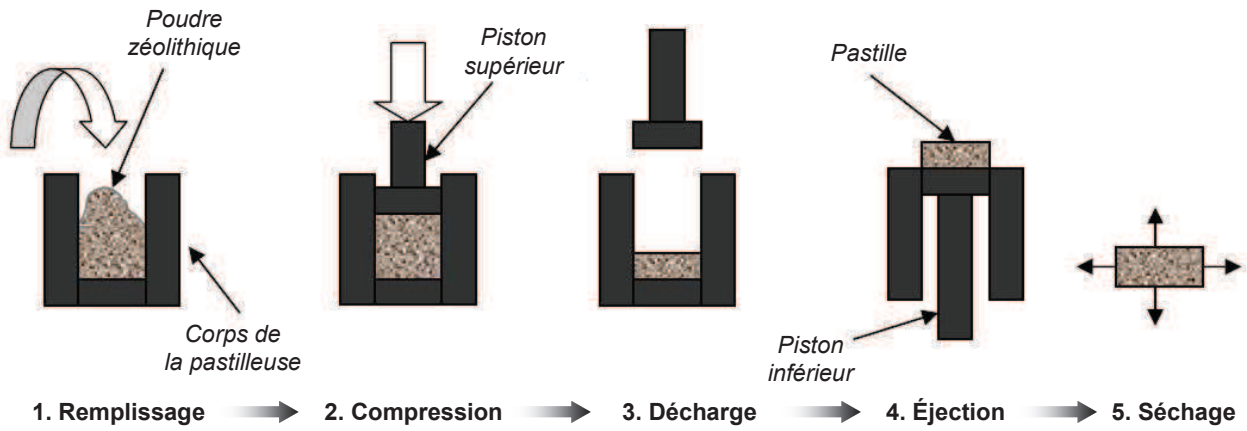


Figure A5-2 : Présentation du procédé de compression[13].

2.2. Modes opératoires

2.2.1. Conditionnement et préparation de la poudre zéolithique

Les pastilles ont été réalisées à partir de lots de zéolithes commerciales 13X et Sicade® conservés tout au long du stage. Dans le cas de la zéolithe 13X qui est hydrophile, de petites quantités de poudre ont été placées dans un humidificateur afin de stabiliser le taux d'hydratation. L'humidificateur est composé d'un dessiccateur dans lequel une solution sursaturée de chlorure d'ammonium NH_4Cl permet d'assurer une humidité relative de 85 %.

Les poudres zéolithiques utilisées pour le pastillage ont été préalablement caractérisées de façon à déterminer la cristallinité, la morphologie et la taille des cristaux, la teneur en eau dans le cas de la zéolithe 13X ainsi que le volume poreux de ces matériaux.

2.2.2. Broyage des poudres zéolithiques

Dans le cas de la zéolithe Sicade®, un broyage mécanique de la poudre a été effectué afin d'étudier l'influence de la taille des particules sur la tenue mécanique de la pastille. Pour cela, un broyeur à billes est utilisé. Dans chaque creuset de l'appareil, 2,5 g de poudre sont broyés avec 2 billes à différents niveaux de vitesse (2 ; 5; 10) pendant 5 et 15 minutes.

2.2.3. Utilisation d'une solution de consolidation

Les pastilles zéolithiques ont été réalisées en présence d'une solution de consolidation communément appelée liant. A ce titre, de la silice colloïdale dispersée dans de l'eau a été utilisée (Ludox AS-40, 40 % en masse dans H_2O, Sigma-Aldrich) et sera désignée dans la suite du rapport par son nom commercial Ludox. Le protocole de préparation du mélange poudre zéolithique – solution de consolidation peut être décrit de la façon suivante :

1. Une masse définie pour l'ensemble des expériences à 400 mg de poudre zéolithique est prélevée. Dans le cas de la zéolithe 13X, il s'agit de la poudre non stabilisée (non placée préalablement dans l'humidificateur) et pour la zéolithe Sicade® d'une poudre broyée dans les conditions optimales.
2. A l'aide d'une micropipette, une quantité définie de Ludox plus ou moins diluée dans de l'eau déminéralisée est prélevée. D'après le cahier des charges imposé par le CNES, la quantité de liant ne doit pas excéder les 10 % en masse de la pastille zéolithique, et ce afin de ne pas trop affecter les capacités d'adsorption des pastilles zéolithiques. Puisque les essais préliminaires de pastillage en présence d'un liant ont été réalisés en introduisant un volume de Ludox bien précis (grâce à des micropipettes), la quantité de silice colloïdale engagée est fixée à 82,5 mg pour 400 mg de poudre (soit trois gouttes de Ludox). Ceci correspond à l'introduction de 7,6 % en masse de silice amorphe dans la pastille finale.
3. Nous verrons dans la suite du rapport qu'il est nécessaire de diluer le Ludox à l'aide d'eau déminéralisée pour maintenir une bonne tenue mécanique de la pastille. La quantité d'eau ajoutée est déterminée sur la base de plusieurs critères :
   - une meilleure répartition de la silice amorphe au sein de la poudre zéolithique (observation visuelle lors du mélange).
   - un maintien du mélange poudre – solution de consolidation à l'état de poudre humide (le mélange ne doit pas former une pâte).

- une absence de perte de solution (Ludox dilué) dans la pastilleuse lors de l'étape de compression de la poudre (la totalité des particules de silice amorphe introduites par le Ludox doivent être piégées dans la pastille).

4. A l'aide d'une spatule métallique, la poudre zéolithique et la solution de consolidation sont mélangées afin d'obtenir une poudre humide et homogène.

2.2.4. Pastillage

Certains paramètres de pastillage ont été fixés en début de stage et ont été conservés pour l'ensemble des expériences. Ainsi, 400 mg de poudre de zéolithe 13X stabilisée (placée dans l'humidificateur) ou non stabilisée (dans le cas de l'introduction de liant), de zéolithe Sicade® broyée, ou le mélange poudre – solution de consolidation décrit dans le paragraphe précédent sont introduits dans la pastilleuse. Une charge est alors appliquée sur le système pendant une durée constante de 5 minutes. Pour chaque valeur de charge appliquée (de 0,5 à 5 tonnes), trois pastilles sont réalisées de façon à étudier la reproductibilité des résultats. Lorsque la pastille est extraite de la pastilleuse, le séchage a lieu à température ambiante (entre 15 et 20°C) pendant environ 24 heures dans le cas où une solution de consolidation a été utilisée, puis son épaisseur et sa masse sont mesurées.

La tenue mécanique de la pastille, et plus particulièrement sa résistance à la rupture en flexion et en compression, a ensuite été déterminée. L'accessibilité à la porosité de la zéolithe pastillée a de plus été vérifiée grâce à la manométrie d'adsorption d'azote.

2.3. Techniques de caractérisation

Différentes techniques ont été utilisées au cours de ce stage pour caractériser à la fois les poudres zéolithiques et les pastilles formées (Tableau A5-2). La description détaillée des techniques de caractérisation mécanique est donnée en complément d'information au paragraphe 6 de cette annexe.

Tableau A5-2 : Techniques de caractérisation utilisées au cours du stage pour caractériser la poudre et les pastilles zéolithiques

	Technique de caractérisation	Information recherchée
Poudres zéolithiques	Thermogravimétrie	Teneur en eau
	Diffraction de rayons X	Cristallinité
	Microscopie électronique à balayage	Morphologie et taille des cristaux[(a)]
	Manométrie d'adsorption d'azote	Volume poreux
Pastilles zéolithiques	Manométrie d'adsorption d'azote	Volume poreux
	Essai de flexion 3 points[(b)]	Contrainte à la rupture en flexion
	Essai de compression	Contrainte à la rupture en compression et module d'élasticité

(a) La taille moyenne des cristaux a été déterminée grâce à une étude statistique reportée dans les compléments d'information (paragraphe 6).

(b) Un banc de flexion 3 points rudimentaire a été conçu au cours du stage et sa description est faite dans le paragraphe 6.

3. Résultats expérimentaux sur le pastillage de poudres zéolithiques

3.1. Pastillage de la zéolithe 13X (FAU)

3.1.1. Taille moyenne des cristaux de zéolithe 13X

L'étude statistique menée à partir des clichés MEB de la poudre de zéolithe 13X a permis de déterminer la taille moyenne des cristaux de géométrie pyramidale. La distribution en taille est caractérisée par des valeurs moyennes arithmétique et médiane proches l'une de l'autre :

- La moyenne arithmétique = 2,4 µm
- La moyenne médiane = 2,5 µm

3.1.2. Pastillage sans liant

Lors du pastillage, la poudre de zéolithe 13X soumise à une compression mécanique s'organise sous la forme d'un disque de 13 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 2,7 et 2,3 mm (selon la charge appliquée). L'objectif de cette étude est de déterminer la charge optimale qu'il faut appliquer pour obtenir une pastille présentant une bonne tenue mécanique en l'absence de liant. Ainsi, la poudre de zéolithe 13X stabilisée a été compressée à différentes charges, trois pastilles étant réalisées à chaque charge.

On définit :

- la **charge maximale C_{max}** qui correspond à la charge maximale pour laquelle une série de trois pastilles est obtenue sans aucune fissure ni endommagement visible à l'œil nu
- la **charge optimale C_{opt}** qui correspond à la charge pour laquelle la contrainte à la rupture des pastilles, définie par les tests mécaniques, est maximale.

Dans un premier temps, le test de flexion 3 points a été utilisé comme analyse de routine des pastilles. La charge optimale a été déterminée grâce à cet essai et la reproductibilité de la mesure a été vérifiée sur dix pastilles : malgré le facteur d'imprécision lié au caractère rudimentaire du dispositif d'essai, l'écart type sur la contrainte à la rupture en flexion est tout à fait satisfaisant pour des tests comparatifs. Comme le montre la Figure A5-3, il s'avère que $C_{max} = C_{opt}$, la résistance de la pastille augmentant avec la charge appliquée lors du pastillage. Dans la suite du rapport, nous ne distinguerons donc plus ces deux grandeurs et parlerons de charge optimale C_{opt}. Au dessus de C_{opt} représentée sur la Figure A5-3 par une ligne pointillée, au moins une pastille sur trois est fissurée. Celles qui ne le sont pas ont tout de même été soumises au test de flexion et montrent une résistance à la rupture plus élevée que les pastilles compressées à C_{opt} (carrés rouges sur la Figure A5-3). Ce résultat montre bien l'importance de pouvoir appliquer une charge plus importante pour former des pastilles résistantes mais sans fissures.

Dans un second temps, un test de compression a été réalisé sur les pastilles afin de confirmer la tendance observée lors du test de flexion 3 points et de déterminer la contrainte à la rupture en compression et le module d'Young des pastilles (résultats non montrés).

D'après ces premiers résultats, pour former une pastille de zéolithe 13X de 13 mm de diamètre sans utiliser de solution de consolidation, il faut :

- appliquer une charge de 1,4 t durant 5 min
- avoir un taux d'hydratation de l'ordre 22 % (taux d'hydratation de la poudre stabilisée dans l'humidificateur). Lorsque la poudre n'est pas stabilisée, la charge optimale diminue et atteint 1 t.

Il en résulte des pastilles aux propriétés mécaniques suivantes :

- Contrainte à la rupture en flexion 3 points : $\sigma_{flexion} = 2{,}2 \pm 0{,}6$ MPa
- Contrainte à la rupture en compression : $\sigma_{compression} = 13{,}2 \pm 3{,}0$ MPa
- Module d'élasticité : $E = 196 \pm 30$ MPa

La comparaison des contraintes à la rupture mesurées par les deux essais mécaniques met en évidence une résistance du matériau fritté bien supérieure en compression qu'en traction. En effet, dans l'essai de flexion, le matériau est sollicité simultanément et à des niveaux sensiblement égaux en traction sur sa surface inférieure, et en compression sur sa surface supérieure. Dans l'essai de compression, au contraire, la contrainte peut être supposée uniforme et uniaxiale en première approximation. Il en résulte qu'en flexion, la rupture se produit dès que la contrainte atteint 2,2 MPa dans la zone en traction, alors qu'il faut atteindre une contrainte de 13,2 MPa en compression.

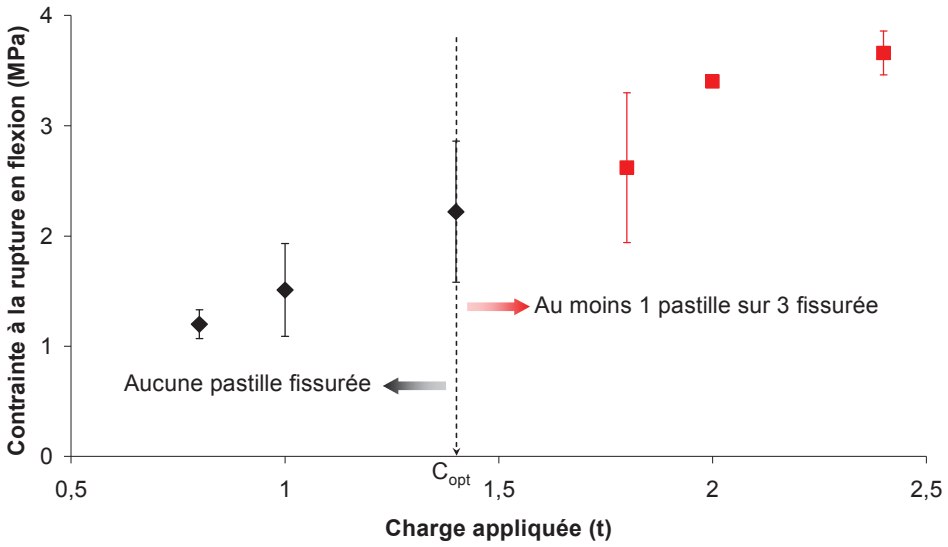


Figure A5-3 : Contrainte à la rupture en flexion 3 points des pastilles de zéolithe 13X stabilisée réalisées sans solution de consolidation.

3.1.3. Pastillage avec liant

Comme cela a été décrit dans le paragraphe 2, 400 mg de poudre de zéolithe 13X dont le taux d'hydratation n'a pas été stabilisé ont été mélangés à une solution de consolidation comprenant :

- 82,5 mg de Ludox (suspension à 40 % en masse de silice amorphe dans l'eau)
- de l'eau déminéralisée dont la quantité est déterminée par deux critères : la poudre doit rester humide et ne pas devenir une pâte et lors du pastillage à haute charge, la solution ne doit pas s'échapper du système.

D'après les résultats présentés sur la Figure A5-4, la présence d'une solution de consolidation permet bien d'améliorer la résistance mécanique des pastilles de zéolithe 13X. En

effet, d'après les essais de flexion, la contrainte à la rupture de la pastille passe de 2,2 MPa lorsqu'elle est réalisée sans liant, à environ 5,0 MPa avec ajout de Ludox et d'une quantité optimale d'eau. Cette dernière a été déterminée d'après les critères précédemment évoqués et il apparaît que dans les conditions optimales, 102 mg d'eau doivent être ajoutés et le mélange poudre – solution de consolidation peut être pressé à 5 t. Pour des quantités d'eau supérieures, une partie de la solution de consolidation s'écoule lors du pastillage à haute charge. Pour éviter ce phénomène, lorsque 127,5 mg et 153 mg d'eau sont ajoutés, des charges maximales de 3,5 t et 2 t peuvent être respectivement appliquées, ce qui réduit la résistance mécanique de la pastille.

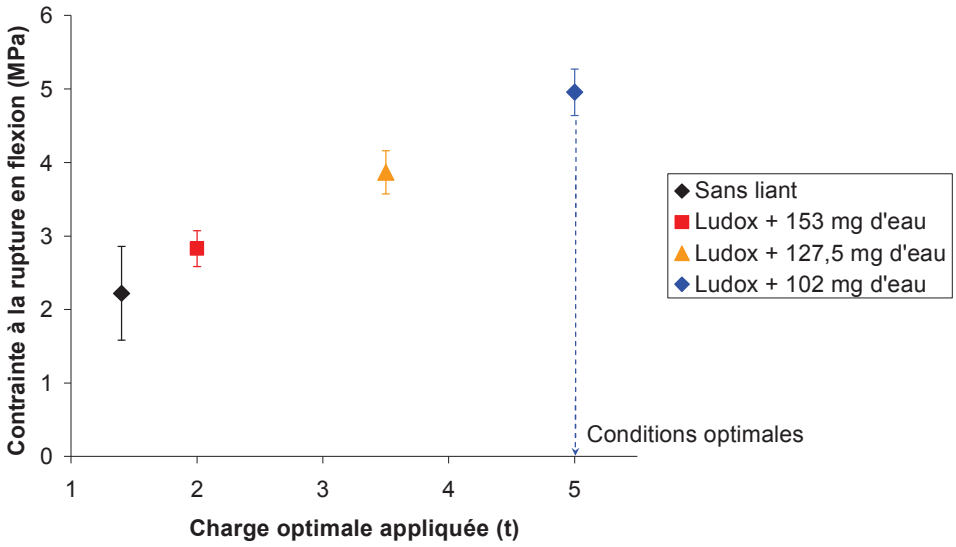


Figure A5-4 : Contrainte à la rupture en flexion 3 points des pastilles de zéolithe 13X réalisées avec et sans solution de consolidation. La charge optimale que l'on peut appliquer pour former trois pastilles non fissurées est d'autant plus faible que la quantité d'eau ajoutée au Ludox est élevée.

Ces résultats sont confirmés par les essais de compression (voir paragraphe 6.2.2.) réalisés sur les différentes pastilles (Figure A5-5). Dans les conditions optimales, à savoir 102 mg d'eau déminéralisée ajoutée au Ludox et un mélange poudre zéolithique – liant pressé à 5 t, la contrainte à la rupture en compression est d'environ 64 MPa, soit 1,5 fois plus élevée que celle des pastilles réalisées avec plus d'eau et une plus faible charge (environ 45 MPa), ou 5 fois plus élevée que la contrainte des pastilles réalisées sans liant (environ 13 MPa).

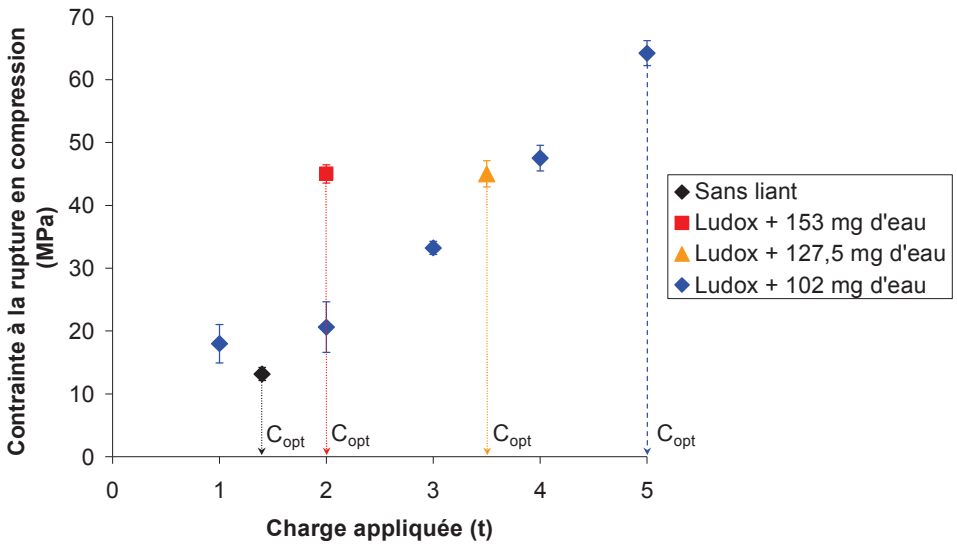


Figure A5-5 : Contrainte à la rupture en compression des pastilles de zéolithe 13X réalisés avec et sans solution de consolidation. La charge optimale que l'on peut appliquer pour former trois pastilles non fissurées est d'autant plus faible que la quantité d'eau ajoutée au Ludox est élevée.

3.1.4. Capacités d'adsorption des pastilles de zéolithe 13X

Afin de vérifier l'accessibilité des pores de la zéolithe 13X compressée en pastille et confirmer la quantité de silice amorphe introduite par l'intermédiaire de la solution de consolidation, les différents matériaux ont été analysés par manométrie d'adsorption d'azote. L'allure des isothermes représentées sur la Figure A5-6 est caractéristique de matériaux micropreux : le volume poreux de la poudre et des pastilles est relevé au niveau du plateau. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau A5-3.

Tableau A5-3 : Volume poreux de la poudre de zéolithe 13X, d'une pastille de zéolithe 13X sans liant et d'une pastille de zéolithe 13X avec liant

	Poudre de zéolithe13X	**Pastille de zéolithe 13X sans liant pressée à 1,4 t**	**Pastille de zéolithe 13X avec liant pressée à 5 t**
Volume poreux cm^3/g STP	214	207	192

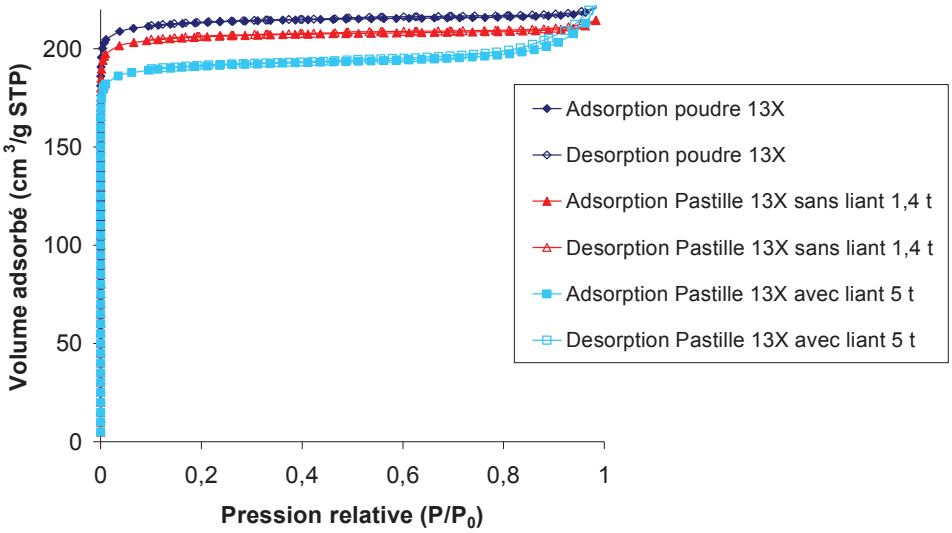


Figure A5-6 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K de la zéolithe 13X en poudre ou pastillée avec ou sans liant dans les conditions optimales précédemment définies.

L'écart observé entre le volume poreux de la poudre de zéolithe 13X et la pastille réalisée sans liant est presque négligeable et dû à l'incertitude de la mesure. Dans le cas de la pastille réalisée en présence d'un liant, la diminution du volume microporeux est de l'ordre de 7,8 % par rapport à la poudre zéolithique. Le volume poreux étant exprimé par gramme de matériau engagé dans l'analyse d'adsorption, cette diminution correspond par conséquent à la quantité de silice amorphe non poreuse introduite dans la pastille par l'intermédiaire de la solution de consolidation. Ces résultats confirment que la quantité d'eau ajoutée au Ludox pour former le liant a bien été ajustée : la totalité de la solution de consolidation, et donc la totalité de la silice colloïdale a bien été introduite dans la pastille, sans perte lors de l'application d'une charge de 5 t.

3.2. Pastillage de la zéolithe Sicade® (MFI)

3.2.1. Taille moyenne des cristaux de zéolithe Sicade®

La tenue mécanique des pastilles dépend de la taille des cristaux zéolithiques. L'influence de celle-ci sur les propriétés mécaniques finales des pastilles a été étudiée par la suite grâce au broyage mécanique des cristaux de Sicade® de 22,5 µm (longueur moyenne des cristaux). Le broyage effectué dans différentes conditions permet de réduire considérablement la taille moyenne des particules. Cette étude n'a pas pu être réalisée dans le cas de la zéolithe 13X qui présente initialement des cristaux environ 10 fois plus petits (2,5 µm).

Une étude statistique poussée a été menée à partir des clichés MEB des échantillons de zéolithe Sicade® broyés mécaniquement dans différentes conditions. La notation "N5 – 5 min'' veut dire qu'il s'agit par exemple d'une poudre de Sicade® broyée au broyeur à billes avec une vitesse de niveau 5 pendant 5 minutes. Dans la suite du rapport, cette même notation sera adoptée pour chaque échantillon broyé. Les résultats sont résumés dans le Tableau A5-4 et la distribution en taille est disponible en complément d'information (paragraphe 6.1.2.). Etant donné que les distributions ne sont pas de type gaussiennes, la valeur moyenne médiane est plus représentative que la valeur moyenne arithmétique. De plus, d'après les clichés MEB des échantillons, il s'avère que le broyage mécanique a permis de réduire la taille moyenne des particules en cassant les microcristaux zéolithiques (Figure A5-7), sans altérer leur structure cristalline (Figure A5-8).

Tableau A5-4 : Résultats de l'étude statistique menée sur la taille des cristaux de zéolithe Sicade® broyée mécaniquement à différentes vitesses (N5 ou N10) pendant 5 ou 15 minutes.

	Non broyée	**N5-5min**	**N10-5min**	**N10-15min**
Moyenne arithmétique	20,5 µm	11,9 µm	8,9 µm	6,8 µm
Moyenne médiane	22,5 µm	12,5 µm	7,5 µm	2,5 µm

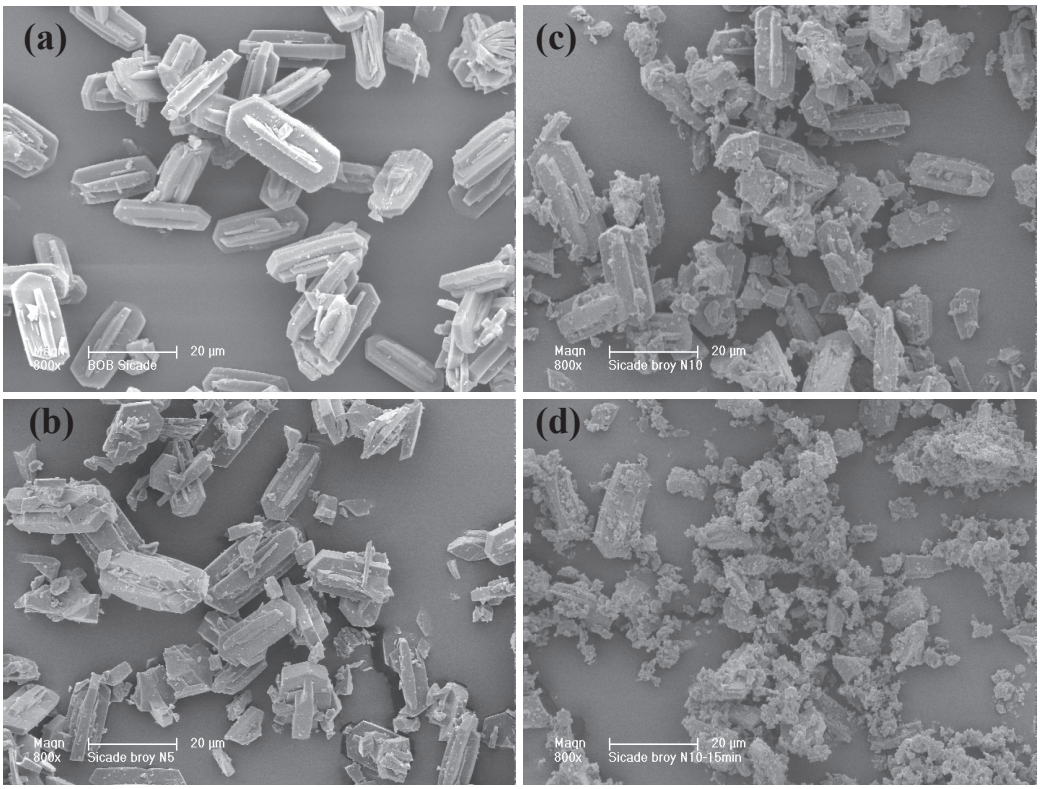


Figure A5-7 : Clichés MEB des échantillons de poudre de zéolithe Sicade® (a) non broyée, (b) broyée N5-5 min, (c) broyée N10-5min et (d) broyée N10-15min.

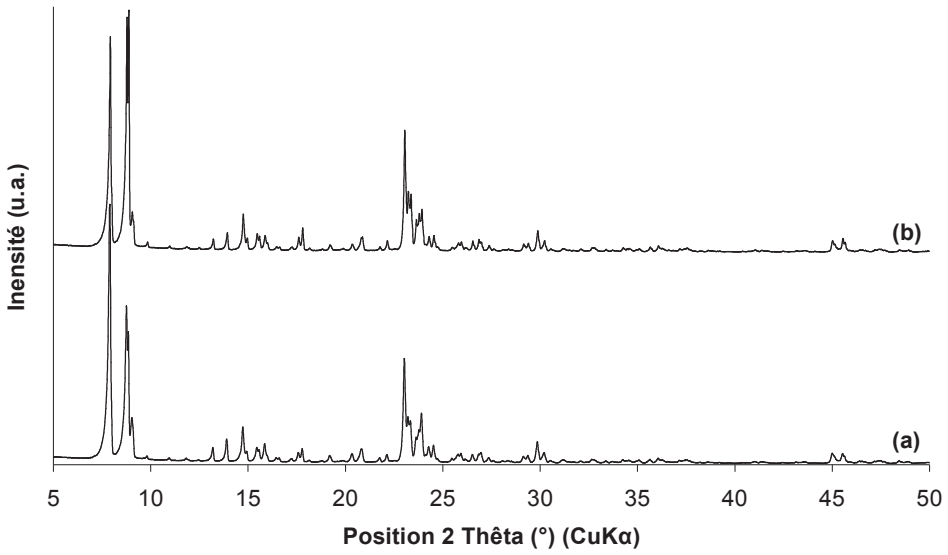


Figure A5-8 : Diffractogrammes de rayons X de la poudre de Sicade® (a) non broyée et (b) broyée N10-15 min.

3.2.2. Pastillage sans liant

Lors du pastillage, la poudre de zéolithe Sicade® soumise à une compression mécanique s'organise sous la forme d'un disque de 13 mm de diamètre et d'épaisseur comprise entre 2,8 et 3,4 mm (selon la charge appliquée et la taille des cristaux). Comme dans le cas de la zéolithe 13X, l'objectif est de déterminer dans un premier temps la charge optimale qu'il faut appliquer pour obtenir une pastille de zéolithe présentant une bonne tenue mécanique. Ainsi, la poudre de zéolithe Sicade® non broyée a été compressée à différentes charges, trois pastilles étant réalisées à chaque fois.

Comme le montre la Figure A5-9, il s'avère que la résistance de la pastille augmente avec la charge appliquée et la valeur de la charge optimale est atteinte pour 0,8 t. Au-delà, la pastille présente des fissures dès la sortie de la pastilleuse. Dans les conditions optimales ainsi définies pour le pastillage de poudre de zéolithe Sicade® sans liant, des pastilles aux propriétés mécaniques suivantes ont été obtenues :

- Contrainte à la rupture en flexion 3 points : $\sigma_{flexion}$ = 0,16 MPa
- Contrainte à la rupture en compression : $\sigma_{compression}$ = 2,4 MPa
- Module d'élasticité : E = 45 MPa

Dans le cas des pastilles de zéolithe Sicade®, la différence de résistance à la rupture en flexion et en compression est encore plus importante que dans le cas des pastilles de zéolithe 13X.

Remarque importante : Ces pastilles présentent un problème de cohésion des cristaux zéolithiques. Même à 0,8 t, les pastilles laissent en effet un dépôt de poudre sur la pastilleuse.

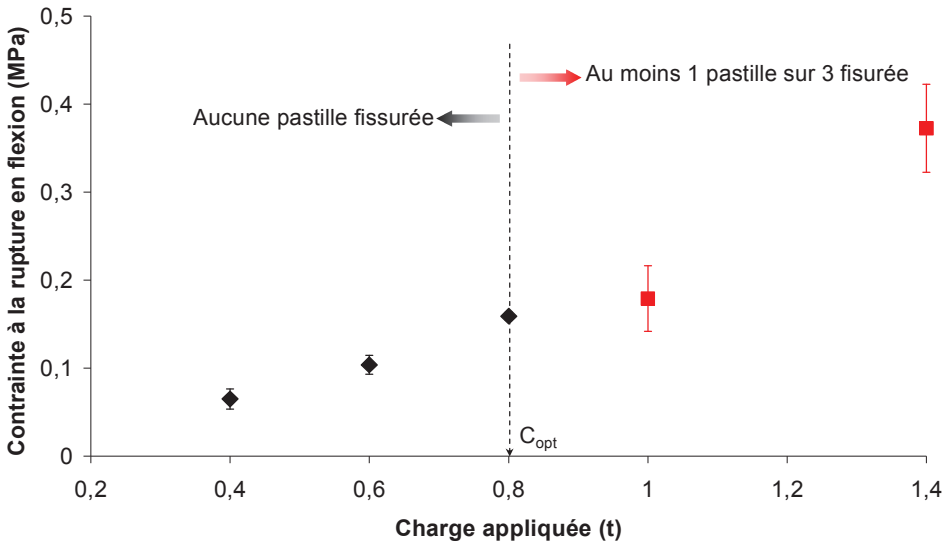


Figure A5-9 : Contrainte à la rupture en flexion 3 points des pastilles de zéolithe Sicade® non broyée réalisées sans solution de consolidation.

3.2.3. Influence de la taille des cristaux sur la tenue mécanique des pastilles

Pour étudier l'influence de la taille des particules sur le pastillage sans liant, trois pastilles de poudre non broyée ou broyée mécaniquement à différentes vitesses et durées ont été pressées à 0,8 t, puis soumises au test de compression. Les résultats sont répertoriés dans le Tableau A5-5.

On remarque globalement que la contrainte à la rupture des pastilles zéolithiques augmente lorsque la taille des cristaux diminue. La poudre de zéolithe Sicade® N5-5min est une exception qui peut être expliquée par la distribution en taille des cristaux qui contient un mélange de cristaux de différentes tailles et de proportions. Cependant, il apparaît que seule la poudre broyée mécaniquement dans les conditions les plus sévères (N10 – 15 min) permet d'augmenter la charge optimale de pastillage à 1 t. La taille moyenne des cristaux est alors environ dix fois plus petite que pour la poudre non broyée. Dans ces conditions, les pastilles obtenues présentent les propriétés mécaniques suivantes :

- Contrainte à la rupture en flexion 3 points : $\sigma_{flexion} = 0{,}64 \pm 0{,}08$ MPa
- Contrainte à la rupture en compression : $\sigma_{compression} = 5{,}2 \pm 0{,}6$ MPa
- Module d'élasticité : $E = 83 \pm 21$ MPa

Dans ces nouvelles conditions de broyage et de charge appliquée, des pastilles quatre fois plus résistantes en flexion ont été obtenues. Pour cette raison, la poudre de zéolithe Sicade® N10-15min sera utilisée pour la suite des expériences.

Tableau A5-5 : Caractéristiques des pastilles de zéolithe Sicade® broyée à différentes vitesses et durées et pressées à 0,8 t.

	Poudre non broyée	**Broyage mécanique N5 – 5 min**	**Broyage mécanique N10 – 5 min**	**Broyage mécanique N10 – 15 min**
Taille moyenne des cristaux (µm)	22,5	12,5	7,5	2,5
Contrainte à la rupture en compression (MPa)	2,4	3,6	2,9	3,3
Nouvelle charge optimale (t)	0,8	0,8	0,8	1

3.2.4. Pastillage avec liant

Comme dans le cas de la zéolithe 13X, 400 mg de poudre de zéolithe Sicade® N10-15 min ont été mélangés à une solution de consolidation comprenant 82,5 mg de Ludox et une certaine quantité d'eau déminéralisée déterminée selon les deux critères déjà évoqués : la poudre doit rester humide et ne pas devenir une pâte ; lors du pastillage à haute charge, la solution ne doit pas s'échapper du système.

D'après les résultats présentés sur la Figure A5-10, pour une charge appliquée de 1 tonne, la présence d'une solution de consolidation permet nettement d'améliorer la résistance mécanique des pastilles de Sicade® N10 – 15. En effet, d'après les essais de flexion, la contrainte à la rupture de la pastille passe de 0,16 MPa lorsqu'elle est réalisée sans liant, à environ 1,9 MPa avec ajout de Ludox et d'eau. Il est intéressant de noter que la quantité d'eau ajoutée influence la répartition de la silice amorphe dans la poudre zéolithique, ce qui est visiblement identifiable pendant l'homogénéisation du mélange poudre - solution de consolidation et l'éjection des pastilles. En effet, le point encadré sur la Figure A5-10 représente la contrainte à la rupture d'une pastille réalisée de la façon suivante : la poudre zéolithique a été mélangée à la solution de consolidation contenant 3 gouttes d'eau puis ce mélange a été séché à température ambiante. Une fois sèche, la poudre zéolithique contenant désormais des particules de silice amorphe a été pastillée. Il en résulte une pastille avec une résistance mécanique quasiment identique à celle des pastilles ne contenant pas de silice amorphe. Ce résultat annexe montre que l'eau joue ici un rôle de lubrifiant et qu'elle est indispensable pendant l'étape pastillage. La quantité d'eau ajoutée a d'ailleurs été

déterminée d'après les critères précédemment évoqués et il apparaît que dans les conditions optimales, 51 mg d'eau doivent être ajoutés. Le mélange poudre – solution de consolidation peut alors être pressé à 5 t (nouvelle charge optimale) pour atteindre une contrainte à la rupture en flexion d'environ 5 MPa. En effet, pour une quantité d'eau supérieure (76,5 mg), une partie de la solution de consolidation s'écoule lors du pastillage à 5 t ce qui réduit légèrement la résistance de la pastille.

Ces résultats sont confirmés par les essais de compression réalisés sur les différentes pastilles. La même tendance est observée et dans les conditions optimales maintenant définies, la contrainte à la rupture en compression est d'environ 131,5 MPa, soit 25 fois plus élevée que la contrainte à la rupture des pastilles réalisées sans liant (environ 5,2 MPa).

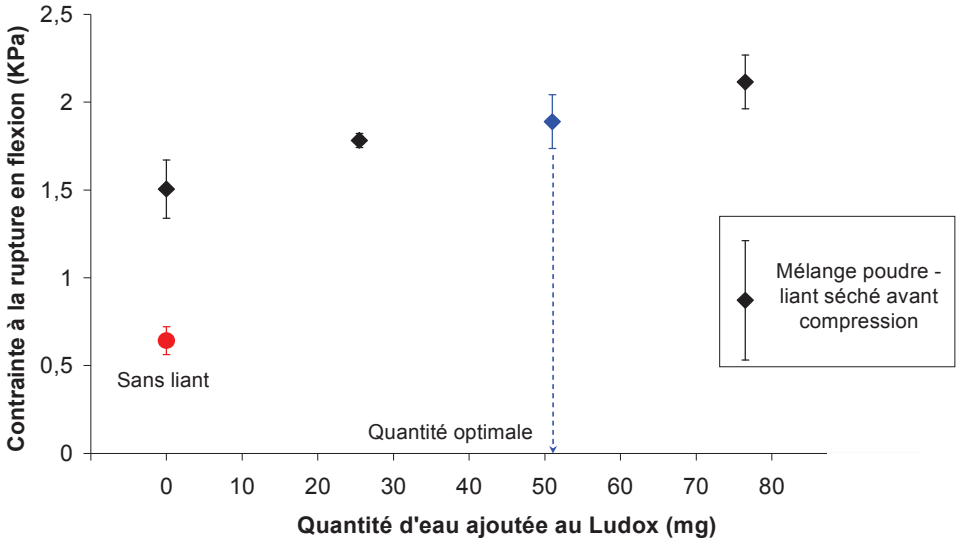


Figure A5-10 : Contrainte à la rupture en flexion 3 points des pastilles de Sicade® broyée N10 – 15 min, compressées à ***1 t*** et réalisées sans ou avec une solution de consolidation contenant du Ludox et une quantité d'eau variable.

3.2.5. Capacités d'adsorption des pastilles de zéolithe Sicade®

Comme dans le cas des pastilles de zéolithe 13X réalisées avec liant, l'accessibilité des pores de la zéolithe Sicade® compressée en pastille et la quantité de silice amorphe introduite par l'intermédiaire de la solution de consolidation sont vérifiées par manométrie d'adsorption d'azote. L'allure des isothermes représentées sur la Figure A5-11 est caractéristique de matériaux microporeux : le volume poreux de la poudre et des pastilles est relevé au niveau du plateau et les résultats sont répertoriés dans le Tableau A5-6.

Tableau A5-6 : Volume poreux de la poudre de zéolithe Sicade® broyée et non broyée, et des pastilles de zéolithe Sicade® sans et avec liant

	Poudre de zéolithe Sicade®	**Sicade® broyée N10-15min**	**Pastille de Sicade® sans liant pressée à 1 t**	**Pastille de Sicade® avec liant pressée à 5 t**
Volume poreux (cm^3/g STP)	118	112	113	103,5

L'écart observé entre le volume poreux de la poudre de zéolithe Sicade® broyée et non broyée et la pastille réalisée sans liant est presque négligeable Dans le cas de la pastille réalisée en présence d'un liant, la diminution du volume microporeux est de l'ordre de 7,6 % par rapport à la poudre zéolithique broyée. De la même façon que pour les pastilles de zéolithe 13X, cette diminution correspond à la quantité de silice amorphe non poreuse introduite dans la pastille. Ces résultats confirment que la quantité d'eau ajoutée au Ludox pour former le liant a bien été ajustée : la totalité de la solution de consolidation, et donc la totalité de la silice colloïdale a bien été introduite dans la pastille, sans perte lors de l'application d'une charge de 5 t.

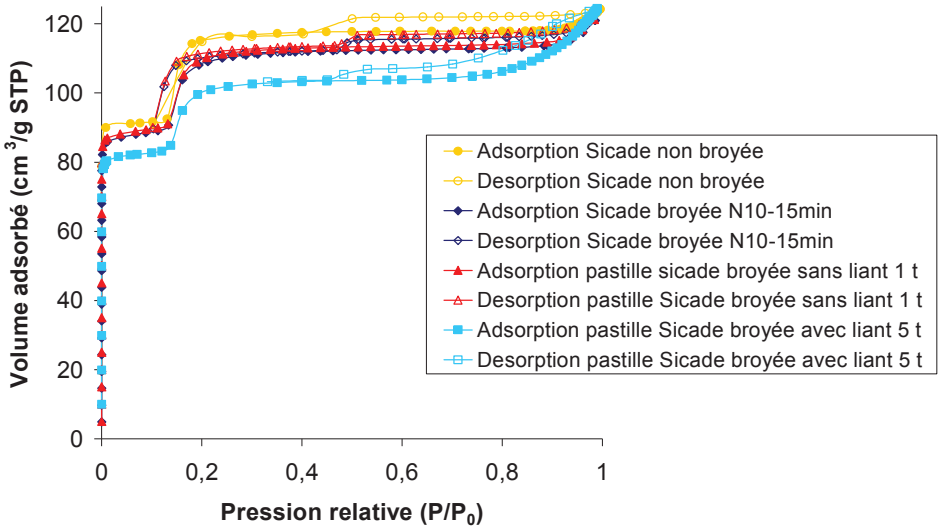


Figure A5-11 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K de la zéolithe Sicade® broyée ou non broyée, en poudre ou pastillées avec ou sans liant.

3.3. Conclusion du paragraphe 3

Pour conclure, il est intéressant de noter que quelle que soit la zéolithe pastillée, l'introduction d'une faible quantité de liant (< 10 %) permet non seulement d'améliorer très nettement la résistance de la pastille, mais permet aussi de conserver le volume poreux des zéolithes. Ceci est très encourageant pour l'application visée par le CNES qui consiste à

introduire des pastilles zéolithiques en vol pour limiter le phénomène de contamination des surfaces sensibles des satellites. La porosité des pastilles est ainsi accessible pour l'adsorption de composés organiques couramment rencontrés en orbite et la contamination particulaire est évitée grâce à sa bonne tenue mécanique.

4. Analyse du procédé de pastillage zéolithique

La qualité des pastilles est jugée au premier abord sur son apparence et la présence ou non de fissures. De plus, leur solidité doit être suffisante pour assurer les manipulations ultérieures telles que le stockage, le transport …. Quelques problèmes techniques influençant la qualité des pastilles ont été rencontrés au cours de cette étude et sont exposés ci-après.

4.1. Observations

Pendant la préparation des échantillons, plusieurs remarques concernant le comportement de la poudre zéolithique, les interactions entre la poudre et la pastilleuse ainsi que l'apparence des pastilles zéolithiques ont été notées. Le Tableau A5-7 regroupe ces remarques selon la zéolithe et les conditions du pastillage.

Tableau A5-7 : Principales remarques relevées lors du pastillage des zéolithes 13X et Sicade®

	Pastillage de la poudre de zéolithe 13X	**Pastillage de la poudre de zéolithe Sicade®**
Pastillage sans liant	- Apparition de fissures sur les pastilles pour $C > C_{opt}$ - Cassure des pastilles lors de l'éjection de la pastilleuse pour des charges appliquées $C >> C_{opt}$.	- Apparition de fissures sur les pastilles pour $C > C_{opt}$ - Cassure des pastilles lors de l'éjection de la pastilleuse pour des charges appliquées $C >> C_{opt}$ - Apparence et résistance non satisfaisantes
Pastillage avec liant	- Formation d'agglomérats de cristaux et de particules de silice. - Accrochage d'une partie de la matière sur la paroi de la pastilleuse	- Formation d'agglomérats de cristaux et de particules de Silice. - Accrochage d'une partie de la matière sur la paroi de la pastilleuse - Effritement des bords de la pastille

4.2. Interprétation

4.2.1. Propriétés de la poudre.

Bien que le procédé de pastillage soit économique et rapide, il présente des difficultés liées à la poudre utilisée. La compactabilité est en effet une propriété essentielle de la poudre qui définit son aptitude à former par densification un matériau de cohésion suffisante. On définit la densification comme le processus qui consiste à former à partir d'une poudre, un objet plus dense que celle-ci. Le phénomène est possible en améliorant la cohésion des particules : si ces dernières sont très proches, des liaisons vont pouvoir s'établir entre elles, donnant un matériau dont la résistance est mesurable. Un manque de compactabilité se traduit par l'apparition de fissures sur les pastilles ou la rupture de celles-ci lors de l'étape d'éjection de la pastilleuse (Figure A5-12).

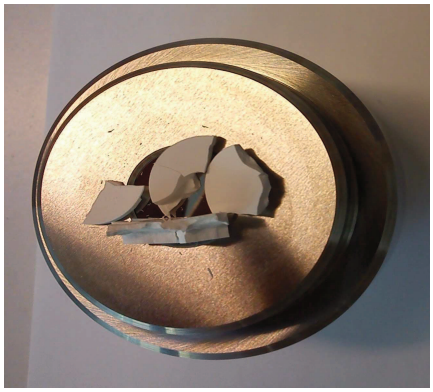


Figure A5-12 : Photo d'une pastille de Sicade® réalisée sans solution de consolidation et pressée à 3 tonnes à la sortie de la pastilleuse.

4.2.2. Influence du procédé

Au cours du compactage dans une pastilleuse comportant un piston plat mobile comprimant une poudre dans un corps cylindrique à fond plat, l'état de contrainte de la poudre n'est pas homogène[13]. Il en résulte une hétérogénéité de tenue mécanique de la pastille et l'apparition de défauts lors de l'éjection de la pastille (Figure A5-13). Il est ainsi probable que la tenue mécanique mesurée en flexion dépende du sens dans lequel la pastille est positionnée sur le banc d'essai.

Figure A5-13 : Photo d'une pastille présentant des bords effrités

4.2.3. Usure de la pastilleuse

Après un certain nombre d'expériences, les surfaces du piston et du corps de la pastilleuse en contact avec la poudre s'abîment du fait de la dureté de la poudre zéolithique et des fortes contraintes appliquées. Il en résulte que les pastilles réalisées en fin de stage présentent un aspect de surface avec plus de défauts que les premières pastilles obtenues (pastilleuse neuve en début de stage).

5. Conclusion générale

Au cours de ce stage, des poudres de zéolithes commerciales de type **FAU** (13X) et **MFI** (Sicade®) ont été pastillées avec ou sans liant grâce à une méthode de compression simple (presse hydraulique). A partir de 400 mg de poudres zéolithiques compressées pendant 5 minutes, des pastilles de 13 mm de diamètre ont été formées, puis leur résistance mécanique en flexion 3 points et en compression a été évaluée. Le Tableau A5-8 résume l'ensemble des résultats exposés au cours de ce rapport. Il est apparu que la tenue mécanique et l'aspect final des pastilles sont fortement influencés par un nombre important de paramètres dont certains ont pu être étudiés : charge appliquée, taux d'hydratation de la poudre, taille et répartition en taille des cristaux et présence d'une solution de consolidation. En effet, l'usage des pastilles zéolithiques ciblé par le CNES nous pose face à la problématique suivante : il faut optimiser la résistance mécanique des pastilles grâce à l'ajout d'un liant, tout en maintenant au maximum la capacité d'adsorption du matériau. Ceci a été possible en introduisant moins de 10 % de silice amorphe dans les pastilles qui conservent ainsi le volume poreux zéolithique. De plus, leur résistance mécanique s'est vue largement améliorée : dans le cas de la zéolithe Sicade®, la contrainte à la rupture en flexion 3 points et en compression est respectivement 31 fois et 55 fois plus élevé que pour des pastilles

réalisées sans liant. Dans le cas de la zéolithe 13X, ces valeurs sont respectivement 2,5 fois et 5 fois plus élevées que pour des poudres compressées sans silice amorphe.

Néanmoins, la compréhension du pastillage des poudres zéolithique est toujours limitée par le nombre et la complexité des étapes et des paramètres qui contrôlent ce procédé (mélange, géométrie de la pastilleuse, usage de matériaux durs, …). Pour pastiller des poudres à l'échelle industrielle, ces paramètres sont importants pour assurer une qualité de production. En effet, il s'agit d'une part de maîtriser le comportement de la poudre en compression et d'autre part de prendre en compte l'optimisation de l'outillage (la pastilleuse).

Suite à ces travaux, de nombreuses perspectives peuvent être envisagées :

- Etudier le pastillage d'un mélange de poudres zéolithiques type **MFI** et **FAU**.
- Etudier le pastillage d'autre zéolithes hydrophiles ou hydrophobes (de type **LTA** ou ***BEA** par exemple).
- Etudier l'influence de la durée de compression des poudres.
- Etudier le pastillage des poudres dans d'autres conditions (masse de poudre pastillée, diamètre de la pastilleuse)
- Etudier d'autres technologies de pastilleuse (autres géométries, …)

Tableau A5-8 : Conditions optimales de pastillage des poudres de zéolithes Sicade® et 13X

	Sicade® Zephir Alsace	**13X Sigma Aldrich**
Zéolithe (Type structural)	Silicalite-1 (**MFI**)	Faujasite X (**FAU**)
Caractère hydrophile ou hydrophobe	Hydrophobe	Hydrophile
Pastillage des poudres sans solution de consolidation		
Taille des cristaux (valeur médiane)	22,5 µm	2,5 µm
Conditionnement de la poudre	Poudre non broyée	Taux d'humidité stabilisé à 22% en masse par rapport à la zéolithe sèche (Humidité relative P/P_0 = 0,85 dans un humidificateur à base de NH_4Cl)
Charge optimale de pastillage (Durée : 5 min)	0,8 t	1,4 t
Contrainte à la rupture en flexion 3 points	0,16 ± 0,01 MPa	2,2 ± 0,6 MPa
Contrainte à la rupture en compression	2,4 ± 0,2 MPa	13,2 ± 3,0 MPa
Module d'Young (déduit du test de compression)	45 ± 4 MPa	196 ± 30 MPa
Volume poreux (déduit des isothermes d'adsorption d'N_2)	112 cm^3/g STP	207 cm^3/g STP
Influence de la taille des cristaux sur la tenue mécanique des pastilles (sans solution de consolidation)		
Taille des cristaux (valeur médiane)	2,5 µm Poudre broyée mécaniquement 2 boules, N10-15 min	*Etude non réalisée sur les cristaux de zéolithe 13X (cristaux isométriques et de petites dimensions)*
Charge optimale de pastillage (Durée : 5 min)	1 t	
Contrainte à la rupture en flexion 3 points	0,64 ± 0,08 MPa	
Contrainte à la rupture en compression	5,2 ± 0,6 MPa	
Module d'Young (déduit du test de compression)	83 ± 21 MPa	
Volume poreux (déduit des isothermes d'adsorption d'N_2)	113 cm^3/g STP	
Pastillage des poudres en présence d'une solution de consolidation : Silice colloïdale (Ludox AS-40, Sigma Aldrich)		
Taille des cristaux (valeur médiane)	2,5 µm Poudre broyée mécaniquement 2 boules, N10-15 min	2,5 µm Taux d'humidité non stabilisé
Solution de consolidation pour 400 mg de poudre zéolithique	82,5 mg de Ludox (soit 7,6% de SiO_2 amorphe dans la pastille finale) + 51 mg d'eau	82,5 mg de Ludox (soit 7,6% de SiO_2 amorphe dans la pastille finale) + 102 mg d'eau
Charge optimale de pastillage (Durée : 5 min)	5 t	5 t
Contrainte à la rupture en flexion 3 points	5,0 ± 0,17 MPa	5,0 ± 0,3 MPa
Contrainte à la rupture en compression	131,5 ± 10,0 MPa	64,2 ± 2,0 MPa
Module d'Young (déduit du test de compression)	533 ± 19 MPa	574 ± 15 MPa
Volume poreux (déduit des isothermes d'adsorption d'N_2)	103,5 cm^3/g STP	192 cm^3/g STP

6. Compléments d'information

6.1. Détermination de la taille des cristaux

La détermination de la taille moyenne des cristaux de poudres zéolithiques a été réalisée grâce à une étude statistique basée sur l'observation des clichés MEB. Pour un même échantillon, plusieurs zones ont été observées afin d'assurer un résultat représentatif. Le logiciel SCION a ensuite permis d'effectuer un nombre important N de mesures. L'étude statistique a été appliquée aux poudres commerciales de zéolithes 13X et Sicade® ainsi qu'à la poudre de zéolithe Sicade® broyée mécaniquement dans différentes conditions. Cette dernière possède le plus souvent une distribution en taille qui n'est pas représentée par une loi gaussienne. C'est pourquoi l'usage d'un paramètre plus descriptif que la moyenne arithmétique est requis : la médiane de la distribution sera alors considérée.

Les mesures effectuées pour chaque échantillon sont regroupées en différentes classes de taille de cristaux. La largeur de ces classes est de 0,2 µm pour la poudre de zéolithe 13X et de 5 µm pour la poudre de zéolithe Sicade®. Pour chaque classe de taille [taille min ; taille max]$_i$, on définit :

- la médiane de la classe i (x_i) qui correspond à la valeur de la taille médiane dans l'intervalle [taille$_{min}$; taille$_{max}$]$_i$.
- la population de la classe i (n_i) qui correspond au nombre de cristaux dont la taille appartient à la classe i de taille [taille$_{min}$; taille$_{max}$]$_i$
- la fréquence f_i de la classe i définie par la formule : $f_i = n_i/N$. Cette notion peut aussi être exprimée en pourcentage de la population de la classe i par rapport au nombre de mesures N effectuées ($\% = 100\, f_i$)
- la moyenne arithmétique telle que $x_{moyenne}=\Sigma_i\ x_i\, f_i$ où x représente la taille des cristaux

La médiane de la distribution, grandeur qui nous intéresse, est alors déterminée comme la médiane de la classe j telle que $f_1 + f_2 + \ldots\ldots + f_j = 0{,}5$. Dans la pratique, elle correspond à la taille de plus de 50 % des cristaux qui composent un même échantillon (d'après N mesures).

Les histogrammes représentant la distribution en taille de chaque échantillon sont donnés ci-après.

6.1.1. Zéolithe 13 X (FAU)

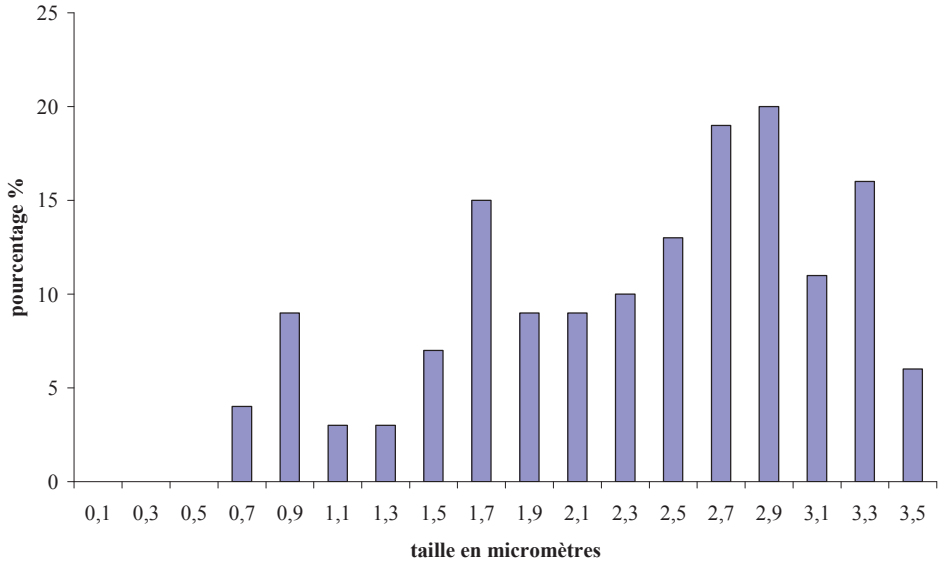


Figure A5-14 : Histogramme représentant la distribution en taille des cristaux de la poudre de zéolithe 13X (Pourcentage en nombre de mesures prises).

6.1.2. Zéolithe Sicade® (MFI)

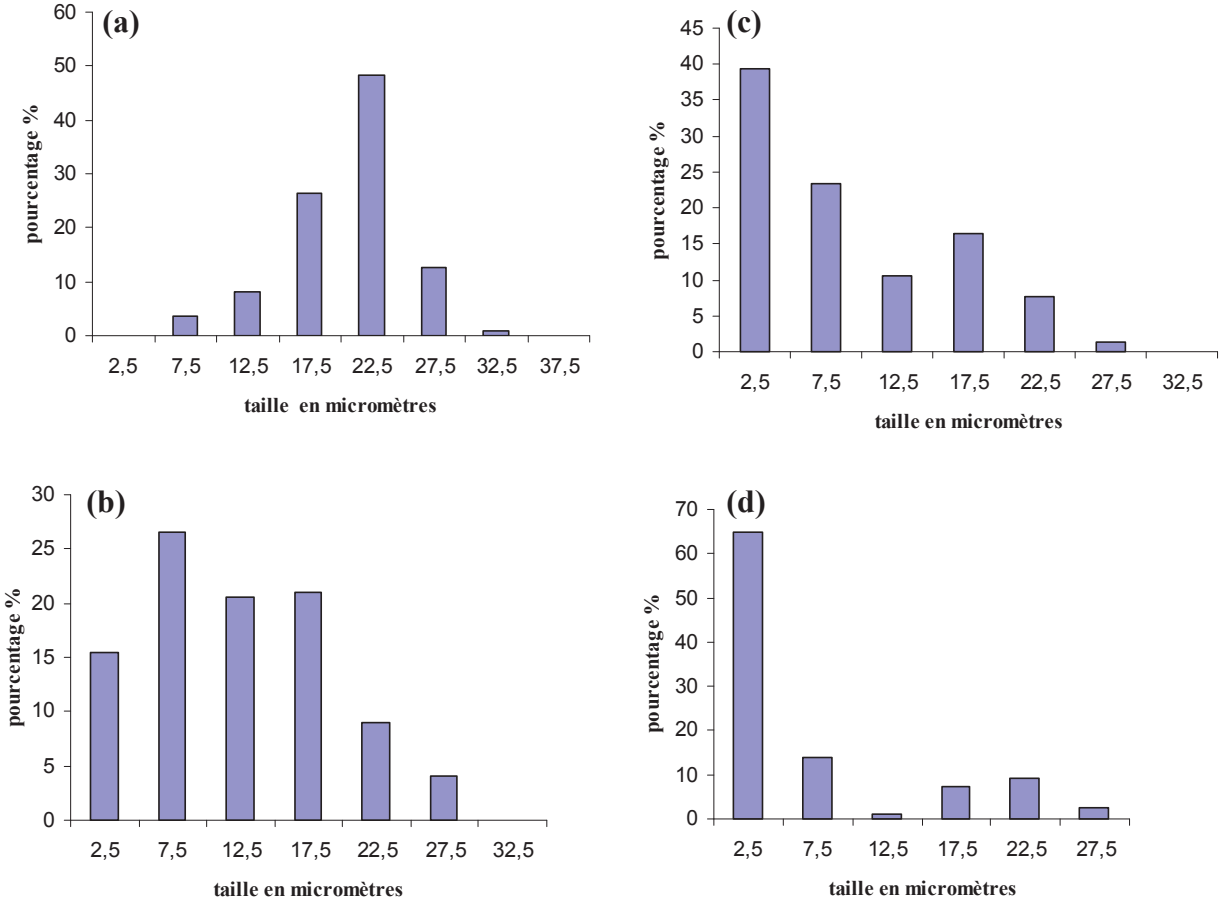


Figure A5-15 : Histogrammes représentant la distribution en taille des cristaux de la poudre de zéolithe Sicade® (a) non broyée, (b) broyée N5-5 min, (c) broyée N10-5min et (d) broyée N10-15min (Pourcentage en nombre de mesures prises).

6.2. Caractérisation mécanique des pastilles zéolithiques

6.2.1. Test de flexion 3 points

L'essai de flexion 3 points permet de tester mécaniquement des échantillons de forme élancée, c'est-à-dire dont les dimensions d'une section sont faibles par rapport à la longueur (poutre). Il consiste à placer un échantillon sur deux appuis fixes situés à chacune de ses extrémités et à appliquer un effort F en son milieu (Figure A5-16). Le déplacement du point d'application de la force est appelé flèche.

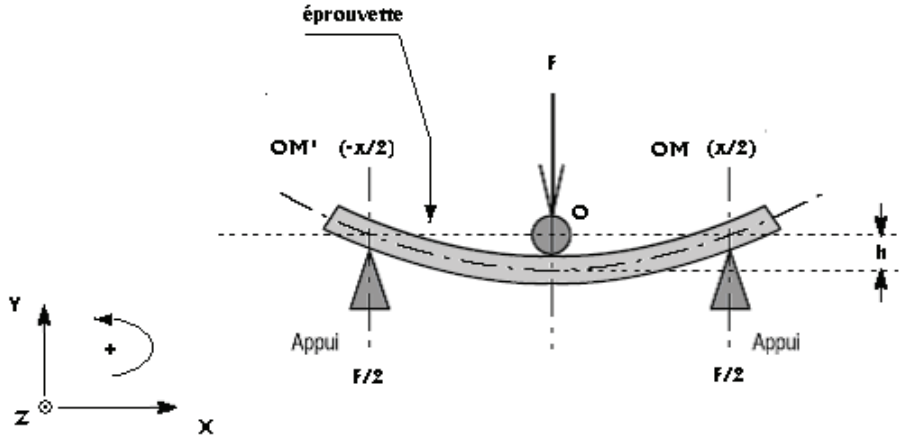


Figure A5-16 : Représentation schématique d'une éprouvette soumise à un test de flexion trois points.

Au cours du stage, un test de flexion 3 points rudimentaire a été conçu pour réaliser un test mécanique de routine sur les pastilles dès la sortie de la pastilleuse (un test mécanique de compression a également été effectué au sein de l'IS2M – paragraphe A5-6.2.2). Pour cela, on utilise un banc d'essai 3 points visible sur la Figure A5-17, une balance et une caméra numérique.

On place la pastille sur les deux appuis du banc de flexion réalisés par des spatules métalliques de même diamètre. Ces deux appuis sont fixés sur un support de façon à garantir leur parallélisme et de maintenir une distance égale entre eux (L = 8,2 mm). Une troisième spatule identique aux précédentes permet d'appliquer une charge linéique au centre de la pastille. Une règle graduée permet d'assurer au mieux le positionnement de cette troisième tige et de la pastille. L'ensemble du système est placé sur une balance numérique et la caméra est ensuite activée pour enregistrer l'expérience. Une charge est appliquée manuellement au niveau du point d'appui désigné sur la Figure A5-17a : l'expérimentateur essaie de conserver une manière identique d'appliquer la force pour chaque expérience. La charge est relâchée au moment de la rupture de la pastille. On visualise alors la vidéo pour relever sur la balance la valeur indiquée à

laquelle la pastille se casse. A partir de cette masse et des équations définies ci-après, la contrainte à la rupture en flexion peut être calculée.

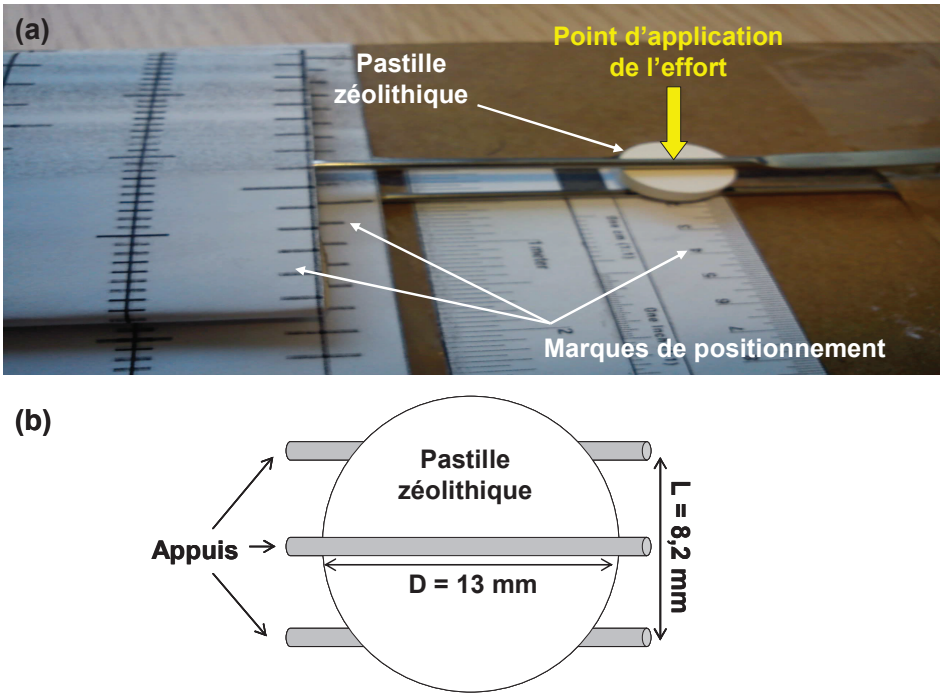


Figure A5-17 : (a) Banc d'essai de flexion 3 points conçu pour déterminer la résistance à la rupture des pastilles zéolithiques, (b) Schématisation de l'essai, vue de dessus.

En première approximation, la pastille est assimilée à une poutre. La section de la pastille zéolithique qui est la plus sollicitée est la section centrale, de longueur D et hauteur h, où D représente le diamètre de la pastille et h son épaisseur (Figure A5-17b).

Selon la théorie de la résistance des matériaux, la contrainte à la rupture σ est égale à :

$$\sigma = \frac{M_z Y_{max}}{I_z}$$ **Équation A5-1**

Avec : - M_z : moment de flexion supporté par la section centrale à la rupture, tel que :

$$M_z = \frac{m_{rupture}\, g\, L}{4}$$ **Équation A5-2**

- $m_{rupture}$: masse affichée sur la balance à la rupture de la pastille
- g : accélération de la pesanteur ($g = 9{,}81\ m.s^{-2}$)
- L : distance entre les deux appuis (L = 8,2 mm)
- Y_{max} : Distance maximale des points de la section à l'axe neutre suivant y. Ymax est égal à la moitié de l'épaisseur h de la pastille

- I_z : moment quadratique de la section la plus sollicitée (par rapport à l'axe Oz), exprimé par l'Équation A5-3 :

$$I_z = \frac{D\,h^3}{12} \qquad \textbf{Équation A5-3}$$

- D : diamètre de la pastille (D = 13 mm)
- h : épaisseur de la pastille mesurée avant l'essai de flexion 3 points

Il résulte des Équations A5-1 à 3, l'expression suivante de la contrainte à la rupture en flexion :

$$\sigma = \frac{3}{2}\frac{g\,L}{D}\frac{m_{rupture}}{h^2} \qquad \textbf{Équation A5-4}$$

Soit $\boldsymbol{\sigma = 9{,}3\frac{m_{rupture}}{h^2}}$ **avec σ en MPa, $m_{rupture}$ en kg et h en mm**

Pour vérifier la reproductibilité de l'essai de flexion 3 points, 10 pastilles réalisées dans les mêmes conditions suivantes ont été testées :

- Poudre compressée : zéolithe 13X stabilisée en humidificateur
- Charge appliquée : 1 t
- Durée de compression de la poudre : 2 min
- L'épaisseur h de chaque pastille a été mesurée avant essai

Les résultats sont exposés dans Tableau A5-9 et aboutissent à une valeur moyenne de contrainte à la rupture en flexion de σ = 1,2 ± 0,2 MPa. L'écart type de la mesure est suffisant pour une première étude et permet d'utiliser la technique de flexion 3 points pour évaluer la résistance mécanique des pastilles zéolithiques.

Tableau A5-9 : Résultat des tests de reproductibilité de l'essai de flexion 3 points

Épaisseur de la pastille (h) (mm)	**$m_{rupture}$ (en grammes)**	**Contrainte à la rupture (σ) (en MPa)**
2,65	875	1,16
2,65	793	1,05
2,65	1045	1,38
2,65	873	1,16
2,65	896	1,19
2,65	868	1,15
2,65	840	1,11
2,65	797	1,06
2,65	837	1,11
2,65	940	1,24

6.2.2. Test de compression

Comme son nom l'indique, le test de compression consiste à compresser la pastille zéolithique axialement entre deux disques, l'un restant fixe, l'autre évoluant à vitesse constante (dans notre cas, 0,5 mm/min avec une pré-charge de 2 N). Cette technique de caractérisation mécanique fait partie d'une plateforme de mesures de l'IS2M et l'appareillage utilisé est un dynamomètre INSTRON 4505 modernisé ZWICK en 2011.

La machine d'essai de compression est équipée de capteurs qui mesurent la force appliquée sur la pastille et le déplacement du disque mobile. Une courbe contrainte – déformation est déduite de la courbe effort – déplacement, en supposant un état de contrainte de compression uniaxiale uniforme. On peut en déduire notamment la contrainte à la rupture en compression σ et le module d'élasticité E.

7. Références bibliographiques

[1] L. M. Mulloth, J. E. Finn, *NASA/TM-1998-208752* **1998**, 1–12.

[2] S. Adan-Plaza, K. Carpenter, L. Elias, R. Grover, M. Hilstad, C. Hoffman, M. Schneider, A. Bruckner, in *HEDS-UP Mars Exploration Forum*, **1998**, p. 171.

[3] S. R. Thomson, P. A. Hansen, P. T. C. Chen, J. J. Triolo, N. P. Carosso, *Proceedings of SPIE* **1996**, *2864*, 44–55.

[4] *CNESMAG* **2012**, *54*, 26–27.

[5] D. S. Shihabi, W. E. Garwood, P. Chu, J. N. Miale, R. M. Lago, C. T.-W. Chu, C. D. Chang, *Journal of Catalysis* **1985**, *93*, 471–474.

[6] P. Cañizares, A. Durán, F. Dorado, M. Carmona, *Applied Clay Science* **2000**, *16*, 273–287.

[7] R. Kolvenbach, N. Al-Yassir, S. S. Al-Khattaf, O. C. Gobin, J. H. Ahn, A. Jentys, J. A. Lercher, *Catalysis Today* **2011**, *168*, 147–157.

[8] F. Akhtar, L. Bergström, *Journal of the American Ceramic Society* **2011**, *94*, 92–98.

[9] P. Vasiliev, F. Akhtar, J. Grins, J. Mouzon, C. Andersson, J. Hedlund, L. Bergström, *Applied Materials & Interfaces* **2010**, *2*, 732–737.

[10] F. Akhtar, A. Ojuva, S. K. Wirawan, J. Hedlund, L. Bergström, *Journal of Materials Chemistry* **2011**, *21*, 8822.

[11] F. Crea, R. Aiello, A. Nastro, J. B. Nagy, *Zeolites* **1991**, *11*, 521–527.

[12] D. Vuono, P. De Luca, J. B. Nagy, A. Nastro, *Microporous and Mesoporous Materials* **2008**, *109*, 118–137.

[13] M. S. Kadiri, Compression De Poudres Pharmaceutiques Et Interaction Avec L'outillage. Analyse Expérimentale Et Modélisation Numérique, Institut National Polytechnique de Toulouse, **2004**.