



RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR
ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTÉ DES SCIENCES EXACTES ET DE L'INFORMATIQUE
DÉPARTEMENT DE CHIMIE



MEMOIRE

Présenté pour obtenir le diplôme de

MASTER II EN CHIMIE

Option : ANALYSE SPECTRALE EN CHIMIE

par

FELLOUH ABDERRAHMANE

Introduction à la synthèse d'une phase MCM-41 mésoporeuse et caractérisation

Soutenu le 01/06/2015 devant la commission d'examen:

Président :	A.BELALIA	MCA	Université de Mostaganem.
Examineur :	A. kadi	MCA	Université de Mostaganem.
Rapporteur :	A.BELHAKEM	MCB	Université de Mostaganem.

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2014 / 2015.

Sommaire

Introduction.....	1
Chapitre I : synthèse et caractérisation	
1. Généralités sur les solides poreux	2
1.1. Les solides en couches à piliers.....	3
1.2. Les matériaux zéolithiques à pores ultra larges.....	4
1.3. Découverte de la famille des solides mésoporeux : M41S.....	6
2. Phases hexagonales mésoporeuses.....	7
2.1. La phase MCM-41.....	7
2.1.1. Synthèse de la phase MCM-41.....	7
2.1.1.1. Différentes conditions de synthèse.....	7
2.1.1.2. Variation de la taille des mésopores en fonction des conditions de synthèse.....	9
2.1.1.3. Incorporation d'un autre élément dans la « charpente » silicique de la MCM-41.....	9
2.1.1.4. Elimination du tensioactif.....	10
2.1.2.1. Définition et rôle du tensioactif.....	11
2.1.3. Les différentes caractéristiques de la phase MCM-41.	13
2.1.3.1. Diffraction des rayons X.....	13
2.1.3.4. Physisorption d'azote.....	15
Chapitre II :Partie expérimentales	
1. Préparation des échantillons.....	16
1.1. Les sources de réactifs.....	16
1.2. Mise en œuvre de la synthèse.	16
1.3. Calcination des échantillons bruts de synthèse.....	18
2. Technique de caractérisation.....	19
2.1. Diffraction de rayons X.....	19
2.2.1. Analyse par diffraction de rayons X des différents produits.....	19
2.6. Volumétrie et microcalorimétrie d'adsorption gazeuse.....	20
Conclusion.....	21

Introduction

Introduction et objectif

Les zéolithes ont fait l'objet de nombreuses études concernant leur utilisation potentielle dans divers domaines, où elles ont d'ailleurs trouvé des débouchés industriels. Le nombre d'applications possibles pour les zéolithes est toutefois limité eu égard la taille des pores $\leq 13\text{\AA}$. il pourrait être nettement accru dans des domaines tels la catalyse avec sélectivité de forme, l'adsorption de grosse molécules organique ou la chromatographie séparative, si le diamètre du réseau poreux taille de la porosité de telles structures augmentait. Actuellement, les tentatives pour dépasser le seuil de 13\AA , se sont avérées fructueuses et la mésoposité a été attient avec succès avec une autre classe de matériaux.

La découverte des premiers solides mésoporeux organisés, par les chercheurs de la société Mobil Oil en 1992, a considérablement bouleversé la science des corps poreux. De nombreux laboratoires se sont alors intéressés à ces nouveaux composés, et plus particulièrement au matériau nommé MCM-41 (MCM pour Mobil Composition of Mater). ce dernier est constitué par une charpente à base de silice et présente un arrangement hexagonal quasi régulier de mésopores cylindrique ($15\text{-}100\text{\AA}$), en plus d'une distribution en taille de pores étroite, ce matériau présente une grande surface spécifique, des capacités d'adsorption non négligeables et une bonne stabilité thermique. Sa synthèse est basée sur l'utilisation d'un tensioactif cationique, dont l'arrangement sous forme de micelles cylindriques permet de structurer des canaux, dans une matrice de silice ou de silice-alumine. L'intérêt pour les phases de type MCM-41 est confirmé par le nombre impressionnant de publications qui leur sont consacrées.

Le présent de travail s'inscrit dans ces axes et le mémoire comprend en deux parties, la partie théorique, après quelques généralités sur les solides poreux, l'intérêt porté plus particulièrement sur la phase MCM-41, en précisant notamment, ses diverses caractéristiques ainsi l'autres phases phase mésoporeuses organisées existantes et la généralisation de la synthèse de type de solide ont été également exposé. et la partie expérimental utilisées au cours de ce travail seront présentées dans le second chapitre.

CHAPITRE II

1. Préparation des échantillons.

1.1. Les sources de réactifs.

Les principaux réactifs utilisés dans ce travail sont rassemblés dans le tableau II.1. ce dernier regroupe les sources d'éléments constitutifs de la charpente (Si, Al), celles d'agent minéralisateur utilisé pour synthèse en milieu basique ainsi que les divers tensioactifs employés.

Les différentes solutions qui ont permis d'ajuster le pH de synthèse ont été préparées à partir :

- D'acide chlorhydrique (36 % dans H₂O, prolabo) ;
- D'une solution aqueuse d'ammoniaque (28 % dans H₂O, Fluka) ;
- De chlorure d'ammonium (99%, prolabo).

Dans tous les cas, solvant employés est de l'eau distillée et déminéralisée.

1.2. Mise en œuvre de la synthèse.

Les synthèses sont réalisées généralement à température ambiante, en récipient ouvert. Les béchers utilisés sont en polypropylène. Toutes les synthèses se font sous agitation. Les solides obtenus sont filtrés, lavés à l'eau distillée et séchés à l'air ou à l'étuve 80°C pendant 16 heures.

Pour un traitement hydrothermal post-synthèse, le chauffage se fait soit en flacon de polypropylène fermé, installé dans un bain-marie à 70°C, soit sous pression autogène dans des autoclaves cylindriques en acier inoxydable, placés dans des étuves à la température désirée (110-200°C). L'autoclave contient une chemise en polytétrafluoroéthylène (PTFE).

CHAPITRE II

1.3. Calcination des échantillons bruts de synthèse.

La mésoporosité ou la microporosité des matériaux étant occupé par des molécules de tensioactif, il est possible de la rendre accessible en procédant à une calcination, les produits bruts de synthèse sont donc disposés dans des creusets en porcelaine et calcinés sous air, dans un four de type Nagat, programmable en température. Le profil thermique généralement adopté est représenté sur la figure 2.1 dans certains cas, le palier à 600°C est prolongé jusqu'à 96 heures.

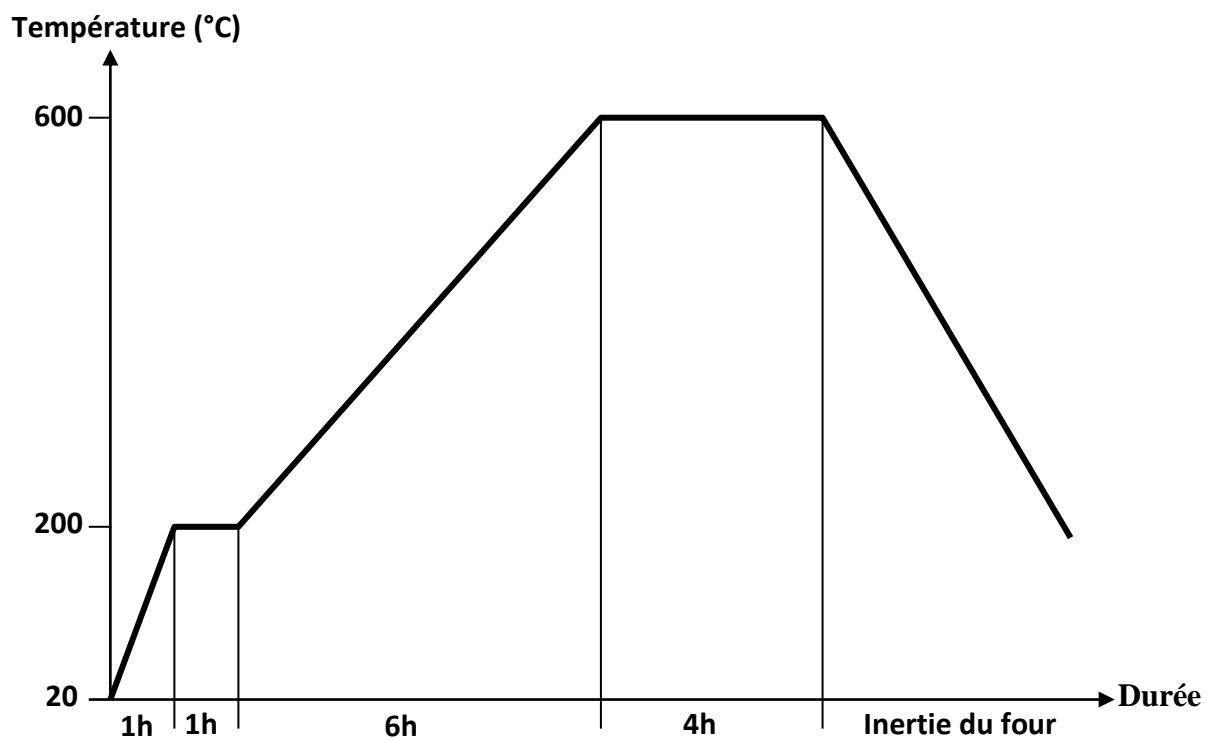


Figure II.1 : Profil thermique utilisé pour la calcination des échantillons bruts de synthèse.

CHAPITRE II

2. Technique de caractérisation.

2.1. Diffraction de rayons X.

Les échantillons ont été systématiquement analysés par diffraction de rayons X. Différents diffractomètres ont été utilisés au cours de ce travail, suivant le type d'échantillons à analyser.

2.2.1. Analyse par diffraction de rayons X des différents produits.

L'appareil utilisé est un diffractogramme PHILIPS PW 1800 à fente variable, utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), sous une tension de 40 KV et une intensité de 50 mA. Les enregistrements des diagrammes de poudre sont effectués en mode réflexion, sur un intervalle d'angle 2θ , variant de 1 à 50 degrés, par pas de 0,02 avec un temps de comptage d'une seconde pour les précurseurs et un domaine angulaire 2θ , variant de 1 à 10 degrés, par pas de 0,01 degré, avec un temps de comptage d'une seconde pour les solides mésoporeux obtenus. Les échantillons sont déposés sur un support plan ($\sim 300 \text{ mg}$). Pour pouvoir comparer l'intensité du premier pic de diffraction (hauteur du pic) de différents échantillons, ces derniers sont déposés sur un support plan (même volume diffractant) et les diffractogrammes sont enregistrés successivement.

L'identification des phases est réalisée à l'aide du logiciel PHILIPS APD 1700 version 4.0, en utilisant la bande de données du fichier ICDD (International Center for Diffraction Data).

Des études sur l'adsorption d'eau [2] ou de certaine molécule organique [3] dans la phase MCM-41 conduit à une nette diminution d'intensité des pics de diffraction de rayons X. par contre après recalcination du matériau, c'est-à-dire élimination de l'adsorbat, on retrouve un diffractogramme similaire à celui obtenu avant adsorption. Ce phénomène a été attribué à la différence de densité électronique entre la charpente silicique et le composé qui est contenu dans les pores : $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{silicique}} - \varepsilon_{\text{adsorbat}}$ [4]. la diminution d'intensité des pics est d'autant plus importante que $\Delta\varepsilon$ est faible.

2.6. Volumétrie et microcalorimétrie d'adsorption gazeuse.

Toutes les mesures d'adsorption ont été effectuées au Laboratoire LEPMI DE Grenoble.

CHAPITRE II

Avant toute mesure d'adsorption, les échantillons calcinés (environ 50 mg) sont dégazés à 200°C, sous une pression de vapeur d'eau résiduelle de 1,33 Pa, en utilisant l'analyse thermique à vitesse contrôlée (ATVC) [1]. Cette dernière permet d'imposer une vitesse de déshydratation de l'échantillon (0,35 mg/h).

Les échantillons bruts de synthèse dont on veut évaluer la surface spécifique externe, sont préalablement dégazés à température ambiante, sous un vide 10^{-2} Pa.

Les mesures d'adsorption ont été réalisées à 77 K, au moyen d'un appareil de volumétrie « point par point » type ASAP2010 entièrement automatisé. L'introduction de l'adsorbat (azote ou argon) est effectuée lentement et de manière constante (~ 2 cm³/h), en vérifiant que les conditions de quasi-équilibre sont remplies [2].

L'azote a été utilisé comme adsorbat pour la détermination des surfaces spécifiques et de la porosité. D'une taille moléculaire voisine, ils permettent de déceler une porosité de même ordre de grandeur, mais différent par la présence d'un moment quadripolaire permanent dans le cas de l'azote. Ce moment réagit avec les sites polaires de la surface de l'adsorbat. Par exemple, dans le cas d'une surface hydroxylée, une orientation statistique préférentielle de la molécule d'azote est induite par le champ du proton.

Il en résulte une variation de l'encombrement stérique (σ_{N_2}) en fonction de l'état de surface ($(0,128 \leq \sigma_{N_2} \leq 0,162)$ nm²), ce qui peut conduire à des valeurs de surfaces spécifiques surévaluées dans le cas d'échantillons non poreux ou mésoporeux. Par contre, la molécule d'argon peut être considérée comme une sphère idéale insensible à la polarité de la surface de l'adsorbat. Son encombrement stérique σ_{Ar} est de 0,138 nm².

Les isothermes d'adsorption d'azote permettent de calculer les transformées 't' [3] et les courbes de distribution en taille des mésopores. Ces dernières sont déterminées selon la méthode B.J.H. en prenant un modèle de pores cylindriques [4]. Pour la détermination de la distribution microporeuse, la méthode de Horvath-Kawasoie H.K. [5] modifiée après par l'équipe de Saito [6] pour les pores cylindriques, est appliquée aux isothermes d'adsorption d'argon. Par ailleurs, la microcalorimétrie isotherme d'adsorption d'argon a été utilisée pour étudier l'influence de la durée du traitement thermique sur des matériaux de type MCM-41 préparés en milieu basique.

1. Généralités sur les solides poreux.

Suivant la taille des pores, on distingue trois catégories de solides poreux. Celles-ci sont représentées sur la figure 1.1, avec un certain nombre d'exemples. Les solides mésoporeux, dont la taille des pores varie entre 20 et 500 Å, d'après la classification IUPAC [1], constituent la catégorie intermédiaire entre les matériaux microporeux et macroporeux.

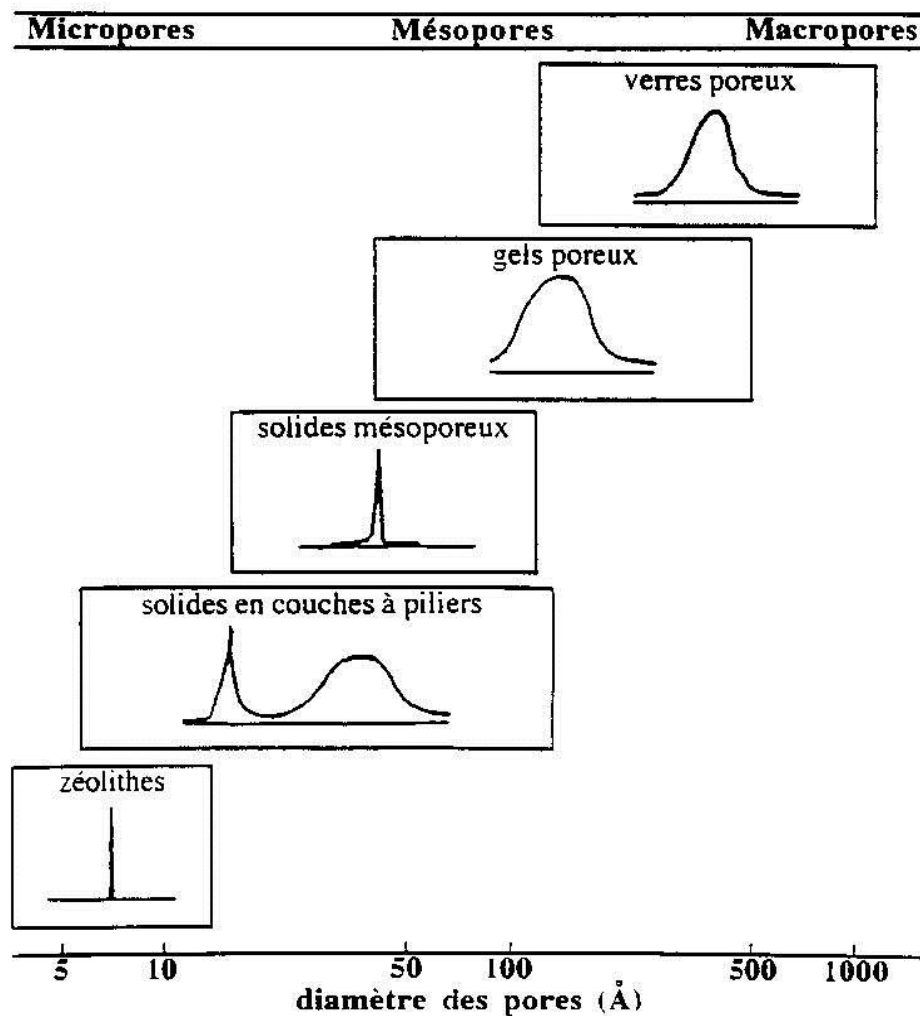


Figure 1.1 : Définition des micro-, méso- et macropores.

Les solides macroporeux inorganiques, comme les gels poreux [2] et les verres poreux [3] présentent généralement une large distribution en taille de pores, en raison de leur structure amorphe. Ces matériaux peuvent être utilisés dans des procédés de séparation ou en tant que catalyseur.

CHAPITRE I

Les zéolithes sont typiquement des matériaux microporeux. Ce sont des aluminosilicates cristallisés, avec une structure tridimensionnelle, présentant un réseau de canaux et de cavités. Certains solides s'apparentant aux zéolithes possèdent des structures similaires, mais ils diffèrent par la composition chimique de leur charpente (i.e: aluminophosphates, gallophosphates, ... etc.). Les solides microporeux cristallisés présentent des propriétés intéressantes, notamment dans les procédés de séparation et d'adsorption sélective ou en catalyse, malheureusement leur domaine d'application est souvent limité par le manque d'accessibilité de leurs canaux. Il s'est donc avéré nécessaire de préparer des matériaux avec des pores plus larges, présentant néanmoins une distribution en taille de pores comparable à celle des zéolithes.

1.1. Les solides en couches à piliers.

Divers essais ont été tentés pour préparer des matériaux mésoporeux. Une voie de synthèse originale consiste à former des piliers entre les feuillets d'une argile ou d'un autre composé structuré en couches [4]. Les argiles à piliers présentent des pores espacés irrégulièrement (figure 1.2 a). La distribution en taille de pores de ces matériaux indique qu'il y a une majorité de micropores entre 10 et 20 Å, ceci en raison de la taille des piliers. Des mésopores sont toutefois observés, mais avec une distribution en taille comprise entre 20 et 200 Å (figure 1.1). Cette mésoporosité semblerait liée à un arrangement désordonné d'ensemble de feuillets. Ceci est schématisé par la figure 1.2 b. Les autres solides en couches à piliers présentent en outre, l'inconvénient d'être peu stables thermiquement. De façon générale, l'utilisation de ce type de matériaux apparaît donc limitée.

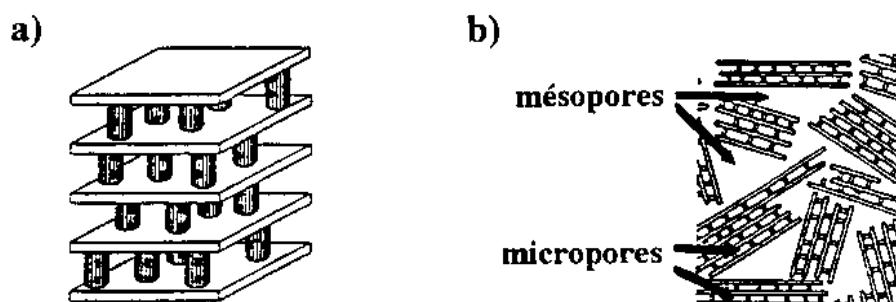


Figure 1.2 : Porosité des solides en couches à piliers.

CHAPITRE I

1.2. Les matériaux zéolithiques à pores ultra larges.

L'approche la plus évidente pour obtenir des matériaux mésoporeux revient à élargir la taille des pores des zéolithes et solides apparentés. Ceux-ci sont préparés généralement par voie hydrothermale, à partir de gels contenant entre autres les espèces inorganiques qui constitueront la charpente du solide et un agent dit « structurant », d'origine minérale ou organique qui se retrouvera occlus dans la structure après cristallisation. L'utilisation de molécules organiques structurantes plus grosses a été envisagée afin de synthétiser des matériaux à larges pores.

Les premiers essais ont été infructueux. Ceci a fait que les zéolithes X et Y synthétisées pour la première fois dans les années 1950, ont longtemps été les solides microporeux avec les pores les plus larges. Elles présentent des cavités d'environ 13 Å de diamètre, avec une ouverture de 7,4 Å. La zéolithe Y est un composant essentiel pour le craquage catalytique et pour cette raison, elle est produite à l'échelle industrielle.

Les premiers résultats concernant l'élargissement des pores ont été rapportés en 1988, avec la découverte de l'aluminophosphate VPI-5 (Virginia Polytechnic Institute) qui présente un arrangement hexagonal de canaux monodimensionnels, avec un diamètre de 13 Å [5]. Malheureusement, les problèmes liés à la stabilité thermique de cette structure en présence d'humidité [6] a fait que la VPI-5 reste très peu utilisée.

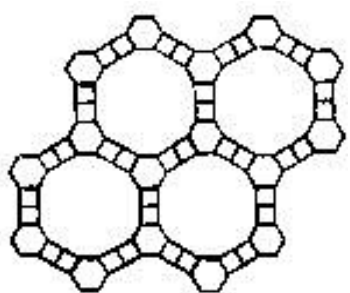
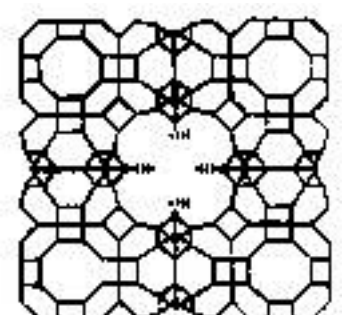
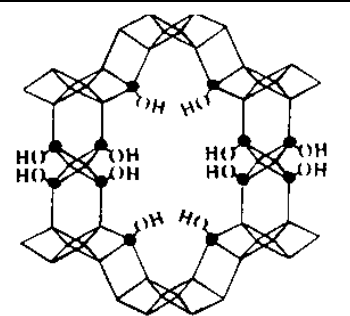
L'utilisation d'anions fluorures dans la synthèse de gallophosphates a conduit à la cloverite (type structural -CLO) qui présente un système de canaux tridimensionnels, avec une ouverture maximale de 13,2 Å [7]. Un troisième matériau nommé JDF-20 (Jilin David Faraday) [8]. Cet aluminophosphate est synthétisé en milieu quasi non aqueux, en présence d'éthylène glycol et il possède de larges tunnels elliptiques avec une ouverture libre de diamètre 6,2 x 14,5 Å. L'inconvénient de ces deux structures est la présence de groupements hydroxyles qui pointent dans les cavités du solide et qui réduisent ainsi leur accessibilité. Ces matériaux présentent également une faible stabilité thermique (JDF-20) ou s'amorphisent après calcination lorsqu'ils sont placés dans une atmosphère humide (-CLO).

Le tableau 1.1 regroupe certaines caractéristiques des trois matériaux qui viennent d'être cités, notamment les structurants qui ont été utilisés pour préparer ces solides et également une représentation de chaque structure, montrant les ouvertures des fenêtres. Bien que ces nouveaux composés présentent des pores plus larges que les autres zéolithes, ils restent néanmoins dans le domaine des solides microporeux.

CHAPITRE I

Par ailleurs, on peut également citer de nouveaux matériaux comme les gallophosphates type $\text{Ga}_4\text{P}_4\text{O}_{16} (\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}_2)_4$ synthétique nommé Mu-32 [9]. Il présente un système monoclinique de groupe spatial P21/c avec $a=9,117\text{\AA}$, $b=5,1540\text{\AA}$, $c=12,513\text{\AA}$ et $\beta=90,67^\circ$. L'originalité de ces matériaux vient du fait que les atomes de gallium sont pentacoordonnés avec les atomes d'oxygènes avec une bande forte (Ga-O-C). Avec leur structure, ils supplantent ainsi les zéolithes X et Y, en devenant l'aluminosilicate microporeux avec des pores plus larges.

Tableau 1.1 : Récapitulatif des matériaux zéolithiques à pores ultra larges.

Matériau	Code structural ^a	Composition de la charpente	Structurant	Représentation (T=tétraèdre)
VPI-5	VFI	[Al,P]	TBA ^b , DPA ^c (H ₂ O)	 <p>Fenêtre délimitées par 18 T</p>
Cloverite	-CLO	[Ga, P]	Quinuclidinium ^d (+F ⁻)	 <p>Fenêtre délimitées par 20 T</p>
JDF-20	-	[Al, P]	Triéthylamine (+ glycol)	 <p>Fenêtre délimitées par 20 T</p>

CHAPITRE I

a : Code structural établi par la Commission Structure de l'IZA.

b : TBA = Tétrabutylammonium.

c : DPA = n-Dipropylamine (nécessaire à la synthèse, mais pas occlus dans le produit final).

d : D'autres molécules organiques peuvent conduire à ce type structural (pipéridine, hexaméthylène amine, ... etc.).

1.3. Découverte de la famille des solides mésoporeux : M41S.

Récemment une nouvelle classe de silicates et d'aluminosilicates mésoporeux appelée M41S a été découverte par la société Mobil Oil [10, 11]. L'une des principales phases de cette famille est la MCM-41 (MCM pour **M**obil **C**omposition of **M**atter), qui se caractérise par un arrangement hexagonal et quasi régulier de mésopores cylindriques, avec une distribution en taille de pores étroite (figure 1.1). Cette phase de symétrie hexagonale sera appelée plus communément dans la suite de ce manuscrit phase hexagonale. La famille M41S compte également parmi ses membres, une phase de symétrie cubique appelée MCM-48, et des phases lamellaires dont l'une d'entre elles, nommée MCM-50, est stable thermiquement [12]. La figure 1.3 regroupe les trois différentes mésostructures découvertes par les chercheurs de Mobil Oil.

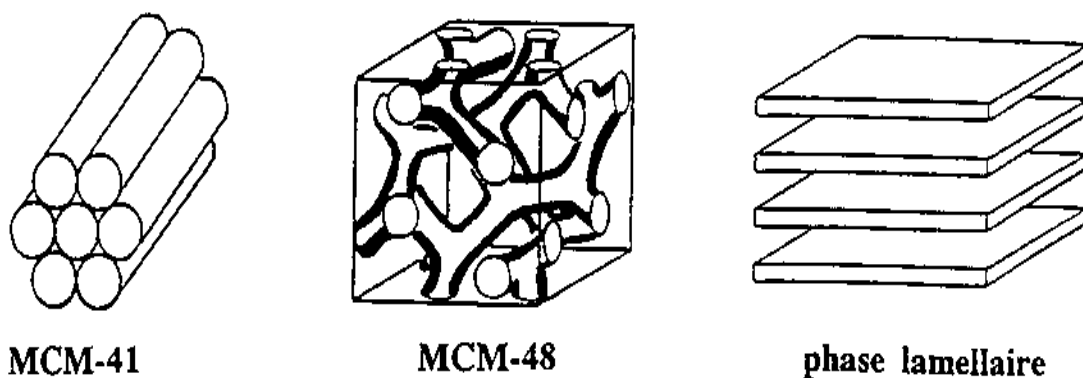


Figure 1.3 : Différentes mésostructures appartenant à la famille M41S.

Ces matériaux présentent par ailleurs des surfaces spécifiques importantes ainsi que des capacités d'adsorption. Leur surface spécifique peut atteindre 1000 m²/g.

CHAPITRE I

La préparation de ces matériaux repose sur l'utilisation de tensioactifs cationiques du type ammonium quaternaire ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$), en tant que structurant. En fait, il sera montré plus loin que l'agent structurant ne correspond pas aux molécules isolées du tensioactif, mais aux micelles formées par l'assemblage de ces molécules.

Il faut néanmoins noter qu'en 1990, c'est-à-dire la même année où a été déposé le premier brevet de Mobil Oil concernant la phase MCM-41 [10], une autre équipe de chercheurs de l'Université de Waseda au Japon a publié des résultats sur une silice mésoporeuse [13]. Celle-ci a été préparée par intercalation de cations ammonium quaternaire du type $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ entre les feuillets de la kanémite qui est un silicate de sodium hydraté. Toutefois, les mésopores du matériau obtenu ne présentent pas un arrangement aussi régulier que dans le cas de la MCM-41. De plus, le produit final garde partiellement la « structure » du précurseur kanémite. Par la suite, ces mêmes chercheurs, en coopération avec ceux de Toyota, ont publié de nouveaux résultats concernant leur matériau mésoporeux nommé FSM-16 (**F**olded **S**heets **M**esoporous material, 16 correspondant à la longueur de la chaîne alkyle n , dont ils ont réussi à améliorer l'ordre d'organisation, avec des parois plus rigides, en modifiant les conditions de synthèse [14, 15].

2. Phases hexagonales mésoporeuses.

2.1. La phase MCM-41.

2.1.1. Synthèse de la phase MCM-41.

2.1.1.1. Différentes conditions de synthèse.

La phase MCM-41 peut s'obtenir par synthèse hydrothermale, à partir de gels silicatés ou aluminosilicatés, en milieu basique et en présence de cations ammonium quaternaire du type $C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$ (C_nTMA^+ avec $8 < n < 18$) [16]. Le tensioactif le plus couramment utilisé est $C_{16}TMA^+X^-$, où $X^- = OH^-, Cl^-, Br^-$. Les domaines de compositions molaires revendiqués dans le brevet sont très étendus [10, 11].

Il a été constaté aussi que le rapport molaire $C_{16}TMA^+/Si$ dans le gel influe sur la nature du produit formé, et qu'il doit être inférieur à 1, lorsqu'on veut préparer de la phase MCM-41 [16] (tableau 1.2).

CHAPITRE I

Tableau 1.2 : Influence du rapport $C_{16}TMA^+/Si$ sur la nature de la phase obtenue.

$C_{16}TMA^+/Si$	Phases obtenues
< 1	Phase hexagonale MCM-41
~ 1	Phase cubique MCM-48
Entre 1 et 2	Phase lamellaire
~ 2	Sel $[(CTMA) SiO_{2,5}]_8$

Très récemment, des travaux concernant la synthèse hydrothermale d'une phase mésoporeuse, 150°C, avec des pH de synthèse compris entre 10 et 11 et en milieu fluorure, ont été publiés [17]. Dans ces conditions de synthèse, l'obtention de la phase hexagonale est indépendante du rapport molaire $C_{16}TMA^+/Si$.

Le traitement hydrothermal se fait généralement en autoclave ou en récipient en Téflon fermé, à des températures comprises entre 70 et 150°C et pour des durées de chauffage variant d'un à plusieurs jours. L'influence de la longueur n de la chaîne alkyle du tensioactif et de la température de synthèse, sur la nature du produit formé a été étudiée [18]. Leurs résultats sont regroupés dans le tableau 1.3 et indiquent que dans la gamme de température étudiée (100-200 °C), le tensioactif avec la plus courte chaîne alkyle (n = 6) conduit soit à des produits amorphes, soit à des matériaux zéolithiques, comme la ZSM-5 (type structural MFI, Mobil Five), tandis que tous les tensioactifs (8 < n < 16) donnent la phase MCM-41 à 100 ou 150°C. Par contre, pour des températures de synthèse de 200°C, la phase hexagonale MCM-41 n'est observée dans aucun cas.

Tableau 1.3 : Nature des phases obtenues, en fonction de la longueur n de la chaîne alkyle et de la température de synthèse).

n	Phases obtenues		
	100°C	150°C	200°C
6	Produit amorphe	ZSM-5	ZSM-5
8			MCM-41
10			
12			
14			
16			Produit amorphe

CHAPITRE I

Les équipes de Stucky et Huo sont parmi les premières équipes à avoir effectué des synthèses de la phase MCM-41 à température ambiante. Dans leurs conditions de synthèse, au bout de 5 minutes, ils identifient déjà la phase hexagonale, mais cette dernière n'est vraiment bien organisée qu'après 20 heures de réaction [19, 20].

Certains chercheurs ont également préparé des silices mésoporeuses à température ambiante, mais avec des durées de synthèse nettement plus longues (3-16 jours) [21].

2.1.1.2. Variation de la taille des mésopores en fonction des conditions de synthèse.

Le diamètre des canaux de la phase MCM-41 est fonction de la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif. En effet, il sera d'autant plus grand que la chaîne alkyle sera longue. Ainsi en utilisant des tensioactifs C_nTMA^+ avec $8 \leq n \leq 18$, il est possible de préparer des matériaux avec des diamètres de pores compris entre 15 et 45 Å.

Pour obtenir des tailles de pores supérieures à 45 Å et pouvant même atteindre 100 Å, il est nécessaire d'ajouter dans le milieu de synthèse, une molécule organique hydrophobe. Ceci est le cas du 1, 3,5-triméthylbenzène (TMB) [16].

2.1.1.3. Incorporation d'un autre élément dans la « charpente » silicique de la MCM-41.

Dès le début, les chercheurs de Mobil ont incorporé de l'aluminium dans la phase MCM-41, afin de conférer des propriétés acides à ce nouveau matériau. Diverses études ont été faites par la suite, pour améliorer l'incorporation de l'aluminium et notamment pour abaisser le rapport Si/Al. Une phase MCM-41 avec un rapport Si/Al = 2, où tout l'aluminium est en coordinence 4, dans le produit brut de synthèse a été obtenue avec succès [22].

Des éléments autres que l'aluminium, ont été incorporés dans la phase MCM-41. Le tableau 1.4 rappelle ces différents éléments T, ainsi que le rapport Si/T minimal atteint et les températures et durées de synthèse correspondantes.

CHAPITRE I

Tableau 1.4 : Synthèses de phase MCM-41 (Test un élément incorporé dans la charpente silicique.

T	Si/T min.	Température (°C)	Durée
Al	2	100	16-70 h
B	6,25	100	1 j
Fe	75	150	7-10 j
Ga	30	150	3 j
Mn	11	20-150	3 j
Ti	5	150	2 j
V	60	100	6 j
Sn	83	110	5 j

2.1.2.1. Définition et rôle du tensioactif.

Les tensioactifs possèdent un caractère amphiphile, c'est-à-dire qu'ils sont composés de deux groupements avec des polarités et des solubilités différentes [24]. Une partie, peu polaire, présente un caractère hydrophobe ou lipophile, tandis que l'autre partie, plus polaire, a un caractère hydrophile. Le classement des tensioactifs est fondé sur la nature de leur partie hydrophile. On distingue ainsi les tensioactifs cationiques, anionique et neutres.

Une solution aqueuse micellaire peut être considérée comme un milieu biphasique. En effet, à partir d'une certaine concentration en tensioactif appelée concentration micellaire critique (CMC), les parties lipophiles s'associent entre elles pour former des micelles. Ce phénomène est représenté sur la figure 1.4. Lorsque la concentration en tensioactif augmente, la taille et la forme des micelles évoluent. Au-delà de la CMC, les tensioactifs ioniques

CHAPITRE I

forment des micelles sphériques et très monodispersées en taille, sur un vaste domaine de concentration. Lorsque la concentration augmente, il y a formation de bâtonnets de micelles. En incorporant davantage de tensioactif à la solution, on passe à des arrangements hexagonaux de micelles cylindriques, puis à des micelles lamellaires, pour finir par emprisonner l'eau en micelles inverses.

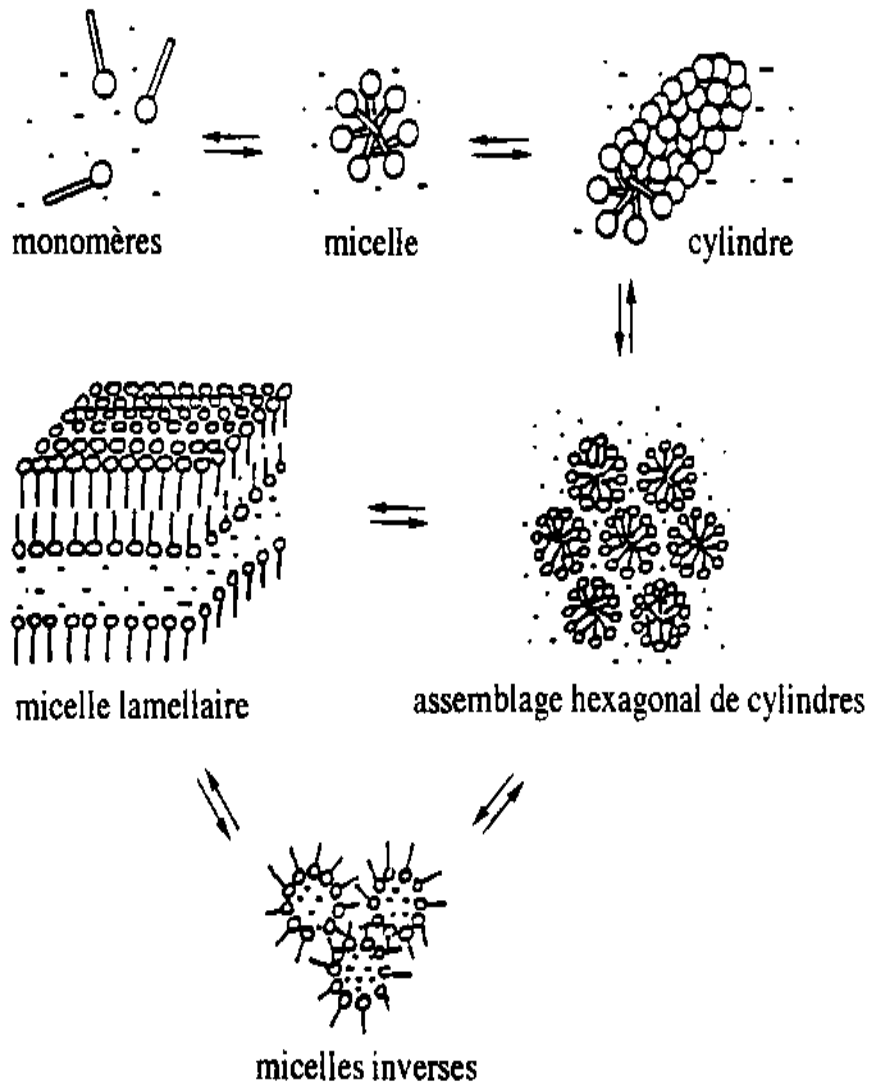


Figure 1.4 : Evolution de la structure d'une solution eau-tensioactif.

A titre d'exemple, le tableau 1.5 indique les différentes configurations du bromure d'hexadecyltriméthylammonium dans l'eau ($C_{16}TMABr$), en fonction de sa concentration.

L'arrangement micellaire peut être modifié par de nombreux facteurs, comme par exemple la température, la force ionique du milieu ou la polarisabilité du contre-ion. Lors de la formation de la phase MCM-41, la présence de la matrice silice ou silice-alumine influence également de façon importante l'organisation micellaire [25].

CHAPITRE I

2.1.1.4. Elimination du tensioactif.

Le tensioactif peut être éliminé complètement par calcination, ou partiellement par extraction [23]. L'étape de la calcination se révèle toutefois gênante pour les matériaux où ont été incorporés certains éléments comme l'aluminium ou le bore, car ceux-ci peuvent être partiellement extraits de la charpente, au cours du traitement thermique. Ces phénomènes ont lieu sous l'action de l'eau formée lors de la calcination, par des réactions de déshydroxylation et/ou de la combustion de matières organiques. Pour cette raison, certains laboratoires procèdent d'abord à une calcination sous azote, avant de calciner sous air. Les températures de calcination varient entre 350 et 650 °C.

Tableau 1.5 : Différentes configurations de C₁₆TMABr dans l'eau, en fonction de la concentration en tensioactif, à 25 °C.

% en poids de C ₁₆ TMABr	Configurations
0,03 – 11	Micelles sphériques
11 – 20,5	Micelles cylindriques
26 – 65	Arrangement hexagonal de micelles cylindriques (H ₁)
> 65	Arrangement cubique (C), puis phase lamellaire (L _α)

2.1.3. Les différentes caractéristiques de la phase MCM-41.

2.1.3.1. Diffraction des rayons X.

Le diffractogramme de rayons X de la phase MCM-41 est tout à fait particulier, car contrairement à ceux des zéolithes, il présente peu de pics, ces derniers étant situés aux bas angles. Les raies observées sont relativement larges, mais bien définies. Comme le montre la figure 1.5, le diffractogramme de rayons X se caractérise par la présence d'une raie intense à une distance interréticulaire supérieure à 30 Å et correspondante au plan (100). Elle est accompagnée de quelques pics beaucoup moins intenses correspondants aux plans (110), (200) et (210). Ces différents pics s'indexent dans un système hexagonal.

L'absence de pics aux grands angles et parallèlement la présence d'une large bosse vers 20-25 ° (2θ) qui est généralement attribuée à de la silice amorphe, semble indiquer l'absence d'organisation au sein de la charpente. La bosse vers 20-25 ° correspond donc à une propriété

CHAPITRE I

intrinsèque de la phase MCM-41.

Comme il est illustré sur la figure 1.6, certains matériaux du type MCM-41, présentent seulement le premier pic vers $2\theta=1,5^\circ$. Ce phénomène est attribué à un arrangement désordonné des bâtonnets tensioactifs/silicates [33],

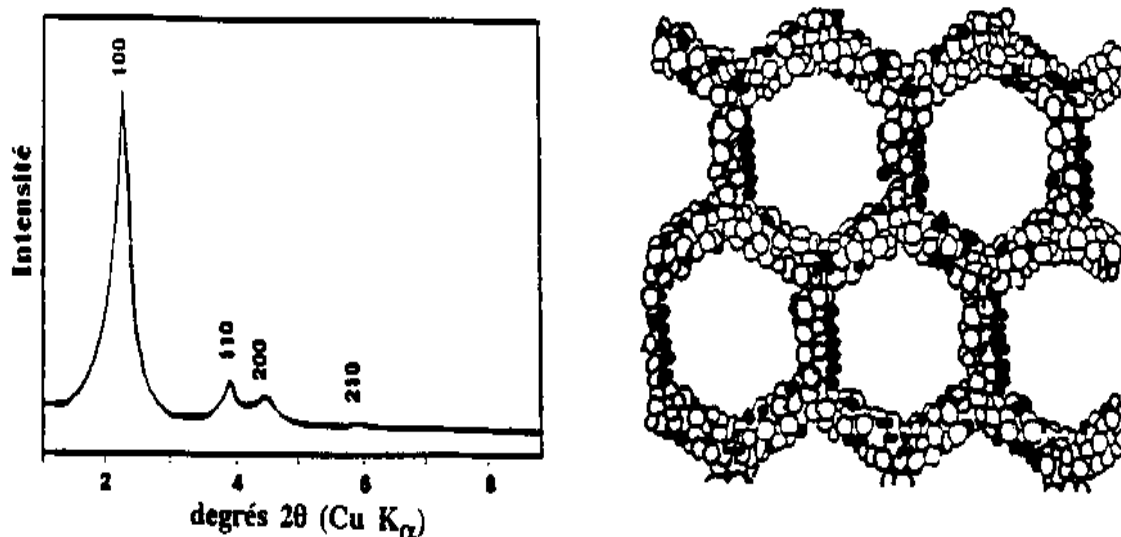


Figure 1.5: Diffractogramme de rayons X de la phase MCM-41 avec une représentation schématique de la structure suivant [001].

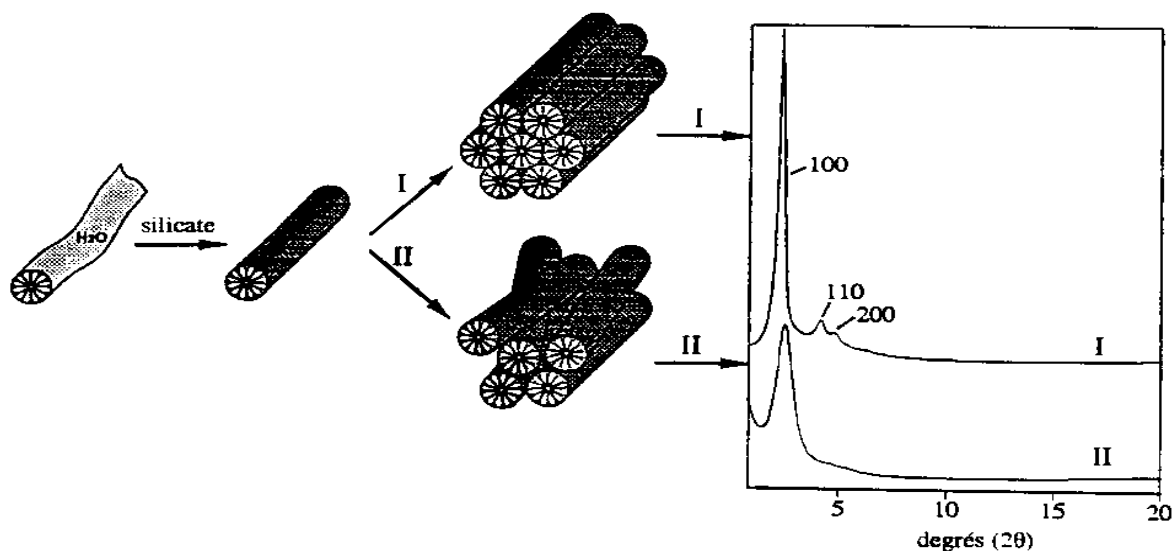


Figure 1.6: Diffractogramme de rayons X correspondant à des matériaux mésoporeux présentant un arrangement ordonné hexagonal (I) ou désordonné (II) de canaux selon Chen et coll., (1995).

Certains chercheurs ont constaté que l'adsorption d'eau [34] ou de certaines molécules organiques [35] dans la phase MCM-41 conduit à une nette diminution d'intensité des pics de

CHAPITRE I

diffraction de rayons X. Par contre, après recalcination du matériau, c'est-à-dire élimination de l'adsorbat, on retrouve un diffractogramme similaire à celui obtenu avant adsorption. Ce phénomène a été attribué à la différence de densité électronique entre la charpente silicique et le composé qui est contenu dans les pores : $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{\text{silicate}} - \varepsilon_{\text{adsorbat}}$ [35]. La diminution d'intensité des pics est d'autant plus importante que $\Delta\varepsilon$ est faible.

2.1.3.4. Physisorption d'azote.

L'azote est un des adsorbats les plus utilisés pour la détermination des surfaces spécifiques et de la porosité.

Le type de l'isotherme d'adsorption d'azote dépend de la taille des pores du matériau. [36, 37]. Les différentes isothermes d'adsorption sont présentées sur la figure 1.7. Pour des diamètres de pores inférieurs à 20 Å, une isotherme de type I selon la classification de l'UPAC est observée [4]. Lorsque le diamètre augmente jusqu'à 30-36 Å, le mécanisme d'adsorption comprend trois étapes : la formation d'une couche multimoléculaire sur les parois internes (Fig. 1.7, région a), suivie d'un remplissage des pores par condensation capillaire (Fig. 1.7, région b) et une adsorption de multicouches sur la surface externe (Fig. 1.7, région c). Ceci correspond à une isotherme de type IV réversible. Si le diamètre des pores augmente encore (synthèse en présence de $\text{C}_{16}\text{TMA}^+$ et de TMB), on obtient une isotherme d'adsorption de type IV classique avec une boucle d'hystérésis.

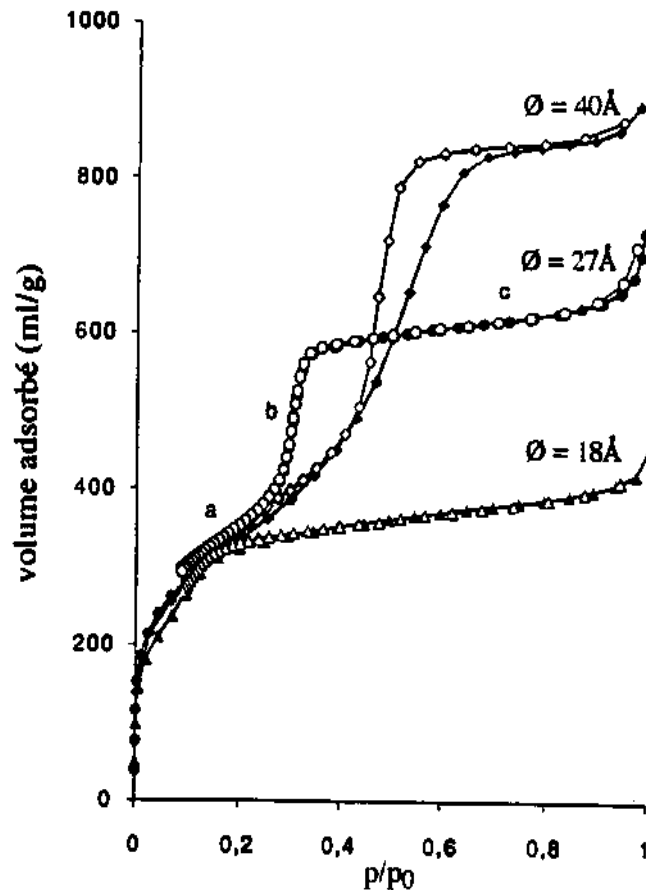


Figure 1.7 : Isothermes d'adsorption et de désorption d'azote à 77K sur différents échantillons de MCM-41. (Les symboles pleins correspondent à l'adsorption et les symboles vides à la désorption).

D'après les isothermes d'adsorption d'azote, il est possible de déterminer la surface spécifique et le volume poreux de la phase MCM-41 et de connaître la répartition en taille des mésopores.

La molécule d'argon peut également être utilisée comme adsorbant. Par rapport à l'azote, elle a l'avantage de pouvoir être considérée comme une sphère idéale, insensible à la polarité, à la surface de l'adsorbant et elle conduit donc par exemple, à des mesures plus exactes de surfaces spécifiques.

Conclusion

Conclusion

Lors de ce travail, nous avons synthésé les matériaux MCM-41 que nous avons fonctionnalisés en aluminates et en augmentant leur forces d'acidités et leurs distribution de sites acides. La synthèse et la fonctionnalisation met en évidence leurs importance comme adsorbants de polluants.

Depuis la découverte des matériaux mésoporeux du type MCM-41, le nombre d'application ne cesse d'augmenter pour ces solides. Nous rappellerons les principaux domaines où ont été utilisés avec quelques exemples.

Initialement, les chercheurs travaillant sur les aluminosilicates mésoporeux du type MCM-41 attendaient beaucoup de ces matériaux en catalyse acide. Ils ont cependant rapidement réalisé que la concentration en sites acides et la force d'acidité de ces matériaux ne sont de loin pas comparables à celles des zéolithes. Les aluminosilicates mésoporeux présentent toutefois l'avantage de pouvoir traiter des molécules plus grosse que n'importe quelle autre zéolithe. On peut citer par exemple l'utilisation d'un aluminosilicate de type MCM-41 comme catalyser acide pour l'alkylation de Friedel-Crafts de composés aromatique volumineux avec l'alcool cinnamique [40] (diamètre de pore 30Å) n'a aucun effet catalytique.

Comme autre application possible, on peut citer la conservation du polyéthylène en carburants, ce qui présente un intérêt évident du point de vue écologique, notamment dans le cadre du recyclage des déchets plastiques [41]. Les résultats obtenus indiquent que les aluminosilicates du type MCM-41 présentent des propriétés catalytiques intéressantes et conduisent principalement à des essences (C₅-C₁₂) et à des produits de distillation intermédiaires (C₁₃-C₂₂), avec peu de composés aromatiques.

La substitution du silicium par des éléments comme le titane ou le vanadium confère aux matériaux mésoporeux des propriétés catalytiques pour les réactions rédox comme l'oxydation sélective d'hydrocarbures [42]. L'activité de la Ti-MCM-41 est particulièrement intéressante pour l'oxydation de molécules organiques volumineuses [43,44]. La préparation d'une phase MCM-41 supportée au titane, en greffant un titanocène sur la surface interne d'une silice mésoporeuse, a été réalisée avec succès [45,47]. Ce matériau a servi de catalyseur pour l'oxydation du cyclohexène ou d'autres alcènes cyclique plus volumineux.

Conclusion

La phase MCM-41 présente un fort potentiel en tant que support de catalyseur, grâce à sa stabilité thermique élevée, sa grande surface spécifique (jusqu'à 1250 m²/g). Ainsi, on peut citer l'utilisation d'une phase MCM-41 comme support de platine (Pt-MCM-41), afin de la tester comme catalyseur dans l'oxydation du monoxyde de carbone, à basse température [45]. Les taux de conversion mesurés varient en fonction du mode d'incorporation du platine (échange d'ions ou imprégnation, la dispersion du platine est différente dans chaque cas). Les meilleurs résultats ont été obtenus avec les échantillons où le platine a été incorporé par imprégnation, probablement en raison de la plus petite observée pour les particules de platine introduites au moyen de ce procédé.

En utilisant des aluminosilicates mésoporeux comme support de catalyseur, on grâce à leur acidité même faible, préparer un catalyseur bifonctionnel. Ceci est le cas des matériaux préparés par l'équipe de Corma [48]. Ils ont introduit un complexe NiMo (12% MoO₃, 3% NiO) dans un aluminosilicate du type MCM-41, afin de le tester pour l'hydrocraquage de gasoil. En comparant ce matériau avec une zéolithe Y ou une silice-alumine amorphe, toutes deux supportées au NiMo, il apparaît que le matériau NiMo –MCM-41 présente de bonnes performances, sous certaines conditions.

Comme autre domaine d'application non sans importance, celui de l'électronique où il a été possible d'utiliser les MCM-41 comme support de substances semi-conductrices [46] et support de molécules pour le traitement des huiles [49].

CHAPITRE II

Tableau II.1 : Les principaux réactifs utilisés.

Source	Réactif	Spécification	Origine
Silicium	Solution de silicate de sodium	29,25 % SiO ₂ , 8,86 % Na ₂ O, 61,88 % H ₂ O	Crosfeld Chemicals
	Tétraméthoxysilane (TMOS)	> 98 % TMOS	Fluka
	Hexafluorosilicate d'ammonium	98 % (NH ₄) ₂ SiF ₆	Prolabo
Aluminium	Aluminate de sodium	56 % Al ₂ O ₃ , 37 % Na ₂ O, 7 % H ₂ O	Carlo-Erba
	Chlorure d'aluminium hexahydrate	99 % AlCl ₃ .6H ₂ O	Prolabo
Anions hydroxyles	Soude en pastilles	> 98 % NaOH	Prolabo
Tensioactifs	Chlorure d'hexadécyltriméthylammonium	25 % C ₁₆ TMACl dans H ₂ O	Fluka
	Bromure d'hexadécyltriméthylammonium	~ 98 % C ₁₆ TMABr	Fluka