

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté de Génie Mécanique et génie des Procédés
Département de Sciences des Matériaux

Mémoire de fin d'études pour l'obtention de grade de

MAGISTER

En Génie Mécanique

Option : Sciences des Matériaux

Présenté par

ASMAA MEROUANE

Sujet

ELABORATION ET CARACTERISATION DE
MATERIAUX ALUMINOPHOSPHATES ET
SILICOALUMINOPHOSPHATES

Soutenu publiquement le :

devant le jury composé de :

LEBAILI Soltane
NIBOU Djamel
CHEGROUCHE Salah
TAIBI Kamel
ABDI Saïd

Professeur à l'USTHB
Maître de conférence à l'USTHB
Maître de recherche au CRND (Draria)
Maître de conférence à l'USTHB
Maître de conférence à l'USTHB

Président
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Examineur

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Sciences et Génie des Matériaux (à la Faculté de Génie Mécanique et Génie des Procédés) de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene.

J'exprime mes remerciements aux responsables de l'institution pour m'avoir fourni les moyens de préparer cette thèse.

Que Monsieur NIBOU DJAMEL, Maître de conférence à l'U.S.T.H.B qui a accepté la direction de cette thèse, trouve ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'il a apporté à ce travail et l'aide précieuse qu'il a apporté dans la présentation de ce travail.

J'adresse mes remerciements à Monsieur le Professeur LEBAILI SOLTANE, qui m'a fait l'honneur d'accepter la présidence de la Commission d'examen, à Messieurs K.TAIBI et S. ABDI Maîtres de conférence à l'U.S.T.H.B et à Monsieur S. CHEGROUCHE Maître de recherche au CRND (Draria) qui ont accepté de faire partie de ce jury.

Je tien également à exprimer ma reconnaissance et à adresser mes remerciements à Monsieur ACHACHE, Chargé de cours à l'U.S.T.H.B (Institut de Chimie Industrielle), pour m'avoir aidé tout au long de ce travail, ainsi qu'à tout le personnel du Laboratoire.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE THEORIQUE	
CHAPITRE I	
CONSIDERATION GENERALE SUR LES MATERIAUX MICROPOREUX	3
I.1. Historique	3
I.2. Classification des matériaux microporeux	4
I.3. Structure de quelques matériaux $AlPO_4$ -n et dérivées	7
I.3.1. Structure du matériau $SiAlPO$ -11	7
I.3.2. Structure du matériau $SAPO$ -31	8
I.3.3. Structure du matériau $SAPO$ -41	9
I.3.4. Structure du matériau $AlPO$ -50	10
CHAPITRE II	
METHODES D'ELABORATION DES MATERIAUX MICROPOREUX	11
II.1. Méthode d'élaboration des aluminophosphates et dérivés	11
II.2. Mécanismes de formation	12
II.3. Produits et réactifs utilisés	13
II.4. Calcul des masses pondérales des réactifs	15
II.5. Méthodes d'identification des phases élaborées	17
II.5.1. Diffraction des rayons X	17
II.5.2. Microscopie électronique à balayage	17
II.5.2.1. Principe	18
II.5.3. Emission de rayons X (EDAX)	21
II.5.4. Spectroscopie infrarouge	22
II.5.5. Etude par résonance magnétique (RMN)	23
II.5.5.1. Généralités	24
II.5.5.2. Les noyaux qui peuvent être étudiés par RMN	25
II.5.5.3. Fréquence de LARMOR	25
II.5.5.4. Déplacement chimique	26

CHAPITRE III

PROCEDE D'ELABORATION DES MATERIAUX SOLIDES MICROPOREUX	28
III.1. Matériau $\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	28
III.1.1. Réactifs et procédure de l'élaboration	28
III.2. Matériau AFY (AlPO-50)	30
III.2.1. Réactifs et procédure de l'élaboration	30
III.3. Matériau (SAPO-31)	32
III.3.1. Réactifs et procédure de l'élaboration	32
III.4. Matériau AEL (SAPO-11)	34
III.4.1. Réactifs et procédure de l'élaboration	34
III.5. Matériau AFO (SAPO-41)	36
III.5.1. Réactifs et procédure de l'élaboration	36
III.6. Matériau AFO (CoAPO-41)	38
III.5.1. Réactifs et procédure de l'élaboration	38
III.7. Autoclave d'élaboration	40

PARTIE RESULTATS ET DISCUSION

CHAPITRE IV

CARACTERISATION DES MATERIAUX SOLIDES ELABORES	41
IV.1. Condition d'obtention	41
IV.2. Identification des phases obtenues par diffraction des rayons X	42
IV.3. Spectroscopie infrarouge	48
III.4. RMN du solide des matériaux aluminophosphates et silicoaluminophosphates..	51
III.5. Détermination de la composition des matériaux par analyse de dispersion des rayons X	61
IV.6. Morphologie des matériaux par MEB	69
CONCLUSION GENERALE	75
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	78

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, les matériaux solides microporeux occupent une place privilégiée dans le domaine industriel. Ces derniers furent parmi les premiers solides à être utilisés dans les sciences des matériaux et le génie des procédés. En comparaison avec les matériaux cristallins inorganiques, les matériaux solides microporeux possèdent des propriétés physico-chimiques et mécaniques très intéressantes à savoir:

- Un caractère microporeux avec des dimensions de pores uniformes [1],
- Une sélectivité de forme qui permet à certaines molécules de gaz ou d'hydrocarbures dont leurs diamètres critiques est inférieure ou égales à celui du cristal de diffuser à l'intérieur des pores de celui-ci [2],
- Des propriétés d'échange d'ions qui permettent de réaliser des réactions d'échange d'ions [3-4],
- La possibilité de développer une réactivité de surface qui leurs permettent une utilisation dans la catalyse hétérogène,
- Une stabilité thermique élevée,
- Une bonne résistance à l'écrasement.

Les matériaux solides microporeux sont aussi utilisés comme adsorbants [5] et dans le traitement des eaux usées et des effluents nucléaires [6-7]. L'exploitation industrielle de ces solides nécessite souvent leur élaboration. Ils sont obtenus par cristallisation hydrothermale de gels à base d'aluminium, de phosphate et ou de silicium et de métaux alcalins actifs à différentes températures et pressions. Il s'agit des hydroxydes alcalins (NaOH), des formes actives d'alumine (Al_2O_3), de silice (SiO_2) et de phosphore (H_3PO_4) [8].

L'élaboration des matériaux solides microporeux, la connaissance des différents paramètres de leurs obtentions et leur caractérisation par différentes techniques sont l'objet de du présent travail.

Dans la partie consacrée à la théorie, nous traiterons l'étude bibliographique détaillée sur les matériaux solides microporeux de types aluminophosphates et silicoaluminophosphates.

Dans la partie expérimentale, nous donnerons :

- Les modes d'élaborations des matériaux $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AIPO-50, SiAPO-41, CoAPO-41, SiAPO-11 et SiAPO-31.
- Les techniques de caractérisations utilisées: DRX, MEB, FTIR, Analyse par EDAX.

Enfin, dans la dernière partie nous traiterons l'interprétation des résultats et leurs discussions et nous terminerons par une conclusion ainsi que des perspectives.

I. CONSIDERATION GENERALE SUR LES MATERIAUX MICROPOREUX

I.1. Historique

En 1756, un minéralogiste suédois a remarqué que certaines roches avaient d'étranges propriétés : quand elles étaient chauffées, elles perdaient de l'eau sous forme de vapeur. Il les a donc appelées zéolithes : «les pierres qui bouillent» en grec.

La première synthèse hydrothermale d'une zéolite levynite a été rapportée par Clair Deville, en 1896. En absence de moyens d'identification performante la nature des phases obtenues ne pouvait être déterminée avec certitudes et ce n'est qu'en 1896 qu'on a commencer à développer la structure de ces matériaux, dans cette année Freidel développa l'idée que la structure d'une zéolite déshydratée consiste en un squelette ouvert spongieux après avoir observé que certains produits ont été piégés. En 1927, Leonard a décrit la première utilisation des rayons X pour l'identification des zéolites. Les premières structures de zéolites ont été identifiées par Taylor et Pauling en 1930 [9]. Dans les années 40 des articles ont été publiées par Barrer concernant la synthèse et l'adsorption par zéolites [10].

Des recherches dans les laboratoires de la société Union Carbide ont été effectuées afin de développés des synthèses, les chercheurs ont envisagé l'utilisation des propriétés de tamis moléculaires pour séparer des gaz de l'air. Ces travaux ont encouragé d'autres chercheurs et sociétés à travers le monde pour s'intéresser à ces matériaux et les développés d'avantage.

En 1962 la firme Mobile Corporation avait introduit l'utilisation de la Faujasite dans le craquage catalytique [11].

Les essais de synthèses dans différents laboratoires ont été activement poursuivis et réalisés durant les années 80, ce qui aboutit à de nouvelles structures de zéolites.

En 1982 Wilson de Union carbide [8] a décrit des nouveaux tamis moléculaires, soit des phases de type aluminophosphates microporeux et leurs dérivés.

De cette façon, l'utilisation des matériaux microporeux s'étale dans de nombreux procédés industriels et ça grâce aux propriétés et structures remarquables que présentent ces matériaux.

I.2. CLASSIFICATION DES MATERIAUX MICROPOREUX

Ces matériaux sont des solides poreux ayant des diamètres de dimensions variant de 0,3 à 2,0 nm. Les matériaux tels les zéolites, charbons, verres et oxydes se situent dans cette catégorie. Certains sont cristallins et présentent des pores uniformes comme c'est le cas des zéolites. Par contre les autres sont amorphes tels les charbons.

Selon la littérature [12-13], la classification des tamis moléculaires poreux est comme suit:

a. Les zéolites à base d'aluminosilicates

Dans ce groupe de tamis moléculaire, on peut classer les zéolites à faible rapport molaire Si/Al (1 à 1,5) telles les A et X; de rapport molaire Si/Al moyen (2 à 5) telles les zéolites naturelles: ériionite, chabazite, clinoptilolite et la mordenite et les zéolites synthétiques: Y, L, mordenite à large pore et oméga. Dans le même ordre d'idée, sont aussi classer les zéolites riche en silicium (Si/Al = 10 à 100) telles les ZSM-5 issues directement par synthèse et les zéolites Y, mordenite et ériionite obtenues après modification de leurs structures thermochimiquement [12].

b. Les tamis moléculaires à base d'aluminophosphates

Depuis 1982-1986, 13 éléments du tableau périodique ont été incorporés dans la structure d'aluminophosphate de base [13]. Ces éléments sont: Li, Be, B, Mg, Si,

Ti, Mn, Fe, Co, Zn, Ga, Ge et As. Ces nouveaux matériaux poreux désignés par AlPO_4 comprennent plus plusieurs structures et de centaines de compositions. Certaines aluminophosphate ($\text{AlPO}_4\text{-n}$) ont des structures topologiques analogues à celles des zéolites telles la chabazite (34, 44, 47), l'érieronite (17), la gismondite (43), la levynite (35), la linde Type A (42), la faujasite (37) et la sodalite (20). Les structures de ces matériaux sont, en général, poreuses et les dimensions de leurs diamètres des canaux varient entre 0,3 et 0,8 nm. La structure de la VPI-5, rapportée par M.E. Davis et al. [14], est le seul matériau qui dispose de canaux unidimensionnels de 18 anneaux avec un diamètre de pore libre de 1,25 nm.

La composition d'aluminophosphate exprimée en terme d'oxyde est :

$x \text{R} \cdot y \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z \text{P}_2\text{O}_5 \cdot w \text{H}_2\text{O}$, où R est une amine ou un cation quaternaire.

Les caractéristiques de ces tamis moléculaires sont très variées. Ils se manifestent par une diversité de structures avec $\text{Al/P} = 1$, de large pore et des volumes poreux dépassant dans certains cas celles des zéolites. Ils ont des squelettes de base neutres et une très bonne stabilité thermique (1000°C).

c. Les silicoaluminophosphates (SAPO)

Les silicoaluminophosphates dérivées des aluminophosphates ont une composition anhydre qui se représente comme suit: $\text{R} (\text{Si}_x\text{Al}_y\text{P}_z)\text{O}_2$ où x, y et z sont les fractions molaires des éléments du squelette respectivement. Dans la famille des SAPO, on trouve des structures similaires à la VPI-5 à 18 anneaux telle la Si-VPI-5, d'autres avec des pores importants (SAPO-5), moyens (SAPO-37 et petits (SAPO-34).

La substitution du silicium dans les sites hypothétiques du phosphore produit une charge négative dans le squelette et permet ainsi de générer des propriétés d'échange d'ions et d'acidité [15-16].

d. Les métalloaluminophosphates (MeAPO)

Dans la famille des métalloaluminophosphates, la composition du squelette contient un métal, un aluminium et un phosphore. On trouve des métaux bivalents (Co, Fe, Mg, Mn et Zn) et trivalents (Fe). Comme les SAPO, les MeAPO manifestent beaucoup de structures et une diversité de compositions [17].

Ces matériaux ont aussi des propriétés similaires à celles des SAPO. Par contre, Leur stabilité thermique et hydro thermique sont inférieures ou égales à celles des tamis moléculaires $AlPO_4$ et SAPO. Ils exhibent une composition de formule générale $0-0,3R (Me_x Al_y P_z) O_2$. La fraction molaire x du métal varie de 0,01 à 0,25.

La figure 1 montre une représentation schématique de la relation entre les matériaux $AlPO_4$ et dérivées [13].

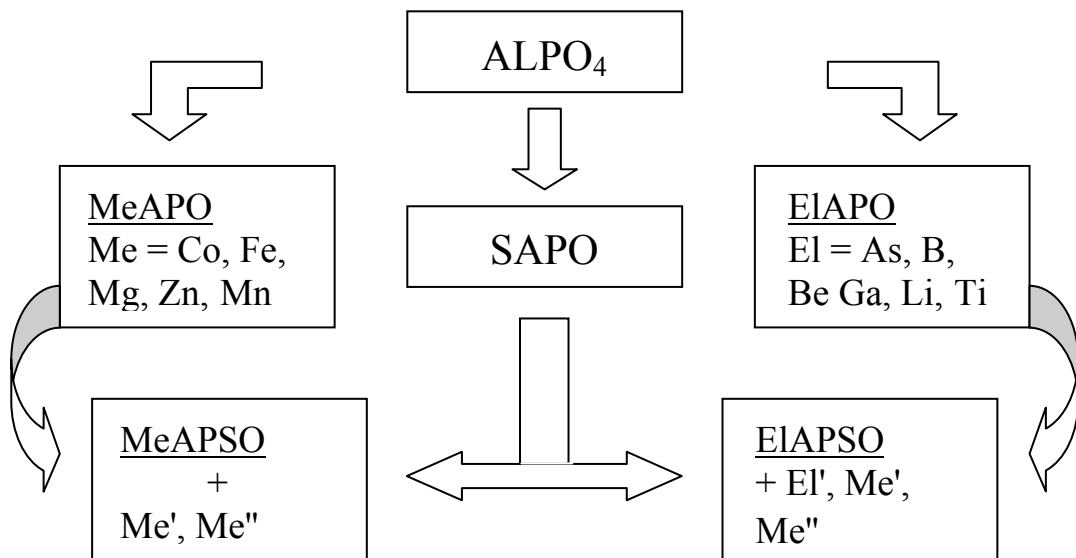


Figure 1. Représentation schématique des matériaux $AlPO_4$ -n et dérivées

I.3. STRUCTURE DE QUELQUES MATERIAUX $\text{AlPO}_4\text{-n}$ ET DERIVEES

I.3.1. Structure du matériau SiAlPO-11

Ce matériau a une structure orthorhombique qui se compose d'unités secondaires de construction de type 6-2 ayant les données cristallographiques suivantes:

- $Ibm2$, $a = 13,534 \text{ \AA}$, $b = 18,482 \text{ \AA}$, $c = 8,370 \text{ \AA}$.
- Densité de la charpente : $19,1 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

La charpente est constituée par des cavités à base de 10 anneaux ayant des dimensions de $4,0 \times 6,5 \text{ \AA}$ comme le montre la figure 2 (b). La structure est de type AEL (en anglais, Aluminophosphate ELEVEN).

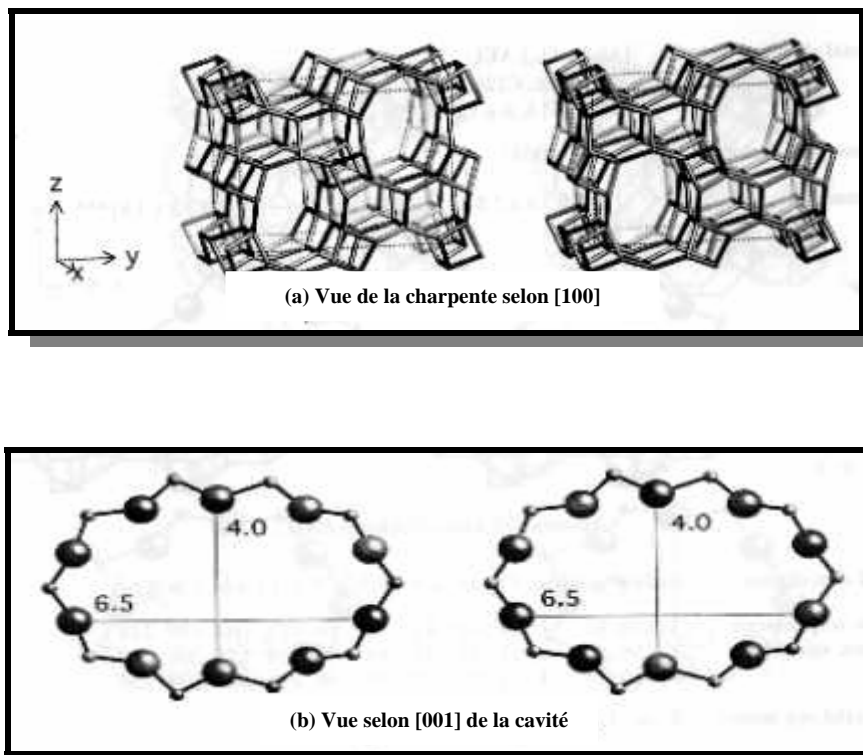


Figure 2. (a) Vue stéréographique et (b) coupe schématique des cavités de la structure AEL [18]

I.3.2. Structure du matériau SAPO-31

Ce matériau a une structure trigonale qui se compose d'unités secondaires de construction de type 6 ou 4 ayant les données cristallographiques suivantes:

- $R3m$, $a = 20,9 \text{ \AA}$, $c = 5,1 \text{ \AA}$.
- Densité de la charpente : $19,2 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

La charpente est constituée par des cavités à base de 12 anneaux ayant des dimensions de $5,4 \times 5,4 \text{ \AA}$ comme le montre la figure 3 (b). La structure est de type ATO (en anglais, Aluminophosphate Thirty One).

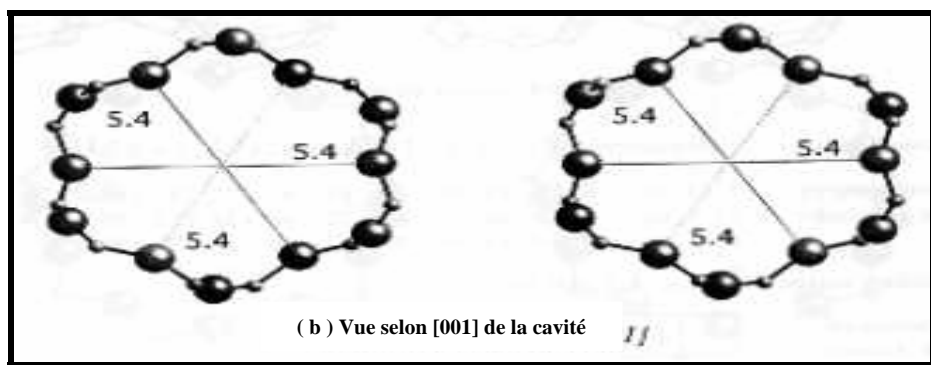
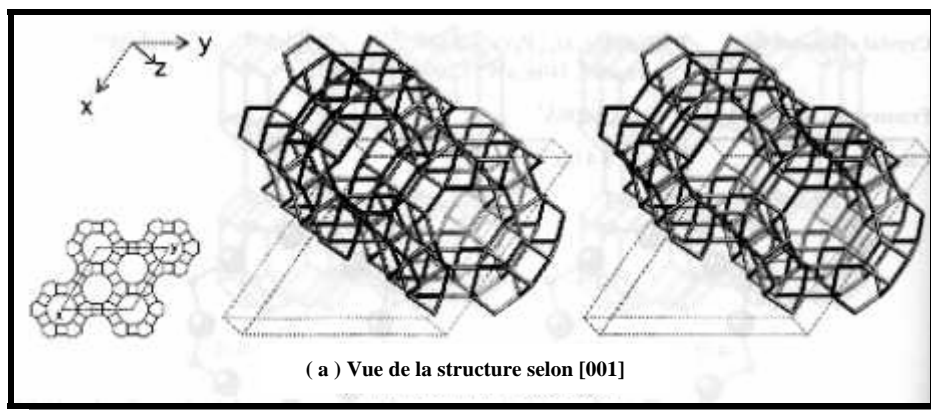


Figure 3. (a) Vue stéréographique et (b) coupe schématique des cavités de la structure ATO [18]

I.3.3. Structure du matériau SAPO-41

Ce matériau a une structure monoclinique qui se compose d'unités secondaires de construction de type 2-6-2 ou 4-1 ayant les données cristallographiques suivantes:

- $P112_1$, $a = 9,7189 \text{ \AA}$, $b = 13,792 \text{ \AA}$, $c = 8,359 \text{ \AA}$, $\gamma = 110,6^\circ$.
- Densité de la charpente : $19,1 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

La charpente est constituée par des cavités à base de 10 anneaux ayant des dimensions de $4,3 \times 7,0 \text{ \AA}$ comme le montre la figure 4 (b). La structure est de type AFO (en anglais, Aluminophosphate Forty One).

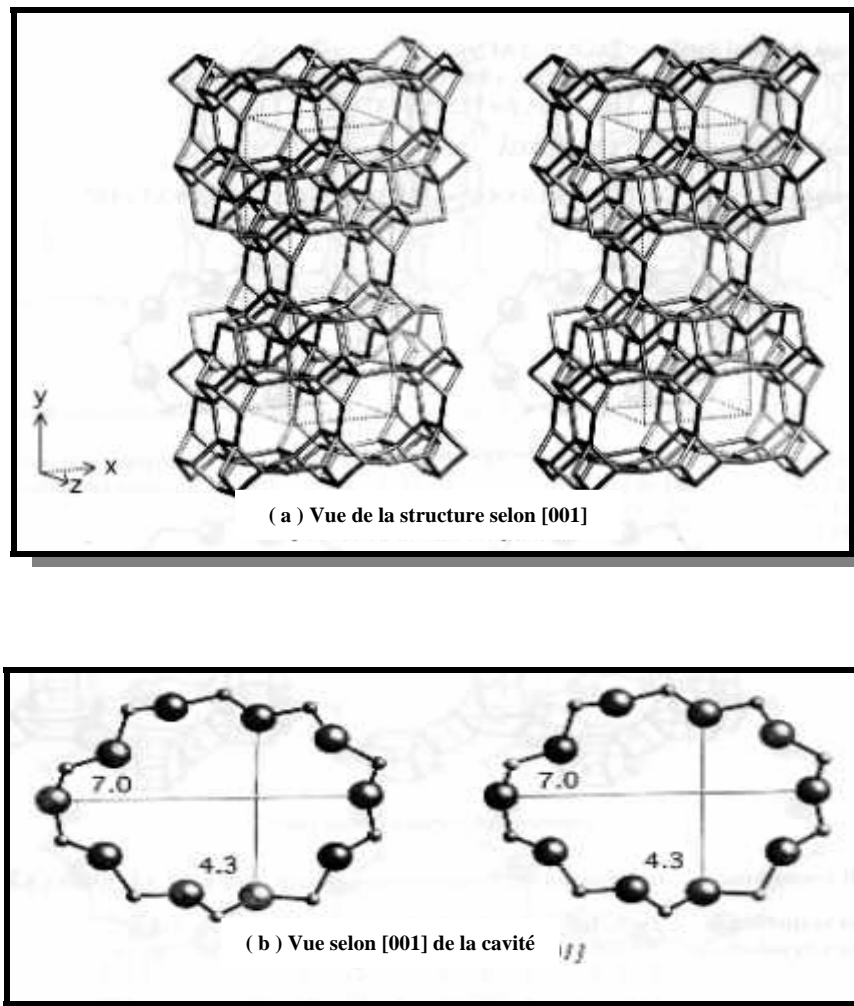


Figure 4. (a) Vue stéréographique et (b) coupe schématique des cavités de la structure AFO [18]

I.3.4. Structure du matériau AIPO-50

Ce matériau a une structure trigonale qui se compose d'unités secondaires de construction de type 4-4 ou 4 ayant les données cristallographiques suivantes:

- P3, $a = 12,747 \text{ \AA}$, $c = 9,015 \text{ \AA}$,
- Densité de la charpente : $12,6 \text{ T}/1000 \text{ \AA}^3$.

La charpente est constituée par des cavités à base de 12 anneaux ayant des dimensions de $6,1 \times 6,1 \text{ \AA}$ et/ou à base de 8 anneaux ayant des dimensions de $4,0 \times 4,3 \text{ \AA}$ comme le montre la figure (5.b). La structure est de type AFY (en anglais, Aluminophosphate Fivty).

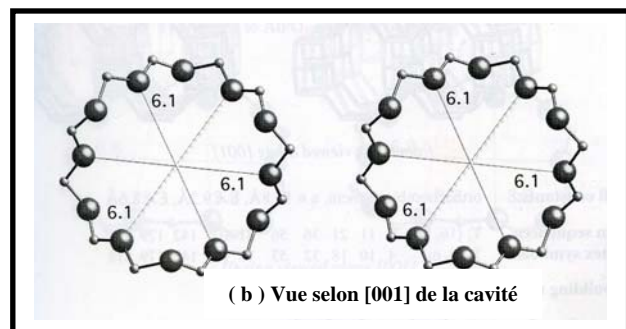
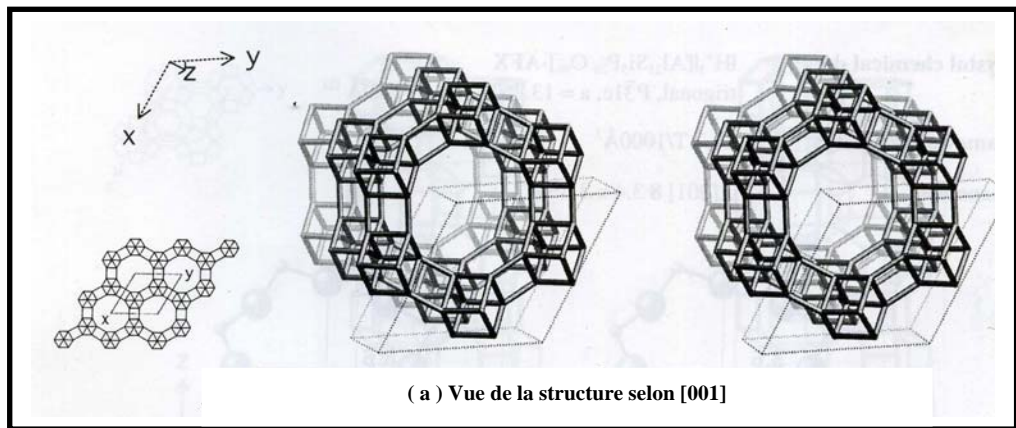


Figure 5. (a) Vue stéréographique et (b) coupe schématique des cavités de la structure AFI [18]

II. METHODES D'ELABORATION DES MATERIAUX MICROPOREUX

II.1. METHODE D'ELABORATION DES ALUMINOPHOSPHATES ET DERIVES

Généralement, les phases aluminophosphates et dérivés s'obtiennent soit par synthèse directe ou par modification [19-24]. Dans le premier cas, la composition du mélange réactionnel sera comme suit:



où R: structurant organique (amine aliphatique, cyclique, aromatique, Alk_4N^+ , ..)

T^{III} : Al, Ga, B, Fe

T^{IV} : Si, Ti

Me^{II} : Mg, Mn, Fe, Co, Zn

El : Li, Be, B, Cr, Fe, Ga, Ge, Ti, V, As, Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Zn.

a et f : toujours différents de zéro

b différent de 0 : $AlPO_{4-n}$, $GaPO_{4-n}$, BPO_4 , FePO, BAPO.

c différent de 0 et b différent de 0: SAPO-n, TAPO-n, TAPSO, MCM.

d différent de 0 et b différent de 0: MAPO-n, MnAPO-n, CoAPO-n, ZAPO-n

e différent de 0 et b différent de 0: EIPO-n

Dans le deuxième cas, l'obtention de phases aluminophosphates et dérivés s'effectue par incorporation de B, Si, Ti dans l' $AlPO_4$ par traitement avec BBr_3 , $SiCl_4$, $TiCl_4$ gazeux. Pendant l'élaboration de ces phases solides, trois importants paramètres sont en général pris en considération, le pH du milieu de synthèse, la température et la durée de chauffage. En ce qui concerne le pH initial, la valeur optimale est comprise entre 3 et 8. Ce dernier est également, fonction de nombreux

paramètres telles la réactivité de la source Al_2O_3 , teneurs en H_3PO_4 , structurant organique et présence de CH_3COO^- . Par contre, la valeur optimale du pH final est comprise entre 8 et 10. A pH inférieur à 3, les matériaux obtenus sont des phases de type AlPO_4 fermé (berlinite) ou $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ [25].

Le domaine optimal de température de synthèse quant à lui est compris entre 100 et 200°C [20]. Pour des températures inférieures à 100°C, les phases obtenues sont de type $\text{AlPO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$. Des températures de synthèses dépassant 200°C favorisent l'obtention de phases fermés [26]. La durée optimale de chauffage varie selon le type de matériau voulu. Généralement, elle est comprise entre quelques heures et 10 jours. Mais si la synthèse s'effectue sous agitation, la durée de chauffage pourrait être diminué.

II.2. MECANISMES DE FORMATION

La formation des aluminophosphates et de leurs dérivés a eu lieu habituellement dans un milieu complexe contenant l'eau et les sources d'aluminium, de phosphore et d'agent structurant. La réaction passe généralement par la phase amorphe (contenant au moins un liquide et un gel solide amorphe) avant d'accéder à l'étape de cristallisation. Certains scientifiques admettent que la cristallisation a lieu grâce à une réorganisation progressive de la phase solide sans que la solution participe directement au processus. D'autres préconisent que la formation des cristaux a lieu en solution, l'apparition de germes cristallins et leur croissance étant le résultat des réactions de condensations entre les espèces présentes en solution [27]. Le renouvellement de ces espèces se fait par dissolution du gel dans la phase liquide.

Le principe d'élaboration se compose des étapes suivantes :

a. Agitation

Pour maintenir une bonne homogénéité de la température, une agitation est souhaitable dans certains cas, mais pas obligatoire dans d'autres cas.

b. Mûrissement

Il est nécessaire de laisser « mûrir » le mélange réactionnel avant de le porter à la température de cristallisation. Ce mûrissement consiste à laisser reposer le gel pendant une durée déterminée à la température ambiante et sans agitation.

c. Germination

La germination est une étape importante dans l'élaboration d'un matériau, car d'une part, elle est le siège de la phase cristalline et d'autre part son bon déroulement dépend de plusieurs paramètres tel que l'agitation, la pression, la température et le mûrissement éventuel. Dans notre cas, l'opération est réalisée dans un réacteur en acier inoxydable chemisé de téflon étanche.

II.3. PRODUITS ET REACTIFS UTILISES

Dans l'élaboration de matériaux microporeux aluminophosphates et dérivés on utilise, généralement, les réactifs suivant :

Al₂O₃ : les sources d'aluminium sont utilisées souvent sous forme de :

- Pseudo-boehmite (74,2% Al₂O₃, 25,8% H₂O)
- L'isopropoxyde d'aluminium (catapal)

- dans nos synthèses nous avons utilisés la Catapal B, qui est une source très active et de bonne pureté.

SiO₂ : la silice est généralement utilisée comme élément de substitution pour obtenir des silicoaluminophosphates et leurs dérivés. La source de silicium est introduite sous forme de silice colloïdale de SiO₂ (Ludox AS-40 (40% SiO₂, 60% H₂O)).

P₂O₅ : la source de phosphore est utilisée sous forme d'acide orthophosphorique H₃PO₄ à 85% (Merck et Fluka).

H₂O : l'eau est un constituant essentiel du mélange réactionnel. Jusqu'à présent, on ne connaît pas de synthèse en absence d'eau. L'eau est responsable de la formation des microporosités et intervient directement dans la formation de la structure. Elle joue également le rôle de solvant en permettant la mobilité des espèces actives résultant de la dissolution de la phase amorphe (gel) et leur arrangement autour de l'agent structurant pour donner la forme cristalline.

Agent structurant : les agents structurant ont été utilisés pour la première fois dès 1982 par R.M.BARRER [10] et son équipe pour développer de nouvelles phases d'aluminophosphates microporeux cristallins. Certaines synthèses ont eu lieu par addition de molécules organiques dites «TEMPLATE » qui ont un effet structurant. Il faut noter que chaque type d'agent structurant peut conduire à la formation d'un ou plusieurs types structuraux (tableau 1) et inversement chaque type de structure peut être obtenu à partir d'un ou plusieurs types d'agent structurant

Tableau 1. Relation structurant-type structurant [10].

Type de structure	Nombre de structurant	Exemple de structurants
5	> 25	(n-C ₃ H ₇) ₃ N
11	> 7	(n-C ₃ H ₇) ₂ NH
17	4	Quinuclidine
34	3	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺
47	3	Diéthyléthanamine
20	3	(CH ₃) ₄ N ⁺
36	2	(C ₃ H ₇) ₃ N
31	2	(n-C ₃ H ₇) ₂ NH
41	2	(n-C ₃ H ₇) ₂ NH
16	2	Quinuclidine
18	1	(C ₂ H ₅) ₄ N ⁺
37	1	(n-C ₃ H ₇) ₂ N ⁺ + (CH ₃) ₄ N ⁺
44	1	Cyclohexylamine
46	1	(n-C ₃ H ₇) ₂ NH
50	1	(n-C ₃ H ₇) ₂ NH

Le changement d'autres paramètres de synthèse (température de chauffage, durée de chauffage, élément de substitutions...) permet d'obtenir une structure donnée.

II.4. CALCUL DES MASSES PONDERALES DES REACTIFS

Nous rappelons dans ce qui suit le calcul des masses pondérales des réactifs utilisés lors de l'élaboration des matériaux zéolitiques à partir de la composition du mélange réactionnel de départ [21].

Soit un gel de composition : $x \text{ Al}_2\text{O}_3$, $y \text{ SiO}_2$, $z \text{ P}_2\text{O}_5$, $a \text{ R}$, $w \text{ H}_2\text{O}$ où x , y , z , a et w sont des coefficients stœchiométriques et R est un structurant organique. Chaque réactifs utilisé possède une pureté (%) et une teneur en eau (% H_2O). les réactifs sont présentés sous formes d'oxydes et présentent les masses moléculaires suivantes : MAl_2O_3 , MSiO_2 , MP_2O_5 , MR et MH_2O .

Selon la stœchiométrie du gel, ces masses correspondent à $x \text{ MAl}_2\text{O}_3$, $y \text{ MSiO}_2$, $z \text{ MP}_2\text{O}_5$, $a\text{MR}$ et $w \text{ MH}_2\text{O}$ respectivement.

Généralement l'élaboration du matériau s'effectue dans un réacteur. Si nous supposons que la capacité du réacteur est de 1000 ml, la quantité totale des réactifs de départ (gel) doit occuper les 2/3 de la capacité totale de ce dernier. Ce facteur lié à la quantité des réactifs et à la capacité totale du réacteur est appelé « fraction engagée fe ». A titre d'exemple, pour un réacteur de 100 ml, elle est de 0,06 et la composition pondérale du gel est donc calculée en fonction de cette valeur de (fe). Les nouvelles masses des réactifs sont alors égales à :

$$m\text{Al}_2\text{O}_3 = x\text{MAl}_2\text{O}_3 \text{ fe}, \quad m\text{SiO}_2 = y\text{MSiO}_2 \text{ fe}, \quad m\text{P}_2\text{O}_5 = z\text{MP}_2\text{O}_5 \text{ fe}, \quad m\text{R} = a\text{MR} \text{ fe} \text{ et} \\ m\text{H}_2\text{O} = w\text{MH}_2\text{O} \text{ fe}$$

En ce qui concerne la masse réelle d'eau engagée dans le gel de départ, nous devons tenir compte de toutes les quantités d'eaux provenant des différents réactifs utilisés dans l'élaboration. Dans ce stade, la pureté de chaque réactif (% H_2O) intervient et ces quantités d'eaux (q_e) sont égales à :

$$q_e(\text{Al}_2\text{O}_3) = m\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{fe} \text{ MAl}_2\text{O}_3, \quad q_e(\text{SiO}_2) = m\text{SiO}_2 - \text{fe} \text{ MSiO}_2, \quad q_e(\text{P}_2\text{O}_5) = \\ m\text{P}_2\text{O}_5 - \text{fe} \text{ MP}_2\text{O}_5 \text{ et } q_e(\text{R}) = m\text{R} - \text{fe} \text{ MR}.$$

La masse réelle d'eau est :

$$(m\text{H}_2\text{O})_{\text{réelle}} = w \text{ MH}_2\text{O} - [q_e(\text{Al}_2\text{O}_3) + q_e(\text{SiO}_2) + q_e(\text{P}_2\text{O}_5) + q_e(\text{R})].$$

II.5. METHODES D'IDENTIFICATION DES PHASES ELABOREES

II.5.1. Diffraction des rayons X

La détermination de la structure cristalline des matériaux microporeux s'effectue sur poudre par diffraction des rayons X. Cette méthode de caractérisation et d'identification des substances solides reste jusqu'à présent la plus utilisée et la plus précise, elle est basée sur le fait, que chaque structure cristalline se caractérise par son propre spectre de diffraction [28].

Généralement la loi de Bragg est utilisée afin de déterminer les différentes distances inter réticulaires des matériaux solides. Elle est exprimée par la relation suivante : $n \lambda = 2 d \sin \theta$.

Nous avons utilisé un appareil de DRX de type Brucker (siemens) D5005. La longueur d'onde du faisceau utilisée est 1,54184 Å correspondant à la raie K_{α} du cuivre.

II.5.2. Microscopie électronique à balayage

Le pouvoir séparateur d'un microscope optique est limité par la longueur d'onde de la lumière visible ; aucun détail de dimension supérieure à 0,2 μm ne peut être observé. Aussi l'utilisation de particules accélérées de plus courte longueur d'onde associée permet-elle d'augmenter le grossissement. Le choix d'**électrons accélérés**, pour produire un rayonnement de courte longueur d'onde, est déterminé par plusieurs critères :

- La masse faible de ces particules qui peuvent être accélérées et focalisées au moyen de champ électrique ou magnétique
- Une source d'électrons est aisée à mettre en œuvre
- Les électrons sont plus facilement focalisés que les particules plus lourdes

- L'interaction des électrons avec la matière est plus faible que pour des particules plus lourdes

Il existe deux types de microscopes électroniques :

- **à transmission** : ils ne permettent d'observer que des échantillons d'épaisseur suffisamment faible pour être transparents aux électrons (quelques dizaines de nanomètres)
- **à réflexion** : opère à la surface d'objets massifs

Ces microscopes sont dits **à balayage** lorsque l'image est obtenue **point par point** (6 à 10 nm).

II.5.2.1. Principe

Le principe du balayage consiste à explorer la surface de l'échantillon par lignes successives et à transmettre le signal du détecteur à un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident.

Les microscopes à balayage utilisent un faisceau très fin qui balaie point par point la surface de l'échantillon.

■ **Interactions du faisceau électronique avec l'échantillon**

Sous l'impact du faisceau d'électrons accélérés, des électrons rétro diffusés et des électrons secondaires émis par l'échantillon (schéma 1) sont recueillis sélectivement par des détecteurs qui transmettent un signal à un écran cathodique dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'objet [29].

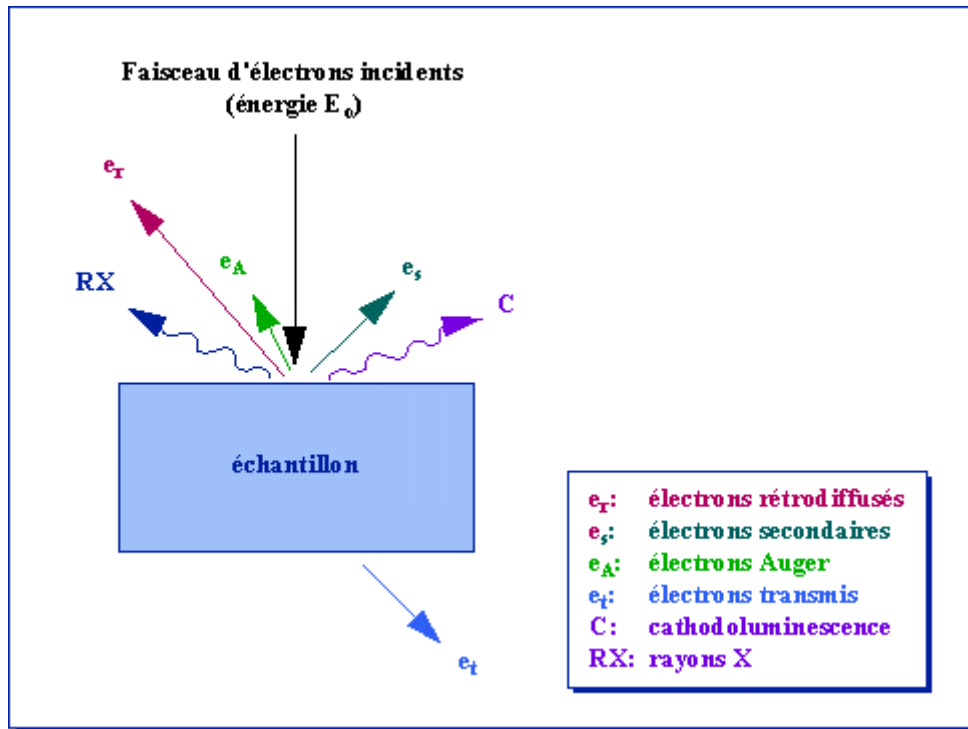


Schéma 1. Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

En pénétrant dans l'échantillon, le fin pinceau d'électrons diffuse peu et constitue un volume d'interaction (schéma 2) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique de l'échantillon. Dans ce volume, les électrons et les rayonnements électromagnétiques produits sont utilisés pour former des images ou pour effectuer des analyses physico-chimiques. Pour être détectés, les particules et les rayonnements doivent pouvoir atteindre la surface de l'échantillon. La profondeur maximale de détection, donc la résolution spatiale, dépend de l'énergie des rayonnements.

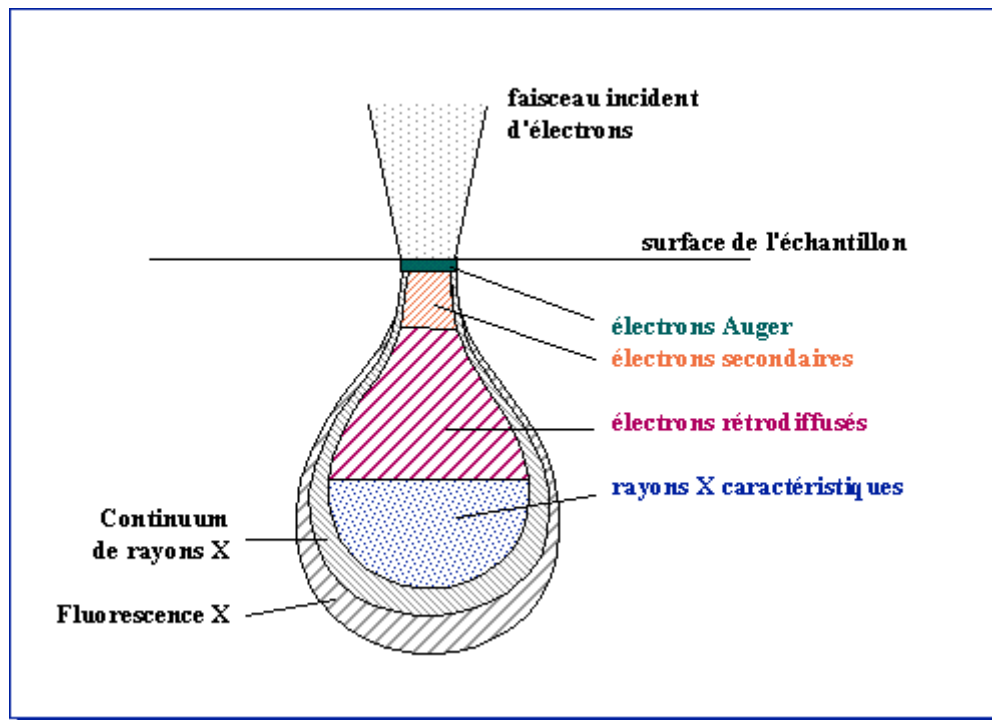


Schéma 2. Poire de diffusion

- **Emission d'électrons secondaires :**

Arrachement d'électrons par ionisation. Certains électrons incidents de faible énergie (< 50 eV) sont éjectés de l'échantillon sous l'effet du bombardement. Comme seuls les électrons secondaires produits près de la surface sont détectés, ils formeront des images avec une haute résolution (3-5 nm). Le contraste de l'image est surtout donné par le relief de l'échantillon mais on peut également observer un contraste chimique dans le cas de grandes différences de numéros atomiques.

- **Emission d'électrons rétro diffusés :**

Les électrons accélérés dans la colonne pénètrent dans l'échantillon. Un parcours plus ou moins important dans la matière leur fait perdre une fraction de leur énergie. La trajectoire suivie est aléatoire et ils peuvent revenir vers la surface. Ils sont alors détectés après leur sortie de l'échantillon. Du fait de leur plus grande énergie, les électrons rétro diffusés peuvent provenir d'une profondeur plus

importante et la résolution de l'image sera moins bonne qu'en électrons secondaires (6-10 nm). Suivant le type de détecteur utilisé, les électrons rétro diffusés fournissent une image **topographique** (contraste fonction du relief) ou une image de **composition** (contraste fonction du numéro atomique).

Nous avons utilisé un appareil de microscopie électronique à balayage de type : JEOL – JSM – 6360 LV.

II.5.3. Emission de rayons X (EDAX)

Le faisceau d'électrons est suffisamment énergétique pour ioniser les couches profondes des atomes et produire ainsi l'émission de rayons X. La résolution spatiale d'analyse dépend de l'énergie de la raie X détectée, de la nature du matériau, de la fluorescence secondaire. Elle est en général supérieure au micromètre.

- **Emission d'électrons Auger :**

Ce sont des électrons dont la faible énergie est caractéristique de l'élément émetteur (utilisés pour l'analyse élémentaire) et du type de liaison chimique.

- **Cathodoluminescence :**

Lorsque des matériaux isolants ou semi-conducteurs sont bombardés par le faisceau d'électrons, des photons de grande longueur d'onde (ultraviolet, visible) sont émis. Le spectre obtenu dépend du matériau étudié et de sa pureté.

- **Canalisation d'électrons :**

La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal est fonction de son incidence par rapport à une famille de plans inter réticulaires. Le contraste des images en électrons rétro diffusés donnera des renseignements sur la structure cristalline du produit [29]. Le schéma 3 montre un spectre de distribution d'énergie selon le type d'électron émis.

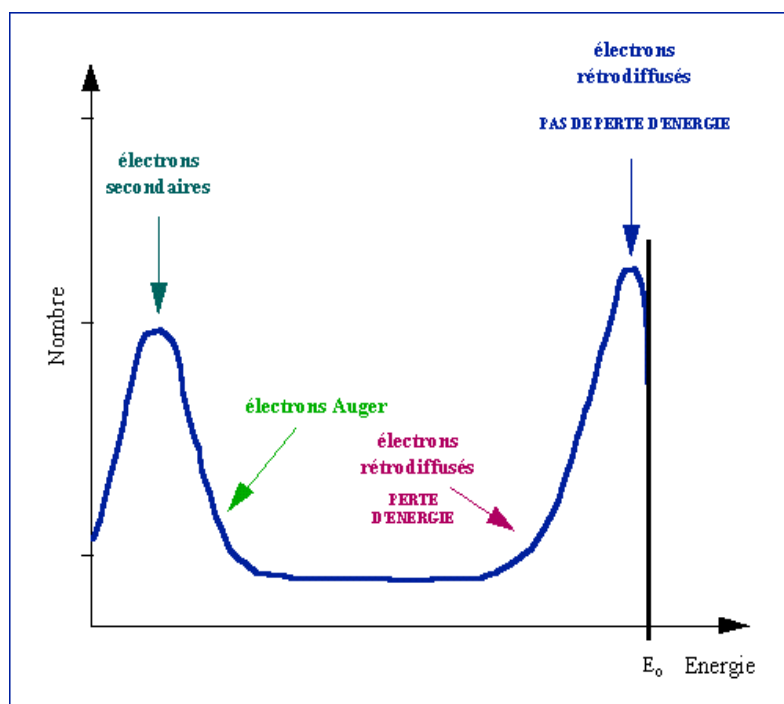


Schéma 3. Représentation schématique de l'énergie de distribution des électrons émis par un échantillon

II.5.4. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infra rouge est une technique largement utilisée dans un laboratoire de catalyse. Il est bien connu que si l'énergie cinétique d'une molécule libre peut varier d'une façon continue, l'énergie associée aux mouvements périodiques de la molécule dans son ensemble (rotation) ou de ses atomes les uns aux autres

(vibration) et l'énergie électronique interne, ne peuvent prendre que des valeurs discrètes (niveau d'énergie quantifiés) qui caractérisent des états stationnaires.

Placée dans un champ électromagnétique de fréquence ν la molécule initialement à l'état quantique E , peut passer à l'état excité E' , si la condition de Bohr (condition de résonance) est satisfaite, c'est-à-dire : $\Delta E = E' - E = h \nu$ où h est la constante de Planck.

Si E' est un état quantique de plus haute énergie que E , la molécule absorbe la radiation de fréquence ν lorsqu'elle est excitée de E à E' , et émet la radiation de même fréquence si elle passe de l'état excité E à E' .

Si le champ électromagnétique est balayé en fréquence il y aura absorption d'énergie pour chaque fréquence correspondant a une transition d'états électronique, vibrationnels ou rationnels [30].

Nous avons utilisé un appareil infra rouge de type (FTIR) VECTOR 22 (Brucker).

L'analyse est effectuée en mélangeant l'échantillon à caractériser à du KBr (Bromure de potassium) contenant 0,75 % en poids du solide à faire passer en infrarouge.

Les régions de bandes d'absorption infrarouge utilisées sont de 4000 à 400 cm^{-1} ($\nu = 1/\lambda$).

II.5.5. Etude par résonance magnétique (RMN)

Les premiers travaux, sur la résonance magnétique nucléaire (RMN), sont effectués en 1945 par les physiciens Bloch et Purcell.

Cette méthode permet l'étude des composés en solution ou à l'état solide. Elle sert aussi bien en analyse quantitative qu'en analyse structurale, mais c'est surtout dans ce domaine qu'elle fait preuve de toute sa puissance. Très performante pour obtenir des renseignements structuraux sur les composés moléculaires utilisée en

complément des méthodes de spectroscopie optique et de la spectroscopie de masse, elle permet de préciser la formule développée, la stéréochimie et dans certains cas la conformation du composé étudié [31].

Elle est devenue, pour ces raisons, une des techniques majeures d'étude aussi bien des structures moléculaires que des cristaux.

L'étude par RMN est basée sur la mesure du déplacement chimique de la raie de résonance des noyaux ayant un spin nucléaire. Des informations concernant l'environnement chimique des noyaux étudiés (nature des éléments, coordinance et nombre de sites cristallographiques) sont ainsi obtenus.

II.5.5.1. Généralités

La résonance magnétique est à l'origine d'une méthode utile pour résoudre les problèmes de détermination de structure des composés moléculaires organiques et de certains types de matériaux inorganique.

La RMN tire des informations de l'interaction qui naît entre les noyaux des atomes de certains éléments présents dans l'échantillon étudié et le champ magnétique intense et constant, produit par un aimant, auquel on le soumet.

Le spectre de RMN correspond à l'absorption, par certains atomes de l'échantillon, de certaines des fréquences présentes dans la source électromagnétique. L'interprétation de ces signaux (position, aspect, intensité), conduit à un ensemble d'informations d'où l'on déduit des détails de structure concernant l'échantillon, plus facilement s'il s'agit d'un composé pur [31].

II.5.5.2. Les noyaux qui peuvent être étudiés par RMN

Un nucléide quelconque représenté par ${}_Z^AX$ a un nombre de spin I non nul si les nombres Z de protons et A de nucléons ne sont pas tous les deux pairs. 1H , ${}^{19}F$, ${}^{31}P$ ont, par exemple, un nombre de spin $I = 1/2$ tandis que $I = 1$ pour 2H ou ${}^{14}N$. Tous les noyaux donneront un signal en RMN.

En revanche, les noyaux ${}^{12}C$, 4He , ${}^{16}O$, ${}^{28}Si$, ${}^{32}S$ ne pourront pas être étudiés par RMN car ils ont un nombre de spin nul. En fait, plus de la moitié des nucléides stables connus conduisent à un signal de RMN, mais la sensibilité varie énormément suivant les noyaux. Ainsi le proton, non commun du noyau 1H , ou bien le ${}^{19}F$, sont plus faciles à détecter que le ${}^{13}C$.

II.5.5.3. Fréquence de LARMOR

D'un point de vue analytique, si on peut mesurer la différence d'énergie qui sépare dans un champ B_0 les deux populations (dans le cas où $I=1/2$), on pourra identifier le noyau correspondant d'après sa constante gyromagnétique γ .

Pour évaluer cette différence d'énergie on va créer les conditions de passage de l'un à l'autre des niveaux, c'est-à-dire provoquer un signal de résonance. On va donc irradier les noyaux placés dans le champ magnétique avec une source de radiation de propagation de fréquence variable dont la direction de propagation est perpendiculaire au champ extérieur [31].

Il y aura absorption si : $h \nu = E_2 - E_1$ et sachant que $\Delta E = E_2 - E_1 = \gamma (h / 2\pi) B_0$

$$D'où : h \nu = \gamma (h / 2\pi) B_0$$

$$\nu = (\gamma / 2\pi) B_0$$

Cette expression très importante et générale, quelque soit I, est appelée relation de LARMOR. Elle relie le champ magnétique dans lequel baignent les noyaux considérés et la fréquence de la radiation électromagnétique qui provoque la condition de résonance.

II.5.5.4. Déplacement chimique

Généralement, au sein de toute molécule, chaque atome se trouve dans un environnement différent des autres qui modifie très légèrement la valeur du champ extérieure atteignant son noyau [31].

Les électrons de liaisons provoquent un faible champ qui s'oppose au champ externe, créant un petit écran magnétique, appelé blindage. Ces variations locales conduisent à des décalages des fréquences de résonance par rapport à celle qu'on observerait pour le même noyau dans le vide.

Cette constatation est à la base de l'exploitation principale de la RMN : au lieu de chercher à observer tous les noyaux présents répartis sur une bande de fréquence de plusieurs dizaines de mégahertz, on va se focaliser sur l'étude d'un seul type de noyau à la fois. Autrement dit on « zoom » sur un intervalle très réduit de fréquences (par exemple 1000 Hz), et on étudie avec soin les différents signaux qui apparaissent et dépendent de chaque composé étudié [31].

Nous avons utilisé un appareil de spectroscopie de résonance magnétique nucléaire RMN-MAS de type Bruker DSX 300.

Les vitesses de rotation des noyaux caractérisés sont :

$$^{27}\text{Al} = 78,2 \text{ MHz}$$

$$^{31}\text{P} = 121,5 \text{ MHz}$$

$$^{29}\text{Si} = 59,6 \text{ MHz}$$

L'angle magique utilisé est de $54,44^\circ$. L'échantillon caractérisé tourne sur lui-même à une fréquence de 5 à 14 kHz avec la direction du champ magnétique B_0 .

III. PROCÉDE D'ÉLABORATION DES MATÉRIAUX SOLIDES MICROPOREUX

III.1. MATÉRIAU $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

III.1.1. Réactifs et procédure de l'élaboration

Une quantité de triisopropylate d'aluminium (Merck, à 98%) est ajoutée à une solution (A) constituée d'acide phosphorique (Merck, à 85%) et d'une quantité d'eau distillée selon le mode opératoire du schéma 4.

Après agitation du mélange obtenu (B) pendant 1h, du dipropylamine (Merck, à 98%) est ajoutés. L'ensemble est agité fortement jusqu'à homogénéisation du gel obtenu. La composition molaire du gel amorphe de départ est la suivante :

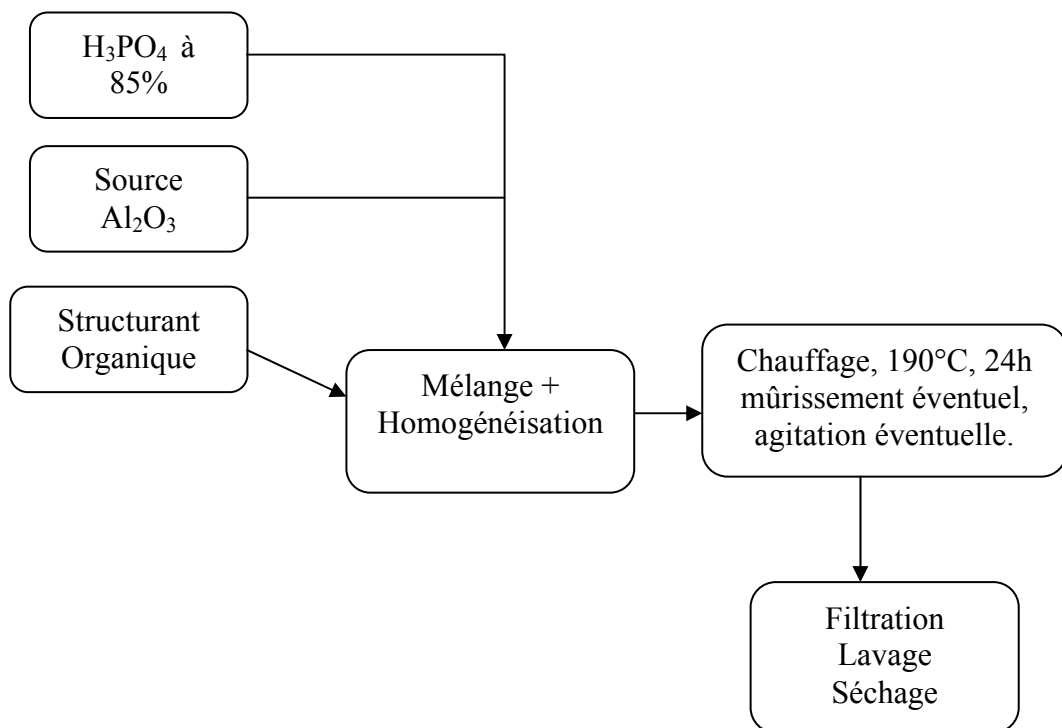
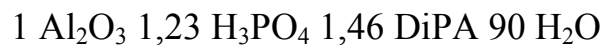


Schéma 4. Mode opératoire d'élaboration du matériau $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Le mélange s'est effectué directement dans un réacteur en téflon puis a subi un mûrissement de 24h à la température ambiante. Par la suite, le mélange final est chauffé à une température de 190°C pendant 24h. Le produit récupéré est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La poudre séparée est ensuite séchée à 100°C pendant 6h.

La composition pondérale du matériau utilisé dans le tableau (2) a été calculée selon la procédure suivante :

$$m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 1 \times 102 \times 0,06 \times 100/98 = 6,24\text{g}$$

$$m \text{ H}_3\text{PO}_4 = 1,23 \times 98 \times 0,06 \times 100/85 = 8,5\text{g}$$

$$m \text{ DiPA} = 1,46 \times 101,19 \times 0,06 \times 100/98 = 9,04\text{g}$$

Calcul de la masse réelle de l'eau :

$$q_{\text{eau}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6,24 - (0,06 \times 102) = 0,12\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 8,5 - (0,06 \times 98) = 2,62\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{DiPA}) = 9,04 - (0,06 \times 101,19) = 2,96\text{g}$$

$$m_{\text{réelle}} \text{ H}_2\text{O} = 0,06 \times 90 \times 18 - (0,12 + 2,62 + 2,96) = 91,5\text{g}$$

Tableau (2). Conditions de préparation du matériau $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Nature des réactifs	Triisopropylat d'Aluminium (Merck, 98%)	Acide phosphorique (Merck, à 85%)	Dipropylamine DiPA (Merck, à 98%)	Eau
Composition molaire	Al_2O_3	H_3PO_4	DiPA	H_2O
	1	1,23	1,46	90
Poids moléculaire	102	98	101,19	18
Composition pondérale	6,24	8,5g	9,04g	91,5g

III.2. MATERIAU AFY (AIPO-50)

III.2.1. Réactifs et procédure de l'élaboration

Une quantité de triisopropylate d'aluminium (Merck, à 98%) est ajoutée à une solution (A) constitué d'acide phosphorique (Merck, à 85%) et d'une quantité d'eau distillée selon le mode opératoire du schéma 5.

Après agitation du mélange obtenu (B) pendant 1h, de l'acide fluorhydrique (à 40%) et de tripropylamine (Merck, à 98%) est ajoutés. L'ensemble est agité fortement jusqu'à homogénéisation du gel obtenu. La composition molaire du gel amorphe de départ est la suivante :

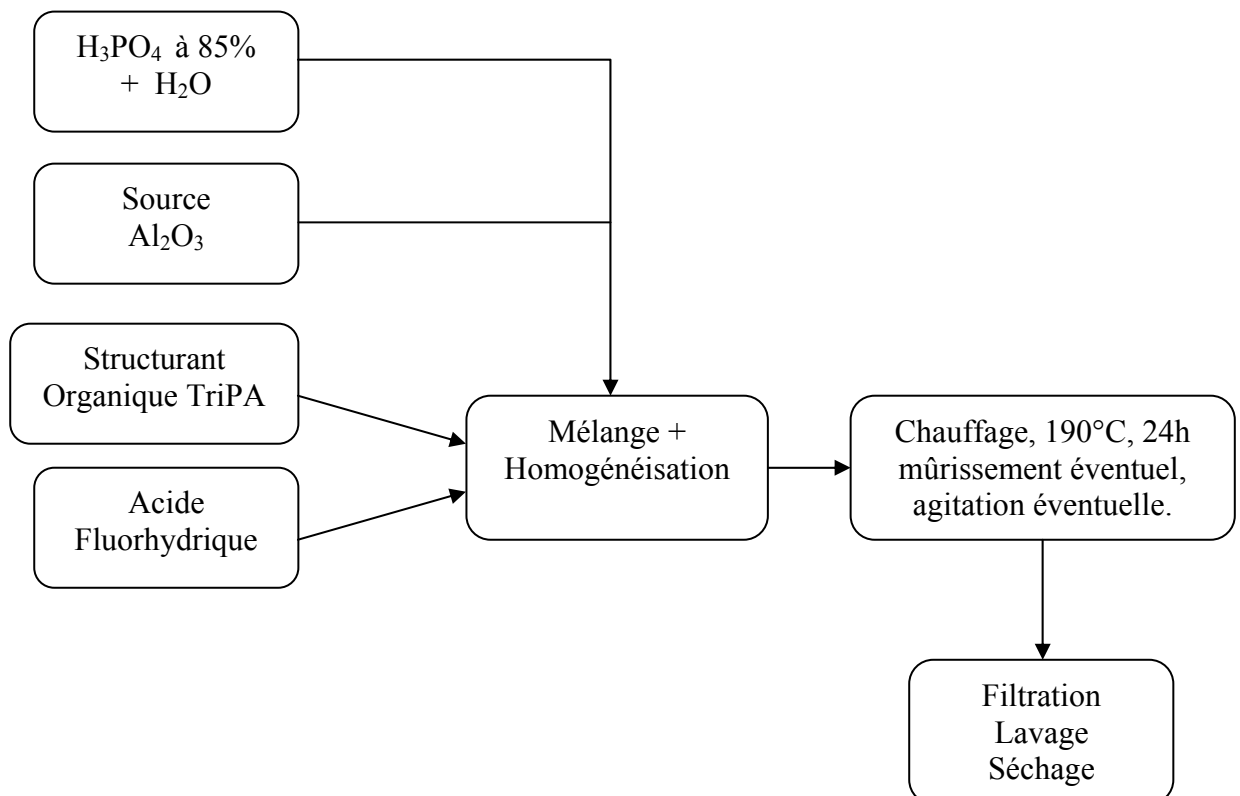


Schéma 5. Mode opératoire d'élaboration du matériau AFY (AIPO-50)

Le mélange s'est effectué directement dans un réacteur en téflon puis a subis un mûrissement de 24h à la température ambiante. Par la suite, le mélange final est chauffé à une température de 200°C pendant 24h. Le produit récupéré est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La poudre séparée est ensuite séchée à 100°C pendant 6h.

La composition pondérale du matériau utilisé dans le tableau (3) a été calculée selon la procédure suivante :

$$m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 1 \times 102 \times 0,06 \times 100/98 = 6,24\text{g}$$

$$m \text{ H}_3\text{PO}_4 = 1 \times 98 \times 0,06 \times 100/85 = 6,91\text{g}$$

$$m \text{ HF} = 1 \times 20 \times 0,06 \times 100/40 = 3\text{g}$$

$$m \text{ TriPA} = 1 \times 143,2 \times 0,06 \times 100/98 = 8,76\text{g}$$

Calcul de la masse réelle de l'eau :

$$q_{\text{eau}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 6,24 - (0,06 \times 102) = 0,12\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,91 - (0,06 \times 98) = 1,03\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{HF}) = 3 - (0,06 \times 20) = 1,8\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{TriPA}) = 8,76 - (0,06 \times 143,2) = 0,168\text{g}$$

$$m_{\text{réelle}} \text{ H}_2\text{O} = 0,06 \times 50 \times 18 - (0,1 + 1,03 + 1,8 + 0,168) = 50,90\text{g}$$

Tableau (3). Conditions de préparation du matériau AFY (AlPO-50)

Nature des réactifs	Triisopropylat d'Aluminium (Merck, 98%)	Acide phosphorique (Merck, à 85%)	Tripopylamine TriPA (Merck, à 98%)	Acide Fluorhydrique (à 40%)	Eau
Composition molaire	Al ₂ O ₃	H ₃ PO ₄	TriPA	HF	H ₂ O
	1	1	1	1	50
Poids moléculaire	102	98	143,2	20	18
Composition pondérale	6,24	6,91g	8,76g	3g	50,9g

III.3. MATERIAU (SAPO-31)

III.3.1. Réactifs et procédure de l'élaboration

De l'alumine (Catapal à 77 %) comme source d'aluminium, de l'acide phosphorique (Merck, à 85%), le silicium (41,6 %), du dipropylamine DIPA (Merck) et de l'eau distillée ont été utilisés dans cette élaboration et selon la procédure du schéma 6.

9,53g de catapal B (Al_2O_3 à 77%), 6,91g d'acide orthophosphorique ((85%) et 64,11g d'eau distillée l'ensemble sont vigoureusement agités pour constituer une solution à la quelle on ajoute 5,19g de silicium et 6,18g de dipropylamine (DIPA). Le mélange obtenu est d'avantage agité jusqu'à l'obtention d'un gel ayant la composition suivante :

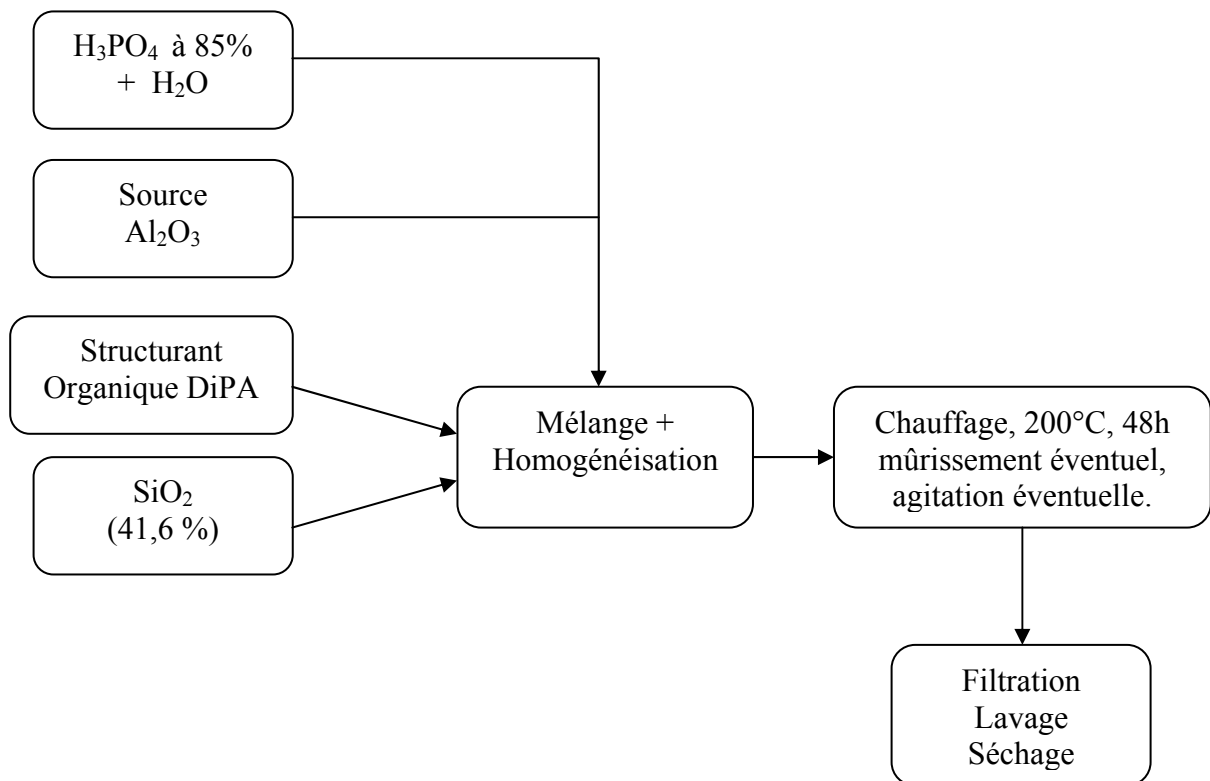
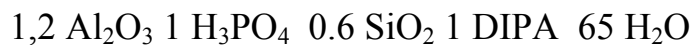


Schéma 6. Mode opératoire d'élaboration du matériau (SAPO-31)

Le mélange final est chauffé à une température de 200°C pendant 48h. Le produit récupéré est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La poudre séparée est ensuite séchée à 100°C pendant 6h.

La composition pondérale du matériau utilisé dans le tableau (4) a été calculée selon la procédure suivante :

$$m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 1,2 \times 102 \times 0,06 \times 100/77 = 9,53\text{g}$$

$$m \text{ H}_3\text{PO}_4 = 1 \times 98 \times 0,06 \times 100/85 = 6,91\text{g}$$

$$m \text{ SiO}_2 = 0,6 \times 60 \times 0,06 \times 100/41,6 = 5,19\text{g}$$

$$m \text{ DIPA} = 1 \times 101,99 \times 0,06 \times 100/99 = 6,18\text{g}$$

Calcul de la masse réelle de l'eau :

$$q_{\text{eau}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 9,53 - (0,06 \times 102) = 3,41\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,91 - (0,06 \times 98) = 1,03\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{SiO}_2) = 5,19 - (0,06 \times 60) = 1,59\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{DiPA}) = 6,18 - (0,06 \times 101,99) = 0,06\text{g}$$

$$m_{\text{réelle}} \text{ H}_2\text{O} = 0,06 \times 65 \times 18 - (3,41 + 1,03 + 1,59 + 0,06) = 64,11\text{g}$$

Tableau (4). Conditions de préparation du matériau (SAPO-31)

Nature des réactifs	Catapal B (77%)	Acide phosphorique (Merck, à 85%)	Dipropylamine DIPA (Merck, à 99%)	Silicium (à 41,6%)	Eau
Composition molaire	Al ₂ O ₃	H ₃ PO ₄	DIPA	SiO ₂	H ₂ O
	1,2	1	1	0,6	65
Poids moléculaire	102	98	101,19	60	18
Composition pondérale	9,53g	6,91g	6,18g	5,19g	64,11g

III.4. MATERIAU AEL (SAPO-11)

III.4. 1. Réactifs et procédure de l'élaboration

La synthèse de la SAPO-11 a été réalisée le mode opératoire su schéma 7 et suivant une stœchiométrie de :

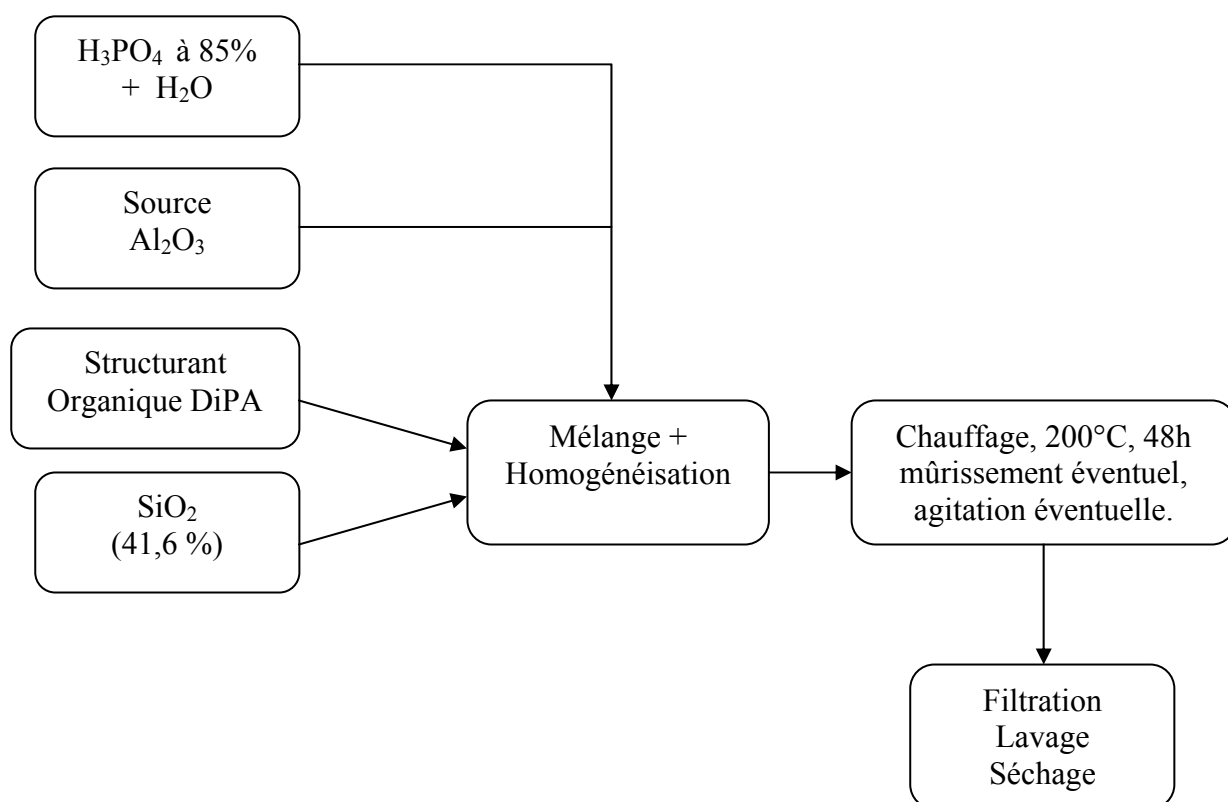
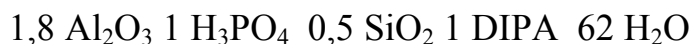


Schéma 7. Mode opératoire d'élaboration du matériau (SAPO-11)

Dans un réacteur on verse 56,97g d'eau distillée et 6,91g d'acide orthophosphorique (H₃PO₄ 85%) et porter sous agitation magnétique pendant 30 min. On verse à ce mélange 14,30g d'alumine (Catapal B 77%) et les maintenir sous agitation pendant 1h. On ajoute au gel obtenu une masse de 4,32g de silice sous agitation continue pendant 1h. On verse 6,18g de structurant (DiPA 99%) au mélange final qui est maintenu sous agitation pendant encore 2h avant de transvaser le

contenu dans un réacteur en acier inoxydable chemisé de téflon. Ensuite le porter dans une étuve à 200°C pendant 48 heures.

Le produit de synthèse ainsi récupéré est filtré et lavé avec de l'eau distillée jusqu'à neutralisation (pH= 6,5 – 7). Il est ensuite séché dans une étuve à 80°C pendant plusieurs heures.

La composition pondérale du matériau utilisé dans le tableau (5) a été calculée selon la procédure suivante :

$$m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 1,8 \times 102 \times 0,06 \times 100/77 = 14,30\text{g}$$

$$m \text{ H}_3\text{PO}_4 = 1 \times 98 \times 0,06 \times 100/85 = 6,91\text{g}$$

$$m \text{ SiO}_2 = 0,5 \times 60 \times 0,06 \times 100/41,6 = 4,32\text{g}$$

$$m \text{ DIPA} = 1 \times 101,99 \times 0,06 \times 100/99 = 6,18\text{g}$$

❖ Calcul de la masse réelle de l'eau :

$$q_{\text{eau}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 14,3 - (0,06 \times 102) = 8,18\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,91 - (0,06 \times 98) = 1,03\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{SiO}_2) = 4,32 - (0,06 \times 60) = 0,72\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{DiPA}) = 6,18 - (0,06 \times 101,99) = 0,06\text{g}$$

$$m_{\text{réelle}} \text{ H}_2\text{O} = 0,06 \times 62 \times 18 - (8,18 + 1,03 + 0,72 + 0,06) = 56,97\text{g}$$

Tableau (5). Conditions de préparation du matériau (SAPO-11)

Nature des réactifs	Catapal B (77%)	Acide phosphorique (Merck, à 85%)	Dipropylamine DIPA (Merck, à 99%)	Silicium (à 41,6%)	Eau
Composition molaire	Al ₂ O ₃	H ₃ PO ₄	DIPA	SiO ₂	H ₂ O
	1,8	1	1	0,5	62
Poids moléculaire	102	98	101,19	60	18
Composition pondérale	14,30g	6,91g	6,18g	4,32g	56,97g

III.5. MATÉRIAU AFO (SAPO-41)

III.5.1. Réactifs et procédure de l'élaboration

De l'alumine à 98% comme source d'aluminium, de l'acide phosphorique (Merck, à 85%), le silicium (41,6 %), du Tripropylamine TriPA (Merck) et de l'eau distillée ont été utilisées dans cette élaboration et selon la procédure du schéma 8.

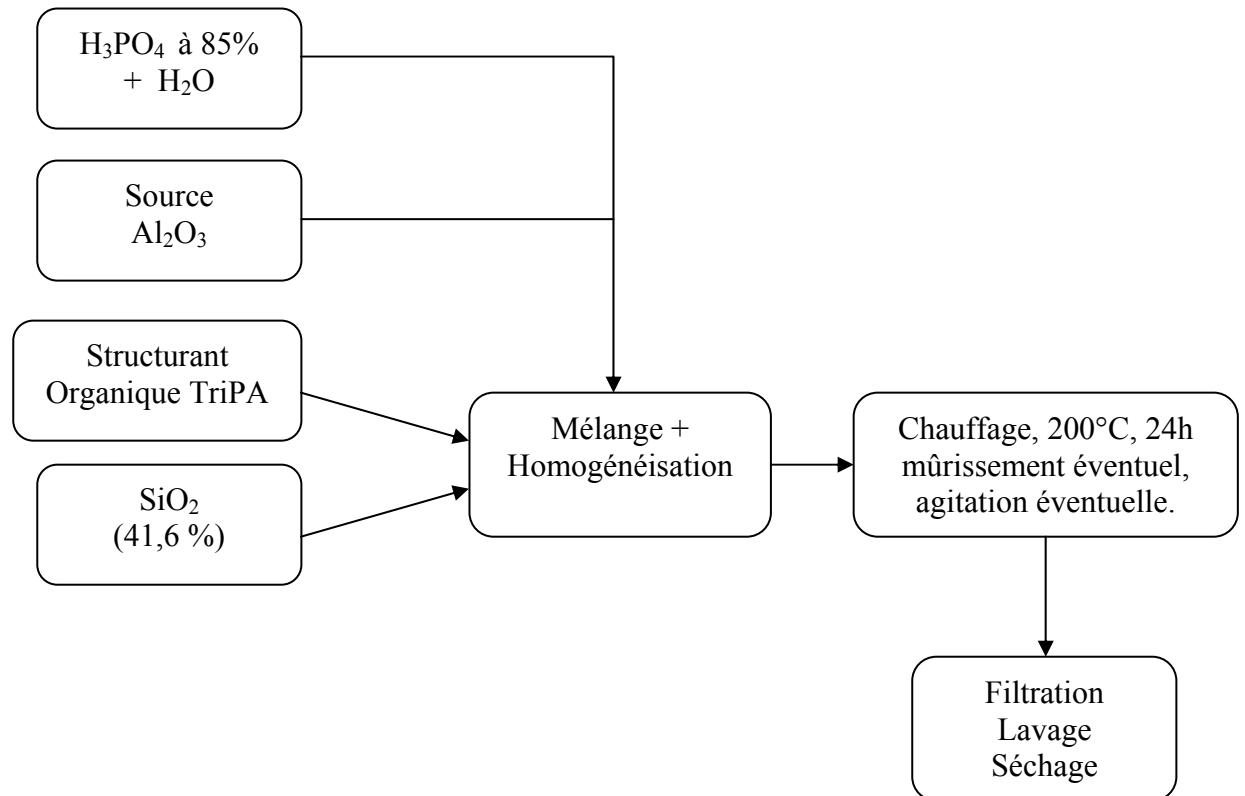
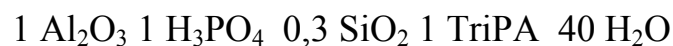


Schéma 8. Mode opératoire d'élaboration du matériau (SAPO-41)

7,94g de catapal B (Al_2O_3 à 77%), 6,91g d'acide orthophosphorique ((85%) et 33,05g d'eau distillée sont vigoureusement agité pour constituer une solution à la quelle on ajoute 2,59g de silicium et 8,77g de Tripropylamine (TriPA). Le mélange obtenu est d'avantage agité jusqu'à l'obtention d'un gel ayant la composition suivante :



La composition pondérale du matériau utilisé dans le tableau (6) a été calculée selon la procédure suivante :

$$m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 1 \times 102 \times 0,06 \times 100/77 = 7,94\text{g}$$

$$m \text{ H}_3\text{PO}_4 = 1 \times 98 \times 0,06 \times 100/85 = 6,91\text{g}$$

$$m \text{ SiO}_2 = 0,3 \times 60 \times 0,06 \times 100/41,6 = 2,59\text{g}$$

$$m \text{ TriPA} = 1 \times 143,27 \times 0,06 \times 100/98 = 8,77\text{g}$$

Calcul de la masse réelle de l'eau :

$$q_{\text{eau}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 7,94 - (0,06 \times 102) = 1,82\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,91 - (0,06 \times 98) = 1,03\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{SiO}_2) = 2,59 - (0,06 \times 60) = 1,01\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{TriPA}) = 8,77 - (0,06 \times 143,27) = 0,17\text{g}$$

$$m_{\text{réelle}} \text{ H}_2\text{O} = 0,06 \times 40 \times 18 - (7,94 + 1,03 + 1,01 + 0,17) = 33,05\text{g}$$

Tableau (6). Conditions de préparation du matériau (SAPO-11)

Nature des réactifs	Catapal B (77%)	Acide phosphorique (Merck, à 85%)	Tripropylamine TriPA (Merck, à 98%)	Silicium (à 41,6%)	Eau
Composition molaire	Al ₂ O ₃	H ₃ PO ₄	TriPA	SiO ₂	H ₂ O
	1	1	1	0,3	40
Poids moléculaire	102	98	143,27	60	18
Composition pondérale	7,94g	6,91g	8,77g	2,59g	33,05g

III.6. MATERIAU AFO (CoAPO-41)

III.6.1. Réactifs et procédure de l'élaboration

L'échantillon CoAPO-41 a été élaboré selon un procédé hydrothermal. Les réactifs de départ utilisés dans ce processus d'élaboration étaient :

De l'alumine (Catapal B à 98%) comme source d'aluminium, de l'acide phosphorique (Merck, à 85%), le Cobalt (%), du Tripropylamine TriPA (Merck) et de l'eau distillée ont été utilisés dans cette élaboration selon le schéma 9.

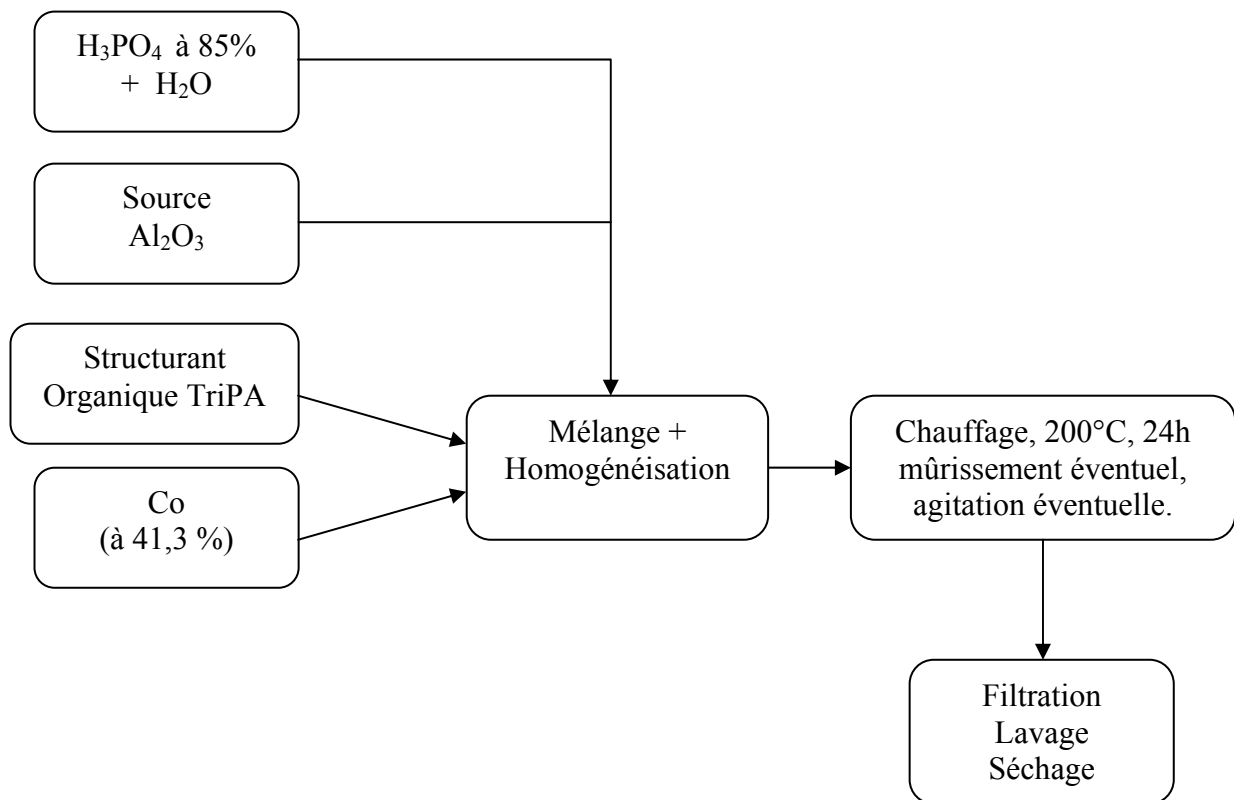


Schéma 9. Mode opératoire d'élaboration du matériau (CoAPO-41)

Le mélange s'est effectué directement dans un réacteur en téflon puis a subi un mûrissement de 24h à la température ambiante. Par la suite, le mélange final est

chauffé à une température de 200°C pendant 24h. Le produit récupéré est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à pH neutre. La poudre séparée est ensuite séchée à 100°C pendant 6h.

La composition pondérale du nanomatériau utilisée dans le tableau (7) a été calculée selon la procédure suivante :

$$m \text{ Al}_2\text{O}_3 = 1 \times 102 \times 0,06 \times 100/77 = 7,94\text{g}$$

$$m \text{ H}_3\text{PO}_4 = 1 \times 98 \times 0,06 \times 100/85 = 6,91\text{g}$$

$$m \text{ Co} = 0,3 \times 58,9 \times 0,06 \times 100/45,6 = 2,32$$

$$m \text{ TriPA} = 1 \times 143,27 \times 0,06 \times 100/98 = 8,77\text{g}$$

Calcul de la masse réelle de l'eau :

$$q_{\text{eau}}(\text{Al}_2\text{O}_3) = 7,94 - (0,06 \times 102) = 1,82\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{H}_3\text{PO}_4) = 6,91 - (0,06 \times 98) = 1,03\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{Co}) = 2,32 - (0,06 \times 58,9) = 1,12\text{g}$$

$$q_{\text{eau}}(\text{TriPA}) = 8,77 - (0,06 \times 143,27) = 0,17\text{g}$$

$$m_{\text{réelle}} \text{ H}_2\text{O} = 0,06 \times 40 \times 18 - (1,82 + 1,03 + 0,17 + 1,12) = 39,06$$

Tableau (7). Conditions de préparation du matériau AFO (CoAPO-41)

Nature des réactifs	Catapal B (à 77%)	Acide phosphorique (Merck, à 85%)	Tripropylamine TriPA (Merck, à 98%)	Cobalt (à 45,6%)	Eau
Composition molaire	Al ₂ O ₃	H ₃ PO ₄	TriPA	Co	H ₂ O
	1	1	1	0,3	40
Poids moléculaire	102	98	143,2	58,9	18
Composition pondérale	7,94	6,91g	8,77g	2,32g	39,06g

III.7. AUTOCLAVE D'ELABORATION

Les différentes élaborations ont été réalisées dans un autoclave en acier inoxydable chemisé en téflon comme le montre la figure 6.



1 / Autoclave métallique



2 / Chemise en téflon

Figure 6. Schéma de l'autoclave d'élaboration des matériaux microporeux

IV. CARACTERISATION DES MATERIAUX SOLIDES ELABORES

IV. 1. CONDITION D'OBTENTION

L'élaboration des matériaux de types $\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AIPO-50, SiAPO-41, CoAPO-41, SiAPO-11 et SiAPO-31 a été réalisée selon un procédé hydrothermal [32-33]. Les différentes synthèses ont été réalisées dans un autoclave en acier inoxydable chemisé en téflon, à des températures allant de 170 à 200°C pendant 24 à 72 h. Après cristallisation du gel, les produits obtenus subissent un lavage à l'eau distillée jusqu'à un pH de 7, puis séchés à l'étuve pendant 24 h. Les compositions molaires des gels et les conditions d'obtention des matériaux sont montrées dans le tableau 8.

Tableau 8. Conditions d'obtention des différents matériaux solides.

Echantillon	Composition molaire du gel de départ des différents matériaux							t (h)	T(°C)
	Si	Co	Al	Structurant organique	P	HF	H ₂ O		
$\text{AlPO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	-	-	1	1,46(DiPA)	1,23	-	90	24	190
AIPO-50	-	-	1	1 (TriPA)	1	1	50	24	200
CoAPO-41	-	0,3	1	1 (TriPA)	1	-	40	24	200
SiAPO-41	0,3	-	1	1 (TriPA)	1	-	40	24	200
SiAPO-11	0,5	-	1,8	1 (DiPA)	1	-	62	48	200
SiAPO-31	0,6	-	1,2	1 (DiPA)	1	-	65	48	200

Pour les différents matériaux élaborés nous avons utilisé trois types de structurants organiques (tableau 8). Ces derniers ont permis l'obtention des six structures visées. La structure AIPO-50 a été obtenue en utilisant le structurant organique le DiPA ($(n-C_3H_7)_2NH$). Par contre dans nos travaux, nous avons pu élaborer cette structure avec le structurant TriPA ($(n-C_3H_7)_3N$). Le même résultat a été aussi obtenu concernant la structure AIPO-41 en utilisant le structurant TriPA au lieu de celui DiPA. Cela peut être expliqué par l'introduction des éléments Co et Si dans la structure de l'AIPO-41 lors de l'élaboration par mécanisme de substitution [16]. Ce dernier phénomène va être montré et expliqué dans ce qui suit.

IV.2. IDENTIFICATION DES PHASES OBTENUES PAR DIFFRACTION DES RAYONS X

Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux élaborés $AlPO_4 \cdot 2H_2O$, AIPO-50, SiAPO-41, CoAPO-41, SiAPO-11 et SiAPO-31 sont montrés par les figures (7 à 12). L'identification de toutes les phases élaborées a été faite selon des fichiers standard (ASTM) [34]. Ainsi, nous avons comparé toutes les distances inter réticulaires des différents plans de cristallisations de nos échantillons. De cette comparaison, il ressort que toutes les phases élaborées concordent bien avec celles données par les fiches standard.

En ce qui concerne l'échantillon $AlPO_4 \cdot 2H_2O$ illustré par la figure 7, il manifeste un pic de cristallisation très intense à une distance inter réticulaire égale à 3,36731 Å. Les autres pics de cristallisation apparaissent faibles par rapport à celui très intense mais en concordance avec celui de référence donnée par la fiche ASTM. Par contre, les pics de cristallisation à $d = 5,54031$ Å et $d = 3,03318$ Å apparaissent

larges. Ceci s'explique par le fait que le taux de cristallisation de cette phase n'atteint pas les 100%.

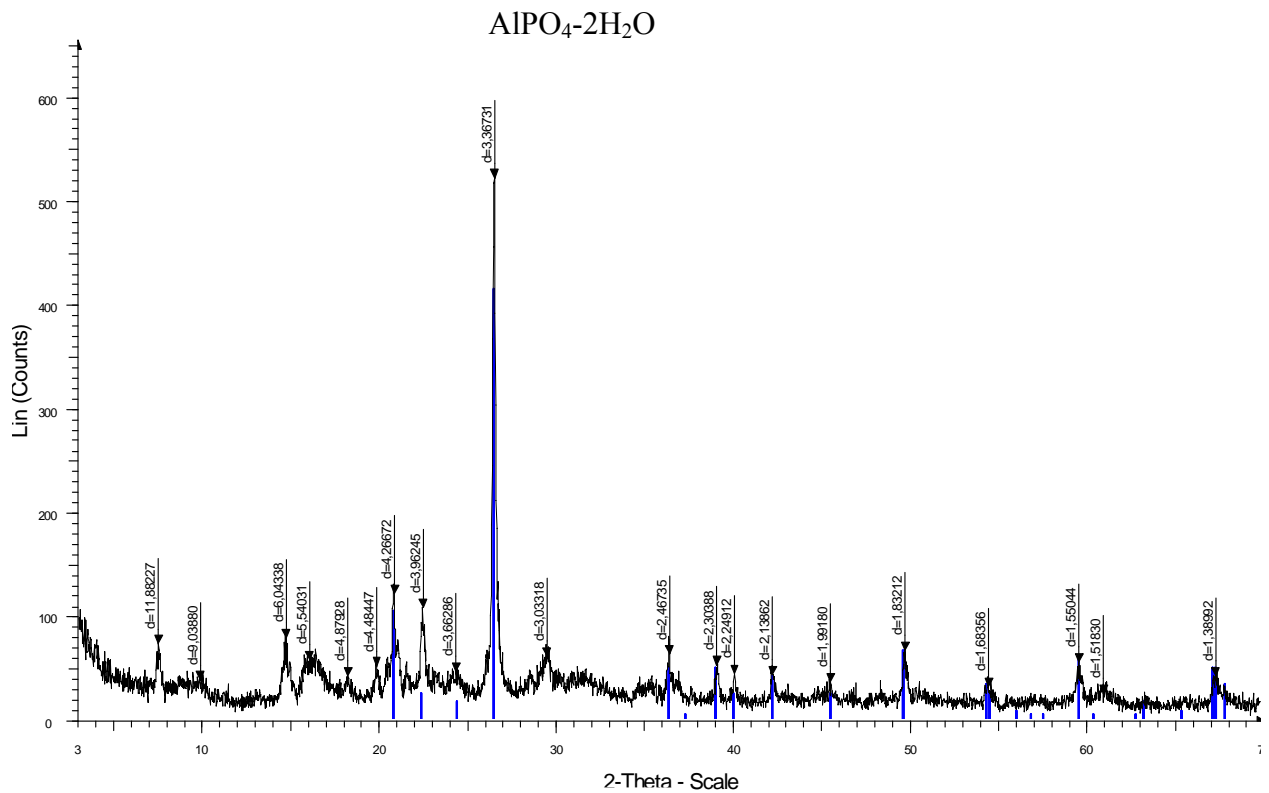


Fig.7. Spectre de diffraction des rayons X du matériau AlPO₄-2H₂O

Par contre, l'échantillon AlPO-50 présente des pics de cristallisation fins et bien distincts comme le montre la figure 8. Ceci prouve que cette phase est très bien cristallisée et ce qui concorde avec les données de référence de la fiche ASTM.

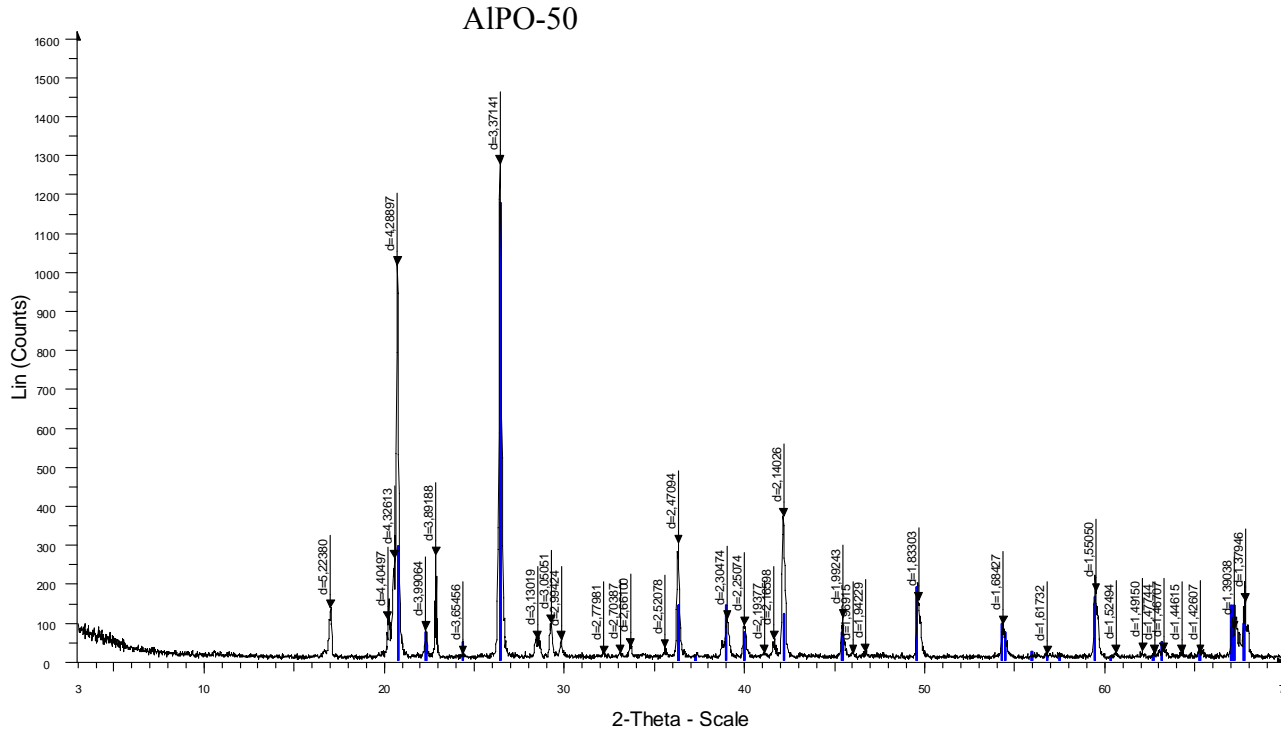


Fig.8. Spectre de diffraction des rayons X du matériau AIPO-50

Les mêmes remarques peuvent être faites concernant les spectres des phases CoAPO-41 et SiAPO-41 illustrés par les figures 9 à 10. L'effet de l'introduction des éléments Co et Si dans la structure de l'AIPO-41 n'apparaît pas le même.

Selon la première règle de Pauling, seuls les éléments T dont la valeur du rapport ionique $R(T^{n+})/R(O^{2-})$ est comprise entre 0,225 et 0,414, pourraient être incorporés dans les unités tétraédriques TO_2 . Mais cette règle peut être transgressée (fonction de la charge réelle de T et du caractère covalent de T-O), comme dans le cas du cobalt ($R(Co^{2+})/R(O^{2-}) = 0,44$). Ceci explique peut être la difficulté d'incorporer le Co dans cette structure et l'obtention d'un spectre de diffraction des rayons X dont les pics de cristallisation ne sont pas fins comme dans le cas du Si (fig.10).

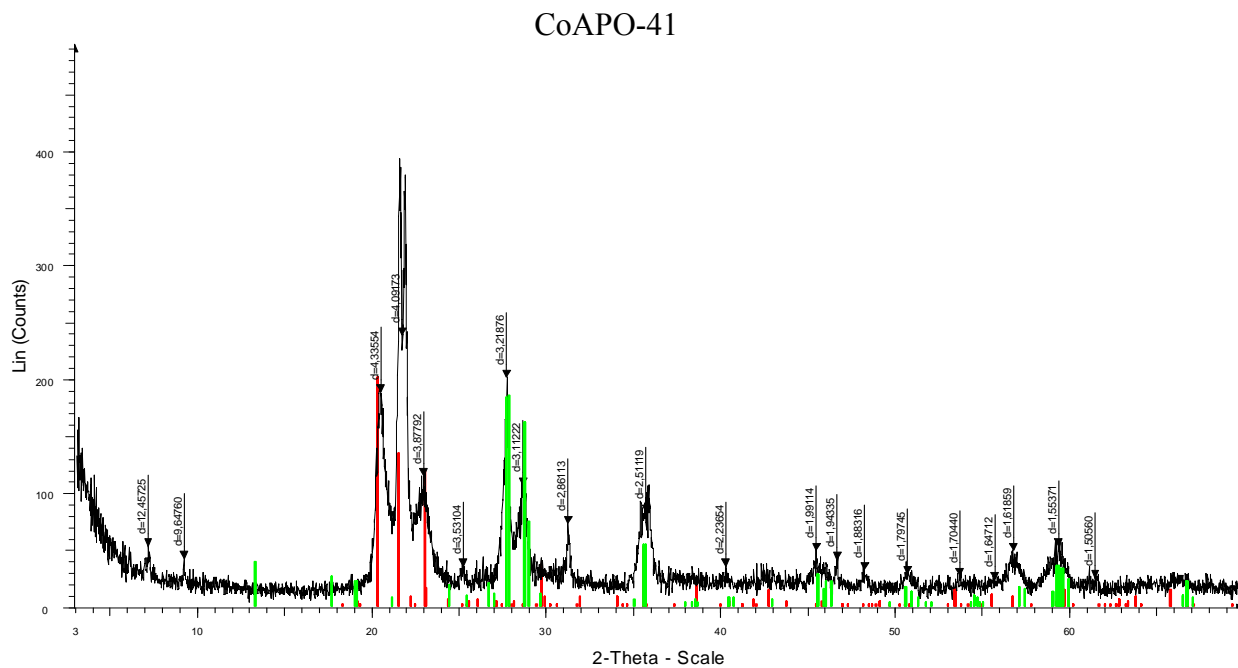


Fig.9. Spectre de diffraction des rayons X du matériau CoAPO-41

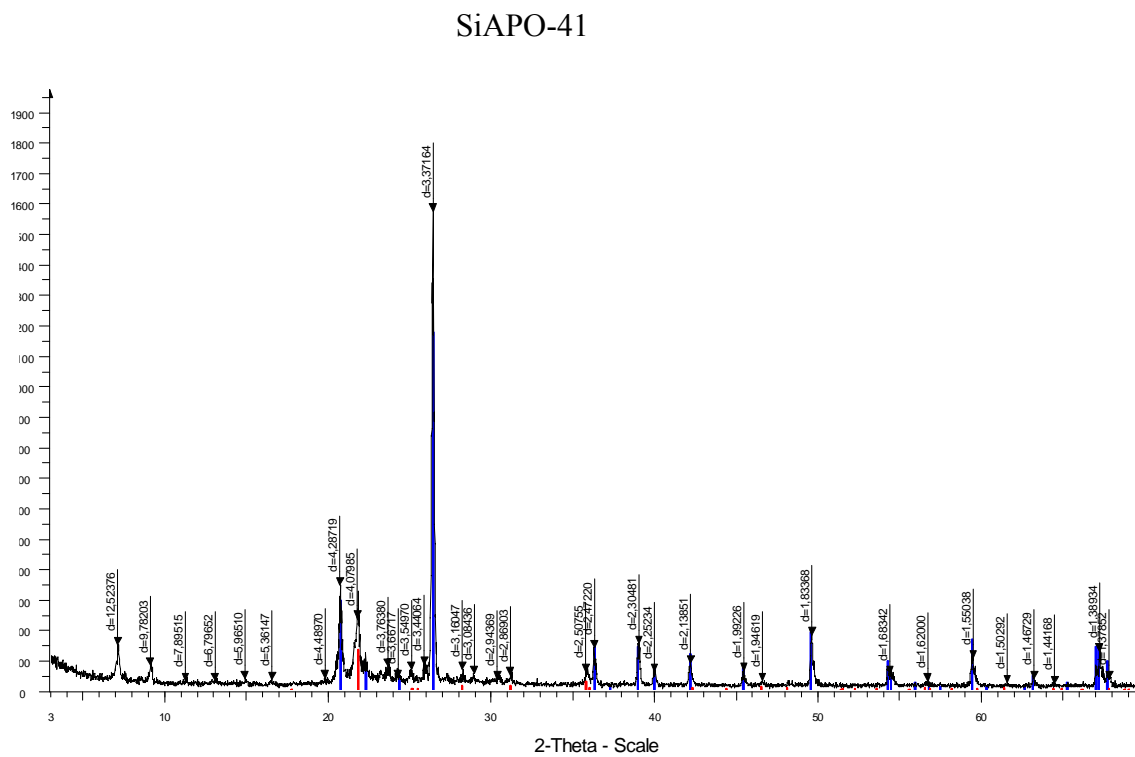


Fig.10. Spectre de diffraction des rayons X du matériau SiAPO-41

En ce qui concerne les phases SiAPO-11 et SiAPO-31, nous pouvons observé leurs spectres de diffractions des rayons X illustrés par les figures 11 et 12 Ces phases sont s’obtiennent difficilement comme rapporté dans la littérature [35] car elles sont instables. Il suffit d’un changement de température brusque ou de pH ou bien de temps de chauffage élevé, d’autres phases apparaissent avec les structures de base.

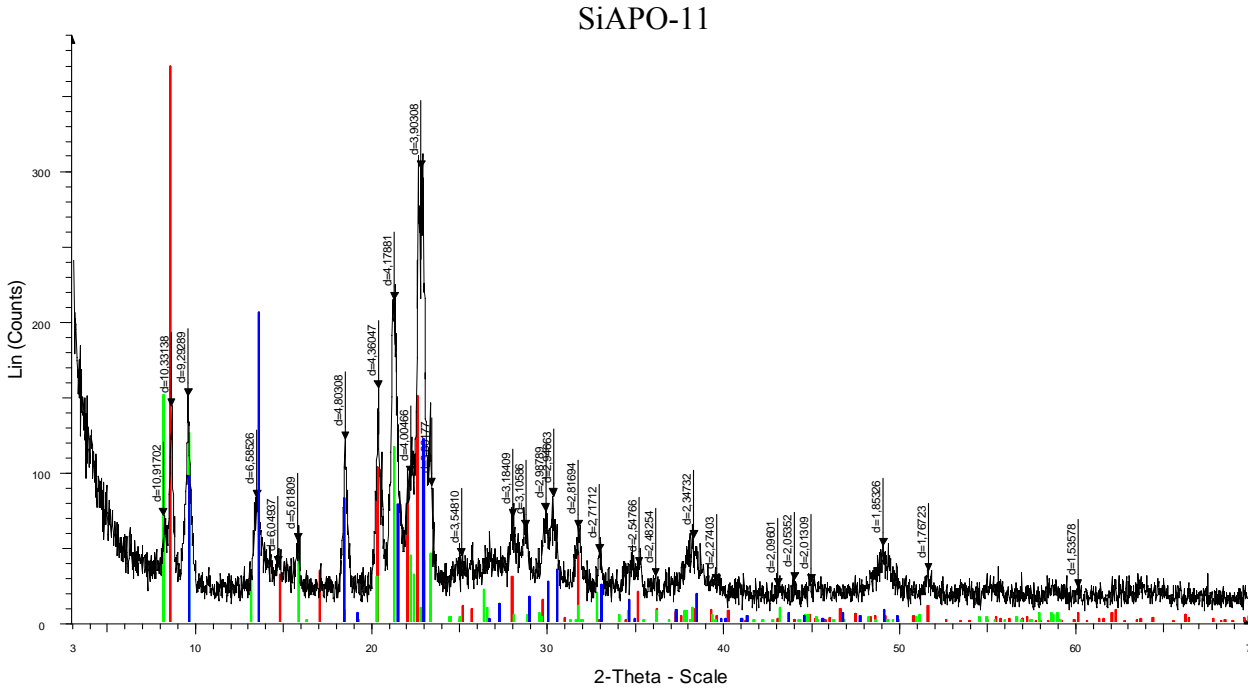


Fig.11. Spectre de diffraction des rayons X du matériau SiAPO-11

SiAPO-31

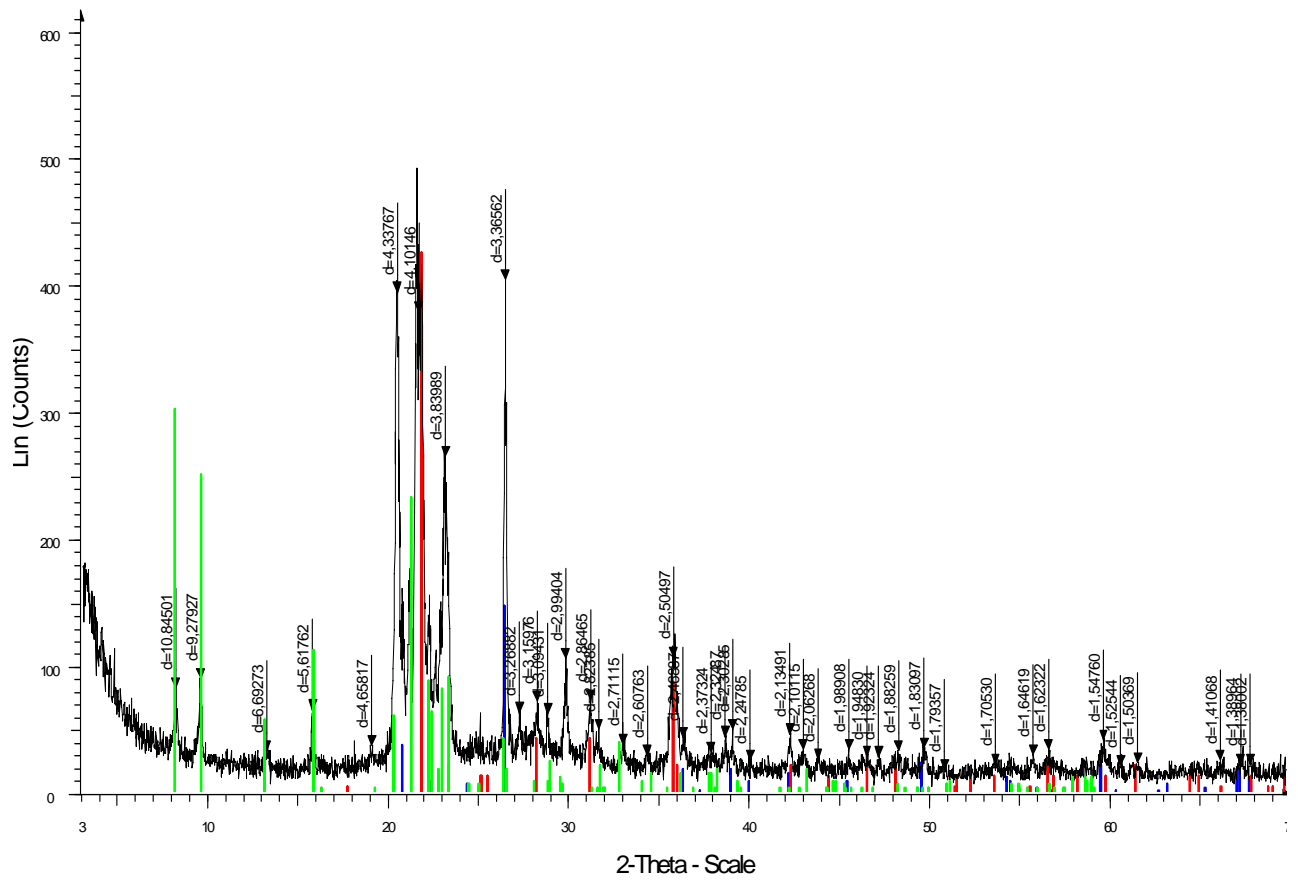


Fig.12. Spectre de diffraction des rayons X du matériau SiAPO-31

IV.3. SPECTROSCOPIE INFRAROUGE

De façon générale, les spectres de vibration des matériaux solides microporeux se composent de deux types de bandes:

- Des bandes dues aux vibrations internes des tétraèdres TO_4 ($T = Si, Al, P, \dots$) qui constituent l'unité primaire de la structure. Elles sont peu sensibles aux vibrations structurales;

- Des bandes correspondant aux vibrations des tétraèdres TO_4 les uns par rapport aux autres. Elles sont évidemment sensibles à la façon dont les tétraèdres sont liés entre eux. Dans le cas des zéolithes où chaque oxygène d'un TO_4 est partagé entre deux tétraèdres en formant des unités secondaires de construction (secondary building unit: SBU) telles que des anneaux à 4, 5, 6 tétraèdres, ces vibrations sont spécifiques de la structure de la zéolithe (vibrations externes) [6].

Les propriétés superficielles d'un matériau solide microporeux, lorsqu'elles sont dues à l'existence d'un groupement dont les vibrations se trouvent dans le domaine de 4000 à 1000 cm^{-1} , peuvent être étudiées directement. C'est le cas, par exemple, des groupements hydroxyles ($-OH$).

Mais un grand nombre de sites superficiels ne peuvent être révélés que par l'utilisation d'une sonde, c'est à dire d'une molécule, susceptible de s'adsorber sur ces sites et présentant des vibrations dont les changements de fréquences seront reliés à la nature des sites [36].

Le tableau 9 résume les données infrarouge sur les zéolithes selon D.W.Breck [6].

Tableau 9. Bandes d'absorption infrarouge des matériaux aluminophosphates et silicoaluminophosphates

	Type de liaison	Fréquence cm^{-1}	AlPO-n	SAPO-n
1° Vibrations Internes (tétraèdres TO ₄)	Elongation asymétrique Si-O-Al, Si-O-Si, P-O-P	1250 - 950	1010	1007
	Elongation symétrique Al-O	720 - 650	719	723
	Déformation T-O	500 - 420	450	438
2° Vibrations Externes	Double cycle 2C ₄ et 2C ₆ vibration des sommets des tétraèdres Si, Al, P-O	650 - 500	575	547
	Ouverture des pores	420 - 300	406	404
	Elongation symétrique Si-O-Al, Si-O-Si, P-O-P	820 - 750	812	782
	Elongation asymétrique Si-O-Al, Al-O-P	1150 - 1050	1130	1125

La figure 13 donne les spectres infrarouge des échantillons élaborés $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AlPO-50, CoAPO-41, SiAPO-41, SiAPO-11 et SiAPO-31. Nous constatons que les échantillons présentent des bandes d'absorption infrarouge presque similaires.

Cependant, la présence de bandes d'absorption à 1473 et 1534 cm^{-1} dans le spectre des échantillons est due à l'agent structurant utilisé pendant le processus d'élaboration.

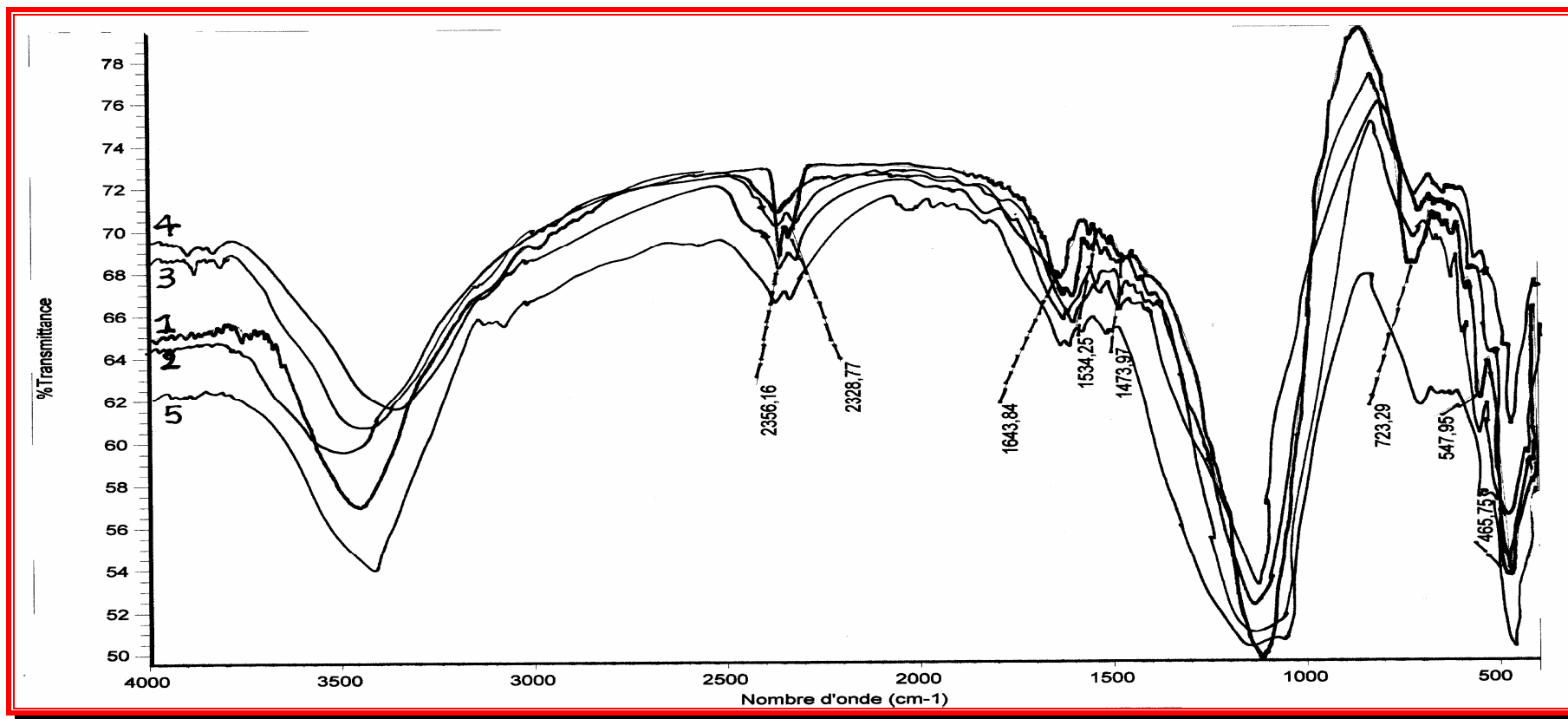


Figure 13. Spectres Infra rouges des matériaux élaborés. (1). $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (2). AlPO-50, (3). CoAPO-41 et SiAPO-41, (4). SiAPO-11 et (5). SiAPO-31

Les bandes correspondent à la vibration des liaisons $-CH_3$ Des structurants utilisés. Nous pouvons également remarquer la présence de bandes d'absorption infrarouge de faibles intensités dans la région 1300 à 1350 cm^{-1} attribuées à la vibration des liaisons CH_3-N des mêmes structurants organiques.

La bande d'absorption à 1643 cm^{-1} est attribuée à la vibration de la molécule d'eau. Par contre les bandes d'absorption qui apparaissent à 2328 et 2356 cm^{-1} sont attribués aux vibrations des liaisons P-H des différents matériaux élaborés.

En ce qui concerne les bandes d'absorption des groupements hydroxyles Si-OH, Al-OH, Co-OH et Si-OH, elles apparaissent dans la région d'absorption de 3500 à 3800 cm^{-1} .

III.4. RMN DU SOLIDE DES MATERIAUX ALUMINOPHOSPHATES ET SILICOALUMINOPHOSPHATES

Les noyaux d'aluminium, de phosphore et du silicium, jouent un rôle important dans les études par résonances magnétique nucléaire à angle magique (MAS) des matériaux solides cristallisés. Ces noyaux constituent, en général, la charpente de base TO_2 de ces matériaux. Les $AlPO_4-n$ sont constituées à partir de plusieurs séquences alternées de tétraèdres AlO_4 et PO_4 . Les SAPO- n et MAPO- n par contre, offrent structure à base de sont constituées à partir de plusieurs séquences alternées de tétraèdres AlO_4 , PO_4 et SiO_4 ou MeO_4 [13].

Les $AlPO_4-n$ sont des matériaux intéressant en RMN do solide car ils contiennent deux noyaux ^{27}Al et ^{31}P dont leur abondance est de 100%. Les spectres RMN du solide du noyaux ^{31}P montrent généralement deux plages de déplacement

chimiques (δ) symétrique de -14 à -35 ppm (par rapport à H_3PO_4 à 85%) attribués aux unités de tétraèdres PO_4 dans la structure de ces matériaux [37]. Dans ce sens, les figures 14 et 15 montrent les spectres RMN du solide du noyau ^{31}P du matériau $\text{AlPO}_4\text{-50}$ et $\text{AlPO}_4\text{-2H}_2\text{O}$.

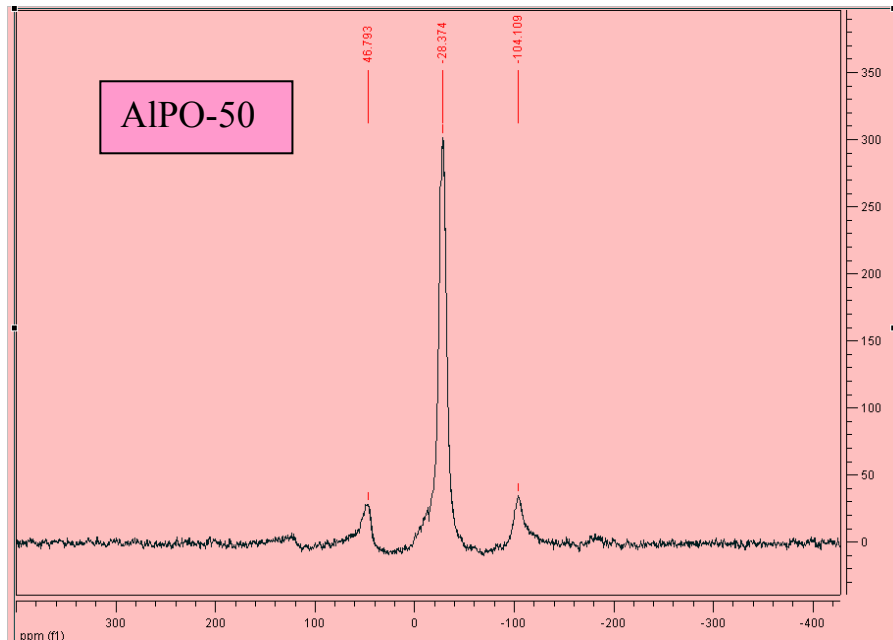


Figure 14. Spectre RMN du solide du noyau ^{31}P du matériau $\text{AlPO}_4\text{-50}$

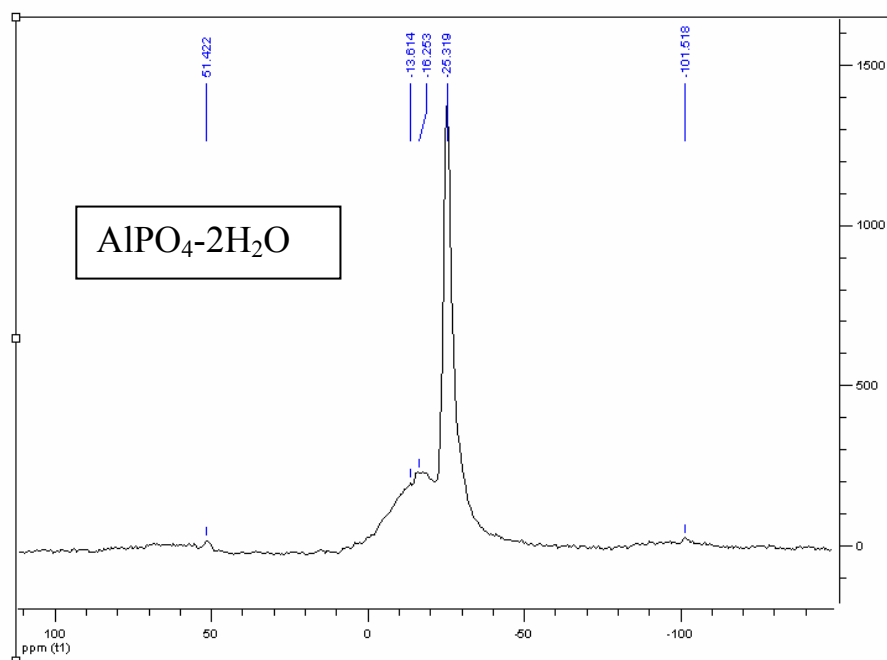


Figure 15. Spectre RMN du solide du noyau ^{31}P du matériau $\text{AlPO}_4\text{-2H}_2\text{O}$

Nous observons ainsi pour l'échantillon AlPO-50 un déplacement chimiques (δ) d'environ -28 ppm attribué aux unités de tétraèdres PO_4 dans la structure avec un environnement tétraédrique $\text{P}(\text{OAl})_4$.

Les deux pics RMN apparaissant symétriquement par rapport à (δ) du noyau ^{31}P (-28 ppm) ont des déplacements chimiques de 46 et -104 ppm. Ces derniers sont aussi attribués au même noyau ^{31}P qui, lors de sa rotation très élevée et de fréquence $121,5$ MHz, donne alors deux pics symétriques.

De même, le spectre RMN du solide du noyau ^{31}P du matériau $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ présente les mêmes types de déplacements chimiques. En plus, nous observons un pic RMN entre -13 et -16 ppm.

Comme ce matériau est hydraté (présence de deux molécules d'eau ($2\text{H}_2\text{O}$)), ces atomes de phosphore appartenant à la structure peuvent être aussi hydratés et forment ainsi des environnements octaédriques $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{OH}_2)_2$ [33].

Par conséquent, le pic RMN à -13 ou -16 ppm sera attribué aux unités de tétraèdres PO_4 hexacoordonnés (sites octaédriques).

Les figures 16 à 19 montrent les spectres RMN du solide des noyaux ^{31}P des matériaux CoAPO-41, SiAPO-41, SiAPO-11 et SiAPO-31. Les mêmes observations ont été effectuées sur ces spectres RMN.

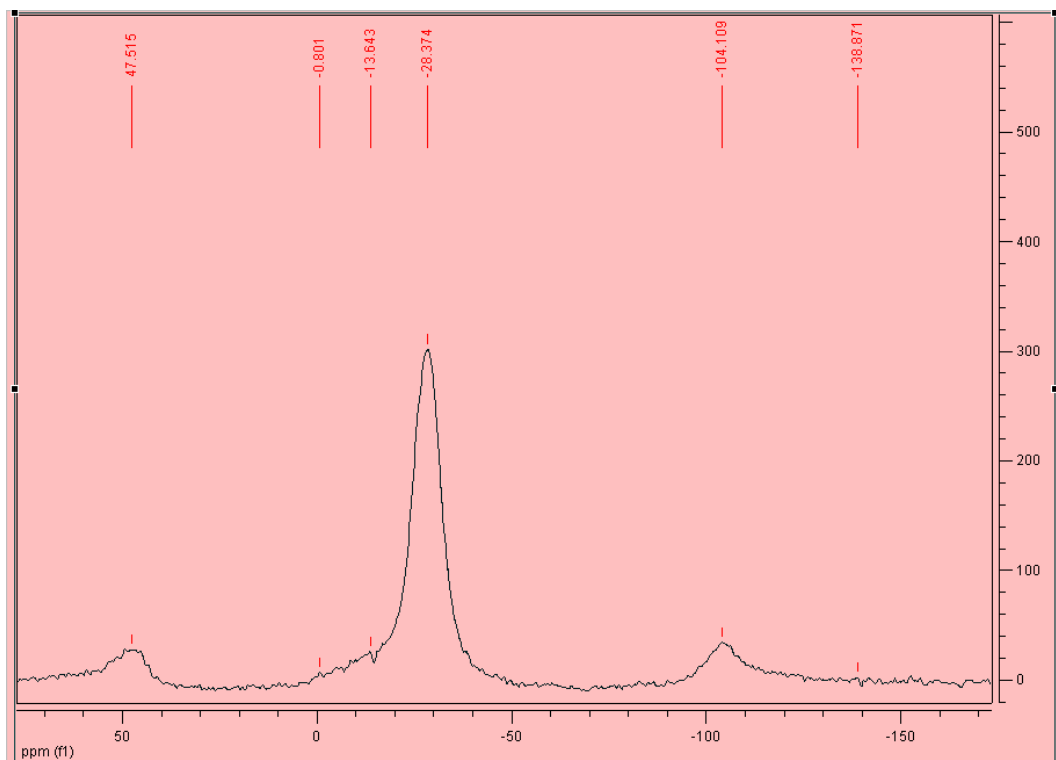


Figure 16. Spectre RMN du solide des noyaux ^{31}P du matériau CoAlPO-41

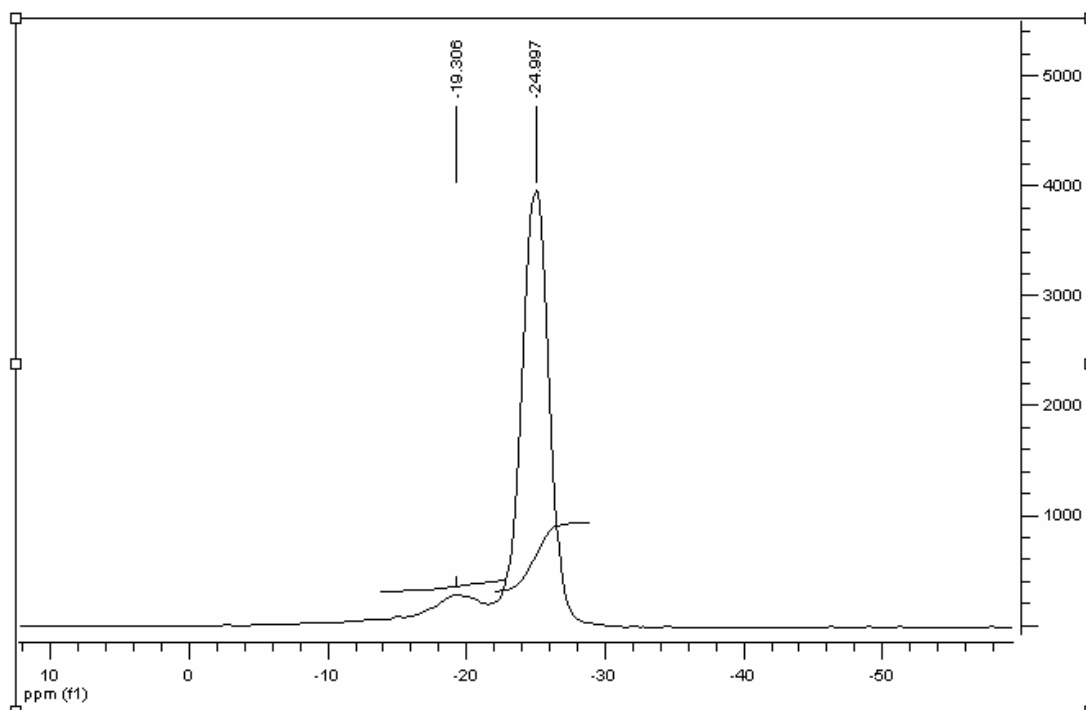


Figure 17. Spectre RMN du solide des noyaux ^{31}P du matériau SiAlPO-41

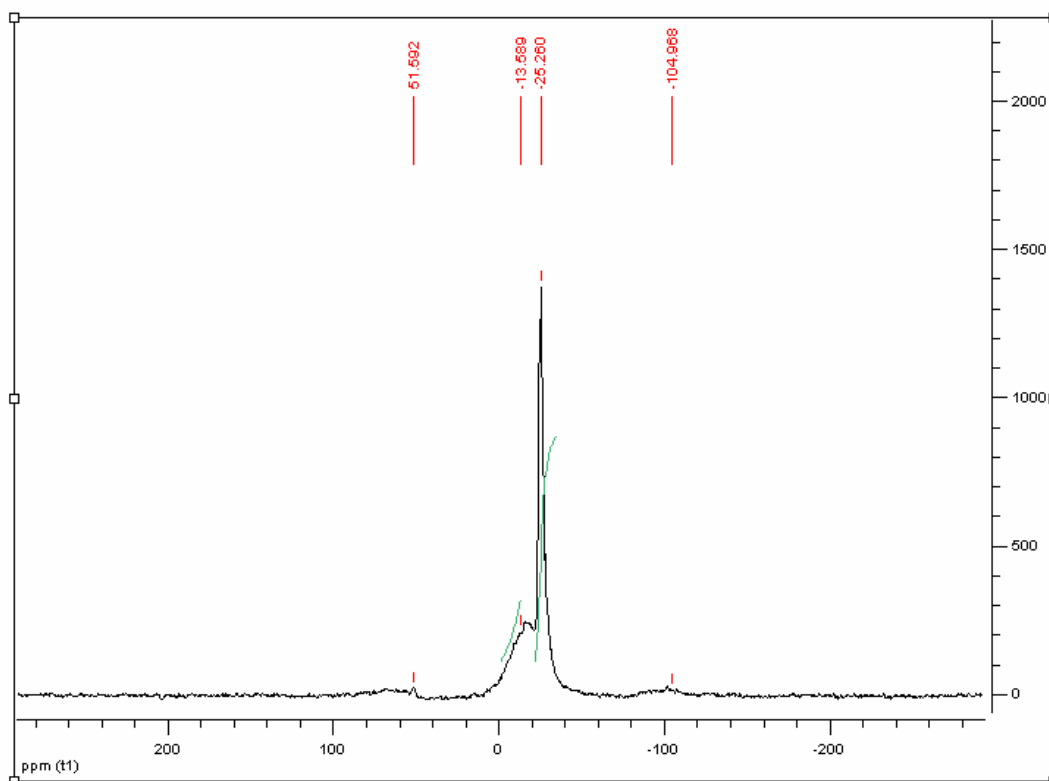


Figure 18. Spectre RMN du solide des noyaux ^{31}P du matériau SiAlPO-11

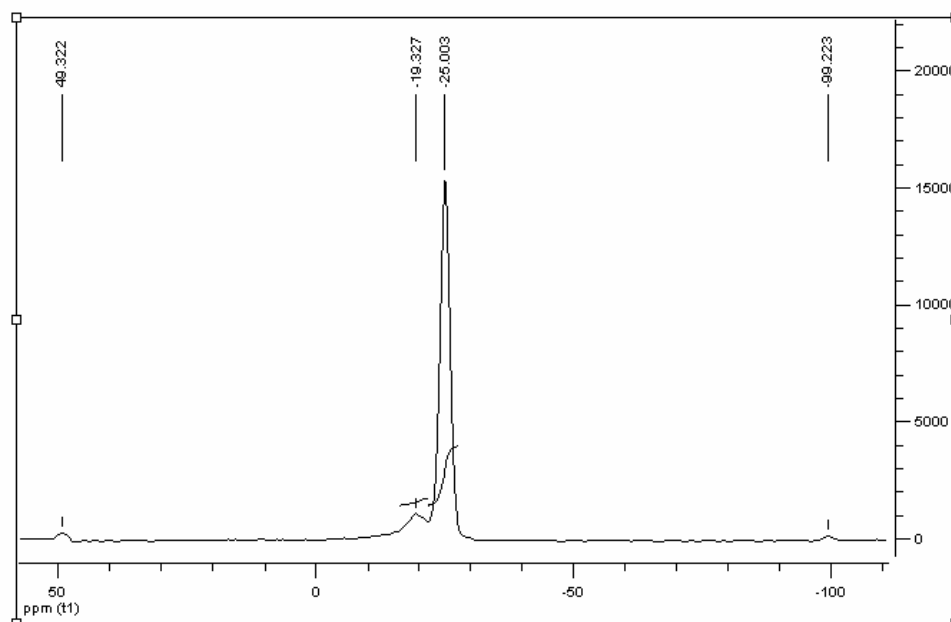


Figure 19. Spectre RMN du solide des noyaux ^{31}P du matériau SiAlPO-31

Les spectres RMN du solide du noyau ^{27}Al sont très complexes et peuvent montrer des déplacements chimiques (δ) larges et asymétriques dus aux interactions quadripolaires du noyau ^{27}Al . Cela résulte d'une distorsion significative des tétraèdres AlO_4 causée par l'interaction des molécules de structurant organique ou d'eau piégées dans les cavités de la structure de du matériau $\text{AlPO}_4\text{-n}$. Dans les échantillons hydratés, les atomes d'aluminium de structure peuvent être aussi hydratés et forment ainsi des environnements octaédrique $\text{Al}(\text{OP})_4(\text{OH}_2)_2$. Les déplacements chimiques (δ) du noyau ^{27}Al , attribués aux unités de coordination tétraédrique de l'aluminium Al, couvrent habituellement le domaine allant de 29 à 46 ppm (par rapport à $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$) [21,37].

Les figures 20 à 25 montrent les spectres RMN du solide des noyau ^{27}Al des matériaux élaborés. Par contre les atomes d'aluminium de coordination octaédrique apparaissent à des déplacements chimiques dans un domaine variant de -7 à -23 ppm.

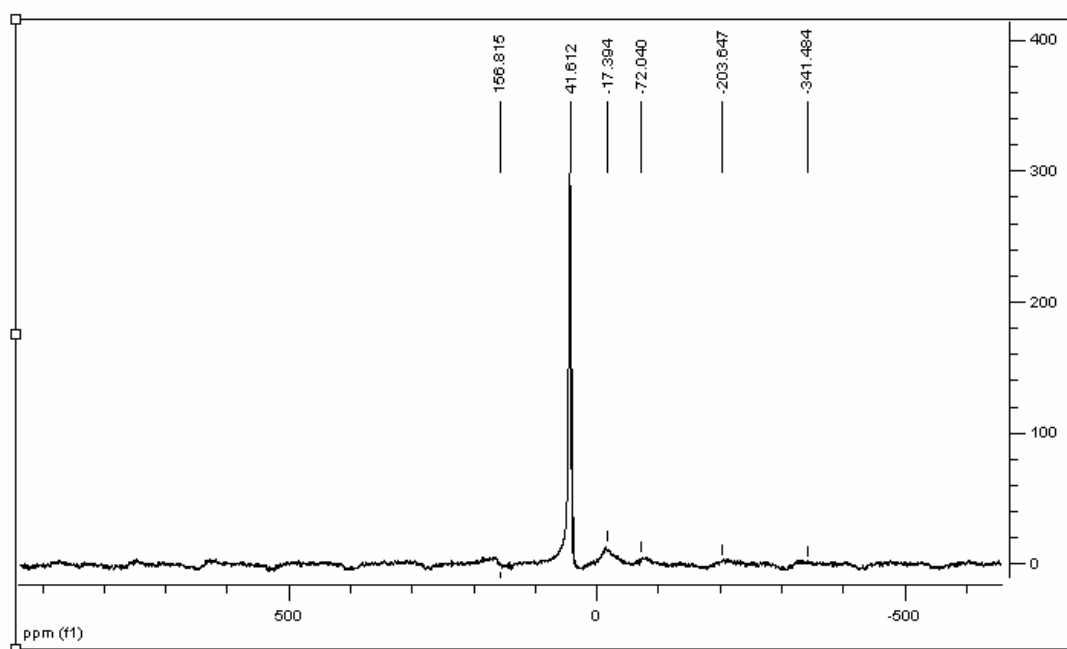


Figure 20. Spectre RMN du solide des noyaux ^{27}Al du matériau $\text{AlPO}_4\text{-2H}_2\text{O}$

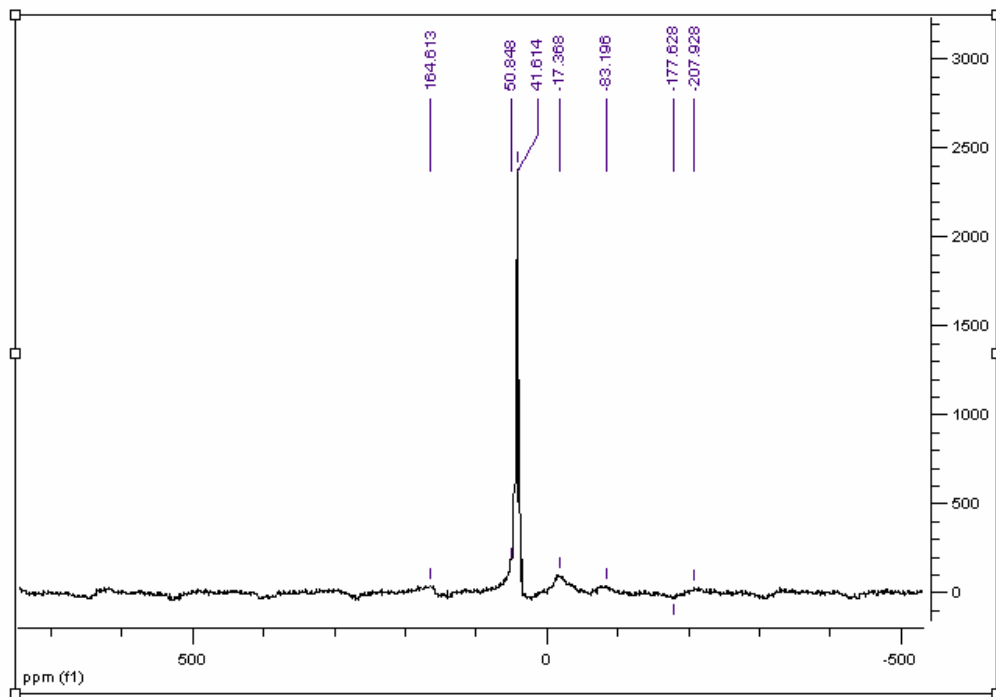


Figure 21. Spectre RMN du solide des noyaux ^{27}Al du matériau AlPO-50

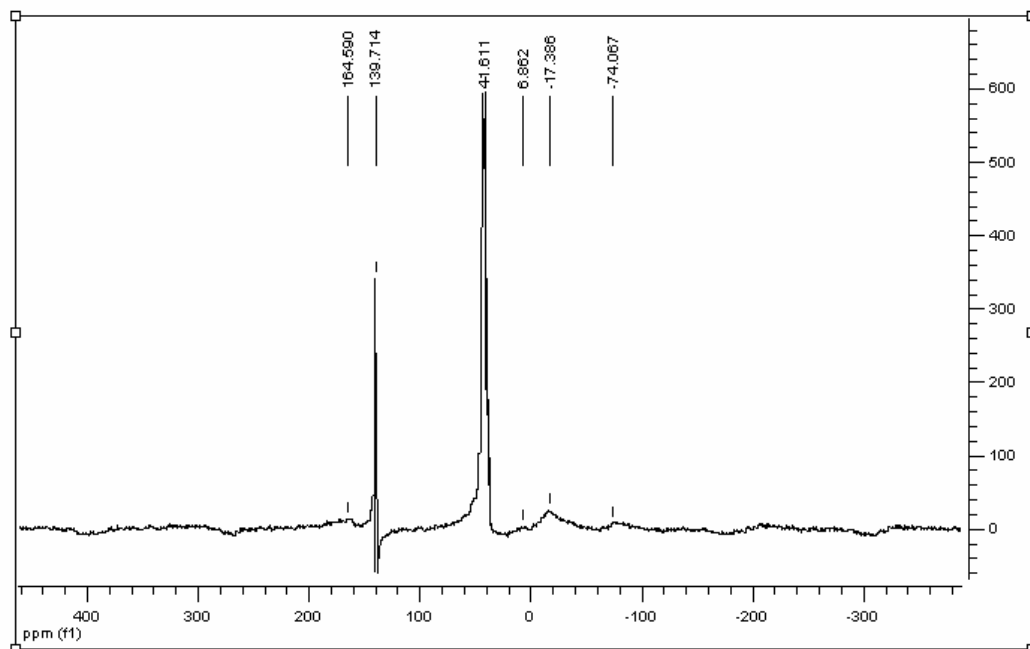


Figure 22. Spectre RMN du solide des noyaux ^{27}Al du matériau CoAlPO-41

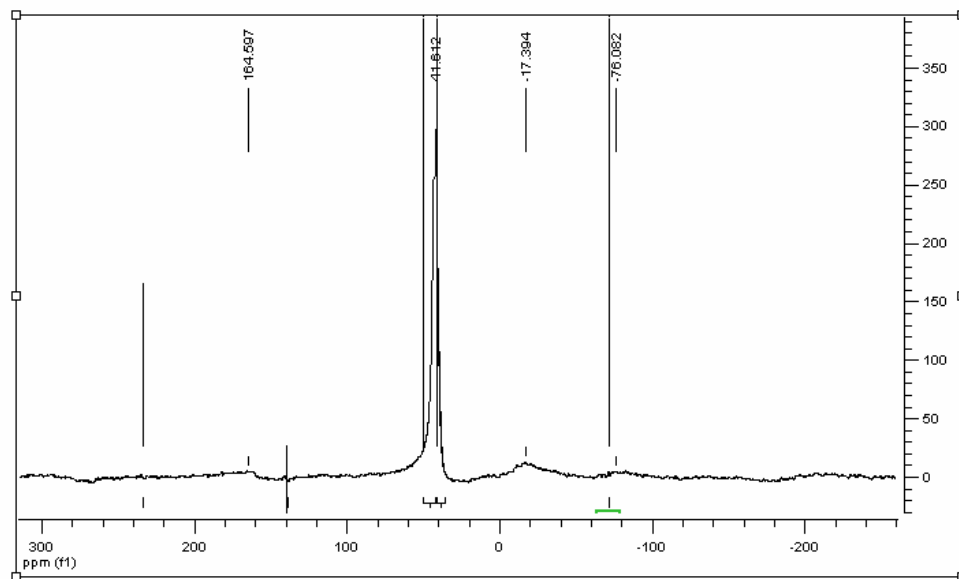


Figure 23. Spectre RMN du solide des noyaux ^{27}Al du matériau SiAlPO-41

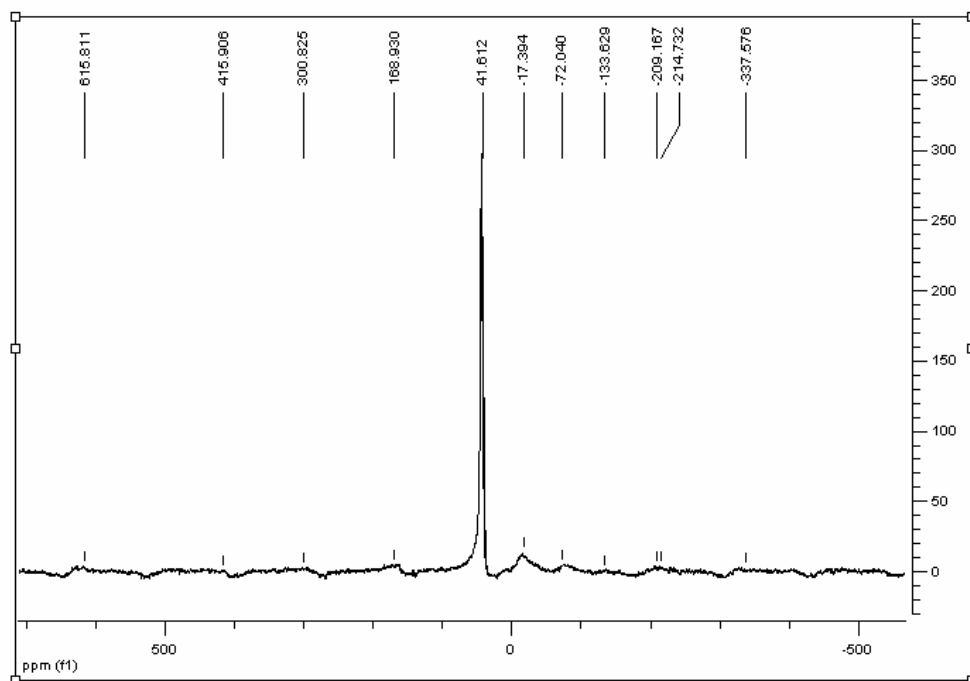


Figure 24. Spectre RMN du solide des noyaux ^{27}Al du matériau SiAlPO-31

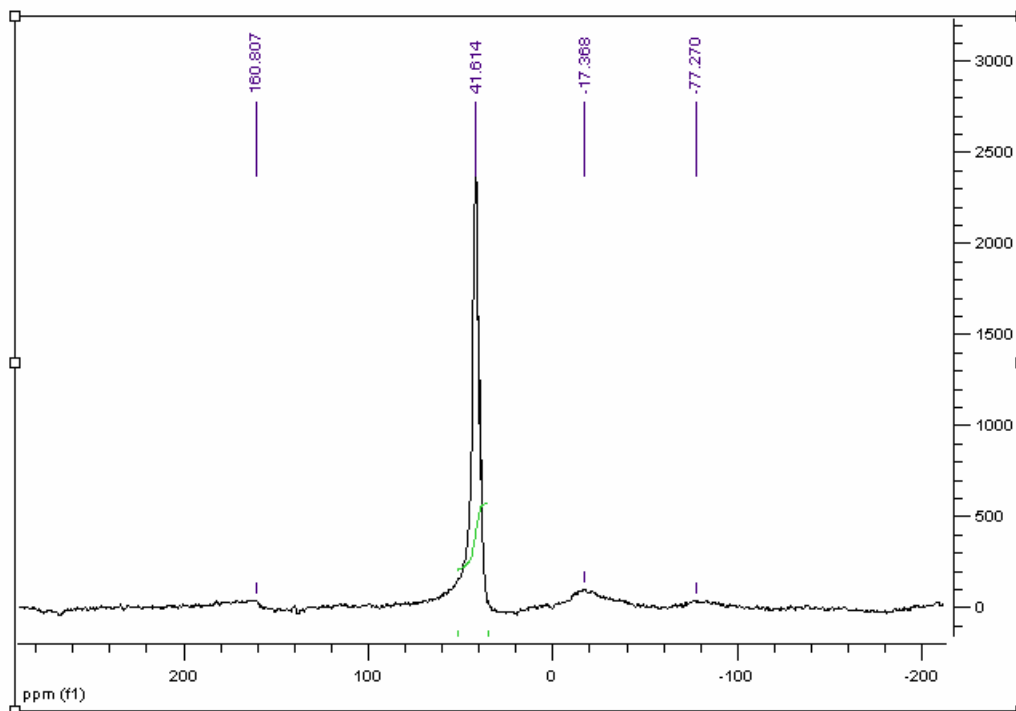


Figure 25. Spectre RMN du solide des noyaux ^{27}Al du matériau SiAlPO-11

La RMN du ^{29}Si a détecté quatre unités structurales de type $\text{Si}(\text{OSi})_{4-n}(\text{OAl})_n$, désignés conventionnellement par $\text{Si}[n\text{Al}]$, avec $n = 0$ à 4 dans ces matériaux [37]. Le spectre RMN du ^{29}Si consiste alors à l'un des quatre pics correspondant aux quatre environnements $\text{Si}[n\text{Al}]$ possibles dans sa charpente.

Ainsi, la valeur de n est liée au nombre d'atomes d'aluminium présents dans la première sphère de coordination du Si.

Chaque unité structurale donne également un déplacement chimique (δ) par rapport à une référence de départ (TMS). Les déplacements chimiques apparaissent

dans le domaine allant de - 70 à - 175 ppm dans notre cas (par rapport à $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$). Dans ce sens, la figure 26 montre le spectre RMN du solide des noyaux ^{29}Si du matériau SiAlPO-41.

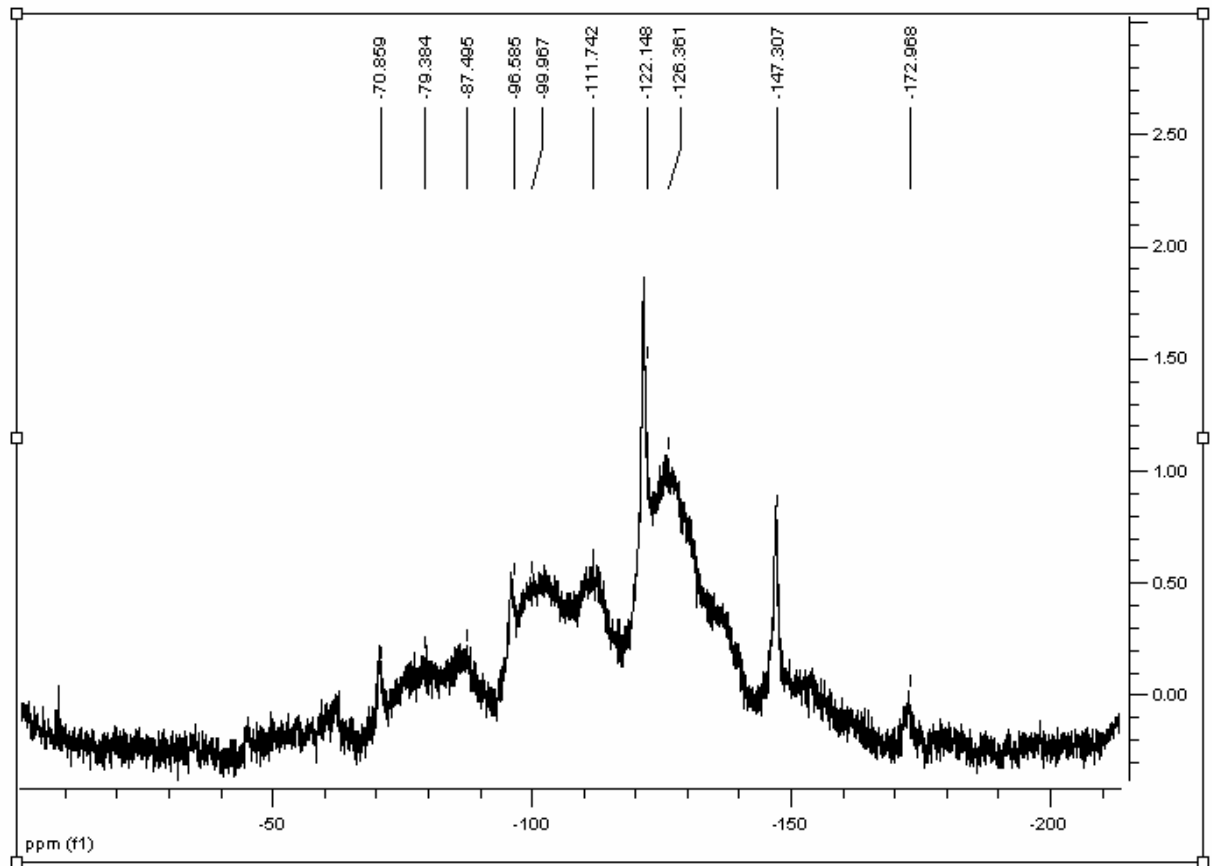


Figure 26. Spectre RMN du solide des noyaux ^{29}Si du matériau SiAPO-41.

Il présente cinq pics correspondant aux atomes de silicium entourés de 0, 1, 2, 3 et 4 atomes d'aluminium. Nous pouvons relever des signaux allant de - 172 à -70 ppm. Ces déplacements chimiques sont attribués aux:

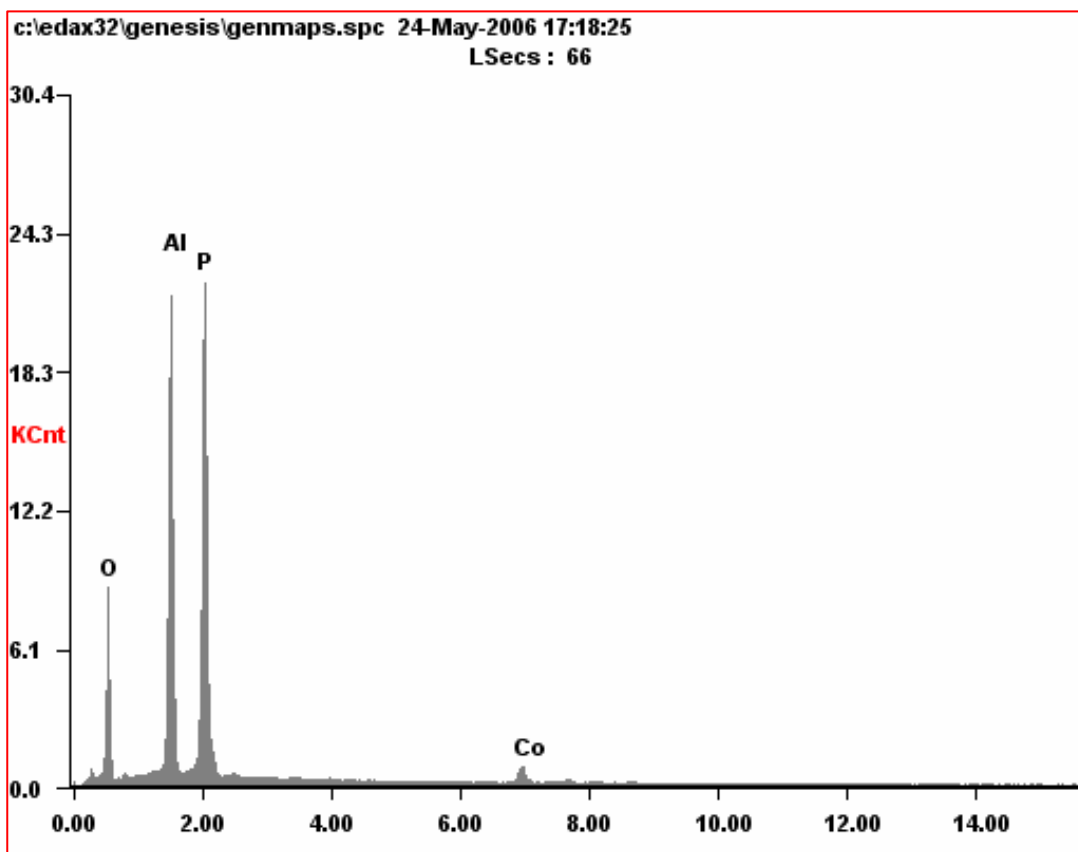
- site chimique (coordination) $\text{Si}(0\text{Al})$ vers - 172 ppm,

- site chimique (coordination) Si(1Al) vers - 147 ppm,
- site chimique (coordination) Si(2Al) vers - 122 et - 128 ppm,
- site chimique (coordination) Si(3Al) vers - 96, - 99 et - 111 ppm,
- site chimique (coordination) Si(4Al) vers - 70, - 75, - 79 et - 87 ppm,

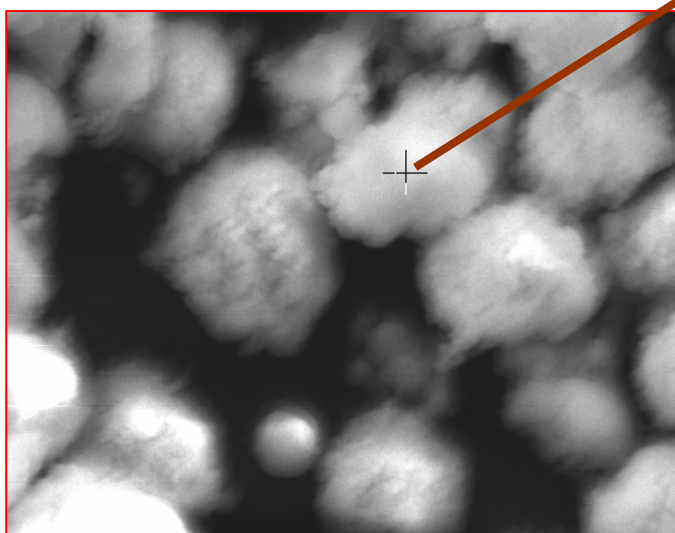
Toutefois, nous remarquons que les intensités des signaux RMN du ^{29}Si de l'échantillon SiAPO-41 diffèrent. Cela est liée directement à la concentration relative des unités Si(nAl) présentes dans la structure du matériau. En effet, les travaux de G. Engelhardt et al. [38] ont montré l'existence de ce type de corrélation sur des matériaux à base de faujasites X et Y de différents rapport molaire Si/Al. L'augmentation de ce rapport provoque une diminution des intensités des signaux des unités Si(nAl) riche en aluminium. Par contre, dans le cas contraire, une augmentation des intensités des signaux Si(nAl) pauvre en aluminium sera observée [39].

III.5. DETERMINATION DE LA COMPOSITION DES MATERIAUX PAR ANALYSE DE DISPERSION DES RAYONS X

La détermination de la composition des matériaux a été réalisée par analyse de dispersion d'énergie. Les spectres d'énergie obtenus par cette technique de quelques matériaux élaborés sont montrés par les figures 27 à 32.

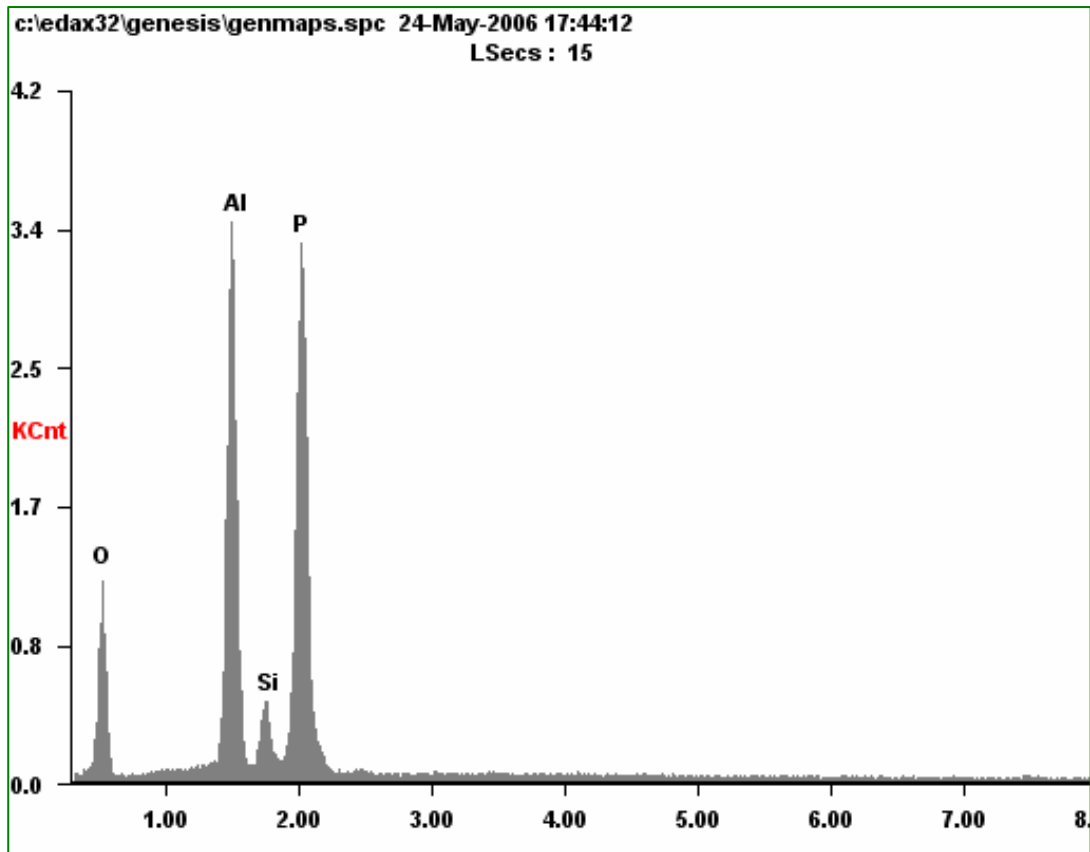


Spectre d'énergie du matériau CoAPO-41



<i>Elément</i>	<i>% mass.</i>	<i>% atom.</i>
<i>O</i>	35.82	51.01
<i>Al</i>	33.89	24.92
<i>P</i>	27.01	22.80
<i>Co</i>	03.29	01.27

Figure 27. Analyse qualitative de la composition par EDS du matériau CoAPO-41



Spectre d'énergie du matériau SiAPO-41

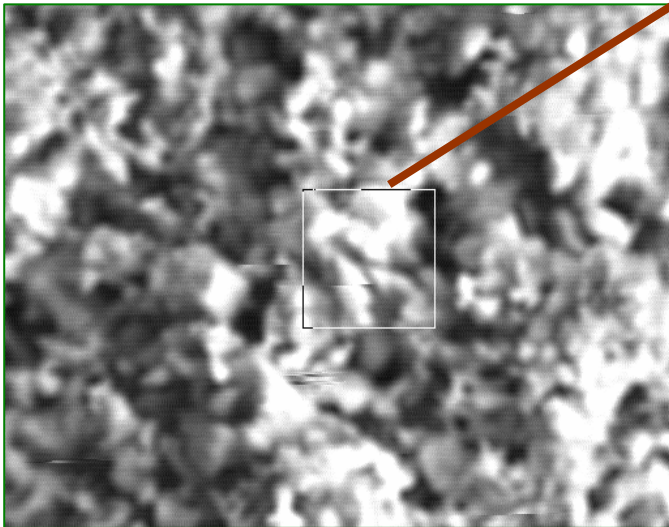
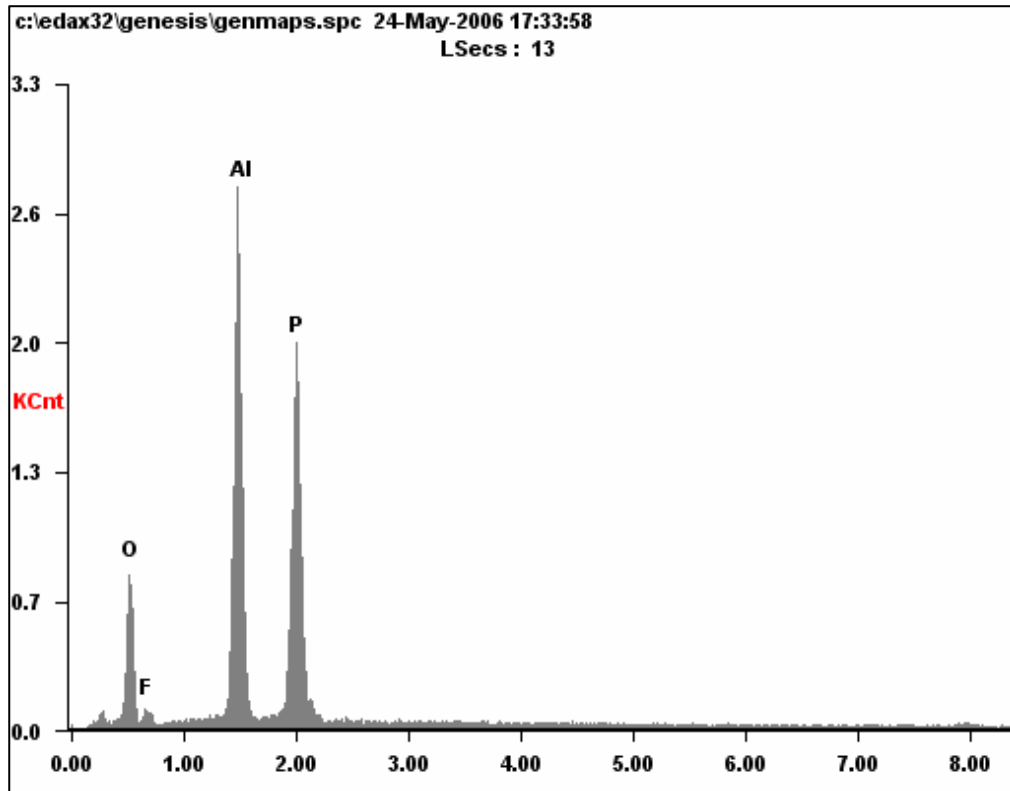


Photo MEB SiAlPO-41

<i>Elément</i>	<i>% mass.</i>	<i>% atom.</i>
<i>O</i>	36.59	51.19
<i>Al</i>	34.41	24.87
<i>Si</i>	03.51	02.79
<i>P</i>	25.49	21.15

Figure 28. Analyse qualitative de la composition par EDS du matériau SiAPO-41

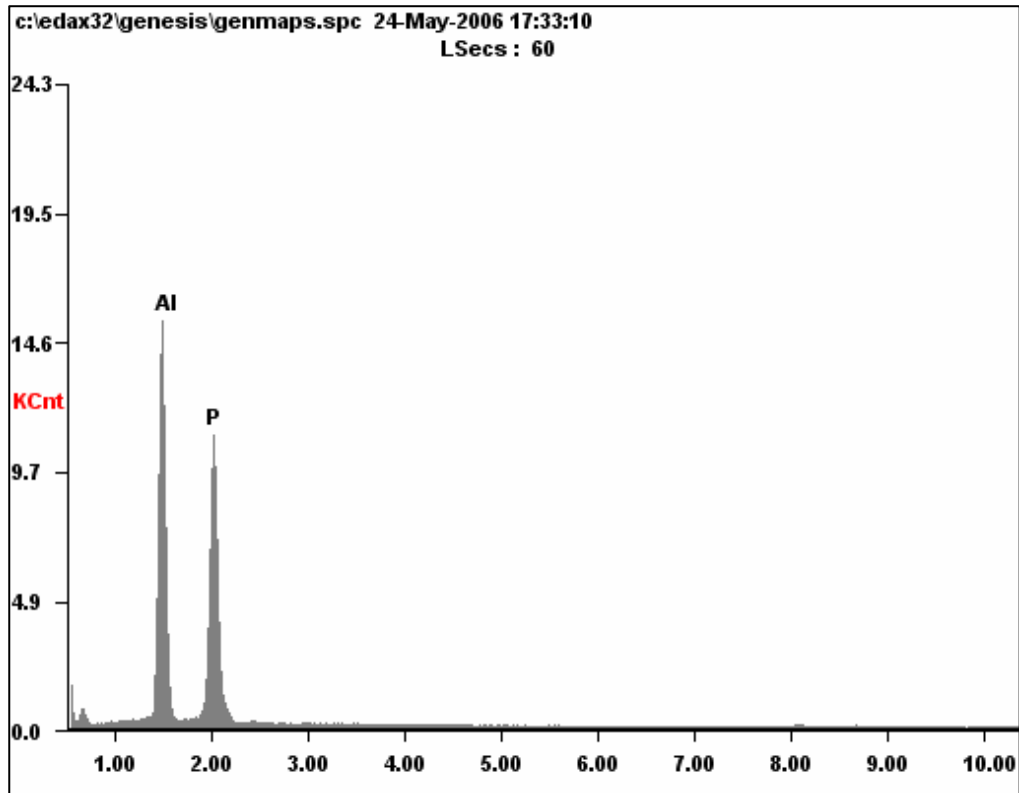


Spectre d'énergie du matériau AlPO-50



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>O</i>	34.27	45.56
<i>F</i>	04.59	04.36
<i>Al</i>	30.61	25.19
<i>P</i>	30.53	24.60

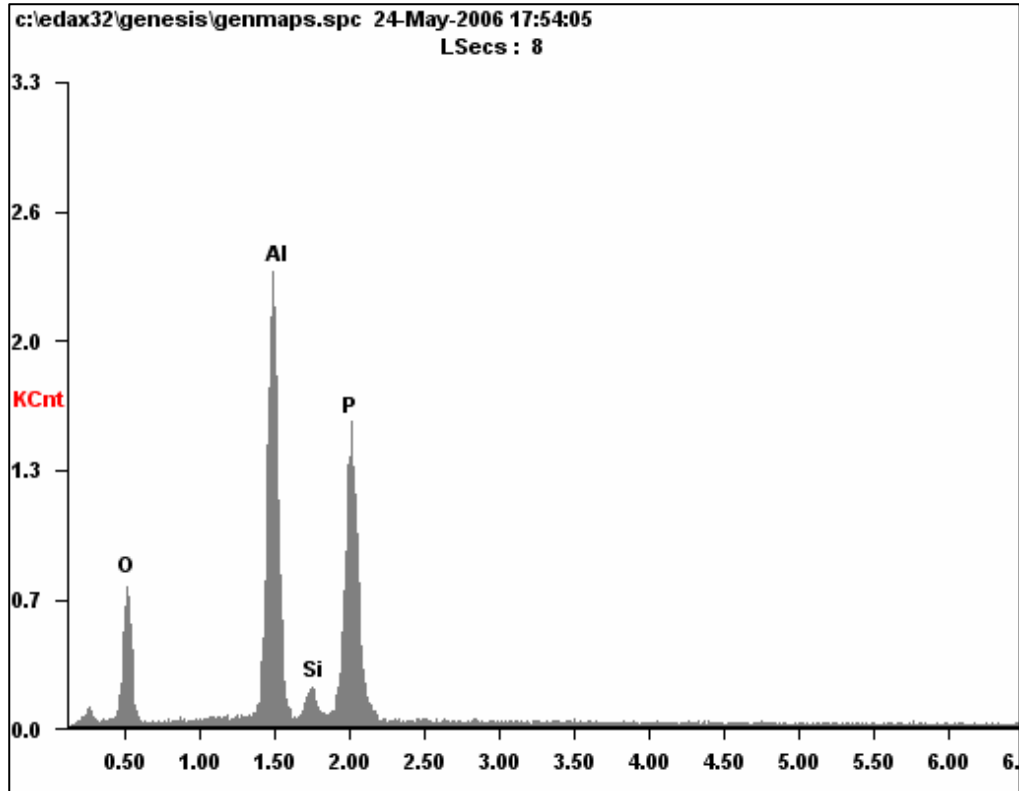
Figure 29. Analyse qualitative de la composition par EDS du matériau AlPO-50



Spectre d'énergie du matériau $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

<i>Element</i>	<i>% mass</i>	<i>%atom</i>
<i>O</i>	34.65	47.86
<i>Al</i>	32.38	26.01
<i>P</i>	31.85	25.93

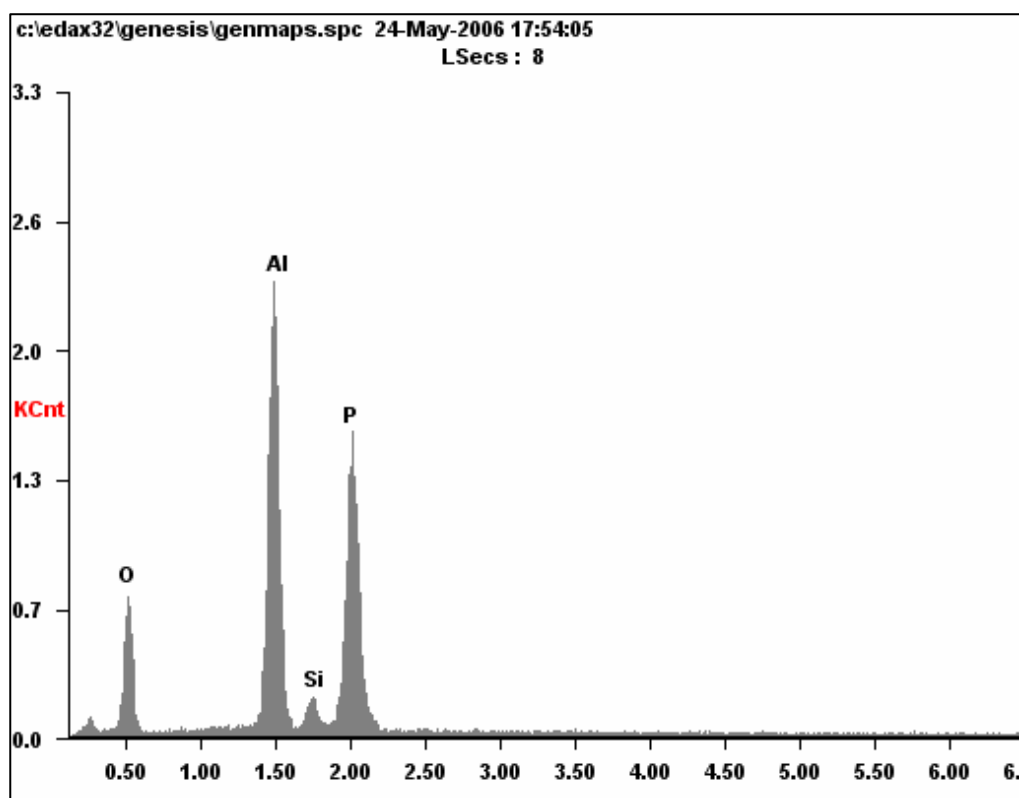
Figure 30. Analyse qualitative de la composition par EDS du matériau $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Spectre d'énergie du matériau SiAPO-11

<i>Element</i>	<i>% mass</i>	<i>% atom</i>
<i>O</i>	37.20	51.57
<i>Al</i>	31.05	25.52
<i>Si</i>	02.14	01.34
<i>P</i>	29.26	20.95

Figure 31. Analyse qualitative de la composition par EDS du matériau SiAPO-11



Spectre d'énergie du matériau SiAPO-31

<i>Element</i>	<i>% mass</i>	<i>% atom</i>
<i>O</i>	36.14	50.50
<i>Al</i>	31.90	26.32
<i>Si</i>	03.14	02.87
<i>P</i>	29.03	20.15

Figure 32. Analyse qualitative de la composition par EDS du matériau SiAPO-31

Les compositions finales des matériaux anhydres TO_2 et leurs charges par rapport à la charpente de la structure TO_2 sont regroupées dans le tableau 10.

Tableau 10. Compositions finales et charges/ TO_2 des échantillons anhydres

Echantillon	Composition	Charge/ TO_2
$\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Al}_{0,5007} \text{P}_{0,4992} \text{O}_2$	- 0,0017
AIPO-50	$\text{Al}_{0,5059} \text{P}_{0,4941} \text{O}_2$	- 0,0119
CoAPO-41	$\text{Co}_{0,0259} \text{Al}_{0,5086} \text{P}_{0,4654} \text{O}_2$	- 0,0954
SiAPO-41	$\text{Si}_{0,0571} \text{Al}_{0,5095} \text{P}_{0,4333} \text{O}_2$	- 0,0766
SiAPO-11	$\text{Si}_{0,0279} \text{Al}_{0,5337} \text{P}_{0,4381} \text{O}_2$	- 0,0964
SiAPO-31	$\text{Si}_{0,0581} \text{Al}_{0,5334} \text{P}_{0,4083} \text{O}_2$	- 0,1259

Les charges du réseau cristallin des échantillons élaborés sont toutes obtenues négatives. La génération de la charge négative par tétraèdre TO_2 ($T = \text{Si}, \text{Al}, \text{P}, \text{Co}$) a été rapportée par E.M. Flanigen et al. [16]. La charge de la charpente par TO_2 d'un matériau à base de silicoaluminophosphate se détermine comme suit:

Généralement la composition du matériau est exprimée sous forme d'oxyde:



La charge / TO_2 est égale alors à $2(w) + 4(x) + 3(y) + 5(z) + 2(-2)$

où w , x , y et z sont les fractions molaires de Co, Si, Al et P respectivement ($w + x + y + z = 1$).

La substitution du silicium d'un supposé réseau cristallin AlPO_4 pourrait avoir lieu selon le mécanisme suivant:

le silicium Si substitue le phosphore P selon $\text{Si}^{4+} + \text{R}^+ = \text{P}^{5+}$ et

le cobalt Co substitue le phosphore P selon $2 \text{Co}^{2+} + \text{R}^+ = \text{P}^{5+}$

où R^+ est généralement un cation organique (template ou structurant organique). Après calcination du matériau pour extraire le template, la charge compensatrice du cation R^+ donne un proton attaché au squelette sous forme de liaisons des groupements OH. Ainsi, les résultats obtenus montrent que l'incorporation du silicium a lieu principalement via ce mécanisme [15-16].

En ce qui concerne les charges/ TO_2 des matériaux $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et AlPO-50, elles manifestent des valeurs négatives respectives de - 0,0017 et - 0,0119. Nous pouvons observer que la première charge tend vers zéro, ce qui concorde avec la charge neutre de ce type de structure où il y a un équilibre entre les éléments Al et P [36]. Par contre la charge négative du matériau AlPO-50 est liée à la présence des ions fluor dus à l'utilisation de l'acide fluorhydrique (HF) lors du processus d'élaboration. D'ailleurs, dans le spectre d'énergie de ce matériau (fig.29) cet élément est caractérisé et identifié.

IV.6. MORPHOLOGIE DES MATERIAUX PAR MEB

La morphologie des différents matériaux élaborés a été obtenue par microscopie électronique à balayage. La figure 33 montre la morphologie du matériau CoAPO-41. Nous observons des grains sous forme de sphères de diamètre d'environ 10 à 15 μm constitués de bâtonnets ou cristallites de même longueur.

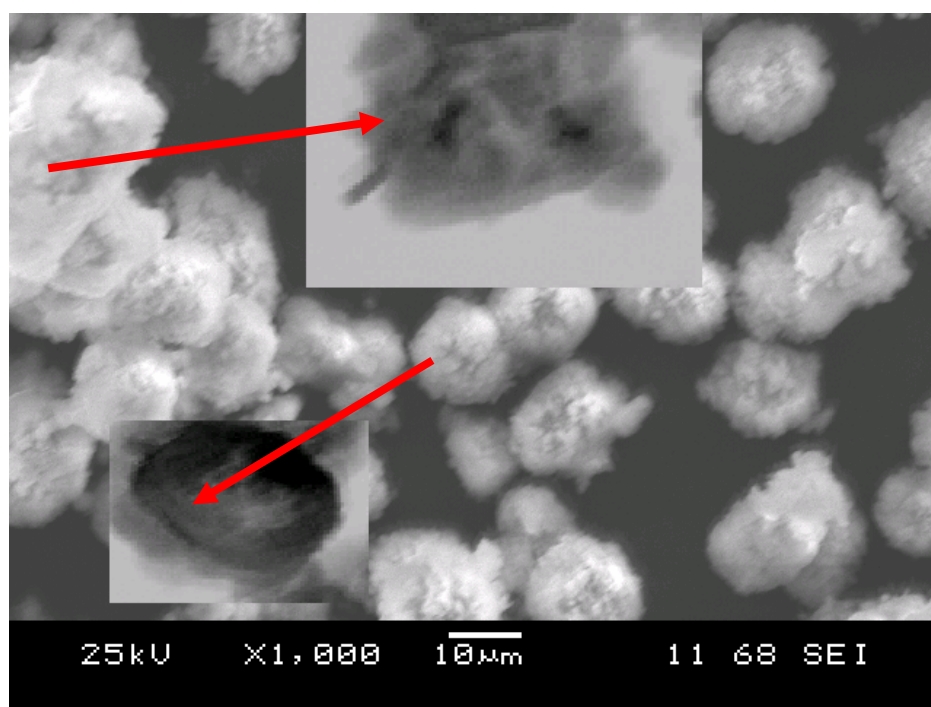
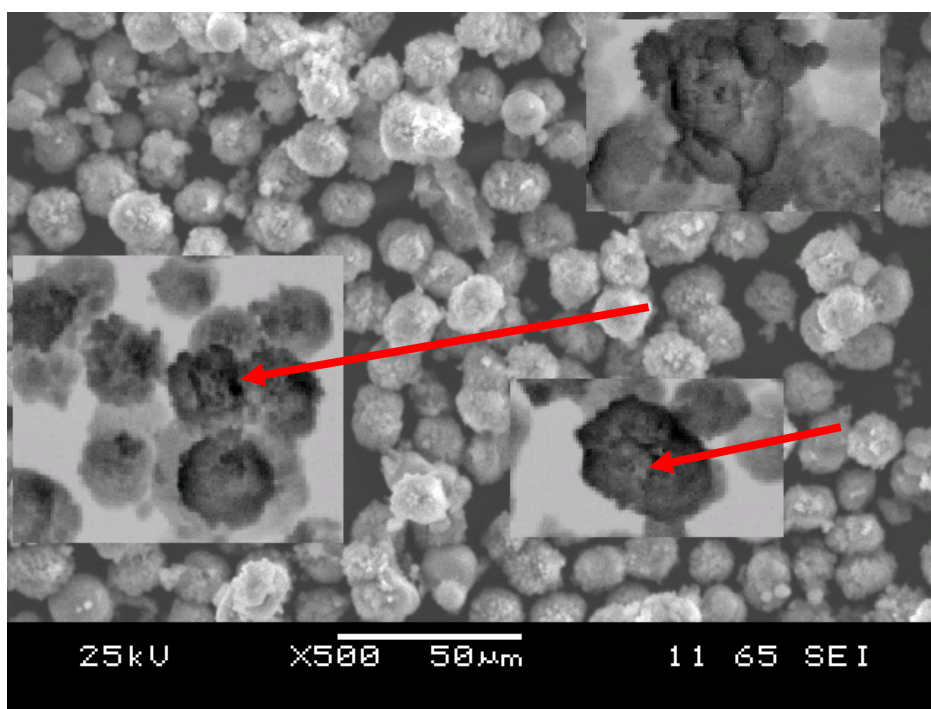


Figure 33. Contraste du matériau CoAPO-41 obtenue par microscopie électronique à balayage.

La figure 34 montre la morphologie du matériau SiAPO-31. Celle-ci est formée de particules cristallines sous forme de bâtonnets ayant des longueurs d'environ 10 à 20 μm .

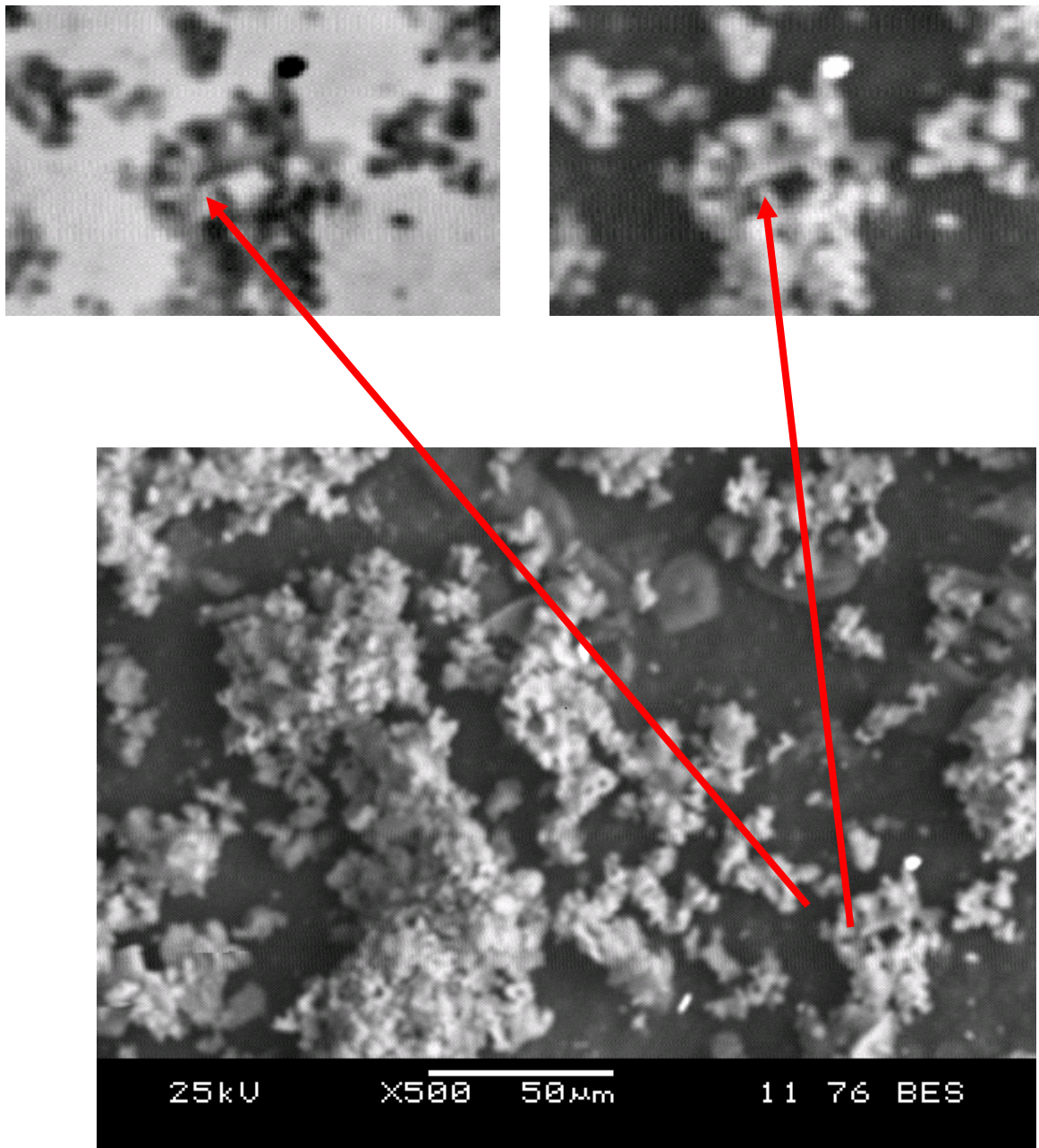


Figure 34. Contraste du matériau SiAPO-31 obtenue par microscopie électronique à balayage.

La morphologie du matériau $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est illustrée par la figure 35 où nous observons un bloc dont la surface est complètement microporeuse.

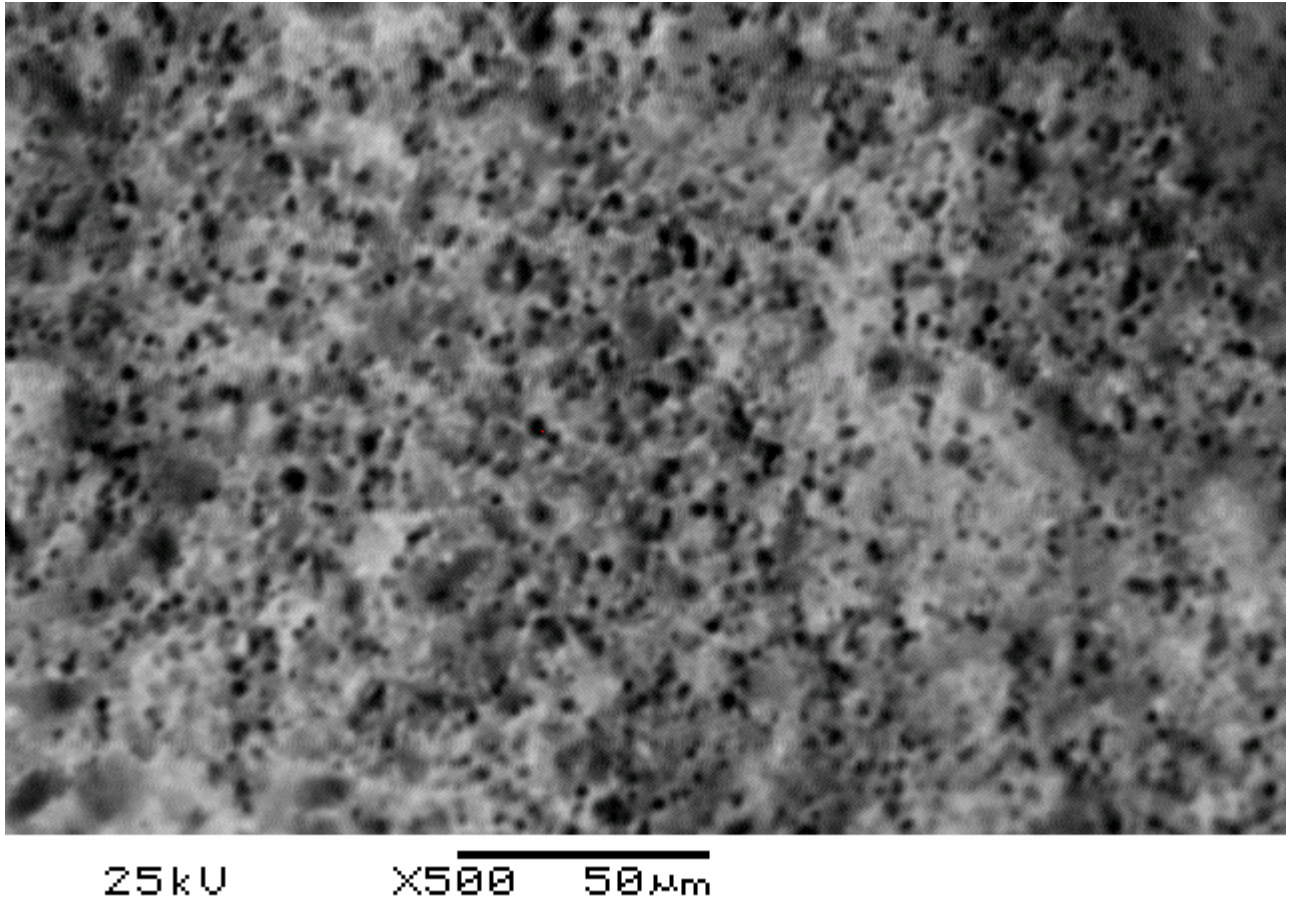


Figure 35. Contraste du matériau $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ et obtenue par microscopie électronique à balayage.

Pour le matériau AlPO-50, la figure 36 montre la morphologie de ces grains obtenus sous forme de sphères ayant une dimension d'environ 15 à 20 μm .

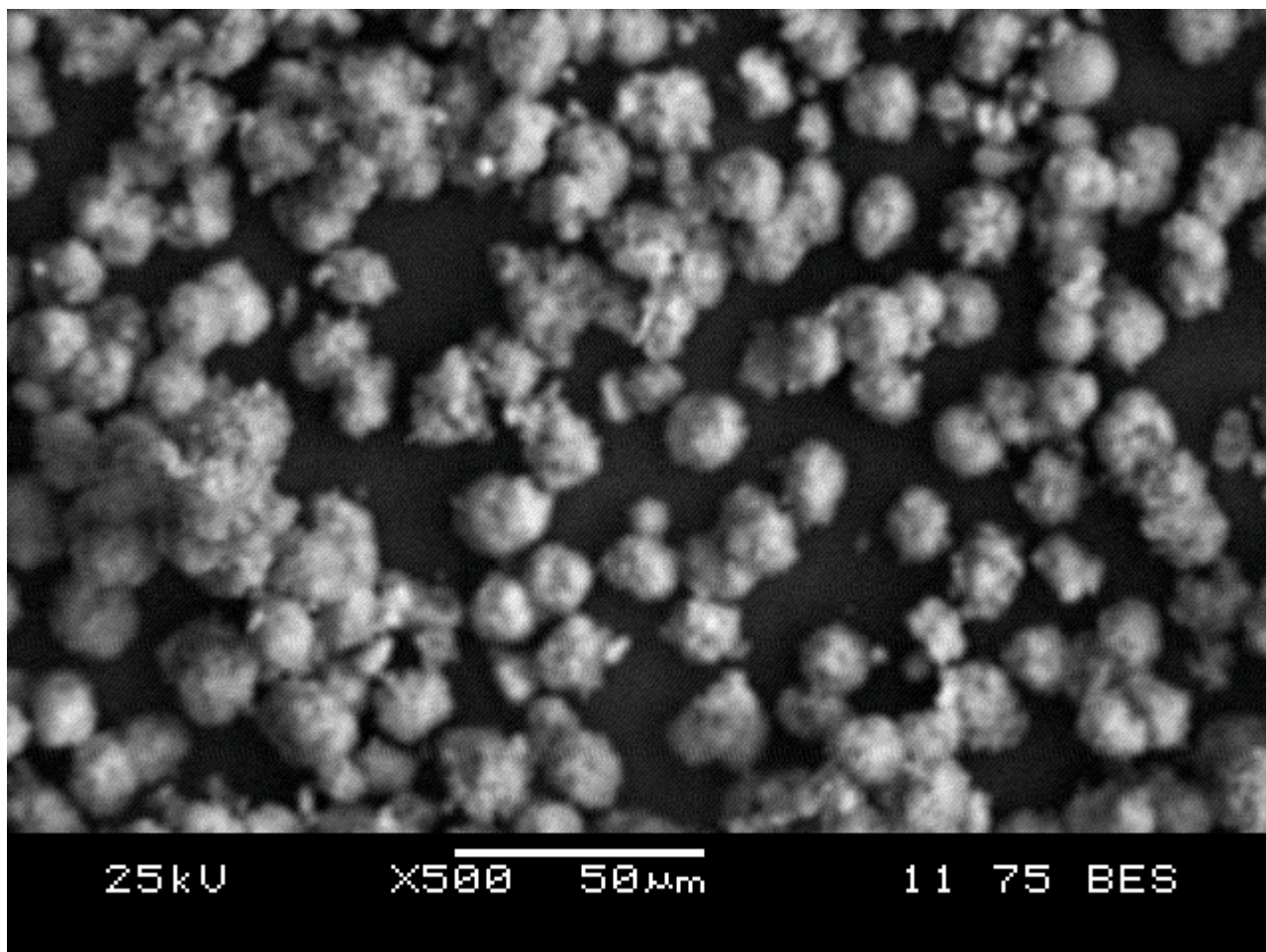


Figure 36. Contraste du matériau APO-50 obtenue par microscopie électronique à balayage.

En fin, la figure 37 montre la micrographie de la morphologie du matériau SiAPO-11. Nous pouvons observé quelques longs bâtonnets prismatiques superposés les uns sur les autres et de dimension d'environ 30 μm de longueur et de 5 μm de largeur.

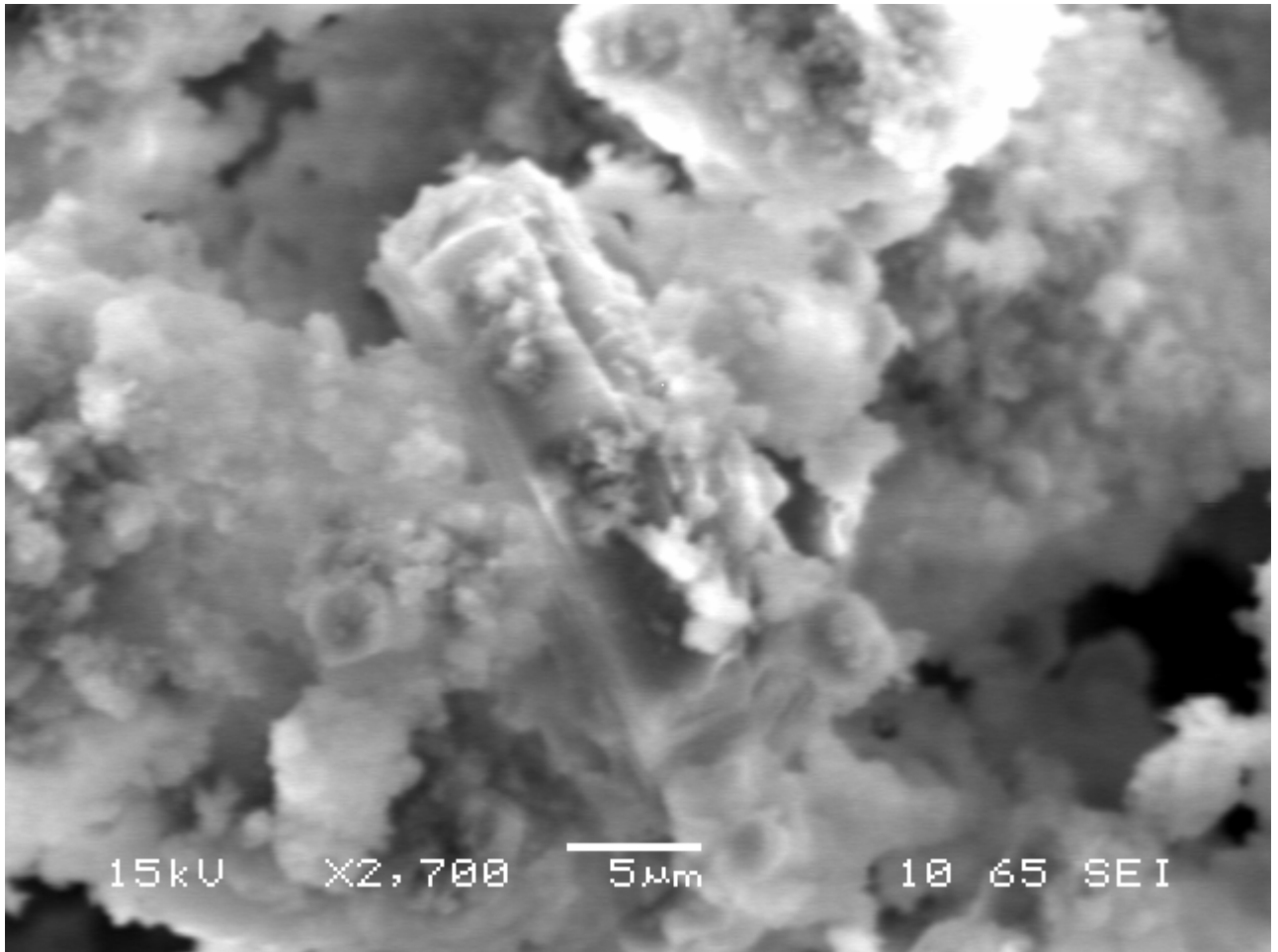


Figure 37. Contraste du matériau SiAPO-11 obtenue par microscopie électronique à balayage.

La présence de grains n'ayant pas encore de forme définie témoigne de la difficulté d'élaboration de cette phase. Il a été prouvé que la SiAPO-11 est très instable et peut être facilement contaminée par d'autres phases [40].

CONCLUSION GENERALE

Toutes les observations effectuées dans le présent travail permettent de tirer les conclusions suivantes:

L'élaboration des différents matériaux solides a permis de mieux comprendre les étapes de préparation et notamment de maîtriser ces procédés d'obtentions dans des conditions hydrothermales optimales. Ainsi, nous avons élaboré les matériaux suivants:

Le matériau aluminophosphate $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ est obtenu à une température de 200°C , pendant un temps de contact de 24 h et sous pression autogène.

Le matériau aluminophosphate AlPO-50 est obtenu à une température de 200°C , pendant un temps de contact de 24 h et sous pression autogène.

Le matériau métaloaluminophosphate CoAPO-41 est obtenu à une température de 200°C , pendant un temps de contact de 24 h et sous pression autogène.

Le matériau silicoaluminophosphate SiAPO-41 est obtenu à une température de 200°C , pendant un temps de contact de 24 h et sous pression autogène.

Le matériau silicoaluminophosphate SiAPO-11 est obtenu à une température de 200°C , pendant un temps de contact de 24 h et sous pression autogène.

Le matériau silicoaluminophosphate SiAPO-31 est obtenu à une température de 200°C , pendant un temps de contact de 24 h et sous pression autogène.

La technique de résonance magnétique nucléaire du solide de l'atome d'aluminium ^{27}Al a permis la détection de deux types de coordinations différentes pour cet atome. Il s'agit de coordination tétraédrique et octaédrique qui apparaissent à des déplacements chimiques d'environ 41 et - 17 ppm respectivement.

La technique de résonance magnétique nucléaire du solide de l'atome de phosphore ^{31}P a permis la détection de deux types de coordinations différentes pour cet atome. Il s'agit de coordination tétraédrique et octaédrique qui apparaissent à des déplacements chimiques d'environ - 28 et - 13 ppm respectivement.

La technique de résonance magnétique nucléaire du solide de l'atome de silicium ^{29}Si a permis la détection de sites chimiques à savoir,

- site chimique(coordination) Si(0Al) vers - 172 ppm,
- site chimique(coordination) Si(1Al) vers - 147 ppm,
- site chimique(coordination) Si(2Al) vers - 122 et - 128 ppm,
- site chimique(coordination) Si(3Al) vers - 96, - 99 et - 111 ppm,
- site chimique(coordination) Si(4Al) vers - 70, - 75, - 79 et - 87 ppm,

Le matériau $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ peut être classé parmi les tamis moléculaires aluminophosphates microporeux contenant de l'aluminium de coordination tétraédrique Al^{IV} et les hydrates de phosphate d'aluminium contenant l'aluminium de coordination octaédrique Al^{VI} .

La technique de spectroscopie infrarouge a permis la caractérisation des bandes d'absorption attribuées aux différentes liaisons Si-O-Si, Si-O-Al, P-O-Al, Si-O, P-O et Al-O liées aux tétraèdres formant les structures des matériaux $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, AIPO-50, SiAPO-41, CoAPO-41, SiAPO-11 et SiAPO-31. Des sites appartenant aux groupements hydroxyles -OH ont aussi été mis en évidence par cette technique.

Comme recommandation à ce travail, il est nécessaire de poursuivre les caractérisations des matériaux élaborés par des techniques telles la mesure de la micro porosité, l'analyse thermique différentielle et autres.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

1. H. Van Koningsveld in Introduction to Zeolite Science and Practice, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen (Eds.), 2nd Ed. Elsevier Amsterdam, p.69 (2001).
2. S. Khémaïssia, D. Nibou, S. Amokrane and N. Lebaili, Journal of Applied Science 7 (5): 720-723, 2007
3. D. Nibou and S. Lebaili, Quimica Analitica (1997) 16 [Suppl 1]: S147 - S152.
4. S. Amokrane, R. Rebiai, S. Lebaili, D. Nibou and G. Marcon, Annales de Chimie, Science des matériaux, 2000, 25 (Suppl 1), pp. S267-S270
5. I.E. Maxwell and W.H.J. Stork in Introduction to Zeolite Science and Practice, H. Van Bekkum, E.M. Flanigen and J.C. Jansen (Eds.), 2nd Ed. Elsevier Amsterdam, p. 747 (2001).
6. D.W. Breck, 'Zeolite Molecular sieves-Structure chemistry and use' Ed. Wiley Interscience, New York, (Chap.7) p.588 (1974).
7. D. Nibou, S. Amokrane et N. Lebaili 'Utilisation de matériaux à base de NaX dans le traitement des eaux usées' Communication aux 1^{ères} Journées sur le traitement et le dessalement des eaux sur les nanomatériaux', Hammamet Tunisie, 5-7 novembre 2006, p. 5
8. S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan and E.M. Flanigen, 'Crystalline
9. W.H. Taylor, 'Zeolite structure and identification' Z. Kristallogr., 74, 1 (1930).
10. R.M. Barrer, 'Zeolite in adsorption' J. Soc. Chim. Ind., 64, 130 (1945).
aluminophosphate SAPO and MeAPO ' J. Am. Chem. Soc., 104, 1146-1147 (1982).
11. D.W. Breck 'Crystalline molecular sieves', J. Chem. Educ., 41(12), 678-684 (1964).
12. E.M. Flanigen in Proceedings 5th Inter. Conf. Zeolites, L.V.C. Rees (Ed.), Naples, Italy, June 2-6, p. 760-780 (1980)
13. E.M. Flanigen, B.M. Lock, R.L. Patton and S.T. Wilson, 'New developments in zeolite Science and Technology', Y. Murakami, A. Ijima and J.M. Ward (Eds.), Proc. 7th Inter. Zeolites Conf., Tokyo, Aug. 17-22, 1986, Kodansha Ltd., Tokyo and Elsevier Amsterdam, p. 103-112 (1986)
14. M.E. Davis, C.H. Saldarriaga, Dec Montes, J.M. Garces and C. Crowder, Nature 331, 698 (1988).
15. V. Hulea, N. Bilba, M. Lupascu, E. Dumitriu, D. Nibou, S. Lebaili and H. Kessler, Microporous Materials, 8 (1997) 201-206.

16. E.M. Flanigen, R.L. Patton and S.T. Wilson in 'Inovation in Zeolite Materials Science' E.F. Vansant and G. Shultz-Ekloff (Eds), Sci. Stud. Surf. Sci. Catal., Vol. 37, Elsevier, Amsterdam, p. 13 (1988).
17. J.A. Martens, M. Martens, P.J. Grobet and P.A. Jacobs 'Inovation in Zeolite Materials Science' E.F. Vansant and G. Shultz-Ekloff (Eds.), Sci. Stud. Surf. Sci. Catal. Vol. 37 Elsevier, Amsterdam, p. 97-105 (1988).
18. Ch. Baerlocher, W.M. Meier and D.H. Olson "Atlas of zeolite framework types" Fifth Revised Ed. Elsevier, 2001
19. R.Szostak, B. Ducan, R. Aiello, A. Nastro, K. Vinje and K. Lillirud in Synthesis of Microporous Materials. Vol.I(Molecular sieves), M.L. Occelli and H.E. Robson (Eds.), Copyright 1992 by Van Nostrand Reinhold Publishers , New York, p. 241 (1992).
20. S. Boussaa, thèse de magister, USTHB, Alger, 2005
21. D. Nibou, thèse de doctorat d'état, USTHB, Alger, 1999
22. D. Nibou et S. Amokrane, Récents Progrès en Génie des Procédés, N° 92, p. L-16, Ed. Lavoisier Technique et Documentation, Paris, France, 2005
23. S.Amokrane, R.Rebiai, S.Lebaili, D.Nibou and G. Marcon, Study Surface Science and Catalysis Series 135, p.230, 2001
24. D. Nibou, S. Lebaili et G. Marcon, Revue de Métallurgie de la Société Française de Métallurgie et de Matériaux N° hors série, Paris octobre 2000 p. 134.
25. A. Bilba, A.Azzouz, N.Naum and D. Nibou, Study Surface Science and Catalysis, Vol. 84, p. 605, 1994.
26. S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina and E.M. Flanigen, in Proceed 6th Inter. Zeolite Conf., D. Olsen and A. Bisio (Eds.), Butterworths, 97 (1984).
27. R.M.Barrer ' Hydrothermal Chemistry of Zeolites', Ed.Academic Press, London, New York, Tokyo, p. 1-5 (1982).
28. D. Nibou, A.Abbad et A. Azzouz, Journal de Chimie Physique 88(10), 2371-2377, 1991.
29. B. Agius, M. Froment et co-auteurs, 'Surfaces Interfaces et Films Minces. 'Observation et Analyse', Dunod, Bordas, Paris, p. 31 (1990).
30. D.Nibou, S. Nibou et S. Lebaili,, 'Caractérisation de matériaux à base d'aluminosilicates modifiées par diffraction des rayons X et spectroscopie infra-rouge' Leb. Scien. Rese. Rep., Vol.2, No. Special, Tome 2, Nov. 1997, p.708.
31. F. Rouessac et A. Rouessac," Analyse chimique, methods et techniques instrumentals modernes" 5^{ème} Edition Dunod, Paris, 2000
32. S. Khémaissia, thèse de magister, USTHB, Alger, 2002

33. D. Nibou et M. Asma 'Elaboration et caractérisations de matériaux à base de métalloaluminophosphates de types $x\text{Me } y\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot z\text{P}_2\text{O}_5$ ' Communication aux Quatrièmes Colloque Franco-libanais sur la Science des Matériaux, Beyrouth Liban, 26-28 mai 2004.
34. M.M.J. Traacy et J.B. Higging "collection of simulated X patterns for zeolites Fourth Revised Ed. Elsevier, 2001
35. S.T. Wilson, B.M. Lok, C.A. Messina, T.R. Cannan and E.M. Flanigen, in Intrazeolite chemistry, G.D. Stucky and F.G. Dwyer(Eds.). ACS Symp. Series 218, 79 (1983).
36. D.Nibou, S. Nibou, H. Kessler et S. Lebaili, ' Caractérisation de matériaux solides microporeux à base de faujasite Y par STD d'ammoniac et ^{27}Al MAS-RMN'. Leb. Scien. Rese. Rep., Vol.2, No. Special, Tome 2, Nov. 1997, p.715.
37. G. Engelhardt in Introduction to Zeolite Science and Practice, H.Van Bekkum, E.M.Flanigen et J.C.Jansen(Eds.), Elsevier Amesterdam, p.285 (1991).
38. G. Engelhardt, U. Lohse, E. Lippma, M. Tarmak and M. Mägi, Z. Anorg. Allg. Chem. 482, 49 (1989).
39. S. Amokrane, thèse de magister, USTHB, Alger, 1994
40. D. Nibou, M. Asma, S Amokrane et N. Lebaili 'Caractérisation de matériaux microporeux par résonance magnétique nucléaire du solide à angle magique' Communication aux 14èmes Journées de Chimie de Tunisie, Hammamet, Tunisie, 18-21 décembre 2006.

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATION

AEL : aluminophosphate de type 11 (Eleven)

AFY : aluminophosphate de type 50 (Fifty)

AFO : silicoaluminophosphate de type 41 (forty one)

ATO : silicoaluminophosphate de type 31 (therty one)

AlPO-n : aluminophosphate de type n (AlPO-50, $\text{AlPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, ...)

SAPO-n : silicoaluminophosphate de type n (SAPO-11, SAPO-31, SAPO-41,...)

MeAPO-n : métalloaluminophosphates de type n (CoAPO-41, ...)

DRX : diffraction des rayons X.

MEB : microscope électronique à balayage.

IR : spectroscopie infrarouge à transformer de fourier.

RMN : résonance magnétique nucléaire.

TPA : tripropylamine.

DPA : dipropylamine.