

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE
Université 20 août 1955-SKIKDA



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Mémoire de fin d'étude
En vue de l'obtention d'un diplôme de

Master

Filière: Chimie -Spécialité: Chimie des matériaux

Présenté par :

Bouabdallah Hayat

Bechnikh Loubna

Thème

**Synthèse et caractérisation des matériaux
poreux silicique**

Soutenue:07/07/2022

Devant le jury :

Présidente	Pr .Sabrina Halladja	Université20août55-skikda
Examineur	Dr.HasanAyadi	Université20août55-skikda
Rapporteur	Dr.HosnaBouhali	Université20août55-skikda

AnnéeUniversitaire:2021/2022

Remerciements

Nous remercions le dieu le tout puissant qui procure du courage, de la volonté pour réaliser ce modeste travail

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie à l'université 20 aout 1955 Skikda sous la direction de :

Dr Hosna Bouhali la promotrice à qui nous adressons aujourd'hui nous sincères remerciements pour son encadrement, sa disponibilité, son

expérience, son encouragement, sa générosité, sa confiance en notre capacités, ses précieux conseils tout au long de ce travail, toutes ses corrections pour ce manuscrit et surtout pour sa patience et ses aides matérielles pour la réalisation d'une très bonne expérience et la contribution effective à l'élaboration de ce thème.

Qui il trouve ici l'expression de ma gratitude, de notre profond respect et de notre reconnaissance infinie.

Un grand merci à tout le personnel du laboratoire de chimie qui nous a accueilli chaleureusement et intégré pendant toute la durée de cette expérience surtout les ingénieurs pour l'ambiance du travail, leur Aide précieuse et leur disponibilité.

Mes remerciements les plus distinguées vont à:

Messieurs et les professeurs Dr Ayadi, pr HaLLadja, pour l'honneur qu'ils m'ont fait en participant à ce jury et d'examiner ce travail.

Nous exprimons nous gratitude et nous reconnaissance à tous les enseignants du département de chimie pour leur compétence et leur Contribution à ma formation.

Nous tenons à remercier vivement nous collègues, notre ami et tous ce qui ont participé de près ou de loin pour l'achèvement de ce mémoire.

Enfin, nous remercions chaleureusement et profondément les Familles qui nous ont enseignés les valeurs humaines aussi pour son encouragement, sa présence à mes côtés pour la réalisation de ce travail.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail A mes père Tahar et

Mouhamed,

*A mes idéales mère , source de tendresse et l'exemple
de dévouement qui n'ont pas cessé de prier pour moi*

et de m'encourager

A mes frères Houssam Eddine et Ahmed Baha Eddine

A mes aimables sœurs Amina , Aya ,Malika et

Mounira

A mes amies intimes Djihad , Rima et Chayma

A mon binôme Hayat

A tout personnes qui je connais.

Loubna



Dédicace

Avant toutes choses, je remercie Dieu, le tout puissant
pour m'avoir
donné la force et la patience

Mon père ; pour ses Encouragement, son soutien moral et
matériel

Ma mère ; la personne qui remplis ma vie d'amour et de
tendresse,

Mes frères : *BAHI ; RADOUANE ; ABD ESSLAME ;
ABD ERRAHIM*

Et sœurs : *RAZIKA; WASILA; FAHIMA ;*

La femme de mon frère: *lamia*

Et les chers enfants

Les filles de mon oncle : *DALAL ; LAMIA*

Tous mes ami(e)s : *KHADIJA ; MARWA. ;
LOUBNA ; ILHAME ; DENIA ;*

Tous mes collègues : *NOUR; HOUDA ; ASSIA ;*

Tous les personnes qui m'aiment

HAYAT

Liste des tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Différentes phases possibles pour les matériaux poreux	3.
Tableau I.2 : Les principaux matériaux mésoporeux	8
Tableau I.3 : tableau d'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les paramètres physico-chimiques	27

Chapitre III : Synthèse , caractérisation et application

Tableau III.1 : Caractéristiques techniques du copolymère DM 970	48
Tableau III.2 : les différentes compositions utilisées dans nos synthèses	53
Tableau III-3 : Paramètres texturaux des échantillons H01, H02 et H03 à partir des mesures d'adsorption d'azote à 77K	57

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I.1 : Différentes phases possibles pour les matériaux poreux.....	4
Figure I.2 :Différentes phases possibles pour les matériaux mésoporeux	5
Figure I.3 :famille de matériaux M41S :a :MCM-41;b :MCM-48;c :MCM-50	7
Figure I.4 : Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux.....	9
Figure I.5 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif.....	12
Figure I.6 : Structures chimiques de quelques tensioactifs anioniques.....	13
Figure I.7 : Le CTAB, hexadecyl triméthylammonium bromide	13
Figure I.8 : Structures chimiques de quelques tensioactifs zwitterioniques ou amphotère	14
Figure I.9 : Variation des propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC	15
Figure I.10 : Représentation schématique d'une molécule tensioactive non ionique	16
Figure I.11 :Comportement des tensioactifs en milieu aqueux (phénomène de micellisation)	17
Figure I.12 :Représentation des arrangements micellaires en fonction du paramètre $V_h/ (a_0 L_c)$	19
Figure I.13 : Schématisation de la Cinétique de formation à 50°C.....	20
Figure I.14 : Effet de l'adition de la source de la silice sur les micelles de polyoxyéthylène $C_n(EO)_m$	22
Figure I.15 : Schéma général du processus Sol-Gel	23
Figure I.16 : Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM	24
Figure I.17 : mécanisme transcriptif LCT	24
Figure I. 18 : Schéma L'équilibre de la polymérisation et dépolymérisation des espèces silicates	25
Figure I.19 : schématisation de mécanisme de formation selon Luechinger	26

Chapitre II : Technique de caractérisation

Figure II.1 :Diffraction des Rayons X sur un réseau cristallin	33
Figure II.2 :Les spectres DRX des matériaux (SBA-15, CMK-3, OCAMS1.....	34

Figure II.3 : diagrammes de diffraction des rayons X et structures proposées pour les silices méso poreuses MCM-41, MCM-48, MCM-50	35
FigureII.4 : Appareil de microscopie électronique de marque JEOL	36
Figure II.5: photos MEB de cristallites d'échantillon obtenu à partir du couple TEOS/DM970	37
Figure II.6 : Disposition hexagonale observée par TEM avec différente orientation (gauche) d'un matériau mésoporeux de type SBA-12 et disposition cubique (droite) d'un matériau SBA-11	38
FigureII.7 : Les principaux types d'isotherme de physisorption	39
FigureII.8: Classification des boucles d'hystérésis.	40
Figure II. 9: Isotherme d'adsorption-désorption de N2 sur du MCM-41(Zhao et al.1994.	43

Chapitre III : Synthèse et caractérisation

Figure III.1 : structure de l' IGEPAL DM-970.....	47
Figure III.2 : Mélange réactionnel sous agitation H01avant ajouté TEOS (photo de gauche) et de H01 après ajout de TEOS (photo de droite.....	49
Figure III.3 : photos illustre la solution dans les tubes scellés à 100°C	50
Figure III.4 : Apparition de deux phases après repos du mélange réactionnel.....	50
Figure III.5: La filtration permet de récupérer le gel (à gauche). Le gel récupéré (à droite)	51
Figure III.6 : Le matériau synthétisé H01 est une poudre blanche et très fine.....	51
Figure III.7 : Schéma du protocole de synthèse simplifié	52
Figure III-8 : (a)-Isotherme d'adsorption de N2 à 77K sur un échantillon de H01 (48H) et (b)- distribution poreuse selon la méthode BJH.....	54
Figure III.9 : (a)-Isotherme d'adsorption de N2 à 77K sur un échantillon de H02 (72H) et (b)- distribution poreuse selon la méthode BJH.....	55
Figure III.10 : (a)-Isotherme d'adsorption de N2 à 77K sur un échantillon de H03 (48H).	56
Figure III.11 : Distribution poreuse selon la méthode BJH effectuée sur un échantillon de H03 (48H)	57

Liste des abréviations

MCM Mobil Composition of Matter.

CMC concertation micellaire critique.

IUPAC Union International de Chimie pure et Appliquée.

SBA Santa Barbara Amorphous.

TEOS Tétraméthylammonium hydroxyde.

MSU Mesoporous Structural Units

HMS silice mésopreuse hexagonale

FSM Folded Sheet Materials

CTM Cooperative Templating Mechanism.

LCT Liquid Crystal Templating.

BET Brunauer, Emmett et Teller.

BJH Barrett-Joyner-Halenda.

MET Microscopie électronique à transmission

MEB Macroscopie électronique à balayage

DRX Diffraction des rayons X.

Remerciement	
Dédicace	

Sommaire

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale	01

Chapitre I : Etude bibliographique

Introduction	03
I.1. Généralité sur Les matériaux poreux	03
I.1.1. Définition	03
I.2. Les matériaux mésoporeux	04
I.2.1. Différents types des matériaux mésoporeux	06
I.3. Synthèse des matériaux mésoporeux	09
I.3.1. Généralités sur les silices	10
I.3.1.1. Définition	10
I.3.1.2. Classification des silices	10
I.3.1.3. Les différentes propriétés de la silice	11
I.3.2. Généralités sur les tensionactifs	12
I.3.2.1. Définition	12
I.3.2.2. Classification des tensionactifs	12
I.3.2.3. Propriété physique des tensionactifs	15
I.3.3. Les Micelles	16
I.3.3.1. Définition	16
I.3.4. Comportement des tensionactifs en solution aqueuse	16
I.4. Mécanisme de formation des matériaux mésoporeux	19
I.4.1. Mécanisme de formation de MSU-x	21

I.4.2.Le procédé sol-gel	23
I.4.2.1.Définition	23
I.4.3.Mécanisme Coopératif d'Auto-assemblage (CTM)	23
I.4. 4.Mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating) ...	24
I.5.Paramètres affectant la synthèse des matériaux mésoporeux	25
I.5.1.Effet d'ajout d'acide	25
I.5.2.Effet de la longueur de la chaine alkyle de l'agent structurant	27
I.5.3.Effet de la calcination.....	27
I.5.4.Influence du pH	27
I.5.5.Effet du temps et de la température de cristallisation	28
Conclusion	28
Référence bibliographique	29

Chapitre II : Technique de caractérisation

Introduction	33
II.1. Diffraction des rayons X (DRX)	33
II.2. Microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM)	36
II.2.1.la microscopie électronique à balayage	36
II.2.1.1.Définition	36
II.2.2. la microscopie électronique à transmission	37
II.2.2.1.Définition	37
II.3. Mesures d'adsorption de N ₂ à 77K	39
II.3.1. Isotherme d'adsorption et calcul de la surface spécifique ...	41
II.3.2. Evaluation du volume poreux	43
II.3.3 . Evaluation du diamètre des pores	44
Conclusion	45
Référence bibliographique	46

Chapitre III : Synthèse et caractérisation

Introduction	47
III.1.Préparation des solides siliciques	47
III.1.1 Les réactifs utilisés	47
III.1.2 Protocole de synthèse	47
III.2.Résultats et Discussions	53
III.2.1 Isothermes d'adsorption	53
III.2.2. LA microscopie MEB	58
Conclusion	60
Référence bibliographique	61
Conclusion Générale	62

Introduction Générale

Depuis 1992, date de leur découverte, les matériaux mésoporeux siliciques appelés MTS, ont connu un développement très important dans la recherche notamment les applications catalytiques. Ces matériaux, pour la plupart des silicates ou des aluminosilicates, possèdent une grande surface spécifique et une porosité parfaitement contrôlée. Ils se distinguent des zéolithes, matériaux microporeux, par une disposition hexagonale dont les parois sont amorphes. Les pores peuvent avoir des dimensions de l'ordre de 2 à 10nm, contrairement aux zéolithes, matériaux cristallins et dont les pores ont un diamètre de 1,3 nm au maximum.

La découverte de la première famille de matériaux mésoporeux nommée M41S (MCM-41, MCM-48, et MCM-50), est basée sur l'utilisation d'un agent tensioactif ionique et d'une source de silice. La synthèse ainsi décrite, montre un agencement de la silice autour de micelles formées par le tensioactif en solution et qui, une fois la calcination effectuée, permet d'obtenir des pores de formes régulières et homogènes dans la matrice silicique. Cette matrice peut être, également de nature aluminosilicate ce qui lui confère un caractère acide (sites de Lewis ou de Bronsted).

Par la suite, d'autres matériaux mésoporeux ont été découverts (MSU, FSM-16, ...). Si le protocole de synthèse est pratiquement le même, ces matériaux sont obtenus par utilisation de tensioactifs non ioniques, tels les di-block copolymères ou triblock copolymères pour la synthèse des matériaux SBA par exemple.

La première application de ces matériaux fut leur utilisation comme support catalytique puisqu'ils se distinguent par des surfaces spécifiques très grandes, pouvant atteindre les 1000 m²/g ; ensuite, si la surface est fonctionnalisée par des groupements actifs ou des cations de métaux de transition, ils servent de catalyseurs à de nombreuses réactions en chimie organique ou chimie fine.

Nous avons, dans ce travail mené la synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux en utilisant un tensioactif non ioniques de type Igepal le DM-970. La formule chimique de ce composé étheré montre la présence d'une chaîne éthoxylénique hydrophile (EO)_x avec x= 150. Par ailleurs, ils possèdent une chaîne radicalaire hydrophobe C_nH_{2n+1} avec n=9 et un groupement phényle situé entre les deux chaînes hydrophile et hydrophobe.

Le plan de ce travail se divise en trois chapitres :

Le première chapitre consacré à la connaissance des matériaux poreux en général, à l'étude bibliographique sur les solides mésoporeux et, plus particulièrement ceux qui sont obtenus à partir de molécules tensioactives non ioniques. L'abondance des travaux sur ces matériaux nous a permis de comprendre le mécanisme réactionnel, l'effet des paramètres de synthèse ainsi que l'interprétation des résultats sur leur structure et leur texture.

Le deuxième chapitre, présente les différentes techniques de caractérisation ; le principe de fonctionnement ainsi que l'interprétation des résultats nous ont permis de se familiariser avec ces techniques. Essentiellement, la diffraction des rayons X et les mesures d'adsorption d'azote sont utilisées dans la détermination des propriétés texturales de nos échantillons.

Dans le chapitre trois, nous présentons l'ensemble de nos résultats de synthèse ainsi que les méthodes de caractérisation. A chaque fois, nous essayons de développer une discussion qui permet d'expliquer nos résultats. . Ainsi, dans le milieu réactionnel. Nous avons choisi des compositions différentes des réactifs et des durées de synthèses de 48 et 72 heures pour l'ensemble des échantillons. Il est montré, à travers ces résultats, l'influence étroite entre ces paramètres et la nature texturale des solides siliciques

Une conclusion générale résume les principaux points de ce travail, à savoir la maîtrise de synthèse, la corrélation entre les compositions molaires utilisés et la nature microporeuse et/ ou mésoporeuse et surtout montre, l'ensemble de nos résultats une discussion pour expliquer la formation de ces matériaux

Enfin, toutes les références des travaux antérieurs, sont regroupées et citées dans leur ensemble

Introduction

Depuis quelques années, on constate un intérêt croissant pour l'utilisation des matériaux poreux dans de nombreuses applications telles que les procédés d'adsorption pour le piégeage de molécules, la séparation où ils agissent comme des tamis moléculaires dans la dépollution des eaux et la séparation des gaz dans les gisements, la purification des gaz ou encore la chromatographie. La découverte de nouveaux matériaux poreux au moyen du contrôle de leurs propriétés et de l'élaboration des techniques permettant leur caractérisation, n'a fait qu'accroître leurs applications dans des domaines variés [1-2].

I.1. Généralité sur Les matériaux poreux**I.1.1. Définition**

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur. La porosité fournit aux matériaux une plus faible densité et des propriétés plus élevées de surface comparée aux matériaux denses.

Les pores ouverts aux extrémités jouent un rôle très important puisqu'ils sont perméables au fluide. Ils sont destinés dans diverses applications telles que la séparation, la catalyse. Des matériaux poreux fermés sont employés principalement pour l'isolation thermique et les composants structuraux de faible densité [3]

Les matériaux poreux sont classés selon le diamètre moyen des pores et le volume total de pore et la surface spécifique

Tableau I.1 : Différentes phases possibles pour les matériaux poreux

	Diamètre de Pore [nm]	Volume total de Pore [m ³ /g]	Surface spécifique [m ² /g]
Micropores	<2	>1	5.10 ²
Mésopores	2<Ø<50	10 ⁻² - 10 ⁻¹	10 – 2.10 ²
Macropores	>50	< 10 ⁻³ - 10 ⁻²	<10

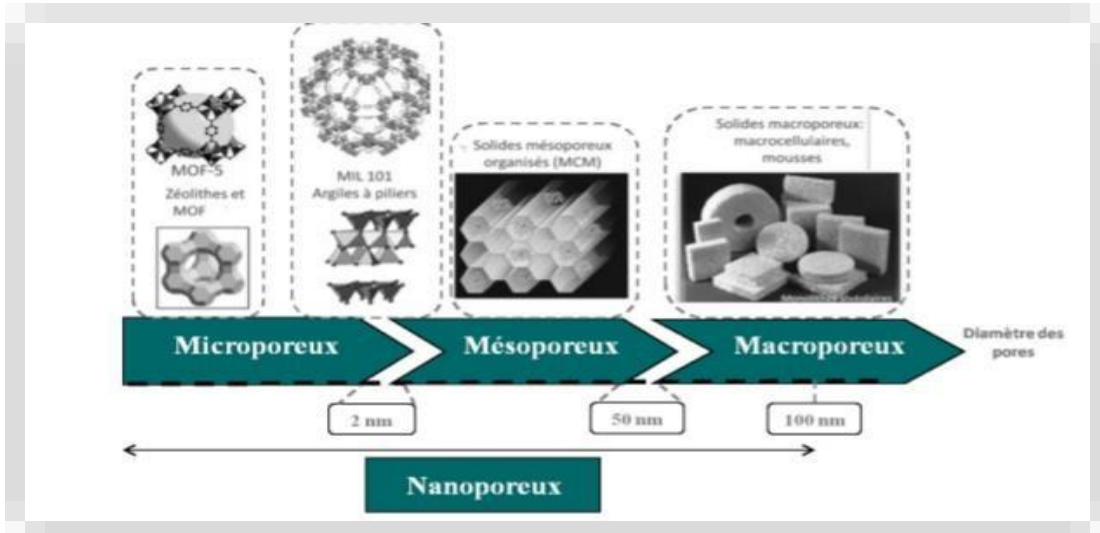


Figure. I.1 : Différentes phases possibles pour les matériaux poreux.

I.2. Les matériaux mésoporeux

Les matériaux mésoporeux font l'objet d'un nombre impressionnant et sans cesse croissant de publications ce qui montre tout l'intérêt porté à ce type de matériaux dans le domaine de la chimie, la physique et la technologie.

Afin de mieux comprendre la chimie des matériaux mésoporeux, il est tout à fait utile de faire le rappel de leurs découvertes et leurs développements.

En 1990, les travaux de Yanagizawa et[4]. font état de la formation d'un nouveau matériau, dans la classe de mésoporeux. A partir de Kanémien, composé polysilique lamellaire de formule $(\text{NaHSi}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O})$, un échange cationique des ions Na^+ , situés entre les feuillets, par les ions alkyle triméthyl ammonium, engendre après calcination, un solides mésoporeux silicique. Une étude par diffraction des rayons X d'échantillons a montré la présence de pic aux petits angles ; de plus, la distribution de la taille des pores est relativement étroite, le diamètre moyen est compris entre 2 et 4 nm (ce paramètre dépendant entre autres de la longueur de la chaîne du radical alkyle du cation alkyle triméthyl ammonium).

En 1992, les chercheurs de la compagnie pétrolière *Mobil Oil Company*[5] ont réalisé une avancée majeure dans ce domaine en réussissant à synthétiser des réseaux silicates cristallins organisés autour des micelles de tensioactif cationiques[6-7] après élimination de la phase organique par calcination, seul le squelette silicaté poreux est conservé.

Cette nouvelle famille de composés siliciques et aluminosilicique mésoporeux, noté M41S, possèdent de très grandes surfaces spécifiques (de l'ordre de 1000 m²/g) et des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 15 à 100 Å ; la taille finale des pores peut être modifiée à loisir en changeant la longueur de la chaîne des tensioactifs utilisés [6,8,9] et/ou en ajoutant des molécules organiques auxiliaires permettant de gonfler les micelles [10-11]

Ces composés résultent de l'interaction d'espèces inorganiques (silicates, aluminosilicates) et d'une structure micellaire produite par un agent tensioactif organique.

Un mécanisme de structuration faisant intervenir une "phase cristal liquide", [LCT, Liquid Cristal Templating] est proposé. Suivant les conditions de préparation et notamment, de la concentration en tensioactifs utilisés, il est possible d'obtenir des matériaux décrits par des structures hexagonales (MCM-41), cubiques (MCM-48), ou bien encore lamellaires (MCM-50) (**Figure I.2**). Compte tenu des difficultés d'obtention et/ou stabilité thermique de la mésophase cubique et lamellaire, la majorité des travaux se sont orientés vers les matériaux de structure hexagonale.

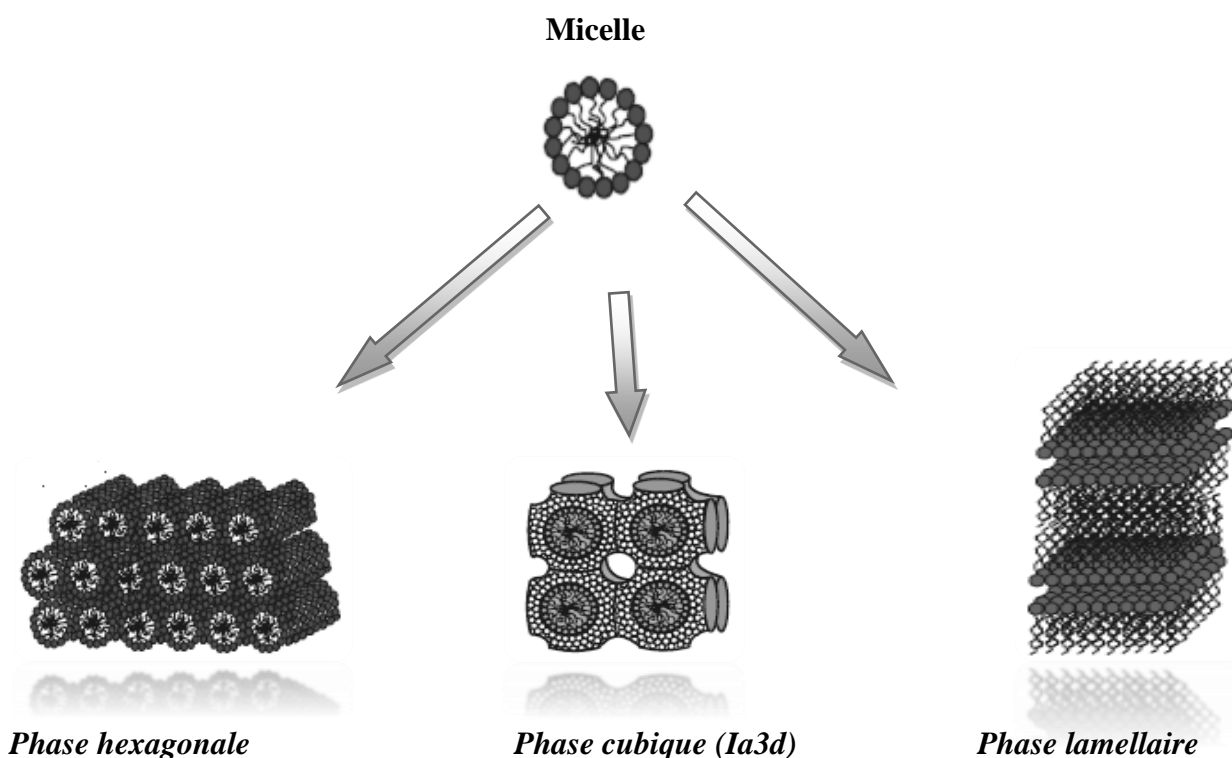


Figure I.2: Différentes phases possibles pour les matériaux mésoporeux.

Plusieurs systèmes d'agent tensioactif ont été employés pour la taille de pore et les propriétés des produits mésoporeux. La dimension des pores est liée à la longueur de la chaîne hydrophobe de l'agent

tensioactif. Les agents tensioactifs utilisée dans la préparation des matériaux mésoporeux peuvent être anioniques (dodecylsulphate de sodium)[12-13], cationique (halogénures d’ammonium d’alkyltriméthyl) [14]ou neutres (par exemple, amines[15], oxydes de polyéthyl (EO)[16] alkyl (oxyde de polyéthylène). [17] Des copolymères hydrosolubles de type tri block ont été également employés pour créer des matériaux avec des tailles beaucoup plus grandes pour les pores (5-30 nm selon le polymère) comparées aux micelles conventionnelles de plus petites molécules d’agent tensioactif (<10 nm) [18]

I.2.1. Différents types des matériaux mésoporeux

Les noms des matériaux méso et microporeux siliciques sont attribués en fonction des auteurs ou des équipes de recherche qui ont conduit leur synthèse ; ils ne peuvent pas facilement être utilisés comme une description de la structure. Ainsi, les codes MCM-41, MCM-48, MCM-50 sont mentionnés par la Mobil Oil Co [5].. comme étant la composition des matières 41,48, et 50. Les chiffres ne sont que des identificateurs consécutifs donnés à ces matériaux. Toutefois, même si ces trois matériaux sont structurellement proches (comme leur code l’indique), il peut y avoir une similitude de la notation par exemple MCM-22, sans qu’il n’y ait rien de commun avec les trois autres matériaux suscités. Encore plus, lorsqu’il ya des matières qui sont presque identiques à MCM-41, mais ont des codes complètement différents. Par conséquent, la littérature du domaine est difficile à comprendre, si le lecteur n’est pas à jour.

Les sections suivantes visent à donner un aperçu des matériaux mésoporeux les plus importants qui ont été décrits depuis 1990.

✓ Matériaux M41S

Les solides M41S constituent la première famille des matériaux mésoporeux qui a été découverte en 1992[5], Cette famille comprend :

- ✱ MCM-41: avec une structure hexagonale et des pores unidimensionnels.
- ✱ MCM-48: présente structure cubique avec un système des pores tridimensionnels.
- ✱ MCM-50: présente une structure lamellaire.

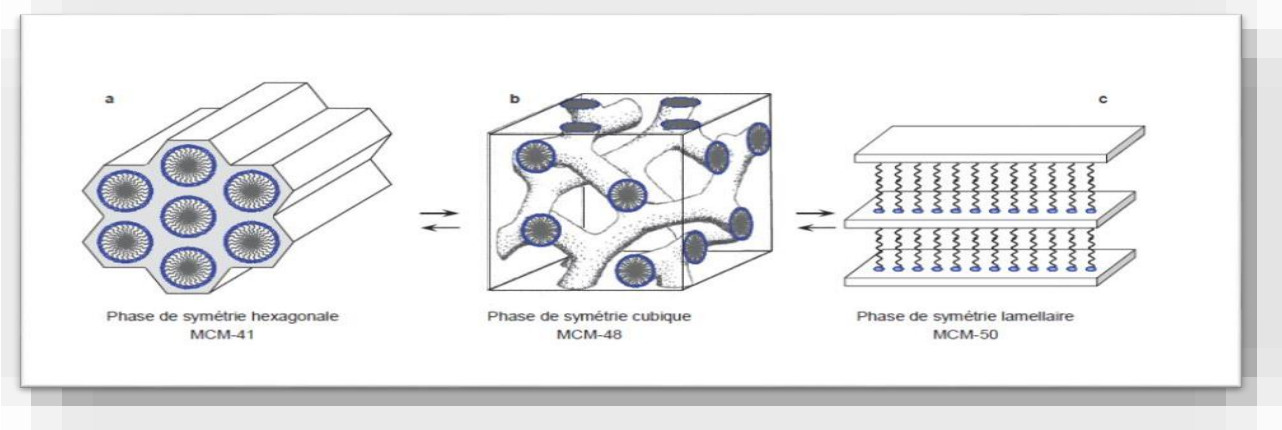


Figure I.3: famille de matériaux M41S :a :MCM-41;b :MCM-48;c :MCM-50

➤ Matériaux SBA-X (Santa Barbara Amorphous)

Zhao et al. ont synthétisé à l'université de Santa Barbara [19] à partir de tensioactif non ionique un autre type de matériaux de la famille SBA-X : SBA-11 et SBA-12 issues de des micelles copolymères triblocs amphiphiles non ioniques (exemple : poly (oxyde D'éthylène) – poly (oxyde de propylène) en raison de leur caractère amphiphile, faible coût, disponibilité commerciale et biodégradabilité, avec des alcoxydes comme sources de silices, dans des conditions acides (pH=1).

➤ Matériaux HMS (hexagonal mesoporous silica)

En 1995, Tanev et al. [20] En 1995 ont proposé une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS préparé à partir d'amines primaire, la surface spécifique et le volume poreux de cette famille comparable avec MCM-41 et MCM-48, mais leur distribution de taille de pore est plus large.

➤ Matériaux LMU (Ludwig Maximilian University, Munich)

Les matériaux LMU sont préparés avec des micelles de tensioactifs cationiques. [21] la structure n'a aucune symétrie définie de phase, mais la taille des pores est comparable à celle de la MCM-41

➤ Matériaux MSU-X (Michigan State University)

Bagshaw et al. [22] ont présenté une famille de matériaux appelée MSU-n, ce sont des matériaux mésostructurés tridimensionnels, parfois dits « vermiculaires » synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés non ionique (PEO) comme tensioactif à pH neutre et à température ambiante.

Les matériaux mésoporeux de type MSU-X possèdent une grande surface spécifique ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), et des diamètres des pores entre 30 et 110 \AA , un volume des pores entre 0.6 et $1.6 \text{ cm}^3/\text{g}$ et une stabilité thermique importante [23]. La structure cristalline de MSU-X peut-être lamellaire, hexagonale ou cubique, en fonction de la nature du surfactant [24,25].

Tableau I.2: Les principaux matériaux mésoporeux

Code	Dimensionnalité, ordre Groupe de symétrie	Type de surfactant	Milieu	Taille moyenne de Pore (nm)
MCM-41	2Dhexagonal(P6mm)	cationique	Basique	3.70
MCM-48	cubique(Ia3d)	cationique	Basique	3.49
FSM-16	2Dhexagonal(P6mm)	cationique	Basique	2.80
SBA-1	cubique(Pm3n)	cat/anionique	Acide	2.00
SBA-2	3Dhexagonal (P63/mmc)	Gemini	Acide	2.22
SBA-3	2Dhexagonal (P6mm)	cat/anionique	Acide	2.77
SBA-8	2DRectangulaire (cmm)	Bolaform	Acide	1.87
SBA-11	cubic(Pm3m)	Neuter	Acide	2.50
SBA-12	3Dhexagonal (P63/mmc)	Neuter	Acide	3.10
SBA-14	cubic(Pm3n)	Neuter	Acide	2.40
SBA-15	2Dhexagonal (P6mm)	Neuter	Acide	7.80
SBA-16	cubic(Im3m)	Neuter	Acide	5.40
HMM	3Dhexagonal (P63/mmc)	Neuter	Basique	2.70
MSU	hexagonal (désordonné)	Neuter	Neutre	3.10-5.80
MSU-G	Lamellaire	cationique	Neutre	3.20
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2.80
KIT-1	hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3.52

I.3.Synthèse des matériaux mésoporeux

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés [26] :

- 1- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau,
- 2- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS..)
- 3- Un solvant (eau, éthanol...)
- 4- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante :

Les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu : organique-inorganique, organique-organique, inorganique-inorganique. Afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe :

- a) La formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions),
- b) L'organisation des micelles organiques entre eux de façon à former une structure cubique, hexagonale ou lamellaire, ... etc.
- c) La condensation de la phase inorganique

La synthèse peut être schématisée comme suit :

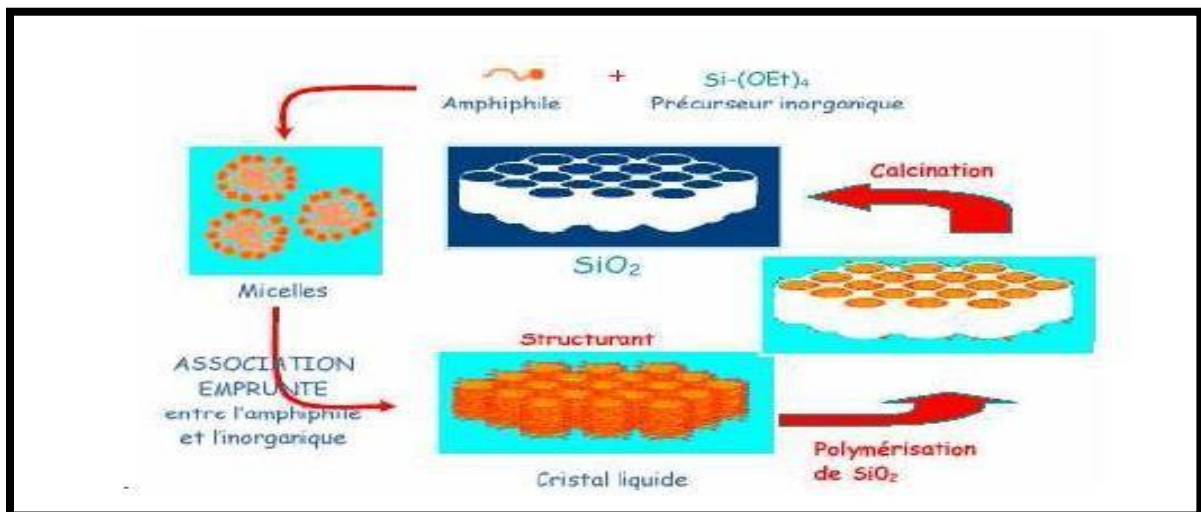


Figure I.4: Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux

I.3.1. Généralités sur les silices

I.3.1.1. Définition

Le dioxyde de silicium (SiO_2) communément appelé silice est sans doute le corps composé le plus répandu sur terre.

Le nom 'silice' comprend une large classe de produits de formule générale SiO_2 . La silice est un matériau naturel dans les minéraux, comme le quartz et le silex, et dans les plantes comme le bambou, le riz et l'orge. Cependant, la majorité de la silice utilisée dans les applications chimiques à une origine synthétique.

Sous sa forme naturelle, il se présente principalement sous forme de phase cristalline. Différentes phases peuvent se former, selon la température, la pression et le degré d'hydratation [27].

I.3.1.2. Classification des silices

➤ **Les silices naturelles**

À l'état naturel, la silice existe majoritairement sous forme cristalline. Cette dernière se caractérise par un degré d'organisation élevé et une structure dense. Dans ce cas, la surface active du matériau, qui est impliquée dans les processus d'interactions chimiques et physiques avec le milieu extérieur, est limitée à la surface externe des particules. La surface spécifique de la silice est de l'ordre de quelques m^2/g et peut y avoir moins [28].

La silice se trouve sous forme naturelle dans des minéraux tels que le quartz, ou dans les végétaux. A l'état naturel, la silice se présente principalement sous forme cristalline. Plusieurs phases peuvent exister, en fonction de la température, de la pression et du degré d'hydratation.

Ainsi, à pression atmosphérique, la silice cristalline se présente sous quatre phases différentes en fonction de la température. Le quartz est la forme la plus stable en dessous de 1143K, la tridymite entre 1143K et 1743K, la cristobalite entre 1743K et 1973K. au-dessus de 1973K la cristobalite se transforme en verre de silice amorphe [29].

➤ **Les silices synthétiques**

Contrairement aux silices naturelles, les silices synthétiques sont généralement amorphes, à l'exception de la terre de diatomée. Il est possible de distinguer six familles de silices amorphes de synthèse en fonction de leur mode de préparation. Chacune d'entre elles présente des propriétés de surface remarquables, notamment en termes de réactivité et d'interactions physicochimiques [30]. Les silices de synthèse présentent des surface spécifiques importantes, compte tenu de leur géométrie et de leur porosité. Elles sont alors beaucoup plus réactives, à l'opposé des premières qui sont limitées par la surface externe des cristaux.

Il existe une grande différence entre la silice cristalline et amorphe. La silice cristalline possède une structure dense et ordonnée, et sa surface active permettant des interactions chimiques et physiques qui sont limitées. Seule la surface externe peut participer à ces interactions, la surface spécifique est limitée donc à la surface géométrique.

I.3.1.3. Les différentes propriétés de la silice

➤ La surface spécifique

Pour les diverses formes de silice, la surface spécifique varie de 25 à 1000 m²/g. La détermination de la surface spécifique est obtenue par la technique de la physisorption d'azote à 77 K suivant la méthode Brauner Emmet-Teller (BET) [31].

➤ La porosité

Ce facteur est important pour la réactivité de la silice. En effet, plus la porosité est élevée et la distribution est homogène, plus les silanols des pores sont accessibles, augmentant ainsi le nombre total de silanols de surface. Selon la taille des pores d'après la classification de l'IUPAC, la silice peut être microporeuse (diamètre inférieur à 2 nm), méso poreuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm) ou macroporeuse (diamètre supérieur à 50 nm) [31].

➤ La taille des particules primaires

Selon les types de silice, les tailles varient de quelques nanomètres à 500 nm. Ces particules primaires peuvent aussi s'agglomérer entre elles de façon à donner des agrégats dont les tailles sont comprises entre 1 et 40 µm. On obtient alors des supports présentant des formes variées [31].

➤ La viscosité

L'introduction de particules colloïdales de silice dans un liquide, permet d'augmenter sa viscosité, par conséquent la capacité d'écoulement diminue. Dans ce but la silice est mélangée à la peinture ainsi qu'à certains produits pharmaceutiques ou cosmétiques [31].

➤ La dureté

La dureté qualifie la capacité d'un matériau à résister à la déformation. La grande dureté et les propriétés abrasives des gels de silice et des poudres de silice justifient leur intérêt étant qu'agent renforçant. En effet, la capacité à résister à l'abrasion, à la rayure ou à la déformation permet d'augmenter les applications, notamment dans le domaine de la mécanique [31].

I.3.2. Généralités sur les tensioactifs

I.3.2.1. Définition

Les composés tensioactifs ou agents de surface, appelés en anglais « surfactants » (Surface Active Agents) possèdent la propriété de s'adsorber aux interfaces et donc de diminuer les tensions superficielle ou interraticale. Ces assemblages moléculaires sont appelés Systèmes Moléculaires Organisés (SMO) et les liaisons mises en jeu sont de type Van der Waal, liaisons hydrogène ou électrostatique en fonction de la nature du tensioactif.

Les composés tensioactifs sont des molécules amphiphiles, qui présentent deux parties distinctes d'affinités différentes :

- * Une queue hydrophobe apolaire lipophile soluble dans l'huile, généralement chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, ou fluor-carbonée contenant 8 à 18 atomes de carbone.
- * Une tête hydrophile polaire soluble dans l'eau qui est constituée d'un ou de plusieurs groupements polaires, ioniques, non ioniques, ou zwitterioniques [32].

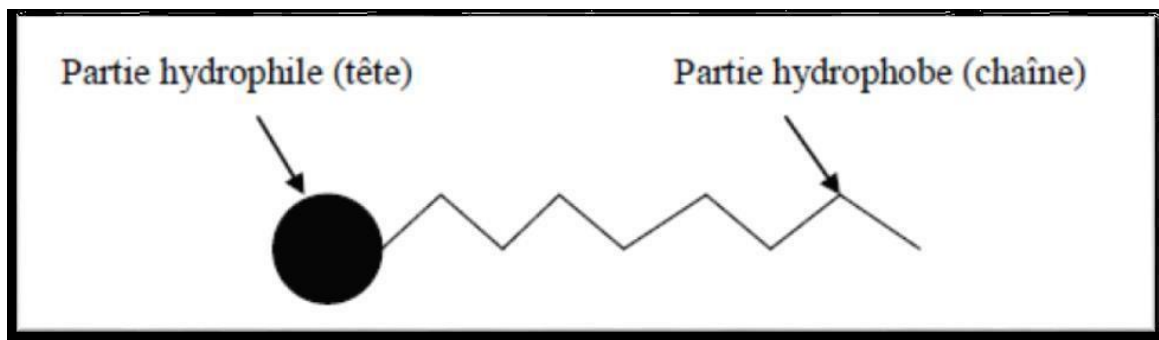


Figure I.5 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

I.3.2.2. Classification des tensioactifs

On peut classer les tensioactifs d'après la structure de leur molécule, ou exactement d'après le type de dissociation qu'ils subissent dans l'eau. On distingue les surfactants ioniques (cationiques, anioniques), les surfactants non ioniques et les surfactants zwitterioniques.

➤ Les tensioactifs anioniques

alcalin ou un ammonium quaternaire. Dans cette catégorie, on trouve des détergents synthétiques comme les alkyl benzène sulfonâtes, les savons tels que les sels de sodium d'acides gras, des agents moussants. Les tensioactifs anioniques se dissocient en un anion et un cation, qui est en général un métal comme le lauryl sulfate, des humectants du type sulfosuccinate, des dispersants de type ligno sulfonate, etc...

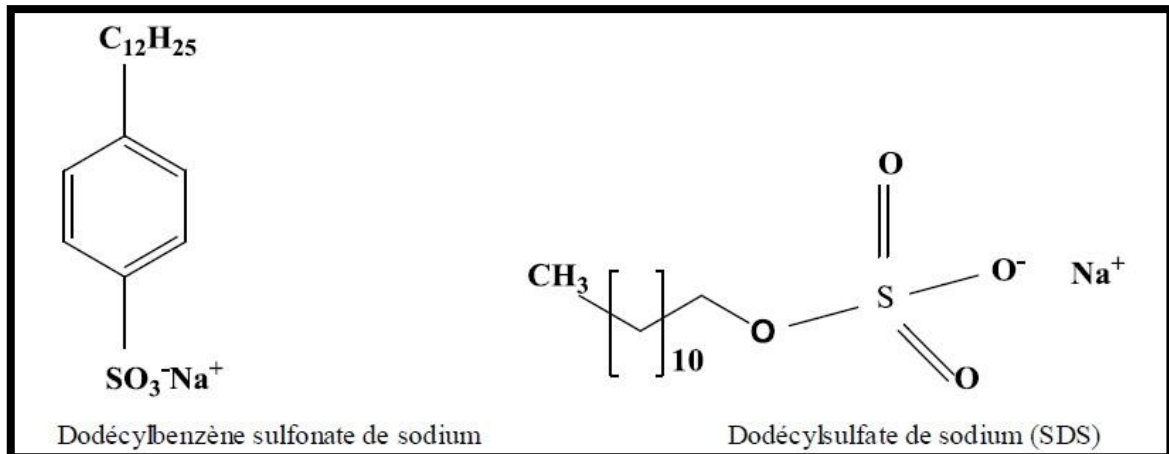


Figure I.6 : Structures chimiques de quelques tensioactifs anioniques

➤ **Les tensioactifs cationiques**

Les tensioactifs cationiques se dissocient en solution aqueuse en un cation organique et un anion, généralement du type halogénure. La grande majorité de ces tensioactifs sont des composés azotés de type sel d'amine grasse ou d'ammonium quaternaire. En raison de leur toxicité, ces tensioactifs ne sont utilisés que dans des applications, particulières qui font appel à leurs propriétés bactéricides, ou à leur capacité de s'adsorber facilement sur des substrats, biologiques ou inertes, possédant une charge négative.

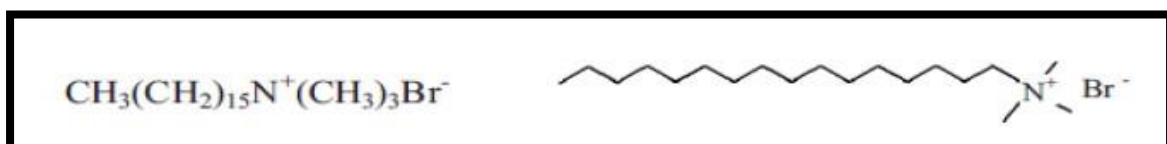


Figure I.7: Le CTAB, hexadecyl triméthylammonium bromide

➤ **Les tensioactifs zwitterioniques**

La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterioniques ou amphotère, comme les aminoacides, les bétaïnes ou les phospholipides. Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Prés de leur point isoélectrique, ils sont réellement amphotères, c'est-à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois, et présentent souvent un minimum d'activité superficielle.

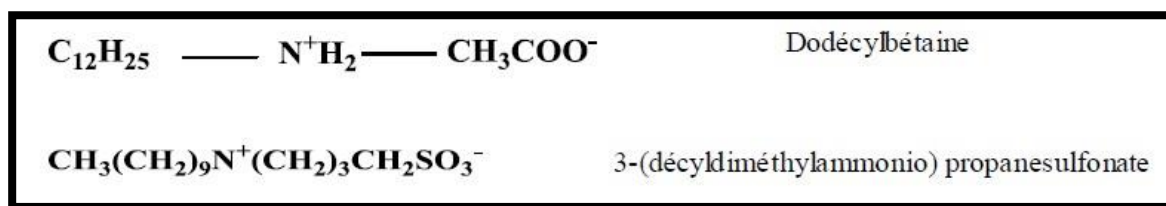


Figure I.8 : Structures chimiques de quelques tensioactifs zwitterioniques ou amphotère

➤ **Les tensioactifs non ioniques**

D'autres catégories d'amphiphiles ont récemment pris beaucoup d'importance dans les applications domestiques et industrielles : ce sont les différentes familles de tensioactifs non ionique. Le plus souvent, la partie hydrophobe de la molécule est encore une chaîne hydrocarbonée, $CH_3(CH_2)_n-$, et la partie hydrophile est une chaîne oxyéthylénée, $-CH_2CH_2O-$. La possibilité dans l'eau des chaînes oxyéthylénées est due aux dipôles localisés près des atomes d'oxygène. Les caractéristiques de cette solubilité sont surprenantes et un peu mystérieuses : d'une part, les chaînes homologues oxyméthylènes $(CH_2O)_m$ et oxytriméthylène $(CH_2CH_2CH_2O)_m$ ne sont pas soluble dans l'eau, d'autre part, les chaînes oxyéthylènes sont mixibles avec l'eau en toutes proportions à basse température, mais elle deviennent non mixibles à température élevée (**Bailey et Koleske, 1976**).

Les groupes hydrophiles peuvent également être des sucres (alkylpolyglucoside), ou des dérivés du glycérol. Ces tensioactifs sont plus coûteux que les tensioactifs oxyéthylénés, mais ils sont néanmoins recherchés pour leur bonne biodégradabilité et leur efficacité supérieure dans la formation d'émulsion et de mousse.

Les alkyl phénols polyéthoxylés présentent un certain nombre de propriétés intéressantes liées à leur comportement en solution. Parmi ces propriétés, la plus évidente est le point de trouble. Le point de trouble est la température au-dessus de laquelle une solution aqueuse de tensioactif non ionique devient trouble. Il est largement admis, que la masse molaire micellaire des tensioactifs non ioniques polyéthoxylés augmente avec la température.

Ceci est dû à la réduction de la solubilité du tensioactif et à l'augmentation de son hydrophobicité causé par la déshydratation de la chaîne polyéthylène (**Van Os, 1998**). Cette augmentation de la masse molaire micellaire devient très prononcée lorsque la température des solutions approche de celle du point de trouble. Au-dessus du point de trouble la solution se sépare en deux phases : une phase concentrée et une phase diluée en tensioactifs. [33]

I.3.2.3. propriété physique des tensio-actifs

Les nombreuses applications des tensioactifs reposent, en partie, sur leur capacité à former des micelles, la concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s’auto-associe sous forme micellaire en solution aqueuse est dénommée concentration micellaire critique CMC. Cette formation est régie par la loi d’action de masse et met en jeu des forces antagoniste d’origines diverses. Elle entraîne une variation brusque des propriétés physicochimiques du Système, qui se traduit par des changements de pente rapides dans les courbes de variation de ces propriétés [33].(Figure I.9)

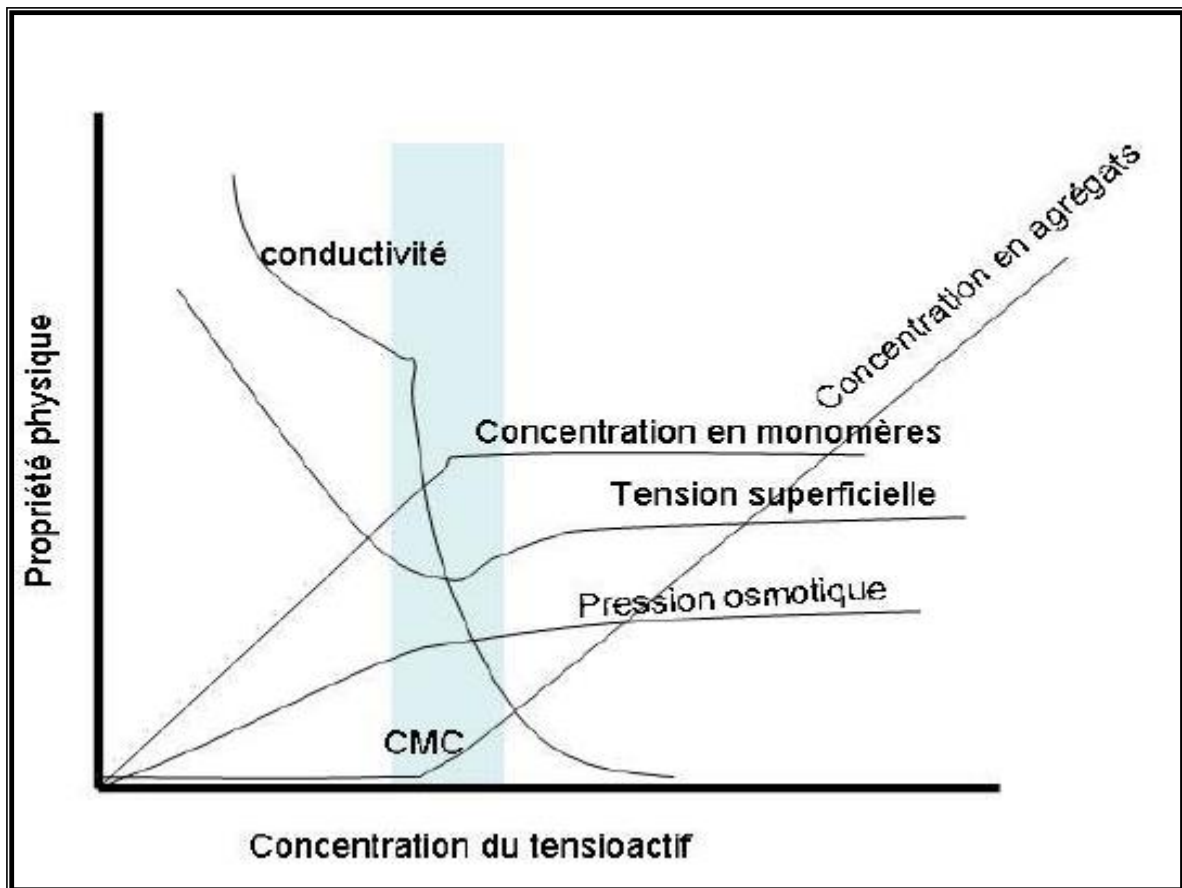


Figure I.9 : Variation des propriétés physiques en fonction de la concentration en tensioactif autour de la CMC. [34]

I.3.3. Les Micelles

I.3.3.1. Définition

Les micelles de surfactants s'arrangent en différentes micro-structures sphériques, globulaires ou cylindriques, mais des vésicules sphériques et irrégulières, des bi-couches tubulaires ou des structures lamellaires sont le plus souvent rencontrées [35].

Le volume intérieur des micelles dépend de la forme des micelles et du nombre d'agrégation (nombre de monomères constituant la micelle). Généralement, il faut de 50 à 100 monomères pour former une micelle [36].

Le nombre d'agrégation augmente quand l'aire de la section transversale de la partie hydrophile (a_h) diminue (Figure I.10). Quand le nombre d'agrégation augmente, le volume intérieur de la micelle augmente.

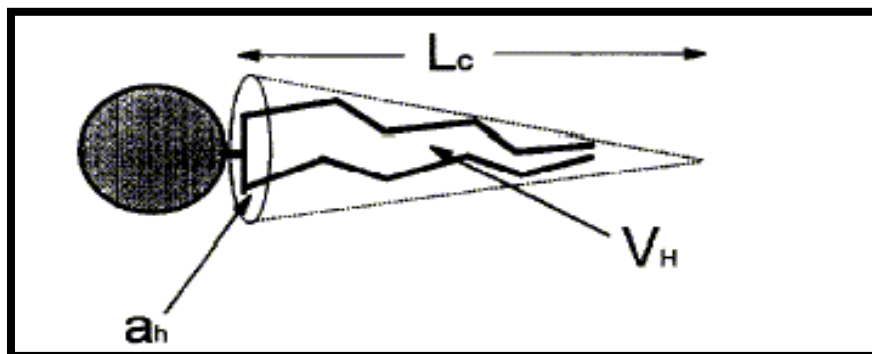


Figure I.10 : Représentation schématique d'une molécule tensioactive non ionique.

- L_c représente la longueur de la chaîne hydrophobe et V_H le volume occupé par celle-ci.

La forme de la micelle dépend également de la structure du surfactant. À l'aide d'une approche géométrique la forme de la micelle peut être déterminée par le rapport $V_H/(a_h \cdot L_c)$ [37]. Si ce rapport est inférieur à $1/3$, la micelle est de forme sphérique.

1.3.4. Comportement des tensioactifs en solution aqueuse

La structure amphiphile des molécules tensioactives cause une très forte tendance à migrer aux interfaces de la solution. En effet, la double affinité de molécules tensioactives avec les solvants aqueux et organiques, ou l'air, conduit à créer une accumulation de molécules amphiphiles dans cette zone interfaciale. Ce comportement particulier des surfactants produit alors une modification des propriétés de surface du liquide.

Dans un milieu aqueux, si on ajoute une substance soluble dans le milieu, on observe une variation positive ou négative de la tension de surface de ce dernier. Un tensioactif engendre une diminution de

la tension superficielle par l'effet d'un film monomoléculaire constitué entre les deux phases non miscibles par les molécules tensionactifs.

Dans le cas d'une interface eau/air, les molécules de surfactants s'accumulent à la surface de l'eau et entraînent un abaissement de la tension superficielle (Figure 11.a). Au fur et à mesure que l'on augmente la concentration en tensioactifs dans la solution, les molécules de surfactants s'organisent préférentiellement à la surface de l'eau (tête hydrophile au contact de l'eau et chaîne lipophile à l'extérieur) de façon à former une monocouche compacte (Figure 11.b). Puis après une certaine concentration, appelée concentration micellaire critique (CMC), l'interface eau/air est saturée en molécules tensioactifs qui s'arrangent pour adopter la conformation la plus stable en formant des micelles (Figure 11.c). [38]

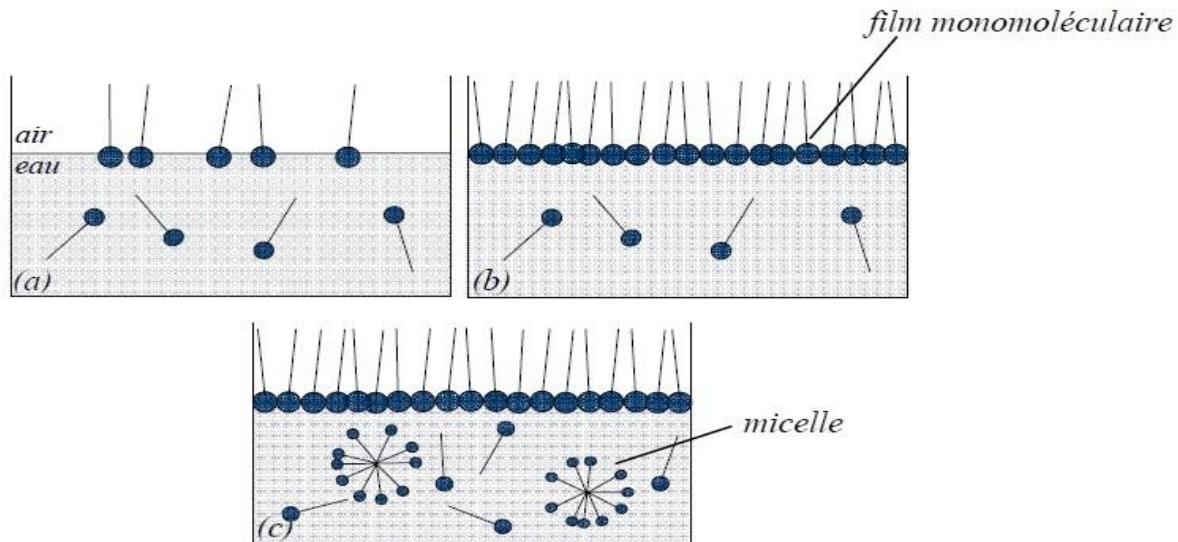


Figure I.11. Comportement des tensioactifs en milieu aqueux (phénomène de micellisation)

➤ **Effet de la concentration**

Les nombreuses applications des tensioactifs reposent, en partie, sur leur capacité à former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'autoassocie sous forme de micelles en solution aqueuse est dénommée concentration micellaire critique (CMC). La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne hydrophobe, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes, la température, ou le contre ion [39]. Lorsque les molécules s'auto-assemblent sous formes de micelles sphériques ou bien de micelles

tubulaires, on peut parler de phases micellaires isotropes. Pour des concentrations en tensioactifs généralement plus importantes, l'agencement de ces derniers peut être décrit par une phase « cristal liquide» [39]. Parmi les phases plus étudiées, on a les phases hexagonales, cubiques et lamellaires.

➤ **Effet de la nature de surfactant**

La forme des agrégats (micelles sphériques, cylindriques, bicouches ...) dépend de la nature du tensioactif et de sa concentration. Un paramètre géométrique permet de déterminer l'arrangement micellaire (appelé en anglais « surfactant packing parameter ») :

facteur d'empilement **p** [40]. Ainsi, la taille relative des parties hydrophobe et hydrophile gouverne l'arrangement optimal des chaînes de tensioactif (**figure I.12**).

Le paramètre d'empilement **p** de l'amphiphile, dont la valeur correspond à une morphologie de l'agrégat est défini comme suit :

$$p = \frac{V_H}{a_0 l_c}$$

V_H : le volume effectif de la chaîne hydrophobe,

a₀ : la surface de la tête polaire et

l_c : la longueur de la chaîne alkyle.

- ✓ Si $v_H / a_0 l_c < 1/3$, seules les micelles sphériques existeront en solution. Une augmentation de la concentration permettra une organisation de ces micelles en structure cubique 3D
- ✓ Si $v_H / a_0 l_c > 1/3$, les micelles seront cylindriques. À concentration supérieure, l'organisation micellaire sera hexagonale
- ✓ Si $v_H / a_0 l_c = 1$, il existe une balance entre la taille des parties hydrophobe et hydrophile conduisant à un arrangement planaire en bicouches. Une augmentation de la concentration mènera à une structure lamellaire
- ✓ Si $v_H / a_0 l_c > 1$, des systèmes inverses sont formé

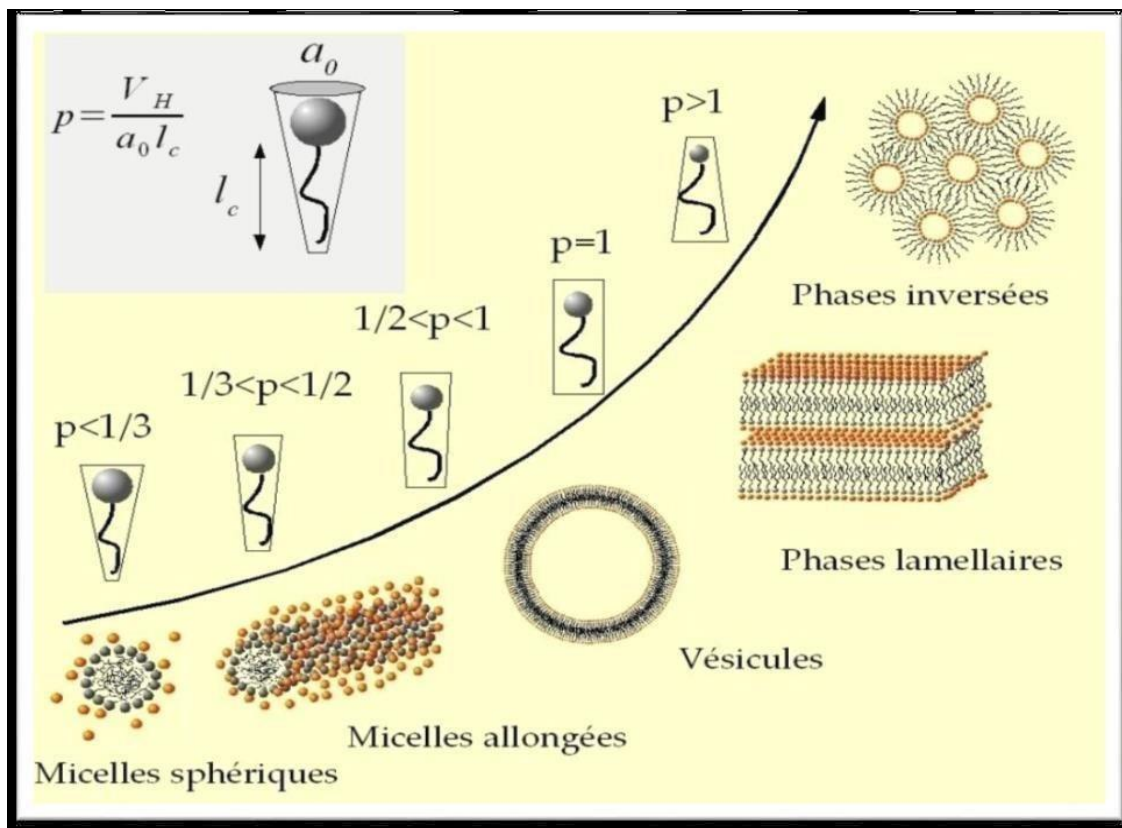


Figure I.12 : Représentation des arrangements micellaires en fonction du paramètre $V_H / (a_0 L_c)$

➤ Effet de de la température

La température est également un facteur qui va fortement influencer la stabilité de ces mésophases. Bien que les travaux de Steel et aient permis de montrer par RMN de l'azote 14, que l'ensemble des mésophases pouvait être observé à 90°C, leur stabilisation ne peut être obtenue que pour des concentrations en surfactant supérieures à celles nécessaires pour leur formation à température ambiante [41].

I.4.mecanisme de formation des matériaux mésoporeux

Le modèle le plus cohérent et qui présente une importance particulière est celui basé sur la méthode d'exploration in situ. Une étude réalisée par Galarneau et col [42] basé sur des techniques originales, par exemple la spectroscopie de RPE (résonance paramagnétique électronique) et de fluorescence, ont été utilisées pour préciser les modalités du processus de synthèse des MTS. Elles ont permis de mettre en évidence les étapes de cette synthèse. Dans un premier temps - durée trois minutes environ – les ions bromures (qui sont les contre-ions des ammoniums quaternaires du tensioactif) sont remplacés par des ions silicates. Dans un deuxième

temps - durée trois heures environ - les micelles s'allongent et s'organisent en un système hexagonal. Après un jour et demi, la totalité des silicates est condensée et le MTS est prêt

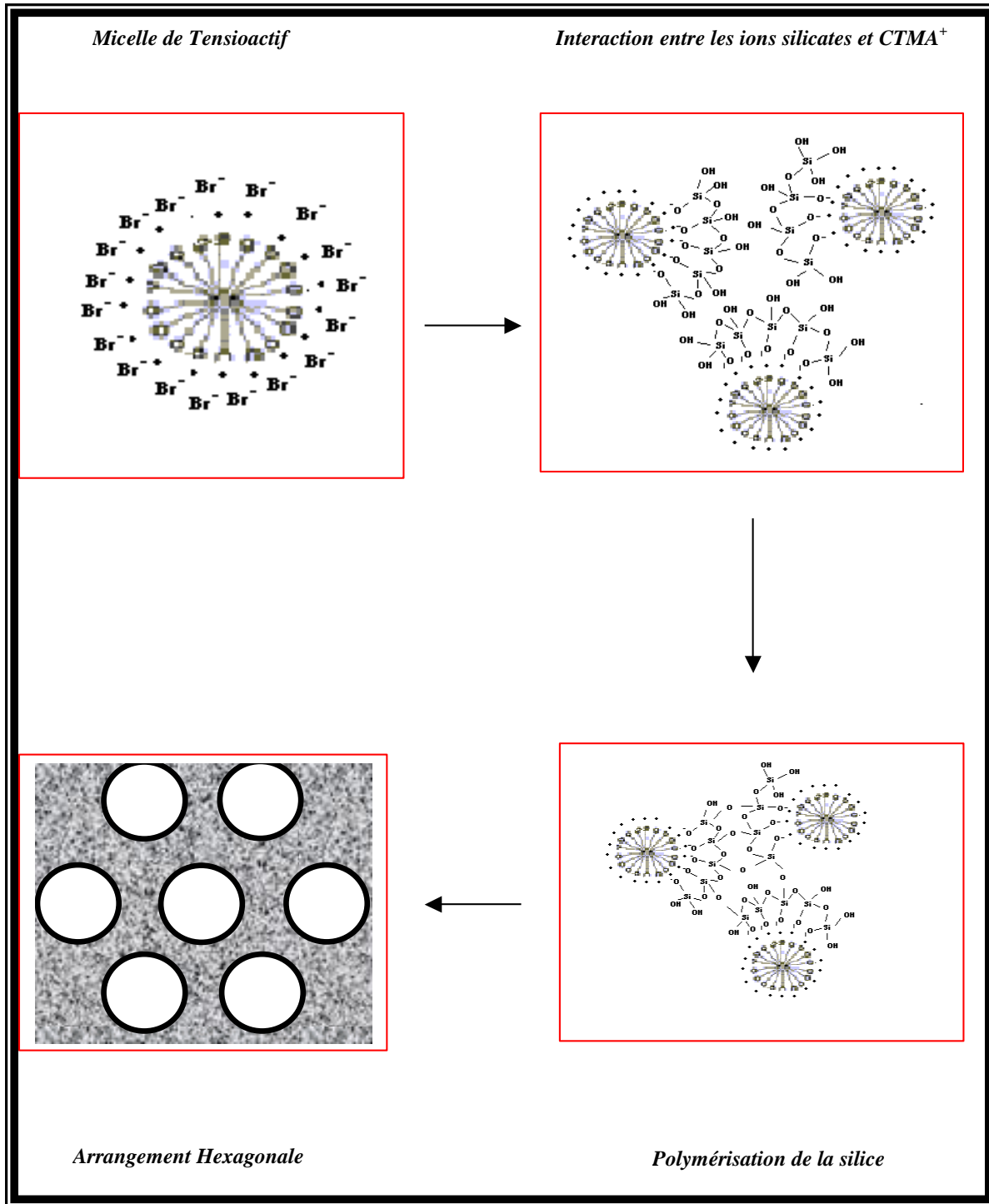


Figure I.13 : Schématisation de la Cinétique de formation à 50°C. [42]

I.4.1. mécanisme de formation de MSU-X

Le mécanisme de formation des matériaux mésoporeux de type MSU-X contient quatre étapes.

[43, 44,]

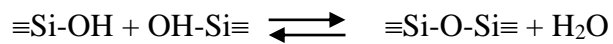
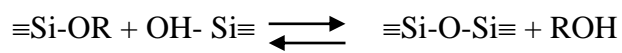
1- Addition de la source de silice à la solution aqueuse à partir de la réaction suivante :



2- Formation des micelles de structure hexagonale se fait par l'effet d'interaction par liaison hydrogène entre les atomes oxygénés de groupe ethoxy (EO) de l'agent structurant et les atomes hydrogènes de la source de silice.

3- Agglomération des micelles cylindriques.

4- Polymérisation de la silice pour former des mésophases plus ou moins désordonnées, à partir de la réaction suivante :



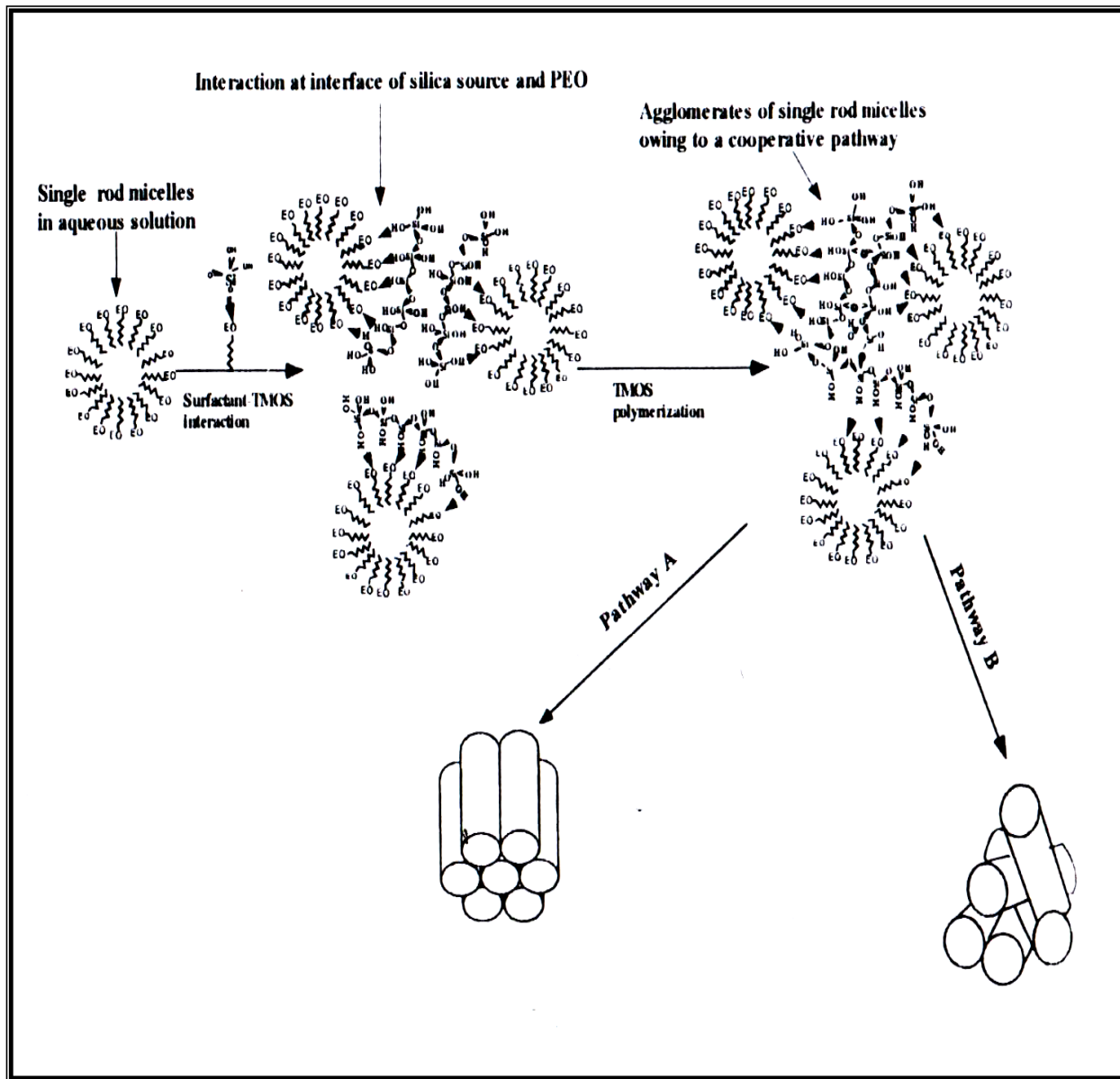


Figure I.14 : Effet de l’addition de la source de la silice sur les micelles de polyoxyéthylène $C_n(EO)_m$ [44].

I.4.2. Le procédé sol-gel

I.4.2.1. Définition

La méthode Sol-Gel est un procédé couramment utilisée pour l'élaboration de matériaux comme, les verres poreux, les céramiques, les fibres et les poudres à partir de précurseurs en solution. La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen en 1845. Elle peut être décrite comme responsable de la transformation continue d'une solution en un produit final hydraté. Elle permet de contrôler la texture, la composition, l'homogénéité et les propriétés structurales des produits [45].

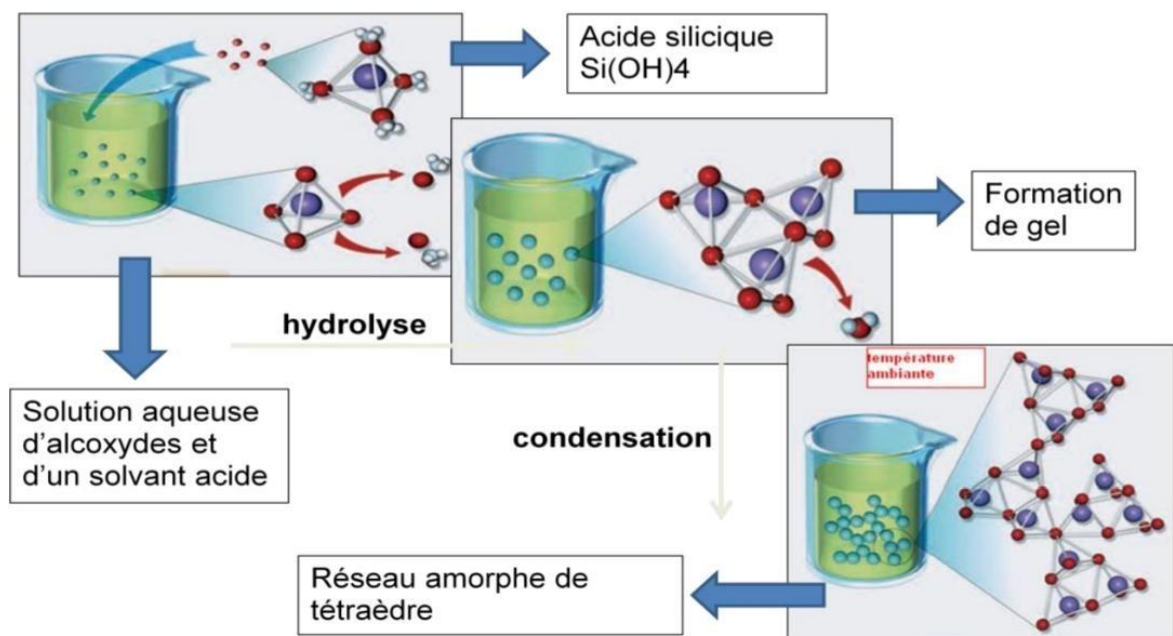


Figure I.15 : Schéma général du processus Sol-Gel [46]

I.4.3. Mécanisme Coopératif d'Auto-assemblage (CTM)

Le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM (Cooperative Templating Mechanism) résultant de la mise en contact d'une phase micellaire de tensioactif dans l'eau et d'un précurseur inorganique silicaté [47,48]. La première étape de ce mécanisme consiste la polymérisation, c'est l'interaction entre les têtes polaires du tensioactif et le précurseur hydrolysé de type liaison électrostatique ou hydrogène, en fonction de la nature du tensioactif. Lors de cette étape, le précurseur recouvre les têtes polaires des micelles. La seconde étape est

la condensation intermicellaire lors de laquelle les micelles recouvertes

de précurseur s'auto-associent pour former progressivement une mésophase hybride organique-inorganique, la figure (I.16) représente le mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM [49].

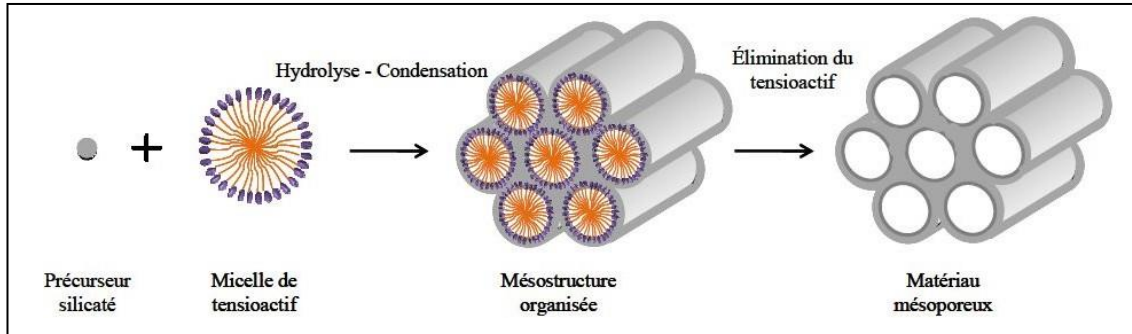


Figure I.16: Mécanisme d'auto-assemblage coopératif CTM [48].

I.4.4. Mécanisme transcriptif LCT (Liquid Crystal Templating)

Ce mécanisme a réellement été utilisé pour la première fois par Attard et al en 1995, pour préparer des silices mésoporeuses à partir de Tensioactifs hydrogènes non ioniques. Il consiste à utiliser directement des cristaux liquides comme empreinte.

Dans le cas d'une phase cristal liquide hexagonale, le précurseur inorganique polymérise autour des cylindres de tensioactif et une mésophase hybride est ensuite formée (figure I.17).

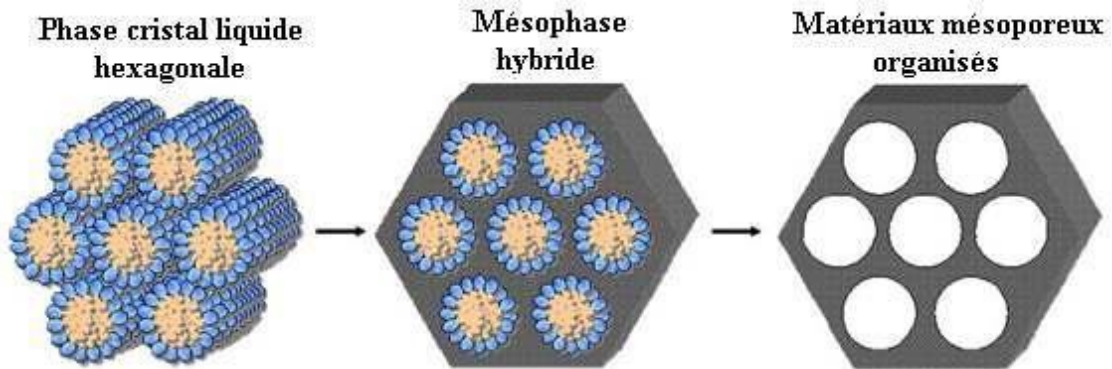


Figure I.17 : mécanisme transcriptif LCT [50]

I.5.Paramètres affectant la synthèse des matériaux mésoporeux

La synthèse des matériaux mésoporeux se fait généralement en milieu hydrothermal, leur cinétique de formation dépend essentiellement des conditions de synthèse et particulièrement de la source de silice, de la nature de tensioactif, de la nature du Co-Template et de la température de synthèse.

I.5.1.Effet d'ajout d'acide

Une étude récente sur l'effet du pH dans la synthèse des matériaux mésoporeux de type MCM-41 a montré qu'en utilisant le TEOS comme source de silice et l'acide sous forme acide acétique pour une température de synthèse de 100°C, la formation de la MCM-41 est plus rapide par rapport à celle par décrite par [51]

L'ajout de l'acide dans le gel déplace l'équilibre de la polymérisation /dépolymérisation de l'espèce silicate vers la condensation de la silice.

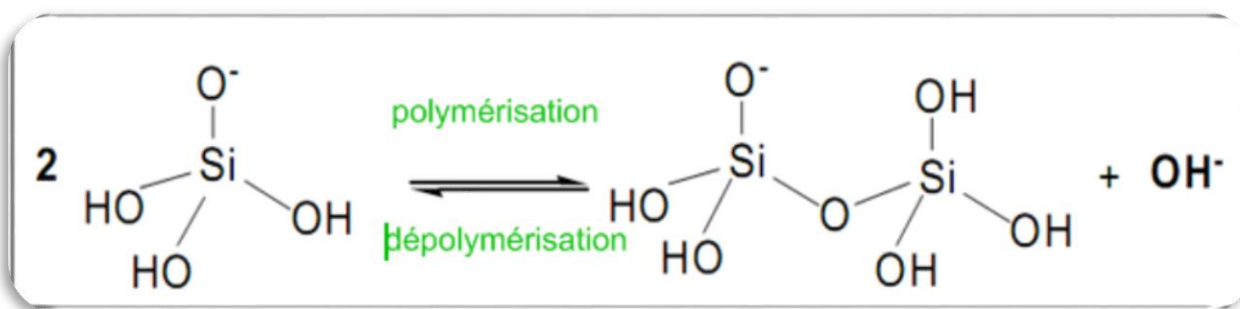


Figure I.18 : Schéma L'équilibre de la polymérisation et dépolymérisation des espèces silicates

Il facilite également la formation de la paroi silicate autour des micelles par la formation des liaisons covalentes Si-O-Si. La protonation de la charge négative des espèces silicates, réduit la répulsion électrostatique entre les micelles. Les conséquences de ces deux effets sont décrites par l'étape (c) de la figure19, le traitement acide diminue la quantité des ions Na⁺ restant dans le squelette de la MCM-41 sous forme des unités Si-O- Na⁺ par des groupes silanols Si-OH .les groupes silanols adjacents sont condensés à des températures élevés (calcination) par élimination d'eau. Donc l'ordre structural de la MCM-41 peut être amélioré durant l'étape de calcination, si le traitement acide appliqué est approprié

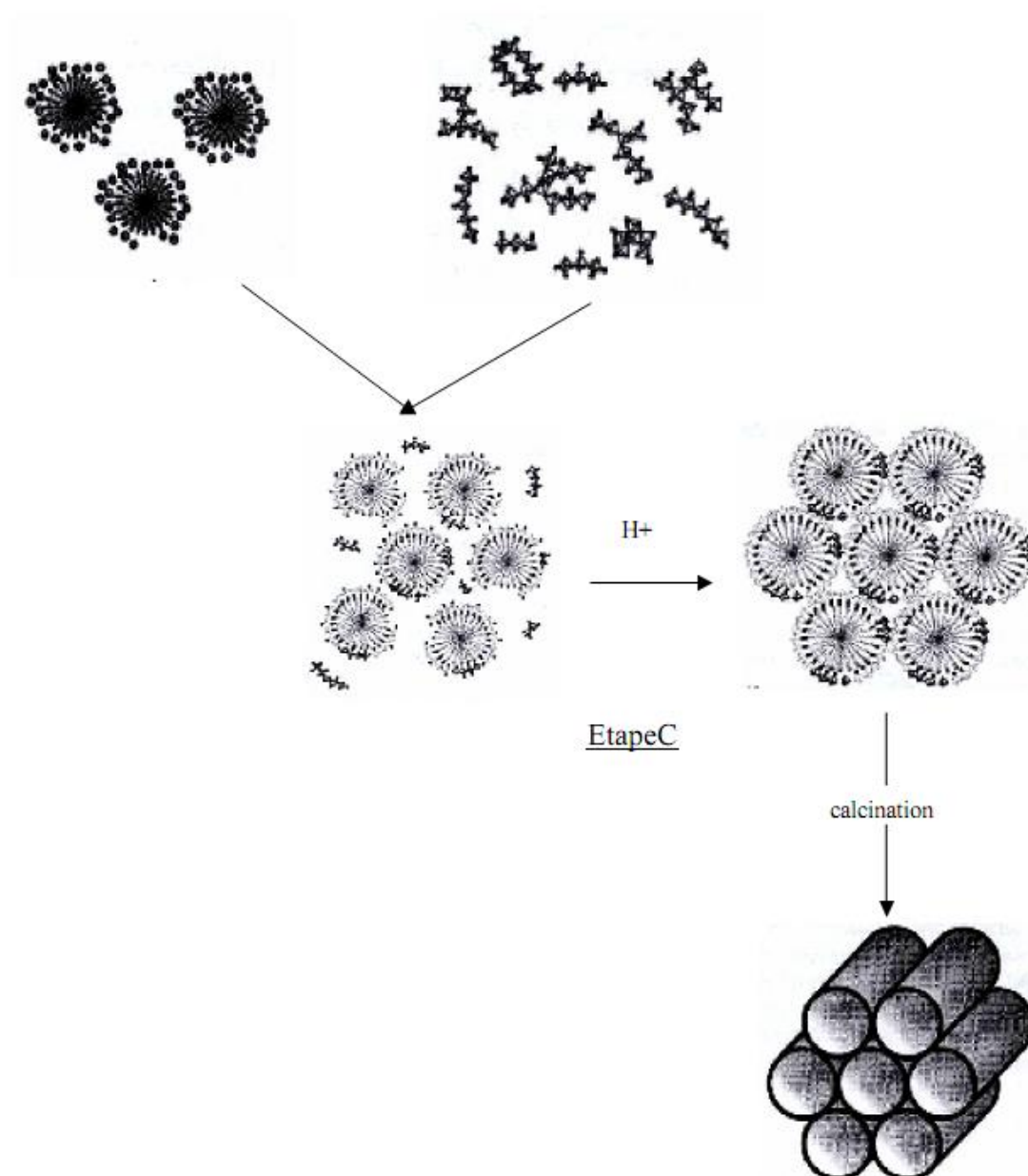


Figure I.19 : schématisation de mécanisme de formation selon Luechinger [51]

I.5.2.Effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant

La longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant influe fortement sur les paramètres physico-chimiques des matériaux mésoporeux tels que la MCM-41.

Tableau I.3: tableau d'influence de la longueur de la chaîne alkyle sur les paramètres physico-chimiques

Matériaux	a_0	S_{BET} (m ² /g)	V_{Pore}	$d(\text{Å})$	$t(\text{Å})$
C ₁₂ -MCM-41	3.15	1035	0.51	25.5	14.5
C ₁₄ -MCM-41	3.82	1100	0.61	28.9	17.0
C ₁₆ -MCM-41	4.16	1130	0.78	33.1	17.0
C ₁₈ -MCM-41	4.80	995	0.79	38.3	19.0

- ✓ a_0 : paramètre de la maille hexagonale
- ✓ d : diamètre des pores
- ✓ t : épaisseur des parois

I.5.3.Effet de la calcination

La calcination est un facteur très important qui peut affecter les paramètres des matériaux. Kleitz, en suivant l'effet de la calcination à 550° C sur les MCM-41 pendant 5h, ont remarqué que l'unité de la maille diminue après calcination. Selon les travaux de Montes et al.[52] La décomposition de tensioactif passe par trois stades.

- ✓ Premier stade 300-360°C correspond à la décomposition de l'amine primaire.
- ✓ Second stade 390-400°C correspond à la chaîne alkyle.
- ✓ Troisième stade 550-700°C correspond à l'élimination du tensioactif.

I.5.4.Influence du pH

Le pH de la solution permet de contrôler la nature de la phase. Par exemple avec C₂₀H₄₁N(CH₃)₃⁺ comme tensioactif la phase lamellaire est produite dans un milieu acide, par contre la phase hexagonale est synthétisée entre pH = 11 et 12, en dessous de cet intervalle (pH < 11), le degré de polycondensation de la silice est faible, la structure cristalline est détruite et les matériaux formés sont amorphes après et avant calcination. A pH très acide (pH < 1), on

obtient la phase la phase appelée SBA-3 qui présente un diffractogramme de rayon similaire à celui des MCM-41.

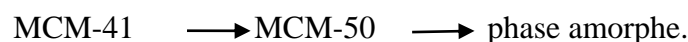
La nature des contre ions (OH^- , Cl^- , Br^-)[53] n’influence pas la porosité du système. La synthèse n’est pas affectée par la nature de la base (NaOH , KOH , TMAOH , TEAOH). En revanche, la concentration totale en anion OH^- est un paramètre important. Si cette concentration totale est faible, la solubilisation de la silice reste faible, ce qui entraîne une augmentation de l’épaisseur des parois et confère ainsi aux solides synthétisés une meilleure stabilité.

L’analyse de ces données de la littérature montre bien que la formation des phases cristal liquide est dépendante d’un grand nombre de paramètres (température, concentration en tensioactif, nature du contre ion, etc.).

Il est possible de synthétiser des mésophases tensioactifs/ espèces inorganiques avec des quantités de tensioactif bien inférieures à celles qu’il faudrait engager dans un simple système mixte tensioactif/ eau. Ceci s’explique par le fait qu’il existe un mécanisme coopératif par lequel ce sont les interactions espèces inorganiques/molécules du tensioactif qui vont générer la mésophase (hexagonale, cubique, lamellaire) et non pas le tensioactif lui-même.

I.5.5.Effet du temps et de la température de cristallisation

Une étude cinétique réalisée a révélé que pour un temps de cristallisation court et une température élevée on obtient une structure régulière. Une optimisation des conditions de synthèse des MCM-41 permet de dire que le temps et la température de synthèse favorisent la formation d’une phase MCM-41 ordonnée. Cependant, une longue durée de cristallisation à température élevée peut donner lieu à une transition de phase :



Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux de Cheng et Récentement Gaydhankar ont montré la possibilité de synthétiser des silices mésoporeux à partir de solutions à température ambiante par l’utilisation de silicate d’éthyle comme source de silice, comme Yu et al.[54] qui ont synthétisé l’Al-MCM-41 à température ambiante par l’ajout d’acide pendant la synthèse.

Conclusion

Dans ce chapitre une revue bibliographique sur les la synthèse des différents matériaux mésoporeux et leur méthode de synthèse et les mécanismes proposés pour leur formation. Ainsi qu’une généralité sur les silices et les tensioactifs. D’après la littérature, il apparaît que, les matériaux mésoporeux siliciques peuvent être des catalyseurs efficaces pour la dépollution.

Référence bibliographique

- [1]: A.Taguchi, F.Schüth. Ordered Mesoporous Materials in Catalysis, Microporous Mesoporous Material (2005), pp 1-45.
- [2]: S.Wang. Ordered Mesoporous Materials for Drug Delivery, Microporous Mesoporous Material, 117, (2009), pp 1-9.
- [3]: Ishizaki .K, Komarneni S., Nanko M., Porous Materials:"Process Technology and Applications", Ch.1, Boston, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [4]: T. Yanagisawa , T . Shimizu, K. Kuroda and C. Kato .Bull. Chem. Soc. Jpn., 63, (1990), 988-992,1535.
- [5]:J.S.Beck.,J.C.Vartuli,W.J.Roth,M.E.Leonowicz,C.T.Kresge,K.D.Schmitt,C.T.W.Chu,D.Hlson,E.W.Sheppard,S.B.Mccullen,J.B.Higgins,andJ.L.Schlenker, J. Am. Chem. Soc., V114 (1992), 10834.
- [6]: C.T. Kresge, M.E .Leonowics, W.J.Roth, J.C.Vartuli, J.S .Beck. Ordred mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid cristal template mechanism. Nature, (1992), 359, 710-712.
- [7]: J.S Beck ; J.C Vartuli, W.J.Roth, M.E. Leonowicz, C.T.Kresge , K.D .Schmitt, C.T. prepared with liquid cristal templates . Journal of the American Chemical Society, 144 (27),(1992), 10834-10834.
- [8]: S.Namba, A.Mochizuki, M.Kito ; Stud.Surf. Catal, 117 (1998), 257.
- [9]: A.Sayari, Y.Yang ; J.Phys.Chem.B., 104(2000), 4835.
- [10]: S.Namba and A.Mochizuki ; Res .Chem.Int, 24(1998) ,257.
- [11]: A.Galarneau, D.Desplansier and R.Dutartre ; Micropor.Mespor.Mater., 27 (1999).
- [12]: Q.Huo, R. Leon, P. Petroff. M., Stucky G.D., Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dim M.H, Huang., B.S. Dunn,.. and , J.I .Zink., In Situ Luminescence Probing of the Chemical and Structural Changes During
- [13]: Formation of Dip-Coated Lamellar Phase Sodium Dodecyl Sulfate Sol-Gel Thin Films, J. Am. chem. Soc., 122 (2000) 3739
3D Hexagonal Array, Science 268 (1995) 1324
- [14]: Y. Fukushima, S. Inagaki., Nano-Scale Structure Control of Mesoporous Silica Mater. (1996) 116.
- [15]: R .Mokaya, Zongzhou. W, JonnesW., chem..commun 51-52(1999).
- [16]: P. T. Tanev, , T. J. Pinnavaia, A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular-Sieves, Science, 267 (1995) 865.

- [17]: D. Zhao ., J. Feng., Q. Huo., N. Melosh., G.H. Fredrickson., B.F. Chmelka., G.D. Stucky., Science, 279 (1998a) 548.
- [18]: D. Zhao ., Q.Huo, J. Feng., B.F.Chmelka, G.D. Stucky, , J. Am. Chem. Soc., 120 (1998b) 6024.
- [19]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, science 279 (1998) 548-552.
- [20]: P.T. Tanev, T.J. Pinnavaia, Science,267(1995)865.
- [21]: P. Behrens, A. Glaue, C. Haggenmuller, and G. Schechner. Solid State Ion, 101 (1997), 255-260.
- [22]: S.A. Babgshaw; E. Prouzet. T. J. Pinnavia; "Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Sufactants", Science, 1995, 269, 1242-1244.
- [23]: A. Hidrobo, J. Retuert, P. Araya, J. Chil. Chem. Soc., 48, N 3 (2003) ISSN 0717-9324 Mesoporous aluminosilicate molecular sieve: control of textural properties by post-synthesis hydrothermal treatment.
- [24]: G.S.Attard, J.C.Glyde and C.G.Goltner, Nature, 378(1995)366-368.
- [25]: D.J. Mitchel, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock and M. P. McDonald, J. Chem. Soc.,
- [26]: BOUYAHIA Fatiha Synthèse et modification d'un matériau mésoporeux type MCM-48 ; Application à l'adsorption d'un polluant organique. Thèse de Magister en chimie 2013
- [27]: Djouak Ahlem ; Ferkoun Afef. Optimisation des conditions d'extraction de la silices d'une biomasse et son utilisation dans la synthèse de la silices mésoporeuses (MCM-41). Thèse de master en génie des procédés 2020
- [28]: S. G. Renaudin. " Synthèse, caractérisation et réactivité en milieu aqueux de matériaux à base de silice fonctionnalisée par des ligands dithiocarbamate et cyclame". [Enligne]. Thèse de doctorat. Université Henri Poincaré, Nancy I. France, 2007, 340 p.
- [29]: JA. Bennani. "Élaboration, comportement et durée de vie en fatigue du caoutchouc naturel renforcé de silice". [Enligne]. Thèse de doctorat. Ecole des Mines de Paris, 2006, 286p.
- [30]: Myriam Ricaud, LE POINT DES CONNAISSANCES SUR les silices amorphes ,INRS , 1re édition ,juillet 2007 , imprimé par INV • ISBN 978-2-7389-1518-4
- [31]: K. CHETTAH, Etude des propriétés physiques des couches minces et des poudres du SiO2 dopées au Cobalt, thèse de magistère, 2014. 14-16.
- [32]: Laaz Imane. « Synthèse et modification des matériaux mésoporeux : application à L'adsorption des colorants ».2016/2017 page (7.8).

- [33] : K.Teixeira da Silva de la salles, Approche thermodynamique et cinétique de l'extraction à deux phases aqueuses à l'aide d tensioactifs non ioniques, Thèse de doctorat, (2004).
- [34] : S.Giasson, Activité à la surface : molécules amphiphiles et agrégation, chapitre 2, (2004).
- [35]: Beck.J.S; J.C Vartuli, W.J.Roth, M.E. Leonowicz, C.T.Kresge , K.D .Schmitt, C.T. prepared with liquid cristal templates . Journal of the American Chemical Society, 144 (27), (1992), 10834-10834.
- [36]: Namba.S., A.Mochizuki, M.Kito ; Stud.Surf. Catal, 117 (1998), 257.
- [37]: Sayari. A., Y.Yang ; J.Phys.Chem.B., 104(2000), 4835.
- [38]: Ching-Erh Lin, *J.Chromat A* 1037 (2004) 467
- [39]: M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.* (1994) 417.
- [40]: J.N. Israelachvili: *Intermolecular & Surface Forces, 2nd Edition*; Academie Press, (1992).
- [41]: C. Y.Chen, S. L.Burkett, H. X.Li, M. E.Davis, *Micro.Mater.* **2** (1993) 27
- [42]: Wörnhein .T, a.jönsson, *J. colloid interface sci.*, 125, 627, 1998
- [43]: Auvray .X, c.peptipas, r.anthore, *J.phys.chem.*, 73, 7458, 1989.
- [44]: Clint J.H., agent tensio-actif Aggregation, Blackie, Glasgow, 1992, 284 pp.
- [45] : Serge Ilunga Ngoy. Production d'un sable poreux utilise dans le traitement des eaux. Mémoire présenté et défendu en vue de l'obtention du licencié en sciences. Université Pédagogique Nationale-Licence. 2010.
- [46] : Pinjari DV, Prasad K, Gogate PR, Mhaske ST, Pandit AB, Synthesis of titanium dioxide by ultrasound assisted sol-gel technique: effect of calcination and sonication time, *Ultrason Sonochem*, 23, 185-191, (2015).
- [47]: D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, B.F.Chmelka, G.D.Stucky. Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures, *Journal of American of Chemistry Society*, 120, (1998), pp 6024-6036.
- [48]: L.L. Hench, J.K.West.The Sol-Gel Process. *Chemistry Revue*, 90, (1990), pp 33-72.
- [49]: J.L.Blin, C.Carteret. Investigation of the Silanols Groups of Mesostructured Silica Prepared Using a Fluorinated Surfactant: Influence of the Hydrothermal Temperature, *J. Phys. Chem*, 111, (2007), pp 14380-14388.
- [50] : Bernard Gauthier Manuel “Le silicium poreux”, *Act. Chim. Fev-Mars 2009*, n : 327- 328.
- [51] : Galarneau A., F.Di Renzo, F.Fajula, L.Mollo, B.Fubini, M.F.Ottaviana, I.Call. *Intertace sci* 201 (1998) 105

[52]: Montes A., E.Cosenza,G.Giannetto,E.urquieta, R.Ade Melo, N.S.Gnep,M.Guisnet, Stud in Surf Sci and Catal 117 (1998) 237.

[53]: Kresge.C.T; PatentU.S.510,(1992),2643.

[54]: Jian Yu, Jian-Lin Shi, Lian-Zhou Wang, Mei-Ling Ruan, Dong-Shen Yan., Ceramics International 26 (2000) 359±362.

Introduction

Dans ce chapitre nous présentons les différentes techniques de caractérisation utilisées pour déterminer les propriétés structurales tels que (la DRX, la microscopie électronique abalavage MEB et à transmission MET, l'adsorption de gaz)

II.1. Diffraction des rayons X (DRX)

La méthode consiste à la mesure de l'intensité I par rapport à l'angle de diffraction θ . On utilise généralement 2θ pour visualiser les pics caractéristiques d'une maille cristalline. On prépare l'échantillon sous la forme d'une poudre aplaniée dans une coupelle, ou bien sous la forme d'une plaquette solide plate. On envoie des rayons X sur cet échantillon, et un détecteur fait le tour de l'échantillon pour mesurer l'intensité des rayons X selon la direction. Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. La diffraction des rayons X est une méthode d'analyse des solides qui est basée sur la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Avec :

- d_{hkl} : Distance inter réticulaire entre 2 plans de diffraction (Å)
- θ : Angle de Bragg (demi-angle de séparation) en (°degré)
- n : Ordre de réflexion
- λ : Longueur d'onde du rayonnement X (Å). En général, on utilise une anticathode en cuivre avec $\lambda=1,5454 \text{ Å}$.



Figure II.1 : Diffraction des Rayons X sur un réseau cristallin

Nous donnons quelques exemples de spectres DRX effectués sur des solides mésoporeux siliciques :

a)- Les diffractogrammes RX des matériaux (SBA-15, CMK-3, OCAMS-1) représentées sur la (figure II.2)

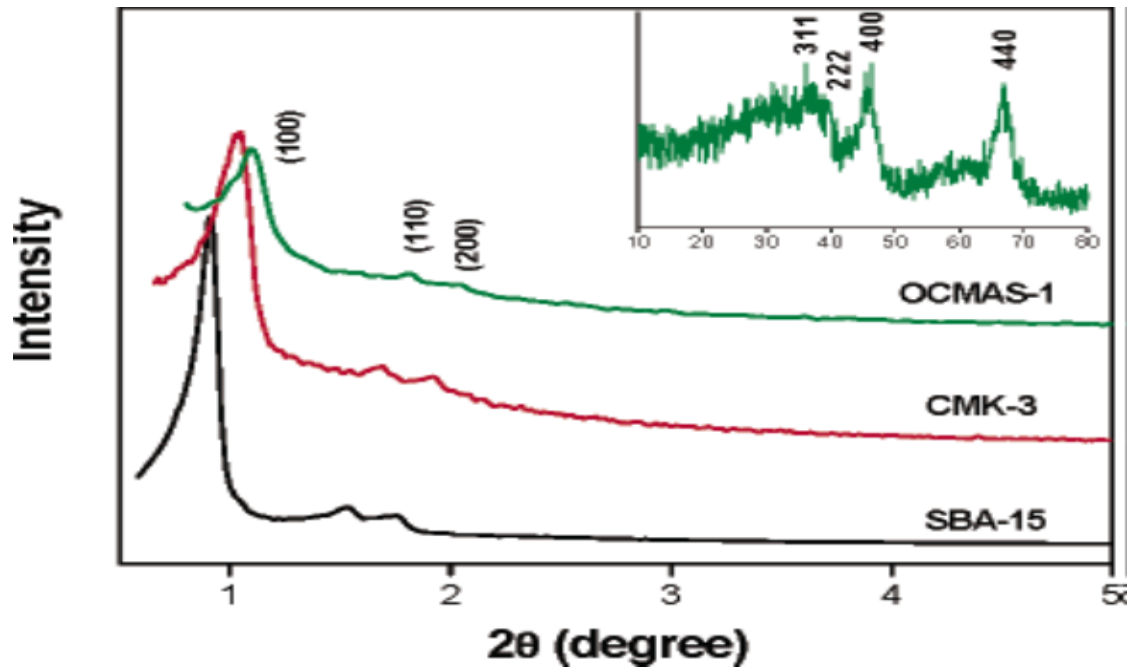


Figure II.2 :Les spectresDRX des matériaux (SBA-15, CMK-3, OCAMS-1) [1]

Cette figure montre :

- ✓ la présence de trois pics distincts indexés avec les indices de Miller (100), (110), (200)
- ✓ la présence d’un pic intense suivi de deux petites réflexions indique qu’on a une symétrie hexagonale

La distance pore-pore du matériau amorphe,est calculée à partir de la relation suivante, valable pour une structure hexagonale :

$$d(\text{pore} - \text{pore}) = d_{hkl} \sqrt{\left[\frac{4}{3} (h^2 + k^2 + hk) + l^2 \left(\frac{a}{c} \right)^2 \right]}$$

Ainsi, la réflexion (100) dans la maille hexagonale est calculée par :

$$d_{100} = d_{hkl} \frac{2}{\sqrt{3}}$$

Dans une maille hexagonale, on se suffit à calculer la distance à partir de la première et les deux réflexions qui viennent après, à savoir celle dont les indices de Miller sont (100) (110) et (200).

b)- Les spectres DRX des matériaux (MCM 41, MCM 48, MCM 50)aux petits angles sont représentés sur la (**figure II.3.**) Par ailleurs, dans le cas des phases cubiques ou lamellaires, la distance pore-pore peut être obtenue, par calcul de la relation :

$$\text{distance (pore – pore)} = d_{hkl} \cdot (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2}$$

On doit préciser, à ce niveau que les matériaux mésoporeux siliciques donc à paroi amorphe, adoptent en général une disposition cubique ou lamellaire ou encore hexagonale. L’indexation des réflexions permet d’identifier la phase amorphe.

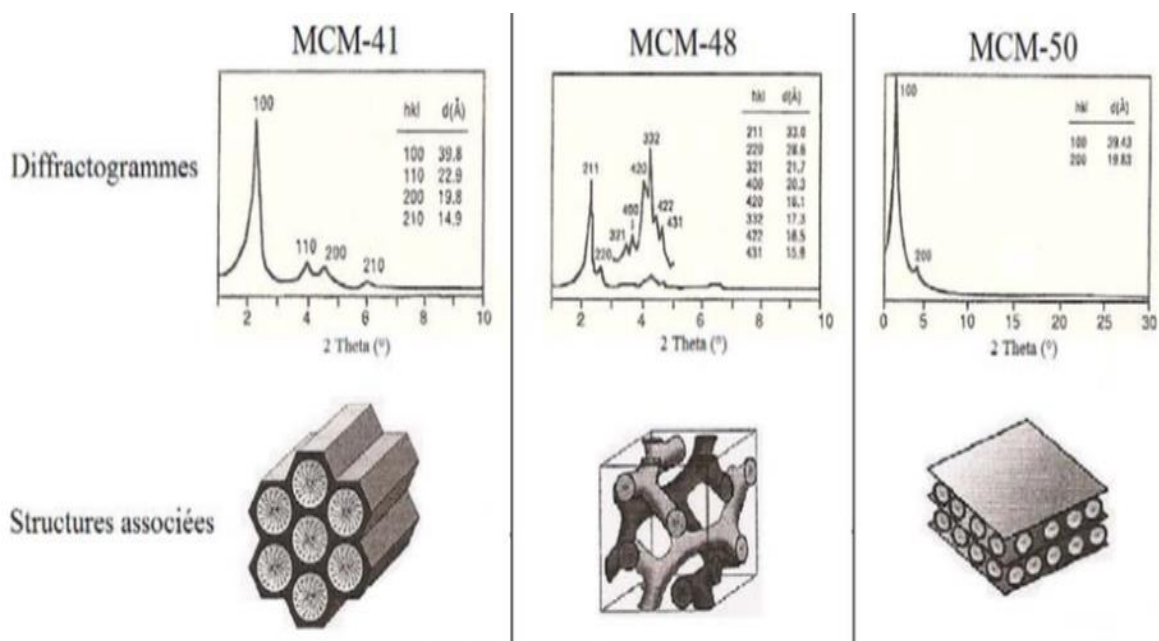


Figure II.3 : diagrammes de diffraction des rayons X et structures proposées pour les silices méso poreuses MCM-41, MCM-48, MCM-50[2]

II.2. Microscopie électronique à balayage (SEM) et à transmission (TEM)

On utilise de plus en plus la microscopie électronique pour connaître la morphologie externe des particules du matériau. Elle confirme souvent les résultats de la DRX. Pour cela, on fait appel à :

- ✚ la microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM).
- ✚ la microscopie électronique à transmission (TEM ou MET)

La différence tient beaucoup plus à l'intensité du faisceau d'électrons qui balaye la structure du matériau. La première technique donne la morphologie externe des particules, comme par exemple des formes cubiques de cristallites (phases cubique) ou des formes hexagonales. La deuxième technique utilisant un rayonnement intense, affiche la disposition nanométrique des atomes qui constituent la structure du matériau.



Figure II.4 : Appareil de microscopie électronique de marque JEOL.

II.2.1. la microscopie électronique à balayage

II.2.1.1. Définition

Le microscope électronique à balayage est un microscope électronique qui permet de visualiser des objets en relief. Appelé MEB (ou SEM en anglais pour scanning electron microscopy), il utilise un fin faisceau d'électrons, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques permettent de focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. L'interaction entre les électrons et l'échantillon provoque la formation d'électrons secondaires de plus faible énergie. Ils sont amplifiés puis détectés et convertis en

un signal électrique. Ce processus est réalisé en chaque point de l'échantillon par un balayage du microscope. L'ensemble des signaux permet de reconstruire la topographie de l'échantillon et de fournir une image en relief.

Nous donnons quelques exemples de photos de matériaux mésoporeux obtenus à partir de tensioactifs non ioniques de type DM97.

II.2.2. la microscopie électronique à transmission

II.2.2.1. Définition

Le microscope électronique en transmission est un microscope électronique permettant de visualiser des objets bien plus petits que des cellules. Appelé MET (ou TEM en anglais) utilise un faisceau d'électron à haute tension, émis par un canon à électrons. Des lentilles électromagnétiques sont utilisées pour focaliser le faisceau d'électrons sur l'échantillon. En traversant l'échantillon et les atomes qui le constituent, le faisceau d'électrons produit différentes sortes de rayonnements. En général, seuls les électrons transmis sont alors analysés par le détecteur, qui traduit le signal en image contrastée.

Les échantillons doivent être préparés selon un protocole précis, qui doit à la fois conserver sa structure et être conducteur pour laisser passer le faisceau d'électrons. Des coupes très fines de l'échantillon sont réalisées à l'ultra microtome (de 60 à 100 nanomètres). Des colorations aux métaux lourds sont également possibles pour augmenter les contrastes de structures particulières des échantillons, préalablement placées sur des grilles d'observation. Un exemple de photos qui montre une disposition hexagonale et cubique observées par microscopie TEM représentées sur(**la figure II.6**)

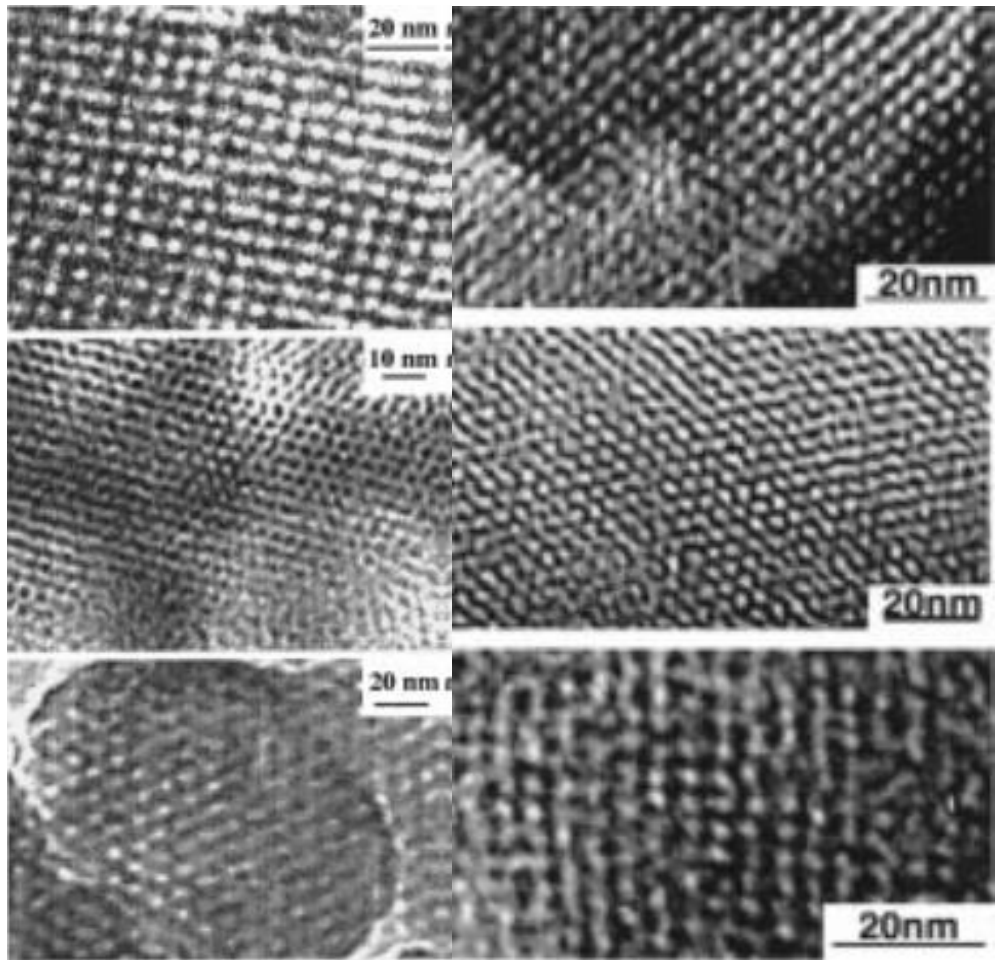


Figure II.5: Disposition hexagonale observée par TEM avec différentes orientations (gauche) d'un matériau mésoporeux de type SBA-12 et disposition cubique (droite) d'un matériau SBA-11[3]

II.3. Mesures d'adsorption de N₂ à 77K

En général, il convient d'utiliser l'adsorption d'azote à 77K pour déterminer les propriétés texturales d'un matériau silicique mésoporeux, nous rappelons que la structure est déterminée par DRX. L'azote est une molécule « sonde » qui, à la température de 77 K, pénètre dans les pores disponibles du matériau. Cette méthode nous permet de déterminer :

- a) La surface spécifique

- b) Le volume mésoporeux
- c) Le diamètre des pores.

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées en six classes (Figure II.6)

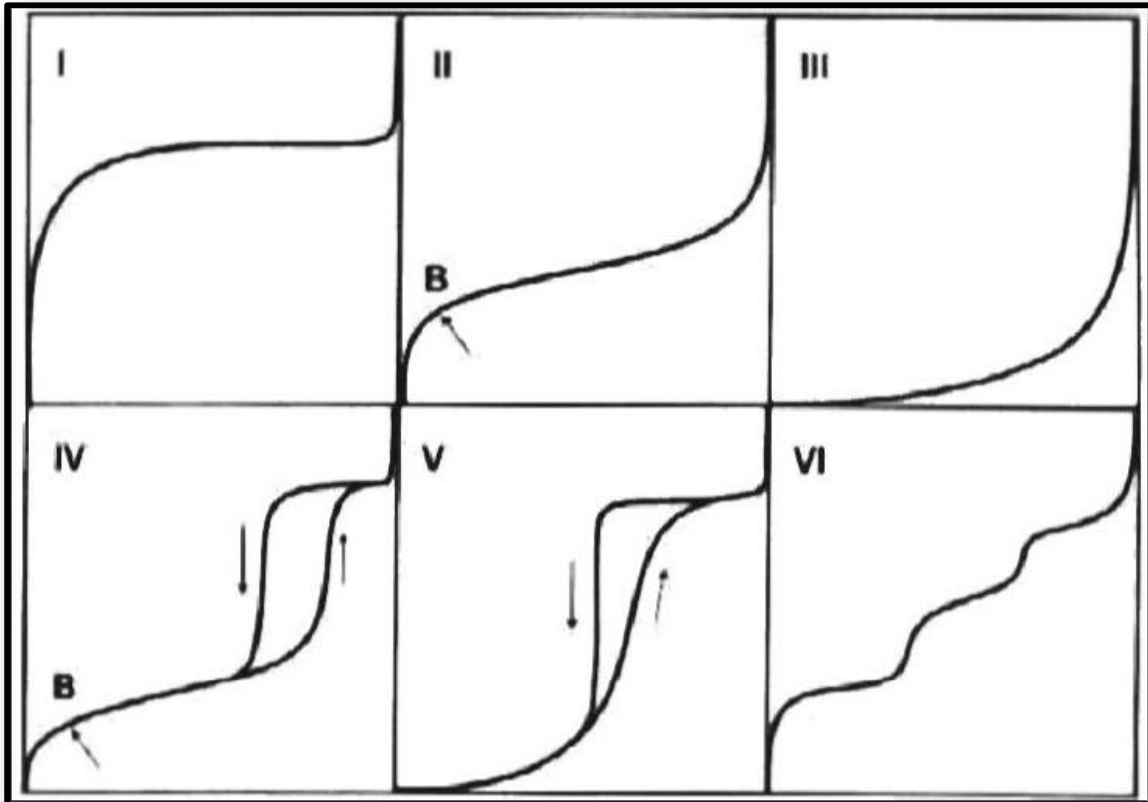


Figure II.6: Les principaux types d'isotherme de physiorption.

Les isothermes de **type I** correspondent à des solides non poreux ou entièrement microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 20 Å. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible est entièrement rempli.

Les isothermes de **type II** et **III** correspondent à des solides possédant des pores de diamètres supérieurs à 500 Å (macropores). Ces courbes peuvent faire état d'une adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes.

Les isothermes de **type IV** et **V** correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 20 et 500 Å (mésopores). L'isotherme de type IV peut résulter de la combinaison des isothermes I et V.

De la même façon, quatre boucles d'hystérésis typiques ont été retenues ou observées (Figure II.7)

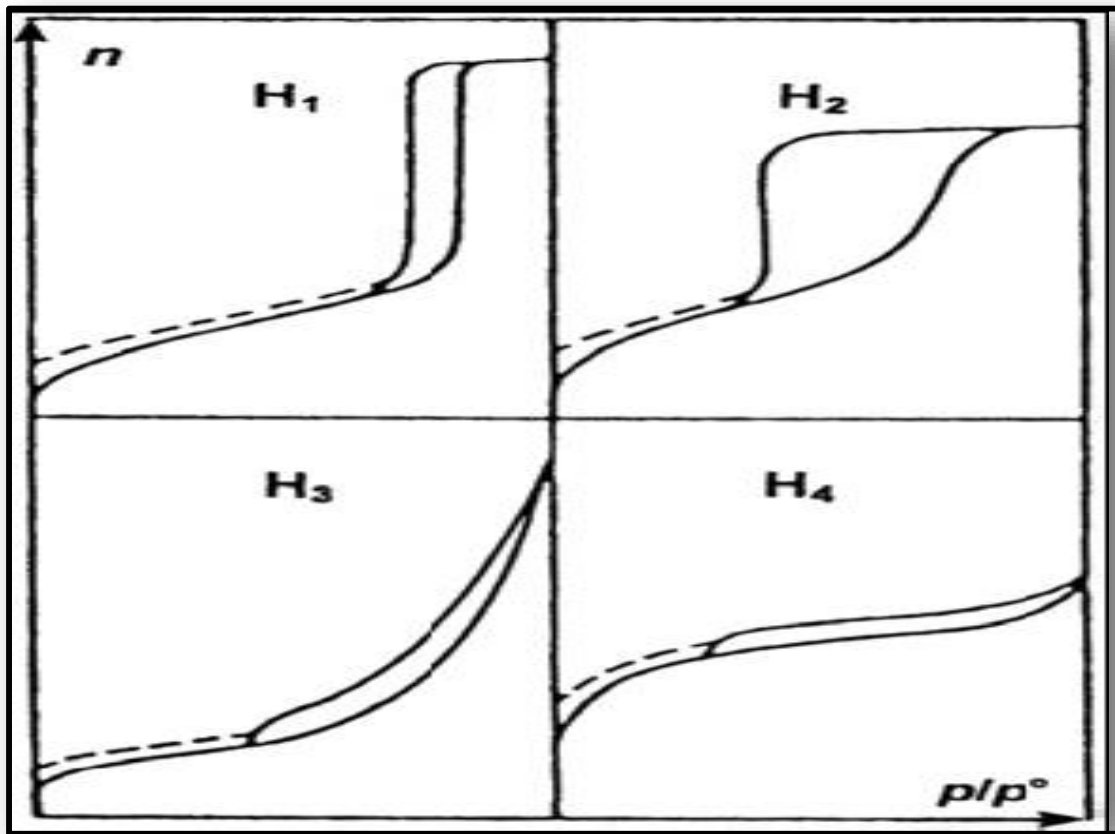


Figure II.7: Classification des boucles d'hystérésis.

- **Boucle de types H1** : concerne les échantillons présentant une distribution étroite de pores de taille uniforme.
- **Boucle de type H2** : est adaptée aux échantillons dont la structure des pores est plus complexe et se compose de réseaux infiniment liés de pores de différentes tailles et formes (possédant souvent un goulot d'étranglement). Ce peut être le cas de pores associés à des particules sphériques.
- **Boucle de type H3** : est pour les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente.
- **Boucle de type H4** : cet aspect de la courbe est préféré pour les échantillons également composés de pores en fente mais dont la distribution de taille de pores se situe principalement dans le domaine microporeux..

II.3.1. Isotherme d'adsorption et calcul de la surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et aux molécules, y compris la surface des pores ouverts.

Elle peut être déterminée expérimentalement par adsorption physique d'un gaz à basse température. Ce type de procédé repose sur les travaux BET qui ont proposé une théorie sur l'adsorption physique reposant sur plusieurs hypothèses:

- ★ La surface est homogène, tous les sites possédant la même énergie, une molécule s'adsorbe par site et il n'y a aucune interaction entre elles.
- ★ L'adsorption se fait en plusieurs couches, les molécules de la première couche servant de site d'adsorption pour celles de la deuxième.
- ★ l'existence d'un équilibre permanent entre le nombre de molécules qui s'adsorbent à la surface et celui des molécules qui se désorbent.

L'équation appliquée (équation B.E.T.) est la suivante:

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \left(\frac{P}{P_0}\right)}{\left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \left(1 + (C - 1) \frac{P}{P_0}\right)}$$

- ✘ P_0 : la pression saturante = 760 mm Hg
- ✘ V : la quantité du volume adsorbée
- ✘ V_m : la capacité du volume à la monocouche
- ✘ C : est la constante de BET ($C > 0$)

On peut l'écrire également sous une autre forme :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{C \times V_m} + \left[\frac{(C - 1)}{(C \times V_m)} \right] \times \frac{P}{P_0}$$

La représentation graphique de $\frac{P}{V(P_0-P)}$ en fonction de $\frac{P}{P_0}$ (V et $\frac{P}{P_0}$ sont les valeurs mesurées par l'appareil) conduit à une droite de pente $\left[\frac{(C-1)}{(C \times V_m)} \right]$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{C \times V_m}$

La surface spécifique ou surface BET est calculée en (m²/g) pour des valeurs de pression relative comprises entre 0,05 et 0,30. La formule habituellement utilisée est :

$$S_{\text{BET}} = 0,269 \times V_m \times \sigma_{\text{N}_2}$$

Avec V_m = volume à la monocouche et σ_{N_2} l'aire d'une molécule d'azote et qui est égale à 16,2 Å²

Nous donnons, en exemple, une isotherme d'adsorption-désorption d'un matériau strictement mésoporeux, MCM-41 silicique dans la (**figure II.9**) Nous observons que les branches d'adsorption et de désorption sont pratiquement superposables dans l'isotherme de MCM-41. On explique cette particularité par la présence de pores unidimensionnels ouverts aux extrémités, ce qui permet aux molécules de pénétrer et de sortir sans trop de difficultés dans les pores du matériau.

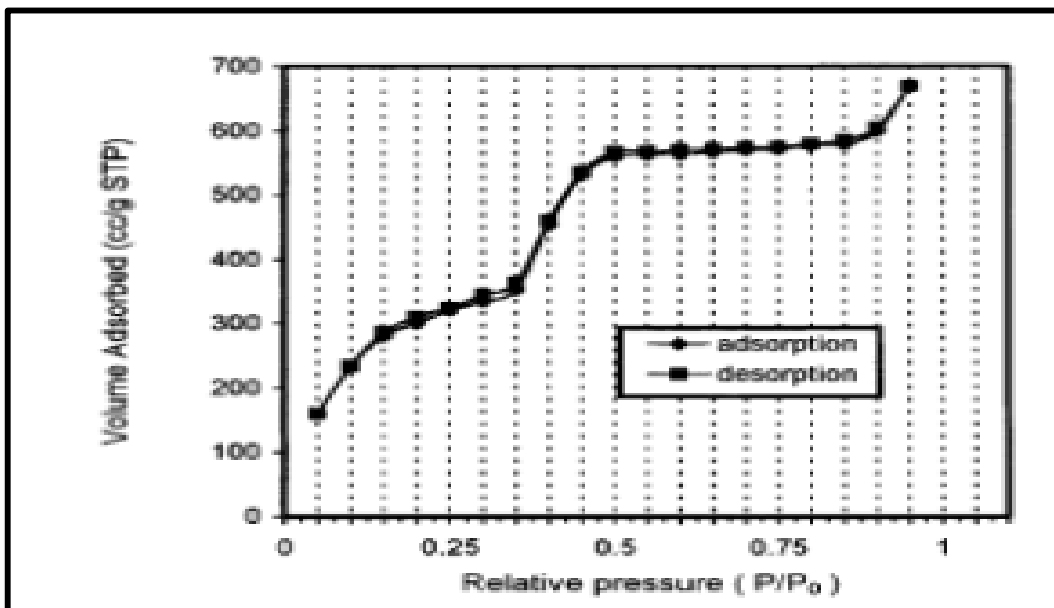


Figure II.8. Isotherme d'adsorption-désorption de N₂ sur du MCM-41 (Zhao et al. 1994)

II.3.2. Evaluation du volume poreux

Pour déterminer le volume poreux d'un matériau mésoporeux, on utilise la méthode de De Boer qui consiste à tracer une courbe donnant la quantité d'azote adsorbée en fonction de l'épaisseur de l'adsorbat, cette dernière est donnée par la relation proposée par Sayari et *al.* [4]. En se basant sur une isotherme d'adsorption de gel de silice macroporeux dans un domaine de pression relative de 10^{-5} à 0,995, l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée t (nm) s'exprime comme suit :

$$t\left(\frac{P}{P_0}\right) = \left[60,65 / (0,03071 - \log \frac{P}{P_0})\right]^{0,3968}$$

Le volume poreux V_p correspond à l'intersection de la tangente de la partie supérieure de la courbe avec l'axe des quantités adsorbées. On peut aussi utiliser la formule suivante :

$$V_p = \frac{V_{\text{ads}} \times M_{N_2}}{\rho_{N_2} \times 22414}$$

- * V_p : le volume poreux (cm³/g)
- * V_{ads} : le volume adsorbé (cm³TPN/g)
- * M_{N_2} : la masse molaire du N₂ (g/mol)= 28g/mole
- * ρ_{N_2} : la masse volumique du N₂ (g/cm³)=0 ,808g/cm³
- * 22414 cm³/mol.TPN

II.3.3. Evaluation du diamètre des pores

Le calcul du rayon du pore est calculé suivant la relation suivante :

$$r_p = r_K + t$$

- * r_p : rayon du pore
- * r_K : rayon Kelvin
- * t : épaisseur de la couche adsorbée (Å)

✖ t est calculée selon :

- Méthode de De Boer : $t = 3.54 \times \frac{V_{\text{ads}}}{V_m}$

- Méthode BET : $t = \frac{3.54}{1 - \frac{P}{P_0}}$ (valable pour $\frac{P}{P_0} \leq 0.35$)

- Méthode FHH : $t = 3.54 \times \left(\frac{5}{2.3 \times \log \frac{P_0}{P}} \right)^{1/3}$

Il est préférable d'utiliser la méthode **FHH** pour calculer t .

On peut calculer le diamètre des pores moyen d'un matériau mésoporeux avec des parois cylindriques par la relation suivante :

$$D_P = \frac{4 \times V_p}{S_{\text{BET}}}$$

- ✖ D_p : Diamètre de pore
- ✖ V_p : Volume poreux
- ✖ S_{BET} : Surface spécifique

La méthode de BJH (Barett-Joyner-Halenda), corrigée par Sayari et Coll:[4]

$$r \left(\frac{P}{P_0} \right) = 0,416 \times \left[\log \left(\frac{P}{P_0} \right) \right] + t \left(\frac{P}{P_0} \right) + 0,3$$

- ✖ $r \left(\frac{P}{P_0} \right)$: rayon des pores (nm)
- ✖ $0,416 \log \left(\frac{P}{P_0} \right)$: équation de Kelvin, qui tient compte de la condensation capillaire.
- ✖ 0,3 : terme correctif [5]

Conclusion

Il est indispensable pour étudier et comprendre un matériau de le caractériser à l'aide des techniques de caractérisation appropriées, dans ce chapitre nous avons présenté les différentes méthodes d'analyse utilisées pour caractériser les matériaux mésoporeux, chacune d'elle permet l'obtention d'une information particulière

Référence bibliographique

[1]: Qian Liu, Aiqin Wang, Xiaodong Wang, and Tao Zhang, State Key Laboratory of Catalysis, Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Science, Dalian 116023, People's Republic of China, and Graduate School of the Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, People's Republic of China Received July 10, 2006 Revised Manuscript Received September 25, 2006.

[2]: Thèse de doctorat de STEPHENIE GOUBERT –RENAUDIN, université Henri Poincaré, Nancy I.

[3]: Dongyuan Zhao, Qisheng Huo, Jianglin Feng, Bradley F. Chmelka, and Galen D. Stucky, Contribution from the Department of Chemistry, Materials Research Laboratory, and Department of

[4]: A. Sayari, M. Kark, M. Jaroniec. I.L. Moudrakouski, Adv. Mater 10 (1998) 1376
Department of Chemical Engineering, 1997

[5]: A. Sayari, Y. Yang, M. Kruk, M. Jaroniec; Phys. Chem.B, 103, (1999), 3651.

Introduction

Dans ce travail, nous avons synthétisé un certain nombre des solides mésoporeux en suivant un mode opératoire peu laborieux et dans des conditions très simples. Il s'agit de la méthode sol-gel largement utilisée dans la synthèse de solides amorphes purement siliciques à partir de tensioactifs copolymères non ioniques. Nous avons opté pour des tensioactifs très peu chères, comme les détergents de type IGEPAL (DM-970)

III.1.Préparation des solides siliciques

III.1.1.Les réactifs utilisés

✓ une source de silice: nous avons utilisé pour l'ensemble de nos synthèses, une source de silice unique, à savoir le tétraéthylorthosilicate (TEOS, 97%) commercialisé par Aldrich. Sa formule chimique $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ laisse supposer qu'en milieu fortement acide, il y ait une substitution des groupements éthyles par des protons H^+ . Ainsi, l'ensemble des produits préparés ont lieu à partir d'un milieu hydrothermal acide.

✓ L'acide chlorhydrique (37 %), fourni par BiochemChemopharma.

✓ Eau déminéralisée : pour éviter, dans nos synthèses, la présence de cations ou anions qui peuvent jouer un rôle indésirable dans la formation des solides purement siliciques. Cette eau désionisée est obtenue, au laboratoire, par bi-distillation de l'eau du robinet.

✓ En ce qui concerne la molécule tensioactive que nous utilisons dans ces synthèses, nous avons opté pour des copolymères de type éthers oxyéthyléniques. le Polyoxyéthylène (150) dinonylphényl éther connu sous le nom commercial de IGEPAL DM-970



Figure III.1 : structure de l' IGEPAL DM-970

La notation HBL est le rapport massique entre la chaîne hydrophile et la chaîne hydrophobe. L'utilisation du TEOS implique que la synthèse est préférentiellement menée en milieu acide, ce qui permet de séparer les groupements $-\text{C}_2\text{H}_5$ et obtenir la forme silicate tétraédrique SiO_4 à partir de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ par l'intervention des H^+ en milieu aqueux.

Nous donnons les caractéristiques de tensioactif dans les tableaux III-1

Tableau III.1 : Caractéristiques techniques du copolymère DM-970.

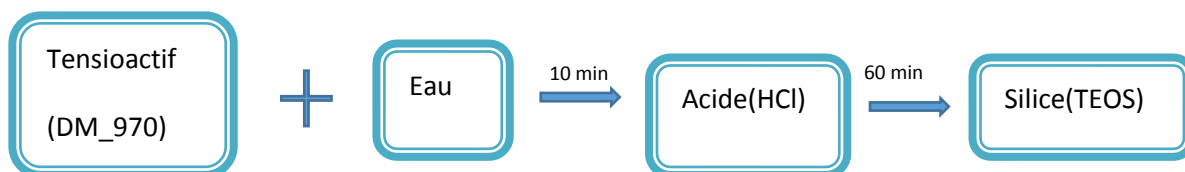
Paramètres	Igepal DM-970
Synonyme	Polyoxyéthylène (150) dinonylphényl éther
Formule moléculaire	$(C_2H_4O)_n C_{24}H_{42}OC_{15}H_{24}O$
Structure	<p style="text-align: center;">$n \sim 150$</p>
Point d'ébullition(C°)	59-61
Point de fusion(F°)	>230
Balance hydrophile –lipophile HLB (Hydrophile Lipophile Balance)	19
Masse moléculaire (g/mole)	6946

Ce tensioactif, en milieu aqueux, se comportent en détergents où la partie hydrophile se combine avec la molécule d'eau pour former une émulsion alors que la partie hydrophobe se concentre au centre de la micelle.

III.1.2. Protocole de synthèse

Nous avons adopté un protocole de synthèse très simplifié, par rapport à la synthèse de MCM-41[1], par exemple. Nous avons choisi de mener ces préparations à la pression atmosphérique et dans des conditions proches de l'ambiante.

La synthèse pour l'ensemble des échantillons est menée comme suit :



La préparation est très simple : elle consiste à mettre une petite masse pesée de la molécule du tensioactif DM-970 dans un bêcher à laquelle on ajoute de l'eau qu'on maintient ensuite sous agitation vigoureuse pendant dix minutes ; on y ajoute une quantité d'acide HCl, goutte à goutte, en maintenant l'agitation durant 60 mn. Enfin, on verse le TEOS et le mélange homogène est maintenu toujours sous agitation sur une durée de 24 heures **Figure III.2.**



Figure III.2 : Mélange réactionnel sous agitation H01 avant ajout de TEOS (photo de gauche) et de H01 après ajout de TEOS (photo de droite).

Au bout de ce temps, le bêcher contenant la solution laisse apparaître deux phases, le gel et une solution limpide. Enfin, on met la solution dans des tubes scellés, fermé hermétiquement est mis dans un four à la température de 100°C **Figure III.3.** A l'issue de cette dernière opération qui peut nécessiter, 48h ou 72 h.

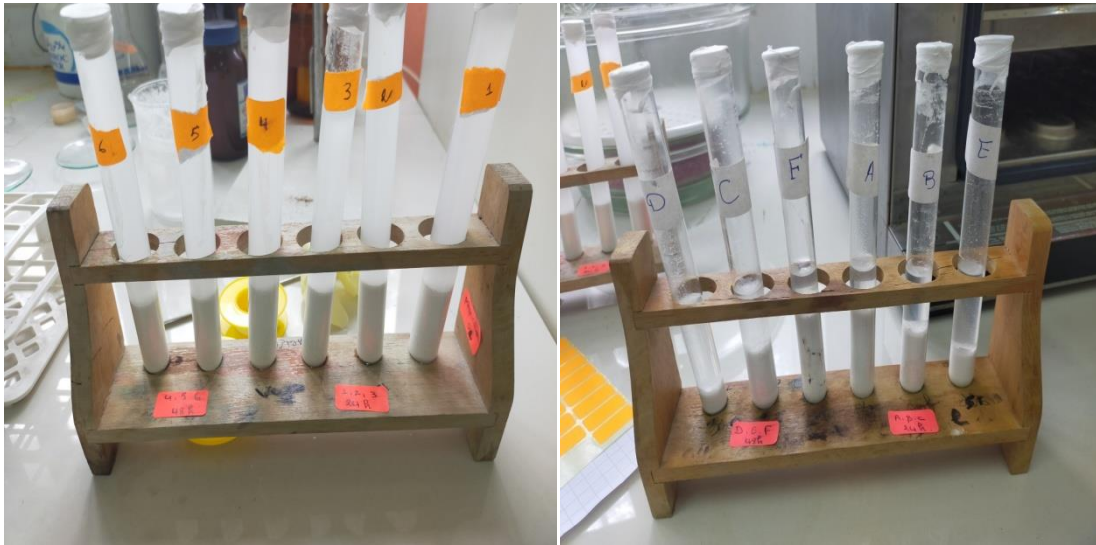


Figure III.3 : photos illustre la solution dans les tubes scellés à 100°C

À la fin de l'expérience nous avons obtenu une solution contenant deux phases distinctes :

- ⚡ La phase liquide dans la partie supérieure du bécher.
- ⚡ La phase gel dans la partie inférieure comme il est illustré ci-dessous

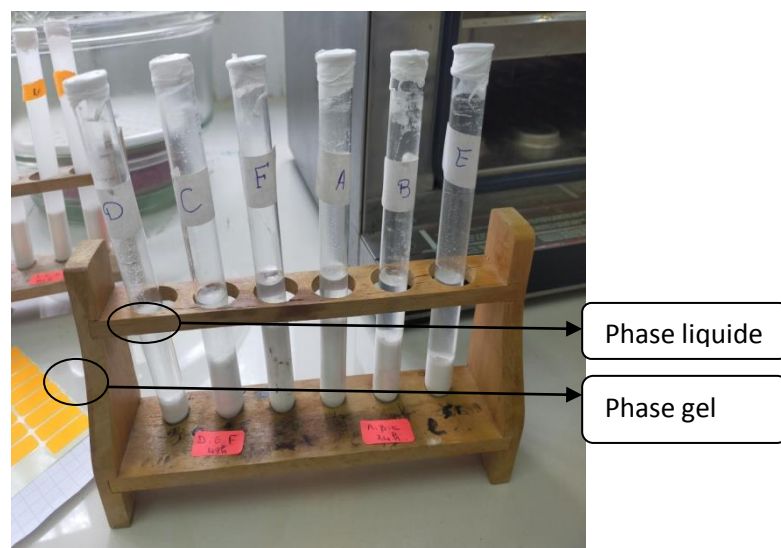


Figure III.4 : Apparition de deux phases après repos du mélange réactionnel

On effectue ensuite une filtration, un lavage et un séchage à l'air et à la température ambiante comme le montre la **Figure III.5**.



Figure III.5 : La filtration permet de récupérer le gel (à gauche). Le gel récupéré (à droite)

La calcination constitue la dernière étape du protocole de synthèse et se fait sous air dans un four tubulaire à 550 °C pendant 6 heures pour extraire la matière organique constituée de molécules du tensioactif. Pour cela, plusieurs paliers de températures sont utilisés pour atteindre 550°C. La poudre, pour ce genre de matériaux est blanche et très fine. comme il est illustré ci-dessous

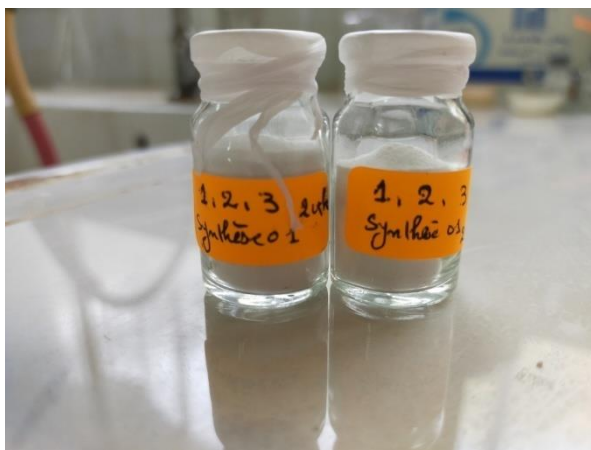


Figure III.6 : Le matériau synthétisé H01 est une poudre blanche et très fine.

La figure III.7 montre le schéma du protocole de synthèse que nous avons pour l'ensemble des échantillons obtenus.

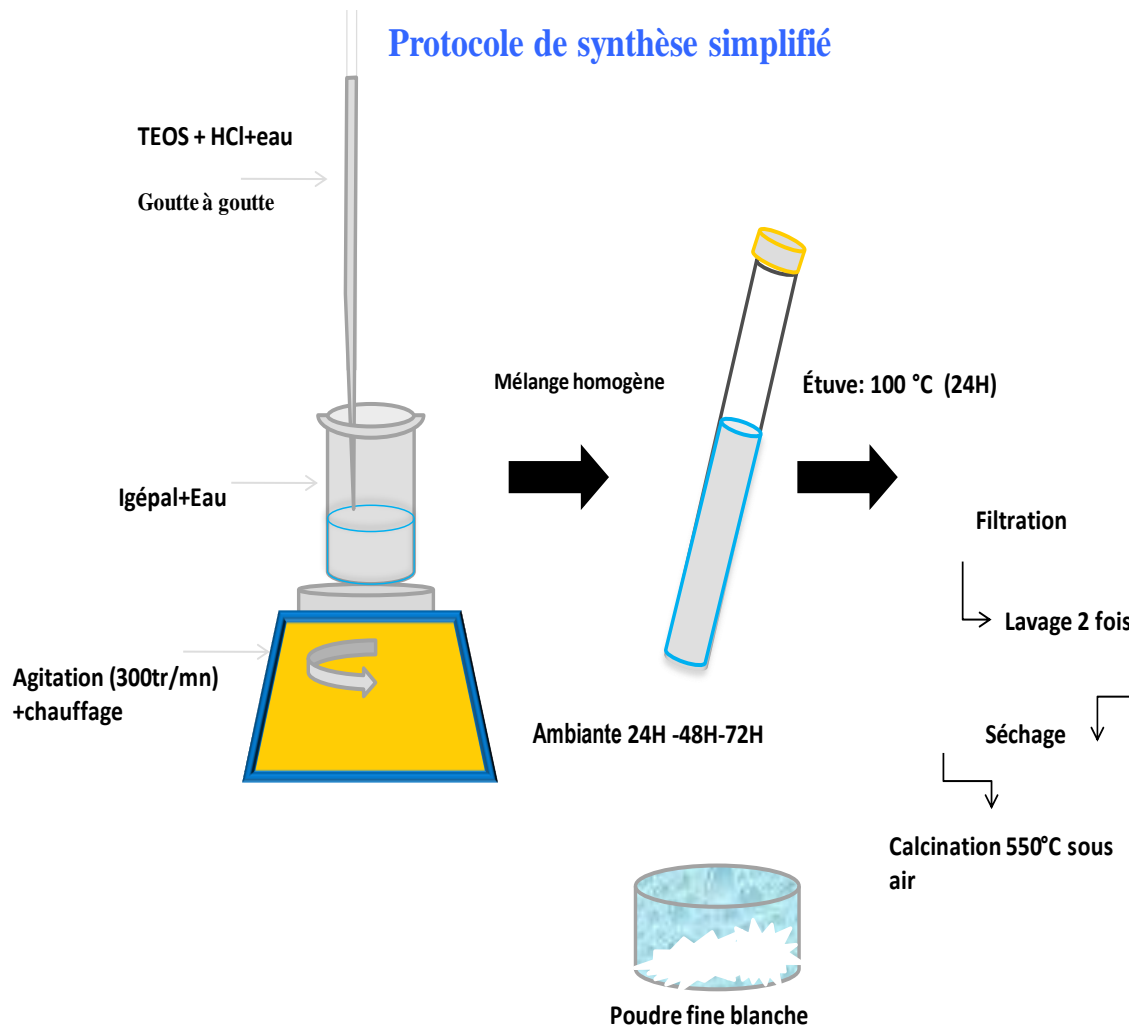


Figure III.7 : Schéma du protocole de synthèse simplifié

L'adoption de ce protocole fait suite à de nombreuses synthèses que nous avons menées dans un travail précédent au laboratoire de chimie des matériaux. Dans les travaux de thèses de Benzine (Université Oran 2009, thèse de Magister) [2], et de Z. ABID (Université Oran 2009, thèse de Magister) [3], plusieurs variantes de ce protocole ont été utilisées. Il nous a été donné de constater, que celui que nous nous proposons de suivre, est celui qui permet d'utiliser des ratios de tensioactif et de silice les plus faibles et qui conduit à des phases mésoporeuse. Bien entendu, les quantités utilisées sont déterminantes quant à la qualité du produit final mais également le pH du milieu réactionnel ainsi que la durée de synthèse.

Dans ces travaux, tout comme ceux de Tanev et Pinnavaia [4,5], nous avons noté l'intérêt de travailler en milieu fortement acide lorsque la source de silice utilisée est le TEOS, il nous a paru également utile de voir l'effet de la durée de la synthèse sur les propriétés texturales du matériau obtenu.

Nous donnons dans le **tableau III.2**, les différentes compositions utilisées dans nos synthèses

La température est fixée à 100°C pour les synthèses avec le tensioactif DM-970.

Tableau III.2 : les compositions utilisées dans nos synthèses

Ech ^t	Composition	Silice	agitation	T (°C)	crystallisation
H01	1 g DM-970 ; 60 g HCl 15g H ₂ O	4.5 g TEOS	20 ^h 35-40 °C	100	48 h
H02	=	=	=	100	72 h
H03	2g DM-970 ; 60 g HCl 15g H ₂ O	5g TEOS	=	100	48h
H04	=	=	=	100	72h

III.2. Résultats et Discussions

Nous présentons les principaux résultats de la caractérisation des échantillons que nous avons préparés dans ce travail. Il s'agit essentiellement des mesures d'adsorption d'azote

III.2.1 Isothermes d'adsorption

Dans un premier temps, nous donnons les isothermes des échantillons H01 et H02, de même composition et de durées de synthèses respectivement de 48h pour le premier et de 72H pour le second. Elles sont de type IV, caractéristiques des solides mésoporeux, selon la nomenclature IUPAC (figures III-8 et III-9). Les quantités adsorbées à $P/P^\circ=0,5$ en adsorption, sont égales à 315 cm³TPN/g pour une synthèse de 48H, alors qu'elles sont de

l'ordre de $260 \text{ cm}^3\text{TPN/g}$ si la durée de synthèse est prolongée à 72H. Les branches de désorption affichent une boucle d'Hystérèse de type H2 correspondant à des pores dont les extrémités sont étroites. On suppose que la durée de synthèse à 100°C affecte très peu la texture mésoporeuse sauf que le diamètre des pores est sensiblement plus grand (de l'ordre de 11%) lorsque cette durée est de 72H ; par ailleurs, on constate qu'il y a absence de microporosité dans les deux échantillons.

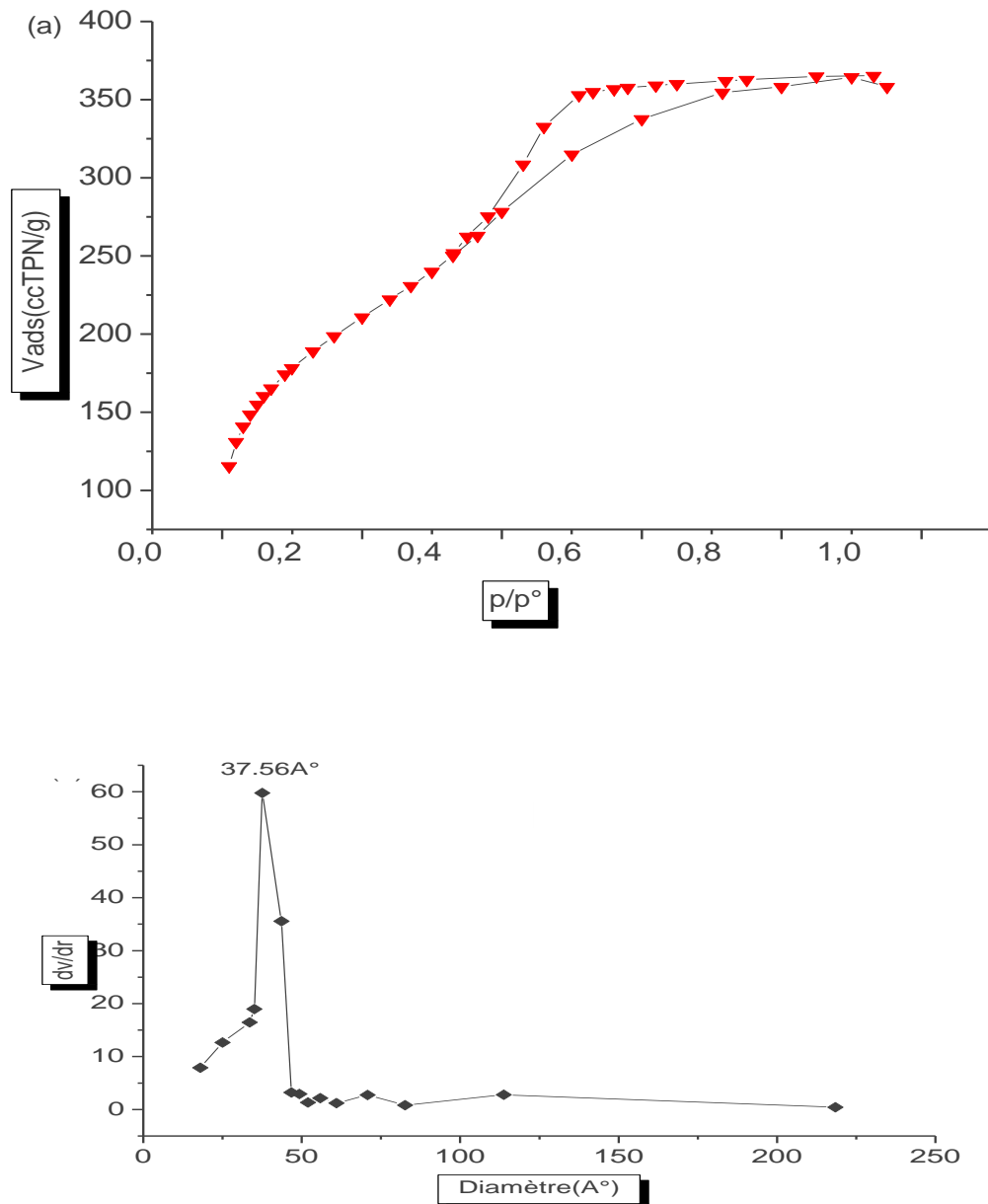


Figure III-8 : (a)-Isotherme d'adsorption de N_2 à 77K sur un échantillon de H01 (48H) et (b)- distribution poreuse selon la méthode BJH

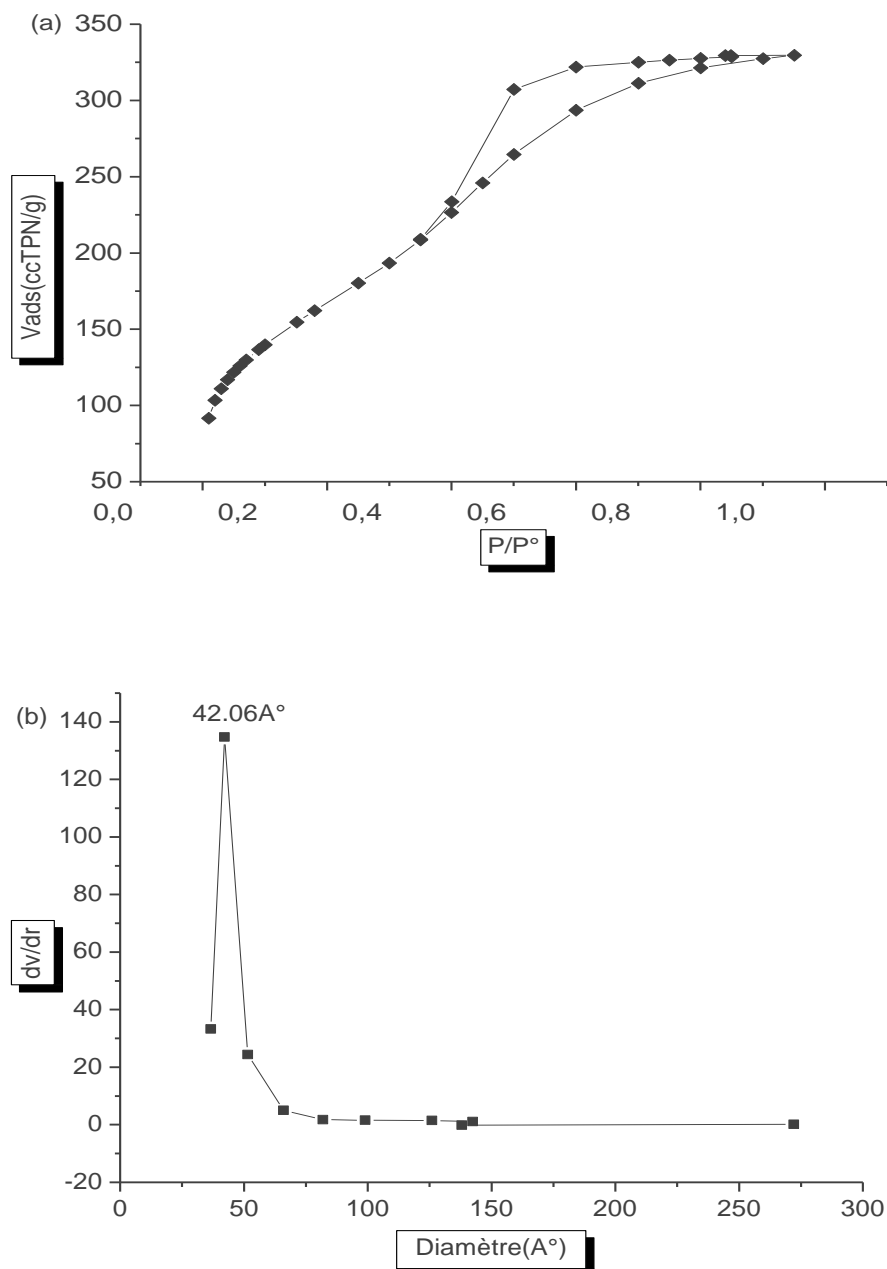


Figure III-9 : (a)-Isotherme d'adsorption de N₂ à 77K sur un échantillon de H02 (72H) et
(b)- distribution poreuse selon la méthode BJH

Pour l'échantillon H03, qui se distingue par une composition différente de celles de H01 et H02, l'isotherme d'adsorption prend l'allure de type II, ce qui correspond aux solides macroporeux (**figure III-9**).

En fait, la modification du rapport molaire tensioactif/silice, qui était égal à $6,65 \cdot 10^{-3}$ pour H01 et qui passe à $12,8 \cdot 10^{-3}$ pour H03, conduit à la formation de grains siliciques dispersés, donnant lieu à des passages inter granulaires qu'emprunte le gaz d'azote en plus, également, des canaux intra granulaires. Aux pressions relatives élevées (proche de 1), les quantités adsorbées augmentent considérablement, contrairement à l'isotherme de type IV, observée dans H01, par exemple. Cette augmentation correspond probablement au remplissage des canaux inter particules.

Dans beaucoup de travaux cités dans le chapitre de bibliographie, il est mentionné que le rapport tensioactif/silice situé aux valeurs inférieurs à 1%, conduit à des phases mésoporeuses à partir du couple TEOS et tensioactif non ionique.

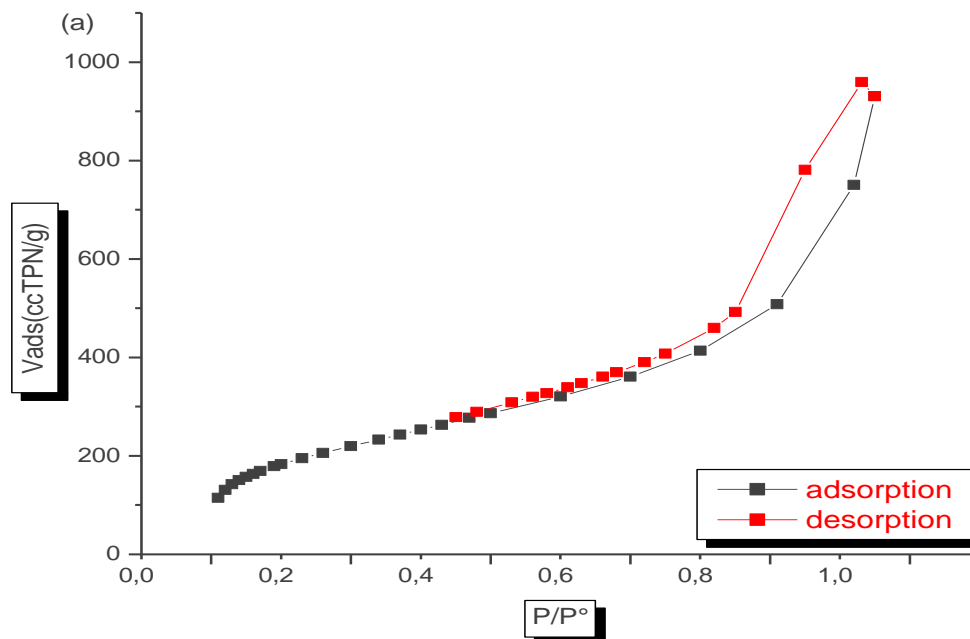


Figure III-10 :(a)-Isotherme d'adsorption de N2 à 77K sur un échantillon de H03 (48H)

Nous donnons la distribution poreuse de l'échantillon H03, en utilisant le modèle théorique de l'équation BJH applicable exclusivement dans les matériaux mésoporeux. Pour ce cas, ce modèle montre une distribution très large pour le diamètre dont le maximum se situe à 130 \AA et qui s'étire jusqu'à 300 \AA ; celle-ci correspond aux passages inter-particules. Alors que le maximum de taille réduite, situé à 61 \AA pourrait s'agir des pores mésoporeux à l'intérieur du grain silicique.

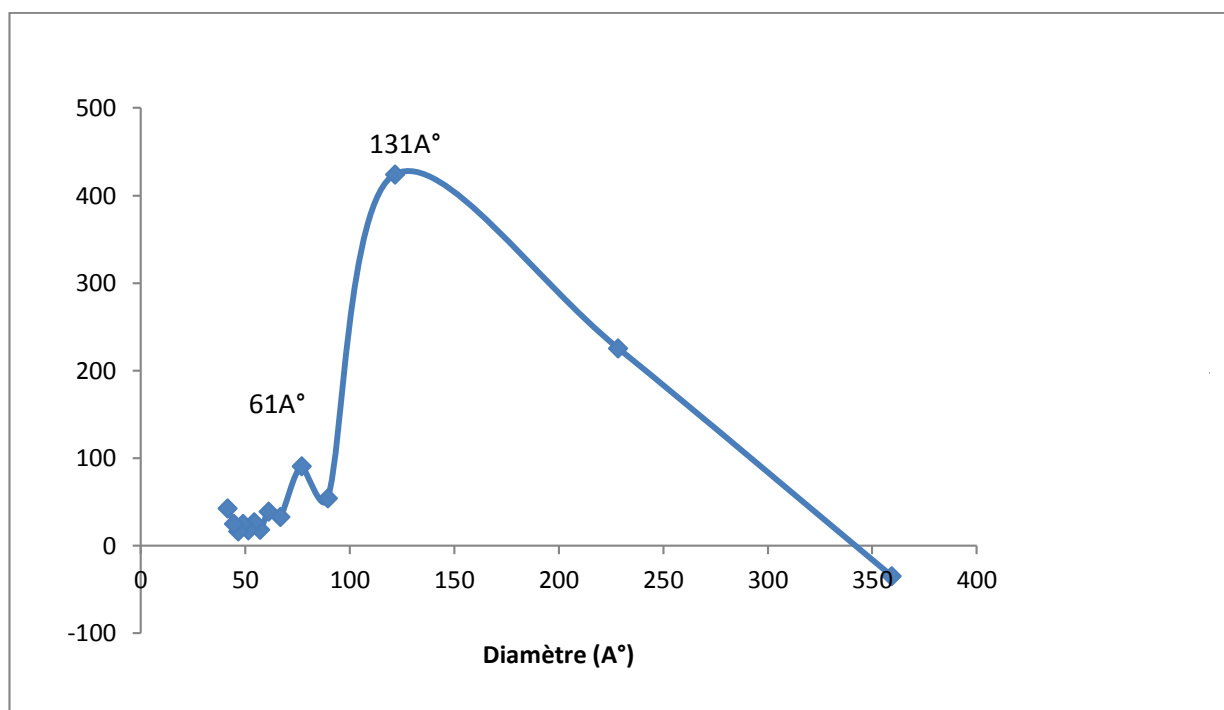


Figure III-11 : Distribution poreuse selon la méthode BJH effectuée sur un échantillon de H03 (48H)

Nous donnons, enfin, les paramètres texturaux des trois échantillons préparés à partir du couple TEOS/DM-970 selon la méthode sol-gel, habituellement utilisée dans la synthèse des matériaux mésoporeux.

Tableau III-3 : Paramètres texturaux des échantillons H01, H02 et H03 à partir des mesures d'adsorption d'azote à 77K.

Echantillon	H01	H02	H03
Constante BET C	119	89	84
V_m (cm ³ TPN/g)	172	139	183
S_{BET} (m ² /g)	751	605	796
V_p (cm ³ /g)	0,564	0,51	1,44
V_{micro} (cm ³ /g)	0,012	0	0
Diamètre (Å°) <i>BJH</i>	37,56	42,08	xxx

Diamètre (A°) 4V/S	30,03	33,71	72,36
--------------------	-------	-------	-------

On peut dire, à partir de ces résultats, que la phase mésoporeuse apparaît dans la préparation de H01 et H02 alors que la dispersion de la silice l'emporte facilement dans H03 . Par ailleurs, le mode opératoire utilisé dans la synthèses conduit à une texture poreuse semblable aux matériaux de type MSU-X, couramment obtenus avec des tensioactifs de type Brij

III.2.2. LA microscopie MEB

Nous montrons la morphologie des particules siliciques retrouvées dans l'échantillon H02. Nous avons des blocs de silice compacts de très grandes dimensions pouvant atteindre les 100-200 μ m et dont la surface externe très plane contient des « excavations » grandes et petites donnant un aspect en forme de gruyère (figure III.12). Nous pensons que l'effet de la calcination qui renforce les liaisons oxysilanes (Si-O-Si), du fait du départ d'eau et de la réduction des liaisons Si-OH, est responsable de cette morphologie externe des cristallites de silice. Nous n'avons pas d'agrégats de petites particules de silice sur l'ensemble des clichés ce qui peut suggérer que la vitesse de formation et de germination sont dépendantes entre elles.

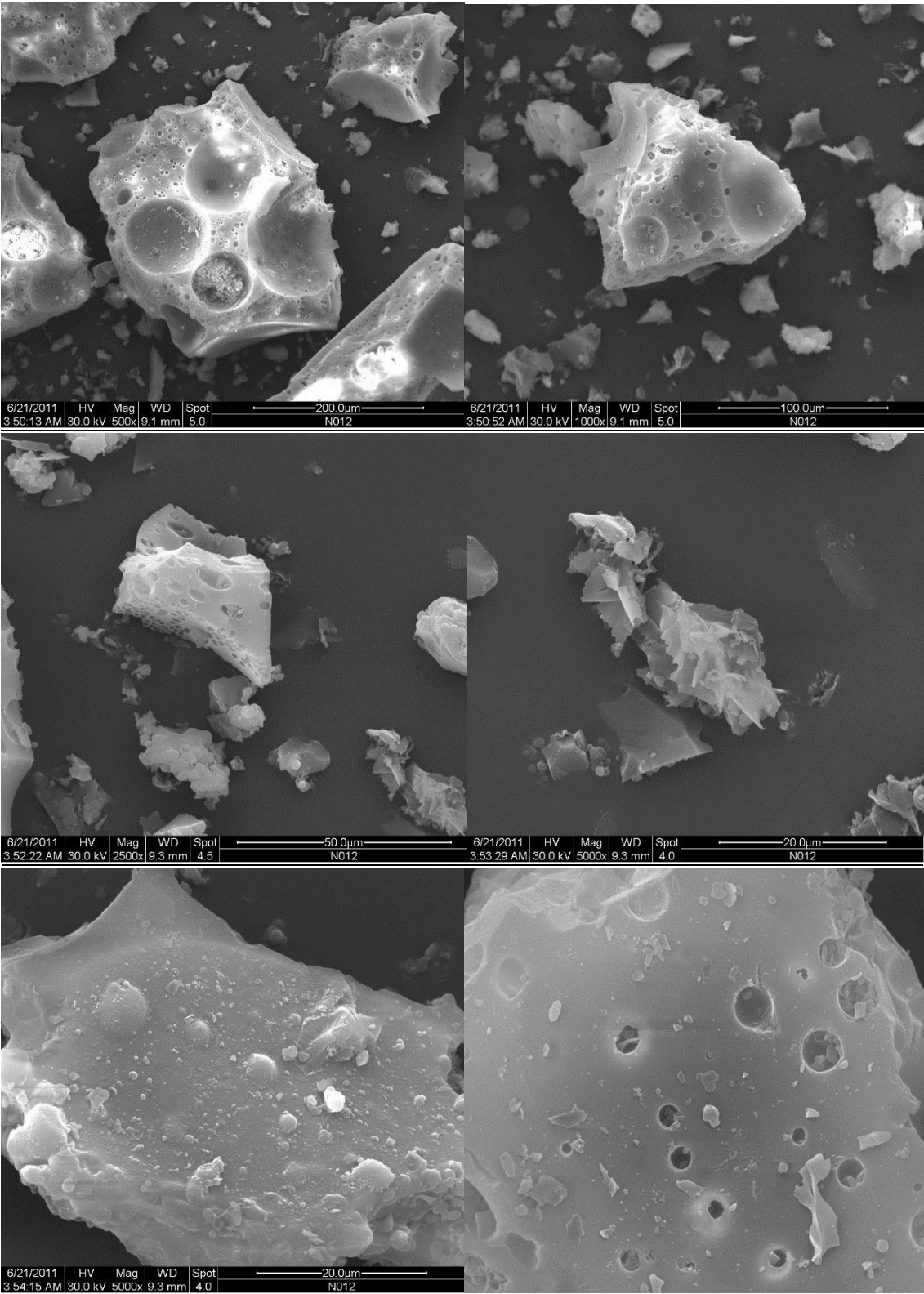


Figure III.12 : Clichés de microscopie MEB pris sur l'échantillon H02 selon différents grossissements.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons mis au point la préparation d'un matériau purement silicique de texture mésoporeuse à partir d'une synthèse sol-gel avec le couple TEOS/DM-970. Cette synthèse a conduit à un matériau de structure cubique avec des pores vermiculaires dont le diamètre avoisine les 40Å°. La durée de cristallisation influe peu sur les paramètres texturaux ; par contre, la composition molaire dirige la synthèse vers une mésoporosité réduite par rapport aux macropores nés de la dispersion de la silice. L'échantillon N022, qui diffère de N012, par un rapport DM-970/TEOS plus grand, présente une distribution poreuse avec deux types de pores : ceux qui sont considérés comme intra-particules (60Å°) et ceux qui sont les passages entre les particules siliciques (110Å°). Nous pensons donc, maîtriser la synthèse de ces matériaux mésoporeux en jouant sur la teneur de la silice par rapport à la concentration micellaire du tensioactif non ionique. Il y a lieu de souligner, également l'évolution de la structure lamellaire (N012) à une structure cubique (N013), évolution rencontrée lorsqu'on utilise un tensioactif à longue chaîne aliphatique comme dans DM-970.

Référence bibliographique

[1] : Yanagisawa.T, Shimizu.T, Kuroda.K and Kato.C.Bull.Chem.Soc.Jpn.,63,(1990),988-992,1535.

[2] : M. Benzine, Thèse de magister, Université Oran, synthèse de gels de silice à partir des tensioactifs non ioniques Co-990 et DM-970, (2008).

[3] : Z. Abid, Thèse de magister, Université Oran, synthèse des nouveaux matériaux mésoporeux à partir de nonylphenyls ethers, (2009)

[4] : P. T. Tanev. T. J. Pinnavaia; Science, 267, (1995), 865.

[5] : P. T. Tanev. T. J. Pinnavaia; Chem, Mater., 8, (1996), 2068.

Conclusion Générale

Dans ce travail nous avons synthétisé et caractérisé de matériaux amorphes siliciques. Il s'agit de déterminer la texture poreuse des échantillons obtenus par synthèse hydrothermale, selon le procédé sol-gel, habituellement utilisé dans la fabrication des solides mésoporeux. L'effet de certains paramètres de synthèse tels que, la concentration d'acide utilisée, et le duré de vieillissement a été étudié. L'utilisation d'une grande quantité de HCl dans le mélange réactionnel. Nous avons maintenu presque constant le pH du milieu réactionnel, soit un milieu fortement acide, comme dans beaucoup de travaux cités dans la littérature.

En étudiant la bibliographie sur la formation des matériaux siliciques possédant une texture poreuse ordonnée, notamment les synthèses menées à partir de molécules tensioactives non ioniques, nous avons choisi une molécule organique, de type copolymère commercialisée sous le nom DM-970 Ce détergent non toxique, biodégradable et peu coûteux, possède une double chaîne, l'une hydrophobe et l'autre hydrophile, ce qui pouvait conduire à la formation de micelles en milieu hydrothermal.

Par ailleurs, nous avons choisi de mener nos synthèses selon une méthode très simplifiée, qui consiste à des mélanges de tensioactif, d'eau, d'acide et de TEOS à la température ambiante et de porter le mélange final au four à 100°C pendant 48 et 72 heures.

La caractérisation des échantillons nous, a aidé à se familiariser avec les techniques d'analyses appropriées, telles la DRX et les mesures d'adsorption d'azote et microscopie électronique a balayage. L'exploitation des résultats sur la structure et la texture poreuse des solides préparés nous a permis d'identifier les phases présentes.

Ces produits présentent une matrice silicique, formée par les espèces silicates, selon un réseau cubique. Elle montre, en son sein, la présence de pores disposés pour la plupart d'entre eux, en forme de trou de ver, dont les extrémités sont ouvertes. Selon, la composition étudiée et la durée de synthèse, la nature de ces pores peut être microporeuse et/ou mésoporeuse. Cette présence simultanée des deux types de pores obéit au mécanisme réactionnel, largement décrit dans la bibliographie ; cependant, il nous a été donné de comprendre le rôle de la molécule organique et surtout son aspect morphologique. Celle-ci, considérée comme chaîne linéaire à l'état pur, pouvait adopter une courbure accentuée dans le milieu réactionnel, ce qui réduisait sensiblement la taille des micelles

Résumé

L'objectif principale de ce travail a porté sur la synthèse et la caractérisation d'un matériaux purement silicique méso poreux, ces matériaux sont obtenus par synthèse hydrothermale, selon le procédé sol-gel, à partir d'une molécule copolymère amphiphile appelée DM-970 comme source Organique et une source de silice TEOS dans un milieu fortement acide. La structure et la texture poreuse dépend des conditions de synthèse comme la composition massique du mélange réactionnel, son acidité. La caractérisation ou l'étude structurale et texturales a été réalisé à l'aide des techniques puissantes tels que la Microscope électronique a Balayage MEB et la manométrie adsorption d'azote à 77 K, En effet, ce matériaux méso poreux synthétisé avec des tailles de pores supérieure à 2 nm favorable dans les applications de l'adsorption

Mots-clés: Tension actif Non Ionique; Silice Méso poreuse, TEOS, SEM, BET

ملخص

ركز الهدف الرئيسي من هذا العمل على تخليق وتوصيف مادة سيليسية بحتة مسامية ، يتم الحصول على هذه المواد عن طريق التوليف الحراري المائي ، وفقاً لعملية sol-gel ، من جزيء بوليمر برمائي يسمى DM-970 كمصدر عضوي ومصدر السيليكا TEOS في وسط شديد الحموضة. يعتمد التركيب والملمس المسامي على ظروف التركيب مثل التركيب الكتلتي لخليط التفاعل وحموضته. تم إجراء التوصيف أو الدراسة الهيكلية والنصية باستخدام تقنيات قوية مثل المجهر الإلكتروني الماسح MES وقياس ضغط امتصاص النيتروجين عند 77 ك.

الكلمات المفتاحية: منشطات السطح غير اليونية، سليكاميزوبورية،

Abstract

The main objective of this work focused on the synthesis and characterization of purely silicic mesoporous materials. These materials are obtained by the sol-gel method in hydrothermal environment, from an amphiphilic copolymer molecule called DM-970 as an organic source and a source of silica TEOS in a strongly acidic environment. The structure and the porous texture depend on the synthesis conditions such as the mass composition of the reaction mixture. Its acidity by varying the pH or the aging time of the gels. Both of the characterization and textural study are carried out by using powerful techniques such as X-ray diffraction (XRD), nitrogen adsorption manometry at 77 K, indeed, this medium-pore material has been synthesized with larger pore sizes at 2nm in adsorption applications

Keywords: Non Ionic surfactant; Mesoporoussilica, TEOS, BET, SEM