

Des zéolithes aux nanozéolithes

Ce chapitre est consacré à l'étude de la bibliographie portant sur le domaine des zéolithes. Après une première partie générale sur leur synthèse et leurs applications, les moyens de contrôler la taille des cristaux au cours de leur synthèse seront évoqués plus précisément. L'outil de modélisation moléculaire sera également introduit.

I.1 Généralités

I.1.a Structure, propriétés et composition chimique des zéolithes

Les zéolithes, également appelées tamis moléculaires, sont définies comme étant des solides microporeux et cristallisés appartenant à la famille des tectosilicates. Leur structure particulière est liée à la combinaison polymérique régulière d'unités de construction primaires (Primary Building Unit, PBU), de géométrie tétraédrique. Chaque atome d'oxygène, formant les sommets de ces tétraèdres, est relié à deux atomes T trivalents ou tétravalents situés au centre du tétraèdre (enchaînement O-T-O-T-O, illustré sur la **Figure 1**) : ainsi, le rapport O/T est rigoureusement égal à 2.

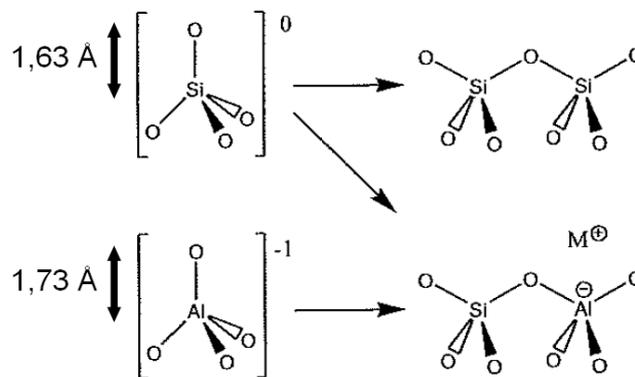
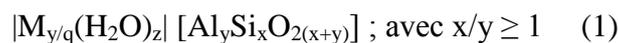


Fig.1: Combinaison polymérique d'unités de construction primaires (PBU)

Historiquement, les zéolithes sont des aluminosilicates hydratés, de formule chimique générale :



- L'élément M représentant les cations alcalins (Na^+ , K^+), alcalino-terreux (Ca^{2+} , Mg^{2+}), voire les protons compensant les charges induites par la présence de tétraèdres AlO_4^- au sein de la charpente zéolithique ;

- q étant la valence de l'élément M, égale à 1 ou 2 ;

- z étant la quantité d'eau physisorbée.

Les tétraèdres SiO_4 possèdent, quant à eux, une charge électrique nulle (formule SiO_2) et démontrent donc une contribution nulle à la charge globale de la charpente. Le rapport atomique Si/Al, définissant l'acidité intrinsèque de la zéolithe, est dans tous les cas supérieur à 1. Ceci s'explique par un différentiel d'énergie évalué à 60 kJ/mol lorsque deux tétraèdres AlO_4^- sont adjacents, comparativement à une alternance de tétraèdres AlO_4^- et SiO_4 .¹ Ce cas est donc peu favorable énergétiquement : il s'agit de la règle de Loewenstein.²

Aujourd'hui, cette définition a été élargie à tout solide microporeux cristallisé à base d'oxyde de silicium et dont une partie des atomes de silicium a été remplacée par des atomes d'éléments trivalents (Al, Fe, B, Ga...), tétravalents (Ge, Ti, Zr...) voire pentavalent (P, As) : ces matériaux sont alors appelés "zéotypes".³⁻⁵ La combinaison de ces différentes PBU, aux longueurs et angles de liaison T-O-T variés (145° pour Si-O-Si contre 130° pour Ge-O-Ge), conduit à la formation de nombreuses unités de construction secondaires (Secondary Building Unit, SBU). Ainsi, en 2007, 23 SBU différentes ont été répertoriées. Elles sont représentées sur la **Figure 2**. Il convient de noter que certaines SBU ont été mises en évidence en solution par spectroscopie RMN ^{29}Si .⁶

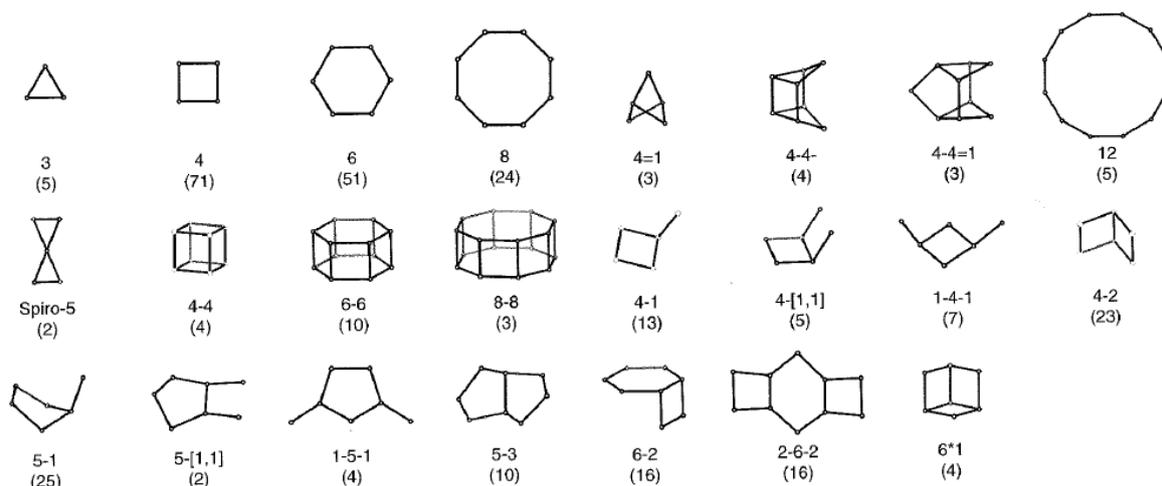


Fig.2: Les 23 unités de construction secondaires (SBU) répertoriées.⁷ Chaque arête correspond à une liaison T-O. Leur fréquence d'apparition est indiquée entre parenthèses

Ces SBU peuvent se recombinaison entre elles pour former une des 47 unités de construction composites (Composite Building Unit, CBU) précurseurs des zéotypes. Finalement, l'assemblage périodique de ces CBU avec d'autres SBU et/ou CBU conduit à la formation de structures variées, caractérisées par un réseau poreux unique constitué de canaux et de cavités aux morphologies et tailles calibrées (de 0,3 à 1,5 nm, jusqu'à 2,0 nm dans le cas de germanosilicates ou métallophosphates).⁸⁻¹⁰ La **Figure 3** illustre ces différentes étapes.

Ces matériaux sont reconnus pour avoir des surfaces spécifiques allant jusqu'à 900 m^2/g et un volume microporeux pouvant atteindre 0,3 cm^3/g . De plus, ils possèdent en général une bonne stabilité thermique, pouvant atteindre des températures supérieures à 700°C . Dans le cas des zéolithes, le rapport Si/Al dirige non seulement l'acidité intrinsèque du matériau,

mais également sa polarité. Une dernière propriété différencie les zéotypes des autres matériaux : il s'agit de leur densité de squelette (Framework Density, FD), définie comme le nombre d'atomes T contenus dans 1000 \AA^3 .¹¹ Contrairement aux phases denses qui possèdent une FD supérieure à 21, la valeur de la FD d'une zéolithe varie entre 12,1, pour les structures les plus ouvertes, et 20,6. Cette valeur dépend du volume poreux du matériau, mais n'est pas nécessairement proportionnelle à la taille des ouvertures de pores.

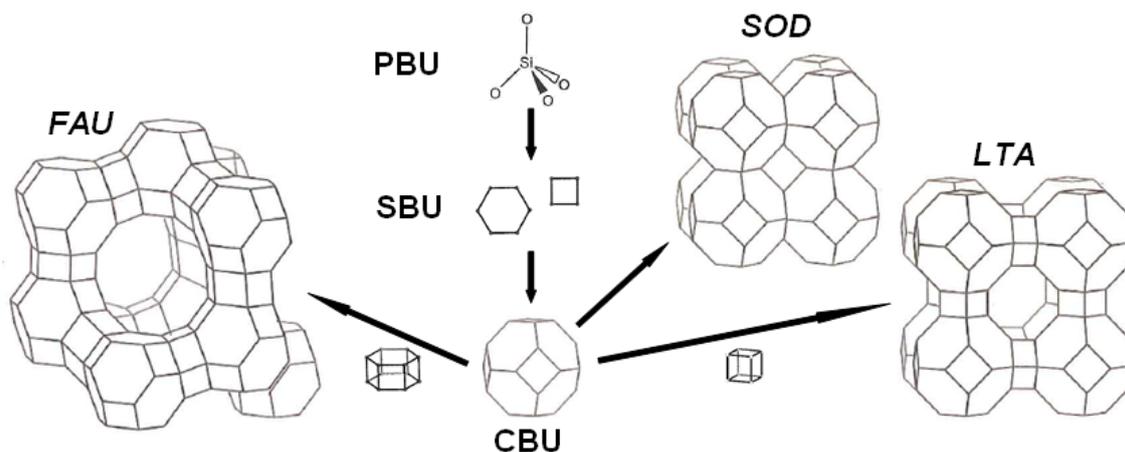


Fig.3: Formation des zéolithes de type structural FAU, LTA et SOD à partir d'une même unité de construction composite "sod" (CBU), passant par la combinaison d'unités primaires de construction (PBU) en unités secondaires de construction (SBU)

À l'heure actuelle 201 types structuraux zéolithiques, naturels ou synthétiques, ont été découverts.¹² À chacune de ces structures est attribué un code mnémotechnique composé de trois lettres et proposé par la Commission Structures de l'International Zeolite Association (IZA). Un astérisque est ajouté devant le code mnémotechnique dans le cas où il s'agit d'une structure zéolithique comportant des défauts structuraux, et un tiret est placé à la suite de ce code afin d'indiquer que la structure de la zéolithe est interrompue.

I.1.b Historique et percées majeures

L'histoire de ces matériaux débute par la découverte à l'état naturel de la stilbite (composition chimique $[\text{Na}_4\text{Ca}_8(\text{H}_2\text{O})_{56}] [\text{Al}_{20}\text{Si}_{52}\text{O}_{144}]$ -STI) par Cronstedt, minéralogiste Suédois, en 1756.¹³ La faculté de cette nouvelle classe de minéraux à physisorber de l'eau au sein de sa porosité lui vaudra d'être nommée "zéolithe", du grec zeô (zein) : "bouillir" et lithos : "pierre". Présentes dans les roches basaltiques et volcaniques à l'état naturel, leur synthèse requière des conditions sévères de température et de pression sur une échelle de temps géologique.

La première synthèse en laboratoire d'une zéolithe nécessitera d'attendre 1862 et les travaux de St. Claire Deville sur la levynite ($[\text{Ca}_9(\text{H}_2\text{O})_{50}] [\text{Al}_{18}\text{Si}_{36}\text{O}_{108}]$ -LEV), s'attachant à reproduire les conditions naturelles de synthèse.¹⁴ Cependant, leur véritable développement est initié dans les années 1950 par les "Pères Fondateurs" : Barrer et Milton. En l'espace de quelques années seulement 20 zéolithes synthétiques sont obtenues, telles que les zéolithes

Linde Type X et Y (type structural **FAU**), dont certaines sans équivalent naturel : c'est le cas des zéolithes Linde Type A (**LTA**) et Q (**KFI**).¹⁵⁻¹⁹ S'en suivirent les premières applications industrielles par Union Carbide en 1959 pour la séparation d'isoparaffines et l'isomérisation et par Mobil Oil, dès 1962, pour le craquage des coupes pétrolières lourdes.

Une autre contribution majeure de Barrer a été, durant les années 1960, l'incorporation de cations ammonium quaternaire dans des gels de synthèse de zéolithes. Notamment, l'utilisation du cation tétraméthylammonium (TMA^+) a permis de synthétiser les zéolithes Na-A (**LTA**), Na-X et Na-Y (**FAU**).²⁰ En 1967 la zéolithe β (***BEA**), première zéolithe à haut rapport molaire Si/Al ($5 < \text{Si}/\text{Al} < 100$), est obtenue en présence du cation tétraéthylammonium (TEA^+).²¹ En 1970, 27 structures zéolithiques sont connues.

De manière générale, l'introduction de composés organiques a permis d'augmenter le rapport molaire Si/Al des zéolithes synthétisées, d'isoler un type structural spécifique voire même de découvrir de nouveaux types structuraux. C'est le cas en 1972, avec la découverte de la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) formée en présence du cation tétrapropylammonium (TPA^+)²² : le terme "agent structurant" apparaît dans le vocabulaire des zéolithes. À partir de cette date suit la synthèse de nombreuses zéolithes de nomenclature ZSM-, EU- et NU-. En 1977, Grosse et Flanigen mettent également au point la synthèse d'une zéolithe isostructurale de la zéolithe ZSM-5, mais purement silicique et possédant ainsi des propriétés lipophiles et hydrophobes : il s'agit de la zéolithe silicalite-1 (**MFI**).²³

Les années 1980 marquent un nouveau cap dans le domaine de la synthèse des zéolithes. Jusqu'alors, la composition des gels de synthèse variait globalement peu, et l'agent minéralisateur était uniquement l'anion hydroxyde (milieu basique). En 1978 Flanigen *et al.* utilisent pour la première fois l'anion fluorure comme agent minéralisateur, leur permettant de synthétiser une zéolithe silicalite-1 dans un domaine de pH compris entre 5 et 9.²⁴ Cette méthode, reprise et développée par Guth *et al.*,²⁵⁻²⁶ permet de synthétiser des cristaux de taille plus importante, de nouvelles structures ou des matériaux incorporant des hétéroatomes : il s'agit là des prémices à l'obtention des zéotypes (métallophosphates, germanosilicates, gallosilicates...) possédant des ouvertures de pores allant jusqu'à 30 tétraèdres.²⁷⁻³¹

En 2001, 133 structures zéolithiques étaient répertoriées par l'International Zeolite Association. En 2007, ce nombre est passé à 176. En 2012, il atteint les 201 structures. Entre temps, l'approche empirique des pionniers tend désormais vers une rationalisation assistée par modélisation moléculaire. La conception des agents structurants s'est vu devenir plus précise, visant la formation d'une structure zéolithique prédéfinie possédant des caractéristiques texturales spécifiques. Les premiers stades de la formation des matériaux deviennent accessibles grâce à la combinaison de techniques de caractérisation de plus en plus sophistiquées. Les synthèses classiques en autoclaves ont été remplacées par des outils de synthèse à haut-débit, démultipliant le nombre de synthèses réalisées en parallèle... Jamais ce

domaine de recherche n'a été aussi prolifique, et ce afin de répondre à une demande toujours croissante de la part d'applications émergentes ou nécessitant d'être optimisées.

I.1.c Présentation des zéolithes étudiées

Pour notre étude, le choix s'est principalement porté sur les zéolithes de type structural **FAU**, composant la phase acide (zéolithe Y ultrastable (USY)) des catalyseurs d'hydrocraquage. La zéolithe EMC-2 (**EMT**), aux propriétés catalytiques comparables voire supérieures aux zéolithes de type structural **FAU** sera également étudiée. Suite à la formation de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (**MFI**) par l'équipe de Ryoo, cette zéolithe sera également étudiée dans le but de mieux comprendre les mécanismes réactionnels mis en jeu.

I.1.c.1 Zéolithe de type structural FAU

Parmi les nombreuses structures zéolithiques existantes, une des plus connues est sans conteste la zéolithe de type structural **FAU** (pour faujasite) du fait de sa forte utilisation en procédés industriels, tels que le craquage des coupes pétrolières lourdes, résultant en d'importants travaux de recherche et en une littérature scientifique abondante. Existante à l'état naturel (composition chimique de la faujasite $[(Ca_xMg_y(Na_2)_z(H_2O)_{240}) [Al_{58}Si_{134}O_{384}]-FAU$,¹² avec $(x+y+z) = 29$), deux zéolithes synthétiques majeures sont à retenir : la zéolithe Y, dont le rapport molaire Si/Al est supérieur à 1,5 ; et la zéolithe X, dont le rapport molaire Si/Al est compris entre 1 et 1,5. Leur structure est formée par l'assemblage de CBU "sod" (cages sodalite) constituées de 24 tétraèdres TO_4 , reliées entre elles par des SBU "6-6" (appelées communément "d6R") selon une symétrie de type centre d'inversion. Ces unités de construction sont présentées sur la **Figure 4**.



Fig.4: Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type structural FAU⁷

Il en résulte une structure cubique à faces centrées, résolue par Bergerhoff *et al.* dès 1958 sur un monocristal naturel en provenance de Sasbach,³² composée de 192 tétraèdres et possédant un paramètre de maille a_0 compris entre 24,2 et 24,8 Å, en fonction du rapport molaire Si/Al de la zéolithe.³³⁻³⁵ Chaque maille inclue 8 unités "sod", formant un des deux types de cavités de la zéolithe. Au cœur de la maille réside une supercage, polyèdre de 1,16 nm et véritable nanoréacteur adapté au craquage des hydrocarbures et à l'adsorption de gaz. L'ouverture des pores fait, quant à elle, 0,74 nm pour 12 atomes T (Si, Al). La **Figure 5.a** représente cette maille. Sa structure délimite des pseudo-canaux linéaires, facilitant la diffusion des molécules. Sa densité de squelette est de 12,7 T/1000 Å, ce qui en fait une des structures les plus ouvertes au sein des zéolithes.

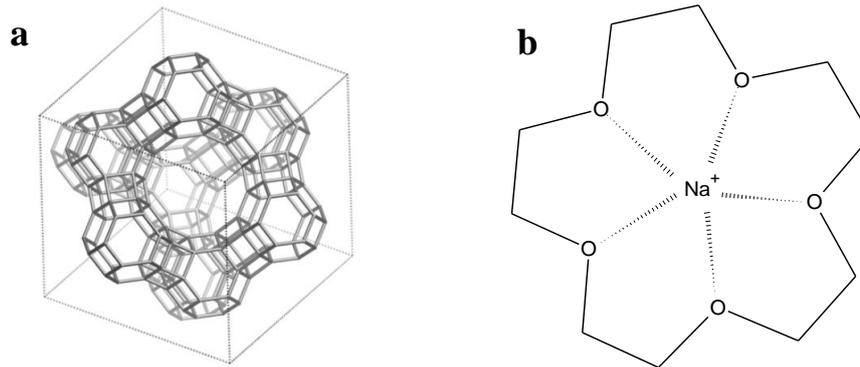


Fig.5: Représentation d'une maille de zéolithe de type structural **FAU** (a),⁷ et du complexe C5/cation sodium (b)

Par une voie de synthèse classique, les zéolithes de type structural **FAU** possèdent une fenêtre de rapports molaires Si/Al étroite, comprise entre 1 et 3. Il est cependant possible d'obtenir un matériau zéolithique de type structural **FAU**, et de rapport molaire Si/Al compris entre 3 et 5 par l'utilisation du 15-éther-couronne-5 (noté C5) en milieu sodique : le complexe C5/cation sodium formé, représenté sur la **Figure 5.b**, agit ici en tant qu'agent structurant, dirigeant la formation de la zéolithe EMC-1 (Elf Mulhouse Chemistry One).³⁶⁻³⁷

I.1.c.2 Zéolithe de type structural **EMT**

La zéolithe EMC-2 (Elf Mulhouse Chemistry Two), de type structural **EMT**, est une zéolithe purement synthétique découverte à la même période que la zéolithe EMC-1.³⁶ Bien avant sa découverte, sa structure avait déjà été suspectée par Moore, Smith et Breck dans le cadre de travaux portant sur les différentes possibilités de relier dans l'espace les CBU "sod".³⁸⁻³⁹ Polymorphe de la zéolithe de type structural **FAU**, la zéolithe EMC-2 est également constituée d'unités de construction "sod" et "d6R", arrangées selon une symétrie de type plan-miroir perpendiculaire à l'axe cristallographique *c*. Dans ce cas, les feuillets de type structural **FAU** se connectent selon une séquence –ABAB– illustrée sur la **Figure 6**.

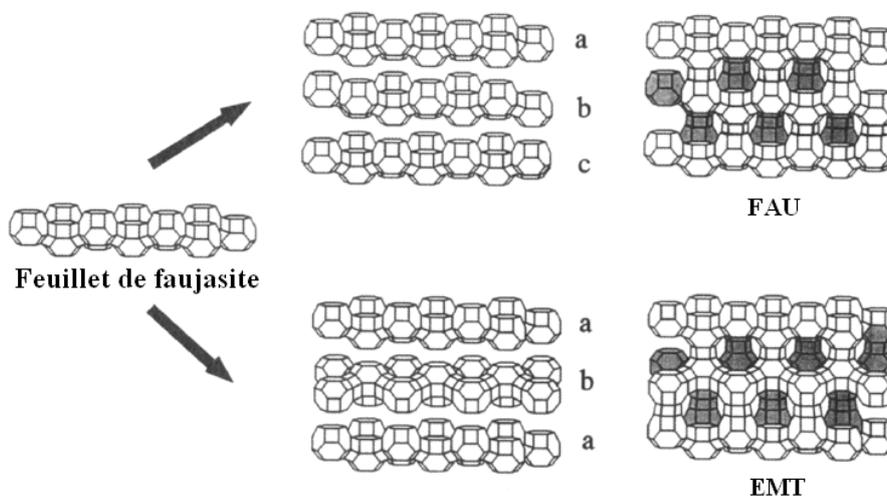


Fig.6: Le résultat de l'assemblage de feuillets faujasite résulte en l'obtention du type structural **FAU** (séquence –ABCABC–) ou **EMT** (séquence –ABAB–)⁴⁰

La zéolithe de type structural **EMT** possède une structure hexagonale, illustrée sur la **Figure 7.a** et promue par l'utilisation du 18-éther-couronne-6 (noté C6) en milieu sodique : l'agent structurant est ici le complexe C6/cation sodium. Sa composition chimique est la suivante : $[\text{Na}_n(\text{C6})_4] [\text{Al}_n\text{Si}_{(96-n)}\text{O}_{192}]$ -EMT, avec $16 < n < 24$.⁷ Sa maille est ainsi composée de 96 tétraèdres TO_4 . L'affinement des paramètres de maille par la méthode Rietveld appliquée sur un diffractogramme de rayons X sur poudre a été réalisé par Baerlocher. Ces paramètres de maille ont pour valeur $a = b = 17,37 \text{ \AA}$ et $c = 28,37 \text{ \AA}$.⁴¹ Il est à noter que ces paramètres peuvent être sujets à de légères fluctuations, suivant le rapport molaire Si/Al de la zéolithe (généralement compris entre 3 et 5).⁴² L'arrangement tridimensionnel des tétraèdres délimite deux populations de cages, nommées à la suite des travaux de Martens *et al.* hypercages et hypocages.⁴⁰ Ces cages sont représentées sur la **Figure 7.b**. Les hypocages possèdent une forme ellipsoïdique de dimensions 1,3 sur 0,7 nm, et sont connectées à 3 hypercages inscriptibles dans un cylindre de dimensions 1,3 sur 1,4 nm et accessibles selon 5 directions quasi-circulaires de diamètre 0,7 nm. L'ouverture des pores est délimitée par 12 atomes T (Si, Al). Sa densité de squelette est, quant à elle, de 12,9 T/1000 \AA , soit à peine plus grande que dans le cas des zéolithes de type structural **FAU**.

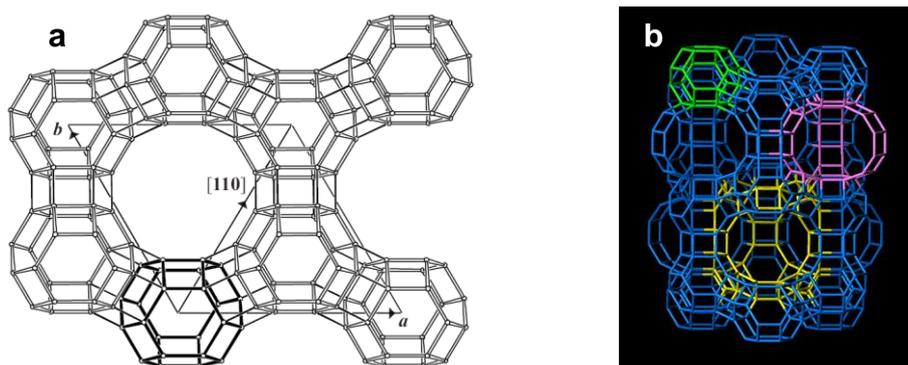


Fig.7: Représentation d'une maille de zéolithe de type structural **EMT** selon le plan cristallographique (001) (a)⁷ et modélisation des cavités de la zéolithe (cage sodalite en vert, hypocage en rose et hypercage en jaune) (b)¹²

Sa configuration structurale, très favorable aux phénomènes de diffusion, a fait l'objet d'études comparatives avec la structure de la zéolithe de type structural **FAU**. Il en résulte qu'à un même rapport molaire Si/Al = 4, la zéolithe EMC-2 sous forme protonée (après des étapes de calcination et d'échange ionique) possède une activité catalytique supérieure en termes d'isomérisation des n-alcanes et de craquage du n-heptane.⁴³⁻⁴⁴ Ce gain d'activité provient de la répartition hétérogène des atomes d'aluminium au sein de la structure, ainsi que de la présence d'hypercages.⁴³ Une sélectivité de forme est également attribuée aux hypocages.⁴³ Cependant, le surcoût engendré par l'utilisation de l'agent structurant rend cette zéolithe peu compétitive à l'heure actuelle.

I.1.c.3 Zéolithe de type structural MFI

Contrairement à la topologie **FAU**, le type structural **MFI** (Mobil Five) a d'abord été obtenu de manière synthétique dès 1972, en présence d'agents structurants tels que les cations tétraalkylammoniums,^{22,45} dont le cation tétrapropylammonium qui permet d'obtenir la

meilleure spécificité vis-à-vis d'autres types structuraux proches.⁴⁶ Plusieurs autres composés organiques, tels que la propylamine, le 1-propanol ou le 1,6-diaminohexane, permettent également de synthétiser sélectivement ce type structural.⁴⁷⁻⁴⁸ La zéolithe mutinaite, analogue naturel à ces zéolithes fut découverte par la suite en Antarctique, en 1997.⁴⁹ Selon le rapport Si/Al de la charpente minérale, ce type structural se décline sous une forme purement silicique, appelée Silicalite-1, et sous une forme aluminosilicate, appelée ZSM-5 (Zeolite Socony Mobil). La composition chimique de la zéolithe ZSM-5 est la suivante : $[\text{Na}_n (\text{H}_2\text{O})_{16} [\text{Al}_n \text{Si}_{(96-n)} \text{O}_{192}] \text{-MFI}]$, avec $n < 27$. Sa structure est complexe, composée de CBU à la géométrie variée, illustrées sur la **Figure 8**.

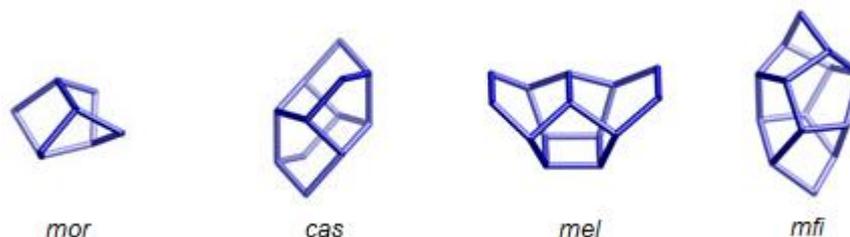


Fig.8: Unités de construction dont l'assemblage régulier est à l'origine du type structural MFI⁷

Sa structure de symétrie orthorhombique, présentée sur la **Figure 9**, est composée de 96 tétraèdres définissant un réseau tridimensionnel, incluant des canaux interconnectés droits et sinusoidaux. Ses paramètres de maille sont $a = 20,1 \text{ \AA}$, $b = 20,0 \text{ \AA}$ et $c = 13,4 \text{ \AA}$. Le diamètre d'ouverture des pores est compris entre $5,1$ et $5,5 \text{ \AA}$, pour une ouverture de 10 atomes T (Si, Al). Sa densité de squelette est égale à $17,9 \text{ T}/1000 \text{ \AA}$. Il convient de noter que dans le cas de charpentes de zéolithe ZSM-5 d'un rapport molaire Si/Al supérieur à 70, une transition structurale de type orthorhombique vers monoclinique est observée après calcination.⁵⁰⁻⁵¹

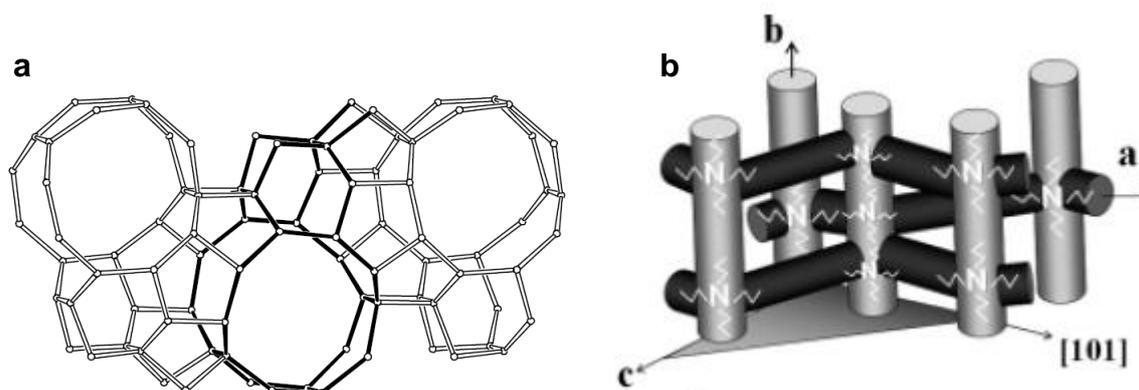


Fig.9: configuration des cavités de topologie MFI vue selon un canal sinusoidal (a)¹² et localisation de l'agent structurant classique, le cation tétrapropylammonium, au sein de la structure zéolithique constituée d'un agencement de canaux droits et sinusoidaux interconnectés (b)⁵²

La géométrie spécifique des canaux de la zéolithe ZSM-5 lui permet une sélectivité de forme unique trouvant intérêt en catalyse d'isomérisation d'hydrocarbures, mais également pour la production d'essence à partir de syngaz (procédé Fischer-Tropsch).

I.2 La synthèse de zéolithes

I.2.a Principes et mécanismes de synthèse

Les zéolithes synthétiques sont principalement obtenues par chauffage sous pression autogène d'un système réactionnel binaire, autrement appelé hydrogel, comportant une phase solide et une phase liquide. Cet hydrogel comprend systématiquement un solvant, une ou plusieurs sources d'éléments T réactives, à savoir habituellement des oxydes ou hydroxydes amorphes nécessaires à l'édification de la charpente zéolithique et un agent minéralisateur. Le solvant est généralement l'eau : la synthèse est alors réalisée dans des conditions dites hydrothermales. L'agent minéralisateur est majoritairement l'anion hydroxyde, ou l'anion fluorure. Il est également possible d'inclure un ou plusieurs cations alcalins ou alcalino-terreux ainsi que différents agents structurants. Chaque zéolithe possède un domaine de composition d'hydrogel défini, parfois très étroit. En outre le pH du milieu réactionnel, la température ainsi que la durée de synthèse apparaissent comme des facteurs prépondérants.

Deux mécanismes de synthèse, longtemps admis, ont été proposés au cours des années 1960. Le premier, par Barrer, implique que la nucléation ainsi que la croissance des nucléi prennent place en solution, par la combinaison d'espèces siliciques, aluminiques et aluminosiliciques issus de la dissolution progressive de la phase amorphe du gel.⁵³ Selon ce mécanisme, cette phase amorphe sert de réservoir d'éléments réactifs, et l'agent minéralisateur permet de contrôler sa dissolution et donc la continuité de l'alimentation de la solution en éléments. Ce mécanisme est représenté sur la **Figure 10.a**.

Le deuxième mécanisme, avancé par Flanigen et Breck, propose que la formation du réseau cristallin résulte du réarrangement *in situ* des éléments composant la phase amorphe. La nucléation s'initie au sein de cette phase et les cristaux se forment suivant une transformation dite solide-solide.⁵⁴ Ce deuxième mécanisme est représenté sur la **Figure 10.b**.

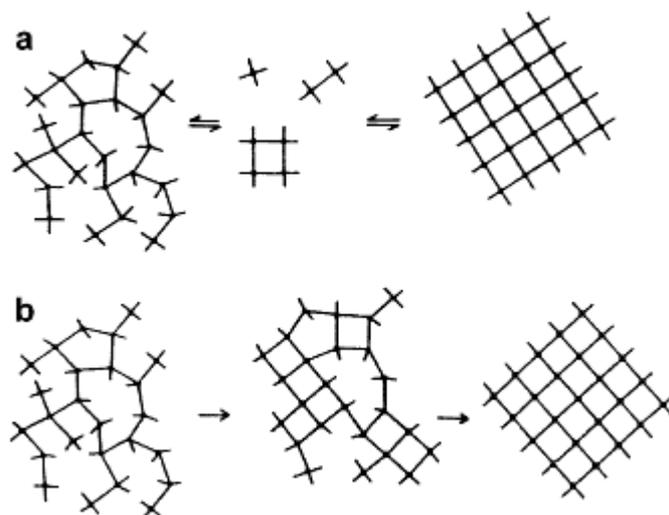


Fig.10: Mécanisme de formation des zéolithes à partir d'éléments dissous issus de la phase amorphe (a) ou par le réarrangement *in situ* de cette phase amorphe (b)⁵⁵

Des travaux ultérieurs de Kerr, Ciric puis Zhdanov semblent corroborer le mécanisme proposé par Barrer. En séparant la phase amorphe des nucléi formés au cours de la cristallisation de la zéolithe A (**LTA**), puis en faisant circuler le solvant contenant l'agent minéralisateur d'une phase solide à l'autre, Kerr a souligné le rôle majeur de la solution dans le transport des éléments dissous.⁵⁶ Ciric s'est, quant à lui, attaché à étudier la cinétique de cristallisation de la zéolithe A (**LTA**), confortant l'hypothèse selon laquelle des unités anioniques TO_4^- seraient présentes dans le milieu de synthèse.⁵⁷ Zhdanov avance, à la manière de Barrer, que la phase amorphe a un rôle de réservoir en équilibre avec la phase liquide. Selon lui, la phase solide est dissoute sous l'action de la chaleur et de l'agent minéralisateur et libère ainsi des éléments solubles, consommés lors de la formation des nucléi et de leur croissance.⁵⁸ Plus récemment, les travaux de Kirschhock *et al.* ont mis en évidence la formation d'entités minérales à 33 atomes de silicium appelées "trimères", précurseurs de la structure **MFI**, dans un système TPAOH-TEOS grâce à la combinaison des techniques de chromatographie d'exclusion stérique (GPC), de diffractométrie de rayons X (DRX), de résonance magnétique nucléaire du silicium en milieu liquide ($\text{RMN}_{(l)}^{29}\text{Si}$) et de spectrométrie infrarouge *in situ*.⁵⁹⁻⁶¹ Ces unités trimères s'organisent en "nanoslabs", qui vont à leur tour s'organiser pour former les cristaux de zéolithe. Une représentation schématique est proposée sur la **Figure 11**.

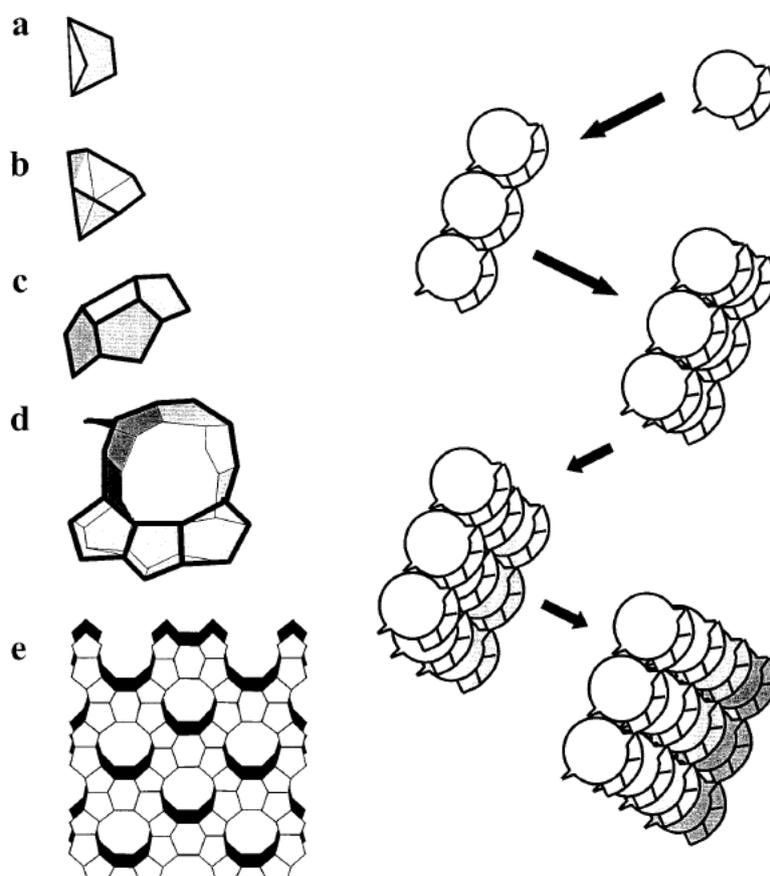


Fig.11: Entités silicatées présentes dans le système TPAOH-TEOS, a) pentamère bicyclique, b) octamère pentacyclique, c) undécamère tétracyclique, d) "trimère", et e) "nanoslab" (gauche). Présentation schématique de la formation puis de la croissance des "nanoslabs" à partir des unités "trimères" (droite)⁵⁹

Il convient de noter que ces travaux ont été réalisés dans le cadre de systèmes réactionnels relativement simples (solutions claires, systèmes purement siliciques, cations structurants tétrapropylammonium hautement sélectifs pour le type structural **MFI**), et ne permettent pas d'expliquer le passage des espèces inorganiques de l'état liquide à l'état cristallisé.

À la suite de ces travaux, de nouvelles hypothèses mécanistiques émergent, dont l'existence d'une phase intermédiaire : la "phase amorphe secondaire". Appuyés par plusieurs techniques de caractérisation (analyses chimiques, diffraction de rayons X, spectroscopie Raman, détection de tailles des particules), Angell et Flank ont démontré que l'obtention de zéolithes passe par une phase amorphe secondaire, formée à partir de la phase amorphe initiale par l'intermédiaire de la solution. Cette phase secondaire se dissout à son tour, libérant en solution les éléments précurseurs à la nucléation.⁶³ Cette hypothèse sera confortée par Nicolle *et al.* lors de leurs travaux sur la synthèse d'aluminosilicates en présence de cations tétraéthylammonium et sodium. En modifiant les durées de synthèse hydrothermale, ils ont mis en évidence la formation d'une phase amorphe secondaire après dissolution puis réprécipitation de la phase amorphe initiale.⁶⁴ Forts de ces observations Cundy et Cox proposent, dans une revue sortie en 2005, un mécanisme général et applicable à toute synthèse hydrothermale de zéolithe. Ce mécanisme est présenté sur la **Figure 12**.

Une phase amorphe initiale est obtenue immédiatement après ajout des sources d'éléments T. Ce solide, à la constitution hétérogène, subit une réorganisation par le biais d'échanges de monomères et d'oligomères avec la phase liquide : cette première étape, appelée communément mûrissement et souvent réalisée à température ambiante, mène à l'obtention de la phase amorphe secondaire. Les cations et les agents structurants présents dans le milieu réactionnel influencent l'organisation de cette nouvelle phase. De ce fait, sa formation s'accompagne d'une distribution statistique de zones possédant un ordre local, sans qu'il n'y ait création de réseau périodique. Leur concentration va augmenter jusqu'à atteindre une valeur critique, initiant les étapes de nucléation et de croissance.

Lors de la nucléation, la structure définie localement va se propager. Sa cinétique est dépendante du degré de conversion du solide amorphe en structure périodique et de la température du milieu de synthèse (phénomène activé). Cette étape est orientée préférentiellement par la présence d'agents structurants. Les nucléi formés, ou germes cristallins, sont sensibles au phénomène de croissance prenant place à l'interface cristal/solution. De nombreux auteurs s'accordent pour dire que les mécanismes de croissance mettent en jeu des petites unités en solution venant se condenser à la surface des nucléi, telles que des monomères et oligomères, plutôt que de larges unités déjà préfabriquées. Le transport de ces unités se fait généralement par le biais de la solution. Dans le cas où la nucléation

prend place au sein de la phase amorphe, des réarrangements locaux sont aussi envisagés. Dans les deux cas, le rôle des agents structurants reste prépondérant.

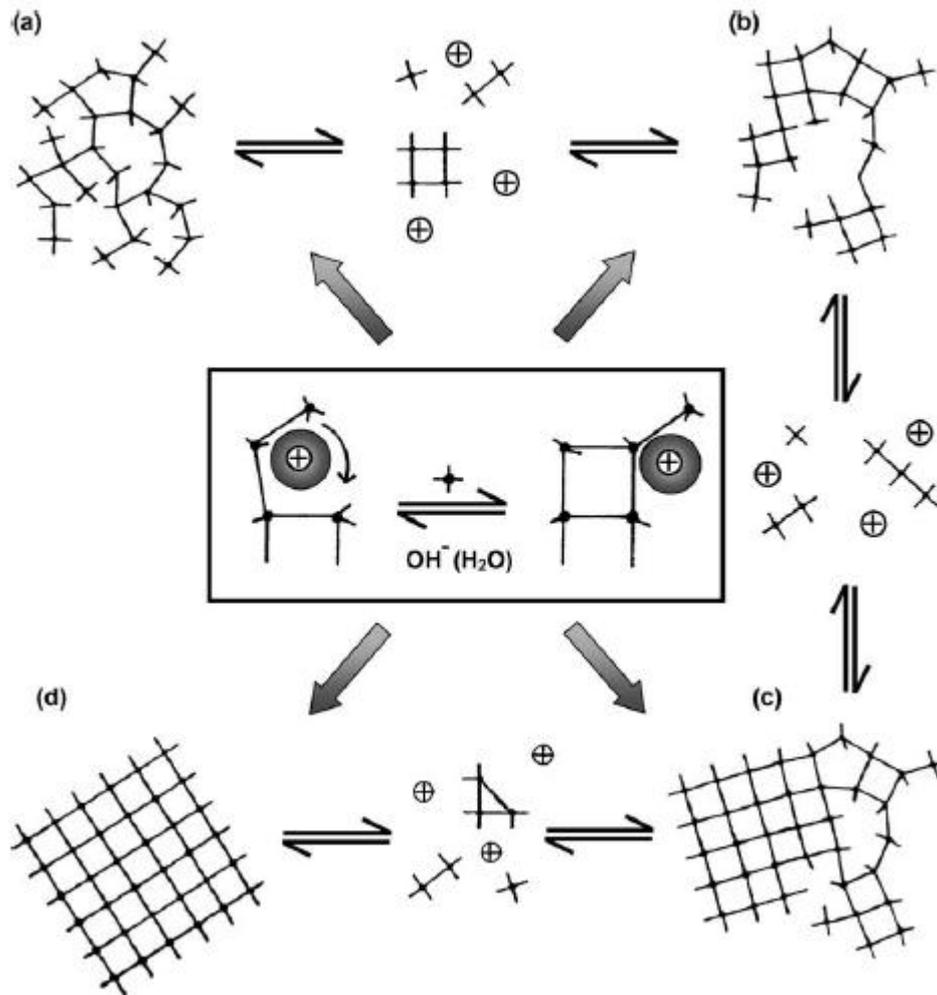


Fig.12: Mécanisme général pour la synthèse de zéolithe, proposé par Cundy et Cox. En présence d'éléments en solution, un fragment de phase amorphe initiale (a) va se réorganiser et développer un ordre local, laissant place à une phase amorphe secondaire (b). Cet ordre local va s'étendre, initiant les étapes de nucléation et de croissance (c). Enfin, à l'issue de cycles de dissolution/recristallisation, la matière amorphe disparaît totalement pour laisser place aux cristaux zéolithiques (d)⁶²

Selon les conditions réactionnelles utilisées et les énergies interfaciales des cristaux, une seconde étape de croissance peut avoir lieu : le mûrissement d'Ostwald, consistant en la dissolution des cristaux les plus petits au profit des plus gros en vue d'atteindre l'état thermodynamique de plus grande stabilité. Enfin, la réversibilité du système réactionnel permet aux fautes structurales naissant lors de la croissance cristalline de se résorber, permettant à la structure de se propager. Le contrôle des mécanismes et des cinétiques de nucléation et de croissance permet ainsi de maîtriser la taille finale des cristaux de zéolithe obtenue, ainsi que leur degré de cristallisation.

Ces mécanismes de synthèse mettent en avant le rôle de certains constituants du système réactionnel sans que leur influence précise n'ait été décrite en détail. De plus, le rôle de nombreux paramètres réactionnels n'a pas été considéré. Tout ceci fait l'objet des paragraphes suivants.

I.2.b Le rôle particulier des agents structurants

Historiquement, les premiers agents structurants utilisés ont été des cations alcalins ou alcalino-terreux, conduisant à des zéolithes à faible rapport molaire Si/Al ($1 \leq \text{Si}/\text{Al} \leq 5$). Ces cations minéraux possèdent un double rôle : d'une part, ils favorisent de manière plus ou moins spécifique la formation des unités de construction secondaires et composites. Par exemple, les cations sodium hydratés dirigent préférentiellement la formation des cages sodalite et gmelinite mais aussi les unités d6R, alors que les cations baryum et potassium stabilisent les cages cancrinite.⁶⁵⁻⁶⁶ D'autre part ils permettent de compenser les charges négatives de la charpente zéolithique induite par la présence d'éléments de charpente trivalents (Al, Fe, B, Ga...). Les agents structurants organiques ont été introduits par Barrer dans les années 1960, et leur utilisation s'est banalisée depuis.

Ces agents structurants doivent préserver leur intégrité au cours de la synthèse : il est donc nécessaire qu'ils bénéficient d'une bonne stabilité chimique et thermique. Dans certains cas, il est cependant avantageux de générer *in situ* l'agent structurant à la suite de la dégradation d'un précurseur, permettant d'obtenir de nouveaux matériaux.⁶⁷ Tout comme les cations minéraux, ils permettent de compenser les charges négatives de la charpente zéolithique. Mais le rôle premier des agents structurants est de favoriser la formation de SBU et CBU spécifiques et de diriger leur assemblage au cours des étapes de nucléation et de croissance par le biais d'interactions de type van der Waals, Coulombienne ou des liaisons hydrogène. Les agents structurants peuvent avoir un impact sur les propriétés du mélange réactionnel, en augmentant par exemple son pH lorsqu'il possède un contre-ion hydroxyde ou en modifiant la balance hydrophile/hydrophobe. Enfin, un effet dit "bloquant" peut survenir, comme illustré par Casci *et al.* : par l'ajout d'une petite quantité du dication hexaméthonium dans un gel de synthèse favorable à l'obtention de la zéolithe ZSM-5 (MFI), ils ont observé la formation de mordénite et de quartz.⁶⁸ La raison proviendrait de la longueur de la molécule, trop faible pour faire le lien entre deux sites interconnectés selon les canaux sinusoïdaux et résultant ainsi en une pénalité énergétique importante. Cet effet n'est pas observé lorsque le dication décaméthonium, d'une longueur similaire à la distance entre deux sites interconnectés, est utilisé.

Les agents structurants ont été classés en trois catégories par Davis et Lobo : les gabarits (templates, en anglais), les agents structurants "vrai" (structure-directing agents) et les espèces remplissant la porosité (space-fillers).⁶⁹ Le cas des espèces remplissant la porosité est le plus général : ces espèces permettent de stabiliser énergétiquement une structure zéolithique formée au cours du temps (action thermodynamique).⁷⁰ C'est le cas, par exemple,

des 22 composés organiques différents permettant d'obtenir de la zéolithe ZSM-5 (**MFI**) selon les conditions réactionnelles utilisées.⁷¹ La différence entre gabarit et agent structurant "vrai" est plus subtile à appréhender. Un agent structurant "vrai" possède une grande spécificité vis-à-vis d'une structure zéolithique unique. C'est le cas, par exemple, du complexe 18-éther-couronne-6/cation sodium permettant d'obtenir la zéolithe EMC-2 (**EMT**)^{36,40,43-44} ainsi que du dérivé N,N,N-triméthylammonium de l'adamantine permettant d'obtenir la zéolithe SSZ-24 (**AFI**).⁷² Le gabarit, quant à lui, possède en plus une adéquation géométrique et électronique forte avec la structure formée : ce cas, très rare, peut être illustré avec la synthèse de la zéolithe ZSM-18 (**MEI**) en présence d'un triammonium quaternaire complexe (appelé tri-quat).⁷³⁻⁷⁵ Par la suite, le terme d'agent structurant sera utilisé indifféremment pour ces 3 catégories de composés organiques.

Les interactions agent structurant-zéolithe ne sont pas uniquement dépendantes de critères morphologiques. Cependant, des travaux initiés par Gies et Marler sur les clathrasils et zeosils,⁷⁷ repris par Davis *et coll.*,⁷⁶ tendent à montrer qu'il est possible de prédire le type de structure obtenue en fonction de la géométrie de l'agent structurant utilisé dans des systèmes simples. Un résumé schématique est proposé sur la **Figure 13**.

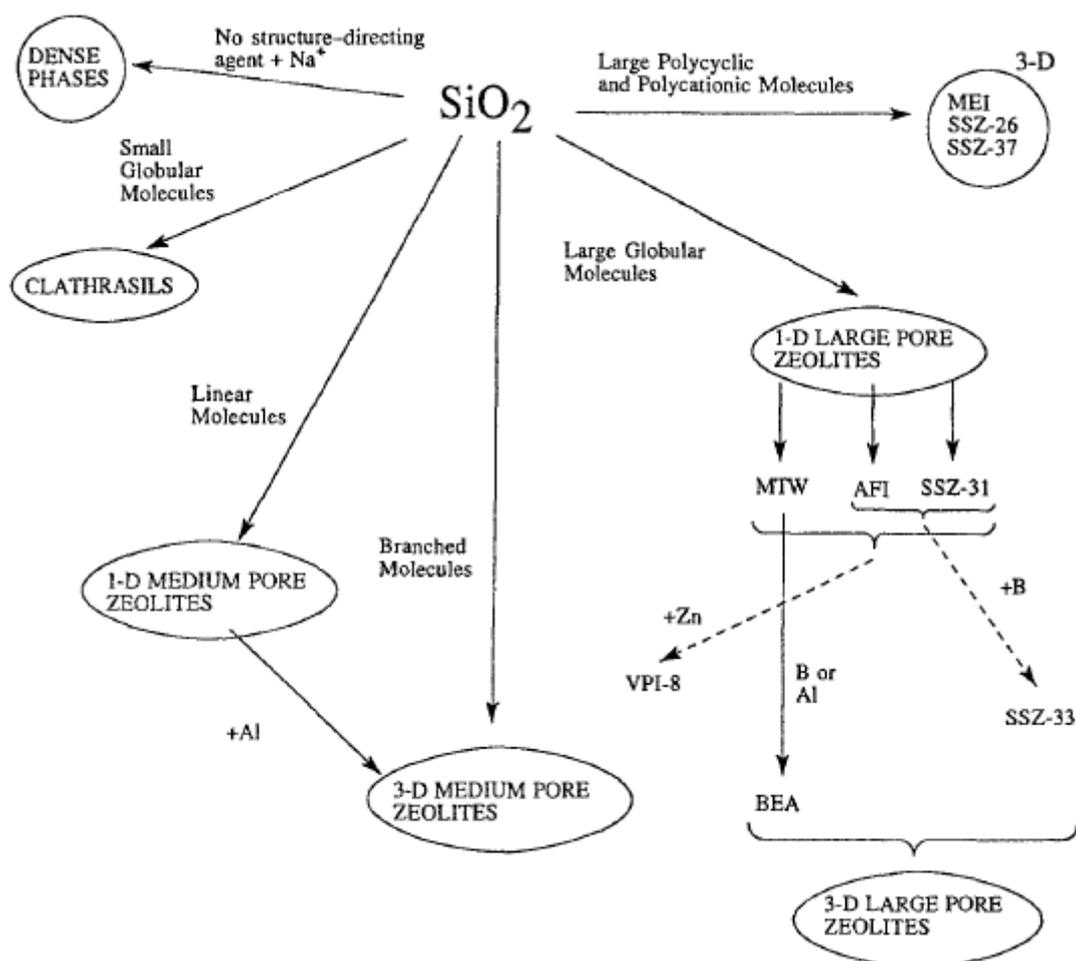


Fig. 13: Relations entre la géométrie des agents structurants utilisés et les structures obtenues⁷⁶

Ainsi, les molécules linéaires favorisent l'obtention de structures zéolithiques à porosité unidimensionnelle, possédant un système poreux non connecté, contrairement aux molécules ramifiées promouvant la création d'une porosité bi- voire tridimensionnelle et interconnectée. Les molécules encombrées permettent quant à elles l'obtention de larges canaux ou cages.

Une dernière notion, qui est celle de balance hydrophile/hydrophobe, est illustrée par les travaux de Burkett et Davis sur la synthèse de la zéolithe silicalite-1 (MFI) en présence d'un agent structurant, le cation tétrapropylammonium (TPA⁺). De manière schématique l'agent structurant s'entoure dans un premier temps d'une sphère d'hydratation par le biais de liaisons hydrogène. Si les molécules d'eau possèdent une affinité trop forte envers l'agent structurant, elles ne peuvent pas être remplacées au cours de la synthèse par les éléments présents dans le milieu réactionnel, inhibant le potentiel structurant de l'espèce organique. Mais si l'hydrophilie de l'agent structurant est moindre, cette substitution peut avoir lieu et servir de point de départ à la formation de germes zéolithiques, précurseurs aux cristaux. Ce mécanisme est schématisé sur la **Figure 14**.

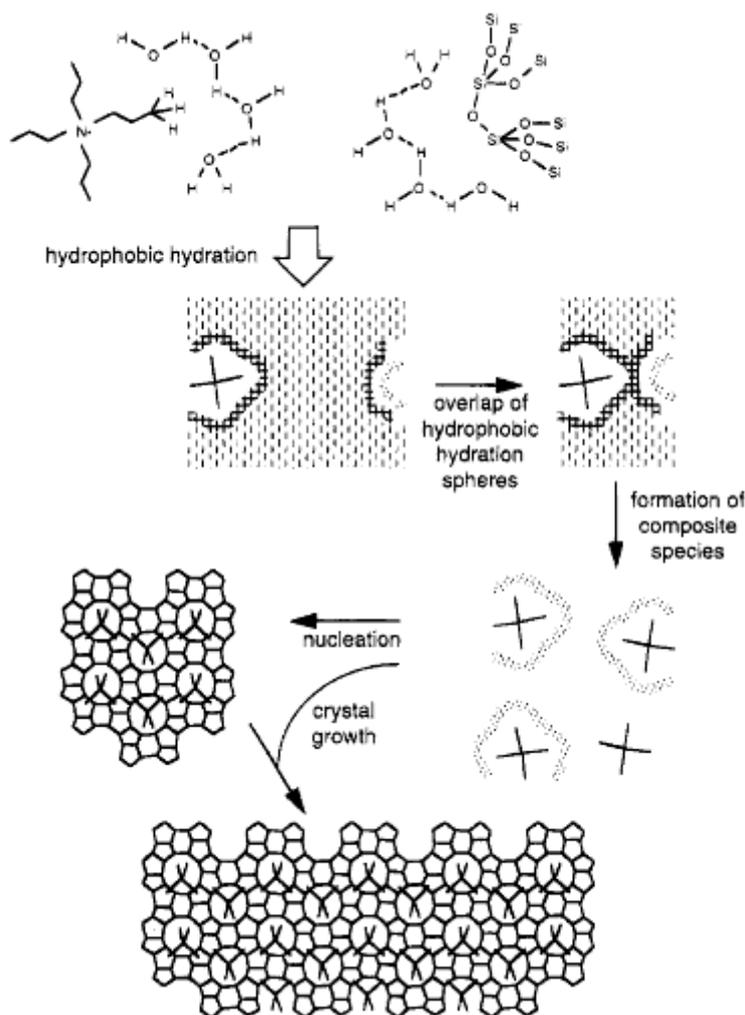


Fig. 14: Mécanisme de synthèse de la zéolithe silicalite-1 (MFI) en présence du cation tétrapropylammonium, tel que proposé par Burkett et Davis⁷⁸

Selon les auteurs, l'espèce organique ne doit pas être trop hydrophile pour être capable de présenter des propriétés structurantes : ils introduisent ainsi le concept "d'hydratation hydrophobe".⁷⁸⁻⁸⁰ Il convient de noter que les espèces composites formées à la suite de l'échange des molécules d'eau par des éléments siliciques autour du cation tétrapropylammonium peuvent s'apparenter aux unités "trimères" dont la formation a été rapportée par Kirschhock *et al.*⁵⁹⁻⁶¹

De manière pratique, il est possible d'évaluer cette balance hydrophile/hydrophobe grâce au rapport C/N de l'agent structurant (nombre d'atomes de carbone divisé par le nombre d'atomes d'azote contenus dans l'espèce organique).⁸¹ Cependant, il ne prend pas en compte l'influence des liaisons π , des groupements cycliques ou des autres atomes, tels que l'oxygène. C'est pourquoi le descripteur LogP, où P correspond au coefficient de partage d'une espèce dans un mélange octanol/eau, est préféré.⁸² De manière empirique, la valeur du descripteur LogP d'espèces organiques à potentiel structurant est comprise entre -1 et 6, correspondant à une des espèces les plus hydrophiles capable de présenter un effet structurant en synthèse de zéolithe (le cation tétraméthylammonium, LogP = -1,03) et à celle parmi les plus hydrophobes (le cation tétrapentylammonium, LogP = 6,10).⁸³ Il convient néanmoins de noter que les espèces organiques de type "composé bifonctionnel", telles que celles utilisées par l'équipe de Ryoo⁸⁴ (le dication $C_{22}-N^+(Me)_2-C_6-N^+(Me)_2-C_6$, LogP = 10,8), ont permis de synthétiser des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 malgré une balance hydrophile/hydrophobe défavorable.

I.2.c Autres facteurs influençant la synthèse

Contrairement à d'autres minéraux, la synthèse d'une zéolithe résulte d'une alchimie complexe où tous les paramètres ont leur importance. Outre l'agent structurant, possédant un rôle décisif dans la définition de la structure finale obtenue, d'autres facteurs de première importance entrent en jeu :

- 1) la nature des réactifs et la composition du milieu de synthèse ;
- 2) l'agent minéralisateur ;
- 3) les éléments de charpente présents en solution ;
- 4) l'étape de mûrissement ;
- 5) la température et la durée de synthèse ;
- 6) l'agitation du milieu réactionnel ;
- 7) l'ensemencement par des germes cristallins.

Une explication succincte du rôle de chacun de ces facteurs est donnée ci-dessous.

I.2.c.1 Nature des réactifs et composition du milieu de synthèse

Le rapport molaire Si/Al du mélange réactionnel conditionne le type de zéolithe obtenue ainsi que son rapport molaire Si/Al de charpente. Ainsi, de nombreuses zéolithes ne cristallisent que dans un domaine de rapports molaires Si/Al restreint, comme il est illustré

dans le **Tableau 1**. Actuellement, seules les zéolithes sodalite (**SOD**) et A (**LTA**) peuvent être obtenues pour des rapports molaires Si/Al allant de 1 à l'infini.⁸⁵⁻⁸⁷ Cependant, différents post-traitements tels que la désalumination et la calcination permettent d'obtenir des zéolithes hautement siliciques, dont la zéolithe Y (**FAU**).⁸⁸⁻⁸⁹

Tab. 1 : Domaines de rapports molaires Si/Al de la charpente de quelques zéolithes

Zéolithe (type structural)	Si/Al	Références
X, Y et EMC-1 (FAU)	1-5	15, 18, 90
ZSM-5 et Si-1 (MFI)	5-∞	91
β (* BEA)	10-∞	87
Mordénite (MOR)	3-15	92

Le type de sources de silice et d'aluminium est primordial pour la morphologie finale des cristaux. En effet, une source de silice polymérisée (Aérosil, Cab-o-sil, Zeosil, Tixosil...) va mettre plus de temps à se solubiliser, impliquant que les cristaux de zéolithes seront généralement plus grands que ceux obtenus avec une source de silice plus réactive (Ludox, Syton, alcoxydes de silicium tels que le tétraéthoxysilane...), cette dernière conduisant à la formation de nombreux nucléi et donc à des cristaux plus petits.⁹³⁻⁹⁴

I.2.c.2 Rôle de l'agent minéralisateur

L'agent minéralisateur est une espèce chimique qui rend possible la formation d'une phase solide organisée (zéolithe) à partir d'une phase solide amorphe (hydrogel), suivant un processus de dissolution-précipitation appelé également cristallisation. Un des rôles de l'agent minéralisateur est d'augmenter la concentration en espèces d'élément de charpente T jusqu'à la sursaturation de la solution. Dans la synthèse de zéolithes, les agents minéralisateurs sont généralement les anions hydroxyde ou fluorure. Jusqu'en 1978, seul l'anion hydroxyde était utilisé en tant qu'agent minéralisateur. Les pH de synthèse en milieu aqueux étaient alors relativement élevés (entre 11 et 14).

A partir de 1978, les anions fluorures ont été utilisés par Flanigen et Patton pour synthétiser la zéolithe silicalite-1 (**MFI**),²⁴ méthode généralisée par la suite par Guth *et al.*²⁵⁻²⁶ D'une manière générale, la solubilisation de la phase solide du gel passe par la formation des complexes fluorés et hydrofluorés des espèces d'élément de charpente T. Le pH du milieu réactionnel aqueux est alors compris entre 5 et 9. Dans ces conditions, la concentration des espèces d'élément de charpente T en solution est plus faible qu'en milieu hydroxyde et les durées de cristallisation sont plus longues : par conséquent, les cristaux obtenus sont généralement de plus grandes tailles et présentent moins de défauts.²⁷ L'utilisation de milieux réactionnels fluorés favorise aussi la formation des charpentes zéolithiques riches en silice, voire purement siliciques. Un autre avantage de la méthode fluorure est d'autoriser l'introduction dans le milieu de synthèse de structurants organiques sensibles à un milieu basique. Enfin, les anions fluorures possèdent un effet structurant prouvé dans le cas des SBU 4-4 (double-cycle à 4 tétraèdres).^{26,95}

I.2.c.3 Influence de l'élément de charpente associé au silicium

Comme cela a déjà été mentionné (voir I.2.b et I.2.c.1), le résultat d'une synthèse en présence d'un agent structurant particulier dépend, entre autres, du rapport molaire Si/Al du gel, en raison d'interactions prenant place entre le composé organique et la charpente zéolithique.⁷⁶ Dans quelques cas, l'hétéroatome associé au silicium peut également exercer un rôle directeur de structure, conduisant à l'obtention de structures interdites en présence du silicium seul. Par exemple, la présence dans le gel de synthèse de bore, de gallium, de zinc ou de béryllium, conjointement au silicium, conduit à des topologies complètement différentes de celles des aluminosilicates. Dans le cas du zinc et du béryllium, les structures contiennent en particulier des cycles très contraints à 3 tétraèdres. Les sites de ces cycles, correspondant à des angles T-O-T faibles, sont occupés préférentiellement par les éléments Zn ou Be.⁹⁶ Parmi ces nouveaux types structuraux, on peut citer par exemple le borosilicate RUB-13 (**RTH**),⁹⁷ le gallosilicate TNU-1 (**CGS**),⁹⁸ le zincosilicate VPI-7 (**VSV**)⁹⁹ et le beryllosilicate OSB-1 (**OSO**)¹⁰⁰.

La substitution partielle du silicium par le germanium dans des mélanges réactionnels contenant des anions fluorure s'est avérée particulièrement intéressante, avec la découverte de nouveaux zéotypes tels que ITQ-17 (**BEC**),⁹⁵ ASU-7 (**ASV**),¹⁰¹ IM-10 (**UOZ**),¹⁰² ITQ-21 (code structural non attribué)¹⁰³ ou encore IM-20 (**UWY**).¹⁰⁴ Les structures de ces cinq zéolithes sont caractérisées par la présence d'unités SBU 4-4 (appelées aussi d4R) incorporant des anions fluorure. Ces topologies ne peuvent pas être obtenues à partir de mélanges réactionnels purement siliciques, ce qui est dû au fait que les angles de liaison Ge-O-Ge sont inférieurs à ceux des angles Si-O-Si, diminuant les contraintes géométriques des unités 4-4 et rendant ainsi la structure résultante plus stable. Cette interprétation est confirmée par des calculs théoriques,¹⁰⁵ mais aussi par le fait que les sites tétraédriques des unités 4-4 sont préférentiellement occupés par des atomes de germanium.⁹⁵

I.2.c.4 Effet du mûrissement

Dans une majorité de cas, la synthèse de zéolithe passe par deux étapes. Lors d'une première étape appelée mûrissement, le milieu de synthèse est homogénéisé à basse température. Cette étape possède une influence décisive sur la durée d'induction, définie comme étant le temps nécessaire à l'apparition des premiers nucléi stables et capables de croître, ceux-ci ayant généralement une taille comprise entre 1 et 8 mailles,¹⁰⁶ ainsi que sur le nombre de nucléi formés, ayant un impact fort sur la taille finale des cristaux zéolithiques. Ces propos sont illustrés par des résultats obtenus lors d'une étude portant sur la synthèse d'une zéolithe Y (**FAU**), présentés sur le **Tableau 2**.¹⁰⁷ Les auteurs ont constaté qu'un mûrissement d'au moins 24 heures permet de diminuer grandement la période d'induction, ayant une influence directe sur la cinétique de cristallisation du système. De plus, cette période de mûrissement est favorable à une augmentation du nombre de nucléi formés, se traduisant par l'obtention de cristaux plus petits. Enfin, le mûrissement favorise l'incorporation

d'éléments aluminium au sein de la charpente zéolithique formée. Il est à noter, dans ce cas, que le prolongement du mûrissement au-delà de 24 heures n'a que peu d'effet sur le système ; l'équilibre du système étant atteint.

Tab.2 : Effet de la durée de mûrissement sur la cinétique de cristallisation, le rapport molaire Si/Al et la taille des cristaux de zéolithe Y (FAU) obtenus¹⁰⁷

Durée de mûrissement (h)	Durée de synthèse nécessaire (h)	Taux de cristallisation (%)	Diamètre des cristaux (μm) ⁽¹⁾	Rapport molaire Si/Al
0	80	8	4,0	3,0
1	48	44	2,6	-
2	45	67	2,3	2,7
6	32	71	2,7	-
12	32	77	1,2	2,6
24	24	81	1,3	2,6
48	24	90	1,1	-
86	20	100	1,1	2,6

⁽¹⁾ Le diamètre des cristaux est évalué par MEB.

Dans certains cas, l'étape de mûrissement peut également avoir un effet sur la zéolithe formée. Katovic *et al.* ont ainsi initialement obtenu, pour une composition de milieu réactionnel définie, une zéolithe P (**GIS**). En laissant ce milieu réactionnel mûrir durant 5 jours, un mélange de zéolithes P (**GIS**) et X (**FAU**) est observé. Ainsi, la cinétique de formation de la zéolithe X (**FAU**) serait jusqu'à 10 fois plus rapide lorsqu'une étape de mûrissement est réalisée au préalable, grâce à la formation d'un gradient de concentration d'espèces d'élément de charpente T (zone de sursaturation) dans le milieu réactionnel.¹⁰⁸

I.2.c.5 Impact de la température et de la durée de synthèse

La deuxième étape de synthèse, appelée synthèse hydrothermale dans le cas où le solvant utilisé est l'eau, induit la nucléation et la croissance simultanées de zéolithes sous l'action de la température et de la pression autogène pendant une durée définie. La température de synthèse hydrothermale est généralement comprise entre 90 et 210°C, et implique une durée comprise entre quelques heures et quelques mois. Ces deux facteurs en synergie ont un impact sur :

- la morphologie et la taille des cristaux,
- le taux de cristallisation de la phase solide,
- la ou les structure(s) zéolithique(s) obtenue(s).

Les zéolithes étant par définition des phases métastables, des températures de synthèse élevées ou des durées longues peuvent conduire à la formation ultérieure de phases thermodynamiquement plus stables, c'est-à-dire plus denses (quartz, cristobalite, zéolithes à faible porosité) : c'est la loi d'Ostwald.¹⁰⁹ La **Figure 15** exemplifie cette loi. La première phase formée est l'hydroxysodalite, HS (**SOD**). Celle-ci, peu stable thermodynamiquement,

est convertie successivement en zéolithe A (LTA), puis en zéolithe X (FAU). Au-delà, le prolongement de la durée de synthèse favorise l'incorporation d'éléments silicium dans la charpente zéolithique, entraînant la formation d'une zéolithe Y (FAU).¹¹⁰ À des températures supérieures encore, la formation d'une zéolithe P (GIS), voire de quartz peut être constatée à la suite de la zéolithe Y. Les agents structurants permettent de s'affranchir de ces problèmes thermodynamiques, en stabilisant énergétiquement une structure particulière.¹⁰⁹

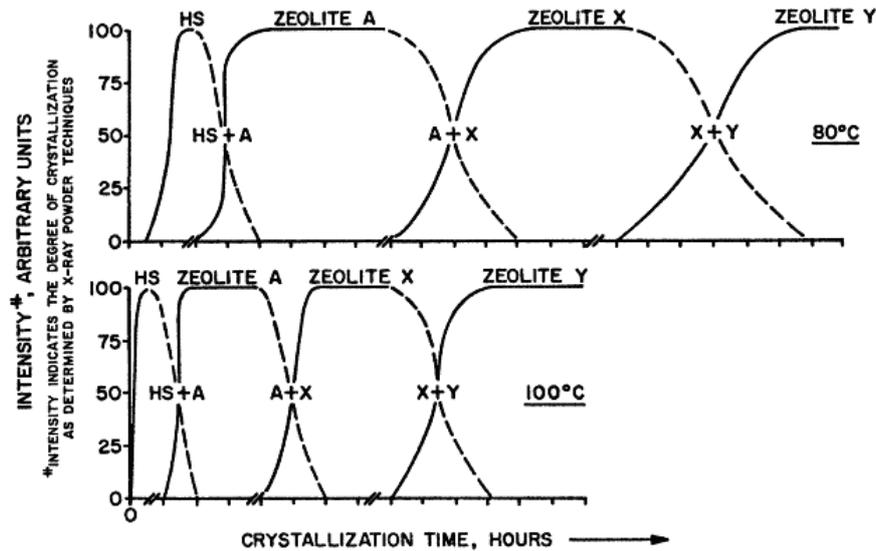


Fig.15: Influence de la température et de la durée de synthèse sur la zéolithe ou mélange obtenu¹¹⁰

I.2.c.6 Rôle de l'agitation du milieu réactionnel

Le maintien de l'agitation au cours de la deuxième étape de synthèse permet d'homogénéiser le milieu réactionnel, et donc de conduire à une distribution de taille des cristaux étroite voire à une cinétique de cristallisation plus courte.¹¹¹

Un système agité peut également, dans certains cas, diriger la formation d'une zéolithe différente de celle obtenue en système statique. En effet, certaines zéolithes se forment de manière préférentielle dans des zones de sursaturation en espèces d'élément de charpente T locales (système statique), plus importantes qu'à l'échelle du milieu réactionnel (système agité). Ceci a notamment été observé dans le cas de la synthèse de la zéolithe β (*BEA) en milieu fluoré.¹¹¹ Ainsi, pour des rapports molaires Si/Al élevés, en milieu non agité une zéolithe β est obtenue, alors que la zéolithe ZSM-12 (MTW) cristallise en milieu agité. Un schéma résumant ces observations est présenté sur la **Figure 16**.

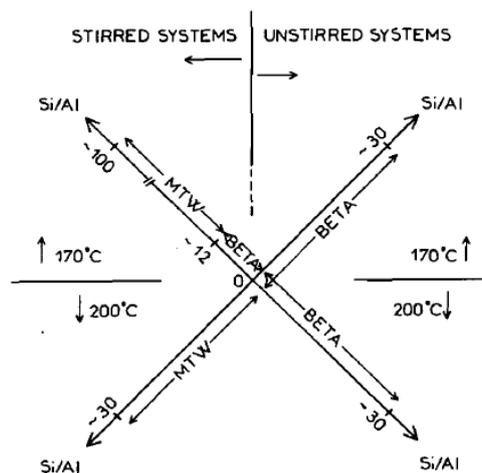


Fig.16: Influence de l'agitation du milieu réactionnel durant la synthèse. Pour une même composition de gel une zéolithe β (*BEA) est obtenue en système statique, alors qu'une zéolithe ZSM-12 cristallise en système agité et aux rapports molaires Si/Al élevés¹¹¹

Ce même phénomène est observé pour les zéolithes de type structural **FAU** et **GIS**, comme illustré au cours du chapitre III.

I.2.c.7 Influence de l'ensemencement

L'introduction de germes cristallins dans le milieu de synthèse permet d'accélérer la cinétique de cristallisation. Ainsi, Kerr a observé que la période d'induction peut être diminuée dans le cas de la synthèse de la zéolithe A (**LTA**) par l'ajout de germes de cette même zéolithe.¹¹² L'effet est amplifié en ajoutant une quantité importante de germes dans le mélange réactionnel, entre 5 et 20% massique par rapport à la quantité de silice initialement introduite, permettant une plus grande homogénéité du système : les germes se comportent alors en tant que centres de nucléation privilégiés.¹¹³

L'ajout de germes peut également permettre de contrôler le type de zéolithe obtenue tout en diminuant la quantité d'impuretés. Mirskii et Pirozhkov ont observé que l'ajout de germes d'hydroxysodalite (**SOD**) dans un gel qui, en l'absence de germe, conduit à la zéolithe A (**LTA**) permet la cristallisation d'hydroxysodalite.¹¹⁴ Dutta et Bronić ont travaillé, quant à eux, sur la synthèse des zéolithes P (**GIS**) et Y (**FAU**).¹¹⁵ Au cours de leur étude, le gel réactionnel est disposé dans un réacteur à deux compartiments séparés par une membrane, en présence des germes d'une des deux zéolithes dans chaque compartiment. Ils ont ainsi montré que les espèces d'élément de charpente T en solution voyagent librement au travers de la membrane durant la synthèse hydrothermale et alimentent la croissance de cristaux dont la structure dépend entièrement des germes initialement présents.

Enfin, les germes peuvent induire un contrôle de la taille des cristaux obtenus, en absorbant à leur surface l'essentiel des espèces d'éléments de charpente T présents en solution, empêchant ainsi toute sursaturation.¹¹⁶⁻¹¹⁹ Le **Tableau 3** en présente un exemple.

Tab.3 : Influence de la quantité de germes de silicalite-1 (MFI) ajoutés sur la taille finale des cristaux synthétisés¹¹⁶

Quantité massique de germes (%) ⁽¹⁾	Taille moyenne des cristaux (nm)
0	180
5	98
10	83
20	70

⁽¹⁾ La quantité massique de germes ajoutée est déterminée à partir de la quantité de silice initialement introduite. Le diamètre des germes est égal à 43 nm.

En utilisant des germes de Silicalite-1 (MFI) de 43 nm de diamètre, Cundy *et al.* sont parvenus à contrôler la taille de cristaux de silicalite-1 entre 70 et 100 nm en fonction de la quantité de germes ajoutée dans le gel.¹¹⁶

I.2.d Synthèses en parallèle de zéolithes

Initialement, la synthèse de zéolithe était réalisée au sein de réacteurs type autoclave comportant des volumes réactionnels élevés, généralement supérieurs à 20 mL, et les conditions opératoires n'étaient pas systématiquement identiques. De plus, les quantités de réactifs nécessaires limitaient l'utilisation des agents structurants les plus coûteux.

I.2.d.1 Développement de la synthèse à haut-débit

Pour pallier à ces problèmes, différentes équipes de recherche ont développé leur propre outil de synthèse dit "à haut-débit" dont une brève revue sera faite. En divisant le volume réactionnel, il est ainsi possible de démultiplier le nombre de synthèse par unité de temps ainsi que de diminuer les quantités de réactifs engagées. Contrairement à une approche combinatoire, développée par l'industrie pharmaceutique et reprise dans certains cas pour la découverte de nouveaux matériaux,¹²⁰ la synthèse en parallèle de zéolithes se déroule dans des réacteurs indépendants d'un volume maximal de quelques millilitres. Les conditions opératoires sont strictement identiques pour un lot de synthèses donné.

Cette approche, couplée à la mise en place d'un plan d'expériences de type réseau de neurones, est particulièrement intéressante dans le cadre de la découverte de nouvelles structures zéolithiques, ou de zéolithes avec des propriétés physico-chimiques innovantes. Ainsi, en suivant cette méthode, Corma *et coll.* ont obtenus deux nouveaux silicogermanates en milieu fluoré : les zéotypes ITQ-24 (IWR)¹²¹ et ITQ-33 (code structural non attribué).³⁰ Le diagramme de phase correspondant est présenté sur la **Figure 17**. De la même manière, Paillaud *et coll.* ont mis en évidence l'obtention des zéotypes IM-16 (UOS)¹²² et IM-20 (UWY).¹⁰⁴

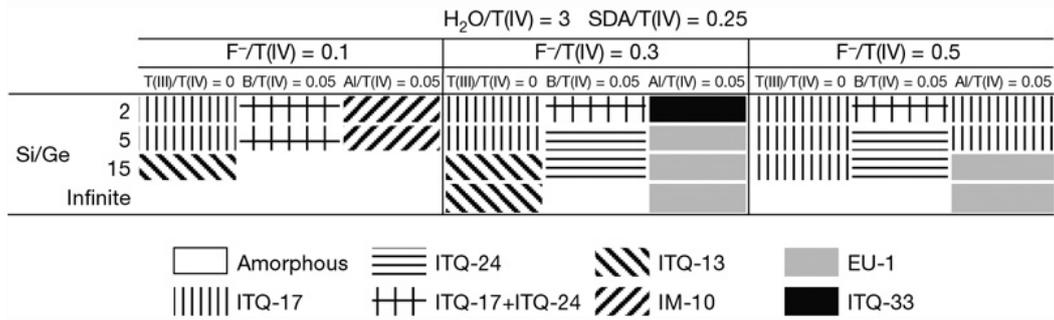


Fig.17: Diagramme de phase des différents silicogermanates obtenus par Corma et al. en milieu fluoré, en fonction de la composition de gel initiale³⁰

Il convient néanmoins de citer un problème intrinsèque à l'utilisation de ces outils de synthèse présentant de faibles volumes réactionnels. En effet, l'hydrodynamique des gels n'est pas systématiquement transposable à d'autres échelles de travail. Ainsi, il est souvent nécessaire d'adapter les conditions opératoires d'un outil de synthèse à un autre afin d'obtenir un produit similaire.

I.2.d.2 Les différents outils mis au point

I.2.d.2.i La première génération

Le premier outil à haut-débit adapté à la synthèse de zéolithes date de 1994 et est l'œuvre de l'équipe de Bein.¹²³ Cet outil, alors sommaire, est constitué d'un bloc de polytétrafluoroéthylène (PTFE) de 36 mm de diamètre et comporte 8 alvéoles d'un volume utile de 0,3 mL, ou 19 alvéoles d'un volume utile de 0,15 mL. Ce bloc est couvert d'une plaque de PTFE, et le tout est placé dans un autoclave en acier inoxydable.

En 1998, deux autres outils sont mis au point : l'un, breveté par Akporiaye *et al.*, est constitué d'une plaque de PTFE comportant 100 réacteurs d'un volume utile de 0,5 mL.¹²⁴ L'étanchéité des réacteurs est assurée par des billes en PTFE, et la plaque en PTFE est disposée entre deux autres plaques d'acier inoxydable durant la synthèse. Le deuxième, proposé par Klein *et al.*, consiste en une plaque de PTFE comportant 37 réacteurs d'un volume utile de 0,006 mL, soit 83 fois moins que Akporiaye *et al.*¹²⁵ Après réaction, les eaux mères sont absorbées au sein de baguettes poreuses, elles-mêmes ensuite lavées et filtrées afin de récupérer jusqu'à 150 µg de produit. Les volumes sont ici comparables à ceux utilisés dans le cas d'une approche combinatoire.

Ces outils, précurseurs des outils de synthèse à haut-débit modernes, permettent d'étudier très rapidement et avec un minimum de réactifs engagés un système réactionnel donné. Cependant, les faibles quantités de produits obtenus représentent un réel inconvénient concernant la caractérisation des solides : seules la microscopie et la technique de diffraction de rayons X, avec un appareillage spécifique de microdiffraction, le permettent.

I.2.d.2.ii La deuxième génération

Forts de ces observations Berhens et Tintemann,¹²⁶ puis le LMPC de Mulhouse au cours de la thèse de Bats,¹²⁷ ont développé leurs propres systèmes composés d'un bloc d'acier dans lesquels sont usinées plusieurs cavités. Ces cavités peuvent accueillir des chemises en PTFE munies de leur couvercle (25 chemises de 2,5 mL dans le cas de Berhens et Tintemann, et entre 4 et 16 chemises de 2 mL dans le cas du LMPC de Mulhouse). Leur étanchéité est assurée par le serrage d'une deuxième plaque d'acier usinée.

Dans ces systèmes, la récupération des produits est plus aisée. De plus, la quantité de solide formée (jusqu'au gramme) permet une large gamme de caractérisations possibles. Il est cependant à noter que ces outils ne permettent pas la synthèse de zéolithes en milieu agité.

I.2.d.2.iii La troisième génération

L'avènement de la robotique marque un nouveau tournant dans la conception de ces outils de synthèse. Le remplissage des multiples réacteurs, fastidieux dans le cadre de la synthèse de zéolithes, s'effectue désormais à l'aide d'un robot de préparation dédié et permet ainsi de démultiplier le nombre de synthèses réalisables en simultané par un même opérateur. Actuellement, les robots de préparation ne sont conçus que pour prélever des sources de réactifs liquides de faible viscosité : les liquides fortement visqueux, ou les sources de réactifs solides, doivent être ajoutés manuellement. Pour être pleinement fonctionnels, ces outils doivent être couplés à des méthodes d'analyse adaptées, telles que la diffraction de rayons X haut-débit.¹²⁸ Les milieux réactionnels peuvent éventuellement être homogénéisés au moyen d'un système d'agitation magnétique adapté, contrairement à la deuxième génération. L'outil développé par IFP Energies nouvelles et utilisé au cours de ce travail de thèse est issu de cette troisième génération.

I.3 Principales applications des zéolithes

Les principales applications des zéolithes synthétiques s'inscrivent dans quatre grands domaines : l'échange ionique, l'adsorption, la séparation et la catalyse hétérogène. Du fait de leur faible rapport molaire Si/Al et de la présence d'impuretés non contrôlée, les zéolithes naturelles sont principalement appliquées en tant que tamis moléculaire depuis les travaux de Weigel et Steinhoff en 1925.¹²⁹ Elles ont également été utilisées en tant qu'échangeuses d'ions, comme ce fut le cas lors de la catastrophe nucléaire de Tchernobyl, où une forte quantité de clinoptilolite et de chabazite ont été répandus afin de piéger les éléments césium (¹³⁷Cs) et strontium (⁹⁰Sr) relâchés dans la nature.¹³⁰

I.3.a Catalyse hétérogène

De manière générale, un catalyseur est une espèce régénérée cycliquement qui accélère la cinétique et augmente la sélectivité d'une réaction chimique. En particulier, la catalyse hétérogène est basée sur un mécanisme de diffusion/adsorption/réaction/désorption/

diffusion des réactifs et produits à la surface du catalyseur, présenté sur la **Figure 18**. Ces interactions abaissent l'énergie de barrière, ou énergie d'activation, permettant de convertir plus rapidement et dans des conditions plus douces les réactifs en produits. L'industrie chimique utilise divers catalyseurs dans 80 % de ses procédés, majoritairement dans les domaines de la pétrochimie et du raffinage.¹³¹ Les zéolithes constituent 18,5 % des parts de marché des catalyseurs,¹³² représentant un poids de près de 23 milliards de dollars dans la balance économique mondiale en 2005 pour une croissance moyenne de 5 % par an.¹³³

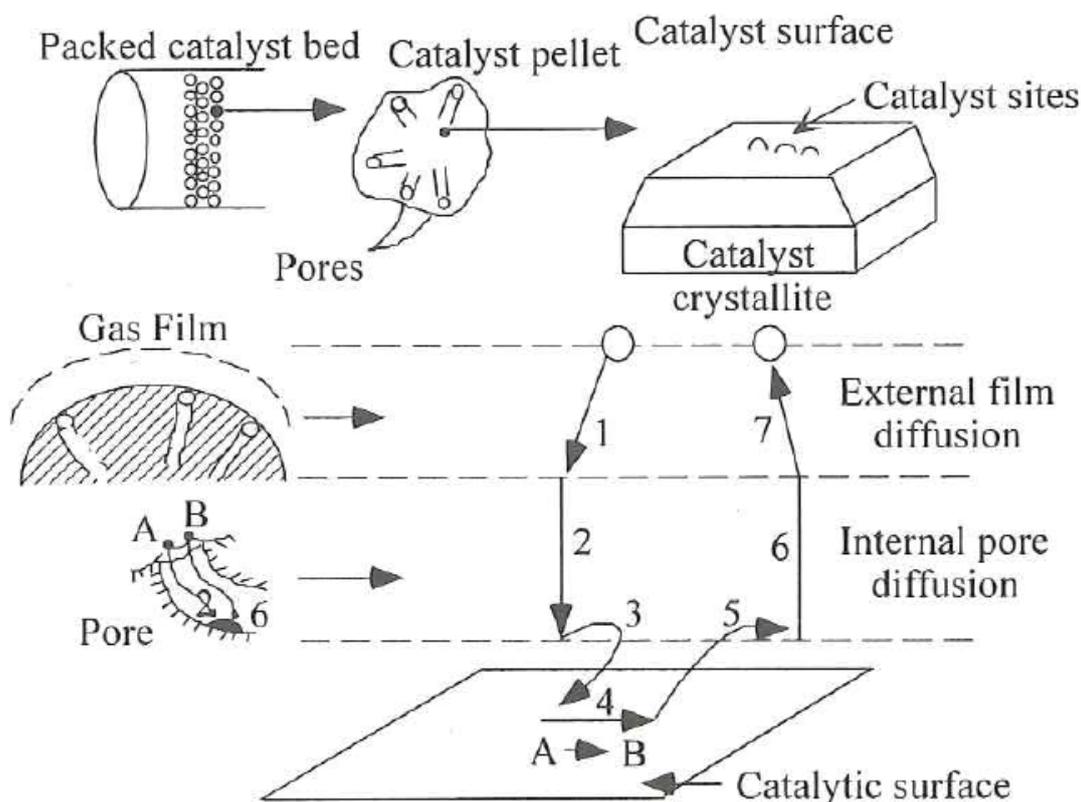


Fig. 18: Mécanisme d'une réaction catalytique en milieu gazeux au sein d'un matériau poreux supporté. Le réactif A va traverser le film gazeux entourant le catalyseur (1), puis diffuser au sein de sa porosité (2) jusqu'à s'adsorber à sa surface (3). Au contact des sites actifs, le réactif A va alors se transformer en produit B (4), dont la désorption (5) va rendre accessible le site actif pour un autre réactif. Le produit B va alors diffuser à nouveau au sein de la porosité, puis traverser le film gazeux, pour rejoindre le milieu réactionnel. Les étapes 3 à 5 sont dépendantes de la température¹³³

Leurs propriétés intrinsèques, et plus particulièrement leur acidité de Brønsted modulable, leur haute surface spécifique, la taille moléculaire de leurs pores, leur capacité d'adsorption et leur haute stabilité thermique et hydrothermale font des zéolithes des matériaux prisés pour la catalyse hétérogène.¹³⁴⁻¹³⁵ Particulièrement, depuis leur première utilisation dans les années 1960 par Mobil en tant que catalyseur de craquage en lit fluidisé (FCC), les zéolithes ont contribué à l'amélioration notable d'un grand nombre de procédés pétrochimiques et de raffinage.¹³⁶ Le **Tableau 4** dresse un bilan des principales applications industrielles des zéolithes dans ces domaines.

Tab.4 : Applications industrielles de catalyseurs zéolithiques dans la pétrochimie et le raffinage¹³¹

Réaction catalytique	Description	Catalyseur zéolithique
Craquage catalytique (FCC)	Conversion des coupes pétrolières lourdes en essence et hydrocarbures oléfiniques	USY, ZSM-5
Hydrocraquage (HCK)	Conversion des coupes pétrolières lourdes en essence, gazole et kérosène	NiMo ou CoMo-USY
Craquage sélectif des alcanes linéaires	Conversion de naphtas en essence à fort indice d'octane	Erionite
Craquage catalytique des oléfines C ₄ -C ₈	Conversion des oléfines C ₄ -C ₈ en oléfines légères	Y, ZSM-5
Alkylation des aromatiques	Augmentation de la production d'essences et de l'indice d'octane	ZSM-5
Hydroisomérisation des n-alcanes	Conversion du pentane et de l'hexane en isobutane (augmentation de l'indice d'octane)	Pt/MOR, Pt/FER
Oligomérisation des oléfines	Conversion des oléfines légères en distillats moyens	ZSM-5
Méthanol à essence	Production d'essence à partir de méthanol	ZSM-5
Méthanol à oléfines	Production d'oléfinas légères à partir de méthanol	ZSM-5, SAPO-34
Isomérisation des xylènes	Conversion des isomères m- et o-xylène, et l'éthylbenzène en p-xylène	ZSM-5
Transalkylation des aromatiques lourds	Production de xylène à partir de C ₉₊	ZSM-5, MOR, β
Alkylation du benzène et de l'éthylène	Production d'éthylbenzène	ZSM-5, Y
Alkylation du benzène et du propylène	Production de cumène	MCM-22, USY, β, Mg-SAPO-31, MOR, MCM-56
Aromatisation	Production d'aromatiques à partir d'alcanes légers et d'oléfinas	Ga-ZSM-5, Pt/K-L
Oxydation catalytique sélective	Production d'époxyde de propylène et d'isopropanol à partir de propylène ; production de phénol à partir de benzène	TS-1, TS-2, Ti-MWW

Les zéolithes sont l'objet continuel d'études visant à l'amélioration de ces procédés. Cette amélioration peut être atteinte en concevant de nouvelles structures zéolithiques plus ouvertes, en modifiant les éléments composant la charpente minérale, ou en réduisant la taille des cristaux sur une ou plusieurs dimensions. La finalité de ce travail de thèse étant l'amélioration des propriétés diffusionnelles de la phase acide du catalyseur d'hydrocraquage,

constituée d'une zéolithe de type structural **FAU**, le prochain sous-chapitre sera consacré à la présentation de ce procédé.

I.3.b Cas particulier : l'hydrocraquage

L'industrie pétrolière représente un poids conséquent sur l'économie mondiale, estimé à environ deux mille milliards de dollars par an,¹³³ et vise à satisfaire les besoins énergétiques et en matière première de nombreux domaines. La composition des coupes pétrolières étant rarement en phase avec la demande mondiale, la distillation fractionnée des coupes pétrolières brutes se révèle insuffisante afin de répondre seule aux besoins en carburants, et génère de fortes quantités de distillats lourds, hydrocarbures à longue chaîne carbonée (C₂₀-C₅₀). Cette coupe d'hydrocarbures peu valorisable est ainsi transformée en molécules hydrocarbonées plus légères par le biais du craquage catalytique en lit fluidisé (Fluid Catalytic Cracking, FCC) ou de l'hydrocraquage (HCK).

L'hydrocraquage est une installation permettant à la fois le craquage sélectif des hydrocarbures en essence, kérosène et gazole, mais également l'hydrogénation et le craquage des espèces polyaromatiques, augmentant l'indice de cétane du produit. Elle opère en lit fixe à des pressions de dihydrogène de 100 à 170 bars, pour des températures comprises entre 375 et 425°C.¹³⁷ Les catalyseurs utilisés sont des solides dits «bifonctionnels» : une matrice zéolithique USY (**FAU**) (dans des cas plus rares, une zéolithe ZSM-5 ou mordenite) favorise le craquage des hydrocarbures pendant qu'un sulfure mixte (NiMoS, CoMoS, NiWS ; éventuellement un métal noble greffé (Pt, Pd)) catalyse les réactions d'hydrogénation et de déshydrogénation.¹²⁸ Enfin, un liant de type alumine ou silice-alumine permet d'assurer la cohésion du matériau et sa mise en forme. Un prétraitement des charges d'hydrocraquage, appelé hydrotraitement, est nécessaire afin d'éliminer la présence d'azote organique, de soufre et de métaux qui sont autant de poisons pour le catalyseur. Celui-ci possède une durée de fonctionnement allant de 1 à 3 ans, puis est régénéré thermiquement *ex situ* avant d'être réutilisé.

Une des principales limites du procédé d'hydrocraquage réside dans la faible proximité de la phase acide zéolithique avec la phase hydro-déshydrogénante : cette proximité est cruciale afin d'éviter le surcraquage des hydrocarbures, qui représente actuellement près de 10% du produit final. Les capacités de production des hydrocraqueurs entre 1997 et 2003 ont augmenté de 20%, pour satisfaire la demande actuelle du parc automobile diesel, et atteignent désormais 180 millions de tonnes par an.¹³³ Cette demande croissante, conjuguée à un déclin annoncé des ressources pétrolières et dont les bruts sont de plus en plus lourds, incite à l'élaboration de catalyseurs plus performants afin d'augmenter la proximité entre les phases acide et hydro-déshydrogénante, et donc le taux de conversion des coupes pétrolières lourdes en distillats moyens.

I.3.c Séparation

Les zéolithes sont également largement utilisées en pétrochimie pour séparer les fractions pétrolières. Parmi les procédés employés, le plus connu est la séparation des *n*-paraffines dans un mélange contenant *n*- et *iso*-paraffines par la zéolithe A (**LTA**).¹³⁸ Plus particulièrement, la zéolithe Ca-A est capable de séparer sélectivement un mélange de *n*-hexane et de 3-méthyl-heptane. Un autre exemple est celui de la séparation d'un mélange de para- et de meta-xylène par la zéolithe H-ZSM-5 (**MFI**).¹³⁹ La séparation de l'azote et de l'oxygène de l'air par la zéolithe Li-LSX (Low Silica X, Si/Al = 1, **FAU**) est également un procédé de fort intérêt pour l'industrie.¹⁴⁰

Dans l'industrie de la séparation, l'utilisation de membranes zéolithiques présente un intérêt croissant.^{10,141} Une membrane est une couche ou un film mince (selon que la structure soit discontinue ou continue, respectivement)¹⁴² permettant le passage sélectif d'un ou de plusieurs composants d'un mélange gazeux ou liquide, en accord avec la porosité de la membrane. Ainsi, les membranes zéolithiques présentent de nombreux avantages, notamment la présence de pores aux géométries et ouvertures bien définies, une bonne stabilité thermique ainsi que la possibilité d'introduire des sites catalytiques. Mais leur difficulté de mise en forme et d'extrapolation à l'échelle industrielle, ainsi que leur coût élevé limitent leur utilisation.

I.3.d Échange ionique

L'échange ionique est, en termes de tonnage, la principale application des zéolithes. Cette capacité à échanger des cations est due à la présence, au sein de la charpente zéolithique, d'espèces trivalentes qui se substituent partiellement aux atomes de silicium. L'aluminium est l'élément le plus utilisé. Leur présence induit des charges négatives au sein de la charpente minérale, neutralisées par des cations de compensation labiles occlus au sein de la zéolithe.

La grande capacité d'échange d'ions des zéolithes en font des matériaux de choix pour remplacer les phosphates dans les formulations de détergents, ces derniers étant liés aux problèmes d'eutrophisation. Ainsi, la zéolithe NaA (**LTA**) représente jusqu'à 30% massique des lessives en poudre. Cette zéolithe capte principalement les cations Ca^{2+} en solution, empêchant la formation de calcaire dans les appareils ménagers.¹⁴³

L'échange ionique représente également une voie facile pour modifier les propriétés des zéolithes. Les ions présents dans la structure zéolithique ont une grande influence sur le diamètre et la géométrie des pores et modifient les propriétés d'adsorption, l'acidité et l'activité catalytique de ces matériaux. Par exemple, en échangeant les ions Na^+ de la zéolithe Na-A (**LTA**) (diamètre de pores d'environ 0,4 nm) avec des ions K^+ , une zéolithe K-A (**LTA**) possédant un diamètre de pores d'environ 0,3 nm est obtenue. Si, à la place des ions K^+ , des ions Ca^{2+} sont introduits, le diamètre des pores devient alors proche de 0,5 nm.¹³⁸

Outre les éléments radioactifs, les zéolithes peuvent également être utilisées afin de traiter des eaux usées chargées en ammoniac,¹⁴⁴ en nitrate¹⁴⁵ ou en métaux lourds (cuivre, nickel et zinc).¹⁴⁶ Dans le domaine de l'agriculture, les zéolithes peuvent être utilisées afin de libérer au cours du temps des agents fertilisants dans le sol. Un optimum est observé lorsqu'une combinaison de fertilisants naturels et de zéolithes est utilisée.¹⁴⁷

I.3.e Adsorption

Les zéolithes possèdent un large volume poreux, des pores aux dimensions calibrées et une hydrophobie ajustable. Ces propriétés leur confèrent de nombreuses utilisations en adsorption, notamment pour la déshydratation et la purification. Historiquement, la première utilisation fut en tant que tamis moléculaire, afin de préserver les solvants organiques et les gaz de l'humidité. Aujourd'hui les zéolithes à caractère hydrophile, telles que les zéolithes Na-X (**FAU**) et K-A (**LTA**), sont également utilisées afin d'éliminer les traces d'humidité au sein des vitres à double vitrage, de sulfure d'hydrogène à la sortie des cheminées d'usine ou de produits soufrés présents dans certaines fractions pétrolières.¹³⁸

Les zéolithes peuvent être utilisées afin de purifier l'air ambiant, en adsorbant les composés organiques volatils présents. Par exemple le titanosilicate TS-1 (**MFI**) dégrade après adsorption certaines molécules odorantes telles que le trichloroéthylène et le toluène.¹⁴⁸ De manière similaire, la NASA et le CNES travaillent sur l'incorporation de zéolithes dans les satellites afin d'éviter la contamination des surfaces critiques, notamment les panneaux photovoltaïques et les équipements d'optique, par les composés organiques volatils relargués par l'appareil dans l'espace.¹⁴⁹⁻¹⁵¹

I.3.f Applications émergentes

Une des applications émergentes et à fort potentiel concerne le stockage d'énergie par intrusion d'eau à haute pression au sein de matériaux hydrophobes et poreux, et en particulier dans des zéolithes.¹⁵²⁻¹⁵³ Selon l'ouverture de pore de la zéolithe, jusqu'à 15 J/g peuvent ainsi être stockés au sein d'une zéolithe de manière réversible.¹⁵⁴

Les industries de haute-technologie éprouvent un besoin toujours plus grand pour des isolateurs à très faible constante diélectrique k . Actuellement, elles utilisent des films de silice ($k = 3,9-4,2$), mais les films zéolithiques possèdent une constante diélectrique inférieure à 2,2, qui en font des candidats à fort potentiel pour remplacer la silice.¹⁵⁵ Cette même constante diélectrique est modifiée par l'adsorption de gaz au sein de la charpente minérale : ainsi, les zéolithes peuvent avantageusement être utilisées afin de mesurer, avec une grande précision, la concentration d'un gaz donné et ainsi de développer toute une gamme de nouveaux capteurs chimiques.¹⁵⁶⁻¹⁵⁷

De manière générale, les applications présentées sont demandeuses de nouvelles zéolithes possédant des morphologies et des tailles contrôlées afin d'améliorer les procédés industriels existants. La partie suivante s'attache ainsi à présenter les différentes voies de synthèse directes permettant le contrôle de la taille des cristaux de zéolithe.

I.4 Vers un contrôle de la taille des cristaux zéolithiques

I.4.a Intérêt des zéolithes de taille nanométrique

Décrites comme ayant un diamètre de quelques centaines de nanomètres au maximum, les zéolithes de taille nanométrique sont moins sujettes aux limitations de transfert de masse observées dans le cas de la conversion de molécules encombrantes par des zéolithes conventionnelles, de taille micrométrique. Cela se traduit par des chemins diffusionnels plus courts, une surface externe exaltée et une plus grande accessibilité des sites acides, impliquant de meilleures performances catalytiques. En étudiant le craquage du 1,3,5-triisopropylbenzène en présence de cristaux de zéolithe USY (**FAU**) de tailles différentes (0,4 et 0,9 μm), Tonetto *et al.* ont montré que les plus petits cristaux permettaient d'atteindre une meilleure sélectivité en benzène (22,8 %, au lieu de 20,4 %).¹⁵⁸ Cette amélioration de la sélectivité est attribuée à un surcraquage moindre dans le cas de cristaux de plus petites tailles, les espèces diffusant plus rapidement. Dans le cadre d'une installation d'hydrocraquage de distillats sous vide et en utilisant comme catalyseur des cristaux de zéolithe β (***BEA**) composites ($\text{NiMo}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-}\beta$), Cambor *et al.* ont démontré que des cristaux de 10 nm de diamètre possédaient une activité exaltée (80 % de conversion, contre 70 % pour des cristaux commerciaux de 400 à 600 nm) ainsi qu'une sélectivité accrue en distillats moyens (56 % contre 50 %).¹⁵⁹

Lors du craquage catalytique de coupes pétrolières, l'utilisation de nanocristaux de zéolithe Y augmente l'activité des catalyseurs (la concentration des sites acides étant augmentée à proximité de la porosité, générée par l'auto-assemblage des nanocristaux), ralentit la formation de coke au sein de la porosité et engendre une plus forte proximité entre les sites acides et la phase hydro/déshydrogénante.¹⁶⁰⁻¹⁶³ Al Khattaf et de Lasa estiment que le coefficient de diffusion des hydrocarbures est multiplié par un facteur compris entre 3 et 10 lorsque la taille des cristaux est divisée par 10,¹⁶² permettant d'inhiber le phénomène de surcraquage au-delà des distillats moyens. En outre, Vuong *et al.* ont démontré que l'utilisation de cristaux de zéolithe Y de taille inférieure ou égale à 100 nm permettait, dans le cas du craquage catalytique en lit fluidisé, de préserver une sélectivité similaire envers la coupe essence malgré l'augmentation de la conversion.¹⁶³

Récemment, Choi *et al.* ont mis au point une synthèse de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 possédant une épaisseur égale à 3 nm.⁸⁴ Ce matériau sera détaillé au cours de la partie I.4.c.3. La morphologie atypique de cette zéolithe suggère une catalyse à l'entrée des pores prédominante ainsi que des restrictions diffusionnelles négligeables, impliquant une activité et durée de vie supérieures à une zéolithe ZSM-5 conventionnelle, ainsi qu'une sélectivité exaltée en produits de craquage intermédiaire.⁸⁴ Le **Tableau 5** dresse le bilan des différentes applications de ce nouveau matériau en catalyse hétérogène.

Tab.5 : Application en catalyse d'un matériau composé de nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 (MFI)

Réaction catalytique	Molécules converties / Schéma réactionnel	Matériau ⁽²⁾	Activité (%)	Sélectivité (%)	Réf.
Craquage catalytique	LDPE ⁽¹⁾	Conv.	52	5/95 ⁽⁴⁾	84
		Nanof.	81	11/89 ⁽⁴⁾	
Protection bulk		Conv.	42	-	84
		Nanof.	86	-	
Condensation bulk		Conv.	16	50	84
		Nanof.	48	62	
Epoxidation d'oléfines en présence de peroxydes		Ti-Conv. ⁽³⁾	20	99	164
		Ti-Nanof. ⁽³⁾	14	95	
		Ti-Conv. ⁽³⁾	1	99	164
		Ti-Nanof. ⁽³⁾	11	43	
		Ti-Conv. ⁽³⁾	1	99	164
		Ti-Nanof. ⁽³⁾	9	91	
Réarrangement de Beckmann en phase gazeuse		Conv.	48	5	165
		Nanof.	77	92	
		Conv.	30	1	165
		Nanof.	47	82	
		Conv.	20	55	165
		Nanof.	47	86	

⁽¹⁾ Polyéthylène basse densité ($d = 0,92$).

⁽²⁾ Conv. = cristaux de zéolithe ZSM-5 de morphologie prismatique et de taille micrométrique ; Nanof. = nanofeuillets de zéolithe ZSM-5.

⁽³⁾ Ti- = matériau titanosilicate de structure MFI.

⁽⁴⁾ La sélectivité est définie comme le rapport molaire C_6-C_{12}/C_1-C_5 .

La synthèse de nanocristaux zéolithiques n'a pas encore atteint son stade de maturité et de nombreux problèmes persistent, restreignant les applications à grande échelle. Il est admis dans la littérature que pour l'obtention de nanozéolithes, l'étape de nucléation doit être prédominante vis-à-vis de l'étape de croissance cristalline.¹³³ Ces deux dernières sont sensibles à de nombreux paramètres, dont la modification permet de favoriser une étape au dépend de l'autre. Par exemple, utiliser une température de synthèse hydrothermale plus basse, ou une durée de synthèse plus courte génère des cristaux de zéolithe plus petits. Il est également possible d'augmenter la durée de la période de mûrissement jusqu'à un certain point ou de conserver une légère agitation durant la synthèse hydrothermale (voir I.2.c). La

modification de ces paramètres entraîne l'obtention de cristaux de plus petite taille, mais également une diminution du taux de cristallisation, une augmentation de l'agglomération des cristaux ou l'apparition d'autres phases cristallines. La prochaine partie s'attachera à présenter les différentes méthodes expérimentales permettant la synthèse de cristaux nanométriques.

I.4.b Méthodes usuelles de synthèse

I.4.b.1 Synthèse à partir de solutions claires

La méthode de synthèse zéolithique par la voie dite de "solution claire" est basée sur le principe qu'en absence de gel la rencontre des nucléi entre eux est défavorisée, inhibant leur condensation. Cette absence de gélification est obtenue à des rapports molaires eau/hydroxyde de sodium élevés. La température de synthèse hydrothermale est généralement modérée. Le **Tableau 6** présente les résultats observés dans différentes publications traitant de la synthèse de nanozéolithes à partir de solutions claires, méthode la plus couramment décrite dans la littérature.

Le rendement n'excède que rarement les 11 % en masse dans le cas de la zéolithe Y (**FAU**). La durée de synthèse hydrothermale s'en trouve rallongée, mais permet d'obtenir des nanozéolithes de taille relativement contrôlée et bien en-deçà des 100 nm. Il est possible dans certains cas de recycler le milieu réactionnel jusqu'à 3 fois, permettant au final un rendement global de 30 % : au-delà, un épuisement du milieu en hydroxyde de sodium est observé, nécessitant un apport extérieur.¹⁷² Cette méthode a été perfectionnée au cours des années, mais le faible rendement massique, la quantité élevée d'agent structurant ainsi que l'agglomération des cristaux constatée après l'élimination de l'agent structurant par calcination sont autant de barrières inhérentes à cette méthode de synthèse, limitant son essor industriel.

Tab.6 : Zéolithes nanométriques synthétisées à partir de solutions claires

Zéolithe (type structural)	Composition molaire de la solution de départ ⁽¹⁾	T (°C) ⁽²⁾	Durée (jours) ⁽²⁾	Rdt (%) ⁽³⁾	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm)	Réf.
Si-1 (MFI)	2,5 TPAOH:10 SiO ₂ :250 H ₂ O	80/150	1/3	n.i.	19-23	166
Si-1 (MFI)	9 TPAOH:0,1 Na ₂ O:25 SiO ₂ :480 H ₂ O:100 EtOH	98	0,4	2	31 ⁽⁴⁾	167
β (*BEA)	400 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :210 TEAOH:6000 H ₂ O	140	12	3,2	220 ⁽⁴⁾	168
β (*BEA)	8 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :6 TEAOH:120 H ₂ O	140	12	16,9	5-15	168
β (*BEA)	0,35 Na ₂ O:9 TEAOH:0,25 Al ₂ O ₃ :25 SiO ₂ :295 H ₂ O	100	12	10,5	10-20	169
PSZ (MEL)	0,3 TBAOH:SiO ₂ :4 EtOH:10 H ₂ O	80/114	2/1	63	14 et 60 ⁽⁵⁾	170
NaA (LTA)	3 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :3 TMAOH:0,014 Na ₂ O:276 H ₂ O	100	14	n.i.	35-150	171
NaA (LTA)	7,2 TMAOH:0,1 Na ₂ O:0,5 Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :264 H ₂ O	60/100	1/1	13,2	50-300	172
NaY (FAU)	0,07 Na ₂ O:4,8 TMAOH:Al ₂ O ₃ :4 SiO ₂ :264 H ₂ O	80/180	1/5	n.i.	50-300	166
NaY (FAU)	3,4 SiO ₂ :0,83 Al ₂ O ₃ :300 H ₂ O:0,05 Na ₂ O:4,6 TMAOH	100	14	n.i.	40-100	171
NaY (FAU)	1,14 TMAOH:0,007 Na ₂ O:0,15 Al ₂ O ₃ :SiO ₂ :50 H ₂ O	60/100	1/1	1,6	20-300	172
NaY (FAU)	4,92 TMAOH:0,032 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :3,4 SiO ₂ :370 H ₂ O:13,6 EtOH	100	7	8,1	75 ⁽⁴⁾	173
NaY (FAU)	4,86 TMAOH:0,04 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :3,4 SiO ₂ :370 H ₂ O	100	4	n.i.	70-140	174
NaY (FAU)	SiO ₂ :0,24 Al ₂ O ₃ :0,06 Na ₂ O:3,6 TMAOH:62 H ₂ O	100	8	n.i.	55 ⁽⁴⁾	175

⁽¹⁾ TPA = cation tétrapropylammonium ; EtOH = éthanol ; TEA = cation tétraéthylammonium ; TBA = cation tétrabutylammonium ; TMA = cation tétraméthylammonium.

⁽²⁾ T est la température de synthèse hydrothermale. Dans le cas d'une synthèse hydrothermale en deux étapes, les deux températures et durées utilisées sont indiquées.

⁽³⁾ Rdt = Rendement massique, défini comme le rapport de la masse de zéolithe obtenue après synthèse sur la masse théorique maximale de zéolithe qui est peut être obtenue pour une composition de gel et un rapport molaire Si/Al donnés.

⁽⁴⁾ Seule la taille moyenne est indiquée.

⁽⁵⁾ Distribution bimodale de cristaux centrés autour de 14 nm (98 %) et de 60 nm (2 %).
n.i. = non indiqué.

I.4.b.2 Synthèse à partir de gels fortement alcalins

Une autre voie de synthèse consiste, à l'inverse, à travailler à des rapports molaires eau/hydroxyde de sodium faibles et en l'absence d'agent structurant. La cinétique de nucléation est ainsi fortement accélérée, prenant le pas sur la cinétique de croissance cristalline.¹⁷⁶ Le **Tableau 7** présente les résultats relevés dans la littérature.

Tab.7 : Zéolithes nanométriques synthétisées à partir de gels fortement alcalins

Zéolithe (type structural)	Composition molaire de la solution de départ	T (°C) ⁽¹⁾	Durée (jours)	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm)	Réf.
NaY (FAU)	6,5 Na ₂ O:9 SiO ₂ :0,6 Al ₂ O ₃ :150 H ₂ O	100	0,2	150-300	176
NaX (FAU)	5,5 Na ₂ O:4 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :190 H ₂ O	60	4	20-100	177
NaY (FAU)	9,6 Na ₂ O:14,4 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :289 H ₂ O	60	5	20-80	178
EMC-2 (EMT)	18,5 Na ₂ O:5,2 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :240 H ₂ O	30	1,5	6-15	179
EMC-2 (EMT)	17,5 Na ₂ O:5 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :340 H ₂ O	30	1,5	50-70	179
EMC-2 (EMT)	17,5 Na ₂ O:5 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :340 H ₂ O	30	MW ⁽²⁾	50-70	179

⁽¹⁾ T est la température de synthèse hydrothermale.

⁽²⁾ Le milieu réactionnel est chauffé durant 4 minutes sous irradiation microondes.

Les expériences confirment l'accélération de la cinétique de nucléation, les synthèses hydrothermales nécessitant des temps plus courts et des températures plus basses que dans le cadre des solutions claires pour obtenir une zéolithe cristallisée. Les rendements ne sont pas explicités. Cette voie de synthèse implique cependant, dans le cas de la zéolithe Y, une forte agglomération des cristaux liée au faible contrôle de la nucléation. De plus, la distribution de taille reste relativement large. Récemment, le LCS de Caen a mis au point une synthèse de nanocristaux zéolithiques de type structural **EMT** sans structurant et possédant un haut rendement massique. Cependant le faible rapport molaire Si/Al de la zéolithe obtenue, égale à 1,14, la rend peu attractive en catalyse sans la mise au point d'un procédé de désalumination spécifique.

I.4.b.3 Synthèse en espaces confinés ou nanoréacteurs

L'utilisation de matrices poreuses en synthèse de zéolithes vise à imposer une taille maximale, du même ordre de grandeur que le diamètre des pores de la matrice, aux cristaux en formation par contrainte stérique. Divers travaux ont été menés dans ce sens. Ils sont présentés dans le **Tableau 8**.

Ces matrices permettent ainsi d'obtenir des cristaux d'une taille maximale imposée, mais la distribution de taille globale est peu contrôlée. Les cinétiques de cristallisation sont proches de celles des synthèses classiques, cependant une forte agglomération des cristaux est observée, induite par la contrainte physique subie par les cristaux au sein de la porosité de la matrice. Le taux de cristallisation des zéolithes est affecté par ce système. Il convient également d'éliminer la matrice après synthèse, classiquement réalisé par un traitement thermique amplifiant le phénomène d'agglomération. Certaines études passent outre ce problème en utilisant une matrice thermoréversible.¹⁸²

Tab.8 : Zéolithes nanométriques synthétisées par l'utilisation de matrices poreuses

Zéolithe (type structural)	Matrice poreuse	Composition molaire de la solution de départ ⁽¹⁾	T (°C) ⁽²⁾	Durée (jours)	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm)	Réf.
Si-1 (MFI)	Noir de carbone	50 SiO ₂ :18 TPAOH:200 EtOH:0,15 Na ₂ O:390 H ₂ O	180	2	8-30	180
ZSM-5 (MFI)	Nanotubes de carbone	Al ₂ O ₃ :100 SiO ₂ :10 Na ₂ O:18 n-BTA:4700 H ₂ O	170	5	27	181
NaA (LTA)	Méthylcellulose thermoréversible	3,56 Na ₂ O:1,59 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :32 H ₂ O	80	0,125	20-180	182
NaX (FAU)	Méthylcellulose thermoréversible	3,67 Na ₂ O:1,65 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :84 H ₂ O	80	0,125	10-100	182
NaY (FAU)	Nanotubes de carbone	4,3 Na ₂ O:Al ₂ O ₃ :10 SiO ₂ :200H ₂ O	100	1	27	181

⁽¹⁾ TPA = cation tétrapropylammonium ; EtOH = éthanol ; n-BTA = n-butylamine.

⁽²⁾ T est la température de synthèse hydrothermale.

Une autre possibilité d'espace confiné consiste à utiliser des systèmes de microémulsion inverse. En microémulsion inverse, les zéolithes sont synthétisées au sein de gouttes d'eau stabilisées par l'usage d'un couple tensioactif-cotensioactif et dispersées dans un large volume d'huile : il s'agit d'un système triphasique.¹⁸³ La taille des cristaux est ainsi induite par la taille de ces nanoréacteurs dans lesquels ils sont synthétisés. Le **Tableau 9** présente quelques résultats relevés dans la bibliographie.

Tab.9 : Zéolithes nanométriques synthétisées par microémulsion inverse

Zéolithe (type structural)	Composition molaire de la solution de départ ⁽¹⁾	Système triphasique ⁽²⁾	T (°C) ⁽³⁾	Durée (jours)	Étendue de la distribution de taille des cristaux (nm)	Réf.
Si-1 (MFI)	SiO ₂ :0,09 TPAOH:5 H ₂ O	Heptane/eau/CO-720+butanol	95	4	300 ⁽⁵⁾	184
Si-1 (MFI)	SiO ₂ :0,09 TPAOH:20 H ₂ O	Heptane/eau/CO-520+butanol	95	5	100-300	185
Si-1 (MFI)	SiO ₂ :0,09 TPAOH:20 H ₂ O	Isooctane/eau/AOT+butanol	95	4	80-150	186
Si-1 (MFI)	SiO ₂ :3 TPAOH:89 H ₂ O	Cyclohexane/eau/POE+15-	100	2	25-70 ⁽⁶⁾	187
NaA (LTA)	5,85 Na ₂ O:2,7 SiO ₂ :Al ₂ O ₃ :182 H ₂ O	Cyclohexane/eau/CTABr+butanol	75	MW ⁽⁴⁾	40-80	183

⁽¹⁾ TPA = cation tétrapropylammonium.

⁽²⁾ Le système triphasique est présenté sous la forme solvant organique/eau/couple tensioactif+cotensioactif. CTABr = bromure de cetyltriméthylammonium ; POE = poly(oxyde d'éthylène) ; CO-(520,720) = poly(oxyde d'éthylène)(5, 12)nonylphényléther.

⁽³⁾ T est la température de synthèse hydrothermale.

⁽⁴⁾ Le milieu réactionnel est chauffé durant 20 minutes sous irradiation microondes.

⁽⁵⁾ Seule la taille moyenne est indiquée.

⁽⁶⁾ Étendue de la distribution de taille des cristaux centrée autour de 60 nm (87%).

La technique, adaptée à une activation par irradiation microondes, peut conduire à une cinétique de cristallisation très rapide. La taille finale des cristaux est étroitement liée au

couple tensioactif-cotensioactif utilisé. De plus, les nanocristaux ont tendance à s'agglomérer fortement entre eux, du fait de la contrainte stérique exercée sur les nucléi en croissance par le système émulsifié.¹⁸⁸ La **Figure 19** illustre le mécanisme de formation de ces cristaux agglomérés. Globalement, la synthèse en espaces confinés présente ce problème récurrent qu'il semble difficile d'éviter.

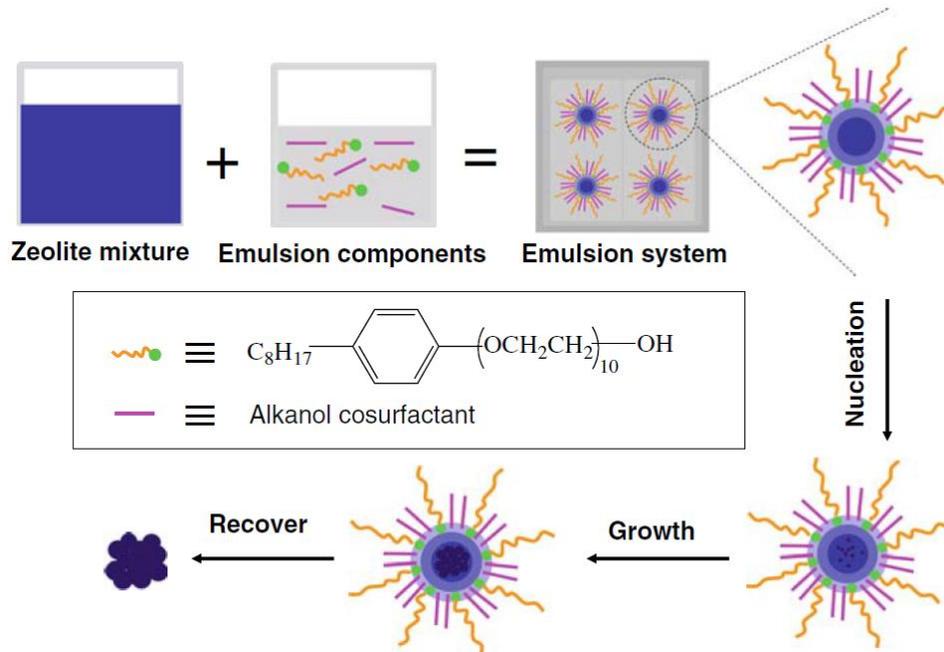


Fig.19: Mécanisme de synthèse de nanocristaux agglomérés en microémulsion inverse. Le tensioactif utilisé est l'OP-10 (poly(éthoxy)hexylphénol)¹⁸⁸

I.4.b.4 Synthèse à partir de précurseurs lamellaires

Bien que n'étant pas des matériaux purement nanométriques, la communauté scientifique porte un intérêt croissant pour les matériaux zéolithiques "bidimensionnels", c'est-à-dire dont une des dimensions est limitée à 2-3 nm (soit 1 à 2 mailles cristallographiques). Ces matériaux, reportés dans le **Tableau 10**, sont obtenus à partir de précurseurs lamellaires cristallisés. À la manière des nanofeuillets de zéolithe ZSM-5 obtenus par l'équipe de Ryoo,⁸⁴ ces matériaux zéolithiques "bidimensionnels" possèdent des propriétés catalytiques supérieures aux zéotypes "tridimensionnels" de même structure.¹⁸⁹⁻¹⁹⁰

À ce jour, les précurseurs lamellaires cristallisés de 10 structures zéolithiques ont été identifiés. Ces zéolithes possèdent toutes un système poreux mono- ou bidimensionnel. Récemment, Roth *et al.* ont mis en évidence la transformation post-synthèse d'un zéotype germanosilicate de type structural UTL en un précurseur lamellaire, l'IPC-1P, par la rupture des liaisons T-O-T formant les SBU d4R en conditions hydrothermales et en présence d'acide. Après calcination de ce précurseur, le matériau IPC-1 est obtenu.¹⁹¹ Un des défis actuels est de parvenir à obtenir les précurseurs lamellaires de zéolithes à fort intérêt en catalyse hétérogène, telles que les zéolithes Y, ZSM-5 et β .

Tab.10 : Matériaux zéolithiques synthétisés à partir de précurseurs lamellaires¹⁹²

Précurseur lamellaire	Zéotype 3D obtenu après calcination	Matériau 2D stabilisé par des piliers de silice	Précurseur stabilisé par silylation	Produit de délamination
MCM-22P	MCM-22 (MWW)	MCM-36	IEZ-MWW	ITQ-2 MCM-56
PREFER PLS-3	Ferrierite (FER)	ITQ-36	IEZ-FER	ITQ-6
MCM-65, -47 PLS-1, -4	CDS-1 (CDO)		IEZ-CDO	
EU-19	EU-20b (CAS) maj. NU-6(2) (NSI) min.			
NU-6(1)	NU-6(2) (NSI)	MCM-39		ITQ-18
RUB-18, -51 HLS	RUB-24 (RWR)			
RUB-15	Sodalite (SOD)			
RUB-39	RUB-41 (RRO)			
PreAFO	AlPO-41 (AFO)			

Historiquement, le premier précurseur lamellaire découvert est également le plus prolifique à l'heure actuelle : il s'agit de la MCM-22P.¹⁹³⁻¹⁹⁴ La **Figure 20** représente les différents matériaux obtenus à partir de ce précurseur, en fonction du traitement post-synthèse. Immédiatement à sa suite le matériau PREFER sera découvert en milieu fluoré, au sein du LMPC de Mulhouse.¹⁹⁵⁻¹⁹⁶ Leur calcination mène, respectivement, à l'obtention des zéolithes de type structural **MWW** et **FER** par simple condensation des groupements silanols de surface. Une contraction de l'ordre de 2 Å est alors constatée, correspondant à la disparition de l'espace interlamellaire.^{194,196} Mais il est également possible de préserver leur morphologie ainsi que leur taille par le biais de trois traitements différents. (1) Le premier consiste, après une première étape d'écartement généralement réalisée au moyen de tensioactifs, à incorporer des piliers de silice entre les feuillets du précurseur, au moyen d'une source de silice réactive. Après calcination, le matériau possède un espace interfeuillets expansé et est stable thermiquement (voir **Fig.20**, MCM-36). (2) Le deuxième, appelé délamination, consiste à briser l'ordre lamellaire des nanofeuillets par le biais d'une irradiation ultrasonore, avant calcination. Les connexions entre les feuillets sont alors rompues (voir **Fig.20**, ITQ-2). (3) Le dernier traitement est une silylation des précurseurs, les stabilisant en l'état. La distance interlamellaire et l'espace interfeuillets sont préservés (voir **Fig.20**, IEZ-MWW).

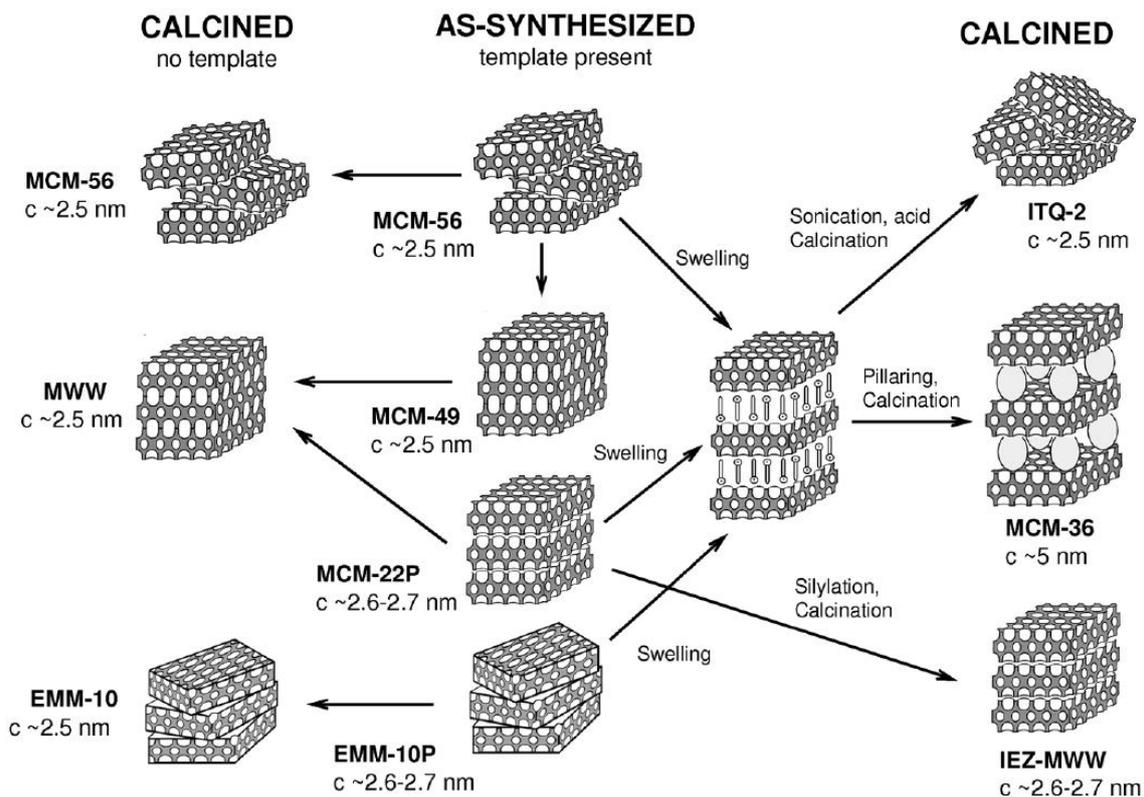


Fig.20: La MCM-22P, précurseur à de nombreux matériaux selon le traitement post-synthèse suivi. *c* désigne la distance interlamellaire¹⁸⁹

Les différentes méthodes usuelles d'obtention des nanozéolithes ayant été présentées, ainsi que leurs avantages et limitations, une deuxième partie est consacrée à l'utilisation de composés organiques comme inhibiteurs de croissance afin d'obtenir des particules de taille nanométrique.

I.4.c Les composés organiques inhibiteurs de croissance

I.4.c.1 Composés organiques et particules minérales

L'utilisation de composés organiques dans le but d'obtenir des particules minérales de morphologie, taille, polymorphisme ou agglomération contrôlées connaît un fort essor, mais reste une science délicate à appréhender. La modélisation moléculaire permet néanmoins d'anticiper leur action (interactions avec des éléments de la charpente, adsorption sur des faces cristallographiques préférentielles...) avec une certaine précision.¹⁹⁷⁻¹⁹⁸

I.4.c.1.i Les alcools et acides carboxyliques

Ces composés organiques sont parmi les plus utilisés pour le contrôle de la morphologie et du polymorphisme de différents minéraux. Ils s'adsorbent préférentiellement sur certaines faces des particules en formation avec lesquelles ils possèdent la plus forte affinité, inhibant leur croissance au profit des autres faces (orientation préférentielle). La **Figure 21** illustre ce principe. Ainsi, les acides maléique et citrique dirigent la formation de cristaux d'aragonite (CaCO_3) de morphologie "haltère",¹⁹⁹ alors que les alcools tels que

l'éthanol ou l'isopropanol empêchent l'agglomération de cristaux de vatérite (CaCO_3), et donc la formation de calcite.²⁰⁰ Différents polyalcools, tels que le xylitol et le sorbitol, ainsi que différents polyacides carboxyliques, tels que l'acide oxalique ou l'acide tartarique, bloquent l'agglomération de cristaux de gibbsite ($\text{Al}(\text{OH})_3$), résultant en l'obtention de cristaux isolés.²⁰¹

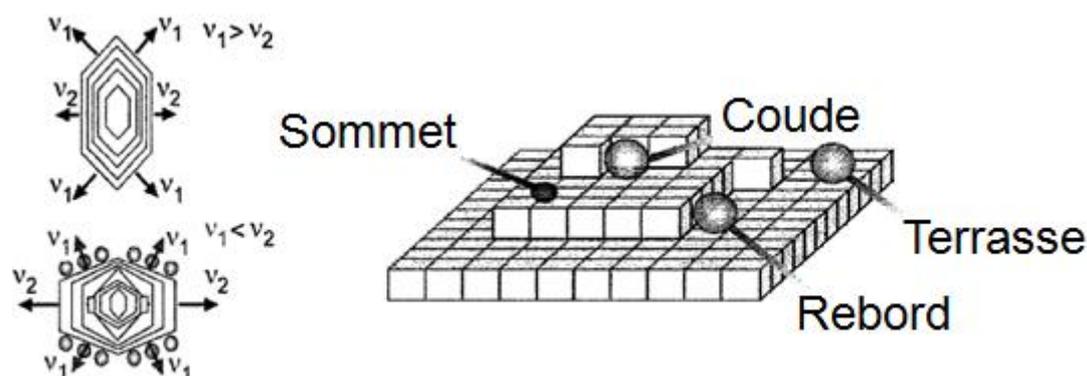


Fig.21 : Influence des composés organiques sur la morphologie et la taille des cristaux formés, selon le site d'adsorption préférentiel des composés²⁰² v_x ($x=1, 2$) représente les cinétiques de croissance des cristaux selon deux directions

Dans certains cas, ces composés organiques peuvent également inhiber la taille des particules formées. Le **Tableau 11** résume les résultats de la littérature. Il ne semble pas aisé de dégager une tendance précise, des distributions de taille très variables pouvant être obtenues par l'utilisation d'un même additif sur des particules minérales différentes. Le raisonnement semble ainsi se construire au cas par cas, ce qui renforce l'intérêt de la modélisation moléculaire couplée à une stratégie d'expérimentation à haut-débit. Une quantité importante de composés organiques est nécessaire dans la majorité des cas.

Tab.11: Nanoparticules synthétisées en présence d'alcools et d'acides carboxyliques inhibiteurs de croissance

Particule formée	Additif organique	Stœchiométrie des composés	Étendue de la distribution de taille des particules (nm)	Réf.
TiO_2	Alcool benzylique (BzOH)	42 BzOH : 1 TiCl_4	4,1 ⁽¹⁾	203
TiO_2	Acide oléïque (C_{17}COOH)	6 C_{17}COOH : 1 $\text{Ti}(\text{iPr})_4$	3-6	204
WO_3	Alcool benzylique (BzOH)	191 BzOH : 1 WCl_6	30-100	205
V_2O_5	Alcool benzylique (BzOH)	37 BzOH : 1 VOCl_3	25-50 et 150-250	205
CaCO_3	Alcool poly-vinyle (PVA)	1 PVA : 350 CaCl_2	20-50	206

⁽¹⁾ Seule la taille moyenne est indiquée.