

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA

Faculté des Sciences
Département de Chimie



MEMOIRE DE MASTER

Spécialité : Chimie Moléculaire des complexes métalliques

Préparation et caractérisation de catalyseurs à
base de matériaux mésoporeux de
composition SiO_2
(matériaux Si-CMI-1, Pd-Si-CMI-1).

Par

M^{elle} ELACHEACHE Khadidja

MA-540-01-1

Blida, Juin 2009

Sommaire

ملخص

Résumé

Abstract

Remerciements



Introduction générale.....	1
I- Revue bibliographique.....	3
Chapitre 1 : Matériaux mésostructurés.....	4
1.1- Introduction.....	5
1.2- Structure.....	6
1.3- Mécanismes.....	7
1.4- Interactions.....	8
1.5- Fonctionnalisation des silices mésostructurées.....	10
1.6- Le tensioactif non-ionique.....	11
II- Techniques expérimentales, caractérisations et synthèses.....	13
Chapitre 2 : Méthodes d'analyse utilisées au cours de ce travail.....	14
2.1- Caractérisation des échantillons	15
2.2- Analyse structurale par diffraction des rayons X.....	15
2.3- Analyse par adsorption-désorption d'azote (BET).....	18
2.4- Identification des espèces par Spectroscopie Infra-Rouge.....	20
Chapitre 3 : Synthèse des matériaux CMI-1.....	22
3.1- Synthèse du matériau Si-CMI-1.....	23
3.2- Mécanisme de la formation de matériaux hautement structurés Si-CMI-1.....	25
3.3- Préparation de silice mésoporeuse contenant du palladium (1.5%).....	25
3.4- Détermination des propriétés acido-basique de la surface.....	27
3.4.1- Protocole expérimental.....	27

III- Résultats et discussions.....	29
Chapitre 4 : Résultats et discussions.....	30
4.1- Introduction.....	31
4.2- Caractérisation de la structure par diffraction des rayons X.....	31
4.3- Caractérisation de la porosité par adsorption-désorption d'azote.....	32
4.4- Caractérisation par la spectroscopie infrarouge.....	34
Conclusion.....	37

Références

الملخص

الهدف العام من هذه الدراسة هو تطوير مواد جديدة ذات مسامات قابلة للاختراق عبر طرق بسيطة بحيث لها فوائد اقتصادية و ايكولوجية.

هذا التقرير يتخصص في انتاج مادتي تحت عنوان كيمياء المواد المتوسطة المسامات أساسهما السليس، مستعملين السطحي غير الأيوني.

تم دراسة خصائصهما الفيزيوكيميائية بواسطة الأشعة السينية (DRX) ، الامتزاز الفيزيائي للأزوت و الأشعة تحت الحمراء.

بينت النتائج المتحصل عليها أن المادة Si-CMI-1 أعطت مساحة نوعية تعادل $674 \text{ م}^2 \cdot \text{غ}^{-1}$ ، و حجم المسامات المتوسطة بقيمة $0.39 \text{ سم}^3 \cdot \text{غ}^{-1}$ وأخيرا مسافة بينية قاربت 4.5 نانومتر ، و لقد تحصلنا على هذه المادة بعد تكليس ذات حرارة 550 °م. بينما بالنسبة لمادة Pd-Si-CMI-1 لاحظنا ارتفاع هذه المسافة ($911 \text{ م}^2 \cdot \text{غ}^{-1}$) مما يدل على وجود المسامات الصغيرة.

ويبين التحليل DRX وجود الذروة التي تثبت أنه لدينا مادة مسامية ذات هيكل دوري.

Résumé

L'objectif général de ce travail est de développer de nouveaux matériaux poreux via des voies de synthèse simples présentant un intérêt économique et écologique.

Ce mémoire est dédié à la fabrication de matériaux mésoporeux silicatés CMI-1 et Pd-Si-CMI-1 à l'aide d'un tensioactif non-ionique le décaoxyéthylène cétyl éther [C₁₆(EO)₁₀].

Les solides obtenus sont caractérisés par DRX, adsorption-désorption d'azote à 77 K, et par spectroscopie infrarouge IR-TF.

Le support Si-CMI-1 donne une surface spécifique égale à 674 m².g⁻¹ et un volume mésoporeux de l'ordre de 0,36 cm³/g avec une distance réticulaire d₁₀₀ de 4.5nm après une calcination à la température T=550°C. Avec le solide Pd-Si-CMI-1, une augmentation de la surface spécifique (911 m²/g) est observée. Ceci s'explique par l'apparition de micropores lors de l'introduction du palladium dans la charpente du solide.

L'analyse DRX montre la présence d'un seul pic d₁₀₀, ce qui prouve que nos deux matériaux ont une structure poreuse périodique.

Abstract

The general objective of this work is to develop new porous materials via simple ways of synthesis presenting an economic and ecological interest.

This report is dedicated to the manufacturing of mesoporous silicates materials CMI-1 and Pd-Si-CMI-1 by means of a non-ionic surfactant.

The obtained solids are characterized by XRD, physisorption of nitrogen at 77 K, and by the infrared spectroscopy FT-IR.

The support Si-CMI-1 gives a specific area of $674 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and a mesoporous volume in the order of $0,39 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ with a reticular spacing d_{100} of 4.5nm after a calcination at the temperature $T=550^\circ\text{C}$. For the solid Pd-Si-CMI-1, an increase of the specific area ($911 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) was observed. This explains the appearance of micropore during the introduction of the palladium in the skeleton of the solid.

The analysis XRD shows the presence of a single peak d_{100} that proves that our material has a periodic porous structure.

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire, département de Chimie Faculté des Sciences. Je remercie vivement le directeur du laboratoire le Professeur R. BELAL pour la confiance qu'il m'a témoigné en m'accueillant au sein de ce laboratoire.

Je tiens à exprimer ma parfaite reconnaissance à madame le Professeur O. MOHAMMEDI, qui a bien voulu diriger ce travail. Qu'elle trouve ici, l'expression de ma parfaite considération et ma profonde gratitude pour toute l'aide qu'elle m'a apportée.

Je tiens à remercier monsieur A. BOULAHOUACHE, chef de département de chimie de l'Université de Blida, qui a bien voulu me faire l'honneur de présider le jury d'examen de mon travail.

Que madame N. SALHI, trouve ici, l'expression de mes plus vifs remerciements pour avoir accepté de juger ce travail.

Mes sincères remerciements s'adressent pour la deuxième fois à monsieur A. BOULAHOUACHE, pour son soutien et ses encouragements jusqu'à la finalisation de ce travail.

Un grand merci à M^r M. BIDAOUÏ, pour avoir effectué les différentes analyses et pour leur aide précieuse durant ce travail.

Finalement, je tiens à remercier ma Maman, mon Papa, mon frère, mes sœurs et ma belle sœur pour leurs encouragements et leur soutien moral et matériel pour avoir cru en moi tout au long de mes études. J'espère que ce travail leur témoigne toute ma reconnaissance et mon estime à leur égard.

Et un merci tout particulier aux membres du laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire sans distinction.

A tous ceux et celles qui m'ont aidé, soutenu et accordé de leur temps.

Introduction générale

Introduction générale

Des matériaux mésoporeux existent depuis très longtemps. En effet, des structures possédant des ouvertures plus larges que les zéolithes peuvent être préparées par simple polymérisation d'espèces majoritairement silicatées.

Cependant, ces composés ne présentent pas les propriétés remarquables des matériaux poreux « zéolithiques » telles qu'une surface spécifique élevée, des tailles d'ouvertures homogènes et des structures régulières, facteurs essentiels pour les réactions ciblées. Or, pour des applications catalytiques efficaces et sélectives comme celles qui découlent des zéolithes, il est nécessaire de contrôler la structure intime des matériaux en maîtrisant à la fois l'architecture des pores ainsi que la composition chimique. Il est donc primordial de mettre au point des méthodes de synthèse de structures poreuses par l'approche du « bottom-up », c'est-à-dire tenter d'organiser les atomes de sorte à ce qu'ils s'empilent de manière à former une structure ouverte faite de canaux et de cavités régulières à l'instar des zéolithes, mais avec des ouvertures de plus grande taille.

Dans la synthèse des zéolithes, lorsque les tétraèdres formant la charpente se lient par leurs sommets, la présence d'ions ou de molécules organiques évite qu'une structure dense ne soit formée [1]. On parle dans ce cas d'agent structurant bien que ce ne soient pas les ions ou molécules organiques qui dictent la structure mais accomplissent plutôt un rôle de soutien en comblant les vides dans la charpente. Ainsi, pour préparer des matériaux possédant des ouvertures plus larges.

Les chercheurs se sont donc tournés vers la recherche de systèmes possédant la taille adéquate de sorte à les répliquer en une structure inorganique possédant des ouvertures dans le domaine mésoporeux par une approche « biomimétique ».

La chimie des colloïdes nous apprend que les surfactants, molécules amphiphiles constituées d'une longue queue hydrophobe et d'une tête hydrophile, sont capables de former des assemblages supramoléculaires (micelles) dont la taille se situe dans la gamme mésométrique. De plus, les micelles peuvent se présenter sous différentes formes : sphériques, cylindriques, phases cristallines liquides plus complexes. L'idée est donc d'utiliser ces dernières pour diriger la formation d'un réseau inorganique mésoporeux.

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 matériaux de composition SiO_2 présentent des sites potentiellement actifs. Il s'agit de groupements Si-OH de surface faiblement acides. N'étant pas applicables directement en catalyse, ces charpentes peuvent cependant être mises à profit pour disperser et supporter d'autres espèces actives tels que les métaux nobles. Dans ce travail le matériau est dopé par du palladium.

Le choix du support s'est porté sur une silice poreuse mésostructurée de type Si-CMI-1 (pour Chimie des Matériaux Inorganiques).

Le surfactant utilisé dans cette synthèse est le décaoxyéthylène cétyl éther $[\text{C}_{16}(\text{EO})_{10}]$, c'est un tensioactif non-ionique qui constitue des alternatives très intéressantes dans la synthèse de ce type de matériau. Ceci provient notamment du fait de leur biodégradabilité, toxicité moindre et coût avantageux, qu'ils forment des interactions plus faibles avec la matrice inorganique (interactions de type pont H), assurant une élimination plus aisée. De ce fait, il est également envisageable de le récupérer et de le réutiliser après purification.

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 du support à base d'un tensioactif non-ionique ainsi que les méthodes utilisées pour la caractérisation de ce matériau. Enfin, la dernière partie résume la discussion des résultats obtenus.

I- Revue bibliographique

Chapitre 1

Matériaux mésostructurés

1.1- Introduction :

L'utilisation des matériaux macroporeux comme catalyseurs ou adsorbants est relativement limitée à cause de leurs faibles surfaces et leurs larges pores non uniformes. Par contre, les matériaux microporeux et mésoporeux sont largement utilisés notamment dans les domaines de la catalyse et l'adsorption [2]. La communauté scientifique a donc orienté ses recherches vers la synthèse de ces matériaux.

En 1992, les chercheurs de la firme Mobil présentent une nouvelle famille des matériaux siliciques et alumino-siliciques mésoporeux désignés par le générique M41S [3], ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques très élevées, de l'ordre de $1000 \text{ m}^2/\text{g}$, des tailles de pores uniformes se situant dans une gamme de 15 à 100 \AA et des épaisseurs de mur comprises entre 8 et 10 \AA .

Devant cet intérêt croissant, de nombreux articles de revue ont été publiés ces dernières années [4], [5], [6]. Les silices mésoporeuses se différencient par la structure des pores à l'intérieur de la matrice : par exemple, les silices de type MCM-41, MCM-48 et MCM-50 possèdent respectivement des structures hexagonale, cubique et lamellaire. Le type de silice le plus couramment utilisé est la MCM-41 qui possède des canaux uniformes ayant des diamètres de 1,5 à 10 nm et présente une surface spécifique d'environ $700 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ [4]. Il s'avère également que la MCM-41 est le type de silice mésoporeuse le plus stable thermiquement et le plus facile à synthétiser [7].

En 1998 [8], un nouveau matériau mésoporeux silicique noté SBA-15 (Santa Barbara Amorphous) est proposé par l'équipe de Stucky. Ces matériaux sont synthétisés en milieu acide en utilisant comme agent structurant des copolymères constitués de plusieurs chaînes de polyoxydes d'alkylènes. Ces matériaux possèdent des surfaces spécifiques très élevées de 630 à $1040 \text{ m}^2/\text{g}$, des tailles de pores se situant dans une gamme de 46 à 300 \AA et des épaisseurs de mur comprises entre 31 à 64 \AA . Ces matériaux sont analogues aux matériaux MCM-41 mais avec des murs plus épais ce qui a pour conséquence une meilleure stabilité thermique et hydrothermique. En effet, dans l'eau bouillante, les matériaux SBA-15 restent stables après 24h ; à l'inverse, les matériaux MCM-41 deviennent amorphes après 6h.

1.2- Structure :

Les matériaux de type MCM-41 (Mobile Crystalline Material), de structure cristallographique 2D hexagonale (groupe $p6mm$), les matériaux de type MCM-48 possédant une structure cubique ($Ia3d$), et les matériaux de type MCM-50 se présentant sous forme lamellaire ($p2$) [9], [10]. Les structures de ces matériaux sont représentées dans la figure 1. 1 :

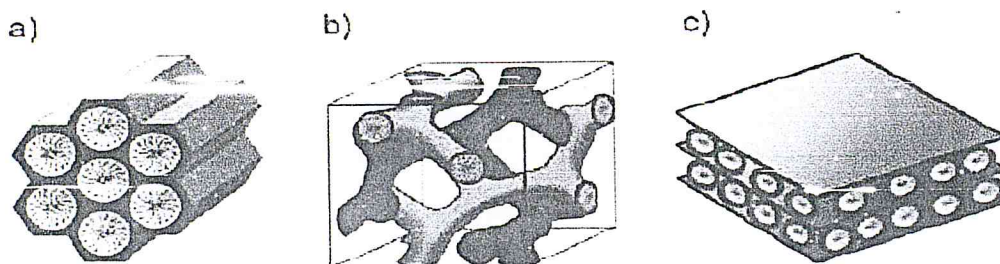


Figure 1. 1 : Structures des matériaux a) MCM-41, b) MCM-48 et c) MCM-50 [8].

1.3- Mécanismes

L'obtention de ces matériaux est décrite selon plusieurs mécanismes reconnus dans la littérature. Les deux premiers ont été proposés par la Mobil Oil Company [11], [12] (Figure 1. 2) :

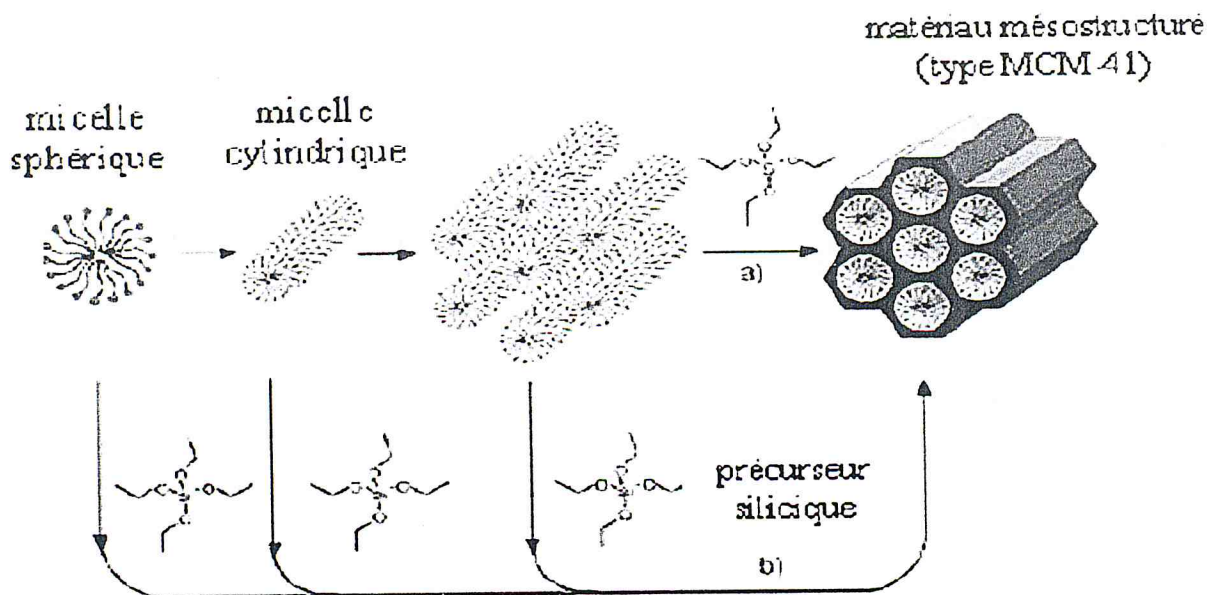


Figure 1. 2 : Mécanismes de formation des matériaux mésostructurés : a) TLCT et b) autoassemblage [8].

Le premier mécanisme avancé, dit « True Liquid-Crystal Template » (TLCT), consiste en une association des molécules de tensioactif sous forme de micelles sphériques, puis cylindriques, autour desquelles se condensent les molécules de silice. Ce mécanisme implique de se placer à de hautes concentrations en tensioactif (au-delà de la concentration micellaire critique CMC).

Le tensioactif joue dans ce cas un rôle de gabarit moléculaire, en dehors de toute présence de précurseurs siliciques [13] (Figure 1. 2a). Le deuxième mécanisme décrit une autoassociation des molécules de tensioactif et de précurseurs siliciques, aboutissant, pour des concentrations en tensioactif plus faibles que dans le cas du premier mécanisme, à la formation de phases hexagonales, cubiques ou lamellaires [14], [15] (Figure 1. 2b).

Davis et collaborateurs [6] ont pour leur part mis en évidence par RMN ^{14}N l'absence de phase cristal liquide de tensioactif pendant la synthèse des matériaux. Cette observation renforce l'idée que les micelles cylindriques de tensioactif se forment dans un premier temps, puis interagissent avec des oligomères de silice jusqu'à la constitution de quelques couches de silicate autour des micelles (Figure 1. 3). Sous l'effet de la température, les micelles se rapprochent et les silicates se condensent, aboutissant progressivement à une structure de cristal liquide, hexagonale par exemple. Les structures obtenues sont de ce fait plus stables pour des temps et des températures de synthèse élevés.

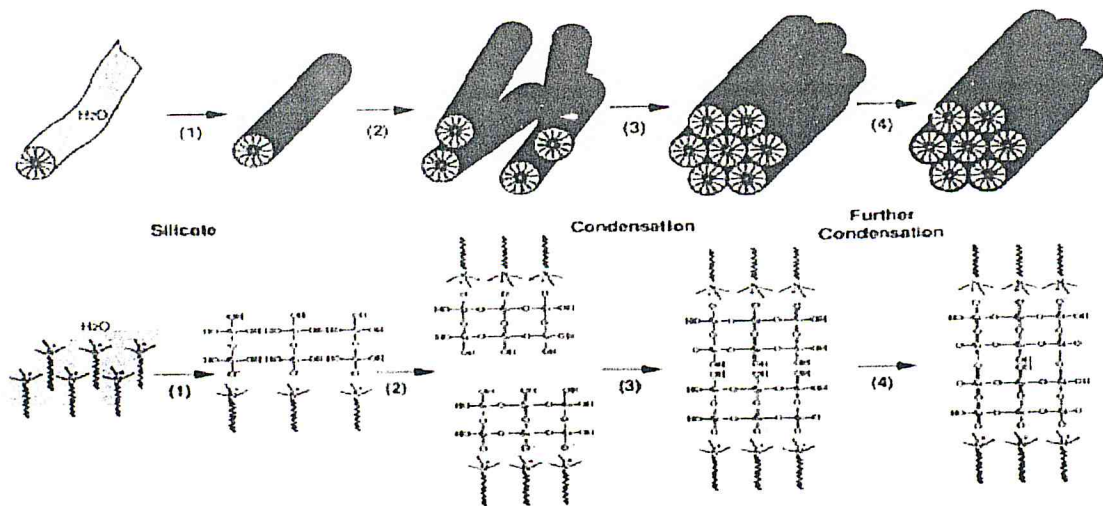


Figure 1. 3 : Mécanisme de formation des MCM-41 selon Davis *et al.*[6].

1.4- Interactions

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le gabarit et le précurseur inorganique. Les matériaux ainsi obtenus diffèrent selon la nature du tensioactif, en particulier s'il s'agit de molécules de tensioactif chargées ou non.

Ainsi les interactions entre le tensioactif (noté S) et les silanols de surface (notés I) seront de type électrostatique dans le cas d'une molécule de tensioactif chargée (Figure 1. 4) :

- S^+I^- en milieu basique ou S^+XI^- en milieu acide dans le cas d'un tensioactif cationique.
- S^-I^+ en milieu acide ou $S^-M^+I^-$ en milieu basique dans le cas d'un tensioactif anionique, l'acidité du milieu jouant sur la nature des silanols de surface ($\equiv Si-O^-$ en milieu basique pour $pH > 4$ et $\equiv Si-OH_2^+$ en milieu acide pour $pH < 1$) [16], [17], [18], [19].

Avec $X = Cl^-$ ou Br^- et $M^+ = Na^+$ ou K^+ .

Cependant, il est aussi possible de créer des interactions via des liaisons hydrogène. C'est le cas lorsque des tensioactifs non ioniques sont utilisés (S^0 : amine à longue chaîne ou N^0 : polyéthylène glycol) et que les précurseurs sont non chargés (voie S^0I^0 et N^0I^0) ou que des paires d'ions sont présentes (voie $S^0(XI)^0$).

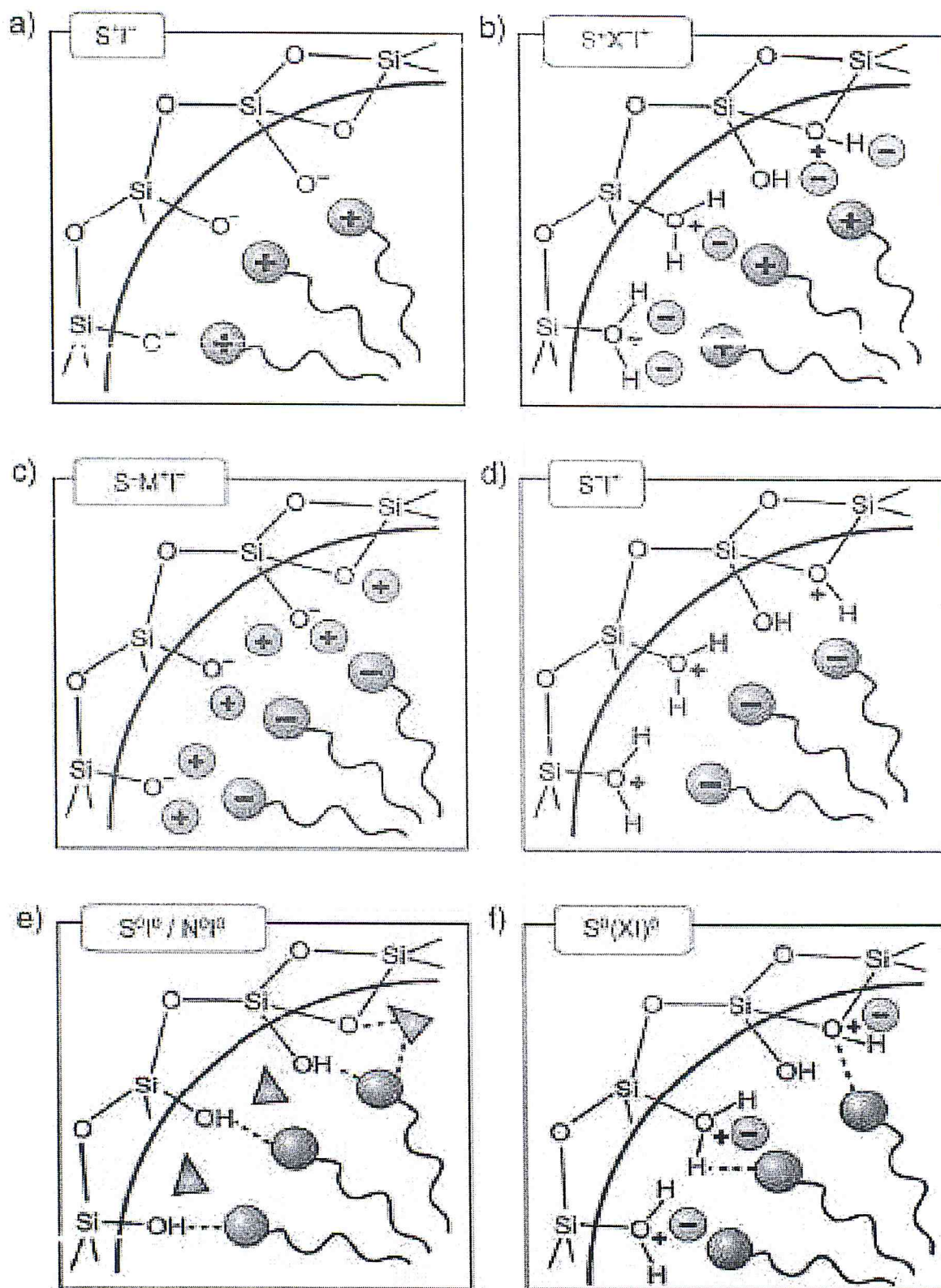


Figure 1. 4 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ; a), b) cas du tensioactif cationique ; c), d) anionique ; e) neutre ou non ionique – HMS et MSU et f) neutre–SBA-15 [8].

Dans le cas de molécules de tensioactif neutres, que nous avons utilisées dans le support catalytique dans notre synthèse (Si-CMI-1). On distingue aussi les matériaux de type HMS (Hexagonal Mesoporous Silica)[20] et MSU (Michigan State University)[21]. Les matériaux obtenus présentent des surfaces spécifiques et des volumes comparables à ceux des MCM-41 et MCM-48, mais une distribution de pores plus large.

Enfin, les matériaux de type SBA-15 (Santa Barbara numéro 15)[22], [23] sont obtenus en milieu acide à partir d'un co-polymère trois blocs jouant le rôle du gabarit. Dans ce cas, les interactions sont de type $(S^0H^+)(X^-I^+)$. L'arrangement des pores est hexagonal 2D ($p6mm$), et les SBA-15 présentent de nombreuses caractéristiques intéressantes, telles qu'une épaisseur de mur de 3 à 7 nm, une taille de pore ajustable de 4 à 15 nm, ainsi qu'une grande stabilité thermique et hydrothermale.

1.5- Fonctionnalisation des silices mésostructurées

La silice en elle-même est faiblement acide et n'est que très rarement utilisable en tant que telle pour la création de catalyseurs. Il est donc nécessaire d'ajouter des fonctions catalytiques et cela peut se faire selon deux concepts différents ; soit via le recouvrement de la surface interne des pores par les fonctions, soit par leur incorporation à même les murs de silice. La première méthodologie fait usage des silanols présents à la surface de la silice, puisqu'ils constituent les sites d'ancrage des futurs sites actifs ou des agents de couplage de silanes. Il est à noter que la densité de silanols à la surface des matériaux de la famille M41S est moindre que pour une silice hydroxylée classique [24]. En effet, cette dernière présente typiquement une densité de 4 à 6 Si-OH / nm², et plusieurs travaux ont estimé que la densité pour les MCM-41 et MCM-48 se situait plutôt entre 2 et 3 Si-OH / nm² [27], [28]. D'autres études montrent que pour une silice SBA-15 prétraitée à 200°C sous vide il faut même s'attendre à une valeur d'environ 1 Si-OH / nm² [27], [28]. Ces données permettent de voir que les silanols ne sont donc pas forcément distribués de manière homogène sur la surface et qu'il peut exister des zones où un greffage serait rendu difficile par une densité trop faible de silanols.

Dans cette section, nous allons donc voir comment les matériaux mésostructurés, dans leur grande majorité basés sur la silice, peuvent être fonctionnalisés pour créer des catalyseurs.

Plusieurs voies sont décrites, nous allons les séparer en deux grandes catégories. La première concerne les méthodes produisant des matériaux purement inorganiques, comme l'adsorption de métaux de transition, la co-condensation avec des précurseurs de métaux, les nanoparticules supportées ainsi que les oxydes de métaux mésostructurés. Nous les passerons brièvement en revue. La deuxième concerne les méthodes produisant des matériaux inorganiques contenant des groupements organiques, elles-mêmes divisées en méthodes donnant des matériaux 'composites' et matériaux 'hybrides'. Nous distinguons en effet ces deux catégories, selon que les liens entre les parties organiques et inorganiques sont de nature strictement covalente (hybride) ou non (composite) [29]. Les interactions pour ces derniers peuvent donc être de type Van der Waals, électrostatiques, π ou encore des liaisons hydrogène. Les solides dont l'agent structurant se trouve encore à l'intérieur des pores sont un exemple typique de matériau composite.

Pour créer des catalyseurs composites, les matériaux peuvent par exemple être constitués de complexes organométalliques qui sont inclus dans les pores. Quant aux matériaux strictement hybrides, nous les distinguerons selon leur méthodologie de synthèse : par greffage post-synthétique d'un organosilane sur une silice mésoporeuse (typiquement $R_nSi(OR)_{3-n}$ avec les silanols de surface $\equiv Si-OH$), par co-condensation de différents précurseurs de silice (typiquement $R_nSi(OR)_{3-n}$ avec $Si(OR)_4$) ou par synthèse organosilicique, c'est-à-dire où les précurseurs sont des molécules bis-silylées de type $(RO)_3Si-Z-Si(OR)_3$ associées ou non avec $Si(OR)_4$, qui agit alors comme agent de réticulation.

Dans ce travail, à côté de la synthèse du matériau Si-CMI-1, nous avons préparés un échantillon en dopant le matériau silice par un métal de transition « le palladium ». L'ajout de l'élément dopant se fait à la synthèse, avant le traitement thermique pour condenser les murs de la silice.

1.6- Le tensioactif non-ionique

Par son nom lui-même le tensioactif exprime sa principale caractéristique qui est de contrôler la tension interfaciale dans les systèmes colloïdaux. La Figure 1.5 illustre la molécule de tensioactif non ionique polyoxyéthylène alkyl éther $\{[C_m(EO)_n] \text{ ou } C_mH_{2m+1}(OCH_2CH_2)_nOH\}$:

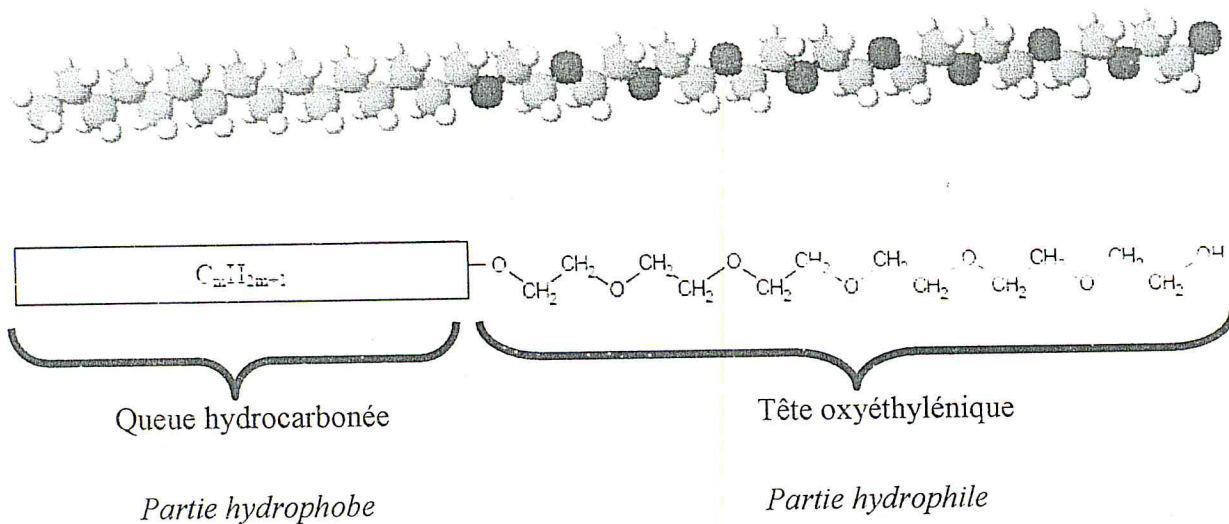


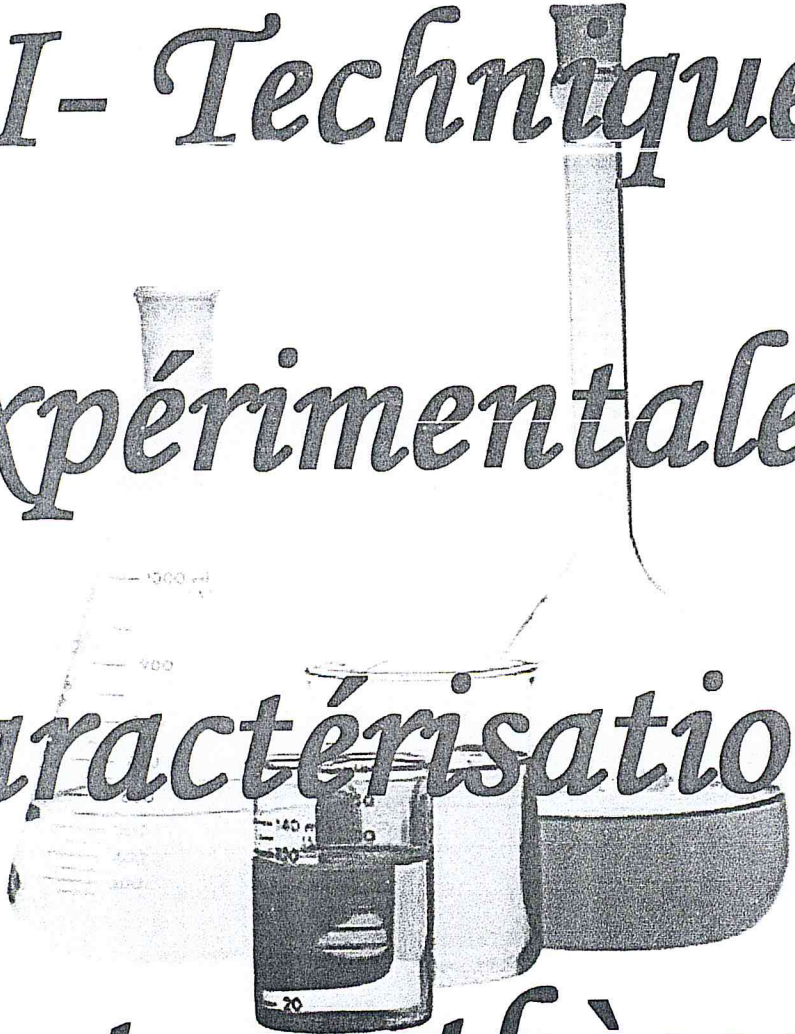
Figure 1.5 : Illustration de la structure d'un tensioactif non-ionique de type polyoxyéthylène alkyl éther $[C_m(EO)_n]$. [30]

Les tensioactifs non-ioniques sont caractérisés par une tête hydrophile exempte de charge dont la solubilité dans l'eau résulte de groupements fortement polaires comme les POE (polyoxyéthylènes). La solubilité dépend également de la longueur de la chaîne hydrophobe ainsi que de l'envennement de la solution.

La nature des groupes hydrophobes des tensioactifs non-ioniques peut être plus variée que celle des groupes hydrophiles. Ce sont très souvent des longues chaînes de radicaux alkyles. Ils présentent les avantages suivants :

- faible sensibilité à la présence d'électrolytes dans le milieu ;
- aucun effet sur le pH de la solution ;
- relation température-solubilité inverse ;
- grande flexibilité synthétique (la longueur de la chaîne alkyle et celle du groupe hydrophile sont très bien contrôlées industriellement, ce qui permet de modifier aisément les propriétés du tensioactif).

*II- Techniques
expérimentales,
caractérisations
et synthèses*

A grayscale illustration of laboratory glassware is centered behind the text. It includes a large beaker on the left, a graduated cylinder in the middle, and a flask on the right. The glassware is rendered with shading to show depth and contains a dark liquid.

Chapitre 2

*Méthodes d'analyse utilisées
au cours de ce travail.*



2.1- Caractérisation des échantillons

La connaissance des caractéristiques des composés 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. L'acquisition de ces connaissances dépend du choix adéquat des techniques de caractérisation. Pour expliquer nos résultats de synthèse, nous nous sommes basés sur les deux principales techniques, à savoir la diffraction des rayons X et les mesures d'adsorption d'azote à 77K. Ces deux techniques complémentaires permettent de donner la structure et la texture de nos échantillons.

2.2- Analyse structurale par diffraction des rayons X

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_{α} du cuivre qui est généralement utilisée, sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA).

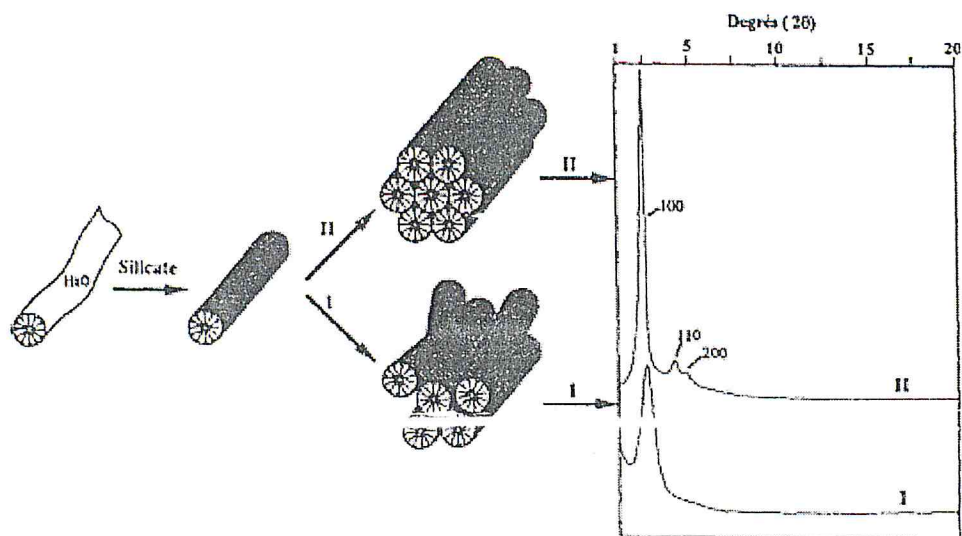


Figure 2.1 : Diffractogrammes X aux bas angles de matériaux mésoporeux :

I : arrangement non régulier des canaux (type MSU, par exemple)

II : MCM-41 possédant une organisation hexagonale : présence de réflexions secondaires.

Des mesures par DRX aux bas angles des matériaux mésoporeux révèlent en général plusieurs réflexions dont une qui est très intense (Figure 2.2). Celles-ci proviennent d'un phénomène de diffraction ayant lieu au niveau des seuls éléments périodiques de la structure que sont les canaux. Les distances de répétition d peuvent être obtenues à partir des angles 2θ et de la relation de Bragg.

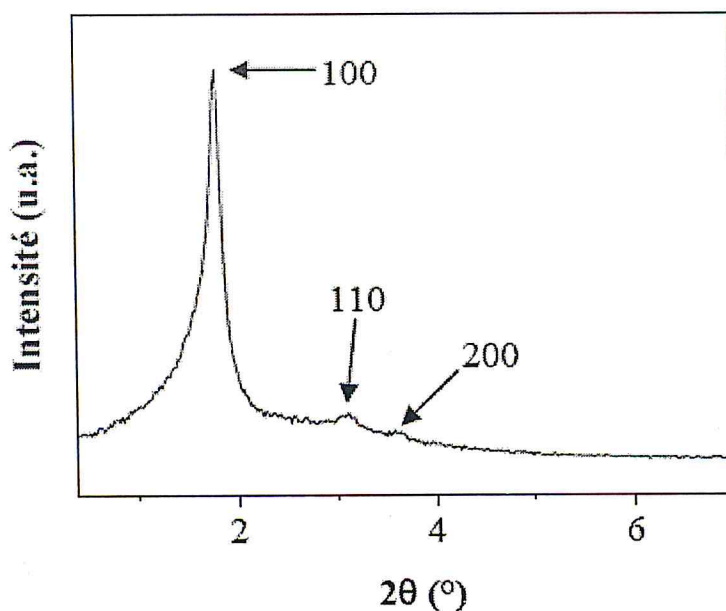


Figure 2.2 : Exemple d'un diffractogramme X aux bas angles d'un matériau mésoporeux possédant une structure ordonnée de canaux.

En considérant un matériau mésoporeux constitué de canaux rectilignes, parallèles entre eux et empilés hexagonalement, la réflexion principale provient de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires. Des réflexions secondaires moins intenses caractérisent les distances interréticulaires 110, 200, 210 et 300, indicatrices d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux (Figure 2.2 et diffractogramme II de la figure 2.1) [31]. La régularité des canaux est bidimensionnelle, dans un plan perpendiculaire à l'axe des canaux cylindriques, ce qui explique le fait que le troisième indice de Miller est toujours nul. L'absence des réflexions secondaires 110, 200,... indique un réseau désordonné de canaux (cas des matériaux de type MSU avec une structure en forme de vers) (diffractogramme I de la figure 2.1).

Dans le cas d'une maille hexagonale bidimensionnelle, les distances réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_0 selon la formule :

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \quad (2)$$

A partir de la distance d_{100} , le paramètre de maille peut être calculé par la formule :

$$a_0 = \frac{2d_{100}}{\sqrt{3}} \quad (3)$$

Celle-ci est par ailleurs aisément vérifiable par un calcul trigonométrique sur la figure 19 schématisant une coupe perpendiculaire à l'axe des canaux cylindriques [32].

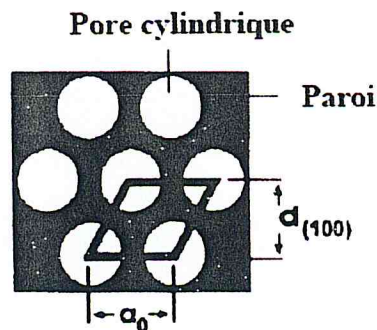


Figure 2.3 : Relation entre la valeur d_{100} et le paramètre de maille a_0 .

Cette figure illustre de surcroît que le paramètre de maille correspond à la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur des parois séparant deux canaux adjacents. En soustrayant la taille des pores (déterminée par adsorption-désorption d'azote) du paramètre de maille, il est aisé de calculer l'épaisseur des parois.

L'équation (2) permet d'assigner les réflexions présentes sur le diffractogramme ainsi que de vérifier la symétrie hexagonale. En effet, connaissant le paramètre de maille a_0 calculé à partir du pic de diffraction 100 et de la formule (3), il est possible de déterminer les valeurs de d_{110} , d_{200} ,... par utilisation de la formule (2) et de les confronter aux distances d expérimentales calculées à partir des angles 2θ expérimentaux.

Les mesures par DRX aux bas angles ont été réalisées à l'aide d'un diffractomètre Brüker AXS D5005, équipé d'un monochromateur au graphite et d'un détecteur à scintillations utilisant la raie $K\alpha$ du cuivre.

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 2.4).

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

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

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

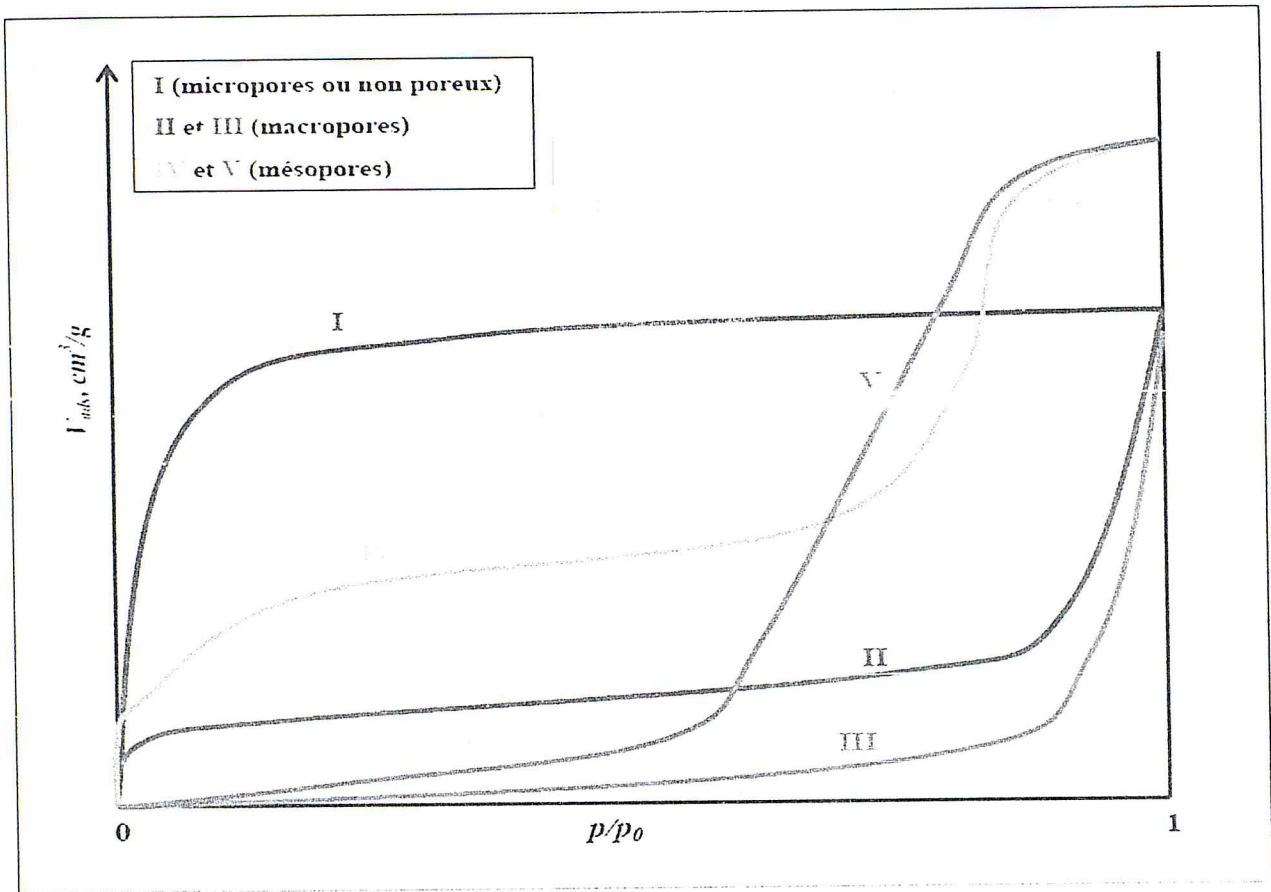


Figure 2.4 : Représentation des cinq types d'isothermes d'adsorption physique selon Brunauer et al. [33], [34] (V_{ads} = Volume d'azote adsorbé, p/p_0 = Pression relative).

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 :

$$V = V_m \frac{C P}{(p_0 - p) \left\{ 1 + (C - 1) \frac{p}{p_0} \right\}} \quad (4)$$

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 (N_2).

Une autre expression, plus pratique est la suivante :

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

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 :

$$S_{BET} = q_m N \sigma_x \text{ (m}^2\text{/g)} \quad (6)$$

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

N : le nombre d'Avogadro ($6,022 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$) ;

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

Les appareillages utilisés sont de type 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.

2.4- Identification des espèces par Spectroscopie Infra-Rouge

La spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le composé analysé. Elle permet la mise en évidence de vibrations caractéristiques des liaisons chimiques et ainsi d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le composé.

Lorsque l'énergie (ou le nombre d'onde) apportée par le faisceau lumineux est voisine de l'énergie de vibration de la liaison, cette dernière va absorber une partie de ce rayonnement.

Les spectres Infrarouge ont été enregistrés en absorbance sur un appareil JASCO Spectrum 4100 à transformée de Fourier (IRTF) entre 400 et 4000 cm^{-1} .

La masse des pastilles (KBr sec + solide) préparées étant de l'ordre 6 à 10 mg, la balance a été préalablement calibrée pour assurer une bonne précision de la pesée.

Chapitre 3

Synthèse des matériaux CMI-1.

3.1- Synthèse du matériau Si-CMI-1

Le protocole de synthèse de base mis en oeuvre se décrit comme suit (figure 3.1) :

Une solution micellaire est préparée en mettant en solution un surfactant, le décaoxyéthylène cétyl éther [$C_{16}(EO)_{10}$, Brij 56[®]] dans 60 ml d'une solution acidifiée par de l'acide sulfurique à $pH = 2$ et chauffée à $70^{\circ}C$. L'ajout du tensioactif se fait de manière progressive sur une durée totale de 3 heures. Après homogénéisation à $70^{\circ}C$ pendant 3 heures supplémentaires à une vitesse d'agitation de 200 trs/min, la source de silice, le tétraméthoxysilane [$Si(OCH_3)_4$, TMOS], est ajoutée goutte à goutte, suite à quoi le mélange est homogénéisé pendant 1 heure toujours à la même température. Le gel est ensuite versé dans une gaine en Téflon[®], subit un traitement thermique en étuve pendant 24 heures à $80^{\circ}C$. Après refroidissement, le tensioactif est éliminé des pores du matériau par extraction à l'éthanol absolu, pendant 30 heures, à l'aide d'un dispositif Soxhlet. Ensuite on procède à un séchage dans une étuve à $80^{\circ}C$ d'une durée de 24 heures. La poudre obtenue subit une étape de calcination supplémentaire afin de s'assurer que tout le surfactant a bien été éliminé des ouvertures. La calcination est réalisée dans un four à moufle à $550^{\circ}C$ avec une montée de température de $5^{\circ}C/mn$ et un palier de 5 heures. Cette étape n'est cependant pas essentielle, étant donné que, l'avantage de l'utilisation du surfactant non-ionique réside dans ses interactions plus faibles avec le réseau silicaté permettant une élimination aisée par extraction par solvant [35].

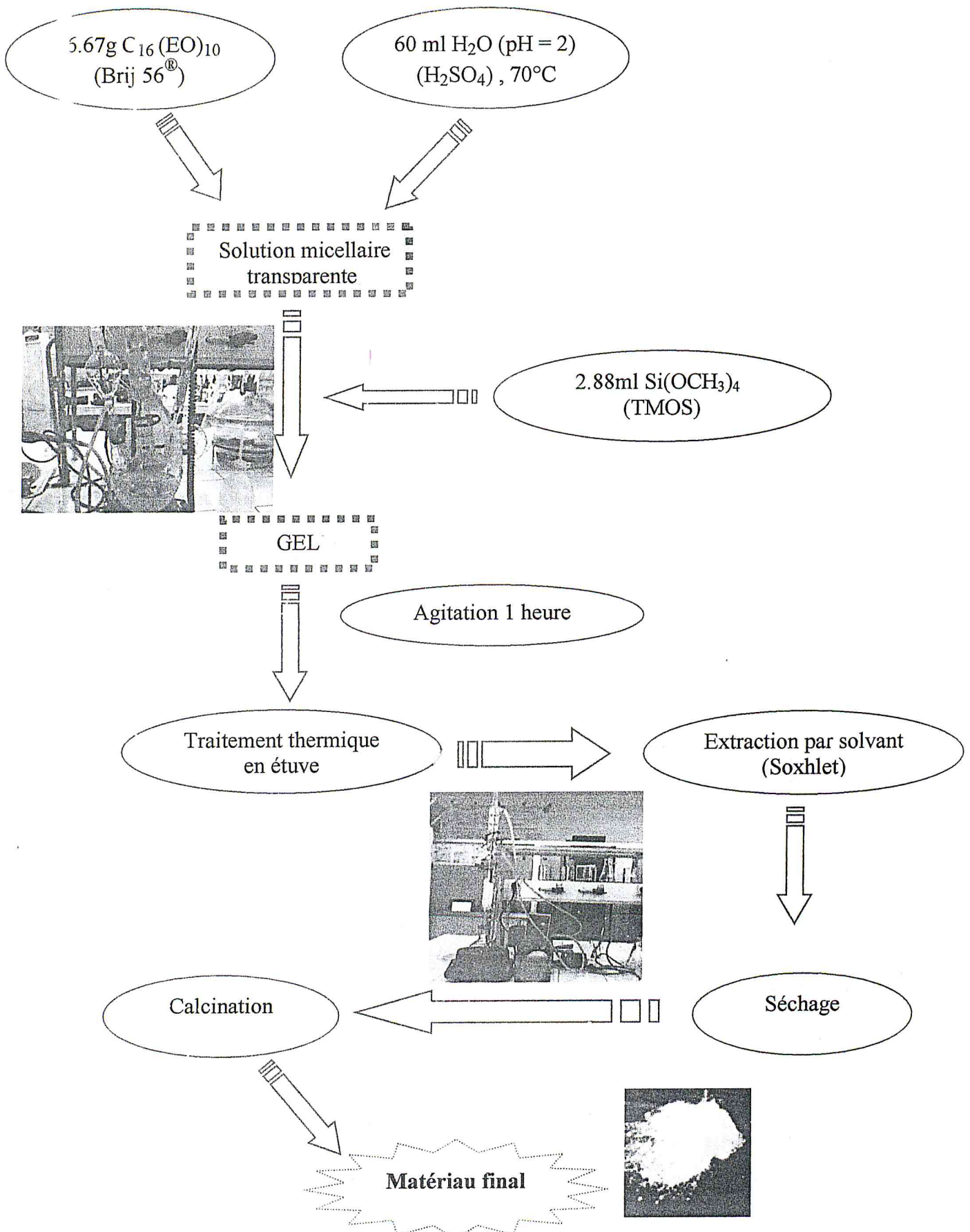


Figure 3.1 : Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés à l'aide d'un tensioactif non-ionique.

3.2- Mécanisme de la formation de matériaux hautement structurés

Si-CMI-1

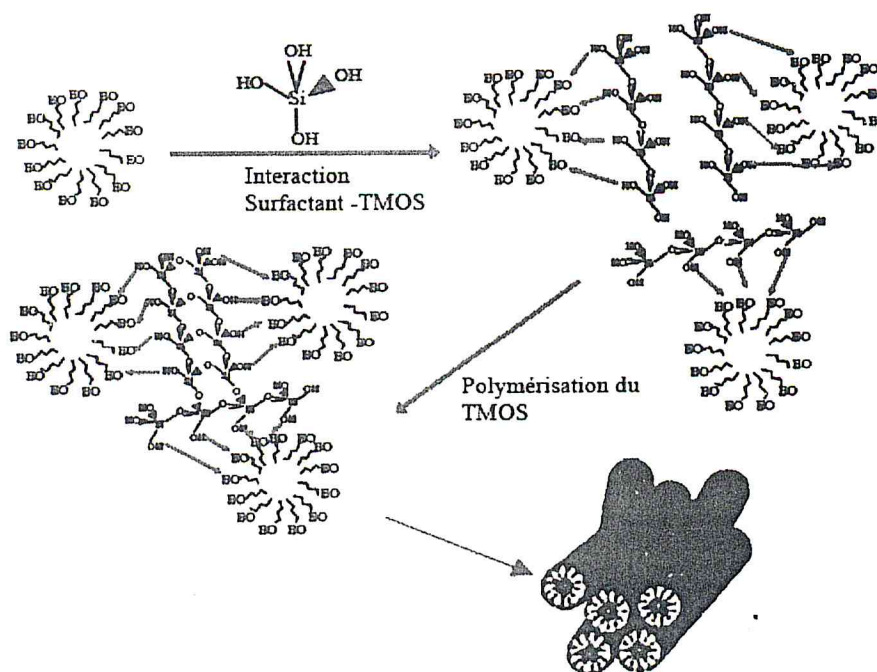


Figure 3.2 : Illustration du mécanisme coopératif proposé pour la formation de matériaux hautement structurés Si-CMI-1. [36]

Les molécules de surfactant entrent en interaction avec les micelles ou les molécules de surfactant non-ionique, par ponts hydrogènes ou via des interactions électrostatiques en faisant intervenir des cations selon les conditions de pH mises en oeuvre. 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.

3.3- Préparation de silice mésoporeuse contenant du palladium (1.5%)

Le protocole de cette synthèse se décrit comme suit et est schématisé par la figure 3.3 : 6.67 g de Brij 56 est dissous dans 60 ml d'une solution acidifiée à pH = 2 avec de l'acide sulfurique, chauffée à 70°C.

Une quantité de PdCl₂ (1,5%) dissoute dans 10 ml HCl (10⁻² M) a été ajoutée sous agitation à la même température [37]. Ensuite, la source de silice, le tétraméthoxysilane [Si(OCH₃)₄, TMOS] est ajoutée goutte à goutte, suite à quoi le mélange est homogénéisé pendant 1 heure toujours à la même température. Après, le gel est versé dans une gaine en Téflon[®] scellée et est placée dans une étuve pendant 24 heures à 80°C. . Après filtration et séchage on obtient des poudres de couleur noire. Le solide obtenu est calciné par la suite à 550°C (5°C/mn) sous air pendant 6 heures. Une poudre marron foncé est obtenue.

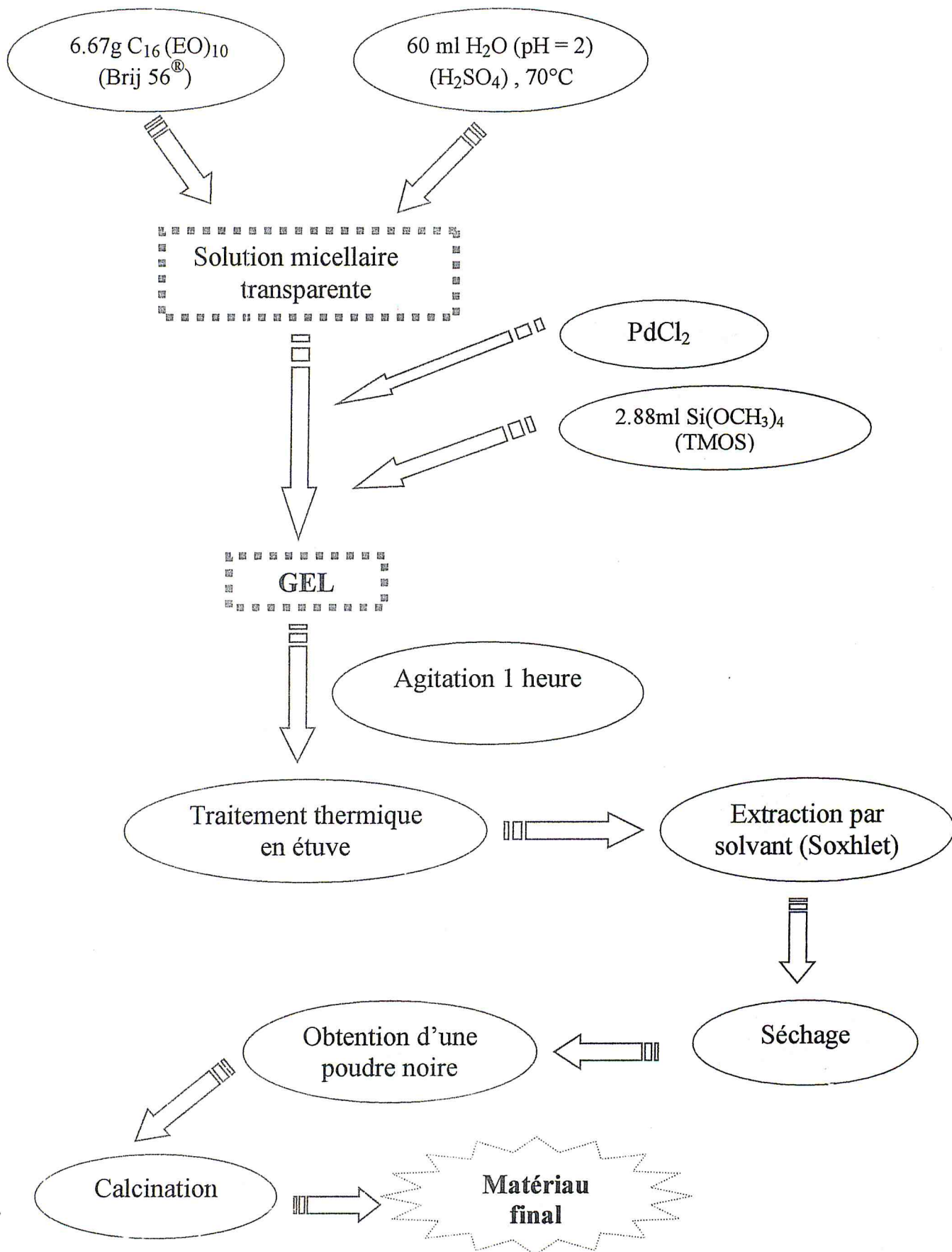


Figure 3.3 : Schéma général de synthèse des matériaux mésoporeux silicatés à l'aide d'un tensioactif non-ionique.

3.4- Détermination des propriétés acido-basiques de la surface

Une des caractéristiques de la surface des minéraux 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. Le point de charge nulle, a été déterminé expérimentalement : (i) par l'intersection des courbes de titrages potentiométriques obtenues pour différentes forces ioniques, (ii) par des mesures de mobilité électrophorétique et plus récemment, (iii) par la méthode des titrages en masse [38], [39].

Dans ce travail, nous avons déterminé le point de charge nulle du matériau par titrage en masse. Cette méthode repose sur le pouvoir tampon du solide en suspension dans la solution aqueuse. Elle consiste à mettre des quantités croissantes de solide dans un volume donné de solution aqueuse. Lorsque la quantité de solide augmente, la valeur du pH change et tend vers une valeur constante, celle-ci correspondra au point de charge nulle du solide.

3.4.1- Protocole expérimental

Les expériences de titrage en masse à température ambiante ont été effectuées en introduisant des masses cumulées du support (Si-CMI-1) dans 40 ml d'une solution de chlorure de sodium (NaCl 0.1N). Puis on mesure le pH de cette solution après 24h, les résultats sont indiqués dans la figure 3.4.

Préalablement aux mesures du pH, l'électrode est calibrée à la température ambiante en utilisant des solutions tampon certifiées par HANNA® instruments.

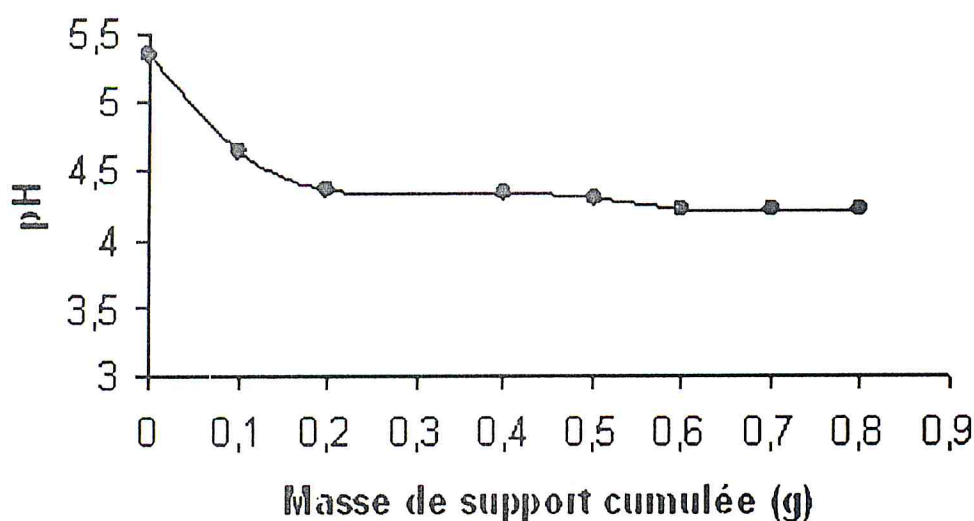
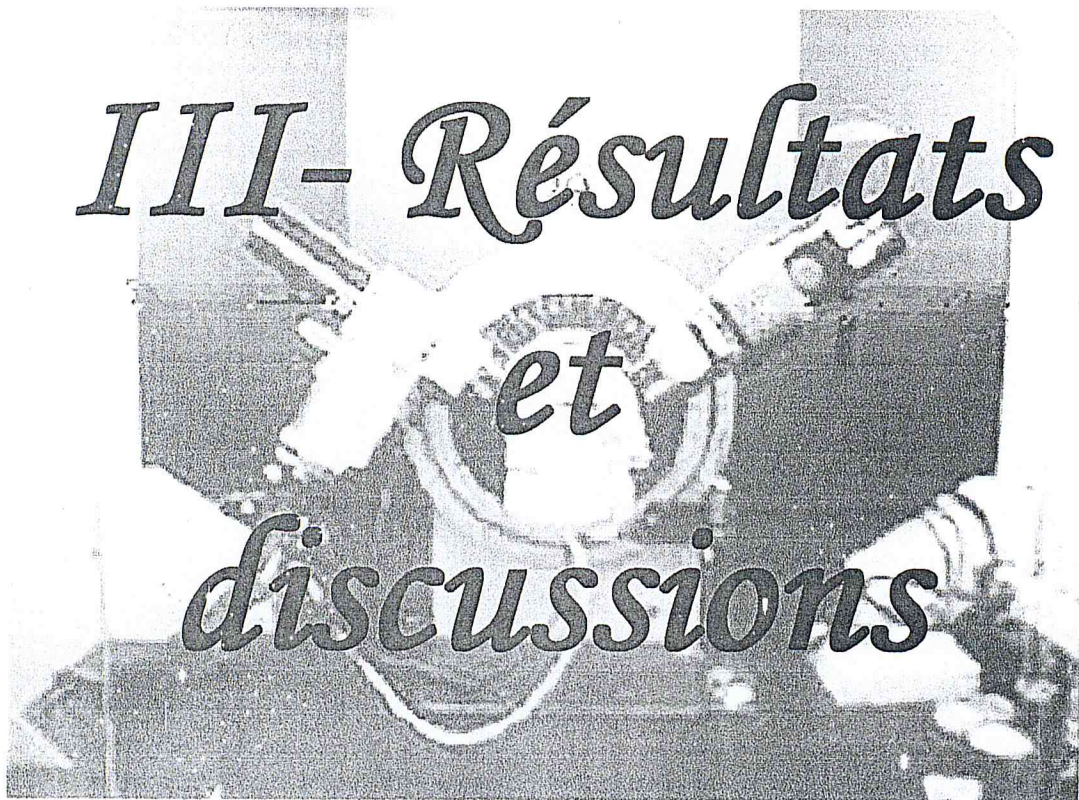


Figure 3.4 : Titrages en masse de Si-CMI-1 effectués avec NaCl 0.1N.

Le graphique montre l'évolution du pH en fonction de l'ajout de 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 4.2. La chute du pH vers les valeurs basses montre bien le caractère acide du solide.



*III- Résultats
et
discussions*

Chapitre 4

Résultats et discussions

4.1- Introduction

L'une des facettes les plus intéressantes d'un travail d'étude sur les matériaux poreux est la caractérisation des solides. Notre but a été de soigner ces caractérisations, en tentant d'être le plus transparent possible sur la structure et le type d'isotherme de notre support Si-CMI-1. Pour cela, une combinaison de deux techniques physico-chimiques et spectroscopiques a été employée.

4.2- Caractérisation de la structure par diffraction des rayons X

La diffraction des rayons-X aux bas angles est utilisée pour mettre en évidence l'arrangement des canaux créés par les micelles de tensioactifs. [40]

La figure 4.1 montre les diffractogrammes mesurés entre 0.75 et 5 degrés (2θ) avec un pas de 0,01 degré et un temps de comptage de 10 secondes par pas (domaine des petits angles) des matériaux Si-CMI-1 et Pd(1.5%)Si-CMI-1. Un seul pic est obtenu, il est attribué à la réflexion sur le plan (100), égale à 4.3 nm pour les deux échantillons et provient de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires. Son intensité ainsi que sa largeur fournira une indication quant à la régularité de la taille des pores du matériau préparé.

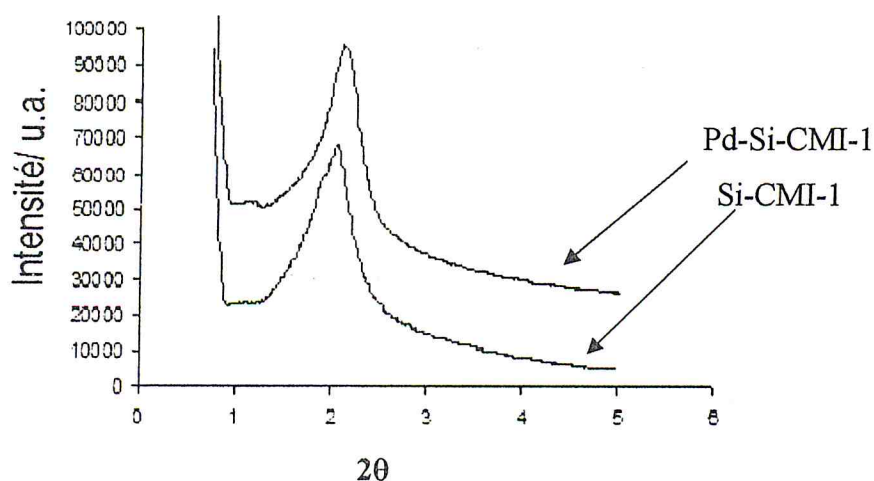


Figure 4.1 : diffractogrammes X aux bas angles des deux matériaux.

Des 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.

Les pics dus à l'introduction du palladium sont détectés aux larges angles sur la figure 4.2 :

Tableau 4.1 : Propriétés physiques des deux matériaux.

Echantillon	S_{BET} (m^2/g)	Volume poreux total (cm^3/g)	Volume microporeux (cm^3/g)	Diamètre des pores (nm)
Si-CMI-1	674	0.39	0.028	2.9
Pd-Si-CMI-1	911	0.54	0.18	3.1

Un volume poreux total égale à $0.39 \text{ cm}^3.g^{-1}$ concernant le Si-CMI-1 et $0.54 \text{ cm}^3.g^{-1}$ pour le Pd-Si-CMI-1, sont trouvés. On remarque que l'échantillon dopé au palladium gagne en volume microporeux, ce qui explique l'augmentation de la surface spécifique avec une augmentation de $237 \text{ m}^2.g^{-1}$.

Les deux figures ci-dessous montrent que ces matériaux présentent une isotherme de type IV selon Brunauer, comme expliqué dans le chapitre 2 (page 18, paragraphe 2.3), 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.

L'isotherme est déterminée selon une table de pressions relative dans l'intervalle $0,0015 < P/P_0 < 0,98$.

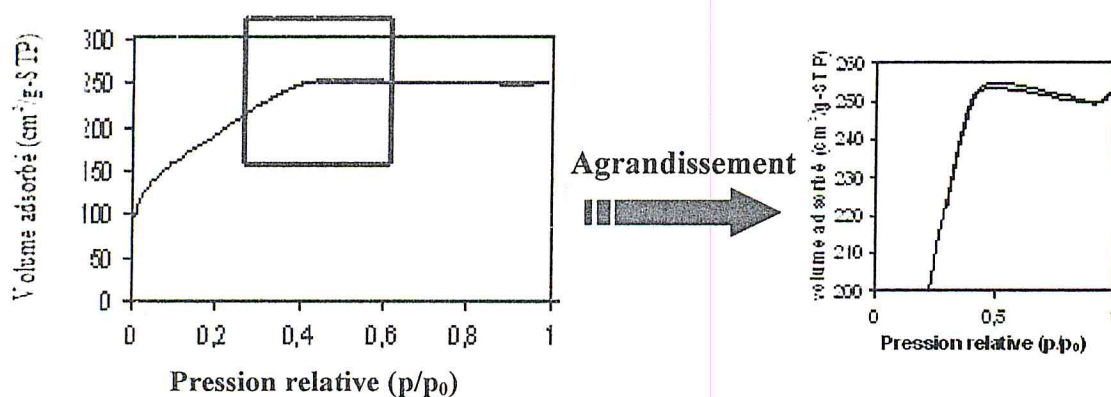


Figure 4.3- Isotherme d'adsorption-désorption d'azote d'un matériau mésoporeux Si-CMI-1.

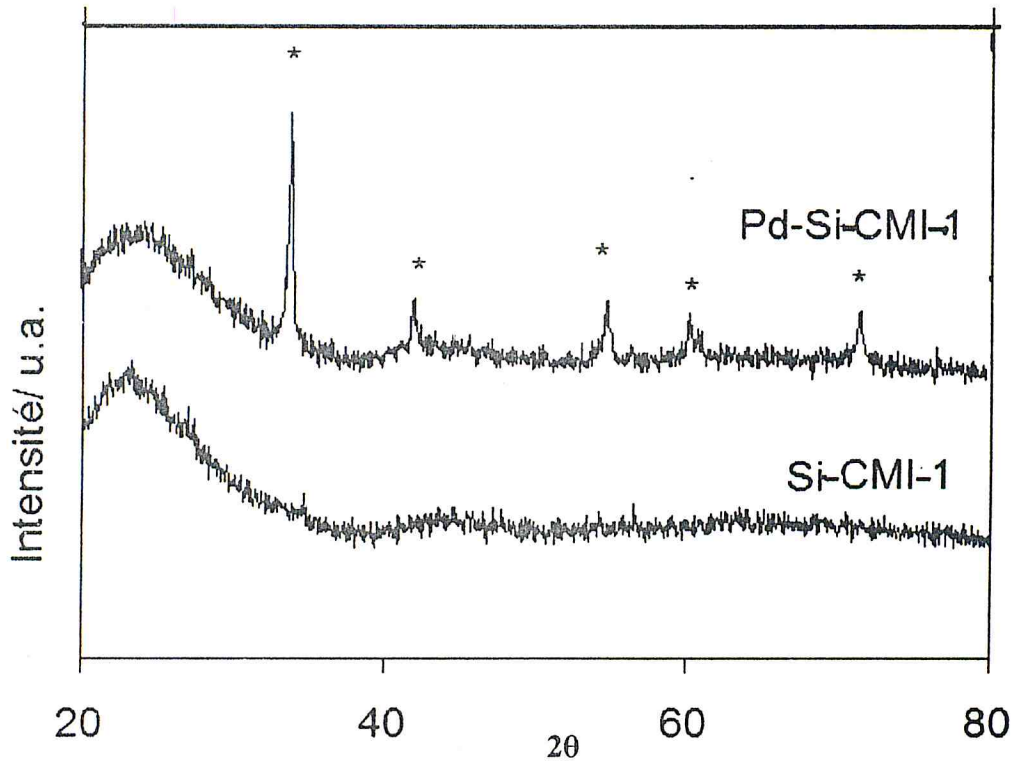


Figure 4.2 : diffractogrammes X aux larges angles des deux matériaux.

➤ Calcul du paramètre de la maille a_0

Selon la formule (3) du chapitre 2 $\{a_0 = 2d_{100} / \sqrt{3}\}$, le calcul du paramètre de la maille pour les deux échantillons est égale à :

$$a_0 = 4.9 \text{ nm}$$

4.3- Caractérisation de la porosité par adsorption-désorption d'azote

Les propriétés physiques (tableau 4.1) de ces deux matériaux Si-CMI-1 et Pd(1.5%)Si-CMI-1 déterminées par l'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption d'azote, donnent des surfaces spécifiques de l'ordre de $674 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ et de $911 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ respectivement avec des diamètres de pore de 2.9 nm pour le premier support et 3.1 nm pour le deuxième. Ces propriétés sont directement reliées à la nature du surfactant utilisé pour la synthèse (Brij 56[®]).

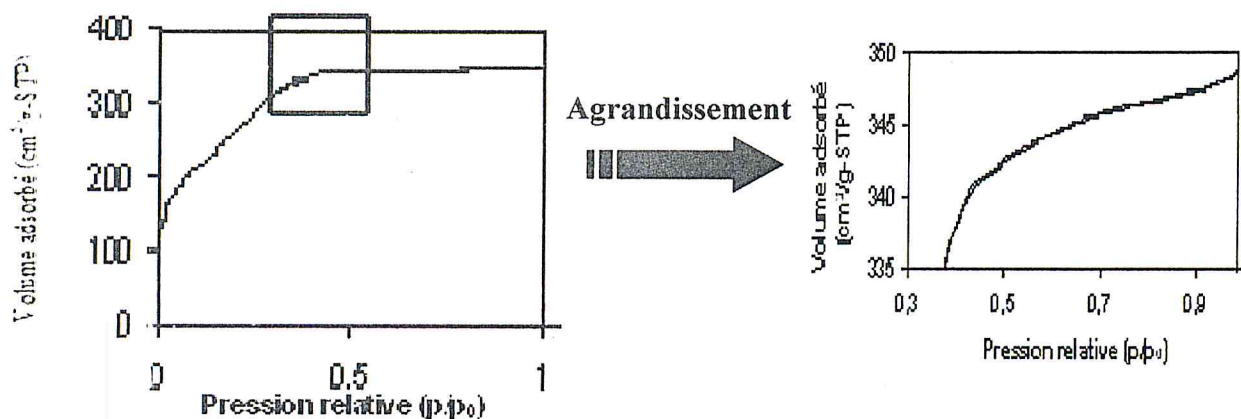


Figure 4.4- Isotherme d'adsorption-désorption d'azote d'un matériau mésoporeux Pd-Si-CMI-1.

➤ Calcul de l'épaisseur des parois t

Comme le paramètre de maille est la somme du diamètre poreux et de l'épaisseur des parois séparant deux canaux adjacents, on peut calculer donc cette épaisseur t :

Épaisseur des parois = paramètre de maille – diamètre de pore.

$$t_{(\text{Si-CMI-1})} = 2 \text{ nm}$$

$$t_{(\text{Pd-Si-CMI-1})} = 1.8 \text{ nm}$$

Suite à l'introduction du palladium dans le solide Si-CMI-1, on constate que la paroi du solide diminue de 0,2 nm.

4.4- Caractérisation par spectroscopie infrarouge

L'étude du matériau Si-CMI-1 est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} . On observe des bandes de transition, pouvant correspondre à plusieurs modes de vibration. On a ainsi :

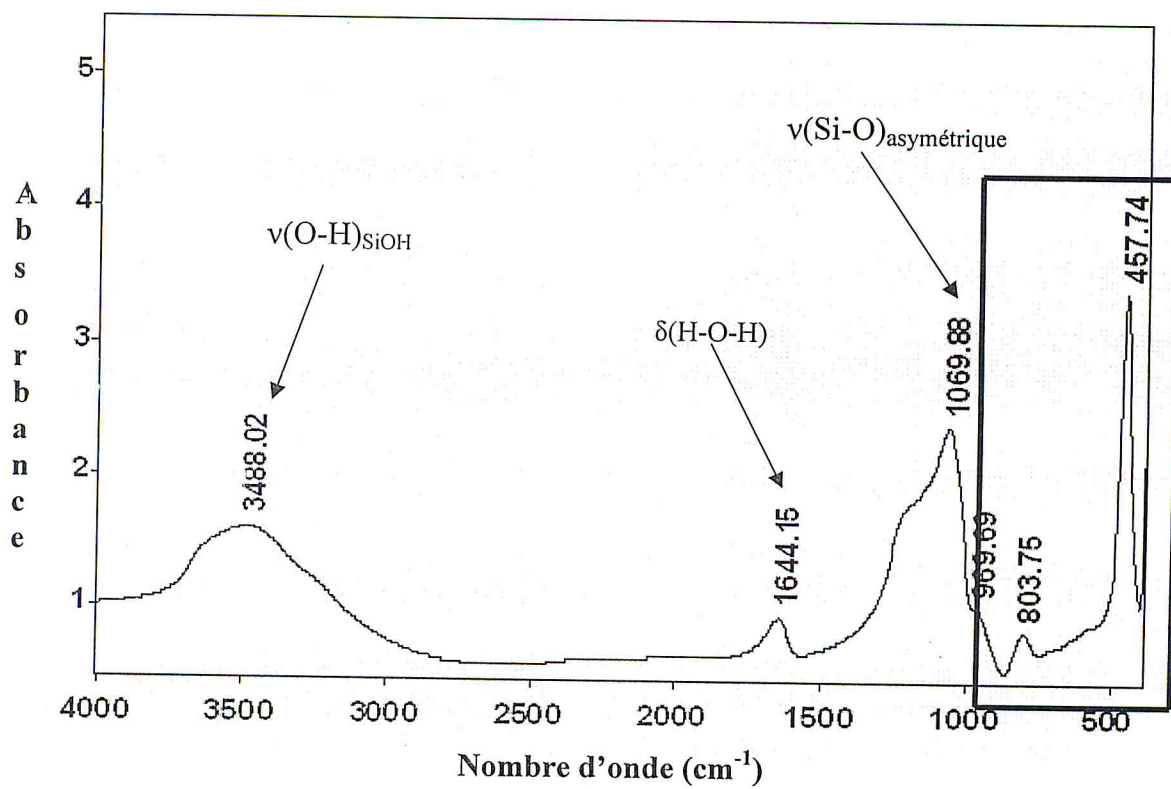
- les vibrations d'élongation (ν), signature d'une vibration selon la liaison. On peut de plus distinguer les élongations symétriques et des élongations antisymétriques.
- les vibrations de déformation (δ).

Le suivi de certaines bandes est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface [41]. Les nombres d'onde concernés sont regroupés dans le Tableau 4.2.

Tableau 4.2 : Principaux nombres d'onde pour l'étude d'une silice.

Nombre d'onde / cm^{-1}	vibration
3300 – 3600	ν (O-H) de l'eau et des silanols de surface
1644	δ (H_2O) hors du plan
950 – 1300	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO_4
760 – 850	ν (Si-O) symétriques des tétraèdres SiO_4
457	δ (O-Si-O) d'angle de valence des tétraèdres SiO_4
970	Bande de vibration de déformation δ (Si-OH)

D'un point de vue qualitatif, on peut ainsi dépouiller le spectre IR de ce matériau. Figure 4.5.



Agrandissement

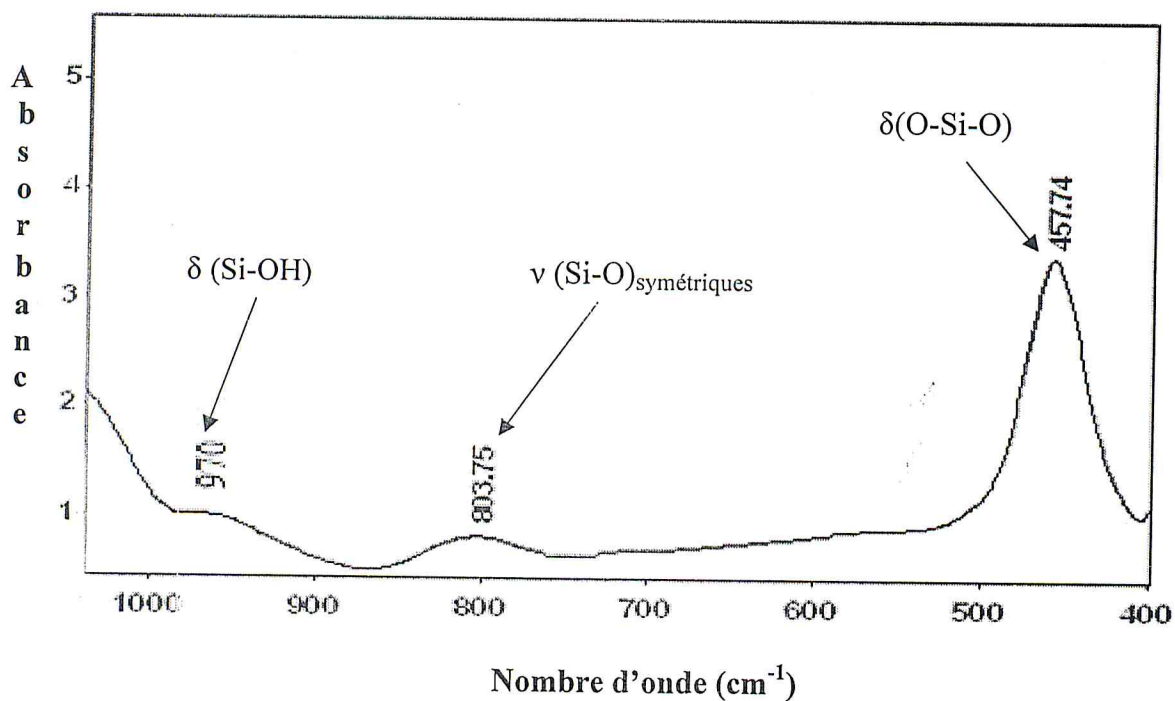


Figure 4.5 : spectre IR du matériau Si-CMI-1.

Conclusion

Dans le cadre de l'exploration de méthodes de synthèse de matériaux mésostructurés par les voies de la chimie douce, on a réussi à préparer deux matériaux silicatés de type Si-CMI-1 et Pd-Si-CMI-1 en utilisant un tensioactif non ionique de type de décaoxyéthylène cétyl éther [C₁₆(EO)₁₀],

Pour expliquer nos résultats de synthèse, nous nous sommes basés sur les deux principales techniques, à savoir la diffraction des rayons X et les mesures d'adsorption d'azote à 77K. Ces deux techniques complémentaires permettent de donner la structure et la texture de nos échantillons.

La spectroscopie IR est employée pour qualifier les espèces présentes à la surface.

L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis de confirmer réellement la création d'un réseau mésoporeux de surfaces spécifiques élevées 674 m²/g pour le Si-CMI-1 et 911 m²/g pour le Pd-Si-CMI-1. Cette augmentation de la surface spécifique s'explique par l'apparition de micropores lors de l'introduction du palladium dans la charpente du solide.

Les diffractogrammes X aux bas angles du matériau préparé présentent un pic qui montre une structure ordonnée provenant de la réflexion (100). 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. Sur le spectre DRX aux larges angles on note la présence des pics caractéristiques du palladium pour l'échantillon Pd-Si-CMI-1.

La disposition des métaux nobles tels que le palladium permet une dispersion élevée qui est mise à profit dans des réactions d'hydrogénation de composés aromatiques.

and thermal stability of materials. J.L. Blin, A. Léonard, B.L. Su. *J. Phys. Chem. B* 105 (2001) 6070

- [36] Well-ordered spherical mesoporous materials CMI-1 synthesized via an assembly of decaoxyethylene cetyl ether and TMOS. J.L. Blin, A. Léonard, B.L. Su *Chem. Mater.* 13 (2001) 3542
- [37] Control of ordered mesoporous molecular sieves synthesis using non-ionic surfactants by incorporation of transition metal ions in the micellar solution
A.Léonard, J.L. Blin, G. Herrier, B.L. Su *Stud. Surf. Sci. Catal.* 146 (2003) 243
(Nanotechnology in Mesostructured Materials)
- [38] Hayes K.F., Redden G., Ela W., Leckie J.O., "Surface Complexation Models: An Evaluation of Model Parameter Estimation Using FITEQL and Oxide Mineral Titration Data", *Journal of Colloid and Interface Science*, **142**, 1991, pp. 448-469.
- [39] Reymond J.P., Kolenda, F., "Estimation of the Poinis of Zero Charge of Simple and Mixed Oxides by Mass Titration *Powder Technology*, **103**, 1999, pp. 30-39.
- [40] Nicolas Crowther (2007) ; "Catalyseur à base de complexes de Platine incorporés dans les murs de silices mésoporeuses périodiques ; réactivité en hydrogénation." Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon – Ecole Normale Supérieure de Lyon.
- [41] Stéphanie Calmettes (2008) ; "Conception d'un catalyseur par greffage d'un complexe de ruthénium en milieu confiné; Application à l'oxydation sélective". Thèse de Doctorat de l'Université de Lyon – Ecole Normale Supérieure de Lyon.