



Faculté des Sciences de la Matière

كلية علوم المادة

Département de Chimie

قسم الكيمياء

Mémoire

Présenté par Mr : BACHIR BOUIADJRA Moulay Touhami

Pour obtenir le diplôme de

Master II

Filière : Chimie

Spécialité: Chimie des matériaux

Sujet :

**Synthèse et caractérisation de mésopores à
base de silice de type MCM**

Soutenu le : 18/06/2017

Devant le jury:

M ^{me} Soualmi Saida	Président	UNIV .Tiaret
M ^{me} Boumethred Torkia	Examineur	UNIV .Tiaret
M ^{me} Dahane Soraya	Promoteur	UNIV .Tiaret

Année universitaire 2016/2017

Notes



Remerciement

Au terme de ce travail qui a été effectué au laboratoire de chimie et au laboratoire physique de synthèse et catalyse.

Je tiens au premier lieu d'exprimer ma gratitude et mon respect à M^{me} **DAHANE Soraya**, Maître de conférences B, et ma directrice de mémoire qui m'a encadré tout au long de mon mémoire. Je suis reconnaissant des compétences des conseils, des encouragements qu'il m'a transmis pendant mes années de master.

Je remercie également M^{me} : **SOUALMI .S** Maître de conférences A à l'université Ibn Khaldoun Tiaret, d'avoir accepté de faire partie de ce jury malgré ces nombreuses occupations.

Je remercie également M^{me} : **BOUMETHRED.T** Maître assistant à l'université Ibn Khaldoun Tiaret pour son aide et l'honneur d'accepter d'être membre de ce jury.

Je voudrais remercier monsieur le professeur **DAHBI .A** le doyen de la faculté de science de la matière à Ibn Khaldoun, qui m'a aidé pas mal de fois pour réaliser ce travail, je tiens de remercier Mr **DJAKHDANE .K** le chef de département chimie qui m'a facilité tout les embouteillages durant ce travail et je lui dis merci et je remercie aussi le professeur **BENRABEH .B** qui m'a aidé pour finaliser mes analyses. Mes remerciements aussi à Mr **HAMAIZI .H** professeur à l'université d'Oran Es-Sénia qui m'a donné quelques réactifs.

J'aimerais témoigner ici tout ma reconnaissance aux Mr **BENHBAL .H**, Mr **BOUADI .M**, Mr **HAWZI .A**, Mr **MOMEN .T**, Mme **BENNABI**, Mme **DRISSI .M**, qui ont fait une partie de ce travail à cause de leur aide et leurs conseils.

Mes remerciements aux Mr **LARBI .A**, **SOMIA**, **BENZARROUK .K** les techniciens du laboratoire de chimie et de physique pour leur flexibilité avec nous durant notre travail, et je tiens de remercier Mr **ADNEN .M** professeur à l'USTOMB et Mr **SAHRAOUI .T** professeur à l'USTOMB, pour les analyses MEB à mes échantillons

Dédicace



قال رسول الله صلى الله عليه وسلم: من سلك طريقا يبتغي به علما يسر
الله له به طريقا إلى الجنة

Le Prophète Mohamed, que Dieu bénisse, a dit : Celui qui mène un chemin pour le savoir, Dieu lui facilite un chemin au Paradis.

A l'aide de dieu tout puissant, qui trace le chemin de ma vie j'ai pu arriver à réaliser ce modeste travail que je dédie :

A ma cher famille, mon père Mohamed, ma mère Rabiâ qui ont toujours veillés sur moi, à mes frères Moulay Abdellah, Moulay Mesâoud et ma sœur Fatima el Zahra, sans oublier mon grand-père Mesâoud et ma grand-mère Mimouna, et à toute ma famille BACHIR BOUIADJRA.

A mes chers amis Benaissa Mohamed, Mostafa, Tayeb, Abdelkader, Olya, Lâabdia, Hanane qui sont omniprésents durant mon parcours d'étude, 'je ne vous oublier jamais'.

A Amine le technicien de laboratoire à Institut Supérieur vétérinaire Tiaret, à Fatiha Fonctionnaire à la bibliothèque centrale.

A toute la promotion master 2 CPM.



Sommaire

Sommaire

Liste des figures	I
Liste des tableaux	III
Glossaire	IV
Introduction générale.....	1

Chapitre I Généralités et importances des mésopores

1. Introduction :	2
2. Découverte des matériaux mésoporeux :	2
1. Les différents types de matériaux mésoporeux :	3
2. Importances et applications des matériaux mésoporeux:	5
a. Adsorption :	5
b. Biomédical :	6
d. La thérapie photo-dynamique :	7
e. Applications catalytiques :	8
1) Catalyseur acides :	8
2) Catalyseurs basiques :	9
3) Catalyseur redox :	9
4) Support catalytique :	10
f. Revêtement mésoporeux :	10

Chapitre II Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

1. Introduction :	11
2. Les matériaux aux tensioactifs structurants :	11
a. Structure :	11
b. Définition du tensioactif :	11
c. Définition d'une micelle :	12
d. La concentration micellaire critique :	13
e. Le rôle du tensioactif :	14
f. Les différents types du tensioactif :	14
1) Surfactants cationiques :	14
2) Surfactants anioniques :	15
3) Surfactants germaniums ou amines:	15
4) Surfactants neutres ou non ioniques:	15

Sommaire

3.	Synthèse :	16
a.	Principe de la synthèse	16
b.	Synthèse de MCM-41 :	17
c.	Synthèse de MCM-48 :	17
d.	Mécanismes de formation :	18
1)	Modèle de Beck et al (1992) :	19
2)	Modèle de Chen et al (1993) :	19
3)	Modèle de Firouzi et al (1995) :	20
4)	Modèle de Galarneau:	21
e.	Voies de synthèse :	23
f.	Paramètres affectant la synthèse :	25
1)	Effet de source de silice :	25
2)	Effet d'ajout d'acide :	25
3)	Effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant et structure des surfactants :	26
4)	Effet de l'ajout d'agent Co-structurant :	29
5)	Effet de la calcination :	29
6)	Influence de la nature des cations de l'agent co-temple :	29
7)	Influence du pH	30
4.	Technique d'analyses :	31
a.	Diffraction des rayons X :	31
1)	Caractérisation des M41S par diffraction des rayons X :	32
b.	Mesure d'adsorption :	34
1)	Isotherme d'adsorption :	34
2)	Théories de l'adsorption :	36
3)	Caractérisation de MCM-41 par les méthodes BET, BJH et t-plot :	41
c.	Spectroscopie infrarouge :	43
Caractérisation de MCM-41 et MCM-48 par IR	44	
d.	La Thermogravimétrie (ATG) :	46
e.	Microscopie électronique à balayage (MEB) :	46

Chapitre III Synthèse et Caractérisation

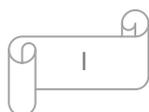
1.	Introduction :	48
2.	Réactifs :	48
3.	Synthèse de M41S :	48
a.	Préparation de Si-MCM-41 :	49

Sommaire

1) Protocole expérimental :	49
2) Mode opératoire :	50
b. Préparation de Si-MCM-48 :	51
1) Protocole expérimental :	51
2) Mode opératoire :	51
4. Résultats et discussions :	53
a. Infra Rouge :	53
Interprétation IR :	53
b. Diffraction des rayons X :	55
Interprétation DRX :	56
c. Microscopie électronique à balayage (MEB) :	58
Conclusion générale et perspectives	61
Références bibliographiques	62

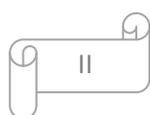
Liste des figures

Figure I.1 : principaux membres des silicates mésoporeux de la famille M41S et symétries Correspondantes	03
Figure I.2 : Schéma d'un système nanotheranostic pour le diagnostic et le traitement de tumeur basés sur la silice mésoporeuse.....	06
Figure II.01 : schéma représentatif d'un tensioactif : (A) cône directe avec une seule chaîne hydrophobe (B) cône inverse avec deux chaînes hydrophobes	11
Figure II.02 : la formation d'un film interfacial par les composés tensioactifs	12
Figure II.03 : la formation d'une micelle	12
Figure II.04 : le diagramme de phase de CTAB-Eau	13
Figure II.05A : exemple d'un tensioactif cationique ammonium quaternaire à longue chaîne alkyl.....	14
Figure II.05B : exemple d'un tensioactif cationique ammonium quaternaire à courte chaîne alkyl	15
Figure II.06 : Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux.....	16
Figure II.07 : Mécanisme de formation de MCM-41 proposé par Beck et al (1992) 1) TLC et 2) auto-assemblage	19
Figure II.08 : Mécanisme de formation de MCM-41 proposé par Chen et al (1993).....	20
Figure II.09 : Représentation du mécanisme dit « <i>Silicatropic Liquid Crystals</i> ».....	21
Figure II.10 : schématisation du mécanisme de formation proposé par Galarneau et al.....	22
Figure II.11 : Arrangement générale des interactions entre les agents tensioactifs (S) et les espèces inorganiques (I).....	24
Figure II.12 : l'équilibre de la polymérisation/dépolymérisation des espèces silicates.....	25
Figure II.13 : schématisation de mécanisme de formation selon Luenchinger et al.....	26
Figure II.14 : schéma représente les paramètres physiques d'un surfactant.....	27
Figure II.15 : Les diagrammes de diffraction des rayons X de MCM-41, MCM-48 et MCM-50	33



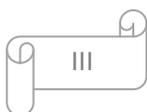
Liste des figures

Figure II.16 : L'isotherme de physisorption d'azote a mesuré à la température d'azote liquide(77K)	34
Figure II.17 : Les principaux types d'isotherme de physisorption selon IUPAC	35
Figure II.18 : les quatre types d'hystérèses selon IUPAC	36
Figure II.19 : Modèle d'adsorption en monocouche.	37
Figure II.20 : Modèle d'adsorption multicouche	38
Figure II.21 : t-plot typique de matériaux mésoporeux et non mésoporeux.....	39
Figure II.22 : Isotherme d'Adsorption /Désorption de Si-MCM-41.....	41
Figure II.23 : Intervalles de distribution de tailles des pores de MCM-41, calculés à partir de l'isotherme représentée sur la figure II.22	42
Figure II.24 : Un représentatif t-plot de MCM-41. En noir, les points désignent des repères. La ligne grise a été adaptée par les premiers points de repères et extrapolée à t=0	43
Figure II.25 : Spectres FT-IR de Si-MCM-41.....	45
Figure II.26 : Spectres FT-IR de Si-MCM-48.....	45
Figure II.27 : Image MEB de Si-MCM-41.....	47
Figure II.28 : Image MEB de Si-MCM-48.....	47
Figure III.1 : Protocole de synthèse de Si-MCM-41.....	49
Figure III.2 : Image du produit final Si-MCM-41.....	50
Figure III.3 : Protocole de synthèse de Si-MCM-48.....	51
Figure III.4: Image du produit final Si-MCM-41.....	52
Figure III.5 : spectre infrarouge de Si-MCM-41.....	53
Figure III.6 : spectre infrarouge de Si-MCM-48.....	54
Figure III.7 : Le spectre DRX de Si-MCM-41.....	55
Figure III.8 : Le spectre DRX de Si-MCM-48.....	57
Figure III.9 : image MEB de Si-MCM-41.....	58
Figure III.10 : image MEB de Si-MCM-48.....	59
Figure III.11 : L'EDX de Si-MCM-41.....	60
Figure III.12 : L'EDX de Si-MCM-48.....	60



Liste des tableaux

Tableau I.1 : les principaux matériaux mésoporeux.	04
Tableau II.01 : La composition des mélanges synthétiques et les propriétés physiques des produits ont calciné à 813 K.....	18
Tableau II.02 : paramètre d'assemblage critique	28
Tableau II.03 : influence de la longueur de chaîne alkyle sur les paramètres physicochimiques.....	28
Tableau III.1 : Les principaux réactifs utilisés dans la synthèse	48
Tableau III.2 : Les paramètres structuraux déterminés par DRX pour les deux échantillons.....	58



Glossaire

A

ATD : Analyse Thermique Différentielle

ATG : Analyse Thermogravimétrie.

B

BET : analyse Barret-Joyner-Halend

BJH : la méthode de Barrett, Joyner et Halenda

C

CMC : Critical Micelle Concentration

CMT : Critical Micelle Transition

CTAB : Cetyltriméthylammonium bromure

CTACI : cetyltrimethylammonium chloride iodine

D

DDS : Delivrance System of Drog

DRX: Diffraction des Rayons X

D4R: Double For Ring

DTAB: DidodecylTrimethylAmmonium Bromide

E

ETAB: EthylTriméthylAmmonium Bromide

EDX : Energie Dispersive X-ray

F

FSM: Folded Sheet Material

Glossaire

H

HDTMA: HexaDecylTriMethyl Ammonium

HMM: Hybrid Mesoporous Material

HMS: Hexagonal Mesoporous Silica

I

IRTF: Infra Rouge à Transformée de Fourier

IUPAC: Union International de Chimie Pure et Appliquée

L

LCT : Liquid Cristal Templating

M

MCM : Mobil Composition Matter

MEB: Microscopie Electronique à Balayage

MTS : Mésoporeux aux Tensioactif Structurants, ou Micelle-Templated Silica

MSU : Michigan State University

M41S: Mesoporous molecular Sieves

O

OPE: Oxyde de polyéthylène

R

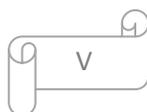
RMN: Résonance Magnétique Nucléaire

RPE : Résonance Paramagnétique Electrique

S

SBA: Santa Barbara Amorphous

SLC : Silicatropic Liquid Crystals



T

TMAOH: TétraMéthylAmonium Hydroxyde

TMOS: TétraMéthylOrthoSilicate

TEOS: TétraEthylOrthosilicate

TEA : TétraEthylAmmonium

Introduction

Générale

Introduction générale

La synthèse des matériaux mésoporeux est marquée par le développement extraordinaire depuis une vingtaine d'années. La découverte des matériaux mésoporeux et plus précisément la famille désignée par M41S (MCM-41, MCM-48 et MCM-50); par la firme Mobil [Beck 1992, Kresge 1992] est scientifiquement importante dans les solides poreux.

Les matériaux mésoporeux depuis leur découverte ont suscité un grand nombre de recherches. Cet intérêt est justifié par leurs propriétés particulières telles que l'arrangement régulier des canaux, la taille des pores modulables de 2 à 50 nm (supérieure aux zéolithes), ainsi la surface spécifique élevée parfois supérieure à $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$, et la stabilité thermique élevée.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux permettent de percevoir leur utilisation dans divers domaines comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie, et dans la biochimie s'est utilisé comme une enzyme immobilisée qui sert pour libérer le principe actif.

L'objectif de notre travail se déroule sur la synthèse des matériaux mésoporeux à base de silice type MCM, et la caractérisation de leur géométrie et propriétés structurales.

Ce mémoire qui reproduit l'essentiel des résultats obtenus est réparti en trois chapitres :

- Le premier chapitre consiste une étude bibliographique sur les matériaux mésoporeux, il comporte deux grandes parties : la première ordonne les différents types de ce matériaux et son historique et l'autre partie explique leur importance dans les différents domaines.
- Le deuxième chapitre : une étude bibliographie concernant les différentes voies de synthèse de M41S, et les différentes techniques de caractérisations avec identification de chaque méthode.
- Le dernier chapitre est réservé à la partie expérimentale qui présente la synthèse de M41S, sa caractérisation accompagné par l'interprétation et discussions des résultats obtenus.
- A la fin une conclusion générale.

Chapitre I

Généralités et importances des mésopores

Chapitre I : Généralités et importances des mésopores

1. Introduction :

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leur charpente. Les pores peuvent être soit ouverts se reliant à l'extérieur du matériau, soit fermés isolés de l'extérieur. La porosité fournit aux matériaux denses. Les métaux poreux, les céramiques et les verres sont particulièrement importants pour des applications industrielles en chimie, biotechnologie et électronique. Pour la plupart des applications industrielles les matériaux poreux ouverts sont perméables au fluide. Ils sont désirés dans diverses applications telles que la séparation, la catalyse et les bioréacteurs. Les matériaux poreux fermés sont employés principalement pour l'isolation thermique ainsi les composants structuraux de faible densité [Ishizaki.1998].

Les matériaux poreux sont classés selon le diamètre moyen des pores :

- Microporeux (< 2 nm).
- Mésoporeux (2-50 nm).
- Macroporeux (> 50 nm).

Néanmoins le terme de « nano-poreux » est de plus en plus utilisé pour décrire ces matériaux.

2. Découverte des matériaux mésoporeux :

Bien qu'il existe plusieurs types de solide amorphe poreux, il n'existait pas de matériaux mésoporeux cristallins avant l'année 1990.

En 1992, les chercheurs de la Mobil Oil corporation ont découvert les M41S, une nouvelle famille de silice mésoporeuse ordonnée appelée les passoirs moléculaires mésoporeux (Mesoporous molecular sieves). [Beck 1992]

Dans cette famille (M41S), trois mésophases ont été identifiées et constituent les trois classes des MCM (Mobil Composition of Mater) :

- Des matériaux de symétrie hexagonale appelés MCM-41. [Beck et collaborateurs, 1992].
- Des matériaux de symétrie lamellaire appelés MCM-50. [Dubois et collaborateurs, 1993]
- Des matériaux de symétrie cubique appelés MCM-48. [Vartuli et collaborateurs, 1994].

Chapitre I : Généralités et importances des mésopores

Les principaux matériaux rapportés dans le travail des chercheurs de Mobil sont désignés sous le nom de MCM-41 (phase hexagonale de P6mm 2D), de MCM-48 (phase cubique Ia3d) et de MCM-50 (phase lamellaire) comme illustré sur le schéma I.1. La structure uniforme des pores et la surface élevée de ces mésophases les identifient en tant que solides poreux exceptionnels. MCM-41 a attiré une attention considérable axée sur l'opportunité de son application industrielle potentielle ainsi que les conditions de synthèses (type de précurseur, rapports molaires, température, PH, etc...). Plusieurs groupes ont rapporté des méthodes alternatives de synthèse basées sur le mécanisme de LCT (Liquid Cristal Templating), pour la préparation des matériaux mésoporeux avec des symétries semblables à celle de MCM et des propriétés de parois améliorées. [Beck 1992 ; Inagaki 1993 ; Huo 1994 ; Bagshaw 1995 ; Fukushima 1996 ; Mokaya 1996 ; Ryoo 1996 ; Tanev 1997 ; Zhang 1997 ; Zhao 1999 ; Lukens 1999 ; Inagaki 1999 ; Huang 2000].



MCM-41

(P6mm Hexagonal)



MCM-48

(Ia3d Cubique)



MCM-50

(Lamellaire)

Figure I.1 : principaux membres des silicates mésoporeux de la famille M41S et symétries Correspondantes

1. Les différents types de matériaux mésoporeux :

Les matériaux de types M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques. Mais des préparations ont été plus tard étendues aux conditions acides et ont mené à des matériaux mésoporeux diverses symétries et de propriétés de parois différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA-n (n=1-3, 8, 11, 12, 14, 15, 16) de symétrie hexagonales et cubique variables [Huo 1994 ; Huo 1995 ; Zhao 1998b ; Zhao 1998a ; Lukens 1999 ; Zhao 1999].

Chapitre I : Généralités et importances des mésopores

Des conditions neutres ont été utilisé pour préparer des matéraix mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, par exemple, de MSU matériaux hexagonal désordonné [Bagshaw 1995] et HMS [Tanev 1997 ; Zhang 1997].

Les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le tableau I.1.

Tableau I.1 : les principaux matériaux mésoporeux.

code	Dimensionnalité, ordre Groupe de symétrie	Type de surfactant	Milieu	Taille moyenne de pore (nm)	Références
MCM-41	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	Basique	3.70	Beck, 92
MCM-48	Cubique (Ia3d)	Cationique	Basique	3.49	
FSM-16	2D hexagonal (P6mm)	Cationique	Basique	2.80	Inagaki, 93
SBA-1	Cubique (P3mn)	Cationique / Anionique	Acide	2.00	Huo, 94
SBA-2	3D hexagonal (P6 ₃ /mmc)	Gemini	Acide	2.22	Huo, 95
SBA-3	2D hexagonal (P6mm)	Cationique / Anionique	Acide	2.77	Huo, 94
SBA-8	2D Rectangulaire (cmm)	Bolaform	Acide	1.87	Zhao, 99
SBA-11	Cubique (Pm3m)	Neutre	Acide	2.50	Zhao, 98b
SBA-12	3D hexagonal(P6 ₃ /mmc)	Neutre	Acide	3.10	Zhao, 98b
SBA-14	Cubique (Pm3n)	Neutre	Acide	2.40	Zhao, 98b
SBA-15	2D hexagonal (P6mm)	Neutre	Acide	7.80	Lukens, 99
SBA-16	Cubique (Im3n)	Neutre	Acide	5.40	Zhao, 98b
HMM	3D hexagonal(P6 ₃ /mmc)	Neutre	Basique	2.70	Inagaki, 99
MSU	Hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3.10-5.80	Bagshaw, 95
MSU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3.20	Ryoo, 96
HMS	Hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2.80	Zhang, 97
KIT-1	Hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3.52	Mokaya, 96

2. Importances et applications des matériaux mésoporeux:

Les matériaux mésoporeux sont aujourd'hui obtenus sous diverses formes : d'abord synthétisés sous forme poudre, massifs [Kisler 2003], fibre [Namba 1998] films minces ou encore d'aérosols [Kang 2005].

Cette diversité de forme permette naturellement d'envisager un très grand nombre d'applications, encore une multitude par une éventuelle fonctionnalisation des pores ou des parois. Les applications les plus cités sont celles qui exploitant la surface spécifique énorme, ou la taille nanométrique des pores est contrôlée, dans la catalyse, la filtration, la dépollution ou les capteurs [Sayari 2000]. Les mésopores organisés sont considérés comme des nanoparticules de taille contrôlées [Beck 1991].

On peut citer quelque domaine d'applications des matériaux mésoporeux :

a. Adsorption :

Dans le domaine de l'adsorption, ce sont généralement les matériaux mésoporeux greffés de fonctions amines et thiols qui sont utilisés pour l'adsorption des polluants organiques et inorganiques.

Différents matériaux mésoporeux sont modifiés par une variété de groupements chimiques pour être employés comme adsorbants des cations métalliques, anions, oxyanions et des polluants organiques dans les eaux usées.

Showkat et al. [Showkat 2007] ont préparé des MCM-41 à partir de trois tensioactifs différents (CTAB, DTAB, ETAB) qu'ils ont fonctionnalisés ensuite par le N-[3-(triméthoxy-silyl)propyl]. Ces matériaux ont été testés dans l'adsorption du Cr(VI), As(V), Pb(II) et Hg(II). Les résultats obtenus montrent que les matériaux préparés à partir de l'ETAB présentent une capacité d'adsorption des polluants supérieure à celle des matériaux préparés à partir du CTAB ; ou du DTAB ; ceci est justifié par les auteurs par le taux d'azote contenu dans les matériaux, sachant que les matériaux ayant subi une décroissance importante de volume poreux et de diamètre des pores renferment le taux d'azote.

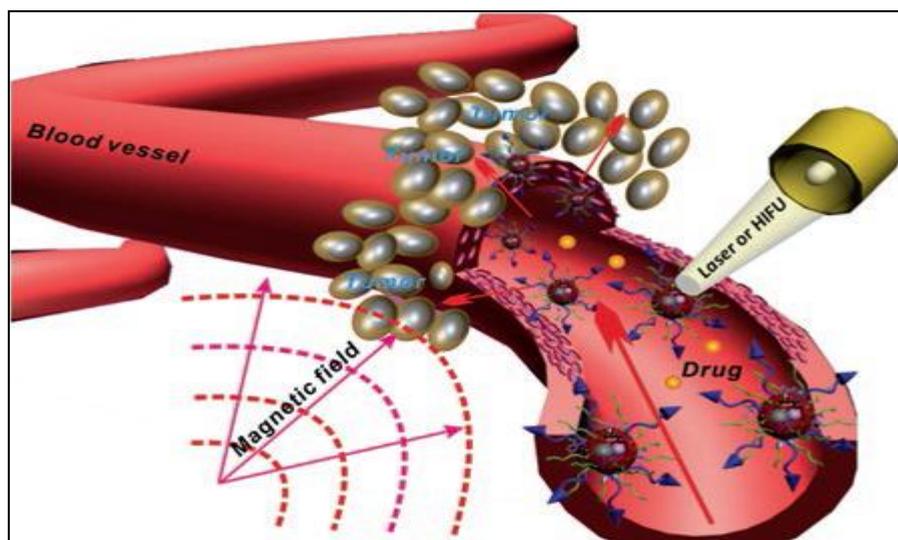
Des matériaux de type MCM-41, MCM-48 et SBA-15 fonctionnalisés par des ions ammonium par greffage et co-condensation, présentent de grandes surfaces spécifiques et des pores bien organisés. Ces matériaux sont avérés à très bons adsorbants pour les phosphates et les nitrates [Saad 2008].

b. Biomédical :

Le but initial de la synthèse de matériaux mésoporeux était de réaliser la réaction catalytique de macromolécules en contrôlant la taille de mésopores. Par conséquent, les applications catalytiques de matériaux mésoporeux comme catalyseurs se développent très rapidement.

Différents systèmes de matériaux mésoporeux ont été synthétisés, y compris les matériaux mésoporeux à base de silice et non siliceux, qui présentent des activités catalytiques élevées [Corma 1997]. De plus, la grande superficie, le volume élevé des pores et la taille des pores accordables des mésopores apportent des matériaux mésoporeux avec des performances élevées dans le traitement de l'environnement, comme l'absorption d'ions de métaux lourds, l'absorption de CO₂ à température ambiante et la transition catalytique [Dong 2012; Guo 2009; Tao 2014].

Récemment, les matériaux mésoporeux montrent les hautes performances en biomédicale, Par exemple, les sphères mésoporeuses creuses synthétisées par un groupe de recherche présentaient une capacité de charge de médicament élevée, un transport de médicament ciblé et une performance d'imagerie diagnostique multimode [Chen 2010 ; Zhao 2008].



c.

Figure I.2 : Schéma d'un système nanotheranostic pour le diagnostic et le traitement de tumeur basés sur la silice mésoporeuse

Pour atteindre cet objectif, le diagnostic précis des maladies spécifiques et la délivrance ciblée de médicaments revêtent une grande importance (figure I.2). Divers nanosystèmes

Chapitre I : Généralités et importances des mésopores

d'administration de médicaments ont été synthétisés à base de la nanobiotechnologie et de la biotechnologie et de la chimie nano-synthétique, y compris les nano-systèmes de matériaux organiques, inorganiques et organiques / inorganiques. Les supports organiques souffrent des inconvénients d'une faible stabilité thermique / chimique et d'une faible capacité de chargement du médicament. Les médicaments seront libérés de manière explosive lors de la désintégration des véhicules organiques, ce qui ne peut pas atteindre les objectifs de libération prolongée de médicament et de traitement continu. Comparativement, les véhicules inorganiques sont caractérisés par une haute stabilité chimique / thermique, une capacité de chargement de médicament élevée et une fonctionnalisation de surface facile, montrant les perspectives d'application étendues en nano-biotechnologie.

Les matériaux mésoporeux commandés possèdent une grande surface spécifique, un volume de pores élevé, une structure mésoporeuse bien définie, une surface intérieure / extérieure facilement modifiée et une excellente stabilité chimique / thermique. Ces caractéristiques indiquent que les matériaux mésoporeux peuvent agir comme d'excellents systèmes de délivrance de médicaments (appelés DDS). Depuis le premier rapport sur la charge du médicament et la libération prolongée de la silice mésoporeuse MCM-41 en 2001 [Vallet-Regi 2001], les matériaux mésoporeux comme porteurs de médicaments ont attiré une grande attention des scientifiques dans le monde [Vallet-Regi 2007].

d. La thérapie photo-dynamique :

La chirurgie, la radiothérapie et la chimiothérapie sont les trois principales approches de traitement pour la tumeur. Ces modèles thérapeutiques inévitablement provoquer les dommages et la mort des cellules normales quand ils retirer et tuer les cellules cancéreuses, conduisant à des effets secondaires graves et des complications. Le développement d'une nouvelle modalité thérapeutique avec un rendement plus élevé et des effets secondaires moins élevés est hautement souhaitable. Comme une nouvelle modalité thérapeutique développée dans les années 1970, la thérapie photodynamique est une technologie prometteuse pour le traitement clinique du cancer. Après l'injection de photosensibilisateurs, ces molécules photosensibilisantes peuvent cibler passivement ou positivement dans le tissu tumoral. Après l'irradiation par la lumière à une longueur d'onde spécifique, les photosensibilisateurs peuvent produire de l'oxygène singulet hautement actif, qui est hautement toxique pour induire la mort des cellules cancéreuses. Comparé à d'autres modalités thérapeutiques, la thérapie photodynamique focalise directement le laser sur la partie de la lésion et déclenche la libération de l'oxygène singulet pour tuer la cellule cancéreuse. Le tissu non exposé à la

Chapitre I : Généralités et importances des mésopores

lumière ne sera pas lésé par l'oxygène singulet toxique. Ainsi, les effets secondaires sont sensiblement atténués.

Du fait que le canal mésoporeux facilite le chargement élevé de molécules invitées, les MSN sont considérés comme les DDS pour encapsuler et transférer les photo-sensibilisateurs pour la thérapie photo-dynamique.

e. Applications catalytiques :

La catalyse hétérogène joue un rôle majeur dans l'industrie chimique où elle est fortement utilisée. L'avantage majeur de la catalyse hétérogène par rapport à la catalyse homogène est de faciliter la séparation entre le catalyseur et les produits formés.

Les matériaux mésoporeux ont fait l'objet de plusieurs travaux de recherche dans le domaine de la catalyse hétérogène dus à leur potentiel élevé. Ce potentiel est dû à leur versatilité, leur grande surface spécifique, leur porosité contrôlable et leur structure bien définie.

1) Catalyseur acides :

L'utilisation des solides mésoporeux comme catalyseur de réactions acide-base nécessite l'insertion d'aluminium dans la structure des MCM. Il a été montré que c'est l'aluminium tétraédrique qui est responsable de l'activité catalytique, le reste de la structure permettant une circulation efficace des espèces chimique transformées et une surface d'échange importante. Dans ce cadre, tous les efforts se sont tournés vers l'augmentation du rapport entre le nombre d'atomes de Silicium et le nombre d'atomes d'Aluminium dans les MCM. Les chercheurs sont arrivés à un rapport de 2. Le problème de la modification de la structure lors de la calcination a ensuite été abordé ; le nombre d'atome d'Aluminium tétracoordinnés diminuant après calcination. Les matériaux mésoporeux ont été largement étudiés en ce qui concerne leur utilisation dans des réactions de craquage et d'hydrocraquage. Malheureusement les inconvénients de la faible acidité et la basse stabilité hydro-thermique des catalyseurs MCM-41 réduisent les avantages de l'accessibilité des pores même pour les grosses molécules. Néanmoins, les catalyseurs MCM-41 montrent une activité substantielle pour les substances encombrantes telles que l'huile de palmier et l'asphaltène [Twaiq 2003 ; Byambajav 2003].les silices FSM-16 mésoporeuses analogues sont actives dans la dégradation thermique du polyéthylène [Uddin 1998].

Pour de petites molécules. Telles que 1-butene, n-hexane n-heptane ou les hydrocarbures cycliques tels que la tétraline et la décaline, l'activité de MCM-41 est très inférieure à celle de

Chapitre I : Généralités et importances des mésopores

la zéolite bêta, et comparable à celle des aluminosilicates amorphes [auroux 2002 ; Eliche 2003]. L'Al-MCM-41 exhibe une meilleure activité dans les réactions de Diels-Alder pour les grosses molécules organiques comparées aux zéolites (ZSM-5, HY) [Onaka 2003]. Dans la réaction du cyclopentadiène avec le crotonaldhyde, MCM-41 greffé par l'isopropoxide d'aluminium montre l'activité la plus élevée comparée à Al-MCM-41 préparé par la méthode directe.

2) Catalyseurs basiques :

La condensation de Knoevenagel par l'utilisation de la MCM-41 non calcinée, la réaction de Michael [Aguad 2000] et de Claisen-Schmidt [Weckhuysen 2000] sont catalysées par des amines où par des solides tels que (HDTMA⁺) Si-MCM-41 et Al-MCM-41 après la neutralisation de la charge négative par Na⁺, Cs⁺.

3) Catalyseur redox :

Il y a de nombreux rapports dans la littérature au sujet des réactions redox sur les matériaux mésoporeux modifiés. Dans beaucoup de cas c'est très difficile d'évaluer la performance de tels matériaux, parce que les conditions de réaction ne sont souvent pas comparables. Les Ti-zéolites, tel que TS-1, les TS-2 et le Ti-β, sont d'efficaces catalyseurs dans l'oxydation d'une variété de composés organiques [Huyberchts 1990, Gontier 1994]. De tels matériaux sont connus depuis le début des années 80. Les matériaux mésoporeux contenant le titane aussi bien que ceux modifiés avec les métaux de transition, le Zr, V, Cr, Mg, Fe, Cu, sont des catalyseurs d'oxydation prometteurs catalyseurs. Ti-MCM-41 a été très tôt, étudié en tant que catalyseur d'oxydation sélective [Corna 1994]. De tels matériaux mésoporeux présentent l'avantage clair d'un grand système de pore permettant l'oxydation d'un plus grand nombre hydrocarbures.

Les catalyseurs Fe/SBA-15 calcinés dans lesquels seulement une faible quantité de Fe³⁺ octaédrique est détectée montre une bonne sélectivité dans les réactions d'oxydation des alcanes, des alcènes et des arènes avec H₂O₂ comme oxydant [Nozaki 2002].

Mn-MCM-41, préparés par méthode d'échange ionique de tensioactif, montrent une activité élevée pour l'époxydation du stilbène [Yonemitsu 1998].

Co-MCM-41 et Ni-MCM-41 sont actifs dans l'oxydation du benzène ou l'oxydation du styrène en phase liquide pour donner le phénol ou l'aldéhyde benzoïque, respectivement, avec du H₂O₂ comme oxydant [Parvulescu 2001, 2002]. La déshydrogénation oxydante (ODH) des alcanes pour obtenir les alcènes par V-MCM-41 a été aussi rapportée [Solsona 2001 ; Sulikowski 2002].

4) Support catalytique :

L'idée est fonctionnalisée MCM-41 par un catalyseur ; ainsi facilitée la circulation des grandes espèces chimiques. Par exemple, les hétéropolyacides come $H_3PW_{12}O_{40}$ qui ont des sites très acides mais une surface interne faible, peuvent être insérés dans MCM-41, ils se dispersent alors dans tout le matériau et ils en résultent une très grande réactivité. Ainsi les réactions d'alkylation des groupements phénols par des oléfines sont beaucoup plus rapides avec un tel matériau qu'avec le HPA pur, et même avec H_2SO_4 . Un tel procédé permet aussi d'augmenter la sélectivité des réactions ainsi catalysées.

MCM-41 est aussi exploité en tant que supports catalytiques pour différents types d'application en greffant des entités actives à partir des métaux nobles [Jungens 1995].

f. Revêtement mésoporeux :

La tendance actuelle pour créer des produits verriers est se pose sur la modification de surface du verre plutôt que sa masse, en la recouvrant d'une couche organique ou inorganique de la fonction désirée. Pour avoir une grande surface spécifique à causé d'augmenter les sites actifs fonctionnalisées et la surface d'échange avec l'environnement.

L'avantages de ces matériaux se repose sur la superficie élevée, la diffusion facile, la distribution étroites des pores (tous les pores se comportent de la même manière), l'épuisement relatif de densité des groupements silanol qui tiennent compte de la dispersion élevée des emplacements actifs (greffées, imprégnées). La recherche du matériel/réaction à placé dans ce que ces propriétés confèrent aux matériaux ordonnés une porte ouverte de catalyseur. [Boilot 2000]

Chapitre II

**Méthodes de synthèse et
techniques d'analyses**

1. Introduction :

Dans ce chapitre on va décrire et détailler les principaux réactifs employés ainsi les différentes voies de synthèse des MCM-41S qui sont employés par les chercheurs. Confirment aux résultats de la synthèse; il est indispensable de caractériser les produits obtenus. Actuellement une variété des techniques permette d'identifier la structure cristalline et la morphologie des pores.

2. Les matériaux aux tensioactifs structurants :

a. Structure :

Les matériaux aux tensioactifs structurants (MTS) sont formés par condensation de silice autour de composés organiques (tensioactifs) qui seront éliminés par la suite pour laisser la place à des pores qui pourront être le siège de réactions chimiques ou physiques contrôlées, les phases obtenus peuvent être, selon le cas, lamellaire, hexagonale ou cubique.[Kresge 1992]. Ces phases sont identifiées par la méthode de diffraction des rayons X

b. Définition du tensioactif :

Les agents tensioactifs utilisés sont des molécules synthétiques ou naturelles, ils se composent d'une tête chargée positivement très **hydrophile** c'est-à-dire soluble dans l'eau et insoluble dans l'huile et une langue chaîne carbonée **hydrophobe** c'est-à-dire insoluble dans l'eau et soluble dans l'huile. Un modèle relativement simple a été proposé par Israelachvili et Al [Israelachvili 1976, 1992] ou la structure de la molécule de tensioactif est assimilée à un cône, la partie hydrophobe est attachée à une tête sphérique qui est la partie hydrophile, deux formes sont possibles (Figure II.01).

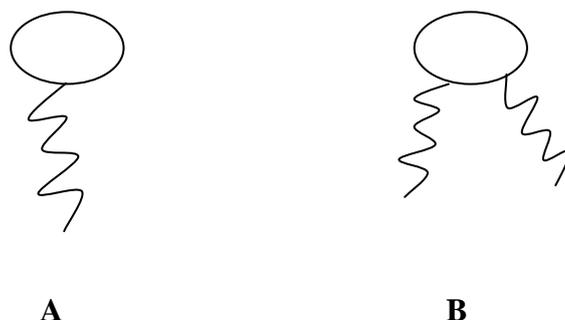


Figure II.01: schéma représentatif d'un tensioactif : (A) cône directe avec une seule chaîne hydrophobe (B) cône inverse avec deux chaînes hydrophobes.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

À l'échelle microscopique lorsqu'un tensioactif arrive au contact de l'eau, les molécules de composé tensioactif ont tendance à s'aligner à la surface de contact entre l'air et l'eau : elles forment un **film interfacial** (Figure II.02). La formation du film interfacial suggère une grande affinité de la tête composée tensioactif avec l'eau.

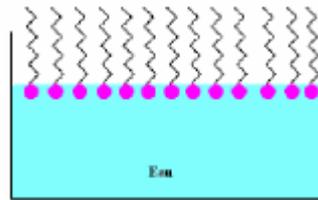


Figure II.02: la formation d'un film interfacial par les composés tensioactifs [Encyclopédie universels 1997].

Si la concentration dans l'eau du composé tensioactif est grande les molécules du composé tensioactif se regroupent pour former des structures sphériques que l'on appelle des **micelles** (Figure II.03). On retrouvera les têtes hydrophiles à la surface de ces sphères et les queues hydrophobes, « bien protégées de l'eau », à l'intérieur.

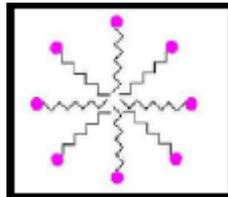


Figure II.03: la formation d'une micelle [Encyclopédie universels 1997].

c. Définition d'une micelle :

La notion de micelles fut introduite pour la première fois par J.W.McBain [McBain 1942] pour désigner des agrégats colloïdaux obtenus à partir des sels d'acides gras en solution aqueuse. Cette découverte n'a été acceptée par le corps scientifique qu'en 1936 quand G.S.Hartely [Hartely 1977] la confirma et en a donné un champ d'étude très vaste. L'une des propriétés la plus utilisée des micelles est leur capacité à solubiliser des produits hydrophobes, en modifiant ainsi leurs propriétés physiques et chimiques.

Une micelle est un agrégat formé par l'auto-association d'un certain nombre de molécules organiques tensioactives, appelées aussi les agents de surface ou encore surfactant (**SURF**ace **ACT**ive age**NT**) [Ali Dahmane 2002].

d. La concentration micellaire critique :

Au voisinage de la concentration micellaire critique **CMC** ou **CMC1**, les micelles sont plus ou moins sphérique et de taille uniforme [Shem1998] et lorsque la concentration en tensioactif augmente, la taille des micelles croit car l'énergie de surface diminue [Shem1998], pour des concentrations supérieures à la **CMC1**, les micelles cessent d'être sphérique et des agrégats cylindriques peuvent se former à partir d'une nouvelle concentration micellaire supérieure à la **CMC1** dite concentration micellaire de transition **CMT** ou **CMC2**.

Au delà de la valeur **CMC2**, les agrégats peuvent avoir plusieurs formes (hexagonales, cubique ou lamellaire) en fonction de la nature du tensioactif, cela a été démontré dans le diagramme de phase illustré dans la figure II.03 de la concentration en fraction de volume du tensioactif CTAB [$C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3^+Br^-$] dans l'eau en fonction de la température, où les différentes structures des agrégats formés au-delà de la **CMC2**, figure II.04

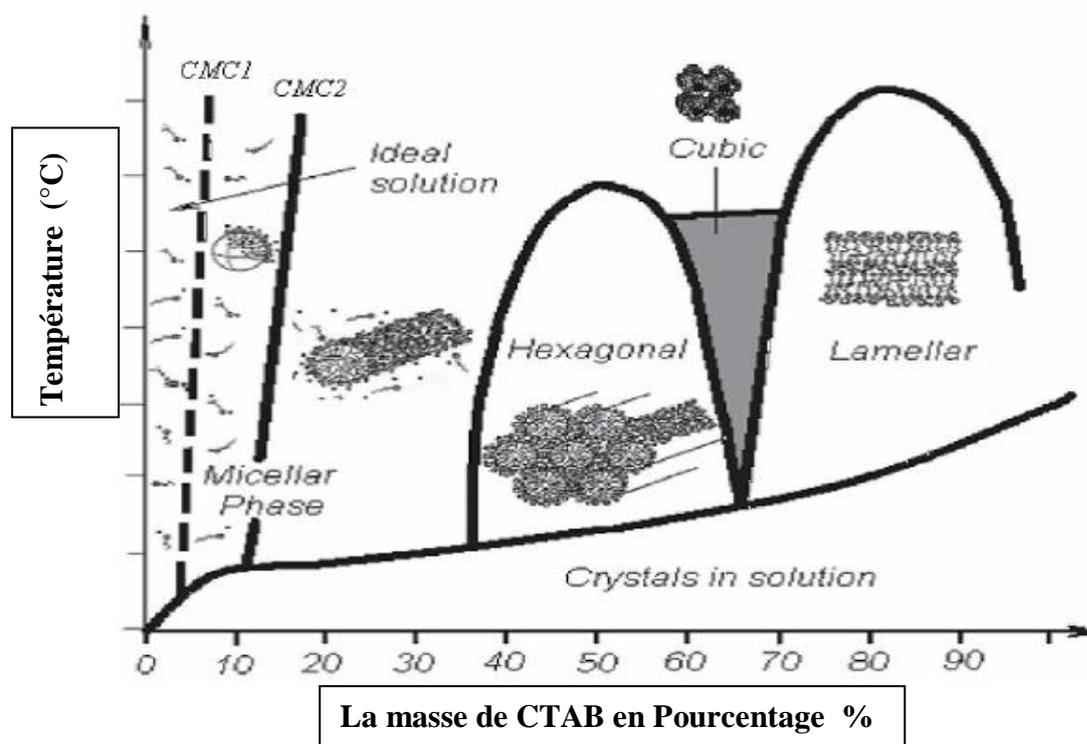


Figure II.04: le diagramme de phase de CTAB-Eau [Marsh 1982].

e. Le rôle du tensioactif :

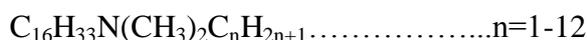
L'architecture finale des matériaux se fondera directement sur la nature des molécules d'agent tensioactif, c'est-à-dire à la morphologie des agrégats micellaires, ainsi la connaissance de la géométrie et de la charge principale polaire des agents tensioactifs est essentielle, où les agrégats micellaires s'organisent selon plusieurs formes différents (micelles, lamelles sphériques ou cylindriques...), permettent la coexistence de deux phases incompatibles.

f. Les différents types du tensioactif :

Les agents tensioactifs qui rentrent dans la préparation des matériaux mésoporeux peuvent être cationiques, anioniques, géminiques (aminiques), neutres (non ioniques) les deux classes les plus utilisés est des surfactants cationiques et anioniques.

1) Surfactants cationiques :

Leur formule chimique est la suivante [Sayari 1996]:



Avec $X^- = Cl^-, Br^-, OH^-$

On distingue les matériaux ordonnés M41S qui sont obtenus à partir d'un tensioactif cationique qui est généralement le Cetyltriméthylammonium Bromure CTABr ($[C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3]^+Br^-$) [Juliette 2005] figures II.05 (A et B) :

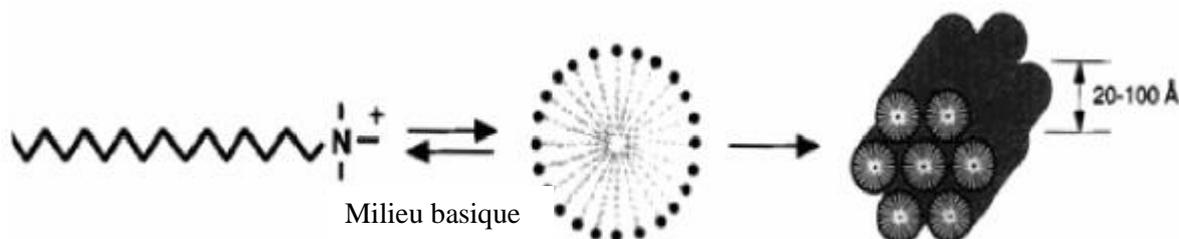


Figure II.05A : Exemple d'un tensioactif cationique ammonium quaternaire à longue chaîne alkyl [Tomas1999].

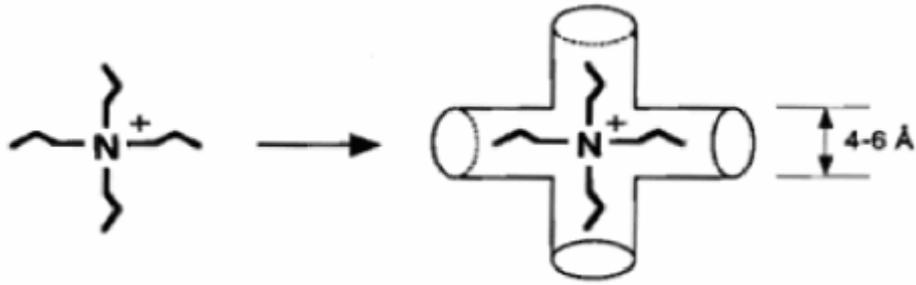
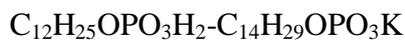


Figure II.05B : Exemple d'un tensioactif cationique ammonium quaternaire à courte chaîne alkyl [Tomas1999].

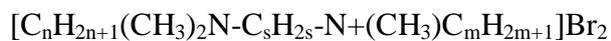
2) Surfactants anioniques :

Leur formule chimique est la suivante [Sayari 1996]:



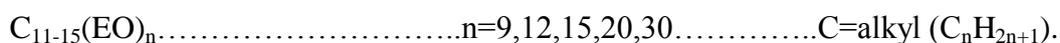
3) Surfactants germaniums ou amines:

Leur formule chimique est la suivante [Sayari 1996]:



4) Surfactants neutres ou non ioniques:

Leur formule chimique est la suivante [Sayari 1996]:



(PEO)₁₃ (PPO)₃₀ (PEO)₁₃: **PolyOxyEthylène – PolyOxyPropylène – PolyOxyEthylène.**

Ces derniers sont de tri bloc copolymère, par exemple des surfactants copolymers comme le PEO (PolyOxyEthylène) neutre, leur solubilité est presque immédiate et favorise la formation des micelles.[Sayari 1997; Raman 1996]

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

On distingue la famille des matériaux MSU-X qui sont obtenus à partir de tensioactifs non ioniques.

3. Synthèse :

a. Principe de la synthèse

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés [Seyedmonir et al 1990 ; Mao et al 1995; Yong et al 1991] :

- 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.

Selon le protocole, la réaction a pu se produire dans un milieu acide ou basique, avec différents rapports silice/agent tensio-actif. Le mélange est agité, vieilli à température ambiante et placé dans un autoclave statique pendant plusieurs heures à 100°C (MCM-41). Le tensio-actif est enlevé soit par calcination ou par extraction.

La synthèse peut être schématisée comme suit:

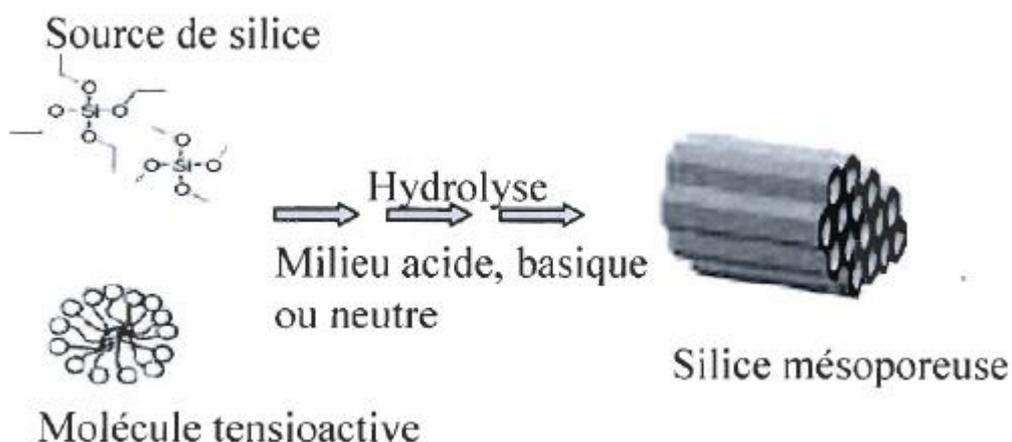


Figure II.06 : Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux [Yong et al 1991]

b. Synthèse de MCM-41 :

Plusieurs méthodes sont connues pour la synthèse du MCM-41.

Selon Beck et al [Beck, Vartuli et al 1992 ; Beck Kresge et al 1992] qui ont découvert ce matériaux pour la première fois en 1992, dont la composition du gel $2.6 \text{ OH}^- : 30\text{SiO}_2 : 6.3\text{CTA} : 8.4\text{TMA} : 382\text{H}_2\text{O}$. Précisément, 200g de $\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{NOH/Cl}$ (CTA) sont combinés avec 2g d'alumine, 100g de silicate de tétraméthylammonium (TMA) et 25g de HiSil (mélange aluminat/silicate). Le mélange est porté sous agitation. Le produit est lavé par l'eau et séché à température ambiante. Ensuite il est calciné à 540°C pendant 1 h sous l'azote, et 6 h sous l'air.

Selon Grün [Grün et al 1999] ont donné un protocole de synthèse rapide et pratique. Dans ce protocole le n-hexadecyl triméthyl ammonium de brome ($\text{C}_{16}\text{TMABr}$, 0.007mol) est dissout dans 50g de l'eau déminéralisée. 13.2g de l'ammoniaque et 60g d'éthanol absolu sont ajoutés à la solution surfactant, la solution est laissé sous agitation magnétique pendant 15 mn. Le TEOS est ensuite ajouté. La solution est mise sous agitation durant 2h après la formation du gel. Le produit est filtrée et lavé par 100 ml de l'eau déminéralisée et 100 ml de méthanol, puis la poudre obtenue est mise à sécher pendant une nuit à 363 K, et calcinée pendant 5 heures à 823 K. (Gradient de température de 1K/mn).

c. Synthèse de MCM-48 :

Selon [JIAN YU et al (2000)] : pour préparer MCM-48, 5.78 g de TEOS (tetraethyl orthosilicate) a été ajouté à une solution aqueuse, contenant 1.01 g de CTAB (cetyltrimethylammonium bromide) et 0.58 g de NaOH et 30 mL d'eau déminéralisée, laissé sous agitation magnétique vigoureuse. Les rapports des réactifs TEOS : CTAB : NaOH : H_2O sont 1.0 : 0.10 : 0.50 : 60. Après 1 heure d'agitation à température ambiante, le gel synthétique résultant a été cristallisé dans des conditions hydro-thermiques statiques à 383 K dans un autoclave pendant 72 h. Plusieurs rapports d'agent tensio-actif/silicium ont été employés, qui sont récapitulé dans le tableau II.01. Les échantillons ont été ensuite recueillis par filtration, Lavés avec de l'eau déminéralisée, séchés à 353 K, et calcinés à 813 K pendant 24 h.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

Tableau II.01 : La composition des mélanges synthétiques et les propriétés physiques des produits ont calciné à 813 K. [JIAN YU et al 2000]

Echantillon	Composition molaire TEOS/CTAB/NaOH/H ₂ O	Type de synthèse	d (nm)	A(BET) m ² /g	V(BJH) cm ³ /g	D(BJH) ^a nm
S05-10R	1.0 : 0.10 : 0.50 : 60	température ambiante	3.31	1153	0.73	1.88
S05-10	1.0 : 0.10 : 0.50 : 60		3.36	1007	0.85	1.91
S05-15	1.0 : 0.10 : 0.15 : 60		3.24	1187	0.84	1.93
S05-20	1.0 : 0.10 : 0.20 : 60		3.19	1281	0.78	1.92
S05-25	1.0 : 0.10 : 0.25 : 60		3.19	1201	0.74	2.04

D(BJH) le maximum dans la distribution de grandeurs de pore de BJH

d. Mécanismes de formation :

La grande ressemblance des structures finales avec les phases cristallines observées dans les solutions des tensioactifs purs donne la formulation du mécanisme (LCT) {liquid cristal templating} où la silice polymérisée sur la surface des phases liquides cristallines formées par l'agrégation du tensioactif [Zhang et al 1998]. Cependant les chercheurs n'ont toujours pas pu expliquer le fait que la synthèse des matériaux mésoporeux soit réalisée avec des concentrations faibles pour la formation des cristaux liquides [Auvray et al 1989]

Cependant un mécanisme alternatif a été proposé sous différents modèles, il suggère que l'interaction entre les silicates et les tensioactifs agit comme une force qui conduit à la formation de structures qui déterminent la nature finale des matériaux mésoporeux.

Dans la littérature, divers mécanismes ont été proposés pour expliquer la formation des matériaux mésoporeux [Kresge et al 1993 ; Carvalho et al 1997; Reddy et al 1997], dans ce cas on a choisi quelques modèles sur le mécanisme de formation de la MCM-41 qui sont décrit ci-dessous :

1) Modèle de Beck et al (1992) :

Beck et al [Beck, Vartuli et al 1992] ont proposé trois étapes de synthèse de la MCM-41 :

1/Formation de micelles sphériques. 2/Arrangement hexagonale de micelles. 3/Polymérisation de la silice sur les micelles cylindriques (Figure II.07). Cependant, les inconvénients de cette voie de synthèse ont été précisés par Cheng et al [Cheng et al 1995] selon lui la phase cristalline hexagonale ne se forme pas au-dessous de 40% de concentration d'agent tensioactif.

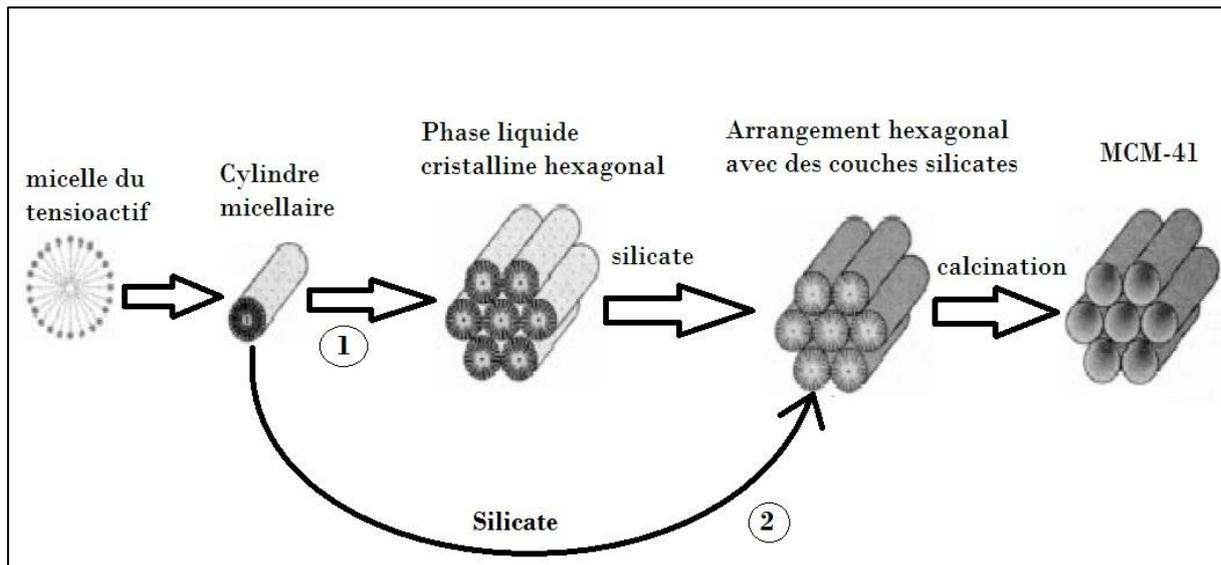


Figure II.07 : Mécanisme de formation de MCM-41 proposé par Beck et al (1992) 1) TLC et 2) auto-assemblage [Beck, Vartuli et al 1992].

2) Modèle de Chen et al (1993) :

Chen et al [Chen et al 1993] ont étudié le mécanisme de formation en utilisant les techniques d'analyses de DRX, la RMN de silicium 29, RMN d'azote, et analyse thermogravimétrique (TGA), ils ont observé que : la concentration en surfactant utilisé pour certaines de ces synthèses était très inférieure à celle requise pour la formation d'une phase liquide cristalline, et que seuls des cylindres isolés étaient obtenus. Sa version de mécanisme suggère la formation de 2 à 3 monocouches de silicates sur les cylindres micellaires isolés, et que lors du chauffage en condition hydrothermale, la condensation de ces espèces silicatées chargées entamerait éventuellement l'agencement hexagonal structurés des cylindres de surfactants. C'est le mécanisme connu sous le nom de « *Silicate Anion Initiated LCT* » (Figure II.07).



Figure II.08 : Mécanisme de « *Silicate Anion Initiated LCT* ». proposé par Chen et al (1993) [Chen et al 1993].

3) Modèle de Firouzi et al (1995) :

En 1995, Firouzi et al [Firouzi et al 2000] présentent un modèle nommé « *Silicatropic Liquid Crystals* » (SLC) suivant des études réalisées par les RMN ^1H et RMN ^{14}N dans des conditions de synthèses qui inhibent la condensation des espèces silicatées (pH = 14, faible température). Dans ces conditions, la solution micellaire de CTABr se transforme en phase hexagonale en présence des anions silicatés D4R (*double four-ring*). Les anions silicatés seraient échangés avec les contre ions halogènes (Br^-) du CTABr, formant une phase du type « *Silicatropic Liquid Crystals* » (par analogie avec la « *lyotropic liquid crystalline phase* » lors de la solubilisation de CTABr en milieu aqueux), caractérisée par des cylindres de surfactants incrustés d'espèces D4R silicatées. Ces dernières agissent telles des électrolytes qui sont connus pour transformer les phases de micellaires, et ainsi favoriser l'assemblage des cylindres en une phase liquide cristalline (Figure II.09). La nature de la SLC est illustrée par une transition réversible des phases lamellaires \leftrightarrow hexagonale en présence des D4R. Lors du chauffage, favorisant les réactions de condensations des unités D4R, une transition irréversible en phase hexagonale du type MCM-41 est observée. Cette hypothèse abonde dans le sens d'un mécanisme purement coopératif entre les espèces silicatées le surfactant.

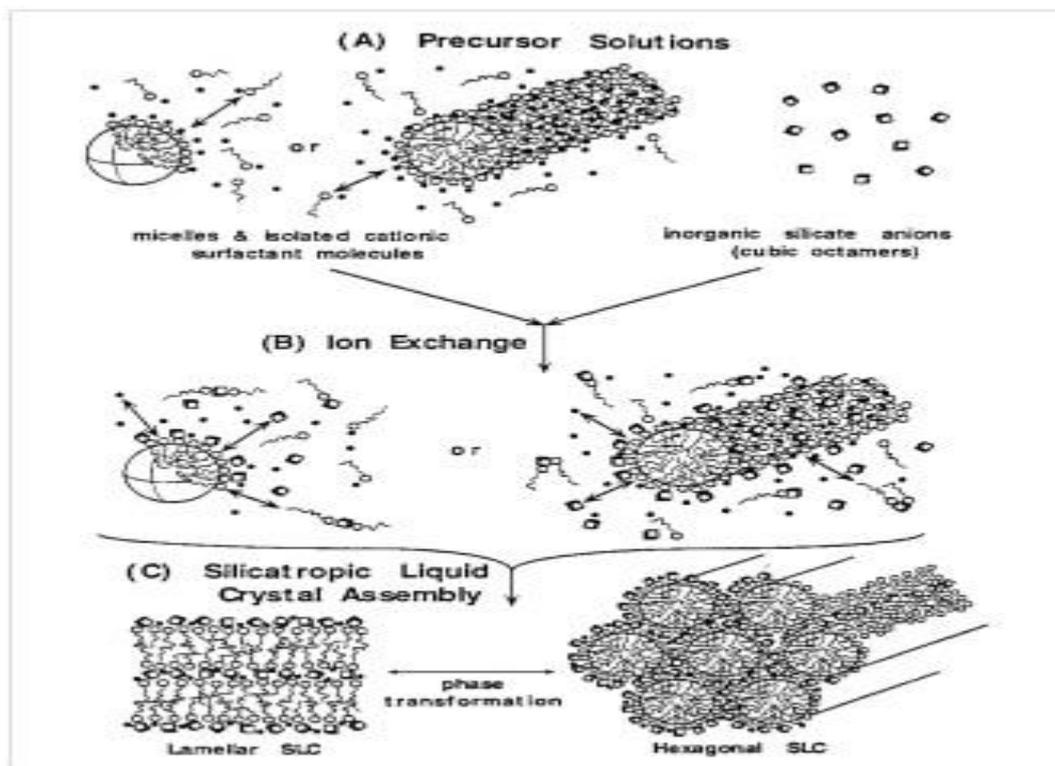


Figure II.09 : Représentation du mécanisme dit « *Silicatropic Liquid Crystals* » (SLC) [Firouzi et al 2000].

4) Modèle de Galarneau: [Galarneau et al 1998]

Pour parfaire la connaissance des processus de croissance des MTS, les chercheurs ont souvent recours à des techniques originales dans l'étude des matériaux. Parmi celles-ci on peut citer les méthodes d'exploration *in situ* qui tiennent une place particulièrement importante.

En effet, les étapes initiales de germination et de croissance se traduisent par des échanges ioniques, des déplacements d'équilibre et par une dynamique d'interactions ion/molécule organique structurant et/ou par une dynamique des systèmes colloïdaux. Ces facteurs sont fondamentalement perturbés par les manipulations qui visent à mettre l'échantillon sous la forme adéquate permettant la mesure (filtration, lavage, séchage) lors de l'utilisation des techniques comme la DRX, la volumétrie d'azote et la RMN. D'autres méthodes telles que la spectroscopie RPE (résonance paramagnétique électrique) et la fluorescence sont appliquées à l'étude de ces problèmes. Toutes les deux présentent le double avantage d'utiliser des sondes qui permettent la prospection de l'intérieur des systèmes hybrides organique/inorganiques. La RPE utilise généralement comme sonde des radicaux libres stables de la famille des

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

nitroxides. Dans le cas du mécanisme des MTS, les étapes principales de cette synthèse ont été mises en évidence par fluorescence et RPE. (Figure II.10)

- Dans un premier temps – durée trois minutes environ – les ions bromures (qui sont les contre-ions des ammoniums quaternaires du tensioactif) ont 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 prêle.

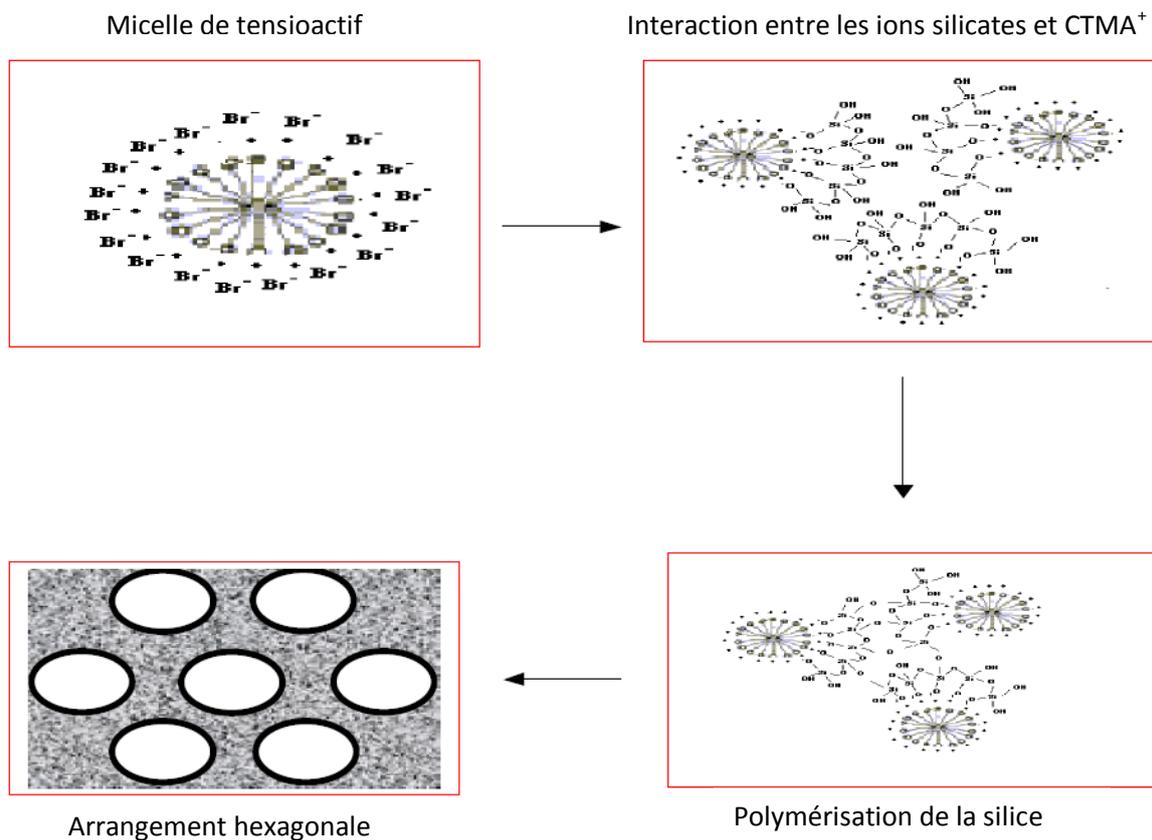


Figure II.10 : schématisation du mécanisme de formation proposé par [Galarneau et al 1998].

e. Voies de synthèse :

Six différentes voies de synthèse ont été aisément utilisées pour préparer les matériaux mésoporeux sous différentes conditions de pH, de température et d'agents tensio-actifs [Huo 1994 ; Tanev 1995 ; Behrens 1996].

Ces voies reflètent l'interaction moléculaire entre le matériel inorganique et les groupes principaux polaires d'agent tensio-actif. Les voies sont S^+I , S^-I^+ , $S^+X^-I^+$, $S^-X^+I^-$, $S^{\circ}I^{\circ}$ et S-I où S est l'agent tensio-actif, I est la phase inorganique et X est le contre-ion.

Et comme on peut les regrouper en trois types d'interactions :

➤ **Interactions électrostatique** : [Linden et al 1998; Juliette 2005/2006]

(S^+ , I^-) : en utilise des tensio-actifs cationiques qui interagissent avec des espèces inorganiques anioniques pour diriger la structure (EX : **MCM-41**, **MCM-48**).

(S^- , I^+) : Un tensio-actif anionique et la phase inorganique cationique.

(S^+ , X^- , I^+) : Tensio-actif cationique et phase inorganique cationique, le contre-ion du tensioactif est resté dans le composé final. (Ex : **SBA-3**) [Goletto1999]

(S^- , X^+ , I^-) : Tensioactif anionique et phase inorganique anionique, le contre-ion du tensioactif est resté dans le composé final.

➤ **Interaction par liaison hydrogène** : [Bagshaw et al 1996; Tanev et al 199 ; Zhang et al 1996]

(S° , I°) : Le tensioactif est non ionique et le précurseur inorganique est un alkoxyde, (Ex : **MSU**).

(S^- , X^+ , I^-) : Le tensioactif est remplacé par une amine à longue chaîne (Ex : **HMS**).

➤ **Interaction par liaisons covalentes** : [Linden et al 1998]

(S, I) : Un précurseur hybride organique/inorganique est crée en début de synthèse (Ex : **TMS1**).

(S, I) : Une longue chaîne hydrophobe est déjà contenue dans le précurseur inorganique avant la polymérisation.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

Les MTS sont synthétisés en mélangeant à une solution micellaire de tensioactifs une solution de précurseurs inorganiques. Les tensioactifs peuvent être du type cationique, anionique, non ionique ou des amines (Figure II.11).

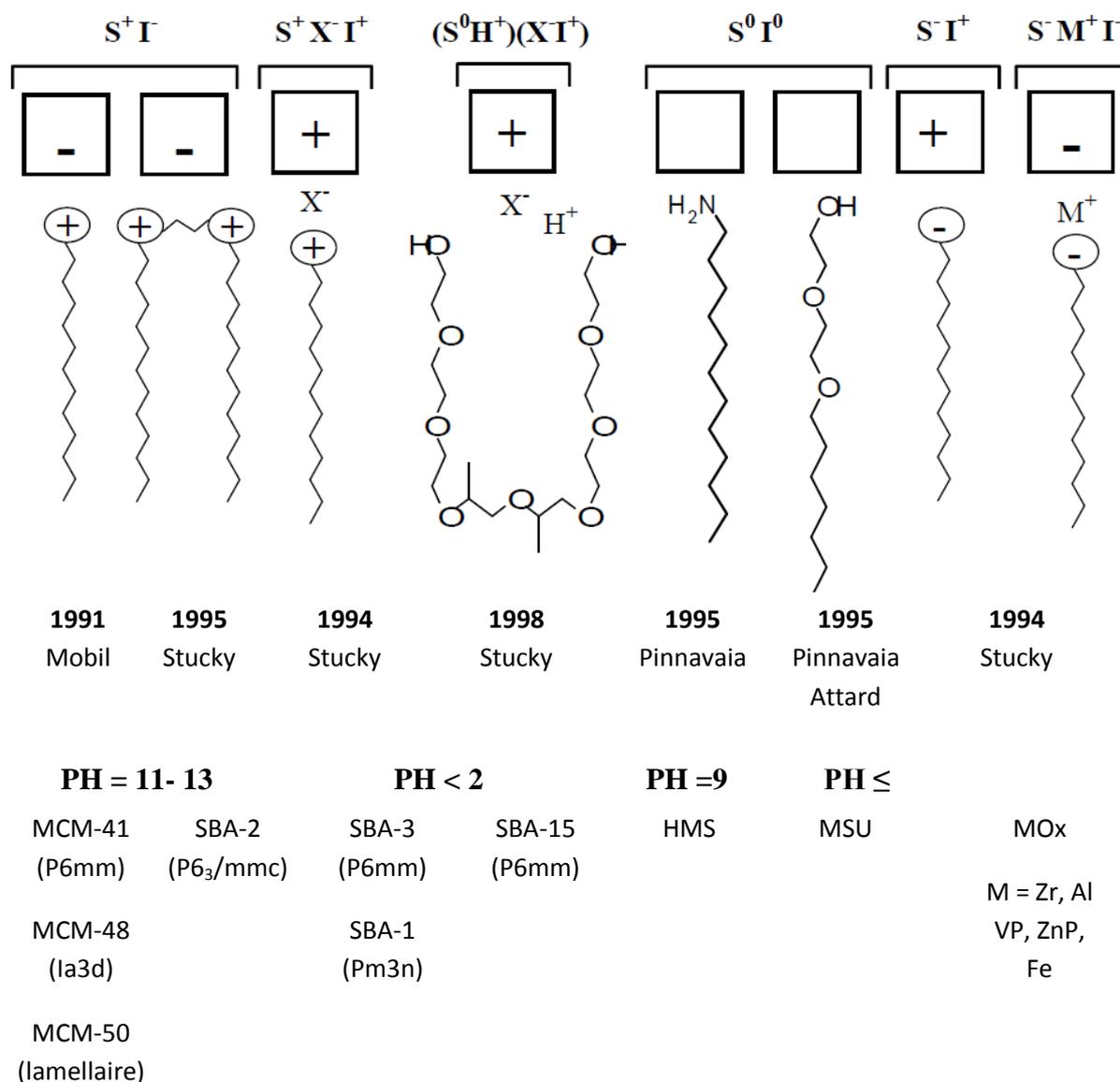


Figure II.11 : Arrangement générale des interactions entre les agents tensioactifs (S) et les espèces inorganiques (I). Les groupes qui ont proposé les voies originales sont cités, avec quelques exemples des phases formées et états de synthèse [Huo, Firouzi et al 1994].

f. Paramètres affectant la synthèse :

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 du tensioactif, de la nature du co-templote et de la température de synthèse.

1) Effet de source de silice :

La source de silice utilisée influe fortement sur la cinétique de formation de la MCM-41, les résultats obtenus montrent que la fumée de silice et le gel de silice précipité donnent des meilleurs résultats. Il a été prouvé que le taux de réaction est identique d'un échantillon à l'autre. Parmi ces sources la fumée de silice a permis de synthétiser une MCM-41 ayant la meilleure structure poreuse [Zhao 1998].

2) Effet d'ajout d'acide :

Une étude récente [Luechinger et al 2003] sur l'effet du pH dans la synthèse des matériaux mésoporeux de type MCM41 a montré qu'en utilisant le TEOS come source de silice et l'acide sous forme acide acétique pour une température de synthèse à 100°C, la formation de MCM-41 est plus rapide par rapport à celle qui décrite par [Galarneau et al 1998].

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.

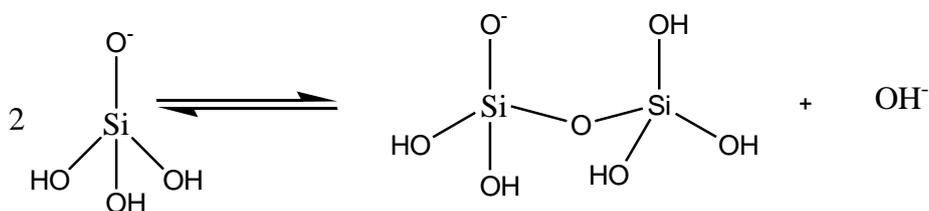


Figure II.12 : l'équilibre de la polymérisation/dépolymérisation des espèces silicates.

L'ajout de l'acide facilite la formation des parois silicate autour des micelles par la formation des liaisons covalentes Si-O-Si et la diminution du pH (augmentation d'acidité). 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 figure II.13. 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 température élevée (Calcination) par élimination d'eau. Donc l'ordre structural de MCM-41 peut être amélioré durant l'étape de calcination, si le traitement acide appliqué est approprié.

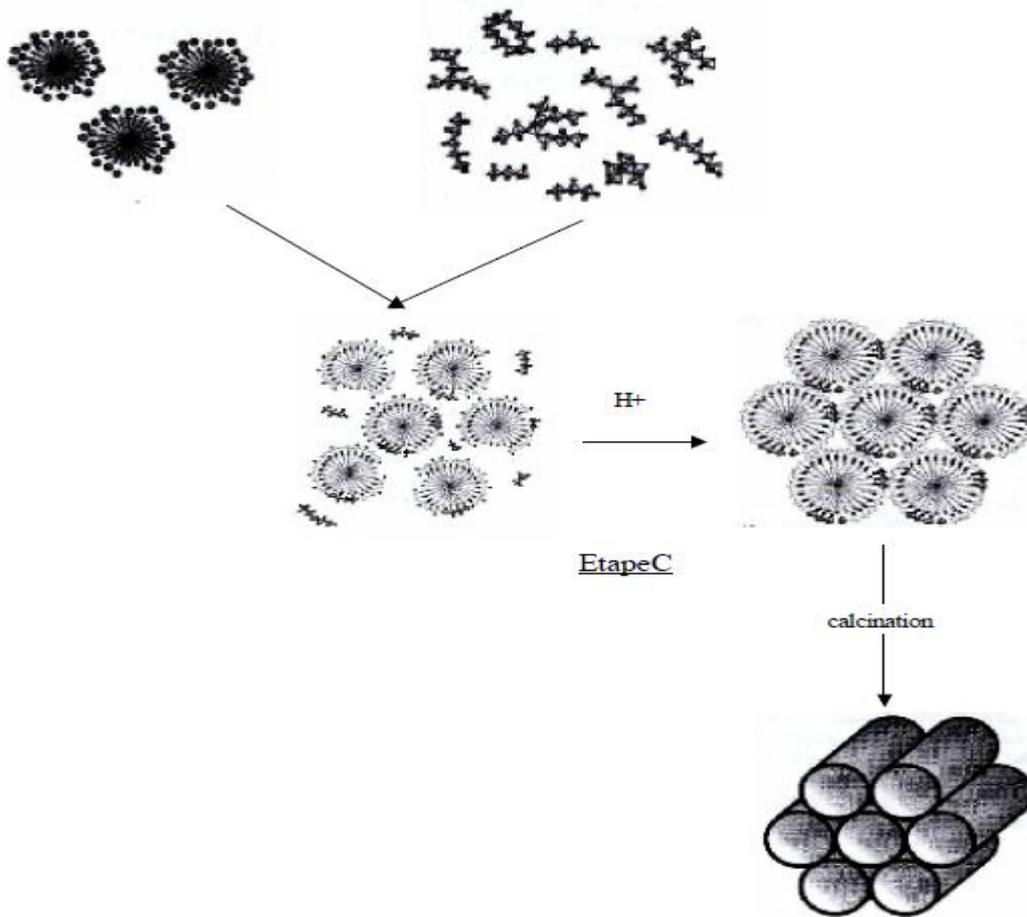


Figure II.13 : schématisation de mécanisme de formation selon [Luenchinger et al 2003]

3) Effet de la longueur de la chaîne alkyle de l'agent structurant et structure des surfactants :

Les micelles de surfactants s'arrangent en différentes microstructures sphérique, globulaires ou cylindriques, mais des vésicules sphériques irrégulières, des bicouches tubulaires ou des structures lamellaires sont le plus souvent rencontrées [Champion et al 1995].

Le volume intérieur des micelles dépend de la forme des micelles et du nombre d'agrégation (nombre de monomères constituant la micelle). Généralement, une micelle nécessite de 50 à 100 monomères pour la formée [Christofi et Ivshna 2002].

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

Le nombre d'agrégation augmente quand l'aire de la section transversale de la partie hydrophile (a_h) diminue (Figure II.14). Quand le nombre d'agrégation augmente, le volume intérieur de la micelle augmente.

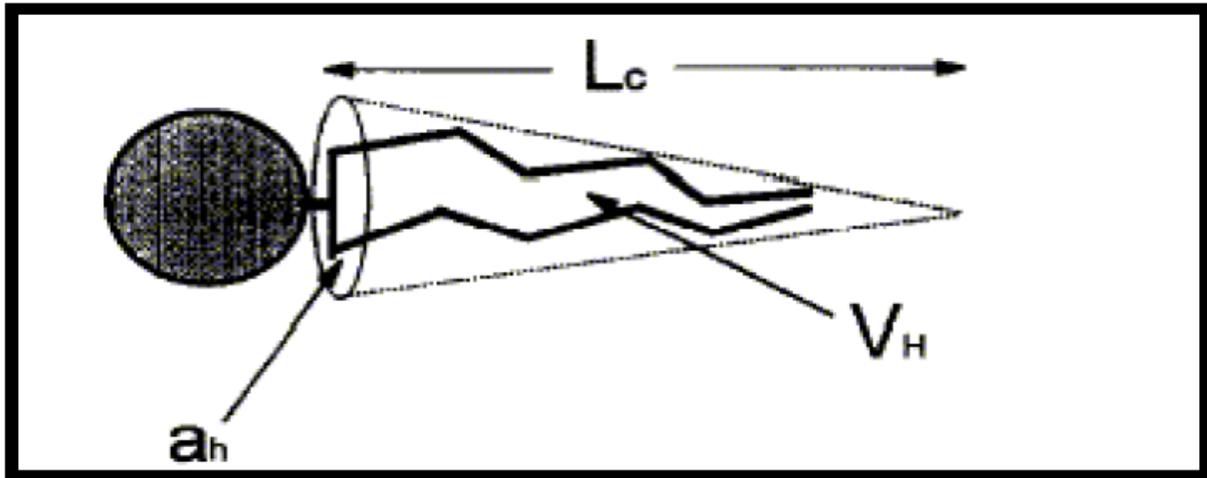
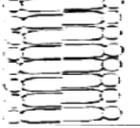
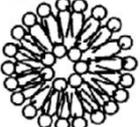


Figure II.14 : schéma représente les paramètres physiques d'un surfactant.

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. A l'aide d'une approche géométrique, la forme de la micelle peut être déterminée par le rapport $V_H/(a_h \cdot L_c)$ [Bai et al 1998]. Si ce rapport est inférieur à $1/3$, la micelle est de forme sphérique.

Dans le tableau II.02, les différentes structures micellaires obtenues d'après la valeur du « paramètre d'assemblage critique » sont présentées. [Langevin 1992; Israelachvili 1987]

Tableau II.02 : paramètre d'assemblage critique.

>1.0		Micelle inversée	
1.0		Bicouche plane étendue	
0.5-1.0		Vésicule et bicouche flexible	
0.33-0.5		Micelle cylindrique	
<0.33		Micelle sphérique ou elliptique	
PAC	Type de tensioactif	Structure	Représentation schématique

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 II.03) résume tous les résultats [Kleitz et al 2003].

Tableau II.03 : influence de la longueur de chaîne alkyle sur les paramètres physicochimiques.

Matériaux	a_0	SBET (m ² /g)	VPore (cm ³ /g)	D (Å)	C (Å)
C12-MCM-41	3.51	1035	0.51	25.5	14.5
C14-MCM-41	3.82	1100	0.61	28.9	17.0
C16-MCM-41	4.16	1130	0.78	33.1	17.0
C18-MCM-41	4.80	995	0.79	38.3	19.0

a_0 : paramètre de la maille hexagonale ; D : diamètre des pores ; C : épaisseur des parois.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

La taille des pores est contrôlée par l'utilisation des tensioactifs avec des longueurs de chaînes variables :

- Une chaîne de 8 carbones donne des pores de 18 Å.
- Une chaîne de 16 carbones donne des pores de 33 Å.
- Une chaîne de 18 carbones donne des pores de 38 Å.

4) Effet de l'ajout d'agent Co-structurant :

Lin .w [Lin et al 1999] ont synthétisé la Si-MCM-41 et l'Al-MCM-41 en utilisant des nouveaux agents co-structurants tels que le Méthylamine, le Diméthylamine, l'Éthylamine, le Diéthylamine au lieu le NaOH et le TMAOH. Ils sont réussis à :

- Synthétiser des matériaux de bonne qualité en utilisant des bases faibles (les amines).
- Facilite l'incorporation de l'aluminium en absence des cations alcalins.

5) Effet de la calcination :

La calcination est un facteur très important qui peut affecter les paramètres du matériau. Kleitz et al, en suivant l'effet de calcination à 550 °C sur les MCM-41 pendant 5 h. Ils ont remarqué que l'unité de la maille diminuée après calcination [Kleitz et al 2003]. Selon Montes la décomposition du tensioactif passe par trois stades [Montes et al 1998] :

- premier stade 30-360°C correspond à la décomposition de l'amine primaire.
- Second stade 390-400°C correspond à la cassure de la chaîne alkyle.
- Troisième stade 550-700°C correspond à l'élimination du tensioactif.

6) Influence de la nature des cations de l'agent co-template :

Des travaux ont été réalisés sur l'interface de la nature des cations. Ils ont montré que les cations d'alkyl d'ammonium quaternaires jouent un rôle très important dans la synthèse de MCM-41 affectant soit la chimie du gel (source basique), soit agissant comme paramètre conducteur de formation (effet co-template), donc, la présence des cations (TMA^+ ou TEA^+) est nécessaire pour former MCM-41 [Corma et al 1999, Matthaël et al 1998]. Corma et al confirment que la présence d'ion (TMA^+) pour la synthèse de MCM-41 est indispensable, ainsi que la présence de (TEA^+) ou Na^+ mais les résultats obtenus sont moins ordonnés. [Corma et al 1999].

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

Des travaux réalisés au niveau du laboratoire de chimie des matériaux à l'université d'Oran [Ali-Dahmane 2002] ont montré que l'utilisation des co-templates TMA^+ , TEA^+ est nécessaire particulièrement dans le cas où la source de silice est non ionique (fumée).

7) Influence du pH :

Le pH joue un rôle très important dans la formation des micelles et la polymérisation des silicates. Partant de la composition molaire suivantes : 4,5 Na_2O : 30 SiO_2 : 5,2 CTMACI : 2500 H_2O , le pH du gel est ajusté par addition d'acide nitrique ou d'hydroxyde de sodium, la température et le temps de réaction sont fixés à 100°C et 4 jours respectivement [Zhao.X et al 1998a]. Les matériaux de type MCM-41 peuvent être synthétisés en milieu acide et en milieu basique mais il est important de noter que le matériau synthétisé en milieu acide est parfois concurrencé par les MCM-48. A pH élevé, des phases condensées telles que l'octamère cubique $[(\text{CTMA})\text{SiO}_2.5]_8$ apparaissent. En milieu neutre est lorsque le pH est autour de 7, aucune phase ordonnée n'est détectée (l'état amorphe), car la vitesse de dissolution est très faible ce qui rend l'assemblage des phases organique/inorganiques très lent [Zhao.X et al 1998b].

Une étude cinétique réalisée par [Su et al 2001] 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 favorise 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 : $\text{MCM-41} \longrightarrow \text{MCM-50} \longrightarrow \text{phase amorphe}$.

Ces résultats sont tout à fait en accord avec ceux de [Cheng et al 1997].

Récemment Gaydhankar ont montré la possibilité de synthétiser des silices mésoporeuses à température ambiante par l'utilisation de silicates d'éthyle comme source de silice [Gaydhankar et al 2007]. Jian Yu a synthétisé l'Al-MCM-41 à température ambiante par l'ajout d'acide pendant la synthèse [Jian Yu et al 2000].

4. Technique d'analyses :

Après la synthèse il est indispensable de caractériser les produits obtenus, actuellement des techniques très variées permettent de mieux identifier la structure cristalline et la morphologie des pores, celles qui sont souvent utilisées sont : la diffraction des rayons X, les mesures d'adsorption de gaz, la RMN du solide, la spectroscopie IR, la microscopie électronique à transmission et à balayage (MET, MEB), l'ATD, l'ATG...etc. nous allons illustré quelque méthodes d'analyses telles que :

a. Diffraction des rayons X :

L'analyse de diffraction des rayons X permet de caractériser des cristaux et de connaître leurs structures, l'application de la méthode de caractérisation d'un matériau fondamentalement amorphe semble être plutôt inutile, puisque la DRX est toujours employée pour atteindre l'information sur les matériaux cristallins. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et examiner l'**intensité** des pics de diffraction RX qui sont tracées en fonction de l'angle 2θ du faisceau. La courbe obtenue se nomme un « diffractogramme ».

Cette méthode est l'une des principales techniques de caractérisation des solides cristallins. Elle présente l'avantage d'être rapide, non destructive, permet d'identifier les phases solides présentes dans les échantillons ainsi d'évaluer leurs cristallinités en se basant sur l'intensité et la forme des pics de diffraction qui caractérisent chaque solide cristallin. La symétrie du solide peut être vue par la position et l'intensité relative des réflexions obtenues. La figure II.15 donne un exemple de diffractogramme RX de la famille M41S (MCM-41, MCM-48, MCM-50).

Pour les matériaux mésoporeux, les réflexions dans la poudre DRX sont obtenues dans un intervalle de gamme : $0,5 < 2\theta < 10^\circ$ et la distance moyenne entre les pores (diamètre de pore + l'épaisseur des parois) peut être calculée par la position de la première réflexion selon la loi de **Bragg** [Kruk et Jaroniec 1999] qui est la suivante :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n\lambda \quad (\text{équation 01})$$

d_{hkl} : Distance entre 2 plans d'indice de Miller (hkl) en Å ou nm

θ : Angle de Bragg

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

λ : Longueur d'onde du rayonnement en Å ou nm.

n : est l'ordre de la réflexion.

Le paramètre de maille a_0 pour un **système cubique** est calculé selon la formule suivante :
[Jihong et al 2002]

$$a_0 = d_{hkl} (h^2+k^2+l^2)^2 \quad (\text{équation 02})$$

Pour un système hexagonal le paramètre est calculé selon la formule suivante :

$$a_0 = 2 \times d_{100} \div \sqrt{3} \quad [100] \quad (\text{équation 03})$$

1) Caractérisation des M41S par diffraction des rayons X :

Les échantillons sont analysés en utilisant un générateur de rayons X de type PHILIPS PW 170, équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) ou le cobalt ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$). [Beck Vartuli et al 199215], pour ces matériaux **M41S**, le domaine observé de l'angle 2θ est compris entre 2 et 10° où la **MCM-41** (figure II.15), présente généralement les pics très intenses avec 2θ compris entre 2 et 3° correspondant aux réflexions (100), d'autres pics apparaissent vers 2θ compris entre 4 et 6° moins intenses attribués aux réflexions (110), (200) et (210). **La MCM-48** (figure II.15), présente un diffractogramme identifié par quatre pics, un pic très intense attribué à la réflexion (211) vers 2θ entre 2 et 3° et un sou pic de 2θ attribué à la réflexion (220), et vers 2θ entre 4 et 6° deux pics moins intense attribués aux réflexions (420) et (332). **La MCM-50** (figure II.15) représente généralement un pic très intense avec 2θ compris entre 2 et 3° correspondant aux réflexions (100), un pic moins intense qui apparaît vers 2θ compris entre 4 et 5° attribué aux réflexions (200).

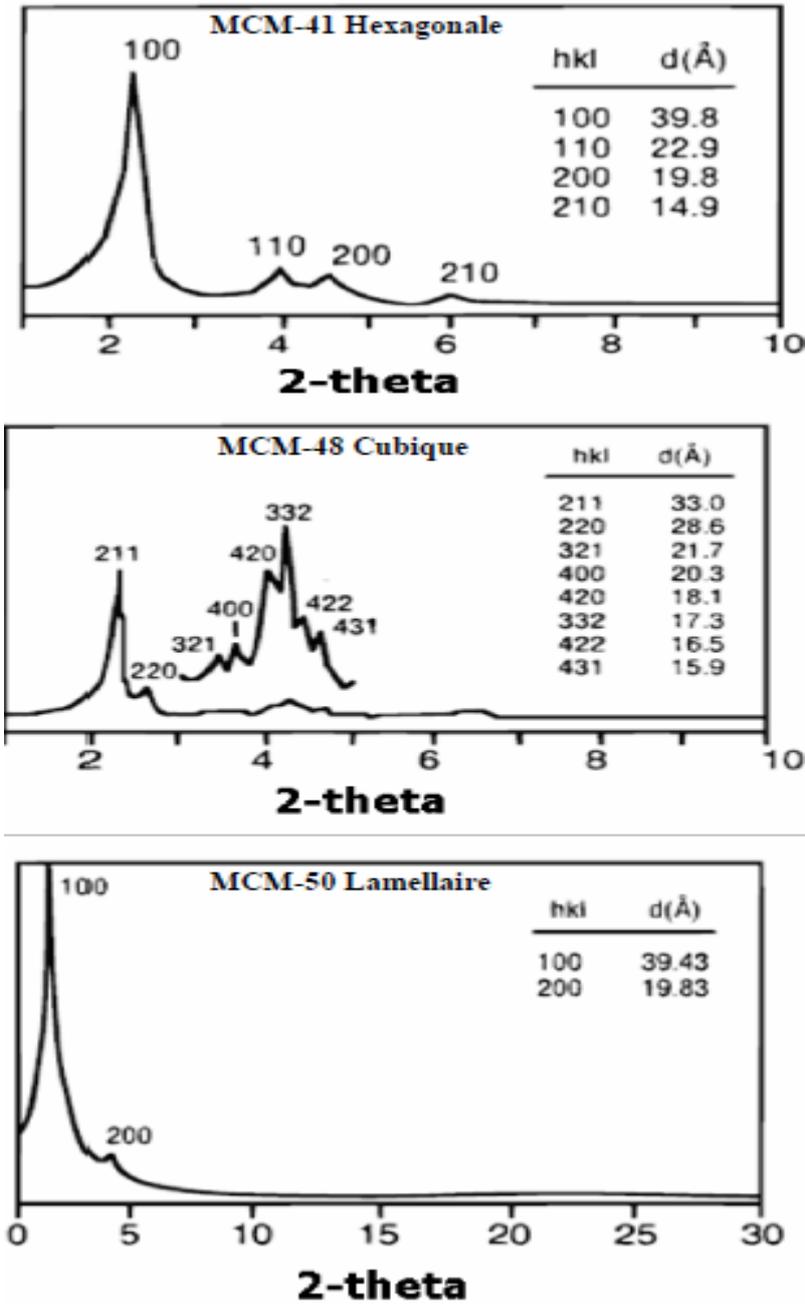


Figure II.15 : Les diagrammes de diffraction des rayons X de MCM-41, MCM-48 et MCM-50. [Thomas et al 1999]

b. Mesure d'adsorption :

1) Isotherme d'adsorption : [Abdelbassat. SLASI 2002]

La physisorption de l'azote est probablement la méthode de caractérisation la plus importante dans ce travail, car l'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est généralement destinée à fournir des informations qualitatives sur la surface et le volume spécifique ainsi que la structure poreuse du solide (distribution et géométrie de pore). La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température T , de la pression de la vapeur P , et de la nature du gaz et du solide ($N_a = f(p), T, \text{gaz}, \text{solide}$) (1)

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression ($N_a = f(p)$), gaz, solide (2)

Habituellement, non seulement l'adsorption du gaz est mesurée mais également la désorption. Celle-ci est mesurée de la même manière. Dans quelques isothermes obtenues l'adsorption se produit à des pressions très élevées que la désorption (figure II.16). Ce phénomène est connu par l'hystérèse ou une isotherme irréversible. Les points pris pendant l'adsorption désignent sous le nom de la branche d'adsorption et points mesurés pendant la désorption comme branche de désorption.

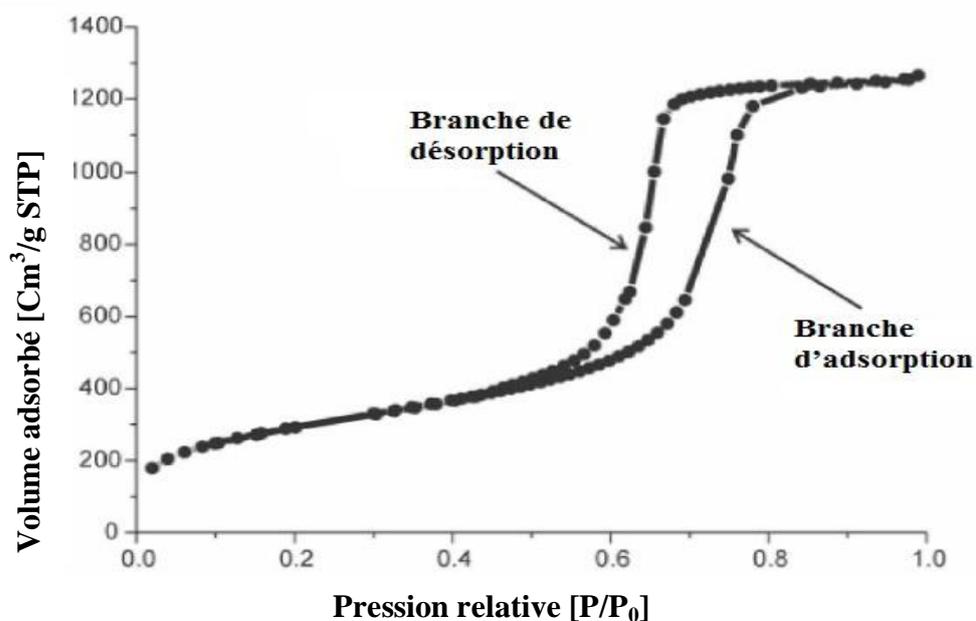


Figure II.16 : L'isotherme de physisorption d'azote a mesuré à la température d'azote liquide (77K) [Marco Bruno Lüchinger 2004].

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

Pour faciliter l'interprétation des isothermes de l'adsorption six isothermes ont été définies par IUPAC (figure II.17) [Rouquerol et al 1999] [Kruger et al 1988] :

L'isotherme de type I : Correspond à des solides non poreux ou entièrement **microporeux**, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 2 nm. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, l'adsorption se fait à des pressions relativement basses du à la forte interaction entre l'adsorbat et les parois des pores.

Les isothermes de type II et III : correspondent à des solide possédant des pores de diamètres supérieurs à 50 nm qui caractérise les solides **macroporeux**. Ils sont réalisés à basse pression, ou la formation de multicouches de molécules est observée.

Les isothermes de type IV et V : correspondent à des solides possédant des pores de diamètre compris entre 2 et 50 nm qui caractérise les solides **mésoporeux**, l'adsorption typiquement macroporeuse se fait relativement à basse pression, puis à haute pression. L'adsorption conduit à la formation d'une multicouche qui provoque une condensation, menant à une forte augmentation du volume d'adsorption.

L'isotherme de type VI : Caractérise les solide **ultra microporeux**.

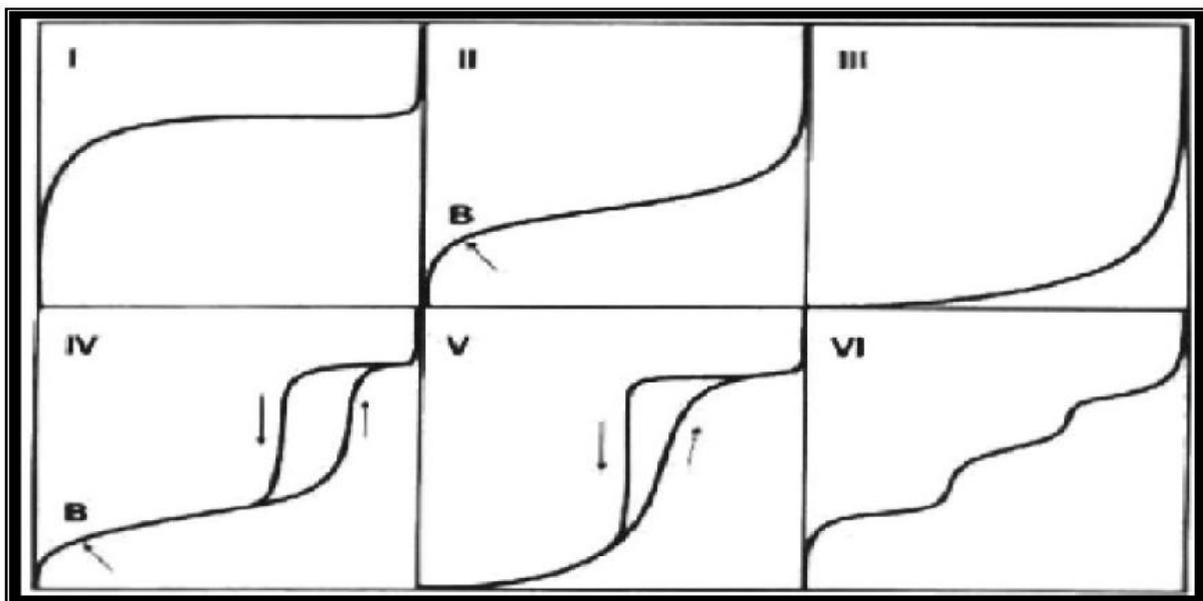


Figure II.17 : Les principaux types d'isotherme de physisorption selon IUPAC [Rouquerol et al 1999].

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

La désorption est le phénomène opposé à celui de l'adsorption et se produit après saturation de l'adsorbat. Cependant l'évaporation dans les mésopores se produit à une pression plus basse que celle de la condensation capillaire provoquant une hystérèse (un non chevauchement de la courbe d'adsorption et de désorption). En fonction de la forme des pores, on s'accorde à dénombrer 4 types d'hystérèses nommées H1 à H4 selon la classification IUPAC [Kruger et al 1988].

L'hystérèse de type H1 pour les échantillons présentant une distribution étroite de pores de taille uniforme. **L'hystérèse de type H2** pour les 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). C'est peut être le cas des pores associés à des particules sphériques. **L'hystérèse de type H3** concerne les échantillons composés d'agrégats de particules plates ou contenant des pores en fente uniforme. **L'hystérèse de type H4** pour les échantillons également composés de pores en fente non uniforme mais dont la distribution de taille de pores microporeux. (Figure II.18).

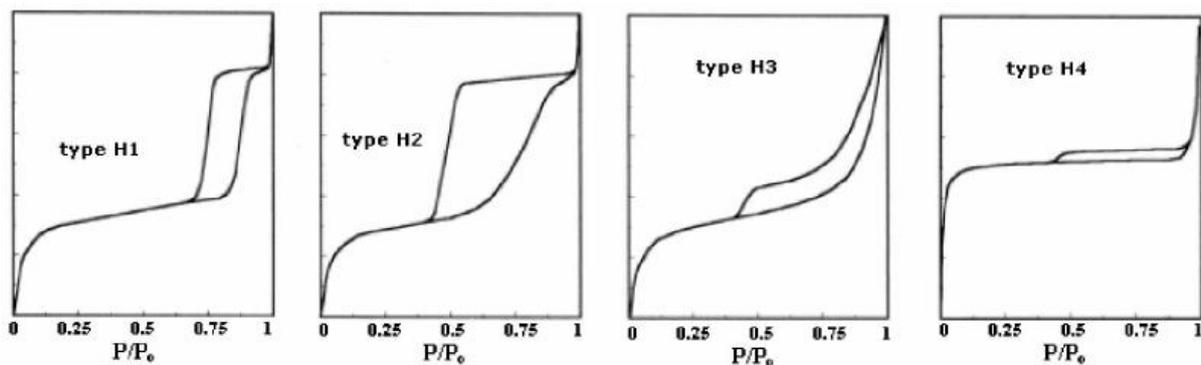


Figure II.18 : les quatre types d'hystérèses selon IUPAC [Kruger et al 1988].

2) Théories de l'adsorption : [Abdelbassat SLASI 2002]

Théorie de Langmuir et BET :

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée en 1918 par Langmuir [Langmuir 1918]. Le modèle repose sur trois hypothèses :

- l'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche.
- Tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

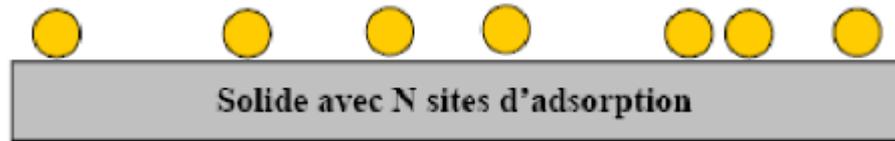


Figure II.19 : Modèle d'adsorption en monocouche [Abdelbassat SLASI 2002]

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche (Figure II.19). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement de taux d'adsorption est proportionnel à la pression P et au nombre de sites vacants $N(1-\theta)$, où N est le nombre total de site et θ le taux de recouvrement :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad \text{Équation (04)}$$

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées $N\theta$

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad \text{Équation (05)}$$

A l'équilibre dynamique, les quantités adsorbées et désorbées sont égales et la combinaison des équations (1) et (2) conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{bP}{1+bP} \quad \text{Avec} \quad b = \frac{k_a}{k_d} \quad \text{Équations (06) et (07)}$$

En insérant $\theta = V_a / V_m$ dans l'équation (5), où V_a représente la quantité de gaz adsorbée, V_m la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide, l'isotherme peut être écrite sous la forme suivante :

$$\frac{P}{V_a} = \frac{P}{V_m} + \frac{1}{b \cdot V_m} \quad \text{Équation (08)}$$

La pente de $P/V_a = f(P)$ donne V_m , ce qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

Pour généraliser la théorie, Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller [Brunauer et al 1938] ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche et un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (Figure II.20).

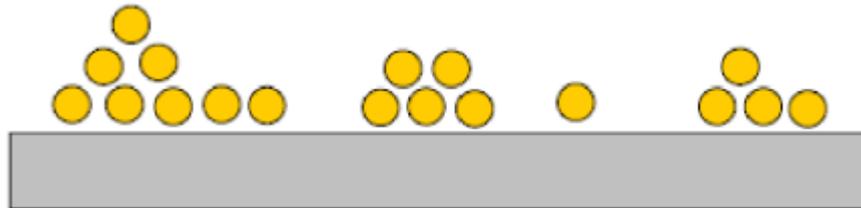


Figure II.20 : Modèle d'adsorption multicouche. [Abdelbassat SLASI 2002]

Ce modèle est décrit par l'équation dite du BET :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m c} + \frac{c-1}{V_m c} \frac{P}{P_0} \quad \text{Équation (09)}$$

Où P est la pression à l'équilibre, P_0 la pression de saturation, V_a représente la quantité de gaz adsorbée, V_m la quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide et c la constante BET donnée (approximativement) par l'équation suivante :

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad \text{Équation (10)}$$

E_1 est la chaleur d'adsorption de la première couche et E_L la chaleur de liquéfaction, la constante C est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide.

La droite s'est exprimé par la pente $(C-1)/C.V_m$ et $1/C.V_m$ comme origine. Ces deux données permettent la détermination de la surface spécifique.

L'équation (09) est en général valable dans le domaine $[0.05 \leq P/P_0 \leq 0.3]$ où l'on obtient une droite.

Evaluation du volume poreux mésoporeux ($V_{\text{més0}}$) :

Alternativement, une approche plus sophistiquée basée sur **la méthode t-plot** de Broekhoff DeBoer [Lippens et al 1965] est utilisé. La méthode de calcul consiste à tracer le graphe de

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

la quantité d'azote adsorbé en fonction de l'épaisseur de l'adsorbat, la courbe présente deux parties (Figure II.21).

[1] : La pente de cette partie est utilisée pour calculer la surface totale qui est en générale égale à la surface BET.

[2] : L'extrapolation de la droite nous permet d'évaluer le volume mésoporeux ($V_{\text{mésop}}$)

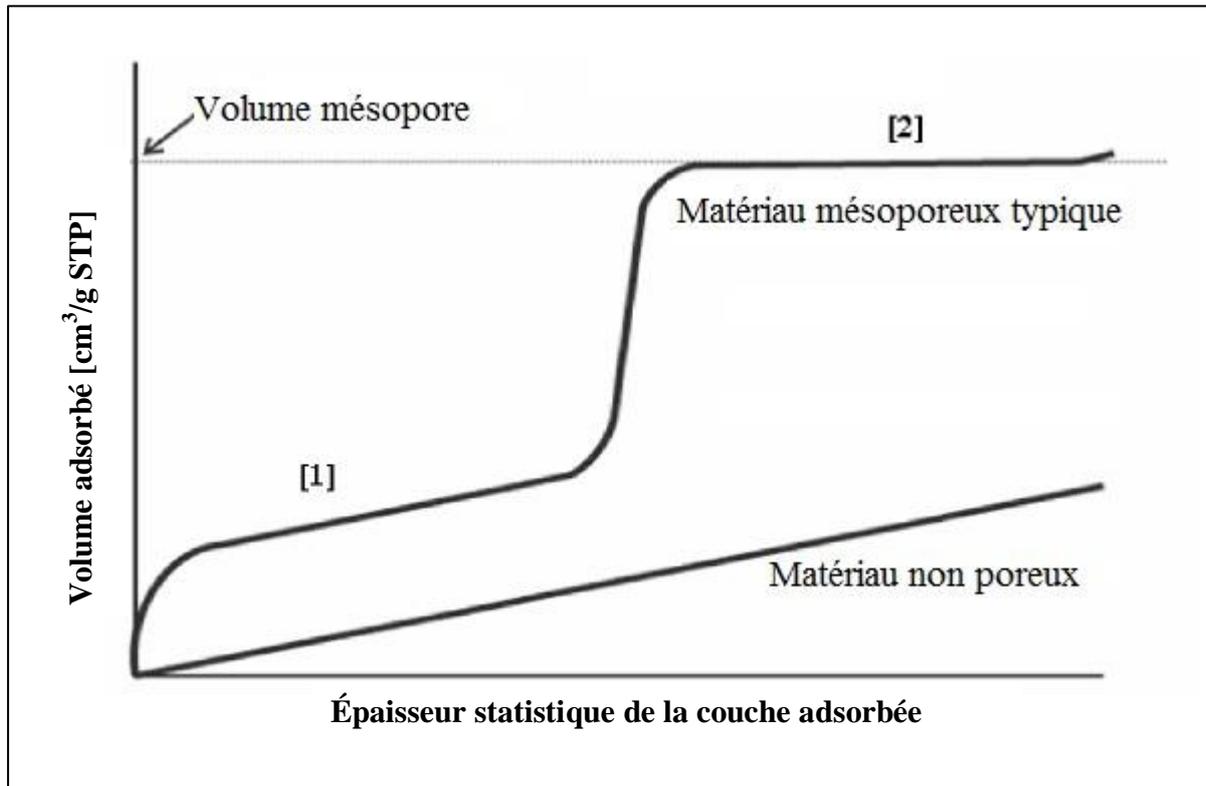


Figure II.21 : t-plot typique de matériaux mésoporeux et non mésoporeux. [Marco Bruno Lüchinger 2004]

La correspondance entre $\text{cm}^3 \text{TPN g}^{-1}$ et $\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$ est établie par un facteur de 0.0015468 :

$$1 \text{ cm}^3 \text{TPNg}^{-1} = 1 \text{ cm}^3 \text{STPg}^{-1} = 0.001568 \text{ cm}^3 \text{g}^{-1}$$

Dans ce travail l'épaisseur statistique a été calculée avec la formule semi empirique de Harkins et de Jura [Harkins et Jura 1943] et par la relation proposée par Sayari et al [Sayari et al 1995] en se basant sur l'adsorption de gel de silice macroporeux pour leur propriétés d'adsorption qui est semblable aux mésoporeux [Kruk et al 1997] dans un intervalle de pression relative compris entre 10^{-5} à 0.995, l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée t (nm) s'exprime comme suit

$$t(P/P_0) [\text{nm}] = 0.1[(60.65/0.03071) - \log P/P_0]^{0.3968} \quad \text{Équation (11)}$$

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

Evaluation du diamètre de pores :

La distribution du diamètre des pores des matériaux mésoporeux est déterminée par deux méthodes :

- ❖ La méthode classique de **Broekhoff DeBoer** [Barret et al 1951] dont la taille des pores est déterminée comme suite [54, 120, 121].

$$D_p = C \cdot d_{100} [\rho \cdot V_{\text{mésop}} / (1 + \rho \cdot V_{\text{mésop}})]^{1/2} \quad \text{Équation (12).}$$

D_p : Diamètre des pores en nm.

C : Constante qui dépend de la géométrie des pores (égal à 1.213 pour un système hexagonal).

d₁₀₀ : distance inter-réticulaire.

ρ : densité des parois des pores (2.2 cm³.g⁻¹ pour les matériaux silicique).

V_{mésop} : Volume mésoporeux.

- ❖ La méthode de BJH (**Barret, Joyner et Halenda**) [Barret et al 1951] qui est corrigée par **Sayari et al** [Sayari et al 1995] est basée sur les branches d'adsorption et désorption d'azote à **77 K**, le diamètre des pores calculé à partir de l'équation (13) ci-dessus donnant le rayon des pores en fonction de l'épaisseur **t** en utilisant l'équation de Kelvin.

$$r (P/P_0) = 0.416 [\log P/P_0] + t (P/P_0) + 0.3 \quad \text{Équation (13).}$$

r (P/P₀) : rayon des pore (nm).

0.416 [log P/P₀] : équation de Kelvin.

t (P/P₀) : épaisseur de la couche d'azote adsorbée.

0.3 : terme correctif.

Evaluation de l'épaisseur des parois :

Si on admet que l'empilement compact de micelles enrobées forme des mésopores à section hexagonale, l'épaisseur des parois silicatées (bp) vaut :

$$bp = a_0 - D_p \quad \text{Équation (14)}$$

a_0 : unité de maille (DRX).

D_p : Diamètre des pores calculé par l'équation (12).

3) Caractérisation de MCM-41 par les méthodes BET, BJH et t-plot :

- La surface spécifique (méthode BET) :

Un isotherme typique d'azote pour la MCM-41 est montré sur la figure II.22.

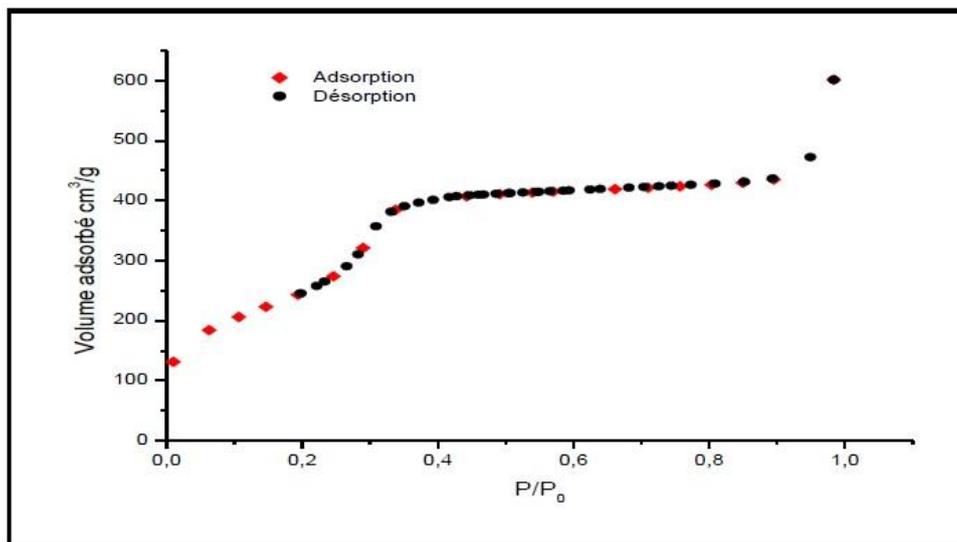


Figure II.22 : Isotherme d'Adsorption /Désorption de Si-MCM-41

Ce isotherme est constitué de quatre parties :

La première partie représente la formation des monocouches sur les parois des pores caractérisés par une faible augmentation en volume adsorbé à des pressions relatives faibles.

La deuxième partie correspond à la condensation capillaire dans les mésopores à des pressions relatives intermédiaires.

La troisième partie correspond à l'adsorption sur la surface externe pour des pressions relatives élevées.

La surface spécifique sera calculée par la méthode BET (Brunauer-Emmet et Teller), en utilisant l'intervalle de pression relative entre 0,05 et 0,35.

La courbe de désorption coïncide presque totalement avec l'isotherme d'adsorption dans cette gamme de pression, donnant une boucle très étroite d'hystérésis. D'ailleurs, les formes

des courbes et de la boucle d'hystérésis sont très caractéristiques pour les mésopores cylindriques, qui constituent la structure de la MCM-41.

- **La méthode de BJH :**

À partir des courbes d'adsorption et de désorption la distribution des tailles des pores peut être calculée selon la méthode de Barret, Joyner et Halenda (**BJH-méthode**). Dans la littérature récente, cependant, il y a une discussion au sujet de la justesse des valeurs absolues dérivées pour le diamètre des pores. Les intervalles de la distribution de grandeurs de pore calculés à partir de l'isotherme (Figure II.22), sont montrés sur la (Figure II.23). Une distribution de grandeurs très étroite de pores, concentrée sur 2,7 nm, est obtenue pour MCM-41.

La plupart des résultats obtenus pour des données d'adsorption et de désorption sont semblable. D'ailleurs les macropores ($> 50\text{nm}$) ne sont pas présents dans la MCM-41. En outre, la présence de grands micropores peut être exclue.

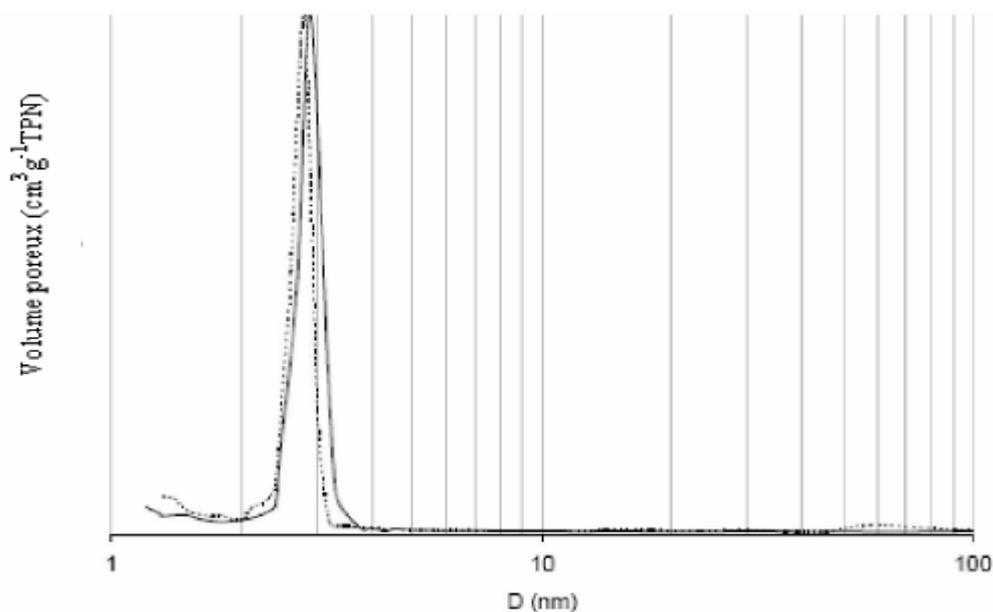


Figure II.23 : Intervalles de distribution de tailles des pores de MCM-41, calculés à partir de l'isotherme représentée sur la figure II.22. Le trait plein représente les données d'adsorption et la ligne pointillée les données de désorption.

- **La méthode de t-plot :**

Par la méthode de t-plot l'azote adsorbé sur les microporeux peut être déterminé et en conséquence une valeur pour la surface des micropores peut être calculée.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

t-plot pour ce matériau MCM-41 est donné sur la figure II.24, elle représente le volume adsorbé en fonction d'épaisseur de l'adsorbat. Un nombre limité de points de repères est employé pour construire une courbe. Dans le meilleur des cas, une ligne droite peut être adaptée par les points premiers de cette courbe. Heureusement, c'est également le point à droit pour MCM-41. Cette ligne (gris) est également incluse sur la figure II.24 et extrapolé à $t = 0$. L'intersection de cette ligne avec l'axe des ordonnées rapporte le volume de micropores intérieurs adsorbés par l'azote. On le voit que dans ce cas-ci un volume négatif de micropore est obtenu.

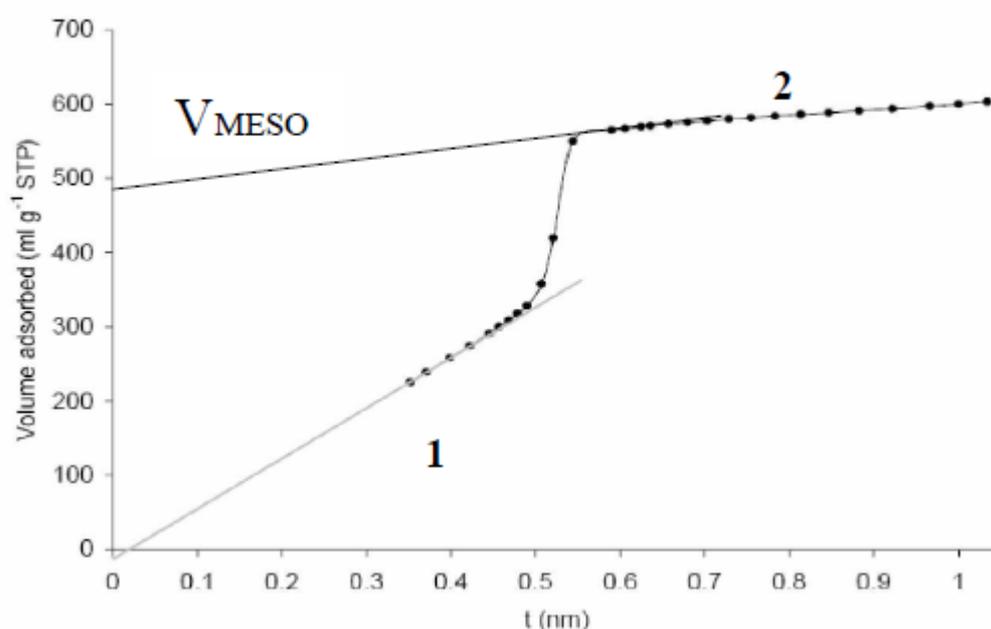


Figure II.24 : Un représentatif t-plot de MCM-41. En noir, les points désignent des repères.

La ligne grise a été adaptée par les premiers points de repères et extrapolée à $t=0$.

c. Spectroscopie infrarouge : [Silerstien ;Webster ;Kiemle 2007]

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique complémentaire, elle nous permet d'identifier les différents types de groupements fonctionnels qui existent dans le solide par leurs bandes de vibrations.

Le rayonnement IR occupe la part du spectre électromagnétique comprise entre celle du visible et celle des micro-ondes. La région comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} est particulièrement utile au chimiste organicien. Les régions du proche IR ($14290\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$) et de l'IR lointain ($700\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) apportent parfois des informations intéressantes.

Chapitre II : Méthodes de synthèse et techniques d'analyses

Les radiations IR dont les fréquences sont inférieures à 100 cm^{-1} , sont absorbées et converties par une molécule organique en énergie de rotation moléculaire. Cette absorption est quantifiée ; dès lors, un spectre de rotation moléculaire se compose de raies discrètes.

Les radiations infrarouges de fréquences comprises entre 10000 et 100 cm^{-1} sont absorbées par une molécule organique en tant qu'énergie de vibration moléculaire. Cette absorption est également quantifiée, mais le spectre de vibration apparaît se forme de bande, plutôt que se forme de raies car une unique variation d'énergie vibratoire s'accompagne de nombreuses variations d'énergie rotationnelle. Nous travaillons à partir de ces bandes rota-vibratoires, particulièrement celles comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} . La fréquence, ou la longueur d'onde, d'adsorption dépend de masses relatives des atomes, de la constante de force des liaisons ainsi que la géométrie des atomes.

Les intensités des bandes peuvent être exprimées soit en transmittance (T) soit en absorbance (A).

Caractérisation de MCM-41 et MCM-48 par IR :

L'analyse par IR a été réalisée par spectroscopie à transformée de Fourier. Les pastilles sont préparées par la méthode de dispersion en mélangeant le solide broyé avec KBr ($1\text{mg}/100\text{mg}$).

Les vibrations fondamentales des MCM-41 se situent généralement entre 450 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} :

- 1650 cm^{-1} : bande de déformation relative aux groupements (O-H) avec une autre bande large de valence à 3000 cm^{-1} relative aux groupements (O-H), ses deux bandes caractérisent les groupements fonctionnels silanol [Huo Q et D.I.Margolese 1994a].
- Entre $950\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$, les bandes correspondent aux vibrations d'élongation asymétrique O-T-O.
- Entre $600\text{-}720\text{ cm}^{-1}$ vibrations d'élongation symétrique O-T-O.
- Entre $450\text{-}550\text{ cm}^{-1}$ vibrations de déformation de la liaison T-O (T= Si ou Al).

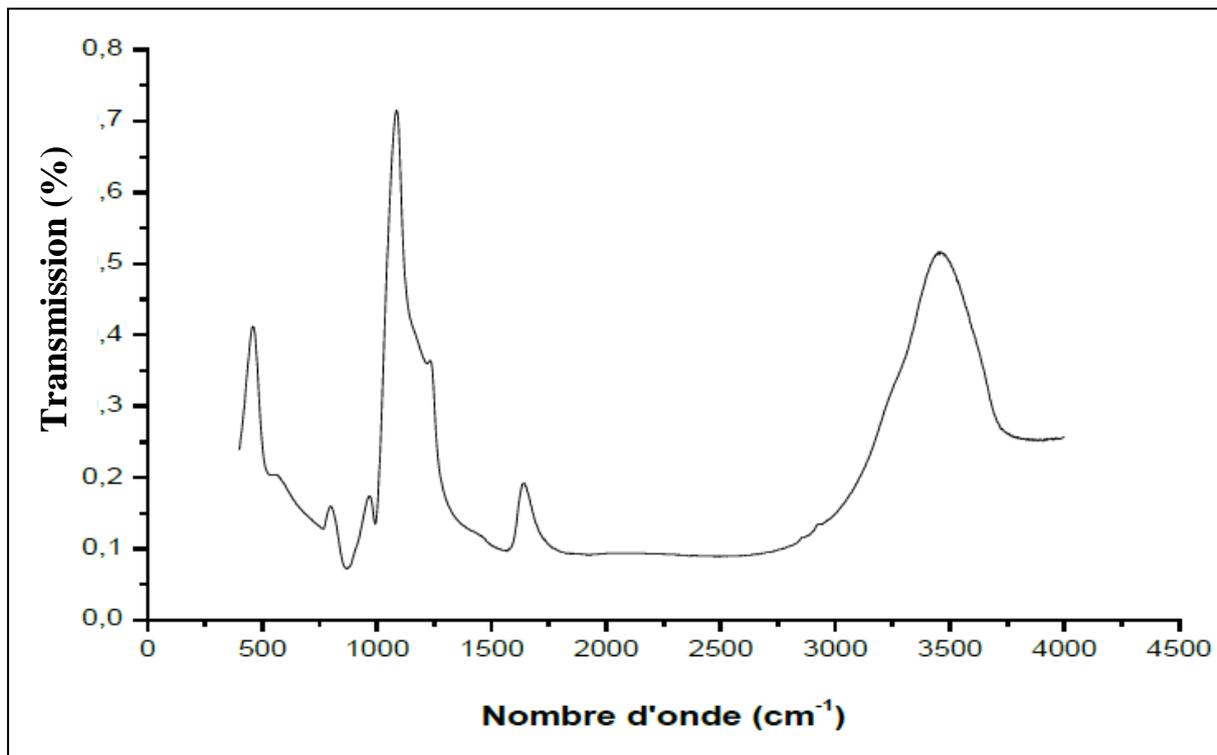


Figure II.25 : Spectres FT-IR de Si-MCM-41 [[Thèse Benhamou Abdellah 2010]]

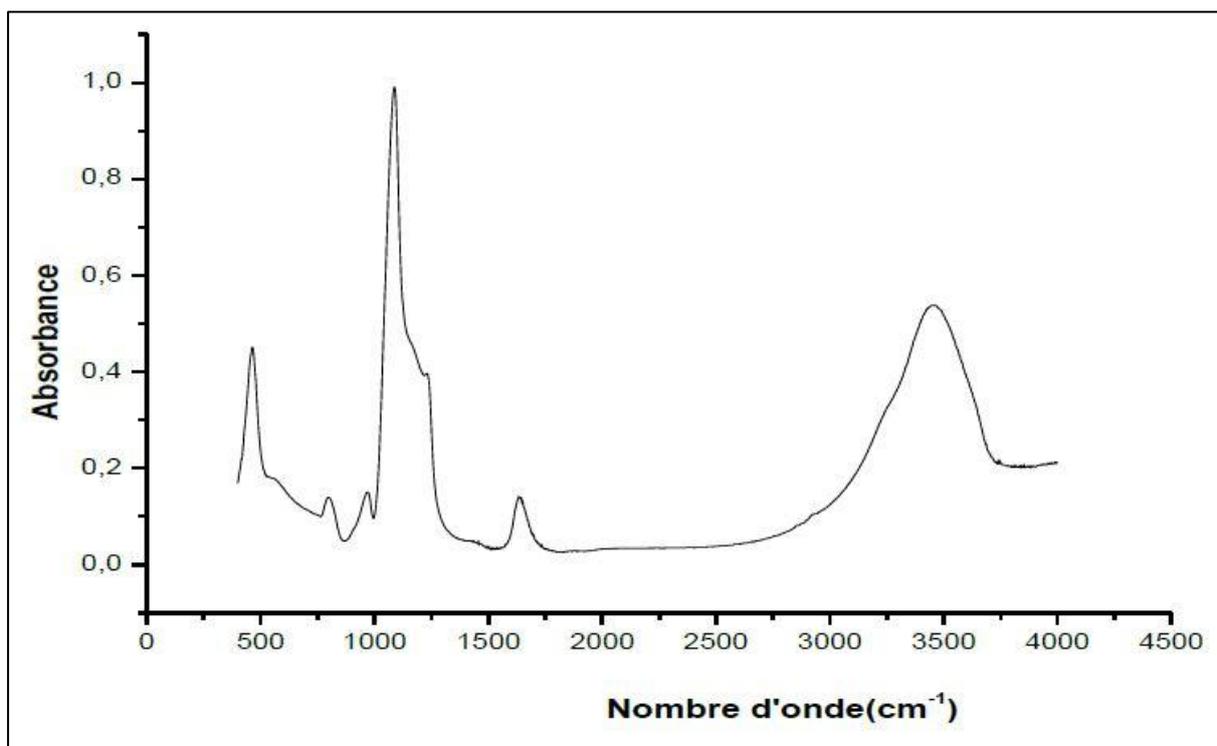


Figure II.26 : Spectres FT-IR de Si-MCM-48 [Thèse Benhamou Abdellah 2010]

d. La Thermogravimétrie (ATG) :

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Ainsi en analysant la dérivée de la masse par rapport à la température, il est possible de connaître les différents paliers de dégradation. Bien que cette méthode soit la plus utilisée pour mesurer la stabilité d'un matériau ou la décomposition d'un agent structurant, elle présente une lacune puisqu'elle ne permet pas d'identifier avec certitude la nature des réactions associées à la dégradation. En effet, la perte d'eau résiduelle ainsi que la réaction de condensation des groupements silanols qui contribuent à faire diminuer la masse de l'échantillon sont indissociables des pertes de masse dues à la dégradation de l'agent structurant.

Les thermogrammes des matériaux MCM-41 sont divisés en trois zones distinctes : La première zone de 20 à 150°C environ, correspond à la désidatation et plus généralement à la désorption de solvant physisorbés à la surface de l'échantillon.

La deuxième zone, entre 180 et 550°C montre la combustion des composants organique en interaction forte avec la surface du matériau.

Au delà de 550°C, il s'agit de la perte de masse due à la condensation des fonctions hydroxyde des silanols formant un pont siloxane et entraînant un départ des molécules d'eau. Les appareils d'analyse thermogravimétrique mesurent de manière très précise la variation de masse d'un échantillon subissant une montée en température généralement linéaire dans une atmosphère contrôlée.

e. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La microscopie électronique repose sur le même principe que la microscopie optique, à la différence près que le rayon incident est constitué par un faisceau d'électrons au lieu d'un rayon de lumière visible. Les microscopes électroniques à balayage permettent d'obtenir une image réfléchie agrandie jusqu'à 100 000 fois ou plus de l'échantillon, mettant en évidence des détails impossibles à déceler autrement et des dimensions excessivement réduites.

Cette technique est devenue essentielle pour l'étude des matériaux, elle a pour principaux objectifs de mesurer la taille des cristaux et de déterminer leur morphologie au cours de la cristallisation. [Thèse Benhamou .A 2010]

Les clichés de microscopie électronique à balayage de Si-MCM-41 et Si-MCM-48 sont présentés sur les figures ci-dessous. [Thèse Benhamou .A 2010]

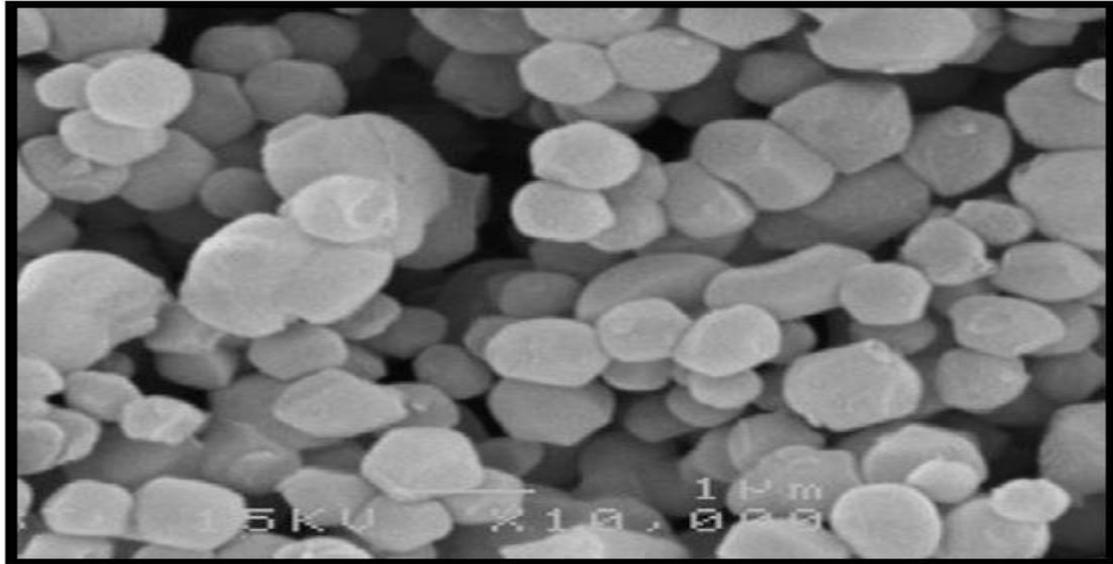


Figure II.27 : Image MEB de Si-MCM-41.

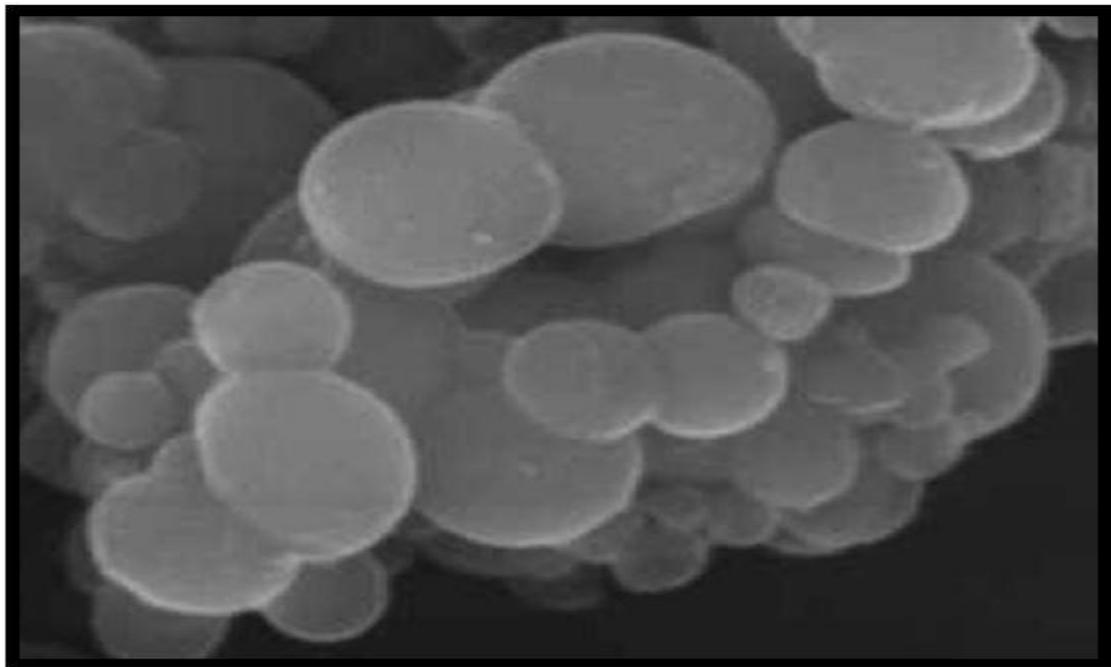


Figure II.28 : Image MEB de Si-MCM-48.

Chapitre III

Synthèse et Caractérisation

1. Introduction :

L'objectif est décrit d'une part les procédures expérimentales qui nous ont permis de mener à la synthèse des matériaux de référence (Si-MCM-41 et Si-MCM-48).

Et d'autre part, nous présenterons les techniques qui nous ont servi à caractériser nos matériaux.

2. Réactifs :

Les principaux réactifs utilisés sont récapitulés dans le tableau qui suit, où sont précisés leur provenance, leur formule et éventuellement leur pureté.

Tableau III.1 : Les principaux réactifs utilisés dans la synthèse.

Réactifs	Formule	Provenance
Tétraéthylorthosilicate ; 98+%	$\text{SiO}_4(\text{C}_2\text{H}_5)_4$	Alfa Aesar
Cetyltriméthylammonium Bromide 99%	$\text{C}_{16}\text{H}_{32}(\text{CH}_3)_3\text{N Br}$	Sigma -Aldrich
Hydroxyde de sodium 99.8%	NaOH	Sigma -Aldrich
Hydroxyde d'ammonium 30%	NH_4OH	Panreac
Méthanol $\geq 99.7\%$	CH_4O	SIGMA-ALDRICH
Ethanol absolu 99.8%	$\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$	Riddel-de Haën

L'eau utilisée est distillée avec un PH neutre

3. Synthèse de M41S :

La synthèse de matériaux mésoporeux de type MCM se fait généralement avec un tensioactif comme agent structurant et une source de silice, dans un milieu basique.

Le mode opératoire de synthèse (MCM-41, MCM-48) est résumé et présenté sous forme des organigrammes.

a. Préparation de Si-MCM-41 :

Le mode opératoire a été inspiré par la méthode de [M. Grün et Al 1999] dont la composition molaire du gel de départ étant la suivante:

1.0 TEOS : 0.31 CTAB : 122.7 H₂O : 17.1 NH₄OH : 59.1 EtOH.

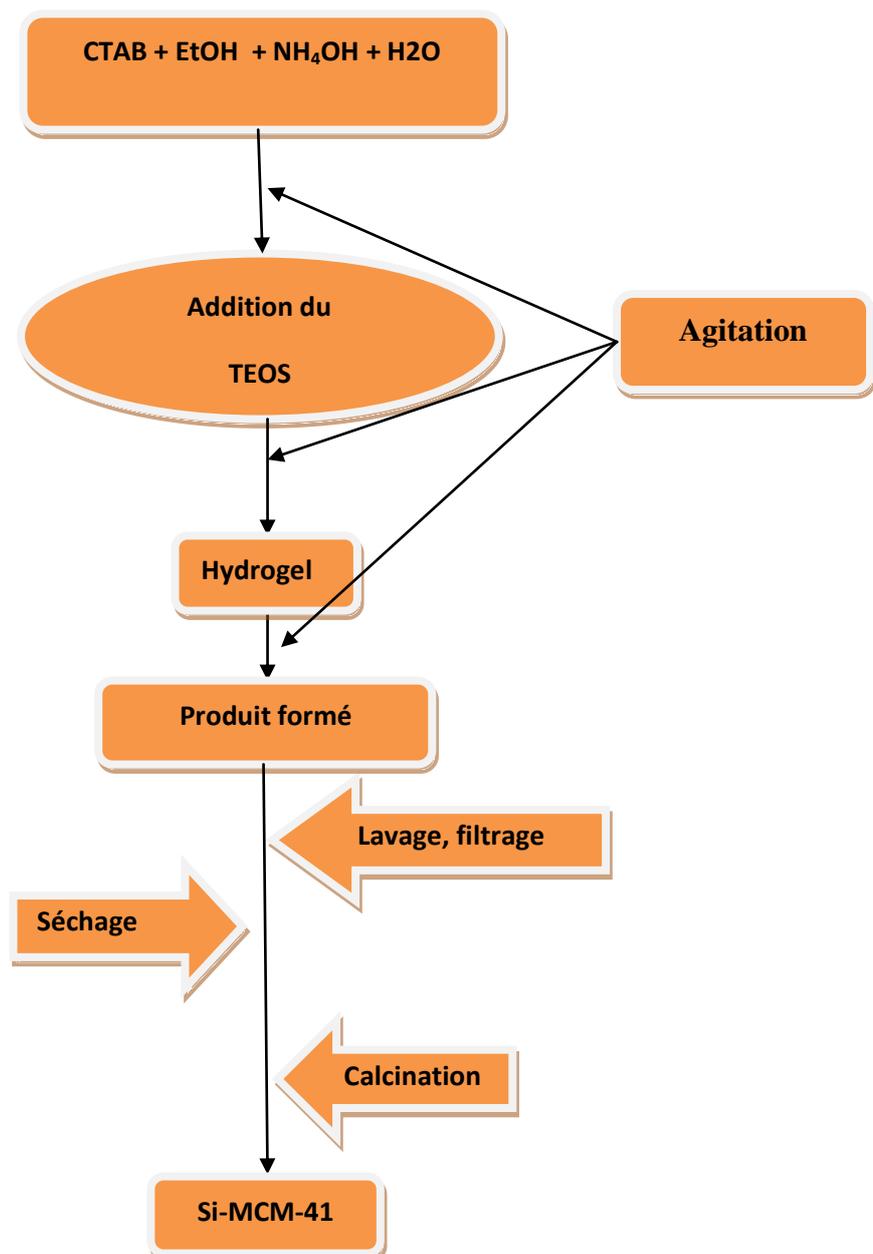
1) Protocole expérimental :

Figure III.1 : Protocole de synthèse de Si-MCM-41.

2) Mode opératoire :

Tout d'abord on mélange Dans un Becher le :

- ✓ CTAB.
- ✓ Eau distillée.
- ✓ Ethanol.
- ✓ Hydroxyde d'ammonium.

Et agiter sous température de l'air, pendant 15 minutes puis on ajoute le TEOS. Et l'agitation est poursuivie jusqu'à l'obtention de gel, le mélange est laissé sous agitation magnétique pendant 2 heures.

Le produit résultant est lavé avec l'eau distillé et de Méthanol.

Le produit est séché dans une étuve à 100°C pendant une nuit. Ensuite calciné dans le four à 550°C pendant 5h. Le Si-MCM-41 est prêt.



Figure III.2 : Image du produit final Si-MCM-41.

b. Préparation de Si-MCM-48 :

Nous avons choisi la méthode de synthèse qui a été utilisée par [Jian Yu et al 2000] dans la composition stœchiométrique molaire est la suivante :

1.0 TEOS : 0.1 CTAB : 0.5 NaOH : 60 H₂O

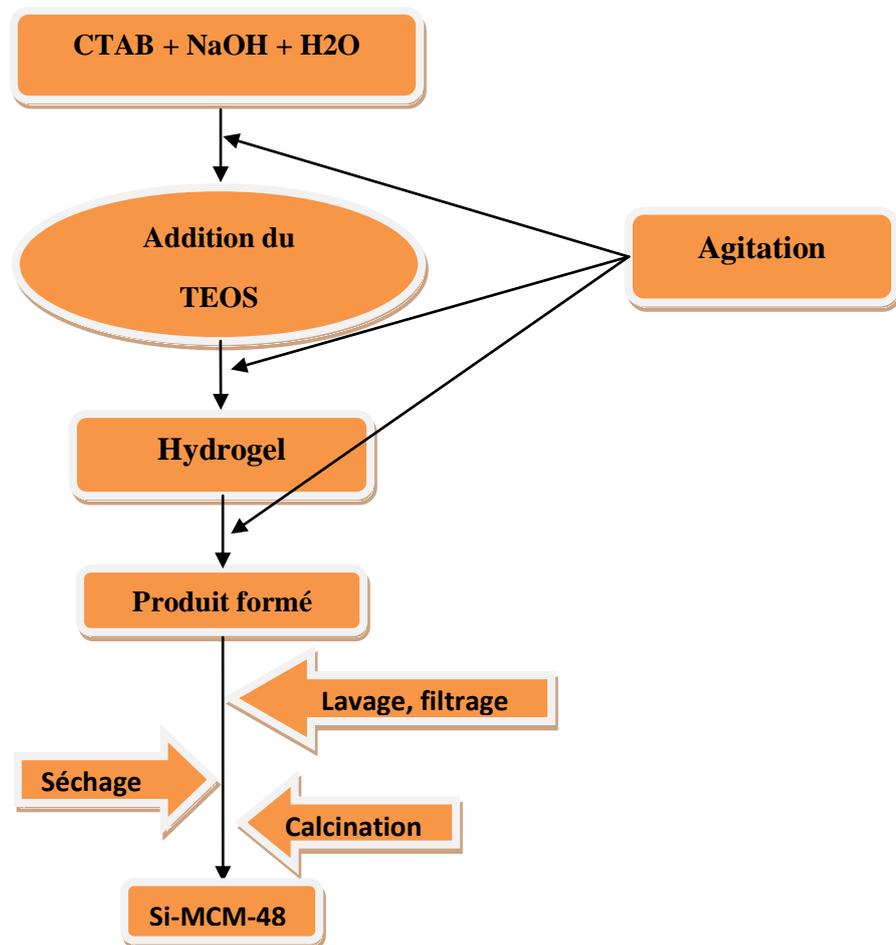
1) Protocole expérimental :

Figure III.3 : Protocole de synthèse de Si-MCM-48.

2) Mode opératoire :

Dans un bécher, on mélange NaOH et le CTAB dans l'eau distillée sous agitation pendant 15 minutes. Ajouter le TEOS sous agitation jusqu'à formation d'un gel, le mélange est abandonné sous agitation de 2 heures.

On lave le produit formé avec l'eau distillée et on le filtre, après on le met dans l'étuve réglée à 100°C pendant 3 jours. La dernière étape est la calcination qui était fait à 550°C pendant 5h. Le Si-MCM-48 est prêt.



Figure III.4 : Image du produit final Si-MCM-48.

4. Résultats et discussions :

Nos produits sont systématiquement caractérisés par les techniques : IR, DRX et la microscopie électronique à balayage MEB.

a. Infra Rouge :

Les échantillons sont broyés et pressés sous forme de pastille de 0.002 g de produit dans 0.4 g de KBr sec, l'appareil utilisé est un spectrophotomètre Bruker Vector 22 à transformée de Fourier.

Interprétation IR :

Le spectre de matériaux siliciques obtenu, dévoile des pics caractéristiques qui permettent de déterminer les fonctions importantes des composés Si-MCM-41 et Si-MCM-48 (Figures III.3. et III.4.). Les spectres ont été divisés en 6 régions afin d'optimiser leur comparaisons.

Les spectres FTIR de Si-MCM-41 et Si-MCM-48 sont identiques et correspondant aux données théoriques (chapitre II).

Les vibrations fondamentales des M41S se situent généralement entre 450 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} (figures III.3 et III.4).

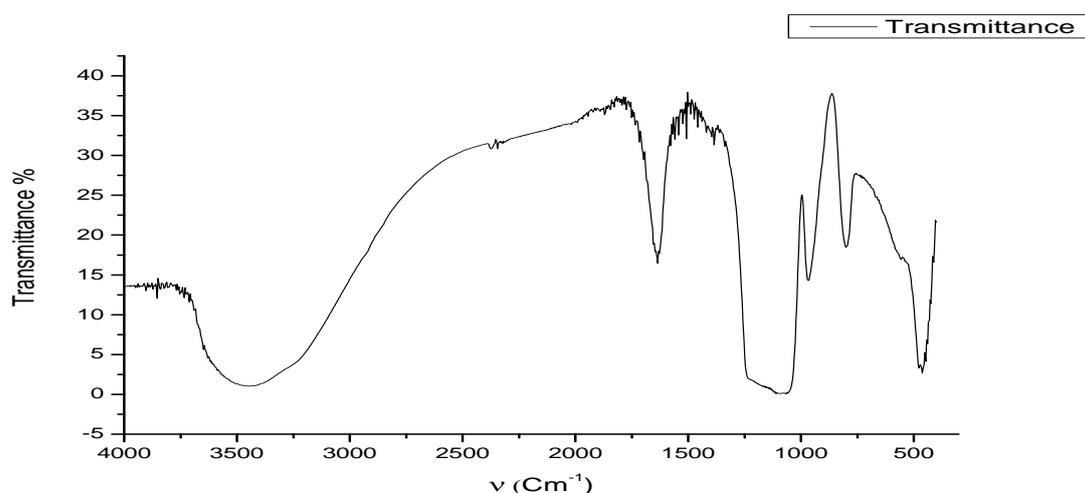


Figure III.5 : spectre infrarouge de Si-MCM-41.

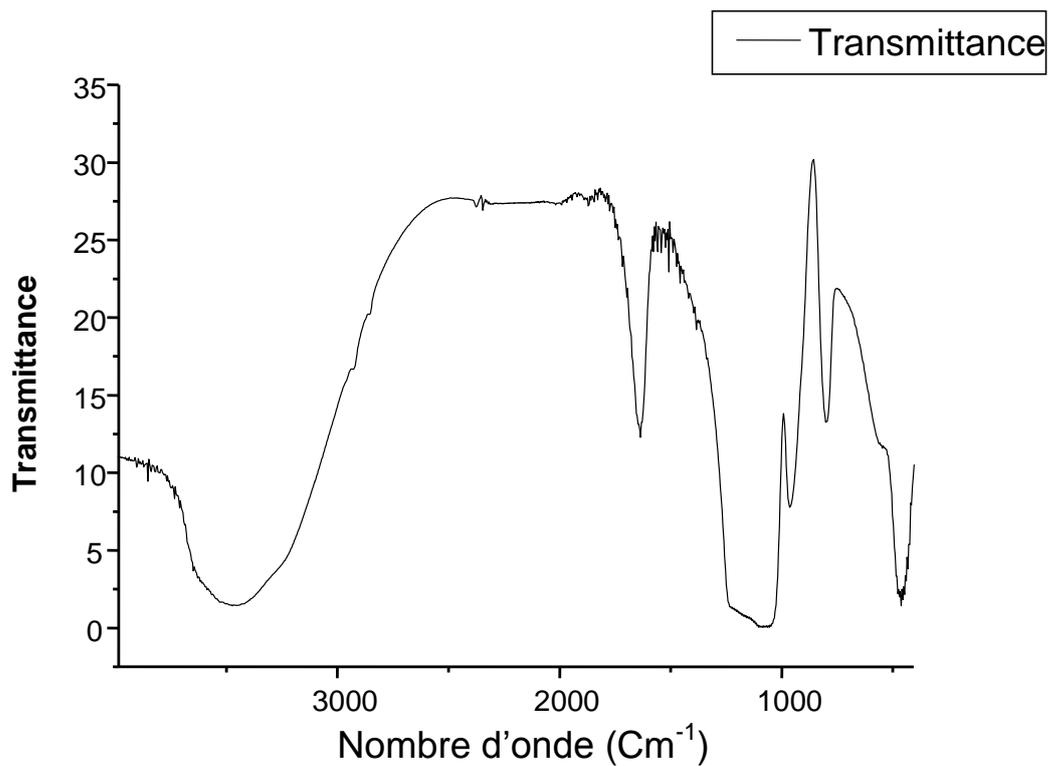


Figure III.6 : Spectre infrarouge de Si-MCM-48.

- **Entre [416 – 510] cm^{-1}**

Une bande vers 460cm^{-1} , caractéristique de la déformation de l'angle de valence O–Si–O des entités tétraédrique SiO_4 .

- **Entre [775 – 828] cm^{-1}**

Une bande vers 800 cm^{-1} , caractéristique d'élongation asymétrique des liaisons Si–O des entités tétraédrique SiO_4 .

- **Entre [926 – 989] cm^{-1}**

Une bande vers 966 cm^{-1} , caractéristique d'élongation asymétrique de Si–O des entités tétraédrique SiO_4 qui situent à la surface du matériau.

- Entre $[1009 - 1282] \text{ cm}^{-1}$

Une bande large se situe dans ce domaine caractéristique de l'élongation asymétrique de **Si-O** des entités tétraédrique **SiO₄** qui situent aux couches internes et externes du matériau.

- Entre $[1592 - 1700] \text{ cm}^{-1}$

Une bande vers 1634 cm^{-1} , caractéristique à la déformation hors du plan de la molécule d'eau, et aussi caractéristique à l'élongation de **Si-O**.

- Entre $[3000 - 3700] \text{ cm}^{-1}$

Une bande large qui apparait dans ce domaine, caractéristique à l'élongation asymétrique (vers 3700) de **O-H** du groupement silanol qui positionner dans la surface externe. Et aussi caractéristique aux vibrations d'élongation (vers 3448) de **-OH** dans l'eau adsorbé.

b. Diffraction des rayons X :

L'analyse par la diffraction des RX a été menée sur un générateur de rayon X de type philips PW170, utilisant une anticathode en cuivre ($\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$) et une autre en cobalt ($\lambda = 1.789 \text{ \AA}$). Ce deuxième choix nous permet de voir les réflexions vers les petits angles (2θ).

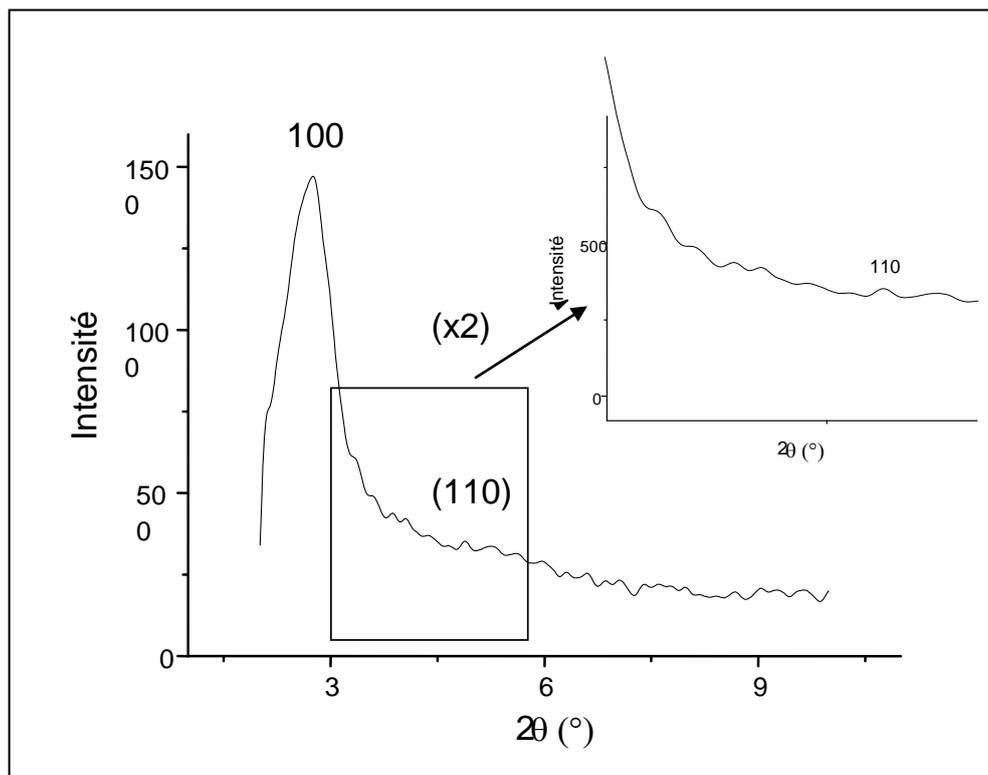


Figure III.7 : Le spectre DRX de Si-MCM-41.

Interprétation DRX :

Nous remarquons dans la figure (III.5), que la diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux de types Si-MCM-41 révèle l'existence de trois pics. (100) est le plus intense, (110) et (200) caractéristiques de la phase hexagonale. A partir de la formule de Bragg et des critères géométriques de la maille cristalline. On peut calculer le paramètre de maille, qui correspond ici à la distance entre deux centres de pores voisins.

On travaille ainsi avec le système d'équations $d_{100} = \frac{n\lambda}{2\sin(\theta)}$ et $a = d_{100} \times \frac{2}{\sqrt{3}}$: pour le diffractogramme de Si-MCM-41 présenté ci-dessus, on mesure pour le pic qui correspond au plan (100) une valeur de $2\theta = 2.61^\circ$, d'où on obtient une valeur de $d_{100} = 3.38$ nm sachant que la longueur d'onde du diffractomètre est égale à 0,154 nm.

Remarque : La distance entre deux centres de pores voisins pour Si-MCM-41 n'est pas de 3.38 nm. Notons toutefois que cette valeur ne correspond pas au diamètre du pore, mais à la somme du diamètre du pore et de l'épaisseur du mur entre deux pores. Pour obtenir ces paramètres séparément, il faut combiner ces résultats avec ceux fournis par une isotherme d'adsorption-désorption du diazote (l'analyse de BET)

Et d'après la relation de Deby Scherrer on peut calculer la taille des particules qui est été relié à la largeur à mi hauteur du pic le plus intense (FWHM) de DRX de ce matériau.

La relation de Deby Scherrer est: $D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta}$.

Avec : **D** : la taille de la particule de la poudre; **β** : FWHM ; **θ** : angle de diffraction.

On a **FWHM**= 1.0964 (°) alors **β** = 0.0191 (rad) **θ** = 1.375 (°) alors d'après la relation précédant on obtient **D**= 7.258 (nm).

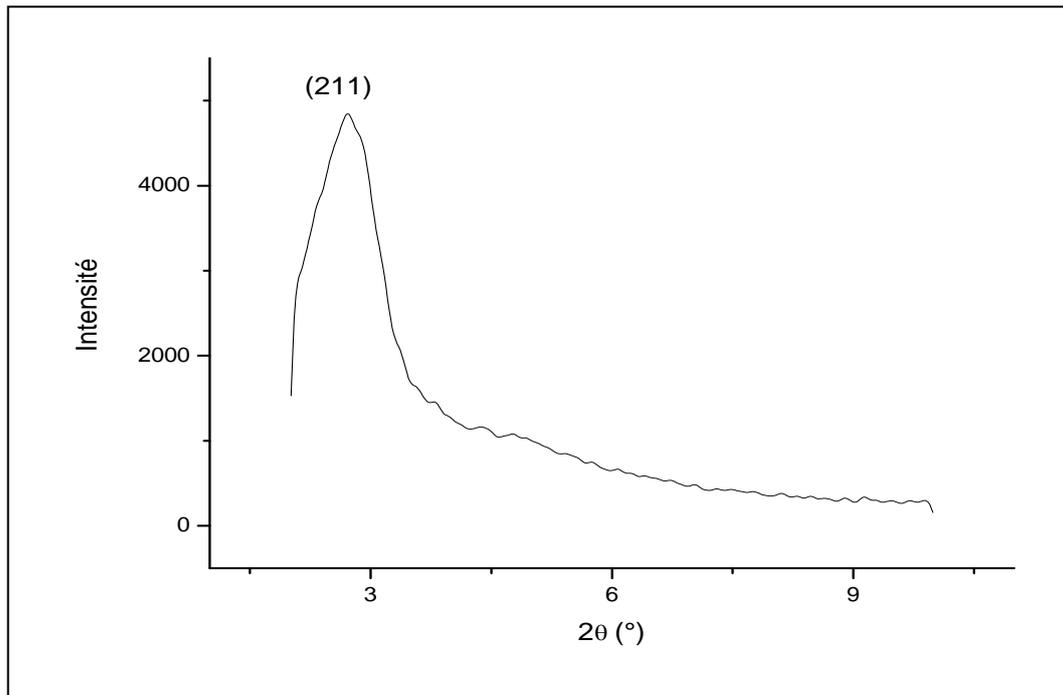


Figure III.8 : Le spectre DRX de Si-MCM-48.

Dans la figure III.6 qui présente le spectre de diffraction des rayons X de MCM-48 nous remarquons l'apparition d'un pic intense attribué à la réflexion **(211)** dont la valeur de **2θ=2.71 (°)**, qui indique la phase cubique.

Le paramètre de la maille a_0 est calculé selon la formule suivante :

$$a_0 = (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} * d_{hkl} \Rightarrow a_0 = (2^2 + 1^2 + 1^2)^{1/2} * d_{211} \Rightarrow a_0 = (6)^{1/2} * d_{211}$$

Avec :

a_0 : paramètre de maille cubique.

hkl : indice de Miller.

d : distance interréticulaire.

Cette formule est valable pour la maille de type MCM-48.

D'après la relation du Bragg on peut calculer cette distance interréticulaire **d**, on trouve que **$d_{211} = 3.256 \text{ nm}$** , au-delà on peut déduire aussi le paramètre du maille **a_0** , **$a_0 = 7.975 \text{ nm}$** .

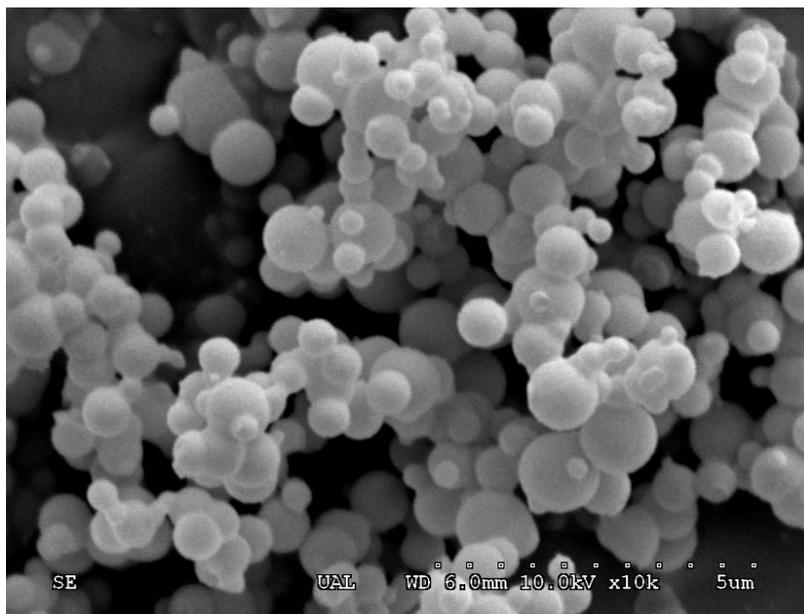
Tableau III.2 : Les paramètres structuraux déterminés par DRX pour les deux échantillons.

	d_{hkl} (nm)	a_0 (nm)
Si-MCM-41	$d_{100} = 3.38$	3.90
Si-MCM-48	$d_{211} = 3.25$	7.97

c. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

Cette analyse permet d'étudier la morphologie du matériau ainsi que la taille et les dimensions des cristaux. La morphologie de MCM-41 et MCM-48 ont été étudiées par cette technique de caractérisation.

Les figures (III.7 et III.8) présentent respectivement la morphologie et les tailles des cristaux pour Si-MCM-41 ; Si-MCM-48.

**Figure III.9**: image MEB de Si-MCM-41

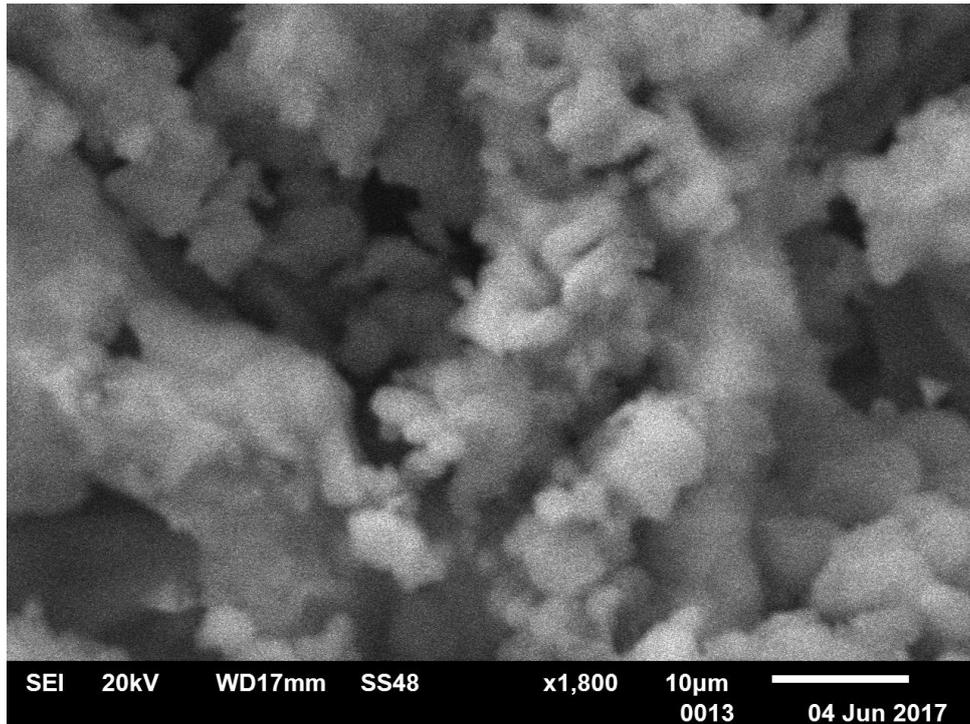


Figure III.10 : image MEB de Si-MCM-48

Le Microscope Electronique à Balayage permet également une microanalyse chimique élémentaire de la surface de l'objet par la méthode EDX (Energie Dispersive X-ray)

L'analyse élémentaire effectuée par l'EDS {figures (III.9- III.10)} montre le pourcentage atomique de Si et de l' O dans Si-MCM-41 et Si-MCM-48.

La figure III.9 montre les résultats obtenus pour le Si-MCM-41 dont le % atomique de Si= 32.27 et le O= 67.73 ce qui permettent d'atteindre le composé finale SiO_2 .

Ces résultats sont identiques pour le matériau Si-MCM-48 (figure III.10).

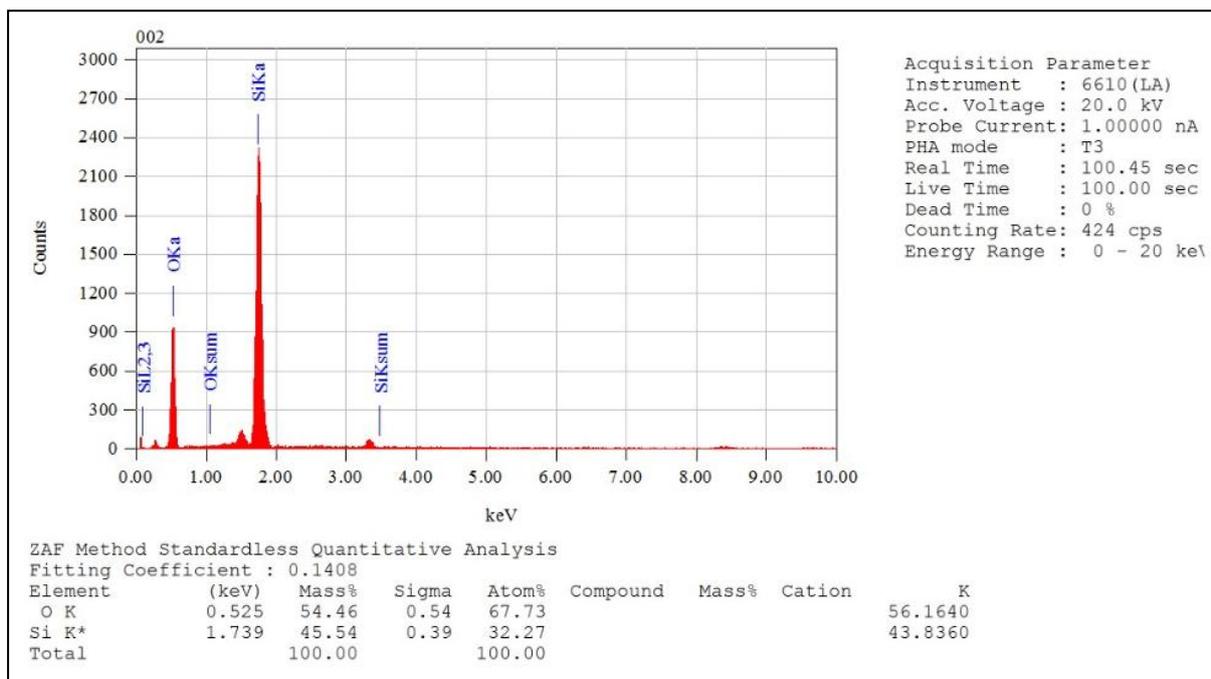


Figure III.11 : L'EDX de Si-MCM-41

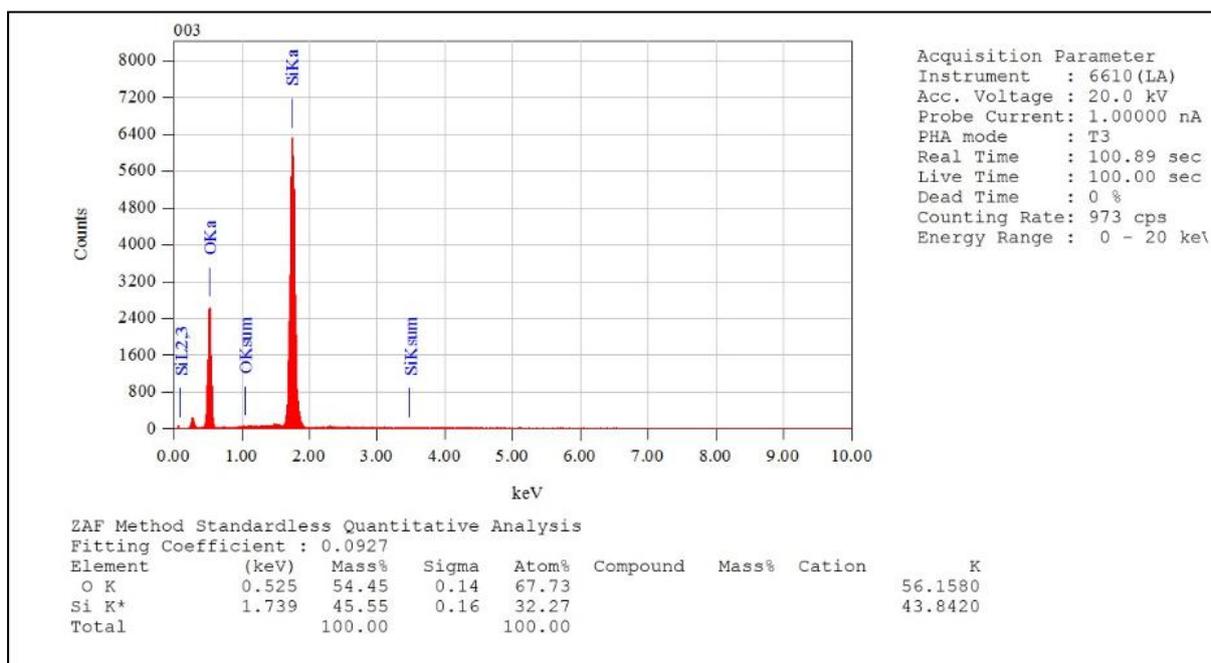


Figure III.12 : L'EDX de Si-MCM-48

Conclusion Générale

Et

perspective

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de master a consisté dans un premier temps à synthétiser deux différents matériaux mésoporeux de type M41S, l'un de forme hexagonale (MCM-41) et l'autre cubique (MCM-48) par le mécanisme de « texturation par cristaux liquides » à partir d'une source de silice et d'un agent tensioactif (CTAB). Dans un deuxième temps identifier et caractériser ces matériaux.

Durant ce travail nous avons rencontré de nombreuses difficultés pendant la réalisation de mode opératoire, ce qui nous a permis de conclure que la calcination est un facteur de jugement et clé de succès dans ces réactions (Gradient de température, la durée et la température de calcination) qui permet d'éliminer le tensioactif pour former les pores, et si on ne respecte pas le gradient de température on aura le risque de dégradation du matériau.

Les résultats de caractérisation par diffraction des rayons X montrent la structure hexagonale de MCM-41 et cubique pour MCM-48 et leurs porosités qui appartiennent à l'échelle mésoporeuse (2-50 nm). Les spectres infrarouges mettent en évidence les différentes vibrations des groupements silanol. L'analyse MEB montre la taille nanométrique des cristaux et leurs morphologies suivies par une analyse élémentaire EDX qui a approuvé les composants des matériaux (leurs éléments chimiques) et leurs pourcentages atomiques.

Les matériaux mésoporeux démontrent beaucoup d'intérêt dans le domaine d'adsorption, et vu de leurs propriétés physico-chimiques uniques. Ce projet peut être poursuivi :

- Des tests d'adsorption de quelques polluants organiques et inorganiques persistant dans les surfaces aquatiques. Afin d'envisager quelques applications réelles sur des effluents industriels variés.
- Essayer de synthétiser un matériau mixte qui aura des caractéristiques telles qu'il peut être utilisé comme adsorbant pour les différents micropolluants organiques et inorganiques.
- Tester d'autres matériaux mésoporeux type SBA-15, HMM, MSU...

Références

Bibliographies

Références bibliographies

- Abdelbassat SLASI; Modélisation de l'Adsorption par les Charbons Microporeux : Approches Théorique et Expérimentale; Thèse, Université de Neuchâtel, Décembre (2002).
- Aguado, J. D.P. Serrano, J.M Escola, *Microporous Mesoporous Mater.*, 34. (2000) 43-54.
- Ali Dahmane .T, Optimisation de la synthèse d'un matériau mésoporeux de type Si-MCM-41 et etude cinétique de la cristallisation,these (2002).
- Auroux A, *Top. Catal.* 19 (2002) 205.
- Auvray .X, Peptipas .C, Anthore .R, *J.Phys.Chem*, 73, (1989) 7458.
- Bagshaw. S.A, Prouzet E., Pinnavaia T.J., Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Surfactants, *Science* 269 (1995) 1242.
- Bai.G, Brusseau M.L et Miller R. M, Influence of Cation Type, Ionic Strength, and pH on Solubilization and Mobilization of Residual Hydrocarbon by Biosurfactant, *J. Contam. Hydrol*, 30 (1998) 265-279.
- Barret.E.P, L.G.Joyner, and P.P.Halenda, *J Am. Chem. Soc* 73 (1951) 373-380.
- Beck .J .S ;Kresge .C .T; Leonowicz .M .E; Roth .W .J; Vartuli .J .C;. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism|| *Nature*, 359 (1992) 710-712.
- Beck.J.S, Vartuli J.C., Roth W.J., Leonowicz M.E., Kresge C.T., Schmidt K.D., Wchuo C.T., Hhlsen D., Sheppard E.W., Mccullen S.B., Mccullen J.B., Higgins J.B., Schlenker J.L, *J.Am.Chem.Soc.* 14 (1992) 10834-10843.
- Behrens P, Voids InVariable Chemical Surroundings: Mesoporous Metal Oxides, *Angew. Chem. Int*, 35 (1996) 515.
- Benhamou .A, M. Baudu, Z. Derriche, D .P. Basley, *J. Hazard. Mater.* 171 (2009) 1001-1008.
- Beck J. S; —Method for Synthesizing Mesoporous Material. *U.S. Patent* 5(1991) 057,296.
- Boilot. J-P, Chaput. F, Gacoin. T, Films Sol-gel pour Fonctionnaliser le Verre; *Revue VERRE*, 6 (2000) 5.
- Boilot. J-P, Chaput. F, Gacoin. T, Films Sol-gel pour Fonctionnaliser le Verre; *Revue VERRE*, 6 (2000) 5.
- Brunauer .S, Emet .P .H, Teller .E, *J. Am chem. Soc*, 60 (1938) 309.
- Carvalho, W. A.; Varaldo, P.B.; Wallau, Martin; Schuchardt,. Ulf, *Zeolites*, 18(1997) 408.

Références Bibliographies

- Champion J.T, Gilkey J.C., Lamparski H., Retterer J et Miller R.M., Electron Microscopy of Rhamnolipid (Biosurfactant) Morphology : Effects of pH, Cadmium and Octadecane, *J. Environ. Qual.* 24 (1995) 19-28.
- Chen Y, Chen HR, Guo LM, He QJ, Chen F, Zhou J, Feng JW, Shi JL Hollow/Rattletype mesoporous nanostructures by a structural difference-based selective etching strategy. *ACS Nano* 4 (2010) 529–539.
- Chen C. –Y, Burkett S. L., Li H. –X., Davis M. E., (1993). *Microporous Mater*, 2, 27.
- Cheng C. F., He H, Zhou W., Klinowski J, *Chem. Phys. Lett.*, 244 (1995) 117.
- Cheng C.F, Park D.H, Klinowski J, *J. Chem Faraday Trans* (1997).
- Christofi.N et Ivshna I.B, A review: Microbial Surfactants and Their Use in Field Studies of Soil Remediation, *Journal of Applied Microbiology*, 93 (2002) 915-929.
- Corma A From microporous to mesoporous molecular sieve materials and their use in catalysis. *Chem Rev* 97(6) (1997) 2373–2419.
- Corma A, Kan Q., Navarro M.T., Perez-Pariente J, Rey F, *J.Phys. Chem.* 103 (1999) 4593.
- Corma A, V.Fones, H.Garcia, M.A.Miranda, M.J.Sabeter, *J.Am. Chem Soc*, 116 1994 9767.
- Dong Y, Lin HM, Qu FY Synthesis of ferromagnetic ordered mesoporous carbons for bulky dye molecules adsorption. *Chem Eng J* 193 (2012) 169–177.
- Eliche-Quesada D, J. Merida-Robles, P. Maireles-Torres, E.Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, *Langmuir* 19 (2003) 4985.
- Encyclopédie universels version 5.0 Edition (1997).
- Firouzi A, Kumar D, Bull L. M, Besier T, Sieger P, Huo Q, Walker S. A, Zasadzinski J. A, Glinka C, Nicol J, Margolese D, Stucky G. D, Chmelka B. F, (1995). *Science*, 267, 1138.
- Fukushima .Y, Inagaki S., Naono-Scale Structure Control of Mesoporous Silica_Mater. (1996) 116.
- Galarneau.A., Di Renzo F, Fajula F, Mollo L, Fubini B, Ottaviana M.F, *I. Call. Intertace sci* 201 (1998) 105.
- Gaydhankar .T.R, V. Samuel, R.K. Jha, Kumar, P.N. Joshi, *Materials Research Bulletin* 42 (2007) 1473-1484.

Références Bibliographies

- Goletto V, Imperor M, Babonneau, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 576 (1999) 229.
- Gontier S, A. Tuel, *Appl Catal A : Gen.* 118 (1994) 173.
- Grün M, Unger KK, Matsumoto A, voies originales de Tsutsumi K (pour la préparation des matériaux MCM-41 mesoporous : commande de porosité et de morphologie. 27 (1999)207 microporeux de Mesoporous Mater -. doi 216 : 10.1016/S1387-1811 (98) 00255-8.
- Guo LM, Zhang LX, Zhang JM, Zhou J, He QJ, Zeng SZ, Cui XZ, Shi JL Hollow mesoporous carbon spheres-an excellent bilirubin adsorbent. *Chem Commun* 40 (2009) 6071–6073.
- Harkins.W.D and Jura G, *J. Chem. Phys*, 11 (1943) 431.
- Hartley .G.S, Ed, Mittal (K.L), 2 (1977) 23.
- Huang M.H, Dunn, B.S., and Zink, J.I., In Situ Luminescence Probing of the Chemical and Structural Changes During Formation of Drip-Coated Lamellar Phase Sodium Dodecyl Sulfate Sol-Gel Thin Films, *J. Am. Chem. Soc.*, 122 (2000) 3739.
- Huo Q., Margolese D.I, Ciesla U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schuth F. and Stucky G.D. ; Generalised Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials. *Nature* 368 (1994a) 317-321.
- Huo Q, Margolese D.I, Ciesla U, Demuth D, Feng P, Gier T.E, Sieger, P, Firouzi A, Chmelka B.F, Schüth F, Stucky G.D, *Chem. Mater*, 6 (1994) 1176-1191.
- Huo Q., Leon R., Petroff P. M, Stucky G.D, Mesostructure Design with Gemini Surfactants: Supercage Formation in a Three-Dimensional Hexagonal Array, *Science* 268 (1995) 1324.
- Hyberchts D.R.C, L. De Bruycher, P.A. Jacobs, *Nature* 345 (1990) 240
- Inagaki .S, Fukushima Y., Kuroda K., Synthesis of Highly Ordered Mesoporous Material from a Layered Polysilicate, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1993) 680.
- Inagaki .S, Guan S., Fukushima Y., Ohsuna T., Terasaki O., Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxides in their Framework. *J. Am.Chem. Soc.*, 121 (1999) 9611.
- Ishizaki. K., Komarneni S., Nanko M., *Porous Materials: Process Technology and Application*, Ch.1, Boston, *Kluwer Academic Publishers*, **1998**.
- Israelachvili.J, *Surfactants in Solution*. Plenum Publishing Corporation, 4 (1987).
- Israelachvili, J., Ed., 2nd ed. Academic Press:New York (1992).
- Israelachvili .N, Mitchell .D .j, Niham .B .W .J *Chem. Soc, Farady Trans. 2*, 72, (1976) 1525.

Références Bibliographies

Jian Yu, Jian-Lin Shi, Lian-Zhou Wang, Jian-Hua Gao, Don-Sheng Yan, La synthèse de MCM-48 sous le bas agent tensio-actif/rapport molaire de silicium conditionne, *Science Des Matériaux Marque Avec Des Lettres 19* (2000) 1461 – 1464.

Jian Yu, Jian-Lin Shi, Lian-Zhou wang, Mei-Ling Ruan, Dong-Shen Yan, *Ceramics International* 26 (2000) 359-362.

Jihong Sun and Marc-Olivier Coppens, (A.Sayari and M.Jaroniec, Alcothermal Synthesis of Large Pore High Quality MCM-48 Silica (2002).

Juliette Blanchard, Matériaux Mesoporeux Acides par Assemblage de Nanoparticules de Zéolithes Sujet de Master, UMR-CNRS 7609, (2005-2006).

Jungens E.G.U, W.Jacobs, I.Voigt-Martin, B.Krutzsch et F.Schuth, *J.Chem.Soc. Chem.Commun*, 2283,(1995).

Kang .K K; H. K. Rhee; –Synthesis and characterization of novel mesoporous silica with large wormhole-like pores: Use of TBOS as silicon sourcell. *Micropor. Mesopor. Mater*, 84 (2005) 34–40.

Kisler J. M; Gee M. L; Stevens G. W; O'Connor A. J; –Comparative study of silylation methods to improve the stability of silicate MCM-41 in aqueous solutionsll. *Chem. Mater.* **2003**, 15, 619-624.

Kleitz F,W.Schmidt, Schüth, *Microporous and Mesoporous Materials* 65 (2003) 1.

Kresge .C .T; Leonowicz, M. E.; Roth, W. J.; and Vertuli, (1993). J. C., U. S. Patent, 5, 250-282.

Kresge C. T, Leonowicz M. E, Roth W. J, Vartuli J. C, Beck J. S, *Nature*, 359 (1992) 710-712.

Kruger .K, Roquerol .J, Sing .K.S.W, *Kral* (Eds), Elsevier,Amsterdam, (1988).

Kruk.M, M.Jaroniee et A.Sayari, *Microporous Matter*, 9 (1997) 173.

Kruk.M et Jaroniee M., *J.Phys.Chem*, 103 (1999) 4590-4598.

Références Bibliographies

Langevin.D, Ann, Rev, *Phys. Chem*, 8 (1992).

Langmuir .I, *J. Am.Chem.Soc* ; 40 (1918) 1361.

Lin.W, Cai Q., Pang W., Yue Y., Zou B., *Microporous and Mesoporous Materials* 33 (1999) 187.

Linden M, Stefan Schacht and Ferdi Schuth, A. Steel and Klaus K. Unger, Recent Advances in Nano- and Macroscale Control of Hexagonal Mesoporous Materials. *Journal of Porous Materials* 5 (1998) 177-193.

Lippens.B.C and J.H. de Boer, *J. Catal*, 4 (1965) 319-323.

Lukens W.W, Schmidt-Winkel P., Zhao D., Feng J., Stucky G.D., Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Method and a Simplified Broekhoff-De Boer Methodology, *Langmuir*, 15 (1999) 5403.

Mao .C.F, Vannice .M .A, *Appl. Catal. A*, 122 (1995) 61.

Marco Bruno Lüchinger ; Synthesis and Functionalization of Mesoporous Silica and its Application as a Support Immobilized Metal Catalysts. these (2004).

Marsh .H, Crawford .D, Grady .O, T. M, Wennerberg .A .N, *Carbon*, 15, 419 (1982).

Matthau F.P, Genske D., Minchev Ch., Lechert H., in: L. Bonneviot, F.Béland, C Danumah, S. Giasson, S.Kaliaguine (Eds), *Mesoporous Molecular Sieves Studies in Surface and Catalysis* 117 (1998) 223.

McBain .J .W, *Advances Colloid Sci*, 1 (1942). 99.

Mokaya .R, W Zongzhou, W Jonnes., *Chem..Commun* (1999) 51-52.

Montes A., Cosenza E., Giannetto G., Urquieta E., R.Ade Melo, N.S.Gnep, M.Guisnet, *Stud in Surf Sci and Catal* 117 (1998) 237.

Namba S; Mochizuki A; Kito M; "Preparation of Highly Ordered MCM-41 with Docosyltrimethylammonium Chloride C22-TMACl as a Template and Fine Control of Its Pore Size. *Stud. Surf. Sci. Catal.* 1998, 117, 257.

Nozaki C, C.G. Lugmair, A.T. Bell, T.D. Tilley, *J. Am. Chem.Soc.* 124 (2002) 13194

Onaka. M, N. Hashimoto, Y. Kitabata, R. Yamasaki, *Appl.Catal. A :Gen*, 241 (2003) 307

Références Bibliographies

- Parvulescu. V, -L. Su, *Catal. Today* 69 (2001) 315.
- Parvulescu. V, C. Anastasescu, C. Constantin, B.L. Su, in : R Aiello, G.Giordano, F. Testa (Eds), *Sciencead Catalysis*, Vol. 142, Elsevier, Amsterdam (2002) 1213.
- Raman .N .K, Anderson .M .T, Brinker .C .J, *Chem. Mater*, 8 (1996) 1682.
- Reddy, J. Sudhakar; Dicko, Awa; Sayari, Abdllhamid, *chem. Ind. (Dekker)*, 69 (1997) 405.
- Rouquerol.F, Rouquerol.J and Sing.K, *Adsorption by Powders & Porous Solids. Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, London. (1999).
- Ryoo .R, Kim J.M., Ko C.H., Shin C.H., Disordered Molecular Sieves With Branched Mesoporous Channel Network, *J. Phys. Chem.* 100 (1996) 17718.
- Saad R; Hammoudi S; Belkacemi K; —Adsorption of phosphate and nitrate anions on ammonium – functionalized mesoporous silical. *J. Porous. Mater*, 15 (2008) 315-323.
- Sayari .A, Liu .P, Kruk .M and Jaroniec .M, *Chem. Phys. Lett*, 244 (1995) 117.
- Sayari .A ; Elsevier Science B.V (1996).
- Sayari .A, Liu .P, Kruk .M and Jaroniec .M, *Chem. Mater.* 9 (1997) 583.
- Sayari A; Yang Y; —Highly Ordered MCM-41 Silica Prepared in the Presence of Decyltrimethylammonium Bromidell. *J. Phys. Chem.* 104 (B 2000) 4835-4839.
- Seyedmonir S. R., J. K. Plischke, M. A. Vannice, H.W. Young, *J. Catal.*, 123 (1990) 534.
- Shem, Ziping, Jansen and Al, Therof, Patent Application, Eu, 4741 (1998).
- Showkat A. M; Zhang Y. P.; Kim M. S.; Gopalan A. I.; Reddy K. R.; Lee K. P; —Analysis of heavy metal toxic ions by adsorption onto amino-functionalized ordered mesoporous silical. *Bull. Korean. Chem. Soc*, 28, N°11 (2007) 1985-1992.
- Silverstein .Robert M. ; Francis X. Webster ; David J. Kiemle, *Identification Spectrométrique de Composés Organiques*, 2^{ième} édition, De Boeck & Larcier s.a P72-73 (2007).
- Solsona B T. Blasco, J.M. Lopez Nieto, M.L. Pena, F. Rey, A. Vidal-Moya, *J. Catal.* 203 (2001) 443.

Références Bibliographies

- Sulikowsk B. I, Olejniczak Z, Wloch E, Rakoczy, Valenzuela R.X., Corbera V.C. n, *Appl. Catal. A: Gen.* 232 (2002) 189.
- Tanev P.T, Pinnavaia, T.J, A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular Sieves. *Science* 267 (1995) 865-867.
- Tanev .P.T., Liang Y., Pinnavaia T.J., Assembly of Mesoporous Lamellar Silicas With Hierarchical Particle Architectures, *J.Am.Chem. Soc.*, 119 (1997) 8616.
- Tao G, Zhang L, Hua Z, Chen Y, Guo L, Zhang J, Shu Z, Gao J, Chen H, Wu W, Liu Z, Shi J Highly efficient adsorbents based on hierarchically macro/mesoporous carbon monoliths with strong hydrophobicity. *Carbon* 66 (2014) 547–559.
- Tomas J. Barton, Lucy M. Bull, Walter G. Klemperer, Douglas A. Loy, Brian Mc Enaney, Makoto Misono, Peter A. Monson, Guido Pez, £ George W. Scherer, James C. Vartuli, and Omar M. Yaghir, Tailored Porous Materials, *Chem. Mater*, 11 (1999) 2633-2656.
- Twaiq Fa, RA De Mohamed, Bhatia S. *Micropor Mesopor* 2003;64:95 Mat-107.
- Uddin M.A, Y. Sakata, A. Muto, Y. Shiraga, K. Koizumi, Y. Kanada, K. Murata, *Micropor. Mesopor. Mater.* 21 (1998) 557.
- Vallet-Regi M, Ramila A, del Real RP, Perez-Pariente J, A new property of MCM-41: drug delivery system. *Chem Mater* 13(2) (2001) 308–311
- Vallet-Regi M, Balas F, Arcos D, Mesoporous materials for drug delivery. *Angew Chem-Int Edit* 46(40) (2007) 7548–7558
- Weckhuyen B.M, R.R.Rao, J.Pelgrims, R.A.Schoonheydt, P.Bodart, G.Debras, Collart, P.V.D Voort, E.F.Van Sant, *Chem. Eur. J*,6 (2000) 2960
- Yonemitsu M, Y. Tanaka, M. Iwamoto, *J. Catal.* 178 (1998) 207.
- Yong .Y .S, Kennedy .E .M, Cant .N .W, *Appl. Catal*, 76 (1991) 31.
- Zhang W. H, Froba M, Wang J. L, Tanev P. T, Wong J and Pinnavaia T. J, *J. Am. Chem. Soc.*, 118 (1996) 9164.

Références Bibliographies

Zhang W, Pauly T.R., Pinnanaia T.J., Tailoring the framework and Textural Mesopores of HMS Molecular Sieves through an Electrically Neutral (Solo) Assembly Pathway. *Chem Mater.*, 9 (1997) 2491.

Zlang J, Zimmerman .H, Luz .Z, et Goldfard .D, Mesoporous Molecular Sieves, 117 (1998) 535.

Zhao D, Huo Q., Feng J., Han Y., Stucky G.D., Novel Mesoporous Silicates with Two-Dimensional Mesopore Direction using Rigid Bolaform Surfactants. *Chem. Mater.*, 11 (1999) 2668.

Zhao .D., Feng J., Huo Q., Melosh N, Fredrickson G.H., Chmelka B.F., Stucky G.D., *Science*, 279 (1998a) 548.

Zhao .D, Huo Q., Feng J., Kim J., Chmelka B.F., Stucky G.D., *J. Am. Chem. Soc.*, 120 (1998b) 6024.

Zhao .X.S, « Synthesis, Modification, Characterization and Application of MCM-41 for VOC Control » Thèse de Doctorat, Université de Queensland, Septembre. (1998a).

Zhao .X.S, F. Audsley, Lu G.Q, *J. Phys Chem*, 102 (1998b) 4143-4146.

Zhao WR, Chen HR, Li YS, Li L, Lang MD, Shi JL Uniform Rattle-type hollow magnetic mesoporous spheres as drug delivery carriers and their sustained-release property. *Adv Funct Mater* 18 (2008) 2780–2788

Résumé :

Ce travail avait pour objectif de synthèse et caractérisation des matériaux mésoporeux à base de silice, il comporte deux volets. Le premier s'est axé sur la littérature, décrire toutes les voies de synthèse, importance de ces matériaux ainsi leur méthodes de caractérisation.

Tandis que, dans le deuxième volet nous sommes intéressés à la synthèse d'un matériau mésoporeux de type M41S de forme cubique (MCM-48) et de forme hexagonale (MCM-41) par le mécanisme de « texturation par cristaux liquides » à partir d'une source de silice et d'un agent tensioactif (CTAB). Suivie par une caractérisation infrarouge, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage (MEB) et l'analyse élémentaire EDX pour confirmer la morphologie et la composition des matériaux.

Mots clés : Matériau mésoporeux, MCM-41, MCM-48, MEB, EDX, DRX.

Abstract:

This work is for object of synthesis and characterization of mesoporous silica materials, it comprises two shutters. The first was centered on the literature, to describe all the ways of synthesis, importance of these materials thus their methods of characterization.

While, in the second shutter we are interested in the synthesis of a mesoporous material type M41S contains form cubic (MCM-48) and hexagonal form (MCM-41) by the mechanism of “liquid-crystal templating (LTC)”, using Tétrahéthylorthosilicate (TEOS) as a silica source, Cetyltrimethylammonium bromide (CTAB) as template surfactant. The synthesized samples are characterized using Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray diffractometer (XRD), scanning electron microscopic (SEM) and ultimate analysis EDX to confirm the morphology and the composition of materials.

Key words: Matériau mésoporeux, MCM-41, MCM-48, MEB, EDX, DRX