



UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences
Département de Chimie

MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie Moléculaire des complexes métalliques

Préparation et caractérisation de matériaux
mésoporeux aluminosilicates
(matériaux Al-Si-CMI-1).

Par

M^{elle} BELAZIZ meriem

MA-540-02-1

Blida, Juin 2009



Sommaire

Introduction générale.....	1
1. Chapitre 1 : revue bibliographique	
2. Généralité.....	3
2.1. Les solides poreux.....	4
2.2. Les mésopores.....	5
2.3. Propriété des matériaux mésoporeux.....	7
2.4. 1.3.1. L'effet de la longueur de la chaîne alkyl et les diamètres des pores.....	7
3. 1.3.2. épaisseur des parois.....	7
4. 1.3.3. La structure de la MCM-41.....	8
5. 1.3.4. La structure de MSU-X.....	9
1.3.5. Mécanisme de formation.....	9
1.3.6. Les voie de synthèse.....	11
1.4. Paramètre affectant la synthèse	12
Référence	
2. Chapitre2 : partie expérimentale	
2.1. Introduction	21
2.2. Diffraction des rayons X sur poudres.....	21
2.3. Analyse par adsorption –désorption d'azote (BET).....	22
2.4. Identification des espèces par spectroscopie infra-rouge.....	24
2.5.principe de synthèse de matériaux mésoporeux aluminosilicatés Al-Si-CMI-1 en présence d'un surfactant non-ionique.....	24
2.6. Mécanisme de la formation de matériaux mésoporeux aluminosilicatés.....	28
2.7.détermination du point de charge nulle (PCN).....	29
3. Chapitre3 : résultats et discussions	
3. présentation des résultats obtenus.....	31
3.1. Caractérisation de la structure par diffraction des rayons X.....	31

3.2. Caractérisation de la porosité par adsorption désorption d'azote.....	32
3.3. Spectroscopie infrarouge	33
3.4.détermination du point de charge nulle (PCN).....	33
Conclusion.....	35
Référence	

Résumé

Ce travail a été consacré à la synthèse d'un matériau mésoporeux aluminosilicates. La synthèse a été effectuée à partir d'un tensioactif Brij 56 à P = 5. Les matériaux solides obtenus ont été caractérisés par diffraction des rayons X, par physisorption d'azote à 77K ET par spectroscopie FTIR. Les résultats obtenus montrent que le support préparé à savoir Al-Si-CMI présente une grande surface spécifique estimée à environ $956\text{m}^2/\text{g}$ avec un diamètre et un volume poreux de 3,3nm et $0,74\text{cm}^3$ respectivement. Les diffractogrammes RX aux bas angles du matériau présentent un pic d_{100} de 4.79nm conséquence d'une structure régulière. La présence d'une seule réflexion indique que le matériau obtenu présente des canaux désordonnés en forme de vers.

Abstract

This work has been devoted to synthesizing mesoporous aluminosilicate materials. The synthesis was performed from a surfactant Brij 56 to pH=5. The solid materials obtained were characterized by X-ray diffraction, by nitrogen physisorption at 77K and by FTIR spectroscopy. The results show that supports prepared which is Al-Si-CMI-1 has a large specific surface area estimated at about 956m²/g, with a diameter and volume of 3,3nm and 0,74 cm³ respectively. The X-ray diffractogrammes low angles of the material presented a peak d₁₀₀ of 4,79nm consequence of a regular structure. The presence of a single reflection indicates that the material obtained has disordered shaped worms.

ملخص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير مادة سيليكات الألمنيوم، تحضير هذه المادة كان باستعمال مادة فعالة في درجة حموضة 5، تم التعرف على خصائص هذه المادة بواسطة الأشعة السينية (DRX) امتصاص الأزوت (77K) والأشعة تحت الحمراء.

النتائج المتحصل عليها بينت أن المادة الصلبة: AL-SI-CMI-1 لها مساحة نوعية 956 م²/غ وحجم مسامي 0.74 م³.

الأشعة السينية بينت من خلال الذروة ... الناتجة على البنية الدورية.

ظهور ذروة واحدة دليل أن المادة لها مجاري غير منتظمة على الشكل الدودي.

INTRODUCTION GENERALE

Depuis 1992, date de leur découverte, de nouveaux matériaux mésoporeux ; comparables aux zéolithes (catalyseurs importants en pétrochimie), suscitent l'intérêt de très nombreux laboratoires. Ces matériaux, pour la plupart des silicates ou des aluminosilicates, possèdent une grande surface spécifique et une porosité parfaitement contrôlée. Ils se distinguent des zéolithes par des pores nettement plus gros (de 1,8 à 10 nm contre 1,3 nm au maximum pour les zéolithes). Des Laboratoires de catalyse se sont attachés à l'étude des matériaux mésoporeux et plus particulièrement à la maîtrise de leur texture, au mécanisme de leur synthèse ainsi qu'à une meilleure compréhension de leur état de surface. A l'interface de plusieurs disciplines, le développement de ces recherches intéresse aussi bien le monde industriel que les biologistes ou les physiciens. Ces matériaux offrent ainsi la possibilité d'élargir, à des molécules volumineuses, le domaine de la catalyse hétérogène ou de la séparation, de servir de nanoréacteurs, de vérifier des théories physiques telles que les modèles d'adsorption, le confinement quantique.

La partie étudiée par El achache [1] concerne la synthèse des matériaux mésoporeux Si-CMI-1 purement silicatés de haute qualité et dont les caractéristiques structurales, texturales et morphologiques peuvent être modulées selon le matériau final désiré. Cependant, de tels composés ne possèdent pas d'activité catalytique intrinsèque relevante, les seuls sites actifs étant les groupements silanols de surface qui sont faiblement acides. De ce fait, ces structures seront plutôt mises à profit en tant que supports pour d'autres espèces catalytiquement actives où les silanols pourront intervenir dans des réactions de greffage.

L'idée des chercheurs de chez Mobil était toutefois de concevoir des catalyseurs à larges pores suppléant les zéolithes microporeuses et permettant le craquage catalytique des molécules volumineuses présentes dans les fractions lourdes du pétrole. [2], [3]

De ce fait, les chercheurs ont rapidement tenté d'incorporer des atomes tels que Ti, V, Co, Ni, Fe... voire des complexes bimétalliques créant ainsi des sites d'oxydo-réduction. [4], [5], [6]

L'introduction d'atomes trivalents en positions tétraédriques au sein du réseau silicaté crée des charges négatives, compensées par des cations ou des protons. Parmi ces atomes trivalents, l'aluminium suscite une attention particulière (Al-MCM-41). [7], [8], [9], [10] En effet, un réseau aluminosilicaté peut, à l'instar des zéolithes qui ont cette même composition, présenter des sites acido-basiques de Brønsted et de Lewis. Ils seront alors de potentiels candidats pour effectuer de

la catalyse acide-base hétérogène et ainsi étendre en taille l'éventail de molécules traitables par des catalyseurs « zéolithiques » poreux.

Dans ce contexte, nous voulons présenter dans ce travail, l'étude de la synthèse d'un solide mésoporeux aluminosilicaté. Il s'agit d'une synthèse menée en milieu acide à partir de nitrate d'aluminium [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3$], de tétraméthoxysilane [$\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$, TMOS], comme source d'alumine et de silice, et d'un tensioactif non ionique décaoxyéthylène cétyl éther [$\text{C}_{16}(\text{EO})_{10}$, Brij 56®].

Ce mémoire est composé de trois parties, la première rassemble une revue bibliographique générale sur les matériaux mésoporeux et, la fonctionnalisation de surface. La seconde concernant la préparation de support à base d'un tensioactif non-ionique ainsi que les méthodes utilisées pour la caractérisation de ce matériau. Enfin, la dernière partie rassemble la discussion des résultats obtenus.

CHAPITRE : 1

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

1Généralité :

1-1- Les solides poreux :

Les matériaux poreux sont des solides qui contiennent des pores dispersés dans leurs charpentes. Les pores peuvent être ouverts se reliant à l'extérieur du matériau ou fermés isolés de l'extérieur. La porosité fournit aux matériaux une plus faible densité et des propriétés plus élevées de surface comparée aux matériaux denses. Les matériaux 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 pores ouverts aux extrémités jouent un rôle très important puisqu'ils sont perméables au fluide. Ils sont destinés dans diverses applications telles que la séparation, la catalyse. Des matériaux poreux fermés sont employés principalement pour l'isolation thermique et les composants structuraux de faible densité [11].

Les matériaux poreux sont classés selon diamètre moyen des pores :

Types de pores	Diamètre de Pore [nm]
Micropores	<2
Mésopores	$2 < \emptyset < 50$
Macropores	>50

Les membres bien connus de la classe microporeuse sont les tamis moléculaires zéolithiques [12] qui contiennent des pores de géométrie bien définie avec des diamètres de 4 à 7 Å dispersés dans le réseau. Leurs surfaces poreuses élevées et l'uniformité des pores des zéolithes les ont rendus idéales pour beaucoup d'applications comprenant la catalyse, la séparation sélective [12], [13]. Cependant, le faible diamètre des pores des zéolithes limite leur utilisation dans les applications impliquant de grosses molécules telles que les polymères et les protéines.

Les gels de silice, l'alumine sont des exemples de matériaux mésoporeux d'apparence amorphe dont les pores existent comme réseau désordonné dans le solide. Ces matériaux ont des pores plus grands que les zéolithes, fournissant de meilleurs appuis pour accueillir les espèces de grande taille. Cependant, la largeur de distribution de taille de pore et l'irrégularité de leurs formes réduisent considérablement leur application dans les processus où la sélectivité est importante. D'où l'intérêt croissant à développer des matériaux poreux qui combinent une taille

de pore élevée et des propriétés uniformes de pore. De tels matériaux seraient efficaces dans le traitement sélectif de grosses molécules.

1-2- Les mésopores :

Les matériaux mésoporeux sont formés par condensation de silice autour de composés organiques tensioactifs qui seront ensuite éliminés pour laisser la place à des pores, qui pourront être le siège de réactions chimiques ou physiques contrôlées.

Les phases obtenues peuvent être, lamellaires, hexagonales ou cubiques. Les tensioactifs cationiques (ammonium quaternaires à longue chaîne) ont été particulièrement et largement étudiés dans de nombreux travaux [14], en faisant varier plusieurs paramètres tels, la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif, la température, le pH de l'hydrogel. Ceci a permis de moduler à volonté non seulement la taille des pores mais aussi celle des particules qui va de 1 μm pour la synthèse en milieu basique jusqu'à 2 μm pour la synthèse acide [14], [15].

En 1992, débute une série de solides mésoporeux synthétisés par les chercheurs de la *Mobil Oil Company* [16]. Ces matériaux appelés MCM-41 et beaucoup d'autres qui suivirent, suscitèrent l'intérêt de la communauté scientifique.

Les travaux de Beck et *al.* [16] Ainsi que ceux de Kresge et *al.* [17] ont donné la première famille de M 41S qui est composée de trois matériaux mésoporeux : MCM-41, MCM-48, MCM-50 avec des structures de type hexagonale, cubique ou lamellaire (figure 1). La structure la plus étudiée de cette famille est la MCM-41 ; elle possède une distribution régulière et des pores nanométrique qui peut être variée systématiquement de 15-100 nm de diamètre, elle se caractérise avec une grande surface spécifique donnant ainsi une propriété d'adsorption importante.

Le solide MCM-41 a attiré une attention considérable axée sur l'opportunité de son application industrielle ainsi que sur 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 L.C.T « *Liquide cristal templating* » pour la préparation de matériaux mésoporeux avec des symétries semblables à celle de MCM-41 avec des propriétés améliorées [16]- [18].

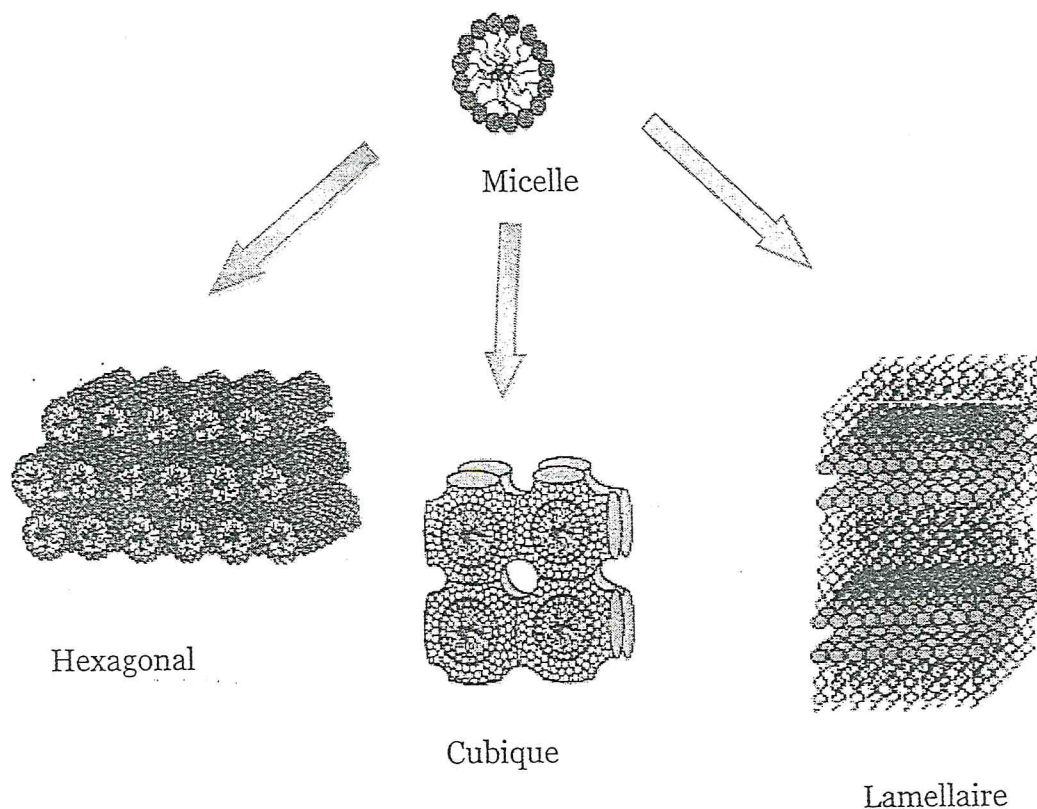


Figure I-2 : Principaux membres des silicates mésoporeux de la famille M41S et symétries correspondantes

Plusieurs systèmes d'agents tensioactifs ont été employés pour la taille de pore et les propriétés des produits mésoporeux. La dimension des pores est liée à la longueur de la chaîne hydrophobe de l'agent tensioactif. Les agents tensioactifs utilisés dans la préparation des matériaux mésoporeux peuvent être anioniques (dodecylsulphate de sodium) [19], [18], cationique (halogénures d'ammonium d'alkyltriméthyl) [16] ou neutres (par exemple, amines [21], oxydes de polyéthyl (EO)_x [20], [22], alkyl (oxyde de polyéthylène) [23]. Des copolymères hydrosolubles de type triblock ont été également employés pour créer des matériaux avec des tailles beaucoup plus grandes pour les pores (5-30 nm selon le polymère) comparées aux micelles conventionnelles de plus petites molécules d'agent tensioactif (<10 nm) [24].

1-3- propriété des matériaux mésoporeux :

1-3-1- Effet de la longueur de la chaîne alkyl et les diamètres des pores :

L'ajustement de la taille des pores entre 1,8 et 3,5 nm se fait en utilisant des tensioactifs avec des chaînes de longueurs variables (une chaîne de 8 carbones donne des pores de 1,8 nm, une chaîne de 16 carbones donne des pores de 3,5 nm. [14], [15]. Les chercheurs de Mobil Oil ont montré que pour augmenter le diamètre des pores jusqu'à 100 Å [25], [26], il fallait utiliser les 1, 3,5 triméthyles benzène (TMB) [27] qui va se solubiliser dans la micelle pour en augmenter le volume (figure 2). D'autres chercheurs ont utilisé les blocs copolymères [28], comme agents structurants, ce qui permet d'atteindre 300 Å de diamètre pour les pores. Les hydrocarbures linéaires sont d'excellents agents gonflants [25], [29], [30], mais les matériaux obtenus présentent une stabilité faible, ou modérée [30].

Pour élargir la taille des pores, on a également utilisé le trialkylamine (alkyl : n-octyl [30] [31], n-dodecyl [31] et 1, 3,5 triisopropylbenzène (TIPB) [27], mais dans ce cas aussi, les matériaux obtenus présentent une faible qualité structurale.

1-3-2- Epaisseur des parois :

Les matériaux mésoporeux possèdent une paroi de silice dite épaisseur [16], [31], [32], [33], résultant d'une polymérisation et d'une polycondensation des espèces silicates en solution. Cette épaisseur permet de déterminer la stabilité thermique d'un matériau mésoporeux qui est une propriété importante dans la catalyse [34].

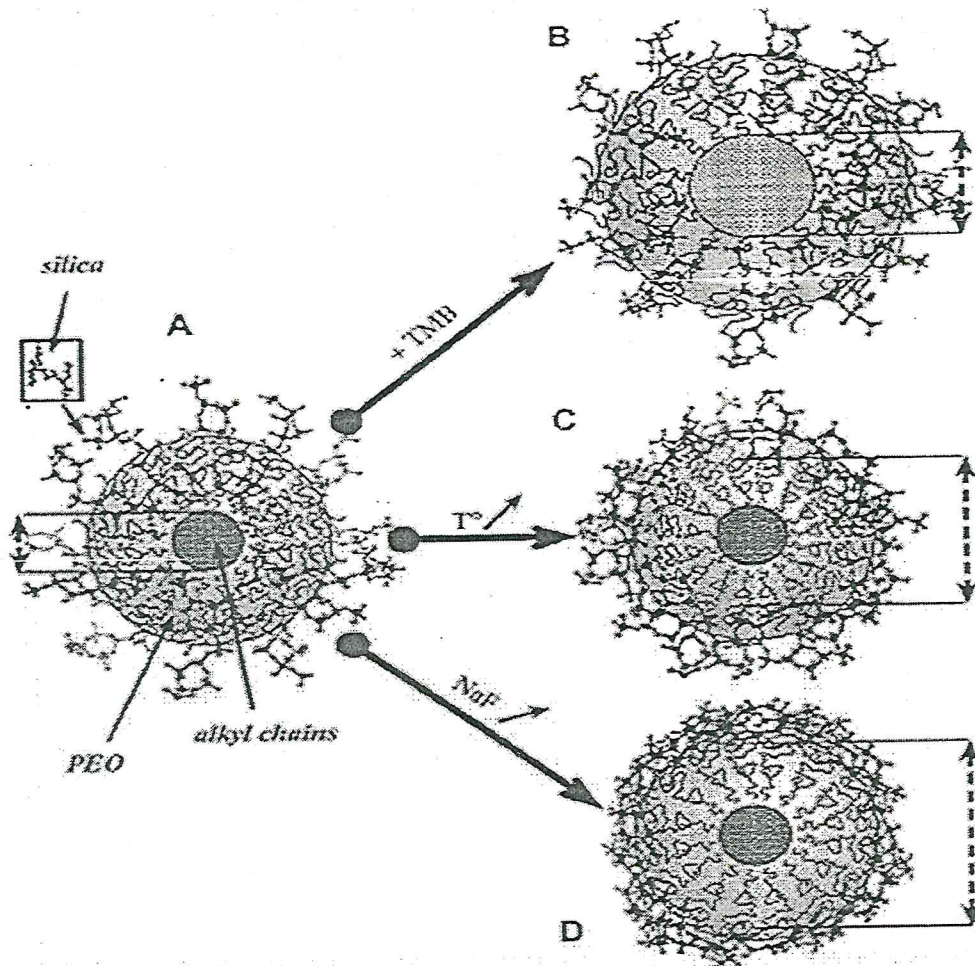


Figure 2 : Schéma des micelles sphériques d'un matériau mésoporeux synthétisé à Partir d'un surfactant polyoxyéthylénique. [35]

A : Structure initiale.

B : Addition de triméthylbenzène (TMB).

C : Augmentation de la température.

D : Addition de NaF (favorise la polycondensation de la silice).

1-3-3- La structure de la MCM-41 :

Les matériaux mésoporeux de type MCM-41 présentent un arrangement hexagonal des mésopores cylindrique uniformes [36], [37], dont le groupe spatial est $P6mm$ [38], [39]. Elle est caractérisée par une surface spécifique ($1000 \text{ m}^2/\text{g}$), un volume mésoporeux de l'ordre $1.2 \text{ cm}^3/\text{g}$, une stabilité thermique importante et une faible stabilité hydrothermique. [40], [16]

1-3-4. La structure de MSU-X :

Les matériaux mésoporeux de type MSU-X possèdent une grande surface spécifique ($>1000 \text{ m}^2/\text{g}$), et des diamètres des pores entre 30 et 110 Å, un volume des pores entre 0.6 et 1.6 cm^3/g et une stabilité thermique importante [41]. Généralement, ces matériaux mésoporeux MSU-X présentent d'une structure des particules sphériques cristallisées, un système des pores tridimensionnel avec des grandes dimensions des particules élémentaires et des canaux irréguliers [42]. La structure cristalline de MSU-X (*Michigan State University*) peut être lamellaire, hexagonale ou cubique, en fonction de la nature du surfactant. [43]- [45]

1-3-5-Mécanisme de formation :

La grande ressemblance des structures finales avec les phases cristallines observées dans les solutions des tensioactifs pures donne la formulation du mécanisme (L.C.T) « *Liquide cristal templating* » ou la silice polymérisée sur la surface des phases liquides cristallines formées par l'agrégation du tensioactif [45]. 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 [46].

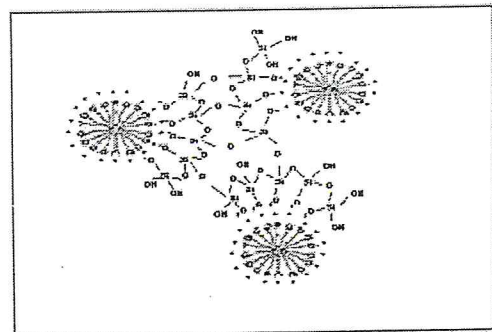
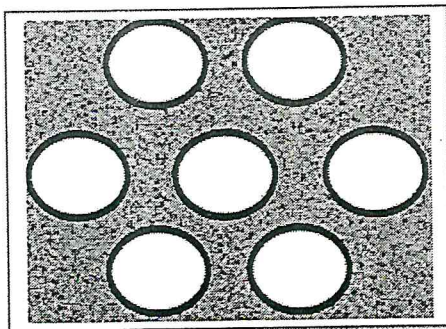
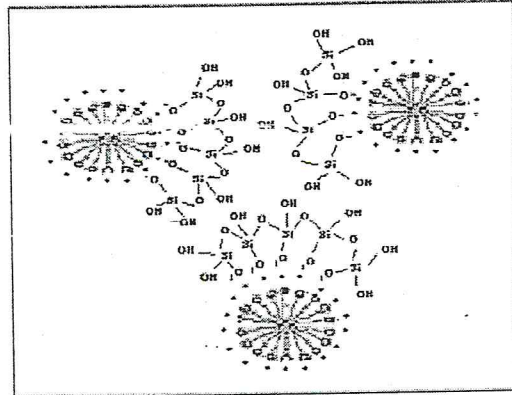
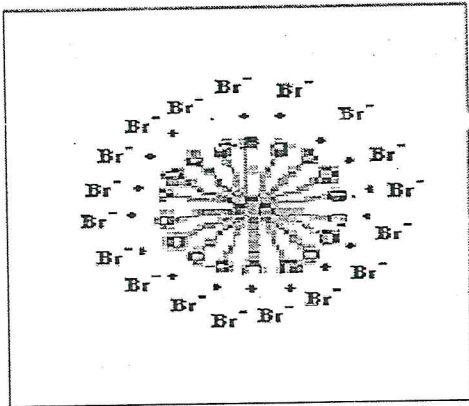
Par ailleurs, un mécanisme alternatif a été proposé sous différents modèles qui suggère, que l'interaction entre les tensioactifs agit comme une force qui conduit à la formation de structures qui déterminent la nature finale des matériaux mésoporeux [47]. Pour parfaire la connaissance des processus de 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'exploitation *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 des interactions ion/molécule organique structurant et/ou par une dynamique des systèmes colloïdaux.

Dans le cas du mécanisme des MTS, deux étapes principales ont été mises en évidence à savoir (figure 3)

- (a) : Echange ionique des contre-ions des ammoniums quaternaires par des ions silicates.
- (b) : Allongement des micelles et organisation en système hexagonal.

Micelle de Tensioactif

Interaction entre les ions silicates et CTMA⁺



Arrangement Hexagonale

Polymérisation de la silice

Figure 3 : Schématisation du mécanisme de formation

1-3-6- Les voies de synthèse :

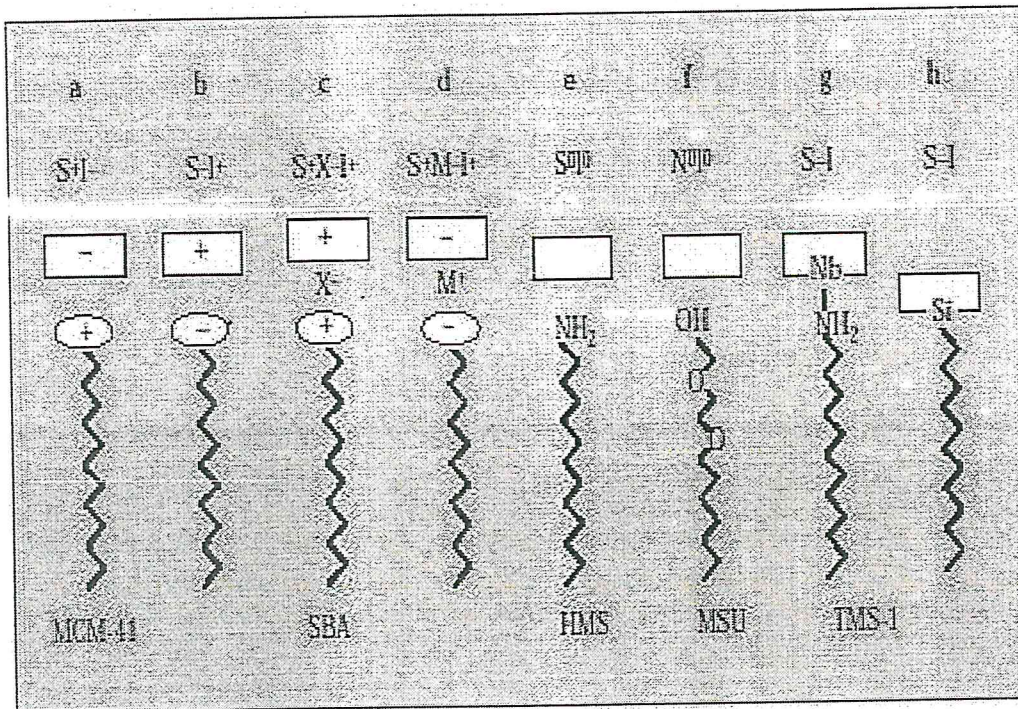


Figure 4 : Différents modes de synthèse possible des mésoporeux existants.

Des voies originales proposées par des chercheurs [19]- [48], avec quelques exemples des phases formées et des états de synthèse. Les phases obtenues peuvent être lamellaire, hexagonales ou cubiques, ceci dépend de la composition du milieu. Il existe plusieurs voies de tensioactif (S) et de phase inorganique (I) : (figure 4)

- Par Interactions électrostatiques : [49]- [50] ($S^+ I^-$) : en utilise des tensioactifs cationiques qui interagissent avec des espèces inorganiques anioniques pour diriger la structure (exp : **MCM-41**, **MCM-48**).

($S^- I^+$) : un tensioactif anionique et la phase inorganique cationique.

(S^+, X^-, I^+) : tensioactif cationique et phase inorganique cationique, le contre-ion du tensioactif est resté dans le composé final. (exp : **SBA-3**). [51], [52]

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

- Interaction par liaison hydrogène : [20], [22], [53], [54]

(S⁰, I⁰) : Le tensioactif est non ionique et le précurseur inorganique est un alkoxyde, (exp : MSU). [55], [56]

(S⁻, X⁺, I⁻) : Le tensioactif est remplacé par une amine à longue chaîne (exp : HMS).

-Interaction par liaisons covalentes : [49]

(S, I) : un précurseur hybride organique/inorganique lié par liaison covalente est créé en début de synthèse (EX : TMS1).

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

1-4-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 :

- particulièrement de la source de silice.
- de la nature de tensioactif.
- de la nature du co-template.
- de la température de synthèse.

Références:

- [1] Elacheache juin (2009) , mémoire de master «préparation et caractérisation de matériaux mésoporeux de composition SiO₂ (Si-CMI-1)».
- [2] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Nature* 359 (1992) 710.
- [3] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [4] M. Dusi, T. Mallat, A. Baiker, *Catal. Rev. Sci.* 42 (2000) 213.
- [5] V. Parvulescu, B.L. Su, *Catal. Today* 69 (2001) 315.
- [6] V. Parvulescu, C. Anastasescu, B.L. Su, *J. Mol. Catal. A : Chem.* 211 (2004) 143.
- [7] A. Corma, V. Fornes, M.T. Navarro, J. Perez-Pariente, *J. Catal.* 148 (1994) 569.
- [8] A. Sayari, *Chem. Mater.* 8 (1996) 1840.
- [9] A. Tuel, *Microporous Mesoporous Mater.* 27 (1999) 151.
- [10] S.A. Bagshaw, T. Kemmit, N.B. Milestone, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 419.
- [11] Ishizaki .K, Komarneni S., Nanko M., *Porous Materials: Process Technology and Applications*, Ch.1, Boston, Kluwer Academic Publishers, 1998.
- [12] Flanigen. E.M., *Molecular-Sieve Zeolite Technology-The 1st 25 Years*, *Pure Applied Chem.*, 52 (1980) 2191.
- [13] Suib S.L., *Zeolitic and Layered Materials*, *Chem. Rev.*, 93 (1993) 803.
- [14] N. Coustel, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Commun.*, 967 (1994).
- [15] A. Cauvel, D. Brunel, F. Di Renzo, B. Fubini, E. Garrone, *Langmuir*, 13, 2773 (1997).
- [16] Beck J.S., J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, and J.L. Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.*, V114 (1992), 10834.
- [17] Kresge C.T., M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, J.S. Beck, *Ordered Mesoporous Molecular Sieves Synthesized by a Liquid-Crystal Template Mechanism*, *Nature*, 359 (1992a) 710.
- [19] Huo Q , Margolese D.I., Ciesla U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P.M., Schuth F., Stucky G.D., *Generalized Synthesis of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials*, *Nature*, 368 (1994) 317.

- [21] Mokaya .R, W Zongzhou, W Jonnes., chem.commun 51-52(1999)
- [24] Zhao .D, Huo Q., Feng J., Chmelka B.F., Stucky G.D., , J. Am. Chem. Soc., 120 (1998b) 6024.
- [18] Huang M.H.,, Dunn, B.S., and Zink, J.I., In Situ Luminescence Probing of the Chemical and Structural Changes During Formation of Dip-Coated Lamellar Phase Sodium Dodecyl Sulfate Sol-Gel Thin Films, J. Am. chem. Soc., 122 (2000) 3739.
- [22] Tanev P. T , Pinnavaia T. J, A Neutral Templating Route to Mesoporous Molecular-Sieves, Science, 267 (1995) 865.
- [23] Zhao .D, Feng J., Huo Q., Melosh N., Fredrickson G.H., Chmeika B.F., Stucky G.D., Science, 279 (1998a) 548.
- [25] P.J.Branton, J.Dougherty, G.Lockhart, W.J.White. Characterization of perous Solids, B.McEnaney, T.J.Mags, J.Rouquerol, F.Rodriguez-Reinoso, K.S.W.Sing, K.K.Unger, Eds ; Royal. Society of chemistery. London, (1997)p 668.
- [26] S.Namba, A.Mochuzuki. Res. Chem. Int. 24 (1998) 561.
- [27] X.Wang, T.Dou, D.Wu and B.Zhong., Microporous and Mesoporous Materials.14177(2002).
- [28] Selvam .P; Bhatia, S.K.; Sonwane C.G., Ind. Eng.Chem.Res. (2001), 40, 3237-3261.
- [29] N.Ulagappan, C.N.R.Rao, Chem. Commun. (1996). 2759.
- [30] J-X.Dong, G-H.Liu, H.Xu, Z-Q.Gao, Inabstracts of international. Symposium ou zeolites 76 and Microporous Gystals, Tokio. Japan (1997). Poster pp 155.
- [31] Y.Oumi, K.Azuma, T.Ikeda, S. Sasaki, T.Sano, Microporous and Mesoporous Materials 141 (2002) 69.
- [32] N.K.Raman, M.T.Anderson, C.J.Briaker. Chem. Maker (1996) 8. 1682.
- [33] A.Corma. Chem. Rev. 97 (1997) 2373.
- [34] W.J. Roth et James.C.Vartuli; the 13th Int Zeolites conférence, Montepplier, (2001).
- [35] É. Prouzet, C. Boissière / C. R. Chimie 8 (2005) 579–596. A review on the synthesis, structure and applications in separation processes of mesoporous MSU-X silica obtained with the two-step process.
- [36] M.Rozwodowshi, M.Lezanska, J.Wloch, K.Erdman, R.Golembiewsh, J.Komatowski. Phys. Chem 2, (2000) 5510-551
- [37] Y.Inaki, H.Yoshida, K.Kimur, S.Inagaki, Y.Fukushima, T.Hattori Phy. Chem 2, (2000) 5293-5297.
- [38] R.Rayoo, J.M.Kim, C.H.Ko. Mesoporous Moleculars Sieves 117 (1998) 151.

- [39] G.D.Stucky, D.Zhao, P.Yang, W.Lukens, N.Melosh, B.F.Chmelka. *Mesoporous Molecular Sieves* 117 (1998) 1.
- [40] A. Sayari, P. Liu, M. Kruk and M. Jaroniec, *Chem. Mater.*, 9 (1997) 583.
- [41] A. Hidrobo, J. Retuert, P. Araya, *J. Chil. Chem. Soc.*, 48, N 3 (2003) ISSN 0717-9324
Mesoporous aluminosilicate molecular sieve: control of textural properties by post-synthesis hydrothermal treatment.
- [42] Stephen A. Bagshaw, *J Mater. Chem*, (2001), 11,831-840. The effect of dilute electrolytes on the formation of non-ionically templated [Si]-MSU-X mesoporous silica molecular sieves
- [43] G.S.Attard, J.C.Glyde and C.G.Goltner, *Nature*, 378(1995)366.
- [44] D.J. Mitchell, G. J. T. Tiddy, L. Waring, T. Bostock and M. P. McDonald, *J. Chem. Soc., Faraday trans. 1*, (1983), 79, 975.
- [45] Zlang J.,H.Zimmerman,Z.Luz et D.Goldfard, *Mesoporous molecular sieves*,117,535(1998).
- [46] Auvray X., c.peptipas, r.anthore, *j.phys.chem.*, 73, 7458, 1989.
- [47] Galarneau A., F.Di Renzo, F.Fajula, L.Mollo, B.Fubini, M.F.Ottaviana, I.Call. *Intertace sci* 201 (1998) 105
- [48] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* (1994), 6, 1176-1191.
- [49] M.Linden, Stefan Schacht and Ferdi Schuth, A. Steel and Klaus K. Unger. *Journal of porous Materials* 5, 177-193 (1998). Recent Advances in Nano- and Macroscale control of Hexagonal Mesoporous Materials.
- [50] Juliette Blanchard, sujet de Master, UMR-CNRS 7609, (2005-2006). *Matériaux Mésoporeux acides par assemblage de nanoparticules de zéolithes*.
- [51] V.Goletto, M. Imperor, F. Babonneau, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 576 (1999)229.
- [52] V.Goletto, V.Dagry, F. Badonneau, *Mater. Res. Soc. Symp. Proc*, 576 (1999)229.
- [53] W. H. Zhang, M. Froba, J. L. Wang, P. T. Tanev, J. Wong and T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.*, (1996), 118, 9164.
- [54] A.Galarneau, *lettre des sciences chimiques N°62* (juin 1997).
- [55] R.Richer, L. Mercier, *Chem. Commun*, 1775 (1998).
- [56] J. Braon, R.Richer, L. Mercier, *Microporous. Mesoporous and Materials* 37 (2000)41.

Chapitre 2 :

Partie expérimentale

1-2 Introduction :

La connaissance des caractéristiques de composé obtenus à chaque étape de la synthèse nous permettra de mieux comprendre le déroulement de cette dernière, d'établir des liens entre les paramètres de préparation et les caractéristiques des matériaux finaux et ainsi de réajuster le mode d'obtention de ceux-ci.

Pour la détermination des caractéristiques structurales, texturales et morphologiques qui sont des informations essentielles quant à la connaissance et l'application ultérieure des matériaux, les trois techniques d'analyses qui sont la DRX FTIR et BET ont été utilisées et dont les principes de fonctionnement vont être détailler ci-dessous

2-2 Diffraction des rayons X sur poudres :

La diffraction des rayons X sur poudres consiste à faire diffracter un faisceau monochromatique de rayons X par un grand nombre de cristaux d'orientations aléatoires.

Parmi ceux-ci, il s'en trouvera toujours un nombre suffisant pour lesquels la famille de plans réticulaires (hkl) fait avec le faisceau incident un angle θ défini par la relation de Bragg et ces plans se comporteront alors comme des miroirs vis-à-vis des rayons X.

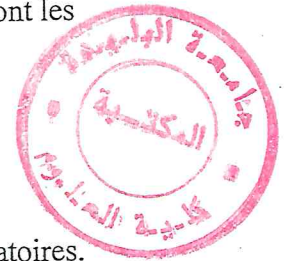
Chaque microcristal orienté convenablement donne alors un rayon diffracté formant un angle 2θ avec le faisceau incident. A l'aide de la loi de Bragg, les distances de répétition au sein du réseau peuvent être ainsi déterminées

$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \quad (1)$$

Où θ est l'angle d'incidence, d_{hkl} la distance séparant deux plans réticulaires, n l'ordre de la diffraction et λ la longueur d'onde du rayonnement incident ($\lambda = 1,54178 \text{ \AA}$ pour la raie $K\alpha$ du cuivre qui est généralement utilisée).

La valeur de d_{hkl} dépend du paramètre de la maille et de mode de réseau.

Par diffraction des rayons X, une large bande sera observée pour des valeurs 2θ comprises entre 20 et 30° , ce qui caractérise la propriété amorphe des parois. Des mesures par DRX aux bas angles des matériaux mésoporeux révèlent en général plusieurs réflexions dont une qui est très intense (Figure 1). Celles-ci proviennent d'un phénomène de diffraction ayant lieu au niveau des seuls éléments périodiques de la structure que sont les canaux. Des réflexions secondaires moins intenses caractérisent les distances interréticulaires 110, 200, 210 et 300, indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux.



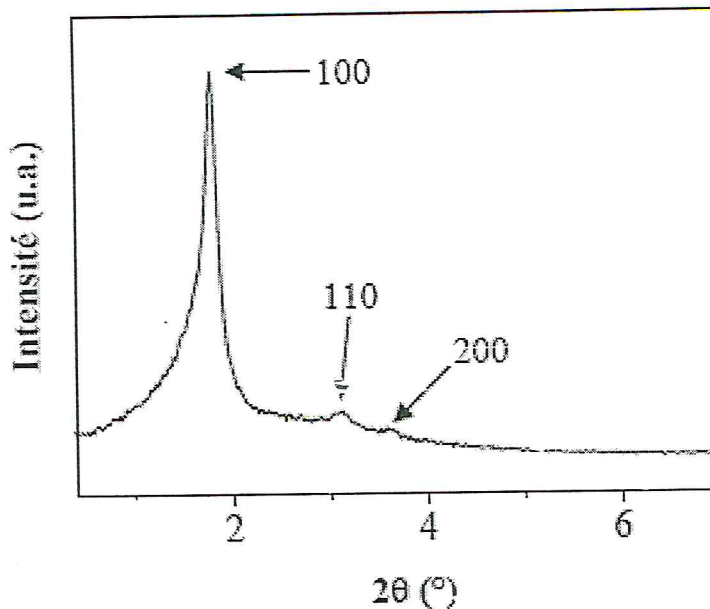


Figure 1 : Exemple d'un diffractogramme X aux bas angles d'un matériau mésoporeux possédant une structure ordonnée de canaux.

2-3 Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET) :

Les propriétés texturales, à savoir la surface spécifique, le volume poreux et la taille de pores peuvent être déterminées par adsorption-désorption d'azote. La connaissance de ces caractéristiques est essentielle étant donné que les propriétés catalytiques sont définies par la surface accessible, l'adsorption ainsi que les ouvertures permettant l'accès aux sites actifs de réactifs ou de produits.

L'allure des isothermes permet d'emblée de décider si les matériaux sont micro-, méso- ou macroporeux (Figure 2).

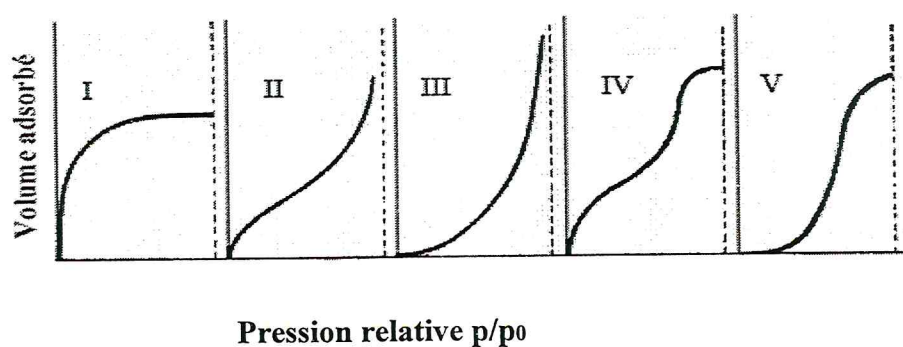


Figure 2 : Illustration des différents types d'isothermes caractérisant les matériaux poreux.

L'isotherme de type I correspond à des matériaux microporeux, les types II et III à des structures microporeuses et macroporeuses et les types IV et V à des composés mésoporeux.

Ces derniers montrent une saturation aux pressions relatives élevées. La différence entre les type II et III ainsi que IV et V réside dans les interactions entre la surface et la molécule adsorbée.

L'exploitation mathématique des données recueillies permettra quant à elle le calcul de la surface spécifique, du volume adsorbé ainsi que des tailles de pores et des distributions de celles-ci. Sans entrer dans les détails, l'équation BET à deux constantes (C et V_m) s'écrit :

$$V = V_m \frac{Cp}{(p_0 - p) \left\{ 1 + (C-1) \frac{p}{p_0} \right\}} \quad (5)$$

avec V la quantité de gaz adsorbé à la pression d'équilibre

V_m le volume de gaz pour la formation d'une monocouche à la surface

p_0 la pression de saturation du gaz

C une constante contenant les chaleurs d'adsorption et de condensation

P la pression du gaz adsorbé

Une autre expression, plus pratique est la suivante :

$$\frac{1}{V \left(1 - \frac{p}{p_0} \right)} = \frac{1}{V_m} + \frac{1}{V_m C} \left(\frac{1 - \frac{p}{p_0}}{\frac{p}{p_0}} \right) \quad (6)$$

Qui est l'équation d'une droite $y = b + a x$. A partir de l'ordonnée à l'origine, le volume de la monocouche se détermine directement.

Connaissant cette valeur, la surface spécifique peut être obtenue par l'expression :

$$S_{BET} = q_m \mathcal{N} \sigma_x \text{ (m}^2\text{/g)}$$

Avec σ_x : la surface de section d'une molécule d'azote ($16,2 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ à 77K) ;

\mathcal{N} : le nombre d'Avogadro ;

q_m : le nombre de moles pour former une monocouche, calculé par V_m .

2-4 Identification des espèces par Spectroscopie Infra-Rouge :

Le principe de la spectroscopie infra-rouge consiste à irradier un échantillon par un rayonnement infra-rouge dont l'énergie associée est de quelques kilojoules par mole. Cette dernière est suffisante pour provoquer des transitions entre niveaux énergétiques rotationnels et vibrationnels des molécules. Les vibrations moléculaires, stretching (élongation) et bending (déformation) absorbent une énergie variable selon la nature des atomes et la force des liaisons mises en jeu. De ce fait, toutes les bandes d'absorption seront les signatures caractéristiques de fonctions chimiques. Cette spectroscopie permet donc d'analyser les fonctions chimiques présentes au sein d'un échantillon. Les caractérisations au long de ce travail sont effectuées sur des pastilles solides. Celles-ci sont constituées de 1mg d'échantillon dispersé dans 250mg du KBr sec, ce qui permet d'une part l'obtention de pastilles solides et d'autre part évite la saturation due à une concentration trop élevée du matériau à analyser. Le spectromètre utilisé est un Infra-Rouge à Transformée de Fourier (FT-IR) Jasco

2-5 Principe de synthèse de matériaux mésoporeux aluminosilicatés Al-Si-CMI-1 en présence d'un surfactant non-ionique :

Alors que les premières synthèses à l'aide de tensioactifs non-ioniques ont été effectuées en 1995 par Attard et ses collaborateurs, [19] le groupe de Pinnavaia a mis au point la synthèse d'une série de matériaux appelés MSU-X. [2], [3], [4], [5] Depuis, de nombreux travaux ont été entrepris en vue de contrôler la préparation de matériaux mésoporeux silicatés à l'aide de ce type de tensioactif. [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12].

A l'instar des MCM-41 et des HMS, des métaux ont également été introduits au sein du réseau mésoporeux [3], [13], [14], [15] En général, les matériaux issus de cette voie de préparation possèdent une structure en forme de vers ou de canaux enchevêtrés. L'avantage majeur de l'utilisation de tensioactifs de type polyoxyéthylène alkyl éther $[C_m(EO)_n]$ ou $C_mH_{2m+1}(OCH_2CH_2)_nOH$ (fig.3) réside dans leur biodégradabilité, leur toxicité moindre par rapport à leurs analogues ioniques, ainsi que par des coûts de synthèse réduits. [16]

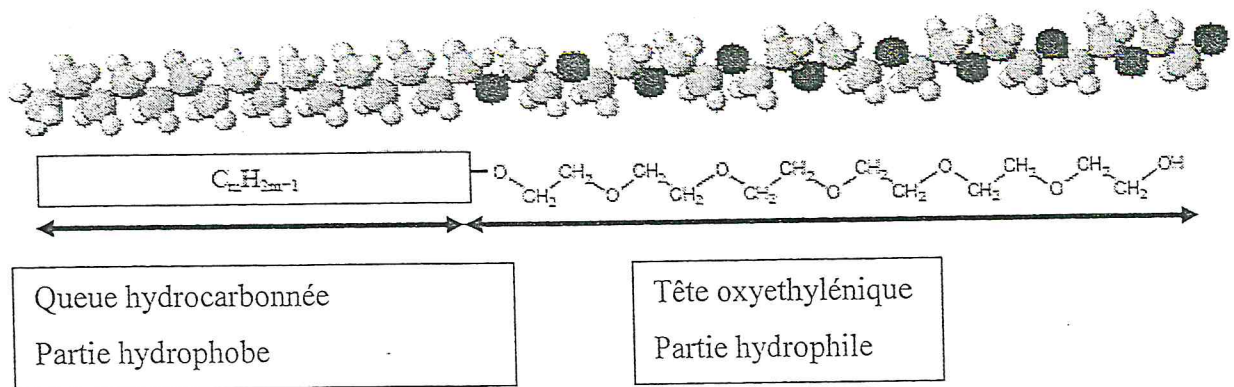
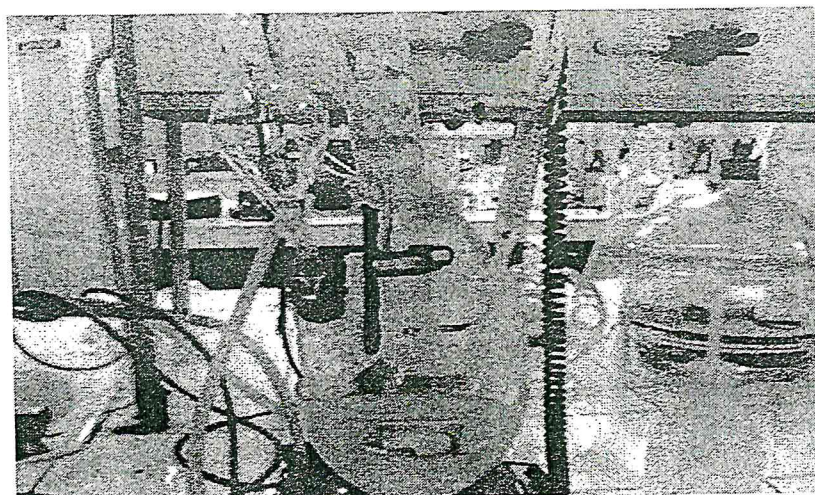


Figure 3 : tensioactifs de type polyoxyéthylène alkyl éther $[C_m(EO)_n]$ ou



Le protocole de synthèse consiste tout d'abord en la préparation d'une solution micellaire avec un rapport molaire surfactant/source inorganique de silice de 0.5, suivi de la mise en solution du surfactant décaoxyéthylène cétyl éther $[C_{16}(EO)_{10}$, Brij 56®] dans 60 ml d'une solution acide sulfurique (pH =5) et chauffée à 70°C. L'ajout du tensioactif se fait de manière progressive sur une durée totale de 3 heures (figure 4). Après homogénéisation à 70°C pendant 3 heures supplémentaires à une vitesse d'agitation de 200 trs/min [17], on ajoute par portion 0,66g de nitrate d'aluminium $[Al(NO_3)_3]$ et tout de suite après 2,88ml de tétraméthoxysilane $[Si(OCH_3)_4, TMOS]$, goutte à goutte, suite à quoi le mélange est homogénéisé pendant 1 heure toujours à la même température [18], [19].



4 : montage pour la préparation du gel aluminosilicaté

Figure la

Le gel est ensuite versé dans une gaine en Téflon scellée, subit un traitement thermique dans une étuve pendant 6 jours à 60°C [20], [21], [22]. Après filtration (figure6), le tensioactif est éliminé des pores du matériau par extraction à l'éthanol absolu à l'aide d'un dispositif Soxhlet (fig.5) pendant 30h.

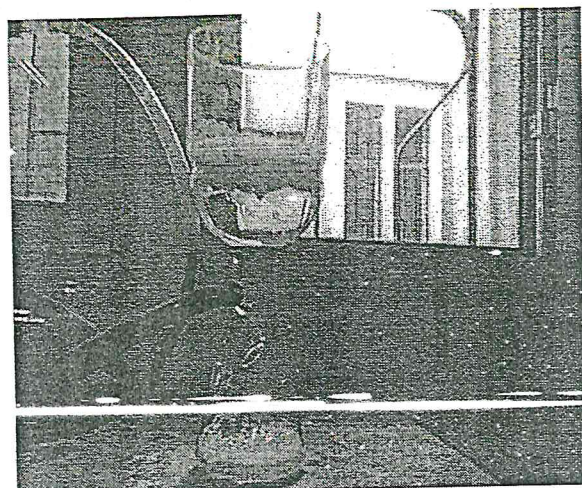
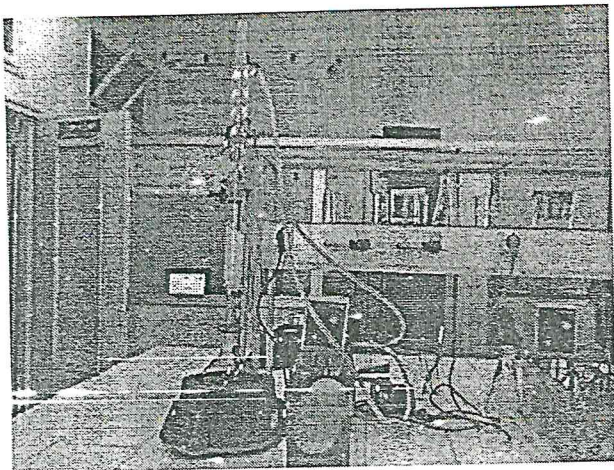
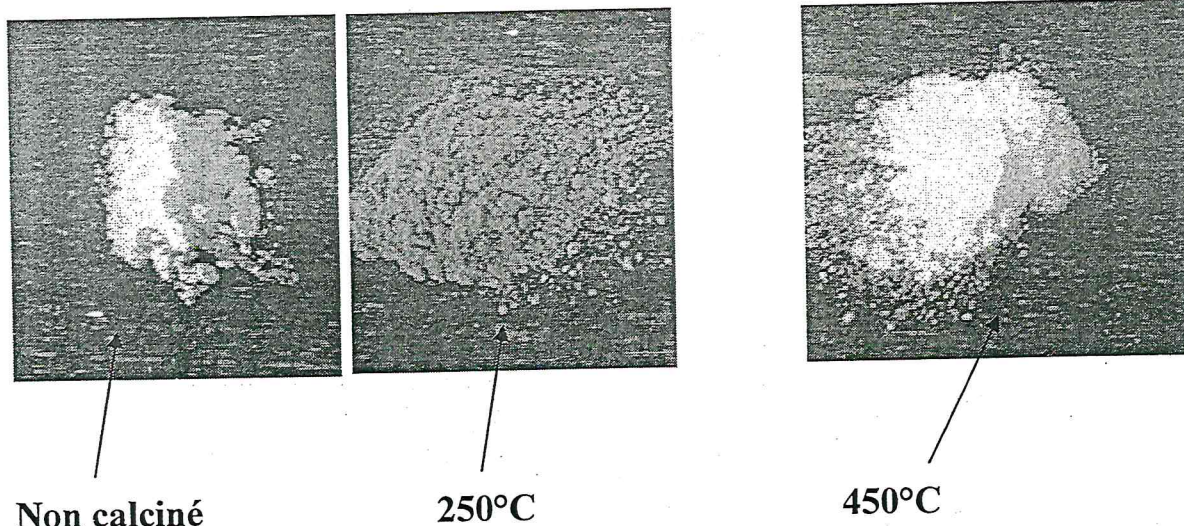


Figure 5 : lavage du gel dans un dispositif Soxhlet

Figure6 : filtration sous vide du gel

Le produit obtenu est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures. Afin de s'assurer que tout le surfactant a bien été éliminé des ouvertures, on calcine les poudres séchées à 450°C [23] avec une montée de température de 5°C/min dans un four à moufle, le palier est maintenu pendant 5 heures. Sur la figure 7 les poudres du matériau Al-Si-CMI-1 calciné à différentes température (pH initial= 5 Si/Al=11)



Non calciné

250°C

450°C

Figure 7 : photographies des poudres d'un matériau Al-CMI-1 calciné à différentes température (pH initial= 5 Si/Al=11).

Le protocole de synthèse des matériaux mésoporeux aluminosilicatés Al-Si-CMI-1 est représenté par la figure 8.

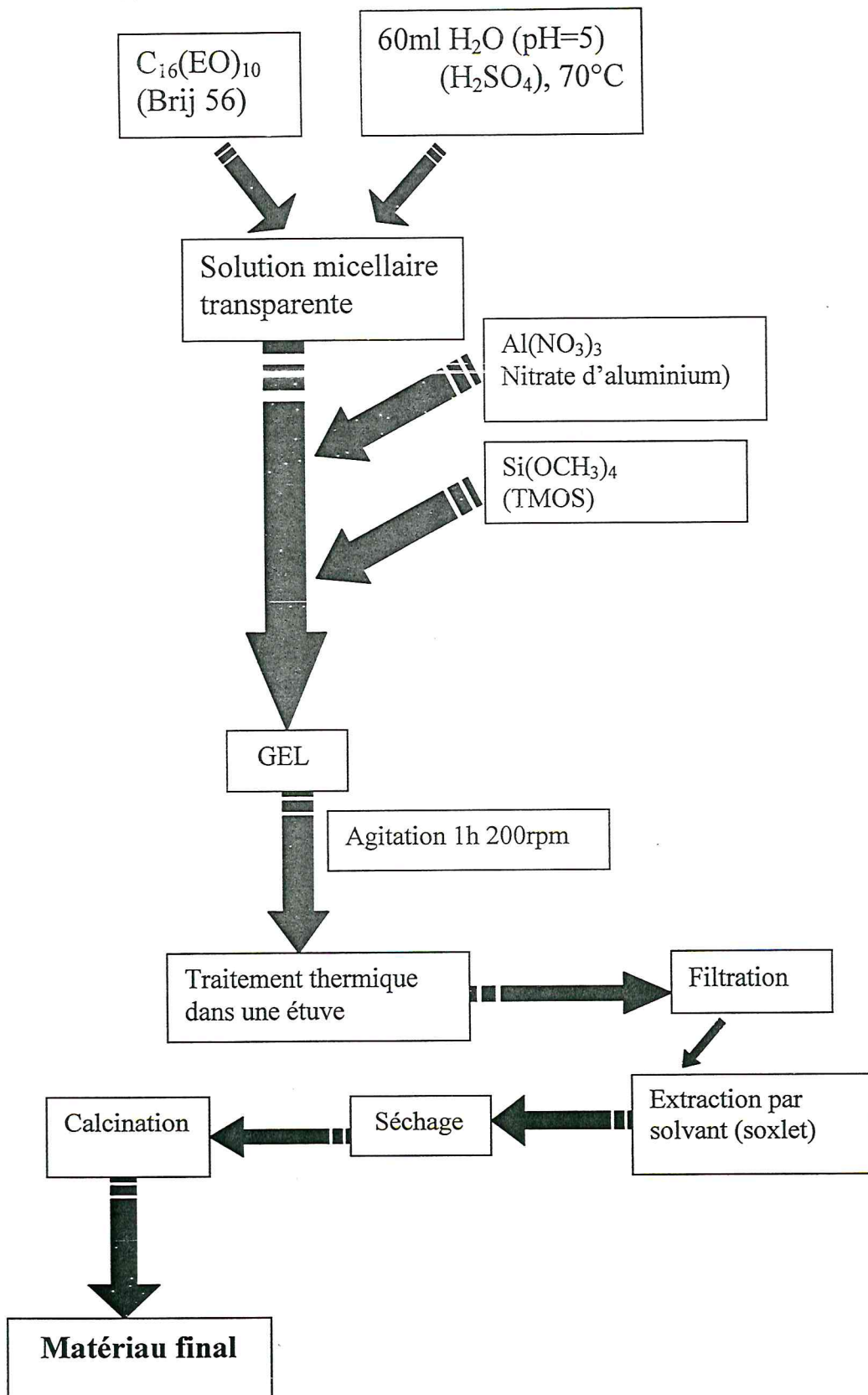


Figure 8 : Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux aluminosilicatés Al-Si-CMI

2-6 Mécanisme de la formation de matériaux mesoporeux aluminosilicates :

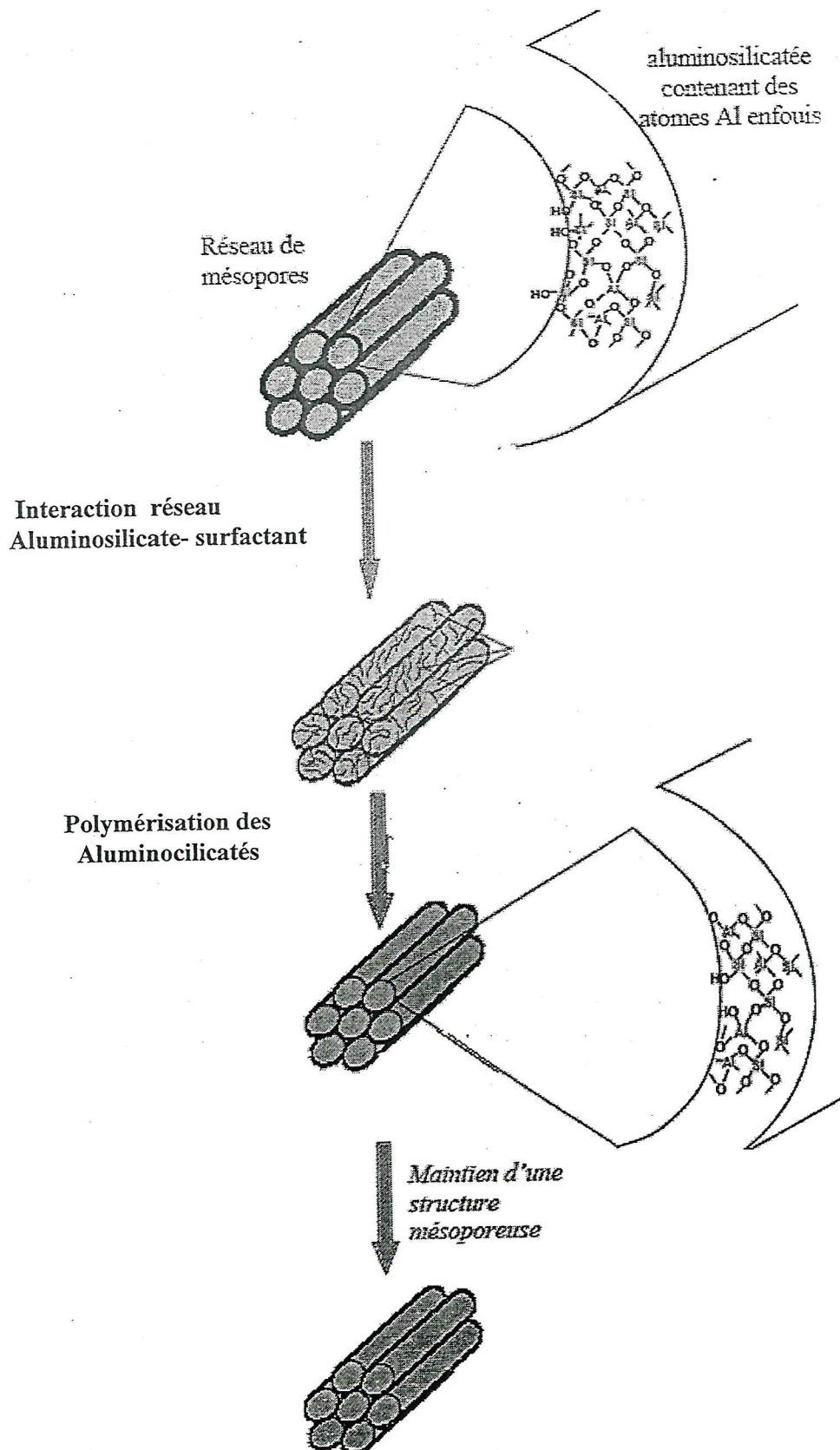


Figure 9 : Illustration du mécanisme proposé pour la formation de matériaux mésoporeux
Les molécules de surfactant entrent en interaction avec les micelles ou les molécules de surfactant nonionique, par ponts hydrogènes ou via des interactions électrostatiques en faisant intervenir des cations selon les conditions de pH mises en oeuvre (Figure 9). Les réactions de polycondensation de la source inorganique continuent alors aboutissant à la formation de particules de forme et de tailles diverses selon les conditions de synthèse.

2-7 DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE

(PCN) :

Une des caractéristiques de la surface des matériaux mésoporeux est leur point de charge nulle (PCN) Il correspond à la valeur de pH pour laquelle le nombre de sites de surface sous forme protonée est égal au nombre de sites de surface sous forme déprotonée.

Protocole expérimental :

On prépare 40ml d'une solution de NaCl 0.1N. A cette solution on ajoute 0.1g de Al-Si-CMI-1 chaque 24h (figure10), on maintient le mélange sous agitation constante et on mesure le pH de cette solution avant chaque ajout du Al-Si-CMI-1, le PCN est atteint quand on obtient une stabilisation du pH.

Les résultats sont présentés à la figure 4 (chapitre 3)

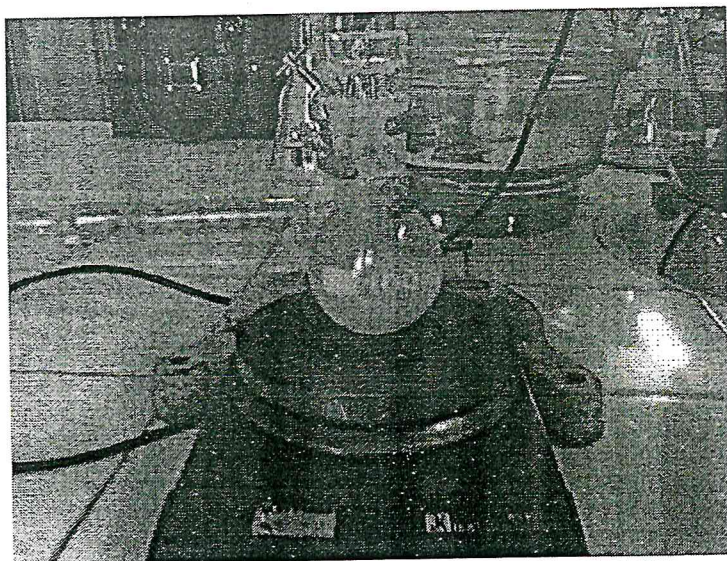


Figure 10 : Montage du titrage en masse à température ambiante

Chapitre 3 :

Résultats et discussions

3- Présentation des résultats obtenus :

3-1- Caractérisation de la structure par diffraction des rayons X :

Les produits synthétisés sont systématiquement analysés par diffraction de rayons X. Les enregistrements des diagrammes de poudre sont réalisés au moyen d'un diffractomètre Bruker AXS D5005, équipé d'un monochromateur au graphite et d'un détecteur à scintillations, en utilisant la radiation $K\alpha$ du cuivre ($\lambda=1,54178 \text{ \AA}$), sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.

Les solides ont été balayés de $0,75^\circ$ à 5° (2θ) avec un pas de $0,01$ degré avec un temps de comptage de 10 secondes par pas (domaine des petits angles).

Les diffractogrammes de rayons X obtenus aux bas angles pour le solide à charpente silicique est présenté figure 1. Un pic de diffraction caractéristique de la structure poreuse est observé pour l'échantillon Al-Si-CMI-1 autour de $2\theta= 1,84$ (figure 1), ce pic est attribué à la réflexion du plan (100) de la structure ordonnée ce résultat montre que le support synthétisés présentent une structure poreuse périodique .

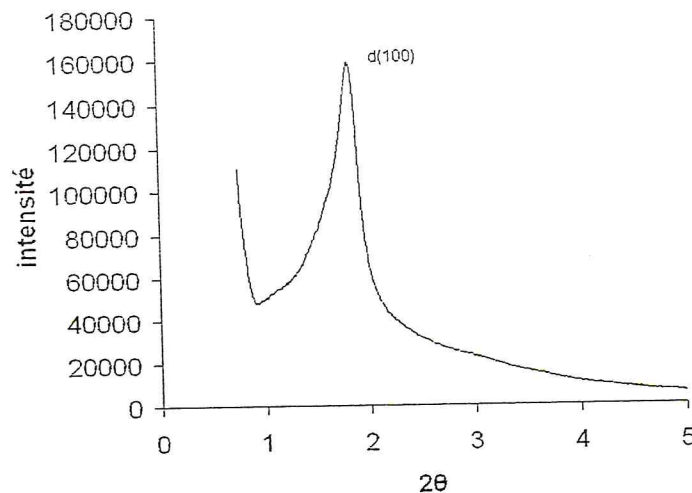


Figure 1: Spectre DRX de l'échantillon Al-Si-CMI-1

La distances réticulaires $d_{100}=4,79\text{nm}$
Le paramètre de maille $a_0=5,53\text{nm}$
L'épaisseur des parois $t=2,23\text{nm}$

3-2Caractérisation de la porosité par adsorption-désorption d'azote :

Les mesures d'adsorption d'azote ont été réalisées à 77K à l'aide d'un appareil Micromeritics TRISTAR 3000 équipé d'une pompe à vide turbomoléculaire L'échantillon (environ 100 mg) est pesé exactement dans un tube de verre garni d'un "insert" (tube de verre creux scellé aux deux extrémités) destiné à diminuer le volume mort. La cellule est ensuite gainée d'un manchon en polymère afin de garder une température de 77K durant toute la durée de l'analyse.

Le traitement préliminaire à appliquer à l'échantillon avant toute mesure, est un dégazage chauffant sous vide poussé. L'activation typique consiste à chauffer le solide calciné à 250°C. L'isotherme est déterminé selon une table de pressions relatives dans l'intervalle $0,0015 < P/P_0 < 0,98$.

Le support aluminosilicaté est caractérisé par des surfaces spécifiques élevées ($> 500\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), mais de taille de pore restreinte (de l'ordre de 3.3nm). Ces propriétés sont directement reliées à la nature du structurant utilisé pour les synthèses (Brij 56). Les isothermes obtenues pour le support à base de silice est présentés figure 2, l'isotherme obtenue est bien de type IV selon la classification IUPAC, avec un long plateau d'adsorption aux hauts P/P_0 . Ce plateau est caractéristique de la condensation capillaire de l'azote dans les mésopores

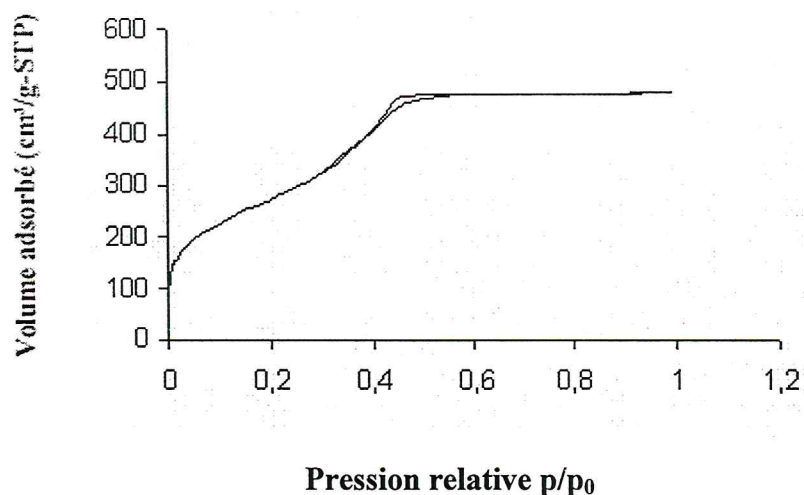


Figure 2: Isothermes adsorption-désorption de l'échantillon Al-Si-CMI-1

3-3 Spectroscopie Infrarouge :

Le spectre infrarouge a été acquis avec un appareil JASCO SPECTRUM 4100, sur le domaine de 400 à 4000 cm^{-1} . L'échantillon a été préparé sous forme de pastille : 1 mg de support étant mélangé avec 250 mg de KBr. Le spectre infrarouge du composé synthétisé est représenté sur la Figure 3. Il se caractérise par la présence de plusieurs bandes d'absorption. La bande de 450 à 650 cm^{-1} est assignée aux modes de déformation et de vibration de la liaison O-H de groupement H_2O et silanols de la surface. Cependant, la région 450 cm^{-1} est celle des bandes d'absorption correspondant au pont Si-O-Si, nous observons une bande large située à 1072 cm^{-1} qui caractérise du groupement Si-O asymétrique des tétraèdres SiO_4 , mais, apparemment la bande voisine de 963 cm^{-1} correspond à la vibration de déformation Al-O. De plus, la bande vers 595 cm^{-1} peut être attribuée à la vibration asymétrique du groupement Si-O-Al. La bande de vibration 800 cm^{-1} Si-O symétrique des tétraèdres SiO_4 , et une petite bande aux environ 1637 correspond au groupement H_2O

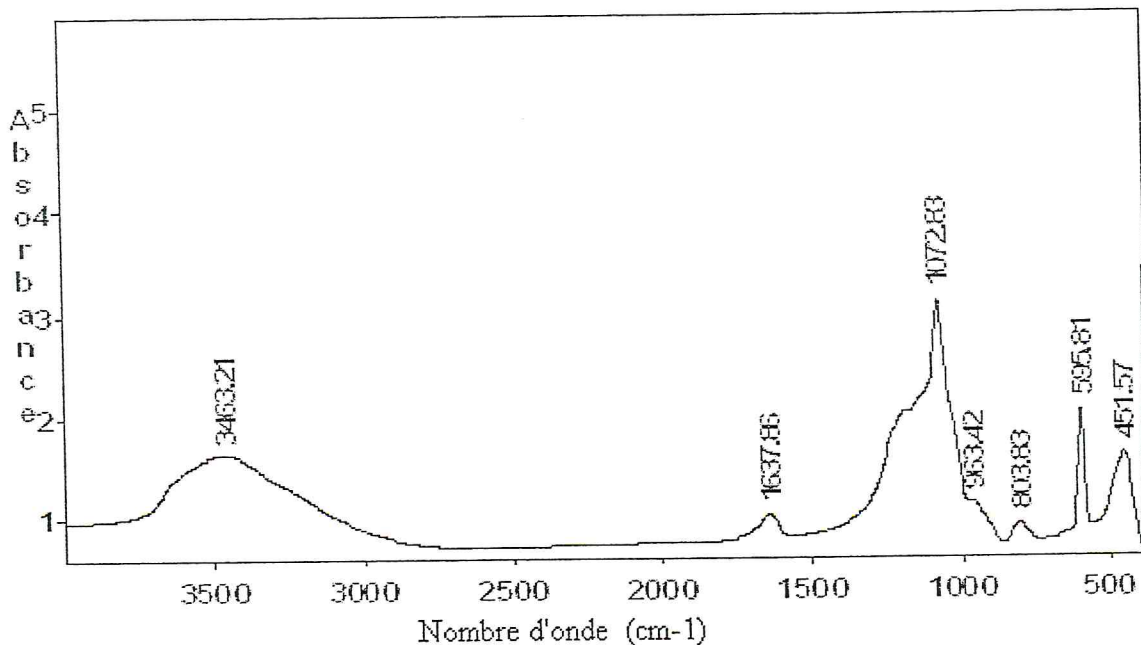


Figure 3 : Spectre IR d'un matériau mésoporeux aluminosilicaté Al-Si-CMI-1

3-4 DETERMINATION DU POINT DE CHARGE NULLE (PCN) :

Une des caractéristiques de la surface des matériaux mésoporeux est leur point de charge nulle (PCN) Il correspond à la valeur de pH pour laquelle le nombre de sites de surface sous forme protonée est égal au nombre de sites de surface sous forme déprotonée.

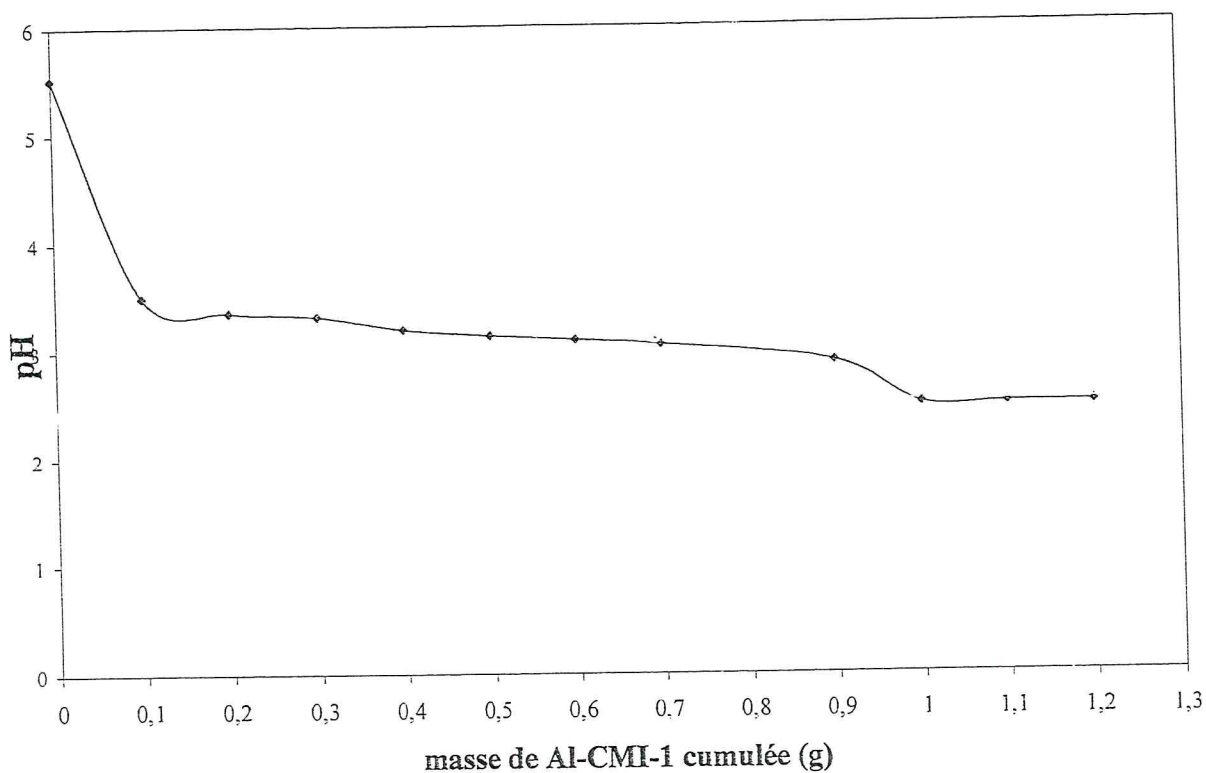


Figure4 : Titrage massique du matériau mésoporeux aluminosilicaté Al-Si-CMI-1

Le graphique montre l'évolution du pH en fonction de l'ajout de Al-Si-CMI-1. On constate une diminution du pH d'une manière asymptotique jusqu'à l'obtention d'un palier correspondant à la valeur du point de charge nulle (PZC) égale à 2,5. La chute du pH vers les valeurs basses montre bien le caractère acide du solide. Il faut noter que le solide Si-CMI-1 synthétisé au laboratoire présente un PZC de 4,2. Donc l'incorporation de l'alumine au sein du précurseur Si-CMI-1 lui confère un caractère acide indéniable. Ce type de support est très prisé dans la catalyse acide.

Conclusion

On est arrivé à préparer de matériaux mésoporeux aluminosilicatés Al-Si-CMI-1 à l'aide d'un surfactant non-ionique (Brj 56) a pu être mis en évidence. L'introduction d'aluminium au sein du gel de synthèse affecte le mécanisme de formation du support. Le traitement thermique à 60°C pendant 6 jours favorise l'incorporation d'atomes Al au sein de la charpente minérale de la silice est alors réalisé par génération simultanée du support et de la phase active durant la synthèse hydrothermale.

Cette introduction d'atomes trivalents au sein du réseau silicaté crée des charges négatives, compensées par des cations ou des protons.

Un réseau aluminosilicaté peut, à l'instar des zéolithes qui ont cette même composition, présenter des sites acido-basiques de Brønsted et de Lewis. Ils seront alors de potentiels candidats pour effectuer de la catalyse acide-base hétérogène.

Le point de charge nulle du support Al-Si-CMI-1 à température ambiante par titrages en masse est de l'ordre de 2,5, ce qui montre le caractère acide du solide synthétisé.

Il sera toutefois nécessaire de soumettre ces matériaux à une analyse plus approfondie afin de déterminer la structure de support. Les techniques d'analyse utiliser est Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET), Analyse structurale par diffraction des rayons X et identification des espèces adsorbées par Spectroscopie Infra-Rouge. Les résultats indiquent que notre support Al-Si-CMI-1 a une haute surface spécifique de l'ordre de $956 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, de tailles de pores de 3.3 nm.

Les diffractogrammes X aux bas angles du matériau préparé présentent un pic, d100 de 4,79 nm, qui montre une structure régulière. La réflexion principale d100 provient de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires. Les réflexions secondaires indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont toutefois absentes. La présence d'une seule réflexion est une indication directe de matériaux présentant des canaux désordonnés en forme de vers.

Ce nouvel matériau peut être mis en oeuvre dans diverses applications, Il s'agit du raffinage du pétrole, de l'alkylation de molécules volumineuses et de réactions de polymérisation. Eaux matériaux ont été mis en oeuvre dans diverses applications, dont les principales sont brièvement décrites ci-dessous. Il s'agit du raffinage du pétrole, de l'alkylation de molécules volumineuses et de réactions de polymérisation.

Références:

- [1] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, *Nature* 378 (1995) 366.
- [2] S.A. Bagshaw, E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Science* 269 (1995) 1242.
- [3] S.A. Bagshaw, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 35 (1996) 1102.
- [4] E. Prouzet, T.J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed.* 36 (1997) 516.
- [5] E. Prouzet, T. Cot, G. Nabias, A. Larbot, P. Kooyman, T.J. Pinnavaia, *Chem. Mater.* 11 (1999) 1498
- [6] C. Boissière, A. van der Lee, A. El Mansouri, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Commun.* (1999) 2047.
- [7] C. Boissière, A. Larbot, E. Prouzet, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 129 (2000) 31.
- [8] E. Prouzet, F. Cot, C. Boissière, P.J. Kooyman, A. Larbot, *J. Mater. Chem.* 12 (2002) 1553.
- [9] C. Boissière, M.A.U. Martines, P.J. Kooyman, T.R. de Kruijf, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Mater.* 15 (2003) 460.
- [10] S.A. Bagshaw, *Chem. Commun.* (1999) 1785
- [11] C. Boissière, M.A.U. Martines, M. Tokumoto, A. Larbot, E. Prouzet, *Chem. Mater.* 15 (2003) 509
- [12] L. Sierra, B. Lopez, J.L. Guth, *Microporous Mesoporous Mater.* 39 (2000) 519.
- [13] S.A. Bagshaw, F. Di Renzo, F. Fajula, *Chem. Commun.* (1996) 2209.
- [14] S.A. Bagshaw, T. Kemmit, N.B. Milestone, *Microporous Mesoporous Mater.* 22 (1998) 419
- [15] W. Zhang, T.J. Pinnavaia, *Chem. Commun.* (1998) 1185.
- [16] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, *Science* 279 (1998) 548.
- [17] G. Herrier, J.L. Blin, B.L. Su, *Langmuir* 17 (2001) 4422.
- [18] J. Dedeczek, N. Zilkova, J. Cejka, *Microporous Mesoporous Mater.* 44-45 (2001) 259.
- [19] Y. Zhang, D. Wu, Y.H. Sun, S.Y. Peng, D.Y. Zhao, Q. Luo, F. Deng, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 146 (2003)
- [20] J.L. Blin, A. Léonard, B.L. Su, *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6070.
- [21] J.L. Blin, C. Otjacques, G. Herrier, B.L. Su, *Langmuir* 16 (2000) 4229.
- [22] D.W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves ; John Wiley & Sons, New York* (1974)
- [23] Y. Cesteros, G.L. Haller, *Microporous Mesoporous Mater.* 43 (2001) 171.