



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR &
DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE ABOUBAKR BELKAÏD
- TLEMCEEN -



Faculté des Sciences
Département de Chimie

Laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique

Mémoire de
MAGISTER
En Chimie

Option : Catalyse et Chimie Fine

Présenté par :

M^r ZIOUECHE Amine

***Préparation de matériaux nanostructurés
«Application en catalyse d'oxydation»***

Soutenu le /12/2011

Devant le jury composé de

Président :

M^r Abderrahim CHOUKCHOU-BRAHAM Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

Examineurs :

M^r Abdelkader BENGUEDDACH Professeur à l'Université Es-Sénia d'Oran

M^r Mohamed SASSI Professeur à l'Université Es-Sénia d'Oran

M^{me} Karima BENDAHOU Maître de Conférences A à l'Université A.B. de Tlemcen

Rapporteur :

M^{me} Leïla CHERIF Professeur à l'Université A.B. de Tlemcen

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ

DEDICACES

A la mémoire de mon frère Noureddine

À mes très chers parents qui m'ont toujours soutenu, aimé et encouragé,

À mes chers frères, sœurs, neveux, nièces,

A mes chers amis Kamel, Noureddine, Mohamed, Abelkader, Mohamed,

À toute ma famille et tous mes amis (es),

A tous ceux qui m'ont encouragé et soutenu durant ce travail.

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire de Catalyse et Synthèse en Chimie Organique « L.C.S.C.O » de l'Université Abou Bekr Belkaïd de Tlemcen.

*Je tiens à remercier le Professeur **R.BACHIR** pour m'avoir accueilli au sein de ce laboratoire.*

*Je remercie vivement Madame **L.CHERIF** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour tous les efforts qu'elle a consentis tout au long de l'élaboration de ce travail. Ses encouragements, ses précieux conseils et la confiance qu'elle m'a toujours témoignée m'ont été d'une grande aide.*

*Mes plus vifs remerciements vont à Monsieur **A.CHOUKCHOU-BRAHAM** Professeur à l'Université de Tlemcen, pour l'honneur qu'il me fait en présidant le Jury de ce travail.*

*Je voudrais également adresser mes remerciements à Monsieur **A. BENGUEDDACH**, Professeur à l'Université ES-Sénia d'Oran, pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.*

*J'exprime mes vifs remerciements à Monsieur **M.SASSI**, Professeur à l'Université ES-Sénia d'Oran, pour l'honneur qu'il me fait en jugeant ce travail.*

*Je tiens à remercier très sincèrement Madame **K.BENDAHOU** Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour l'honneur qu'elle me fait en jugeant ce travail.*

*Je tiens à remercier encore Monsieur **A.BENGUEDDACH**, Professeur à l'Université ES-Sénia Oran, pour la caractérisation de nos matériaux au sein de son laboratoire.*

*Mes plus vifs remerciements vont aux membres de laboratoire **LCSCO** de l'Université de Tlemcen qui ont constitué une formidable équipe grâce à leur aide, leur soutien et l'ambiance qu'ils ont fait régner. En particulier, je voudrais citer **M^{lle} Z.BAILICHE** pour son sens pratique, l'aide et le soutien qu'elle m'a apportés durant mon travail de magister, ainsi que pour le temps qu'elle m'a consacré pour faire les caractérisations **FTIR** et **BET** de nos matériaux en France.*

*Mes vifs remerciements vont également à **M^{lle} H.AZZI** pour avoir caractérisé nos échantillons par **BET** en France.*

Enfin, j'adresse mes remerciements les plus sincères à tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la concrétisation de ce travail.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

CHAPITRE I

RAPPELS BIBLIOGRAPHIQUES SUR LES MATERIAUX

NANOSTRUCTURES

I Introduction	4
II Les zéolithes	4
II.1 Généralités	4
II.2 La zéolithe beta	5
II.3 La zéolithe faujasite Y	6
II.4 Zéolite MFI.....	6
II.5 conclusion	7
III. Matériaux mésoporeux	7
III.1 Chimie des surfactants	8
III.1.1 Définition	8
III.1.2 Les différentes familles de tensioactif	8
III.1.3 Comportement des surfactants en solution aqueuse	10
<i>III.1.3.1 Effet de la concentration</i>	10
<i>III.1.3.2 Influence de la nature du surfactant</i>	11
<i>III.1.3.3 Influence du contre ion</i>	12
<i>III.1.3.4 Influence de la température</i>	13
III.2 Mécanismes d'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS)	14
III.3 Classification des matériaux mésoporeux	16
III.3.1 Mésophase silicique de type M41S	16
III.3.2 Interaction à la surface	19
<i>III.3.2.1 Mécanisme S^+T (voie de synthèse "Mobil")</i>	20
<i>III.3.2.2 Mécanisme (S^+T)</i>	20
<i>III.3.2.3 Mécanismes (S^+XT^+)</i>	21
<i>III.3.2.4 Mécanisme (S^+X^+I)</i>	21
<i>III.3.2.5 Mécanisme (S^0T^0)</i>	21

III.3.3. Matériaux mésoporeux du type SBA-15	22
III.3.3.1 Procédé général de synthèse	22
III.3.3.2 Comportement des copolymères triblocs en solution aqueuse.....	22
III.3.3.3 Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15.....	23
a. Influence de la longueur des chaînes du copolymère tribloc (pluronic)	23
b. Influence de la concentration du copolymère tribloc.....	26
c. Influence de la source de la silice.....	26
d. Influence du pH du milieu réactionnel	26
e. Influence de l'addition d'un co-solvant organique	27
f. Influence de la température.....	29
III.3.3.4 Méthodes d'élimination de l'agent structurant.....	30
III.3.3.5 Stabilité hydrothermique.....	31
III.4 Incorporation d'hétéroéléments dans les matériaux mésoporeux siliciques	32
III.5 Matériaux mésoporeux non siliciques	35
III.6 Application des matériaux mésoporeux	37
Références bibliographiques	40

CHAPITRE II

TECHNIQUES EXPÉRIMENTALES

I Diffraction des Rayons X	45
II adsorption-désorption d'azote	47
II.1 Calcul de la surface spécifique : la théorie BET	49
II.2 Calcul du volume poreux	51
II.3 Détermination de la répartition poreuse	51
III Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier.....	52
IV Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV).....	53
V Spectroscopie d'Absorption Atomique	55
V.1 Définitions	55
V.2 Protocole de dosage.....	56
VI Dosage iodométrique	57
VI.1 Principe de la méthode	57

VI.2 Méthode de calcul	57
VII Chromatographie en phase gazeuse (CPG)	58
Références bibliographiques	60

CHAPITRE III

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX A BASE DE COBALT

I Introduction	61
II Préparation et caractérisation des matériaux Co/SBA15 par voie post-synthétique	65
II.1 Synthèse du matériau mésoporeu SBA-15	65
II.2 Synthèse des matériaux mésoporeux Co/SBA-15	65
II.3 Caractérisations	66
II.3.1 Etude par diffraction des rayons X	66
II.3.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible	68
II.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	68
III Préparation et caractérisation des matériaux Co-SBA15 par voie hydrothermale en milieu faiblement acide à pH= 6	70
III.1 Synthèse des matériaux Co-SBA15	70
III.2 Caractérisation	71
III.2.1 Etude par diffraction des rayons X	71
III.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visile	72
III.2.4 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	73
IV Préparation et caractérisation des matériaux Co-SBA-15 par voie hydrothermale en milieu acide à pH=3	75
IV.1 Synthèse des matériaux Co-SBA-15	75
IV.2 Caractérisation	76
IV.2.1 Etude par diffraction des rayons X	76
IV.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible	77
IV.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	77

V Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules Co MFI	80
V.1 Synthèse des matériaux mésoporeux Co-SM	80
V.2 Caractérisation	81
V.2.1 Etude par diffraction des rayons X	81
V.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible	82
V.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	82
VI Préparation et caractérisation du matériau oxyde de cobalt mésoporeux....	84
VI.1 protocole de synthèse	84
VI.2 Caractérisation	84
VI.2.1 Etude par diffraction des rayons X	84
VII Caractérisation des matériaux mésoporeux à base de cobalt par adsorption désorption d'azote et par absorption atomique	86
VIII Conclusion	87
Références bibliographiques	89

CHAPITRE IV

SYNTHESE ET CARACTERISATION DES MATERIAUX MESOPOREUX A BASE DE VANADIUM

I Introduction	90
II Préparation et caractérisation des Matériaux V/SBA15 par voie post-synthétique	96
II.1 Synthèse des matériaux mésoporeux V/SBA-15	96
II.2 Caractérisation	96
II.2.1 Etude par diffraction des rayons X	96
II.2.2 Etude par adsorption d'azote	97
II.2.3 Etude par réflexion diffuse UV-Visible	100
II.2.4 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	100

III Préparation et caractérisation des Matériaux V-SBA15 par voie hydrothermale en milieu faiblement acide à pH=6	102
III.1 Synthèse des matériaux mésoporeux V-SBA-15.....	102
III.2 Caractérisations	104
III.2.1 Etude par diffraction des rayons X	104
III.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible	105
III.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	105
IV. Préparation et caractérisation des matériaux V-SBA15 par voie hydrothermale en milieu acide à pH=3	107
IV.1 Synthèse des matériaux V-SBA15	107
IV.2 Caractérisation	109
IV.2.1 Etude par diffraction des rayons X.....	109
IV.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible.....	110
IV.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	110
V. Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules VMFI	113
V.1 Synthèse des matériaux mésoporeux V MS	113
V.2 Caractérisation	114
V.2.1 Etude par diffraction des rayons X	114
V.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible	115
V.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)	116
VI Caractérisation des matériaux mésoporeux à base de vanadium par adsorption-désorption d'azote	117
VII Conclusion	118
Références bibliographiques	119

CAPITRE V

OXYDATION DU CYCLOHEXANE EN PHASE LIQUIDE SUR LES CATALYSEURS NANOSTRUCTURES

I Introduction	121
II Test catalytique	131
II.1 mode opératoire	131

II.2 Résultats	132
II.2.1 Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de cobalt	132
II.2.2 Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de vanadium	135
II.2.3 Influence de la nature du métal sur les performances des catalyseurs mésoporeux en oxydation du cyclohexane	136
II.2.4 Influence du rapport Si/Me sur les performances des catalyseurs mésoporeux en oxydation du cyclohexane	136
III Conclusion	137
Références bibliographiques	139

CONCLUSION GENERALE	142
----------------------------	------------

Introduction générale

Introduction générale:

Les solides poreux sont depuis longtemps utilisés comme adsorbants ou comme supports catalytiques grâce à leur surface spécifique très élevée. On distingue trois types de matériaux poreux : les matériaux microporeux (diamètre de pores < 2 nm), les matériaux mésoporeux (diamètre de pores entre 2 et 50 nm) et les matériaux macroporeux (diamètre de pores > 50 nm) [1]. Les zéolithes sont des matériaux microporeux présentant des propriétés acido-basiques et d'adsorption qui les rendent utilisables pour des applications industrielles. Cependant, bien que ces matériaux présentent d'excellentes propriétés catalytiques ceux-ci restent d'application limitée étant donné leur diamètre de pores restreint. L'augmentation du diamètre de pores de ces matériaux a longtemps été une priorité pour la recherche dans le domaine de la chimie des matériaux.

En 1992, la compagnie Mobil a synthétisé et caractérisé le premier matériau mésostructuré[2]. Depuis, de nombreux groupes de recherche ont breveté de nouvelles familles de matériaux avec des structures, des tailles de pores et des modes de synthèse différents. En 1998, Stucky et al.[3,4] ont développé une synthèse de matériau mésostructuré en utilisant un agent structurant neutre un copolymère à trois blocs en milieu acide. Comparativement à la famille précédente, la SBA- 15 a comme avantage d'être beaucoup plus stable hydrothermiquement du fait des parois plus épaisses et mieux condensées [5,6]. En outre l'utilisation d'un agent tensioactif non ionique est intéressante puisque les faibles interactions entre l'agent structurant et la phase inorganique ont pour avantage de faciliter l'extraction de l'agent tensioactif avec un solvant organique et ainsi permettre sa réutilisation.

Les matériaux Si-SBA15 sont de composition purement silicatée ne présentant pas de sites catalytiquement actifs, hormis les silanols de surface qui ne sont que faiblement acides. En incorporant des hétéroéléments au sein du réseau silicaté, les matériaux résultants se présenteront comme catalyseurs potentiels.

Dans les réactions d'oxydation sélective, les catalyseurs homogènes posent un certain nombre de problèmes tels que la séparation produits-catalyseur, le recyclage du catalyseur et la pollution de l'environnement par les rejets. Ces dernières années, l'attention a été axée sur le développement de catalyseurs hétérogènes à base de métaux de transition et fonctionnant sous des conditions modérées.

Les objectifs de ce travail de recherche se sont divisés en deux grands volets :

Le premier volet concerne la synthèse des matériaux mésoporeux à base de cobalt et de vanadium et l'étude à l'aide des techniques de diffraction de rayons X, adsorption d'azote, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, UV-Visible, de leur évolution structurale et texturale selon différents modes de préparation :

- Introduction du métal par voie post-synthétique :Me/SBA-15 (Me=Co,V).
- Introduction du métal par synthèse directe :Me-SBA-15 par ajustement de pH à 3 et à 6.
- Le matériau SBA-15 étant moins stable qu'une zéolithe , il nous a paru intéressant de préparer un matériau mésoporeux par assemblage de nanoparticules de MeMFI autour du copolymère tribloc (OE)₂₀(OP)₇(OE)₂₀ OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) ,surfactant utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15).

Nous avons étudié l'évolution structurale et texturale de ces matériaux en fonction du rapport Si/Me (Me =Co,V).

- Nous avons également synthétisé le matériau mésoporeux Co₃O₄ en utilisant le matériau SBA-15 comme agent structurant via la voie solide-liquide cristallisation , sans solvant; c'est donc un protocole écologique.

Le deuxième volet concerne l'application des matériaux préparés en réaction d'oxydation sélective du cyclohexane en phase liquide.

Ce mémoire est divisé en cinq chapitres

- Le chapitre I regroupe les données bibliographiques concernant les matériaux mésoporeux.
- Le chapitre II décrit les techniques expérimentales utilisées.
- Le chapitre III, IV concernent respectivement la préparation des matériaux mésoporeux à base de cobalt et de vanadium.
- L'oxydation sélective du cyclohexane en phase liquide sur les matériaux préparés est rapportée dans le chapitre V.

Références bibliographiques :

- [1]:K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemienieuska, *Pure. Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- [2]:C.T.Kresge, M. E.Leonowicz, W. J.Roth, J. C.Vartuli, J. S. Beck. *Nature* **359** (1992) 710.
- [3]:D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka et G.D.Stucky, *Science.* **279** (1998) 548.
- [4]:D.Zhao, Q.Huo, J.Feng, Y.Han, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2668.
- [5]:A.Y. Khodakov, V.L. Zholobenko, R. Bechara, D. Durant *Micro.Meso.Mater.* **79** (2005) 29
- [6]:T. Linssen, K. Cassiers, P. Cool, E.F. Vansant *Adv. in Colloid and Interf. Sci.* **103** (2003) 121

Chapitre I

Rappels bibliographiques sur les matériaux nanostructurés

I Introduction :

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. Les principaux avantages des solides poreux par rapport aux solides massifs sont leur très grande surface spécifique (qui conduit souvent à une plus grande activité grâce à une dispersion accrue des sites actifs), des capacités d'adsorption élevées et la possibilité d'induire une sélectivité (de taille ou de forme) à la réaction.

Selon la classification de l'IUPAC [1], les solides poreux peuvent être classés en trois catégories selon la dimension des pores :

- ✓ Les matériaux microporeux tels que les zéolithes dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- ✓ Les matériaux mésoporeux organisés ou non dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- ✓ Les matériaux macroporeux tels que les verres poreux dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

Nous décrirons dans ce chapitre les matériaux microporeux et mésoporeux dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser.

II Les zéolithes :

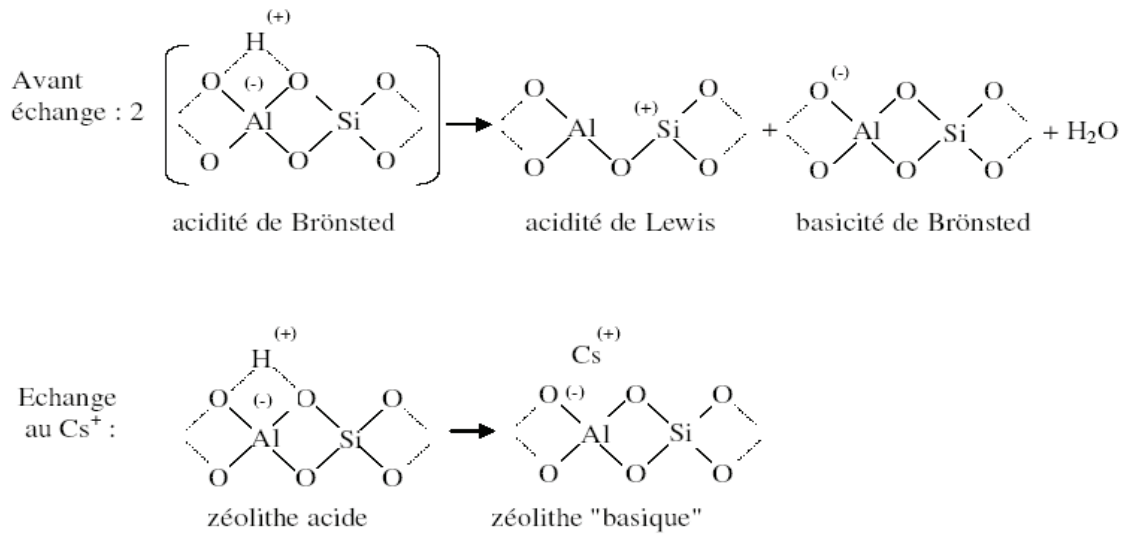
II.1 Généralités:

Les zéolithes sont des aluminosilicates microporeux cristallisés dont le diamètre de pores d'après la nomenclature de l'IUPAC, est inférieur à 2 nm. Leur structure résulte de l'assemblage de tétraèdres TO₄ (T = Si et Al), chaque atome d'oxygène étant commun à deux tétraèdres. La microporosité est ordonnée et régulière conduisant à des canaux et des cages répartis de façon périodique dans l'espace. Leurs dimensions, de l'ordre de celles des molécules usuelles, sont à l'origine de l'appellation "tamis moléculaires". Cette microporosité doit être "ouverte" et la charpente doit être suffisamment stable pour permettre le transfert de matière entre le milieu interne des cristaux (canaux et cavités) et le milieu externe [2].

Aujourd'hui, le terme zéolithe n'est plus restreint aux aluminosilicates mais désigne tout solide microporeux cristallisé à base de silice dans lequel une partie du silicium est substituée par d'autres éléments tels que des éléments trivalents (Al, Fe, B...) ou tétravalents (Ga, Ti ...). La substitution de Si(IV) par Al(III) dans les silico-aluminates, par exemple, induit des charges négatives qui sont neutralisées par des cations échangeables. Ces derniers se placent

dans des canaux ou des cavités qui peuvent aussi accueillir des molécules d'eau, des molécules organiques, des sels [3].

La formule générale des zéolithes peut s'écrire $M_x/n[(AlO_2)_x(SiO_2)_y]zH_2O$, où la charpente est représentée entre crochet, M représente un cation échangeable soit métallique (alcalin, alcalino-terreux ou métal de transition) soit un ammonium, soit un proton qui compense la charge négative résultant de la charpente. Le cation M est notamment responsable des propriétés acido-basiques de Brønsted et Lewis, et des propriétés d'échanges cationiques de la zéolithe que nous pouvons comprendre à l'aide du schéma ci-dessous [4]:



De nombreux procédés technologiques sont basés sur les propriétés remarquables des matériaux zéolithiques, dont leur microporosité ; l'hydrophilicité ou l'hydrophobicité de leur surface, le caractère échangeable de leur cation de compensation et leur acidité. La surface spécifique des zéolithes peut s'élever à 700 m²/g et leur volume microporeux à 0.5 cm³/g, leur stabilité thermique peut aller jusqu'à 1000°C. Ainsi un nombre sans cesse croissant de brevet revendique l'emploi des zéolithes dans une multitude d'application dans les domaines principaux de l'adsorption sélectives, de l'échange ionique et de la catalyse. Dans ce dernier secteur, elles sont utilisées pour leur propriété acides et/ou redox et de sélectivité moléculaire de forme, alliée à leur stabilité thermique et à leur capacité de régénération [5].

II.2 La zéolithe bêta :

La zéolithe bêta notée BEA présente un réseau de canaux tridimensionnels hautement complexe. Son réseau de canaux est en fait l'interconnexion d'un système de canaux mono dimensionnels et d'un système à 2 dimensions. Respectivement le premier est parallèle à l'axe

[001] et présente des ouvertures de canaux de 12 tétraèdres (7,6–6,4 Å). Quant au deuxième, il est parallèle à l'axe [100] et est constitué par des canaux sinusoïdaux avec des ouvertures de pores de 12 tétraèdres (4,5 – 5,5 Å) [6,7].

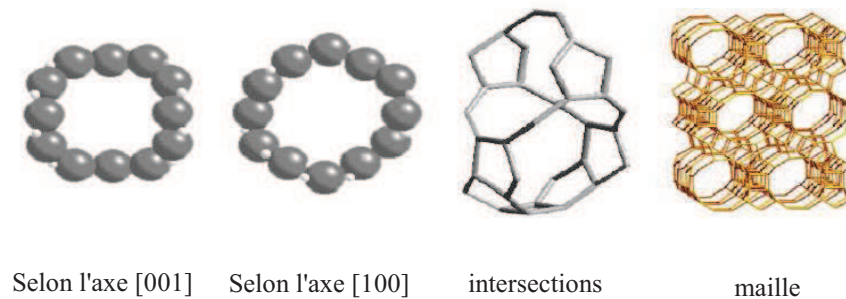


Figure I.1 : Représentation de la zéolithe bêta

II.3 La zéolithe faujasite Y:

La structure de la zéolithe faujasite, quant à elle, est basée sur l'arrangement des cages selon des tétraèdres, entraînant des cages secondaires (les pores) relativement larges de diamètre 1,3 nm et de forme sphérique. Chaque cage est connectée avec quatre autres par quatre ouvertures de diamètre 0,74 nm constituées par les quatre faces du tétraèdre (figure I.2). C'est le rapport Si/Al qui différencie la zéolithe faujasite type Y à celle de type X. Pour la zéolithe Y ce rapport est compris entre 1,5 et 3 tandis que pour la zéolithe X, il varie de 1 à 1,5 [6,7].

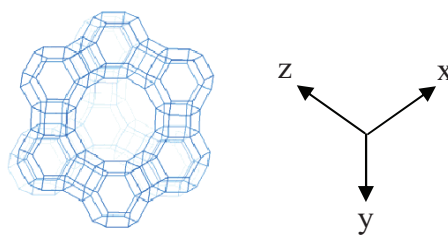


Figure I.2 : Représentation de la zéolithe faujasite.

II.4 Zéolite MFI:

Sous l'appellation MFI (Mobile Five), sont regroupées toutes les zéolithes dont la topologie de la charpente se rapproche de celle de la zéolithe ZSM5 (zéolithe socony mobile 5). Elles

ont été synthétisées pour la première fois en 1964. Ces matériaux sont thermiquement stables jusqu'à 1273 °K.

La structure de la ZSM5 est caractérisée par un réseau de deux types de canaux interconnectés délimités par des cercles à 10 tétraèdres : l'un parallèle à l'axe b formé de tunnels rectilignes aux ouvertures quasi-circulaires ($5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$) et l'autre dans le plan (a,c) formé de canaux disposés en zigzag aux ouvertures plus elliptiques ($5,1 \times 5,5 \text{ \AA}$) figure I.3 [6,7].

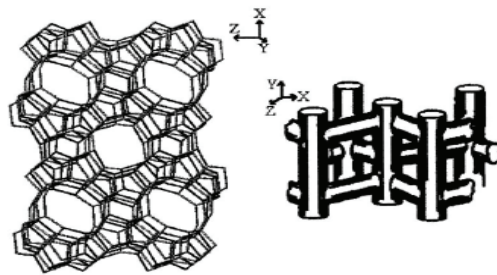


Figure I.3 : Représentation du type structural MFI et du réseau de canaux interconnectés

II.5 conclusion :

Les zéolithes appartiennent aux matériaux microporeux, les réactions catalytiques les impliquant vont être limitées à la transformation de substrats ayant des diamètres cinétiques inférieurs à environ 15 Å. Avec des molécules plus encombrantes, des limitations liées à la diffusion à l'intérieur des pores vont inévitablement restreindre les possibilités de transformation chimique. Afin de pallier cet inconvénient, les efforts des chercheurs se sont donc orientés vers la synthèse de matériaux ayant des tailles de pores plus importantes.

III Matériaux mésoporeux :

La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1970 [8,9]. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommée Kanémite possédant des couches de silices lamellaires [10,11]. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives, molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées. En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie *Mobil*

Oil ont ouvert un nouveau pan de la recherche en chimie des matériaux en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux [12,13].

La vraie nouveauté méthodologique est venue de l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de tensioactifs. Ces derniers, sous la forme d'une phase de type cristal liquide, permettent l'assemblage d'un composite mésostructuré pendant la condensation de précurseur de silice. Les matériaux mésoporeux sont obtenus après retrait du tensioactif par calcination ou par extraction.

Le concept de Template permet de fabriquer directement une réplique inorganique de la structure formée par le tensioactif en solution, il semble nécessaire, afin de mieux appréhender la chimie des matériaux mésoporeux, de procéder dans un premier temps à un bref rappel sur la chimie des surfactants et d'autre part sur la chimie des silicates en solution aqueuse.

III.1 Chimie des surfactants :

III.1.1 Définition :

Un surfactant (Surface Active Agent) est une molécule amphiphile qui possède deux parties d'affinités opposées :

- Une partie hydrophobe non polaire, généralement chaîne carbonée linéaire ou ramifiée, ou fluorocarbonée contenant 8-18 atomes de carbone.
- Une partie hydrophile non ionique, ionique ou zwitterioniques est accompagnée par un contre ion dans les deux derniers cas [14].



Figure I.4 : Schéma simplifié d'une molécule amphiphile

III.1.2 Les différentes familles de tensioactif :

Suivant la nature de la tête polaire, il existe quatre familles de tensioactifs :

- *Les tensioactifs anioniques*, avec une tête polaire chargée négativement et un contre-ion de charge positive.
- *Les tensioactifs cationiques*, avec une tête polaire chargée positivement et un contre-ion de charge négative.

– Les tensioactifs non-ioniques, avec une tête polaire ne portant pas de charge, sans contre-ion associé.

-Les tensioactifs zwitterioniques, avec une tête polaire portant deux charges compensées entre elles, sans contre-ion associé.

* **Les tensioactifs anioniques** : Un surfactant anionique est le produit de réaction d'un composé organique tel qu'un acide ou un alcool de masse moléculaire élevée avec un composé minéral tel que l'hydroxyde de sodium ou l'acide sulfurique, donnant un produit où la partie organique de la molécule (insoluble dans l'eau) a une charge négative et la partie hydrosoluble de la molécule (l'ion de sodium ou de potassium) a une charge positive [14].

Les principaux groupes polaires pour les tensioactifs anioniques de synthèse sont les suivants :

_ Carboxylates: $C_nH_{2n+1}COO^-X$

_ Sulphates: $C_nH_{2n+1}OSO_3^- X$

_ Sulphonates: $C_nH_{2n+1}SO_3^- X$

_ Phosphates: $C_nH_{2n+1}OPO(OH)O^-X$

X désigne le contre ion qui est le plus souvent Na^+ et K^+ .

***Les tensioactifs cationiques** : Les surfactants cationiques sont formés dans les réactions où les halogénures alkyliques réagissent avec des amines primaires, secondaires, ou tertiaires ; la partie insoluble dans l'eau de la molécule a une charge positive et la partie hydrosoluble de la molécule est négativement chargée ; ce sont généralement les sels d'ammonium quaternaire [14]. Le CTAB (hexadécylammonium bromide) (figure I.5) est la molécule utilisée par les chercheurs de la firme Mobil pour la synthèse des matériaux mésoporeux de type M41S.

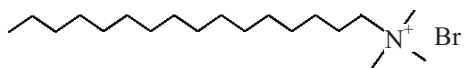


Figure I.5 : Le CTAB , hexadecyl trimethylammonium bromide

Les agents tensioactifs cationiques réduisent la tension superficielle et sont employés comme agents mouillants dans les milieux acides [14].

***Les tensioactifs zwitterioniques :** La combinaison dans une même molécule, des deux caractères anionique et cationique produit un tensioactif appelé zwitterionique ou amphotère, comme les aminoacides, les phospholipides. Les amphotères les plus courants sont les N- Alkyles, qui sont dérivés du triméthylglycine $(\text{CH}_3)_3\text{NCH}_2\text{COOH}$. Une autre classe des tensioactifs amphotères sont les propionates aminés de structure $\text{R-NHCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$.

Dans la plupart des cas, c'est le pH qui détermine le caractère dominant, du fait qu'il favorise l'une ou l'autre des dissociations possibles : anionique à pH alcalin, cationique à pH acide. Au point isoélectrique ils sont réellement amphotères, c'est -à-dire qu'ils possèdent les deux charges à la fois [14].

$\text{N}^+\dots\text{COOH}$
acid pH <3

$\text{N}^+\dots\text{COO}^-$
isoélectrique

$\text{NH}\dots\text{COO}^-$
pH >6 alcalin

***Les surfactants neutres :** Les agents tensioactifs non ioniques ont un équilibre entre les parties hydrophobe/hydrophile où il n'y a ni charge négative ni positive dans l'une ou l'autre partie de la molécule.

On peut citer comme exemple les substances polyéthoxylées : $\text{R}(\text{OCH}_2\text{-CH}_2)_n\text{OH}$, produits de condensation d'un alcool ou d'un phénol avec l'oxyde d'éthylène ; R est la partie hydrophobe tandis que la partie hydrophile est constituée de l'hydroxyde et de la chaîne polyéthoxylée . Le nonyl phénol polyéthoxylé est un exemple de surfactant neutre. On peut citer également comme exemple le copolymère tribloc $((\text{EO})_{20}\text{-}(\text{PO})_{70}\text{-}(\text{EO})_{20})$ où la partie hydrophobe est l'oxyde de propylène et la partie hydrophile l'oxyde de polyéthylène [14].

III.1.3 Comportement des surfactants en solution aqueuse :

III.1.3.1 Effet de la concentration:

Les nombreuses applications des tensioactifs reposent, en partie, sur leur capacité à former des micelles. La concentration à partir de laquelle un composé tensioactif s'auto-associe sous forme de micelles en solution aqueuse est dénommée concentration micellaire critique (CMC). La valeur de la concentration micellaire critique est une caractéristique du tensioactif : elle dépend de la nature chimique du tensioactif (longueur de la chaîne hydrophobe, nature de la tête polaire) mais également de facteurs externes tels que la concentration en électrolytes, la température, ou le contre ion [15]. Lorsque les molécules s'autoassemblent sous formes de micelles sphériques ou bien de micelles tubulaires, on peut

parler de phases micellaires isotropes. Pour des concentrations en tensioactifs généralement plus importantes, l'agencement de ces derniers peut être décrit par une phase « cristal liquide » [16]. Parmi les phases plus étudiées, on a les phases hexagonales, cubiques et lamellaires.

III.1.3.2 Influence de la nature du surfactant :

Au-delà de la CMC les molécules de tensioactifs sont auto-assemblées de façon à réduire le contact entre leur partie hydrophobe et l'eau, sous forme de micelle sphérique ou de morphologie différentes qui remplissent aussi cette condition. Les morphologies des auto-assemblages sont très diverses et peuvent être corrélées à la structure de l'amphiphile.

Le concept de paramètre d'empilement introduit par Israelachvili [14], peut être utilisé comme un moyen pour prédire qualitativement la forme adoptée par les micelles en fonction de la structure moléculaire du tensioactif.

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

$$p = \frac{V_H}{a_0 l_c} \quad (1)$$

Où V_H est le volume effectif de la chaîne hydrophobe, a_0 est la surface de la tête polaire et l_c est la longueur de la chaîne alkyle.

Selon la valeur de p il se forme des agrégats comme des micelles sphériques ($p < 0.33$), les tensioactifs possèdent un paramètre d'empilement comprise entre $1/3$ et $1/2$ vont avoir tendance à s'auto-assembler sous forme de cylindre. Entre $1/2$ et 1 des vésicules, des lamelles seront favorisées alors que pour $p = 1$ il y a formation des structures bicouche. Enfin si $p > 1$ des micelles inverses seront préférentiellement formées. Cette règle permet donc de prédire qualitativement la forme que va adopter une micelle composée d'un tensioactif donné. Les différentes géométries sont représentées schématiquement figure I.6 .

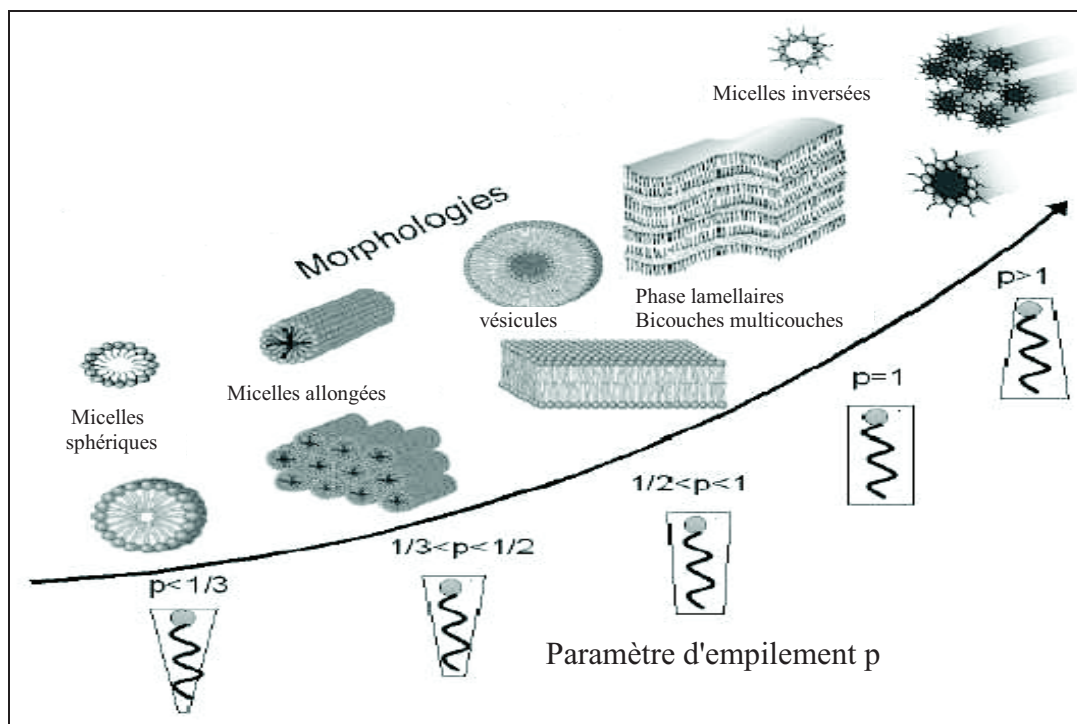


Figure I.6 : Morphologies d'agrégats d'amphiphiles en fonction de leur paramètre d'empilement p [14,17].

III.1.3.3 Influence du contre ion:

Les modifications structurales de la tête polaire ont un impact important sur la micellisation. Dans le cas des tensioactifs ioniques, le contre-ion peut être considéré comme faisant partie intégrante de la tête polaire car il influence beaucoup les propriétés. Ainsi, la nature de contre-ion a un impact important sur les processus sensibles aux modifications de la partie hydrophile du tensioactif.

Les travaux de Sepulveda *et al.* [18] montrent clairement l'influence du contre-ion sur le degré d'ionisation de la paire d'ion $C_{16}TMA^+X^-$ (avec $X^- = OH^-, Br^-, Cl^-, NO_3^-, SO_4^{2-}$ et CO_3^{2-}). La force de la liaison électrostatique entre X^- et l'ammonium quaternaire est plus intense avec Br^- qu'avec Cl^- et beaucoup plus qu'avec OH^- : $F(Br^-) > F(Cl^-) \gg F(OH^-)$ [19]. Autrement dit, dans la paire d'ions $C_{16}TMA^+Br^-$ les ions sont plus intimement associés que dans $C_{16}TMA^+Cl^-$. Plus le degré d'ionisation est élevé, moins les micelles résultantes seront stables. Ces considérations sont également à mettre en parallèle avec les observations du groupe de Stucky [20], indiquant que plus le degré de dissociation de la paire d'ion est élevé, plus la transition micelles sphériques, micelles tubulaires est importante. Ainsi HBr ne favorise que la phase hexagonale [21] alors que l'acide chlorhydrique favorise la formation des 3 phases (hexagonale, cubique et lamellaire).

III.1.3.4 Influence de la température :

La température est également un facteur qui va fortement influencer la stabilité de ces mésophases. Bien que les travaux de Steel et al. [22] aient permis de montrer par RMN de l'azote 14, que l'ensemble des mésophases pouvait être observé à 90°C (figure I.7), leur stabilisation ne peut être obtenue que pour des concentrations en surfactant supérieures à celles nécessaires pour leur formation à température ambiante [23].

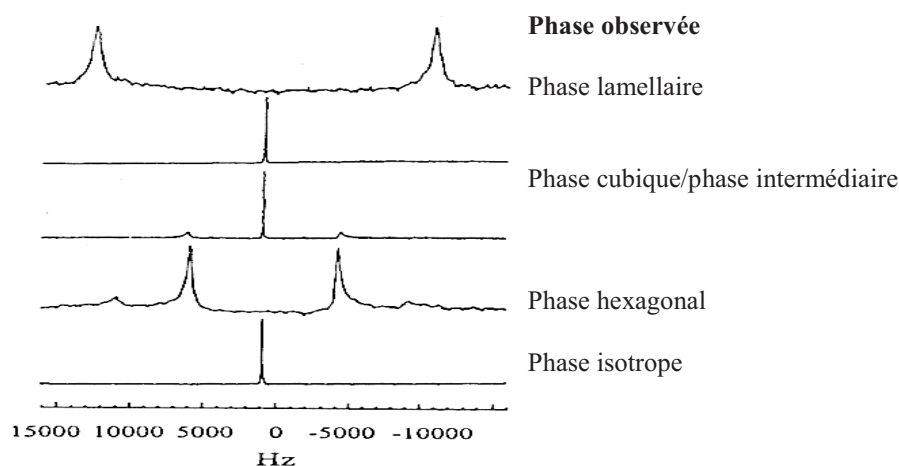


Figure I.7: Spectre RMN de l'azote 14 du système $C_{16}TMACl-H_2O$ à 90°C pour différentes concentrations (en pourcentage massique) ; $C_{16}TMACl$: chlorure d'hexadécyltriméthylammonium (d'après Steel et al. [22]).

L'analyse de ces données de la littérature montre bien que la formation des phases cristal liquide est dépendante d'un grand nombre de paramètres (température, concentration, nature du contre-ion, etc....). Toutefois, il est en fait possible de synthétiser des mésophases surfactant /espèces inorganiques avec des quantités de tensioactifs bien inférieures à celles qu'il faudrait engager dans un simple système mixte surfactant/eau. Ceci s'explique par le fait qu'il existe un mécanisme coopératif par lequel ce sont les interactions espèces inorganiques/molécules de tensioactif qui vont générer la mésophase (hexagonale, cubique ou lamellaire) et non pas le surfactant lui même.

Cependant avant d'étudier plus en détail les synthèses et les mécanismes de formation des matériaux mésoporeux, nous allons rappeler quelques points importants sur les propriétés des espèces siliciques impliquées dans la synthèse de ces derniers.

III.2 Mécanismes d'hydrolyse-condensation du tétraéthoxysilane (TEOS) :

Parmi les différentes sources de silicates employées dans la littérature des composés mésoporeux, citons par exemple le silicate de sodium, la silice pyrogénique amorphe, la silice colloïdale, etc. Le tétraéthoxysilane noté TEOS qui est fréquemment utilisé. C'est également un des précurseurs siliciques les plus courants de la chimie sol-gel.

L'hydrolyse du tétraéthoxysilane (TEOS) s'effectue par l'attaque nucléophile de l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau sur l'atome de silicium du TEOS selon la réaction suivante :

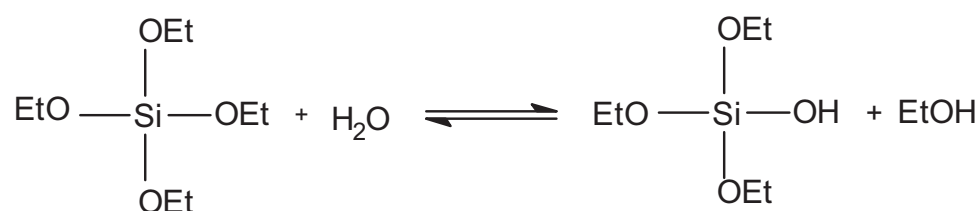


Figure I.8 : Hydrolyse d'une molécule de TEOS.

Cette attaque est d'autant plus facile que l'atome de précurseur alcoolate présente un caractère électropositif important, ce qui n'est pas le cas du silicium. Il faut donc avoir recours à une catalyse acide ou basique (Figure I.9). En milieu acide il y a d'abord protonation d'un des groupes alcoolates (-OR). L'attaque nucléophile d'une molécule d'eau a pour effet de réduire la charge positive partielle du groupement alcoolate protoné, ce qui en fait donc un meilleur groupe partant et engendre ainsi $(\text{RO})_3\text{SiOH}$ [24]. En revanche, en milieu basique, la réaction fait intervenir un mécanisme à deux étapes avec formation d'un intermédiaire pentacoordiné stable [24].

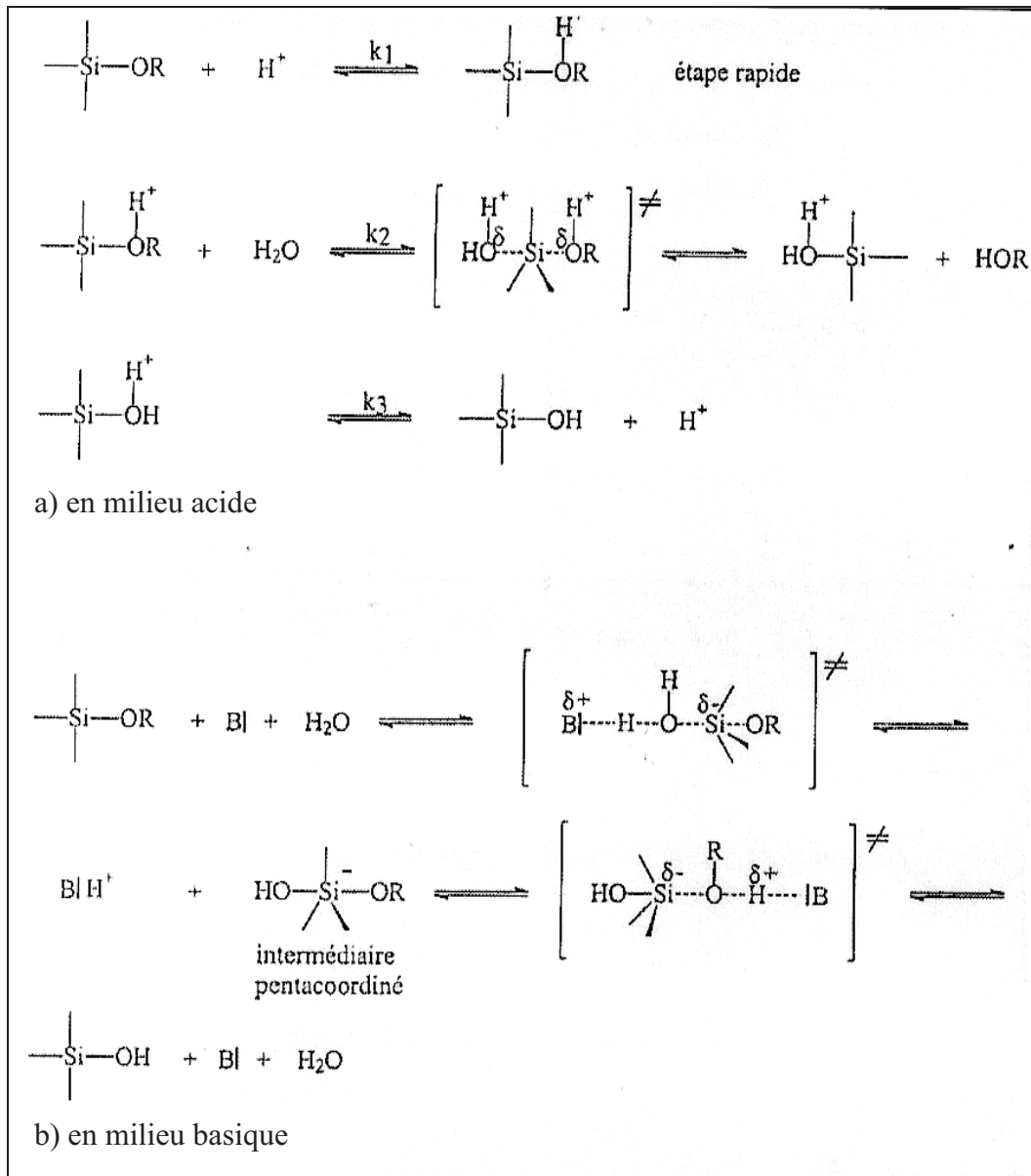


Figure I.9: Mécanisme proposé pour l’hydrolyse catalysée des alcoxysilanes (d’après Vansant et al. [24]).

Il faut noter que le TEOS et l’eau ne sont pas miscibles, toutefois, bien qu’il soit courant d’employer un solvant commun, un alcool par exemple, afin de rendre les réactions d’hydrolyse-condensation plus rapides, ce n’est pas une condition obligatoire dans la mesure où l’alcool, issu de l’hydrolyse du TEOS, est suffisant pour homogénéiser l’ensemble [24,25], la réaction pouvant se développer en système biphasique initialement.

Une étude réalisée par RMN du silicium 29 sur l’hydrolyse du TEOS en milieu acide, pour différents rapports H₂O/TEOS [26], a montré l’influence que pouvait avoir la teneur en eau sur

la réaction. Des rapports H₂O/TEOS élevés entraînent une hydrolyse plus complète du précurseur alkoxo avant qu'une condensation significative puisse avoir lieu.

Ces réactions d'hydrolyse constituent un préliminaire à la condensation qui va débiter dès que des groupes hydroxy vont être présents [27]. Celles-ci font intervenir des réactions d'oxolation qui vont être à la base de la formation de ponts siloxanes, Si-O-Si [24]. Il y' aura élimination conjointe d'eau ou d'alcool suivant les deux réactions possibles suivantes :

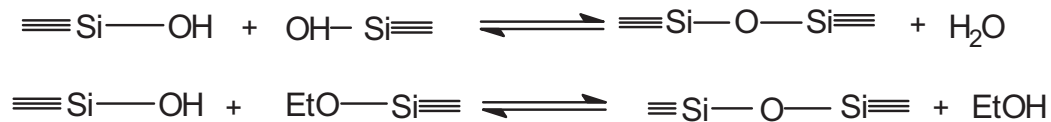


Figure I.10: Formation de ponts siloxanes par oxolation.

III.3 Classification des matériaux mésoporeux :

L'étude présentée dans ce manuscrit concerne la synthèse et la caractérisation de matériaux mésoporeux. Il nous paraît donc nécessaire de situer ce travail par rapport à la vaste recherche actuelle sur les solides mésostructurés.

Nous allons donc commencer par rappeler le concept de synthèse de ce type de matériaux et la manière dont les protocoles initiaux ont été étendus. Puis nous verrons en détail comment fonctionnaliser les matériaux constitués de silice, afin de leur conférer des propriétés catalytiques.

III.3.1 Mésophase silicique de type M41S :

Le développement de matériaux mésoporeux à grande surface spécifique est un domaine de recherche très actif en regard des applications potentielles de ceux-ci. En 1992, la firme *Mobil Oil Company* a publié l'invention d'une nouvelle classe de silices mésostructurées dénommées M41S, caractérisées par une distribution très étroite de la taille des pores, néanmoins ajustable entre 20 et 200 Å [12,13]. Ces matériaux résultent de l'assemblage coopératif d'une phase inorganique et d'une phase organique de micelles de tensioactifs. Selon le pH de la solution, le rapport minéral/organique, on peut obtenir différentes phases, hexagonale, cubique ou lamellaire des matériaux mésoporeux (figure I.11)

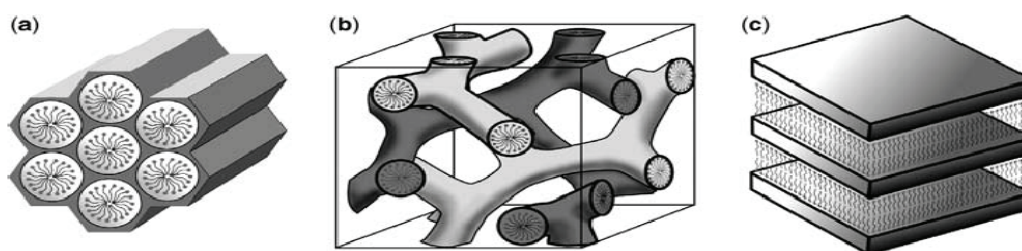


Figure I.11 : famille de matériaux M41S : a : MCM-41 ; b : MCM-48 ; c : MCM-50

La synthèse du matériau type MCM-41 purement silicique, décrit pour la première fois par Beck et al [13], met en jeu un précurseur silicique, du silicate de sodium en solution aqueuse acide. A cet ensemble est ajouté l'agent structurant ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3NBr$, $n= 8, 9, 10, 12, 14, 16$) en solution aqueuse. Après un ajout d'eau au mélange aqueux initial, le gel résultant est chauffé à $100^\circ C$ pendant 144 heures. Le solide natif est récupéré par simple filtration et l'extraction du structurant en présence d'air par calcination conduit au matériau mésoporeux. Beaucoup de groupes ont discuté des mécanismes réactionnels mis en jeu lors de la synthèse de ces matériaux. Tout d'abord, les chercheurs de la firme Mobil ont proposé deux voies de formation [12,13]. Dans la première voie les concentrations en agents structuraux sont tels que la CMC est atteinte et que des cristaux liquides hexagonaux se forment même en absence de précurseur inorganique. Ensuite, les silicates interagissent avec les têtes polaires des agents structuraux et s'organise autour des cristaux liquides formant un polymère inorganique par condensation, ce mécanisme dénommé LTC ([Liquid Crystal Templating]) (figure I.12 voie 1) Néanmoins partant du principe que les phases cristal liquide sont fortement dépendantes d'un grand nombre de paramètres (contre-ion, force ionique, polarisabilité...), des tamis siliciques ont pu être synthétisés avec une concentration en tensioactif bien en dessous de la CMC. Cette contradiction est à l'origine de la deuxième voie de formation proposée par l'équipe de Beck, dans laquelle, l'ajout de silicates (de la phase organique) provoquerait la formation de « micelle encapsulées » qui se réorganisent pour former une nouvelle mésophase (figure I.12 voie 2).

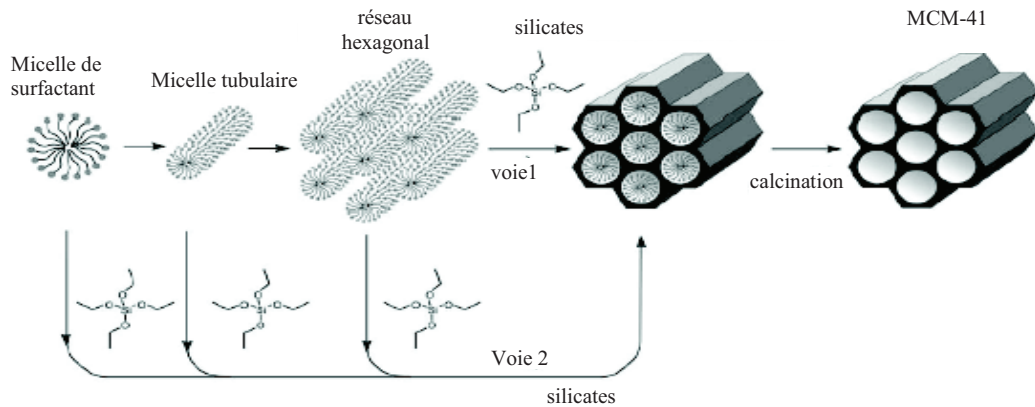


Figure I.12: Mécanismes possibles de formation de la MCM-41 [12,13]

Voie 1 initiation par une phase cristal liquide préexistante

Voie 2 initiation par l'introduction des silicates dans le milieu

Chen et al.[23] ont pour leur part mis en évidence par RMN 14N 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 I.13). 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.

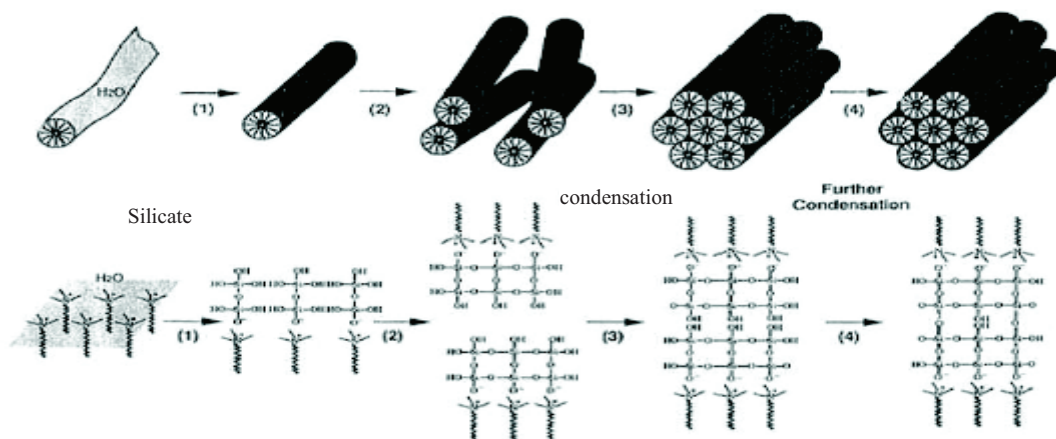


Figure I.13: Mécanisme de formation des MCM-41 selon Chen et al.

D'autres voies de synthèse ont été explorées; Huo et al. [20,21] et Inagaki et al. [28] ont étudié la formation de ces mésophases et ont observé la formation d'une phase silice-surfactant en feuillets qui avec le temps produit la structure du matériau mésoporeux MCM-41 (Figure I.14, voie 3). Davis et Burkett [29] ont proposé un mécanisme semblable (Figure I.14, voie 2) où la formation du matériau mésoporeux MCM-41 se produit par l'intermédiaire d'une structure désordonnée ou lamellaire.

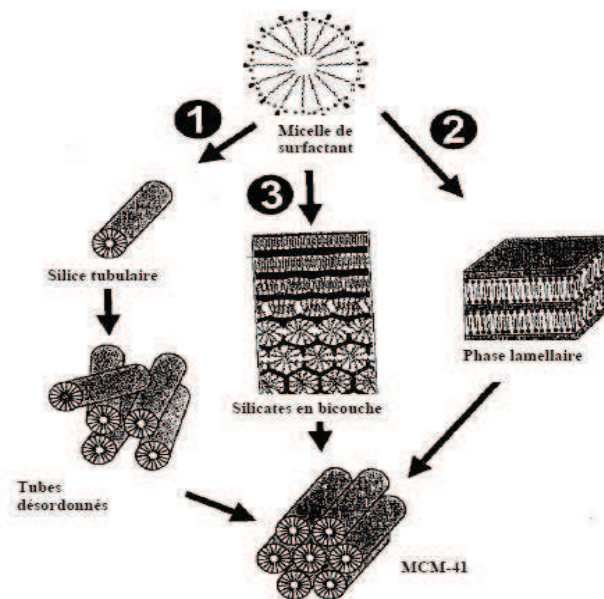


Figure I.14 : Mécanismes Proposés pour la formation de la MCM-41 par :

Voie 1 : l'empilement des tubes surfactant-silicate [30].

Voie 2 : l'intermédiaire d'une phase lamellaire [29].

Voie 3 : l'intermédiaire de silicates en bicouches [20,21,28].

III.3.2 Interaction à la surface :

La condition fondamentale de construction de ces matériaux est l'existence d'une interaction entre le surfactant et le précurseur silicique de manière à inclure l'agent structurant sans qu'il y ait de séparation de phases. La figure I.15 illustre les différentes interactions qui peuvent exister entre les composants inorganiques et les têtes des tensioactifs.

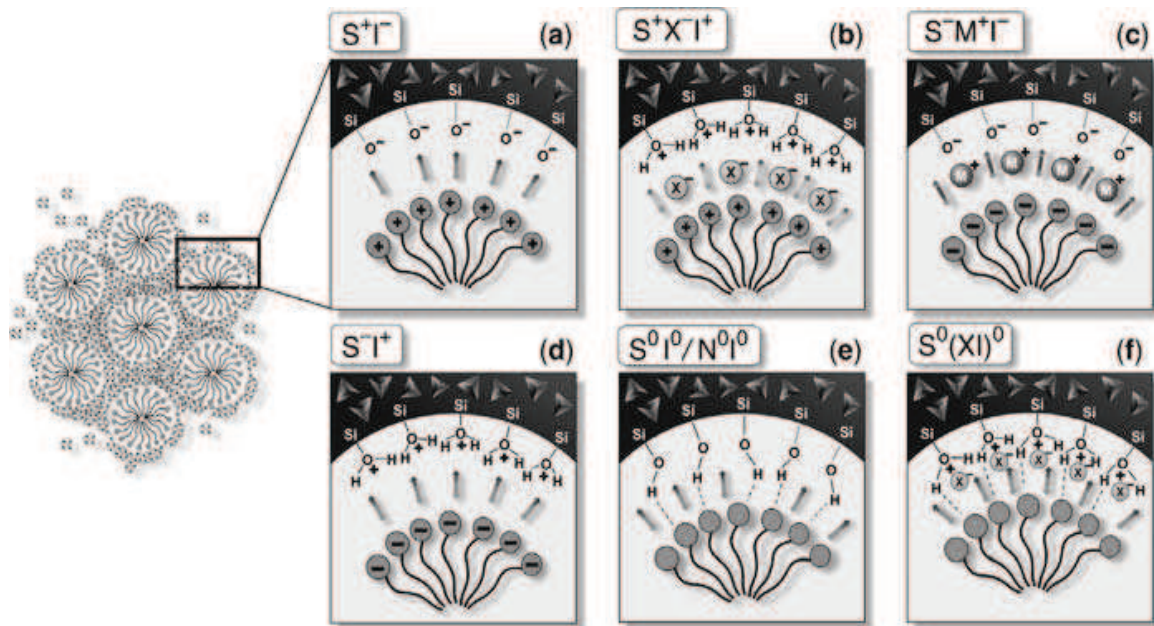


Figure 1. 15 : Interactions entre molécules de tensioactif et silanols de surface ;
 a), b) cas du tensioactif cationique ; c), d) anionique ;
 e) neutre ou non ionique – HMS et MSU et f) neutre– SBA-15[31].

III.3.2.1 Mécanisme S^+I^- (voie de synthèse “Mobil”):

L’addition d’un précurseur silicique (Silicate de sodium, silice de combustion, silice colloïdal, tétraéthyl orthosilicate) en milieu basique entraîne la condensation des espèces de silice chargées négativement (I^-) autour des micelles chargées positivement (S^+) où S représente le surfactant et I la phase minérale inorganique. Ce processus conduit au complexe organique-inorganique hexagonal (S^+I^-).

Par la suite de nombreuses autres voies de synthèse ont été explorées notamment par l’équipe de Stucky [20]. Outre le mécanisme S^+I^- correspondant à la synthèse des chercheurs de Mobil-oil, nous détaillons ci-après les différents types de mécanismes envisagés.

III.3.2.2 Mécanisme (S^-I^+):

Dans cette voie, c’est un agent structurant anionique (S^-) (par exemple $C_{16}H_{33}SO_3H$) qui est mis en œuvre pour diriger l’autoassemblage d’espèces inorganiques cationiques (I^+) (par exemple Pb^{2+} ou Fe^{2+}) par les paires d’ions S^-I^+ . La formation de mésostructures hexagonales ou lamellaires, d’oxyde de plomb (Pb^{2+}) et de fer (Fe^{2+}) a été réalisée de cette façon [20, 23, 32]. En revanche cette voie ne conduit pas aux silices mésoporeuses structurées.

III.3.2.3 Mécanismes (S^+X^-):

De façon surprenante l'assemblage coopératif de surfactants et d'espèces inorganiques de même charge est également possible, toutefois, celui-ci met en jeu un contre-ion médiateur de charge opposée à ces dernières.

Cette voie de synthèse a permis d'obtenir, pour la première fois la formation de matrices hexagonales, cubiques et lamellaires siliciques et aluminosiliciques en milieu hautement acide (de 5 à 10 moles d'HCl ou de HBr pour une mole de précurseur silicique et environ 0,1 mole de surfactant) [20,21]. La synthèse du matériau MCM41 suit cette voie en utilisant un structurant cationique ammonium quaternaire $C_nH_{2n+1}(C_2H_5)_3N^+$, $n=12,14,16,18$) dans un milieu très acide ($pH < 1$).

III.3.2.4 Mécanisme (S^-X^+):

Cette voie est analogue à la précédente avec inversion des charges, citons la phase aluminique lamellaire obtenue à partir de l'association d'aluminates et d'un surfactant anionique, $C_{12}H_{25}PO_3^{2-}$, par l'intermédiaire du cation Na^+ .

Quelle que soit la voie suivie en se plaçant en milieu très acide (au dessous du point isoélectrique de la silice), l'hydrolyse du précurseur TEOS, engendre des espèces siliciques cationiques telles que $\equiv Si-OH_2^+$. La forte concentration en acide HX ($X^- = Cl^-$ ou Br^-) entraîne la formation d'une couche S^+X^- dans laquelle les ions halogénures entourent la région hydrophile du surfactant cationique. Ces interactions électrostatiques (S^+X^-) sont les forces dominantes qui initient le processus d'autoassemblage en milieu acide concentré.

III.3.2.5 Mécanisme (S^0I^0):

En général les synthèses employant des agents structurants neutres, sont réalisées sous des conditions acides ou neutres. Pinnavaia et al. [33-35] en utilisant des surfactants neutres tels que les amines primaires et les poly (oxyde d'éthylène) ont préparé une série des matériaux mésoporeux siliciques (désordonnés) via des liaisons hydrogène. Les matériaux préparés sont nommés HMS [33], MSU-n ($n=1-4$) [33], MSU-V [35].

Zhao et al. [36,37], par l'emploi de copolymères constitués de plusieurs chaînes de polyoxydes d'alkylènes, ont synthétisé en milieu fortement acide de nouveaux matériaux notés SBA-15 et qui sont décrits par une structure hexagonale. Un rappel bibliographique détaillé concernant le matériau SBA-15 est développé au paragraphe III.3.3. Dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser.

III.3.3 Matériaux mésoporeux du type SBA-15 :

En 1998 [36], un groupe de chercheurs de l'Université de Santa-Barbara en Californie a réussi à développer une nouvelle famille de matériaux mésoporeux, désignée par le générique SBA-15, en utilisant des copolymères amphiphiliques neutres (connus par la marque commerciale : Pluronic BASF, USA) en milieu fortement acide.

III.3.3.1 Procédé général de synthèse :

Dans une préparation typique, le tribloc copolymère est additionné à une solution d'acide chlorhydrique à $\text{pH} < 1$ (au dessous du point isoélectrique de la silice ($\text{pH} = 2$)). Ce mélange est mis sous agitation à température donnée. Une fois la température fixée est atteinte, on ajoute le tétraéthylorthosilicate (TEOS) ; le mélange est laissé sous agitation pendant un temps donné, Le solide est ensuite filtré, séché sous air à température ambiante. L'échantillon subit ensuite une calcination à 500°C sous un flux continu d'air. En milieu fortement acide, l'hydrolyse du précurseur TEOS engendre des espèces siliciques cationiques (I^+) telles que $\equiv\text{Si}-\text{OH}_2^+$; le matériau SBA-15 est synthétisé selon un mécanisme de structuration du type $(\text{S}^0\text{H}^+)(\text{X}\text{T}^+)$ (S^0 : surfactant neutre, X^- : Cl^- ou Br^-) ; bien que le détail du mécanisme ne soit pas aussi clair que pour les matériaux MCM-41. Le matériau SBA-15 a une structure analogue au matériau MCM-41 mais avec une épaisseur de mur plus importante comprise entre 31 et 64 Å contre 8 à 10 Å pour le matériau MCM-41. Avant d'exposer les résultats bibliographiques concernant l'influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau SBA-15, nous donnons un bref aperçu du comportement du tribloc copolymère en solution aqueuse.

III.3.3.2 Comportement des copolymères triblocs en solution aqueuse :

L'utilisation des copolymères des poly-(oxyde d'alkylènes) dans la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 est due à leur caractère amphiphile. Les blocs copolymères de type $(\text{EO})_x-(\text{PO})_y-(\text{EO})_x$, se composent d'un bloc hydrophobe d'oxyde de polypropylène entouré par deux blocs hydrophiles d'oxyde de polyéthylène.

En présence d'un solvant, le tribloc s'organise sous différentes formes géométriques afin d'éviter le contact directe entre le solvant et les blocs insolubles [38] ; des micelles avec diverses formes et tailles peuvent se former avec souvent des propriétés physiques très différentes. La température, la pression, la concentration en tribloc copolymère et le rapport

entre la longueur de la chaîne hydrophile et hydrophobe du tribloc copolymère peuvent être ajustés afin d'obtenir des structures avec les propriétés physiques désirées.

La formation des entités « micelles » est un résultat direct d'interactions anisotropiques entre les molécules d'eau et les blocs copolymères. Tandis que les blocs de poly (oxyde d'éthylène) (PEO) sont solubles dans un vaste domaine de températures (0-100°C), les blocs de poly (oxyde de propylène) peuvent être dissous seulement à des températures au dessous de 15°C [39] et par conséquent, dans une solution aqueuse diluée le copolymère est hydraté dans un domaine très étroit de températures et les chaînes dissoutes du copolymère apparaissent sous forme d'unimères [40].

Avec l'augmentation soit de la température et /ou de la concentration en copolymère, le tribloc forme des micelles sphériques, constituées d'un noyau hydrophobe entouré par des chaînes hydrophiles, à une concentration micellaire critique (CMC) ou à une température micellaire critique (TMC).

III.3.3.3 Influence des conditions opératoires sur l'évolution structurale et texturale du matériau mésoporeux SBA-15 :

a. Influence de la longueur des chaînes du copolymère tribloc (pluronic) :

K. Flodstrom et al. [41] ont étudié l'évolution structurale des matériaux mésoporeux obtenus en faisant varier la longueur des chaînes $(PO)_y$: (poly-oxyde de propylène) et $(EO)_x$: (poly-oxyde d'éthylène) . Les données concernant les pluronics sont regroupées dans le tableau I.1 [41], les résultats de cette étude sont regroupés en tableau I.2 [42].

Le tableau I.2 montre que l'emploi des pluronics de la série I conduit à des structures lamellaires, hexagonales et cubiques [42].

Zhao et al. [43] ont reporté seulement deux types de mésophases, la mésophase hexagonale correspondant au matériau mésoporeux SBA-15 et une mésophase cubique correspondant au matériau mésoporeux SBA-16.

K. Flodstrom et al. [41] par l'emploi des pluronics de la série II, ont obtenu seulement la mésophase hexagonale avec une surface spécifique entre 840 et 990 m²/g et des diamètres des pores dans le domaine de 35 à 55 Å (tableau I.2).

Dans la série I, les pluronics L101, P103, P104, P105 et F108 (tableau I.1) avec des longueurs approximativement égales des blocs OP (50-61 unités) mais de différentes longueurs des blocs OE ont été utilisés comme agents structurants. Il a été montré que c'est la

longueur des blocs de polyoxyde d'éthylène OE qui détermine la structure mésoporeuse du matériau résultant [41]. En effet l'utilisation du pluronic de type L101 (avec 4 unités de OE) conduit à la formation d'une structure lamellaire, tandis qu'une mésostructure hexagonale (SBA-15) résulte de l'utilisation des pluronics P103, P104, P105 avec des longueurs moyennes des chaînes OE (17-37 unités). L'utilisation de longues chaînes OE du pluronic F108 (132 unités) conduit à une structure cubique SBA-16. Dans la série II, avec les quatre types de pluronics ayant différentes longueurs des blocs OP (29-70 unités) et des longueurs approximativement constantes des blocs OE (17-20 unités), on obtient une structure hexagonale (SBA-15) [41].

Il a été également montré que lorsque la longueur des polymères augmente, l'habilité à conduire à des structures ordonnées est exaltée [41].

Le tableau I.2 [42] montre que le diamètre des pores varie légèrement avec l'utilisation des pluronics de la série I. Pour la série II, le diamètre des pores augmente allant de la plus faible valeur obtenue avec le pluronic P65 à la valeur la plus élevée obtenue avec le pluronic P123.

Les auteurs de l'étude précédente [42] concluent que la longueur du bloc hydrophile OE détermine la mésostructure et influence l'épaisseur des murs du matériau mésoporeux SBA-15. La longueur des blocs hydrophobes affecte particulièrement le diamètre des pores. La longueur totale du copolymère détermine le paramètre de maille.

Tableau I.1: Données sur les copolymères triblocs [42] :

Séries	Pluronic	Masse moléculaire (g/mol)	(OP) _y ^(a)	(OE) _x ^(b)
I	L101	3800	59	4
	P103	4950	59	17
	P104	5900	61	27
	P105	6500	56	37
	F108	14600	50	132
II	P65	3400	29	19
	P84	4200	43	19
	P103	4950	59	17
	P123	5750	70	20

(a) : bloc de poly-oxyde de propylène.

(b) : bloc de poly-oxyde d'éthylène.

Série I : la longueur des blocs OP est constante alors que la longueur des blocs OE est variable.

Série II : la longueur des blocs OE est constante alors que la longueur des blocs PO est variable.

Tableau I.2: Températures de synthèse et résultats [42].

Pluronic	Température de la synthèse (°C)	Structure	Surface spécifique BET (m ² /g)	Diamètre des pores (Å)	Epaisseur des murs (Å)
L101	2	Lamellaire	-	-	-
P103	45	Hexagonale	990	52	51
P104	75	Hexagonale	710	48	58
P105	85	Hexagonale	760	53	62
F108	22	Cubique	-	-	-
P65	75	Hexagonale	920	35	44
P84	75	Hexagonale	840	41	50
P103	45	Hexagonale	990	52	51
P123	35	Hexagonale	940	55	56

b. Influence de la concentration du copolymère tribloc :

L. Calvillo et al. [44] ont synthétisé les matériaux SBA-15 avec différents rapports massiques de « TEOS/P123 » 2, 5 et 8. Les résultats montrent que ce rapport affecte les propriétés texturales et structurales du matériau SBA-15. Quand ce rapport augmente la taille des pores, le volume poreux, la surface spécifique ainsi que le degré de structuration diminuent.

c. Influence de la source de la silice :

Plusieurs sources de silice ont été utilisées pour la synthèse du matériau mésoporeux SBA-15; parmi ces sources, nous citons le tétraméthoxysilane (TMOS), le tétraéthoxysilane (TEOS), le tétrapropoxysilane (TPOS). Zhao et al. [43] ont montré que dans les conditions de synthèse où l'hydrolyse est très rapide, l'emploi du TMOS conduit à une structure mieux ordonnée que lorsque le TEOS est utilisé.

d. Influence du pH du milieu réactionnel :

La synthèse du matériau mésoporeux SBA-15 s'effectue en milieu fortement acide ($\text{pH} < 1$) au dessous du point isoélectrique de la silice [45]. Plusieurs sources d'acides peuvent être utilisées [36] : HBr, HCl, HNO_3 , H_2SO_4 , H_3PO_4 . Pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 7 ($2 < \text{pH} < 7$), il y'a soit formation d'un gel silicique, soit absence de précipitation. A pH supérieur à 7, il y'a formation d'une silice amorphe ou d'une structure désordonnée [43].

En général, en milieu fortement acide, la vitesse d'hydrolyse est plus rapide que celle de la condensation ce qui conduit à une mésophase hexagonale bien ordonnée. Par contre en milieu neutre ou basique, la vitesse de condensation est plus rapide que celle de l'hydrolyse conduisant à la formation d'un gel sans mésopores.

D. Choi et al. [46] ont synthétisé le matériau SBA-15 par voie sol-gel en deux étapes en opérant d'abord dans la première étape à une valeur de pH très faible suivie d'une deuxième étape à pH élevé ; le but des auteurs est de voir l'influence du changement brutal du pH sur la mésostructure ; le protocole utilisé par ces auteurs est le même que celui décrit précédemment pour la synthèse du matériau SBA-15, à l'exception qu'après une heure de réaction entre le copolymère tribloc et la source de silice, l'hydroxyde d'ammonium est ajouté au mélange pour accroître le pH du milieu. Les résultats de cette étude ont montré que pour un accroissement du pH jusqu'à la valeur de $\text{pH}=4.54$, la mésophase est conservée et un accroissement de la surface spécifique ainsi que celui de la taille des pores sont observés. Lorsque le pH augmente, la mésophase est moins bien ordonnée. Les auteurs de cette étude

ont expliqué la taille très importante des pores ($d=200\text{\AA}$) et la structure désordonnée obtenues lorsque le pH de la deuxième étape est égal à 9.02 comme suit :

A pH supérieur à 7, la condensation des silicates est plus rapide que leur hydrolyse ce qui fait que les silicates contiennent encore des groupes éthyle conséquence d'une hydrolyse incomplète. Les groupes éthyle résiduels conduisent à des interactions plus faibles entre les silicates et les blocs hydrophiles du copolymère conduisant ainsi à des structures désordonnées. Ces structures étant moins denses que les structures ordonnées, les précurseurs silicates qui n'ont pas réagi peuvent pénétrer dans le cœur hydrophobe entraînant un accroissement de la taille des pores.

e. Influence de l'addition d'un co-solvant organique :

L'introduction des auxiliaires organiques tels que : TMB (trialkyl benzène), xylène, butanol, alcanes, durant la synthèse des matériaux mésoporeux est un moyen pour augmenter le volume hydrophobe et par conséquent augmenter la taille des pores (Figure I.16). La taille des pores peut être ajustée en modifiant la variation relative de l'agent gonflant et du tensioactif. Sur la figure I.17 sont reportées les évolutions des tailles des pores des matériaux SBA-15 et MCM-41 en fonction du rapport des masses : Trimethyl benzène/ surfactant [36], cette figure montre que l'accroissement de la taille des pores est plus important dans le cas du matériau SBA-15 ; en effet, en présence du TMB la taille des pores peut être exaltée jusqu'à 300\AA pour le matériau SBA-15.

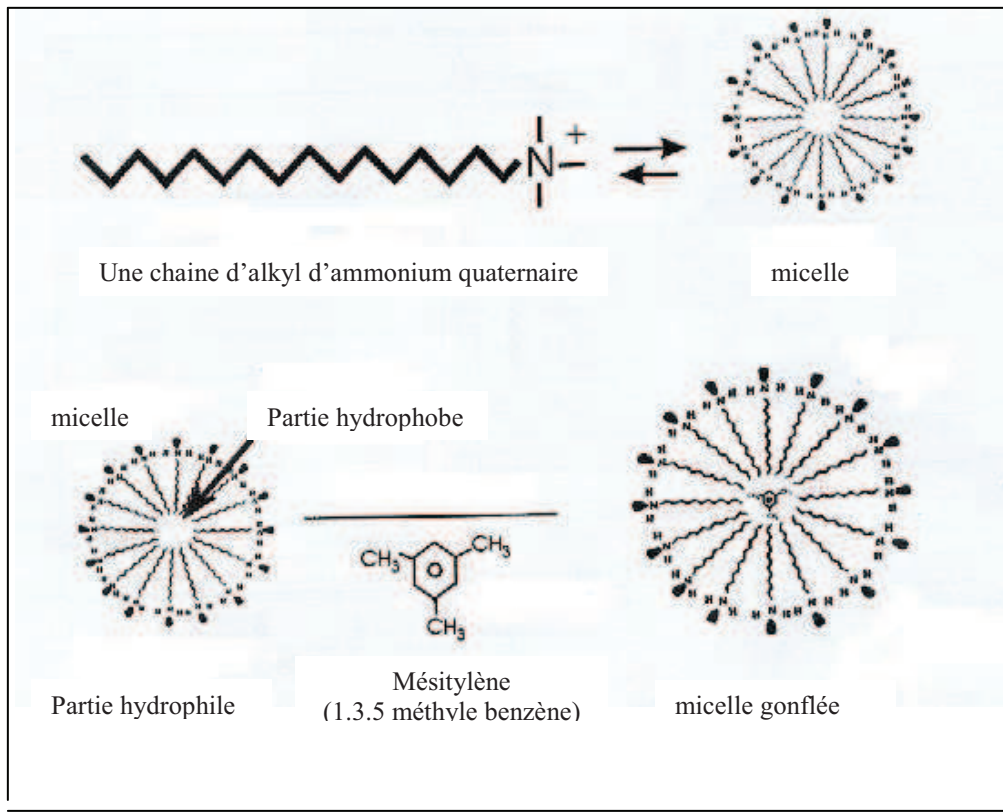


Figure I.16: Formation et gonflement de la micelle, en présence du Mesitylène durant la synthèse du matériau mésoporeux MCM-41[29].

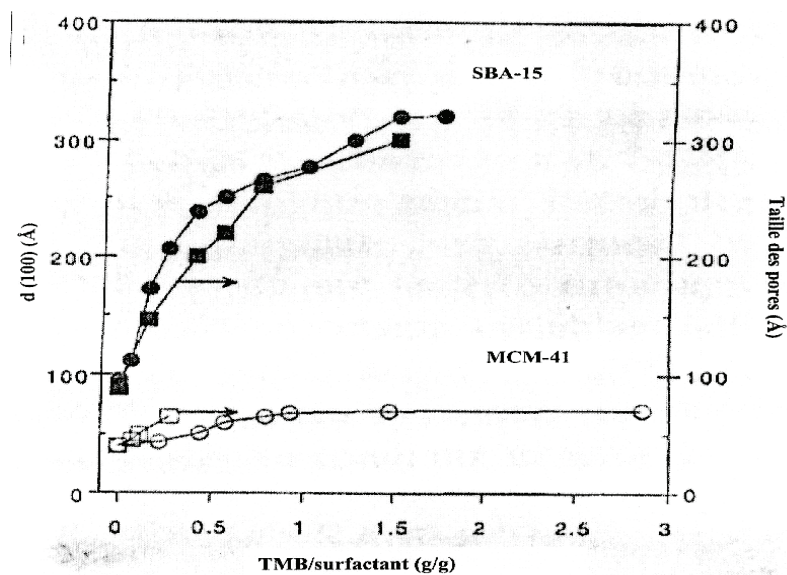


Figure I.17: Variation de d (100) (présentée par le cercle) et la taille des pores (présentée par des carrés) des matériaux mésoporeux SBA-15 et MCM-41 en fonction du rapport TMB/surfactant (g/g) [36].

f. Influence de la température :

Zhao et al. [36] ont synthétisé le matériau SBA-15 dans un domaine de température compris entre 35°C et 80°C ; à température ambiante, ils obtiennent une silice amorphe. Galarneau et al [47,48] , par l'emploi du copolymère tribloc (oxyde d'éthylène)₂₀(oxyde de propylène)₇₀ (oxyde d'éthylène)₂₀ , a montré que les interactions intermicellaires entre les groupements hydrophiles sont à l'origine de la présence de micropores ($d < 1\text{nm}$) dans le matériau mésoporeux SBA-15 ; l'accroissement de la température de synthèse , entre 35°C et 130°C, entraîne un accroissement continu de la taille des mésopores et une diminution continue du volume microporeux jusqu'à disparition totale des micropores pour les matériaux synthétisés à 130°C . Ces auteurs ont également montré que les matériaux synthétisés, entre 35°C et 60°C, présentent des micropores qui relient entre eux les mésopores ; par contre ceux synthétisés à 130°C montrent la présence de pores secondaires ($1.5\text{nm} < d < 5\text{nm}$) qui relient entre eux les mésopores (Figure I.18).

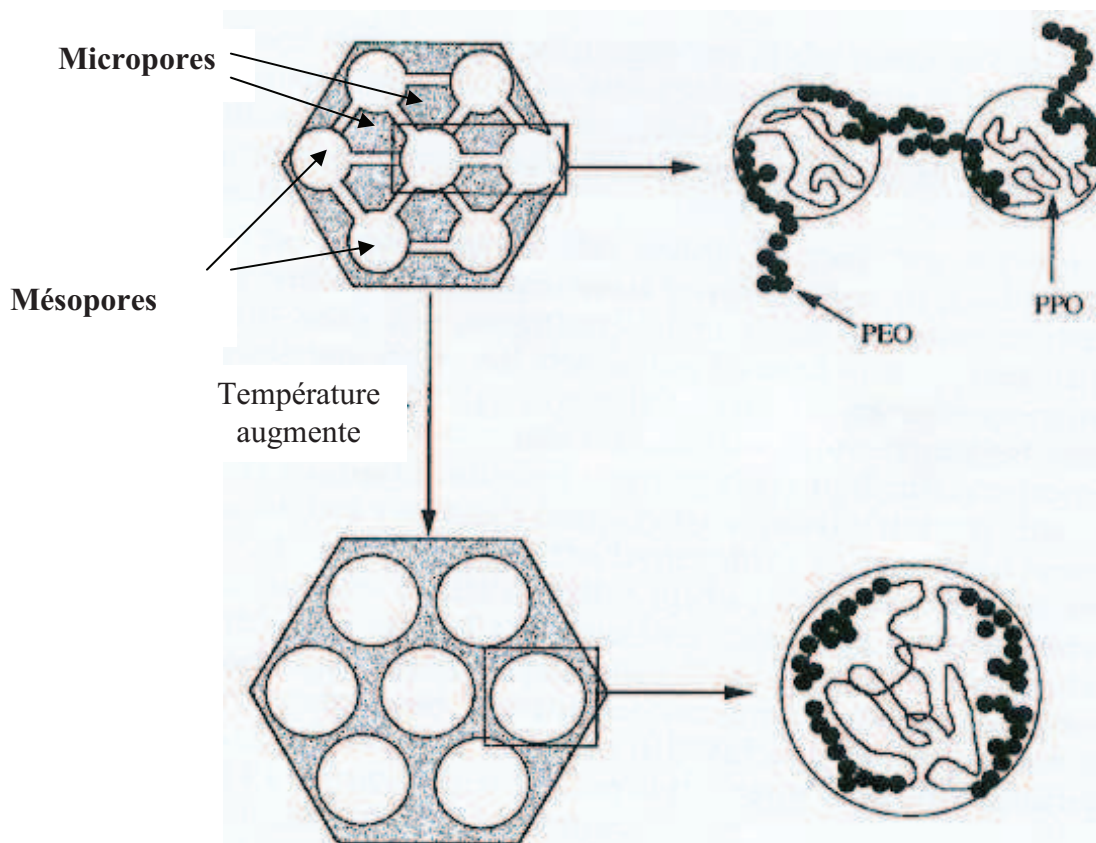


Figure I.18: Représentation schématique de la structure de la SBA-15 [47].

Lorsque la température augmente, l'hydrophylité du bloc polyoxyde d'éthylène diminue ce qui accroît le volume du domaine hydrophobe [47] ; ceci se traduit par une augmentation de la taille des pores.

Yamada et al. [49] ont étudié l'influence de la température de réaction sur l'évolution de la taille des pores dans le cas du matériau mésoporeux SBA-15 et SBA-16 (figure I.19), la figure montre bien que lorsque la température augmente la taille des pores également.

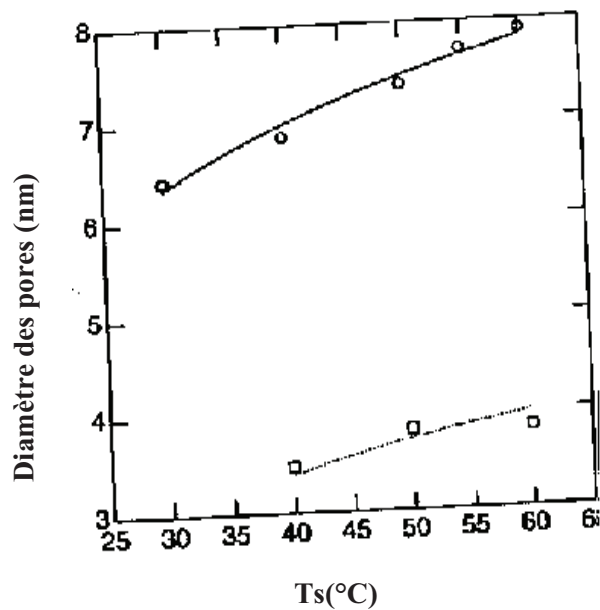


Figure I.19: Variation du diamètre des pores des matériaux mésoporeux SBA-15 (présentée par le cercle) et les matériaux SBA-16 (présentée par des carrés) en fonction de la température de la réaction [49].

III.3.3.4 Méthodes d'élimination de l'agent structurant :

La séparation entre les espèces organiques (surfactant) et les espèces inorganiques est une étape nécessaire pour réaliser des structures poreuses. Plusieurs méthodes ont été développées pour éliminer l'agent structurant afin de libérer la porosité.

La calcination (773°K sous débit d'air de N_2 ou O_2) est la méthode conventionnelle pour éliminer l'agent structurant et libérer la porosité. En utilisant l'analyse thermogravimétrique dérivée, Zhao et al. [36] ont montré que la décomposition du tribloc se fait à 145°C ; la température à laquelle le tribloc copolymère est décomposé est plus faible que celle de décomposition du copolymère tribloc pur et qui est de 250°C . L'origine de la faible

température de décomposition du copolymère tribloc dans le matériau SBA-15 provient du fait que le matériau SBA-15 catalyse cette décomposition [50]. Les espèces carbonées résiduelles sont éliminées de la charpente à des températures élevées allant de 300°C à 550°C [50]. La calcination du matériau mésoporeux SBA-15 entraîne la contraction de la maille hexagonale conséquence de la condensation des groupes silanols [51]. La diminution des groupes silanols entraîne une diminution de la capacité d'échange d'ions.

L'élimination du copolymère tribloc est également possible par des simples méthodes d'extraction en utilisant l'éthanol comme solvant [51]. L'extraction par solvant n'est cependant pas totale [51]. Afin de libérer complètement la porosité du matériau, une calcination subséquente est donc nécessaire. Bien qu'elles ne conduisent pas au retrait total de l'agent structurant, les méthodes d'extraction sont très attrayantes :

- une partie de l'agent structurant n'est pas détruite et peut être recyclé.
- le traitement est moins nocif pour l'environnement.
- une grande capacité d'échange d'ions [51].

L'agent structurant peut également être éliminé sous micro-onde [52]. Cette méthode présente beaucoup d'avantages :

- la rapidité de l'opération.
- la concentration en groupes silanol élevée.
- la contraction de la maille est minimale.
- la surface spécifique et le volume poreux sont importants.

III.3.3.5 Stabilité hydrothermique :

Les matériaux SBA-15 sont similaires aux MCM-41 mais avec des murs plus épais. Les matériaux du type SBA-15 possèdent des épaisseurs de mur comprises entre 31 et 64 Å ; celles des matériaux du type MCM-41 sont comprises entre 8 et 10 Å. L'épaisseur de mur plus importante du matériau SBA-15 lui confère une meilleure stabilité hydrothermique comparativement à celle du matériau MCM-41. En effet Le matériau SBA-15 calciné est stable après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante (figure I.20 C). À l'inverse, le matériau MCM-41 calciné (figure I.19 A) est complètement détruit après 6h dans les mêmes conditions (figure I.20 B) [36]

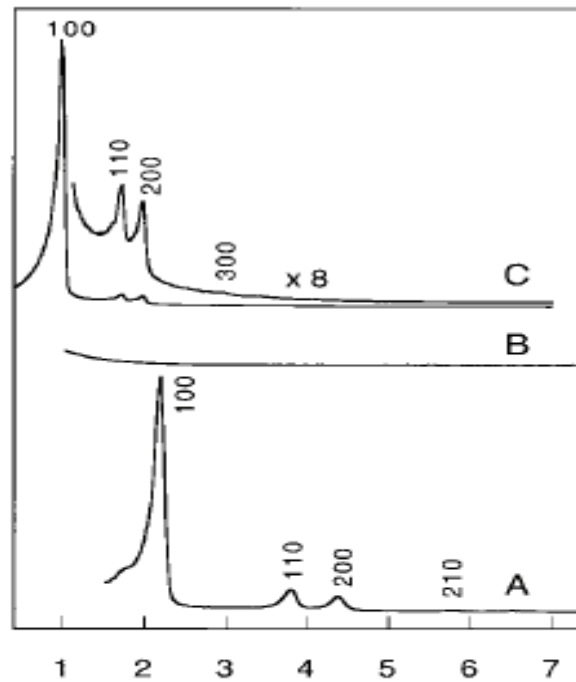


Figure I.20: Spectres de diffraction des rayons X des matériaux [36] :

A : MCM-41 calciné ; B : MCM-41 calciné après 6h de chauffage dans l'eau bouillante,
C : SBA-15 calciné après 24 h de chauffage dans l'eau bouillante

Les matériaux SBA-15 calcinés sont stables en présence de vapeur d'eau à 600°C pendant 24h et sont détruits après 6 heures à 800 ° C [53].

III.4 Incorporation d'hétéroéléments dans les matériaux mésoporeux siliciques :

Les matériaux mésoporeux de composition SiO_2 ne présentent comme sites potentiellement actifs que les silanols Si-OH de surface qui sont faiblement acides. N'étant pas applicables directement en catalyse acide, 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 (greffage), 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.

La deuxième méthodologie, contrairement à la précédente, permet d'obtenir des hétéroatomes hautement dispersés à l'intérieur même du réseau de la silice.

De nombreux éléments ont été étudiés, tels que le bore, le fer, le gallium, le titane, le vanadium ou l'étain, mais l'aluminium reste le plus fréquemment utilisé. L'incorporation de celui-ci est particulièrement intéressante puisque la formation de sites acides de Brønsted est attendue, à l'instar de la chimie des zéolites.

Un rappel bibliographique détaillé concernant l'incorporation de vanadium ; cobalt est développé respectivement au chapitre III et IV dans la mesure où nous allons nous-mêmes nous y intéresser.

Des matériaux siliciques mésoporeux fonctionnalisés peuvent être obtenus par synthèse directe, c'est-à-dire que le gel de synthèse contient à la fois les précurseurs de l'élément et de la silice. Dans le cas de l'aluminium, un mélange d'aluminium tétraédrique (incorporé) et octaédrique (alumine à la surface) est souvent obtenu. En changeant la source utilisée, il est possible de n'obtenir que des sites tétraédriques incorporés [54].

La synthèse directe de matériaux Al-SBA15 est difficile à réaliser en milieu fortement acide. Cependant Yue *et al.* [55] ont réussi pour la première fois une synthèse à pH=1,5 en utilisant le tri-*tert*(butoxyde) d'aluminium comme source d'aluminium, suivi par un traitement hydrothermal à 100°C pendant 48h. Le matériau formé, AlSBA15 garde les mêmes propriétés structurales que la SBA15 pure et la majeure partie d'aluminium incorporé se trouve sous forme tétraédrique. La faible quantité d'aluminium extra réseau peut être éliminée par lavage au chlorure d'ammonium (NH₄Cl). En plus de présenter des caractéristiques structurales meilleures que les silices Al-SBA15 préparées par greffage le catalyseur AlSBA15 obtenu par synthèse directe a une activité supérieure dans la réaction de craquage du cumène à température identique.

L'incorporation du titane est également très étudiée puisque celui-ci permet de générer des sites oxydoréducteurs. Les premiers composés siliciques mésoporeux modifiés par insertion de titane ont été décrits pour la première fois dans un brevet américain de la firme Mobil [56] par les inventeurs de la MCM-41. En 1994, Corma *et al.* [57] et Tanev *et al.* [34] rapportaient simultanément la synthèse de matériaux MCM41 contenant du titane.

L'insertion de Titane dans les matériaux SBA15 a été moins développée que dans les silices MCM41, en effet la préparation des SBA15 est toujours réalisée par des traitements hydrothermaux en milieu acide. Dans ces conditions la dissociation de la liaison Si-O-Ti est facile. De plus, se pose le problème de la différence de vitesse d'hydrolyse entre les précurseurs de titane et de silice. En effet, celui du titane Ti(OR)₄ présentent une vitesse d'hydrolyse très élevée, alors que les sources de la silice s'hydrolyse beaucoup plus

lentement. Newalkar et al. [58] par traitement hydrothermal sous micro-onde à 373K pendant 2h obtiennent une substitution isomorphe de Ti parfaite avec des rapports molaires de 20,30, et 40. Pour des taux de Ti plus élevés les espèces extra-réseau de Ti commencent à apparaître. Afin de remédier à ce problème Zhang et al. [59] ont inséré le Ti en présence de NH_4F qui accélère l'hydrolyse de la source de silice (tétramétoxy silane TMOS). L'accélération de cette hydrolyse favorise la synthèse de TiSBA15 selon les conditions suivantes: $\text{F/Si} \geq 0.03$, $\text{pH} \leq 1$, température de mûrissement $\leq 80^\circ\text{C}$, et un rapport $\text{Ti/Si} \leq 0,01$.

L'incorporation du fer dans les zéolithes et dans les matériaux mésoporeux a suscité beaucoup d'intérêt en raison de leurs propriétés catalytiques intéressantes telles que l'oxydation des hydrocarbures, décomposition de N_2O et réduction sélective de NO et N_2O en présence d'hydrocarbure ou d'ammoniac [60-62]. L'incorporation du fer dans les matériaux mésoporeux siliciques de type SBA-15 a été rapportée par F.Martinez et al. [63] ; l'évolution structurale et texturale des matériaux mésoporeux Fe-SBA-15 a été étudiée en fonction des conditions de synthèse à savoir : la méthode d'introduction du fer (synthèse directe ou post-synthèse), la source du fer ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Fe}(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3)_3$), la méthode d'élimination de l'agent structurant (calcination ou extraction) et la température de la synthèse. Les différentes techniques spectroscopiques utilisées ont montré que les espèces de fer se substituent partiellement ou se greffent à la surface du matériau ; la présence de clusters d'oxydes de fer « extra-réseau » a également été montrée. Ces matériaux Fe-SBA-15 présentent une surface spécifique élevée, des dimensions de pores bien définies et une stabilité hydrothermique remarquable qui sont des caractéristiques intéressantes dans les processus d'oxydation catalytique.

Li et al. [64] ont préparé le matériau mésoporeux FeSBA15 par synthèse hydrothermale en milieu moyennement acide ; le pH de la solution a été modifié en utilisant des solutions de HCl à différents pH, ces auteurs ont trouvé que la nature des espèces de fer formées dépend sensiblement du pH de la synthèse ; les ions de fer isolés sont formés seulement à pH inférieur à 2. La préparation de matériaux avec des sites actifs isolés uniformément distribués est cruciale pour l'obtention de catalyseurs très actifs et très sélectifs.

Bailiche et al. [65] ont reporté la synthèse de Fe-SBA-15 en milieu faiblement acide ; Ces auteurs ont montré que l'introduction du fer n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient sa structure mésoscopique.

Les exemples de l'incorporation des ions cérium dans le réseau de silice sont limités à quelques rapports à cause de plusieurs difficultés telles que la différence entre la taille des

atomes de silicium et de cérium [66-69]. M.N. Timofeeva et al.[70] ont proposé la synthèse des matériaux Ce-SBA-15 par la voie hydrothermale en utilisant l'acétate de cérium comme source de cérium. Ces auteurs ont trouvé que pour une teneur massique en cérium supérieure à 2.8 %, les atomes de cérium s'agglomèrent à la surface. Les catalyseurs obtenus sont actifs dans l'oxydation de cyclohexène en présence de peroxyde d'hydrogène, le catalyseur Ce-SBA-15 dont la teneur en cérium est 2% présente un maximum de taux de conversion 40%, la sélectivité est de 62 % en époxy-cyclohexane.

Ozge Aktas et al.[71] ont également préparé des catalyseurs du type Ce-SBA-15 par voie hydrothermale avec différentes valeurs de pH du gel de synthèse. Les matériaux synthétisés à $\text{pH} \ll 1$ présentent des caractéristiques structurales similaires à celles de la SBA-15. Une augmentation du pH du gel de synthèse à 1,5 a provoqué des changements majeurs dans la structure des pores du matériau résultant; ce dernier est moins ordonné que le matériau SBA-15.

III.5 Matériaux mésoporeux non siliciques :

« Créer » de la porosité dans des oxydes de métaux de transition (OMT) est depuis longtemps un sujet de recherche fondamental dans le domaine de la physico-chimie des solides. Rendre les matériaux poreux est la condition pour avoir une surface élevée. Stucky et son équipe [20, 32] ont considérablement étendu les possibilités de synthèses de matériaux mésoporeux puisque à côté du mécanisme S^+T de la structuration du matériau mésoporeux MCM-41 [12], ils ont défini trois autres types de mécanismes, à savoir le mécanisme S^+T^+ , $\text{S}^+\text{X}\text{T}^+$, $\text{S}^+\text{M}^+\text{T}$ (avec S:surfactant, I: espèce inorganiques, $\text{X}^- = \text{Cl}^-$, Br^- et M^+ : Na^+ ou K^+ contre ions). L'ensemble de ces quatre mécanismes a permis à ces auteurs [20,23, 30] de générer de nombreuses mésophases d'oxydes métalliques; d'après ces auteurs, la formation d'une mésophase d'oxyde métallique n'est possible que si trois conditions sont satisfaites [23] :

- i : le précurseur inorganique doit avoir la possibilité de former des polyanions ou polycations permettant l'établissement de liaison multidentates avec le surfactant.
- ii : Ces polyions doivent pouvoir se condenser afin de former des murs stables.
- iii : l'équilibre de la densité de charge entre le surfactant et l'espèce inorganique est nécessaire afin de contrôler la formation d'une phase particulière.

Les mésophases obtenues sont presque toutes décrites par une géométrie lamellaire, il était donc prévisible que celle-ci ne soient pas stables, et s'effondrent lors des étapes des traitements thermiques ; il en est de même pour les phases hexagonales d'oxyde de tungstène, de plomb et d'antimoine ainsi que de la phase cubique d'oxyde d'antimoine [20].

Ce n'est que deux ans plus tard, en 1996, que la synthèse d'un matériau mésoporeux purement aluminique stable était rapportée par Bagshaw et Pinnavaia [72], ce solide est synthétisé via le mécanisme N⁰I⁰ en présence de polyoxyde d'éthylène.

Chenite et al. [73] se sont également intéressés à l'élaboration d'alumines mésoporeuses. Ils sont parvenus à obtenir de tels matériaux en partant des précurseurs suivants: [Al (NO₃)₃.9H₂O] comme source d'aluminium, de dodécyl sulfate de sodium, Me(CH₂)₁₁OSO₃NA en tant qu'agent structurant, et de l'urée dont l'hydrolyse a permis d'ajuster le pH. Il a été montré qu'un pH de 7.3 et un mûrissement de 3 jours à 50 °C conduisent à une augmentation de la condensation des groupes hydroxyles de l'aluminium et permettent d'obtenir des solides relativement stables lors des étapes de calcination (à 600°C). En effet après calcination, l'agencement hexagonal est conservé.

Il est bien connu que la présence d'acétylacétate, ligand chélatant, permet de contrôler les réactions d'hydrolyse des alcoolates métalliques généralement employés en chimie sol-gel en diminuant la réactivité de ces derniers [25]. Se basant sur ces considérations, Antonelli et Ying [74] ont pu réaliser la synthèse d'un oxyde de titane mésoporeux. Celle-ci est effectuée à un pH compris entre 4 et 6 à partir d'isopropoxyde de titane, d'acétylacétate et de tétradécylphosphate pour ce qui est de l'agent structurant. Plusieurs essais systématiques ont été entrepris par les auteurs afin de déterminer les conditions optimales de préparation de ces oxydes de titane mésoporeux.

Ainsi parmi tous les types de structurants testés, seuls les alkylphosphates ont donné naissance à une phase hexagonale stable.

Une réalisation très intéressante est celle de la synthèse d'oxyde de vanadium mésoporeux par Luca et al. [75] en utilisant comme agent structurant le cétyltriméthylammonium et une solution de vanadate d'ammonium comme source de vanadium.

Une autre méthode de synthèse des oxydes métalliques poreux a été également développée, celle-ci consiste à utiliser les matériaux siliciques eux-mêmes comme agent structurant ; cette méthode est nommée " Hard-Template". Des oxydes mésoporeux tels que, Cr₂O₃; Co₃O₄; NiO sont synthétisés par l'utilisation des matériaux SBA-15 et Kit-6 comme agent structurant (hard Template) [76].

Cette méthodologie a permis aussi la synthèse des matériaux mésoporeux à base de carbone. Ryoo et al. [77] ont rapporté la première synthèse réussie du carbone mésoporeux en utilisant un matériau mésoporeux silicique de type MCM-48 comme agent structurant et comme source de carbone le sucre, la synthèse de ce matériau est réalisée dans des conditions modérées de carbonisation du sucre en présence d'acide sulfurique. Le carbone mésoporeux est ainsi obtenu par élimination du matériau MCM-48 par une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium. Une synthèse similaire a été rapportée plus tard par Lee et al. [78] en utilisant le matériau mésoporeux Al-MCM-48 comme agent structurant. Le matériau mésoporeux silicique de type SBA-15 a été également utilisé comme agent structurant pour la synthèse des matériaux carboniques de type CMK-3 [79,80] et CMK-5 [81]. Les murs du carbone mésoporeux sont amorphes tout comme ceux de la silice mésoporeuse. Il faut cependant noter que la synthèse du carbone mésoporeux avec des murs de graphite a également été reportée [82]. Les murs de graphite est une conséquence de l'utilisation de précurseurs aromatiques comme précurseur carboné au lieu du saccharose.

III.6 Application des matériaux mésoporeux:

Depuis la découverte des matériaux mésoporeux, MCM-41 par les chercheurs de la firme Mobil dans les années 90, les matériaux mésoporeux ont été utilisés dans plusieurs disciplines tels que la séparation, la catalyse, l'échange ionique et la chromatographie.

Nous n'allons pas ici nous étendre sur les applications des matériaux mésoporeux en catalyse ; s'il le désire le lecteur pourra se reporter à la revue de A. Corma parue en 1998 [83] et celle de A. Tagushi parue en 2005 [84]. Nous citons quelques exemples d'applications.

Les catalyseurs Al-SBA-15 se sont montrés plus actifs que les matériaux Al-MCM-41 dans l'isopropylation du m-cresol [85] et dans le craquage du cumène [86]. Le matériau Al-SBA-15 possède une activité catalytique similaire à celle du matériau Al-MCM-41 dans le craquage d'un mélange d'acide gras [87] ; cependant, le matériau Al-SBA-15 possède une meilleure stabilité hydrothermique faisant de ce matériau un catalyseur potentiel dans le craquage catalytique.

La combinaison d'une acidité moyenne et de larges pores dans le matériau Al-SBA-15 a été exploitée pour réaliser des réactions telles que la tert-butylation du phénol en phase gazeuse [88], le réarrangement de Beckman en phase liquide [89], la benzylation du benzène et d'autres aromatiques (toluène, p. xylène, mesitylène, anisole) par le chlorure de benzène [90];

dans ce dernier cas, il a été trouvé que le matériau Al-SBA-15 est plus actif et plus sélectif (en diphénylméthane) que le matériau Al-MCM-41 [90].

Le catalyseur WS_2 /SBA-15 montre des activités 1.4 et 7.3 fois plus élevées que le catalyseur commercial Co-Mo/Al respectivement en hydrodésulfuration du dibenzothiophène et en hydrogénation du toluène [91].

Y. M. Liu et al.[92] ont comparé les catalyseurs V-SBA-15, V-MCM-41 et V-SiO₂ en déshydrogénation oxydante du propane ; les résultats de cette étude ont montré que le catalyseur V-SBA-15 est le plus actif et plus sélectif en propène. La grande dispersion des espèces de vanadium, la taille plus large des pores et la faible acidité sont considérés comme responsables des meilleures performances du catalyseur V-SBA-15 en déshydrogénation oxydante du propane. Ainsi les matériaux V/SBA-15 sont actifs et sélectifs en formaldéhyde dans l'oxydation du méthanol [93,94].

Les matériaux siliciques mésoporeux modifiés par les métaux de transition (Co, Ni, Mo, V....) sont des catalyseurs de choix dans l'oxydation des composés organiques volatils [95-98]. Les catalyseurs à base de cobalt présentent une meilleure activité et sélectivité en CO₂ et H₂O. Les travaux de A Szegedi et al.[99] montrent que les catalyseurs Co/MCM41 et Co/SBA-15 présentent la même activité catalytique dans l'oxydation du toluène. D'après ces auteurs, la haute dispersion des Co₃O₄ et la réductibilité sont responsables de la haute activité catalytique. Les catalyseurs Co/SBA-15 sont actifs également dans l'oxydation de l'éthyle benzène [100].

A.Sinha et al. [101] ont testé MnO₂ dans la décomposition de l'acétaldéhyde, du toluène et n-hexane; après 1h la dégradation de l'acétaldéhyde est complète alors que 60% du toluène sont convertis à 25°C et 93% à 85°C . 2% seulement d'hexane sont convertis à 85°C. Après déposition de l'or sur MnO₂, le toluène et l'hexane sont convertis respectivement à 95% et 30% à 25°C et à 99% et 77% à 85°C . Ying et al.[102] ont synthétisé l'oxyde de cérium mésoporeux de grande surface spécifique par la méthode solide-liquide utilisant MCM48; ils ont déposé l'or sur CeO₂; le catalyseur Au/CeO₂ mésoporeux montre une meilleure stabilité et activité dans l'oxydation du benzène que le catalyseur Au déposé sur une cerine conventionnelle.

Depuis une dizaine d'années, l'équipe dirigée par le professeur L. Chérif s'intéresse à la synthèse de nouveaux matériaux mésoporeux et leurs applications ; citons l'insertion et le greffage du gallium dans le matériau SBA-15 ; ces matériaux sont très actifs et sélectifs dans les réactions d'acylation et d'alkylation de Friedel-Crafts [103, 104] ; Il faut également noter le succès de la synthèse du matériau Ga/SBA-15/Bsic ; ce matériau étant performant dans la

benzoylation du benzène [105]. La même équipe a reporté récemment que les catalyseurs Pd/SBA-15 et Pt/SBA-15 sont performants dans l'oxydation totale d'un composé organique volatil model [106]. Cette même équipe a également reporté le succès de la synthèse de chromosilicates mésoporeux obtenus par assemblage de nanoparticules de Cr-MFI autour du copolymère tribloc P123 ; ces chromosilicates mésoporeux sont performant dans l'oxydation du toluène en phase liquide en présence de H₂O₂ comme oxydant [107], contrairement au matériau Cr-MFI qui sont totalement inactifs dans cette même réaction [108].

Références bibliographiques :

- [1]:K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol et T. Siemienieuska, *Pure. Appl. Chem.* **57** (1985) 603.
- [2]:M.Guisnet et F. R. Ribeiro « Les zéolithes, Un nanomonde au service de la catalyse » *EDP Sciences*, (2006).
- [3]:L'actualité chimique, *SFC*, 23 (2005) 288.
- [4]:J. Weitkamp, *Solid State Ionics.* **131** (2000) 175.
- [5]:Č.Jiří et M.Svetlana, *Catal.Rev.* **49** (2007) 457.
- [6]:Jiri Cejka , Herman van Bekkum, Avelino Corma , Ferdi Schüth « Introduction to zeolite science and practice » 3^{ème} Edition (2007)
- [7]:Ch.Baerlocher, L.B. McCusker, D.H. Olson « Atlas of Zeolite Framework Types » 6^{ème} édition (2007).
- [8]:F.Di Renzo, H.Cambon et R.Dutrate, *Micro. Mater.* **10** (1997) 283.
- [9]:V.Chiola,J.E.Ritsko et C.D.Vanderpool, *US.Patent.* **3** (1971) 556.
- [10]:T.Yanagisawa,T.Shimizu, K.Kuroda, C.Kato, *Bull.Chem.Soc.Japan.* **63** (1990) 988.
- [11]:S.Inagaki, Y.Fukushima, K.Kuroda, *J.Chem.Soc-Chem. Commu* (1993) 680.
- [12]:C.T.Kresge, M. E.Leonowicz, W. J.Roth, J. C.Vartuli, J. S. Beck. *Nature* **359** (1992) 710.
- [13]:J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C. T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.W.Chu, D. H.Olsen, E. W.Sheppard, S. B.McCullen, J. B.Higgins, J.L.Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* **114** (1992) 10834.
- [14]:T.F. Tadros.« Applied Surfactants. Principles and Applications » *WILEY-VCH* (2005).
- [15]:Ching-Erh Lin, *J.Chromat A* **1037** (2004) 467.
- [16]: M. J. Lawrence, *Chem. Soc. Rev.* (1994) 417.
- [17]:S.Manet , thèse doctorat ,Ecole doctorale des sciences chimiques Bardeaux , (2007).
- [18]:L. Sepulveda, J. Cortés, *J.Phy.Chem.* **89** (1985) 5322.
- [19]:K.A. koyano, T. Tatsumi, *Micro.Mater.* **10** (1997) 259.
- [20]:Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A.Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky, *Chem. Mater.* **6** (1994) 1176.
- [21]:Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, R.Leon, P.M. Petroff, F. Schuth, G.D. Stucky, *Nature.* **368** (1994) 317.

- [22]: A. Steel, S. W. Carr, M. W. Anderson, *J. Chem. Chem. Commun.* (1994) 1571.
- [23]: C. Y. Chen, S. L. Burkett, H. X. Li, M. E. Davis, *Micro. Mater.* **2** (1993) 27.
- [24]: E. F. Vansant, P. V. D. Voort, K. C. Vrancken, Stud. Surf. Sci. Catal, Eds: B. DELMON, J. T. YATES, *Elsevier* **93** (1995).
- [25]: C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, the physics and chemistry of Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, (1999).
- [26]: J. C. Pouxviel, J. P. Boilot, J. C. Beloeil, J. Y. Lallemand, *J. Non-Crystall. Solids*, **89** (1987) 345.
- [27]: C. Sanchez, F. Ribot, *New J. Chem.* **18** (1994) 1007.
- [28]: S. Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima, O. Terasaki, *Chem. Mater.* **8** (1996) 2089.
- [29]: M. E. Davis, S. L. Burkett, *Zeolites* .**12** (1995) 33.
- [30]: J. C. Vartuli, W. J. Roth, J. S. Beck, S. B. McCullen, C. T. Kresge, Springer-Verlag: Berlin. **1** (1998) 97.
- [31]: F. Hoffmann, M. Cornelius, J. Morell, M. Froba, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **45** (2006) 3216.
- [32]: U. Ciesla, D. Demuth, R. Leon, P. Pettroff, G. Stucky, K. Unger, F. Schuth, *J. Chem. Soc, Chem. Commun.* (1994) 1387.
- [33]: S. A. Bagshaw, E. Prouzet, T. J. Pinnavaia, *Science* . **269** (1995) 1242
- [34]: P. T. Tanev, T. J. Pinnavaia, *Science*. **267** (1995) 865.
- [35]: P. T. Tanev, Y. Liang, T. J. Pinnavaia, *J. Am. Chem. Soc.* **119** (1997) 8616.
- [36]: D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B. F. Chmelka et G. D. Stucky, *Science*. **279** (1998) 548.
- [37]: D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, Y. Han, G. D. Stucky, *Chem. Mater.* **11** (1999) 2668.
- [38]: R. Mokaya, W. Jones, *Chem. Commun.* (1996) 981.
- [39]: I. Hamley, *The Physics of Block Copolymers*, Oxford University Press (1998).
- [40]: J. Yang, G. Wegner, *Macromolecules*. **25** (1992) 1786.
- [41]: K. Flodstrom, V. Alfredsson, *Micro. Meso. Mater.* **59** (2003) 167.
- [42]: P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodstrom, *Langmuir* . **17** (2001) 5398
- [43]: D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky. *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024

- [44]:L. Calvillo a, V. Celorrio a, R. Moliner a, P.L. Cabot b, I. Esparbé b, M.J. Lzaroa, *Micro.Meso.Mater.* **116** (2008) 292.
- [45]:S. Namba et A. Mochizuki, *Res. Chem. Int.* **24** (1998) 561.
- [46]:D.G. Choi et S. -M. Yang, *J. Colloid. Interface. Sci.* **261** (2003) 127.
- [47]:A. Galarneau, H. Cambon, F. D. Renzo, F. Fajula, *Langmuir.* **17** (2001) 8328.
- [48]:A. Galarneau, F. D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F.Fajula, *New. J. Chem.* **2** (2003) 73.
- [49]:T. Yamada, H. Zhou, K. Asai and I. Honma, *Mater. Lett.* **56** (2002) 93.
- [50]:F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micro. Meso. Mater.* **95** (2001) 44.
- [51]:F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schuth, *Micro. Meso. Mater.* **65** (2003) 1.
- [52]:B.Tian, X.Liu, C.Yu, F.Gao, Q.Luo, S.Xie, B.Tu, D.Zhao, *Chem.Commun.* (2002) 1186.
- [53]:F.Zhang, Y.Yan, H.Yang, Y.Meng, C.Yu, B.Tu,D.Zhao, *J. Phys. Chem. B***109** (2005) 8723.
- [54]:R. B. Borade , A. Clearfield, *Catal. Lett.* **31** (1995) 267.
- [55]:Y.Yue, A.Gedeon, J.L.Bonardet, N.Melosh, J.B.d’Espinose, J.Fraissard, *Chem.Commun.* (1999) 1967.
- [56]:C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, J.W. Roth, J.C. Vartili, Brevet, US 5250 282, (1993).
- [57]:A. Corma, M.T. Navarro, J. Pérez-Pariente, *J. Chem . Soc, Chem. Commun.* **(1994)** 147.
- [58]:B.L.Newalkar, J. Olanrewaju, S. Komarneni, *Chem. Mater.* **13** (2001) 552.
- [59]:W.H. Zhang, J. Lu, B. Han, M. li, J. Xiu, P. Ying, C. Li, *Chem. Mater.* **14** (2002) 3413.
- [60]:S.Bordiga,R.Buzzoni,F.Geobaldo,C.Lamberti,E.Giamello,A.Zecchina, G.Petrini, G.Tozzola, G.Vlaic, *J.Catal.* **158** (1996) 486.
- [61]:(a)E.Hessen,Q.Zhu,M.Hendrix,A.Overweg,P.Kooyma,M.Sychev,R.Santen, *J.Catal.* (2004) 221-260 ;
(b)Q.Zhu,R.Teeffelen, R.Santen, E.Hessen, *J.Catal.* **221** (2004) 575;
(c)J.Pérez-Ramirez ,M.Kumar,A.Brucker,*J.Catal.* **223** (2004) 13.
- [62]:G.Grubert,M.Hudson,R.Joyner,M.Stockenhuber, *J.Catal.***196** (2000) 126.
- [63]:F.Martinez, Yong-Jin Han, Galen Stucky, J.L Sotelo, G. Ovejero et J.A. Melero, *Stud. Surf. Sci.Catal.* **142** (2002) 1119.

- [64]: Y. Li, Z. Feng, Y. Lian, K. Sun, L. Zhang, G. Jia, Q. Yang, C. Li **84** (2005) 41.
- [65]: Z. Bailiche, Mémoire de Magister, Université de Tlemcen (2008).
- [66]: S.L. Laha, P. Mukherjee, S.R. Sainkar, R. Kumar, *J. Catal.* **207** (2002) 213.
- [67]: I.M. Hung, H.P. Wang, W.H. Lai, K.Z. Fung, M.H. Hon, *Electrochim. Acta* **50** (2004) 745.
- [68]: W. Yao, Y. Chen, L. Min, H. Fang, Z. Yan, H. Wang, J. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **246** (2005) 161.
- [69]: M.D. Kadgaonkar, S.C. Laha, R.K. Pandey, P. Kumar, S.P. Mirajkar, R. Kumar, *Catal. Today* **97** (2004) 225.
- [70]: M.N. Timofeeva, S.H. Jhung, Y.K. Hwang, D.K. Kim, V.N. Panchenko, M.S. Melgunov, Yu. A. Chesalov, J.-S. Chang, *Appl. Catal. A* **317** (2007) 1.
- [71]: O. Aktas, S. Yasyerli, G. Dogu, T. Dogu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010) 6790
- [72]: S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavaia, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **35**, 1102 (1996)
- [73]: A. Chenite, Y. LePage et A. Sayari, *Chem. Mater.* **73** (1996) 373.
- [74]: D. M. Antonelli, J. Y. Ying, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2014.
- [75]: V. Luca, D. J. MacLachlan, J.M. Hook and R. Withers, *Chem. Mater.* **7** (1995) 2220.
- [76]: W. Yue, W. Zhou, *Chem. Mater.* **19** (2007) 2359.
- [77]: R. Ryoo, S. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 7743.
- [78]: J. Lee, S. Yoon, T. Hyeon, S. M. Oh, K. B. Kim, *Chem. Commun.* (1999) 2177.
- [79]: M. Kruk, M. Jaroniec, S. H. Joo, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B.* **107** (2003) 2205.
- [80]: H. J. Shin, R. Ryoo, M. Kruk, M. Jaroniec, *Chem. Commun.* (2001) 349.
- [81]: S. H. Joo, S. J. Choi, I. Oh, Z. Liu, O. Terasaki, R. Ryoo, *Nature.* **412** (2001) 169.
- [82]: T. W. Kim, I. S. Park, R. Ryoo, *Angew. Chem. Int. Ed.* **42** (2003) 4375.
- [83]: A. Corma, D. Kumar; *Stud. Surf. Sci. Catal.* **117** (1998) 201.
- [84]: A. Taguchi, F. Schuth, *Micro. Meso. Mater.* **77** (2005) 1.
- [85]: J. M. Kim, J. H. Kwak, S. Jun and R. Ryoo, *J. Phys. Chem.* **99** (1995) 16742.
- [86]: X. S. Zhao, F. Audsley, G. Q. Lu, *J. Phys. Chem. B.* **102** (1998) 4143.
- [87]: J. M. Kim, R. Ryoo, *Bull. Korean. Chem. Soc.* **17** (1996) 66.
- [88]: J. M. Kim, S. Jun, R. Ryoo, *J. Phys. Chem. B.* **103** (1999) 6200.
- [89]: R. Ryoo, S. Jun, *J. Phys. Chem.* **101** (1997) 317.
- [90]: D. Trong, S. M. J. Zaidi, S. Kaliaguine, *Micro. Meso. Mater.* **22** (1998) 211.

- [91]: L. Vradman, M. V. Landam, M. Herskowitz, V. Ezersky, M. Talianker, S. Nikitenko, Y. Kolthypin et A. Gedanken, *J. Catal.* **213** (2003) 163.
- [92]: Y. Liu, Y. Cao, N. Yi, W. -L. Feng, W. -L. Dai, S. R. Yan, H.-Y. He, K.-N. Fan, *J. Catal.* **224** (2004) 417.
- [93]: C. Hess, *Surf. Sci.* **600** (2006) 3695.
- [94]: C. Hessa, Ian J. Drakec, James D. Hoefelmeyera, T. Don Tilleya,b, et Alex T. Bella, *Catal. Lett.* **105** (2005) 1.
- [95]: J. Li, X. Xu, Z. Hao, W. Zhao, *J. Porous Mater* **15** (2008) 163.
- [96]: W. A. Garvalho, P. B. Varaldo, M. Wallau, U. Schuchardt, *Zeolites* **18** (1997) 408.
- [97]: R. S. Araujo, D. C. S. Azevedo, E. Rodriguez-Castellon, A. Jimenez-Lopez, C. L. Cavalcante, *J. Mo. Catal.* **281** (2008) 154.
- [98]: S. Todorova, V. Parvulescu, G. Kadinov, K. Tenchev, S. Somacescu, *Micro. Meso. Mater* **113** (2007) 22.
- [99]: J. A. Szegedi, M. Popova, C. Minchev, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 6710.
- [100]: H. Ma, J. Xu, C. Chen, Q. Zhang, J. Ning, H. Miao, L. Zhou et X. Li, *Catal. Lett.* **113** (2007) 104.
- [101]: A. Sinha, K. Suzuki, M. Takahara, H. Azuma, T. Nonaka, K. Fukumoto, *Angew. Chem. Int. Ed.* **46** (2007) 2891.
- [102]: F. Ying, S. Wang, C.-T. Au, S.-Y. Lai, *Micro. Meso. Materials* (2011) 1.
- [103]: S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, *J. Colloid. Interface. Sci.* **180** (1996) 623.
- [104]: J. C. Vartuli, C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, A. S. Chu, S. B. McCullen, I. D. Johnson, E. W. Sheppard, *Chem. Mater.* **6** (1994) 2070.
- [105]: F. Z. El-Berrichi, B. Louis, L. Chérif, M. J. Ledoux, C. Pham-Huu, *Stud. Surf. Sci. Catal.* **174** (200) 1307.
- [106]: K. Bendahou, L. Chérif, S. Siffert, H. L. Tidahy, H. Benaïssa, A. Aboukaïs. *Appl. Catal A* **351** (2008) 82.
- [107]: K. Bendahou, F. Hamidi, L. Chérif, S. Siffert, A. Bengueddach, A. Aissat, F. Casier, A. Aboukaïs, Soumis à *Appl. Catal A: General*.
- [108]: A. P. Singh, T. Selvam, *J. Mol. Catal. Chem A:* **113** (1996) 489.

Chapitre II

Techniques expérimentales

I 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 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 [1] :

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

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).

L'arrangement atomique local au sein des parois des matériaux mésoporeux est dépourvu de régularité au contraire des zéolithes qui possèdent un caractère cristallin bien défini. 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. Celles-ci proviennent d'un phénomène de diffraction ayant lieu au niveau des seuls éléments périodiques de structure que sont les canaux (figure II. 1.a). En considérant un matériau mésoporeux constitué de canaux rectilignes, parallèles entre eux et empilés hexagonalement (en « nid d'abeille »), la réflexion principale provient de la répétition de la distance entre deux plans réticulaires. En fait, il s'agit de la réflexion sur les plans 100 (figure II.1). Son intensité ainsi que sa largeur fournira une indication quant à la régularité de la taille des pores des matériaux préparés. Des réflexions secondaires moins intenses caractérisent les distances interréticulaires 110, 200 et 210, indicatives d'une symétrie hexagonale dans l'arrangement des canaux (figure II.1 a) [2].

La raie (210) est souvent peu intense et noyée dans le bruit de fond. Les deux raies (110) et (200) ne sont souvent pas distinctes et forment alors une seule raie large appelée alors deuxième ordre. L'absence de ces raies est le signe d'une distorsion du réseau hexagonal et d'un matériau moins bien organisé. D'autre part, un élargissement de la raie (100) peut être attribué à une variation de la distance de répétition (empilement peu régulier) ou à la faible taille des monodomains organisés [3].

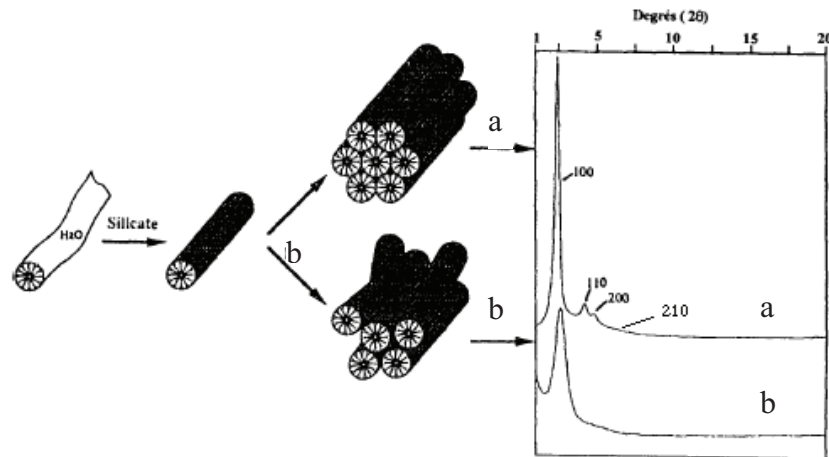


Figure II.1: Diffractogrammes X aux bas angles des matériaux mésoporeux
 a : SBA-15 possédant une organisation hexagonale : présence des réflexions secondaires
 b: arrangement non régulier des canaux (type MSU, par exemple)

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 :

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

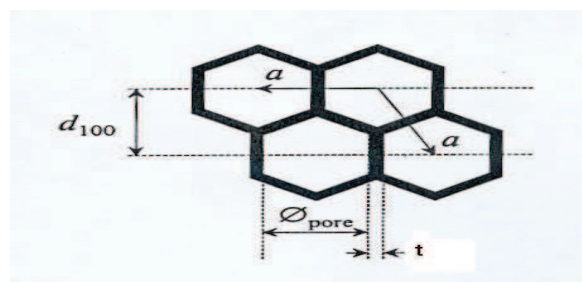


Figure II.2 : Relation entre le paramètre de maille (a), le diamètre poreux (Ø_{pore}) et l'épaisseur de mur (t) pour une structure hexagonale.

La figure II.2 illustre 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.

II Adsorption-désorption d'azote:

La manométrie d'adsorption d'azote sert à déterminer les caractéristiques texturales des solides (surfaces, volumes et distribution en tailles de pores). La quantité d'azote physisorbé à température constante (77°K) à la surface d'un solide est mesurée en fonction de la pression. On obtient une isotherme d'adsorption en travaillant à pression croissante puis une isotherme de désorption en travaillant à pression décroissante.

Selon la classification de Brunauer, Emmett et Teller il existe 5 types d'isothermes de physisorption [4]; cette classification a été reprise par l'IUPAC en 1985 [5] ; dans laquelle a été ajoutée une isotherme d'adsorption à marches, notée VI.

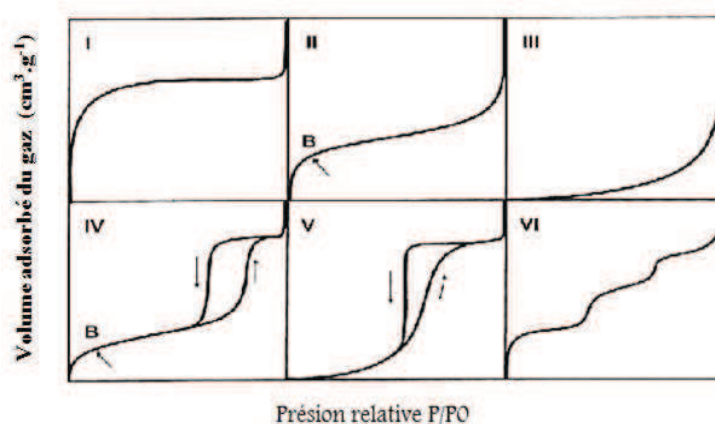


Figure II.3 : Les six types d'isotherme d'adsorption selon la classification de L'I.U.P.A.C [5]

- ✓ Les isothermes de type I correspondent à des solides microporeux, c'est-à-dire possédant des pores de diamètres inférieurs à 2 nm. En effet, cette isotherme est caractéristique d'une adsorption en monocouche, ou d'un remplissage des micropores avec saturation une fois le volume disponible entièrement rempli.
- ✓ Les isothermes de types II et III correspondent à des solides non poreux ou macroporeux, pour lesquels le diamètre de pores est supérieur à 50 nm. Le type III est très rare et est lié à une chaleur d'adsorption quasiment nulle. Avant le point B (isotherme de type II, faibles valeurs de pressions relatives p/p^0), une monocouche de molécule d'azote se constitue sur le solide. Au-delà de ce point, à des pressions plus élevées, on observe une adsorption multicouche. La section quasi-linéaire du graphe correspond à l'augmentation progressive de l'épaisseur de la couche d'azote adsorbée qui continue jusqu'à ce que la pression de condensation soit atteinte. L'adsorption sur ce substrat est totalement réversible.

- ✓ Les isothermes de type **IV** et **V** correspondent à des solides possédant des pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm (mésopores) dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible : on observe généralement une hystérésis de la désorption par rapport à l'adsorption. La différence de pression entre le remplissage d'un pore et sa vidange est due à l'énergie nécessaire pour former un ménisque dans un pore plus important que celle qu'il faut pour le détruire. Le type **V** est très rare et est associé à des solides dont la chaleur d'adsorption est quasiment nulle.
- ✓ Les isothermes à marche du type **VI** sont rares également. Elles sont obtenues avec des surfaces assez bien définies comme des noirs de carbone graphités.

Il est fréquent d'observer une hystérésis de la courbe de désorption par rapport à la courbe d'adsorption. Les différentes formes de la boucle d'hystérésis ont été schématisées et classées par l'IUPAC (figure II.4) [5].

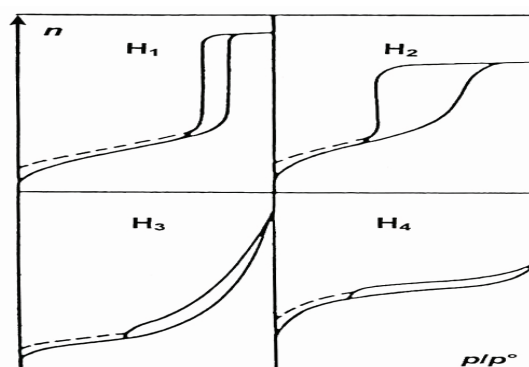


Figure II.4 : différents types de boucle hystérèse selon la classification de l'IUPAC [5]

Les deux boucles d'hystérésis **notées H1 et H2** apparaissent sur des isothermes du type **IV**, caractérisées par un palier de saturation et sont représentatives des adsorbants mésoporeux.

- **La boucle d'hystérésis H1** présente des branches d'adsorption et de désorption parallèles et presque verticales : elle est observée dans le cas d'adsorbants ayant une distribution très étroite de mésopores.
- **La boucle d'hystérésis H2** est observée dans le cas d'adsorbants ayant des mésopores en intercommunication.

Par contre, les deux boucles d'hystérésis **notées H3 et H4** apparaissent sur des isothermes de type **II** qui ne présentent pas de palier de saturation. Dans ces conditions, la branche de désorption n'est pas toujours reproductible et dépend souvent de la valeur maximale de la quantité adsorbée aux pressions relatives voisines de 1.

- **La boucle d'hystérésis H3**, observée dans le cas où l'adsorbant forme des agrégats, peut être attribuée à une condensation capillaire s'effectuant dans une texture non rigide et n'est pas caractéristique d'une mésoporosité définie.
- **La boucle d'hystérésis H4** est souvent observée avec des adsorbants microporeux ayant des feuilletés liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire.

II.1 Calcul de la surface spécifique : la théorie BET

Cette théorie a été formulée en 1938 par Brunauer, Emmet et Teller afin de formaliser les phénomènes d'adsorption multicouches sur une surface [6]. Cette théorie décrit la surface comme un ensemble de sites d'adsorption possédant la même énergie d'adsorption. Chaque molécule adsorbée joue le rôle d'un nouveau site d'adsorption dans la couche suivante. L'adsorption est donc décrite comme un remplissage de différentes couches de sites d'adsorption possédant deux niveaux d'énergie d'adsorption : E_1 pour les sites d'adsorption de la surface (correspondant à la monocouche ou première couche) et E_L pour les sites de toutes les couches suivantes. Cette théorie aboutit alors à l'équation (4) suivante dite équation de BET [7] :

$$\frac{(P/P_0)}{[V_{ads}(P_0-P)]} = \frac{1}{(V_m \cdot C)} + \frac{(C-1)}{(V_m \cdot C)} \frac{P}{P_0} \quad (4)$$

où,

V_m = volume de la monocouche

V_{ads} : Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P ,

C = coefficient BET, C_{BET}

Le volume de la monocouche V_m permet de calculer la surface spécifique et le coefficient

C_{BET} est un indicateur de polarité de surface.

La valeur du coefficient C_{BET} correspond en première approximation à l'équation (5) suivante :

$$C_{BET} = \exp \left(\frac{E_1 - E_L}{RT} \right) \quad (5)$$

où,

E_1 = énergie d'adsorption de la première couche

E_L = énergie d'adsorption des couches suivantes qui est attribuée à l'énergie de liquéfaction de l'azote

L'application de l'équation BET est couramment utilisée pour calculer la surface spécifique d'un solide. La zone de validité de l'équation est limitée à l'adsorption monocouche-multicouches.

Ce domaine est souvent décrit dans la littérature comme correspondant à $0,05 < p/p_0 < 0,35$.

En pratique, il est souvent nécessaire de réduire ce domaine à 0,1-0,3. Cette équation est de la forme $Y = AX + B$ avec :

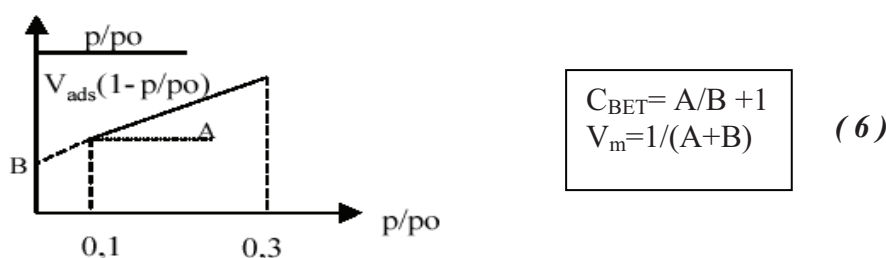
$$Y = (P/P_0)/(V_{ads} (1-(P/P_0)))$$

$$X = (P/P_0)$$

$$A = (C-1)/(V_m \cdot C)$$

$$B = 1/(V_m \cdot C)$$

Le tracé de l'équation (4) ci-dessus en fonction de p/p_0 donne une droite si le modèle BET s'applique :



L'ordonnée à l'origine B et la pente A de la droite donnent les valeurs de C_{BET} et V_m .

Le calcul de la surface BET (S_{BET}) à partir du volume de la monocouche (V_m) est le suivant:

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = N \cdot A \cdot V_m \cdot 10^{-20} / m \cdot V_M \quad (7)$$

m : masse du solide analysée

A : aire occupée par une molécule d'adsorbat (16,2 Å pour N_2)

N : nombre d'Avogadro

V_M : volume molaire 22414 $\text{cm}^3\text{/mol}$.

Dans le cas de l'azote, l'équation (4) devient :

$$S_{BET} \text{ (m}^2\text{/g)} = 4,35 \cdot V_m \quad (8)$$

Il faut noter que la surface recouverte par une molécule d'azote adsorbée dépend fortement de l'interaction entre la molécule et la surface [8]. Sur une surface où l'interaction avec la molécule d'azote est forte, A sera prise égale à 13,52 Å. La surface ainsi calculée sera notée S^* .

II.2 Calcul du volume poreux :

Le volume poreux (V_p) est calculé à partir de l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote d'après le volume gazeux V_{ads} obtenu à la fin du remplissage des pores (après la marche). L'isotherme nous permet d'évaluer le volume total adsorbé (Figure II.5).

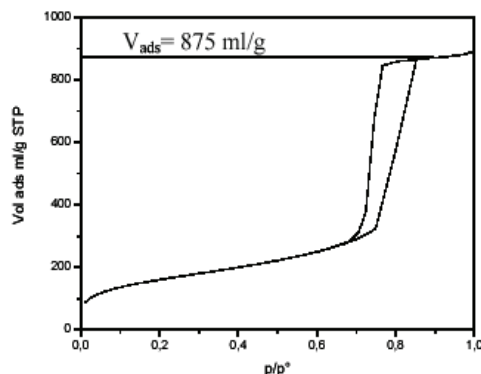


Figure II.5 : Evaluation du volume adsorbé directement à partir de l'isotherme.

Le volume adsorbé mesuré lors de l'analyse est un volume gazeux dans les conditions STP (conditions standard de température et de pression) qu'il faut transformer en un volume hydraulique (ml/g). Le calcul permettant d'obtenir la valeur du volume poreux (V_p) à partir du volume gazeux (V_{ads}) est :

$$V_p(\text{ml/g}) = V_{ads} * (\rho_g / \rho_l) \quad (9)$$

où ρ_g et ρ_l sont les masses volumiques de l'adsorbant, respectivement à l'état gazeux et liquide. Pour l'azote à 77K $\rho_g / \rho_l = 1,547 \cdot 10^{-3}$.

De ce fait, si le solide ne présente pas de microporosité, le volume poreux ainsi calculé sera le volume mésoporeux.

II.3 Détermination de la répartition poreuse:

L'étude des solides mésoporeux est étroitement liée au phénomène de condensation capillaire et à son expression quantitative donnée par l'équation de Kelvin qui relie la pression de condensation de l'adsorbant et r_K le rayon du ménisque formé à l'intérieur du pore :

$$\ln P/P_0 = - f \cdot \gamma \cdot V \cdot \cos \theta / R T r_K \quad (10)$$

γ : tension superficielle de l'adsorbant à la température T

$r_K = r_p - t$; r_p : rayon du pore, t : épaisseur de la couche adsorbée et r_K : rayon de Kelvin

R: constante des gaz parfaits

θ : angle de contact (pris égal à zéro)

V : volume molaire du liquide (condensat)

f : facteur de forme (dépend de la forme du ménisque).

Différentes méthodes ont été proposées dans la littérature pour tenir compte de facteurs telles que la forme des pores, leur longueur ou encore la courbure du ménisque. Les valeurs de l'épaisseur t doivent être calculées à partir des données d'adsorption obtenues pour un solide non poreux de même nature que l'échantillon. Dans la pratique on utilise les expressions mathématiques « standards » établies expérimentalement. Parmi les plus utilisées, on trouve dans le cas de l'azote l'expression de Halsey :

$$t = 3,5. (5 / \log P/P_0)^{1/3} \quad (11)$$

ou encore celle utilisée par Harkins et Jura :

$$t = [13,99 / (0,034 - \log P/P_0)]^{1/2} \quad (12)$$

Les incréments de volume et de surface correspondant à chaque famille de pores sont obtenus à l'aide d'un modèle géométrique de forme de pore. La répartition poreuse s'obtient en traçant la courbe dV/dr_p en fonction de r_p . Différentes méthodes de calcul ont été proposées dans la littérature, la méthode BJH [9] du nom de ses auteurs (Barrett, Joyner et Halenda) étant la plus simple et de loin la plus fréquemment employée.

Le principe de la méthode BJH est simple [10]. Il consiste à diviser la branche de désorption de l'isotherme en intervalle de pression relative. Le calcul s'effectue en partant des pressions relatives les plus élevées. A chaque décrétement de pression, le volume désorbé dV provient à la fois :

- de la vidange capillaire des pores dont le rayon correspond aux pressions relatives données par la loi de Kelvin.
- et de la diminution de l'épaisseur du film adsorbé sur les parois des pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

III Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier:

La spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans la gamme Infrarouge des radiations électromagnétiques. C'est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement l'étude

d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} . On observe ainsi 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 des élongations antisymétriques.
- ✓ les vibrations de déformation (δ).

Dans le cas des matériaux qui nous intéressent, le suivi de certaines bandes est particulièrement pertinent pour qualifier l'évolution de la surface. Les nombres d'onde concernés sont regroupés dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 principaux nombres d'ondes 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
1650	δ (H ₂ O) hors du plan
950 – 1300	ν (Si-O) asymétrique des tétraèdres SiO ₄
800	ν (Si-O) symétrique des tétraèdres SiO ₄
450	δ (O-Si-O) d'angle de valence des tétraèdres SiO ₄

La caractérisation des bandes de vibration Si-O du réseau silicique a été effectuée par spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier. Les spectres ont été enregistrés entre 4000-400 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre IR-FT; AVATAR 320 FT-IR, THERMONICOLET.

IV Spectroscopie UV-visible à réflexion diffuse (DRUV) :

La spectroscopie UV-Visible est une méthode d'analyse qui utilise un rayonnement dans les gammes ultraviolet et visible du spectre électromagnétique (de 200 à 800 nm). Cette méthode permet d'identifier les transitions électroniques de molécules organiques et inorganiques. Le rayonnement incident, d'énergie $E = h \lambda$, est absorbé par le système par passage d'un électron de valence dans un niveau excité. Lorsque l'échantillon est en phase liquide, cette transition s'illustre généralement par de larges bandes d'absorption peu nombreuses. Ainsi, un spectre d'absorption correspond au tracé de l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ .

La spectroscopie en réflexion diffuse est basée sur l'analyse du flux lumineux réfléchi par des échantillons solides. Des informations sur la nature des matériaux étudiés peuvent être obtenues dans la mesure où le chromophore absorbe, avant réflexions, une partie de la lumière dans le domaine spectral considéré.

Le principe de la **DRUV** est le suivant. Lorsqu'un rayonnement lumineux rencontre une surface il peut être, a priori, partiellement transmis et/ou réfléchi. Si l'épaisseur de l'échantillon est suffisante, la partie transmise est nulle et on observera uniquement la partie réfléchie. L'analyse en réflexion diffuse est réalisée dans ces conditions.

Il existe plusieurs types de réflexion de la lumière (figure II.6).

- La réflexion spéculaire (**RS**) correspond au rayonnement réfléchi de même composition spectrale que le rayonnement incident. Lorsque le rayonnement est réfléchi avec un angle identique à celui du rayonnement incident, on parle de réflexion spéculaire vraie (**RSV**).
- La réflexion diffuse (**RD**) trouve son origine dans les rayonnements qui après avoir pénétré plus ou moins profondément dans le matériau ressortent de celui-ci avec des directions quelconques. Dans ces conditions le rayonnement a pu être absorbé partiellement par des molécules présentes dans l'échantillon ou adsorbées à sa surface.

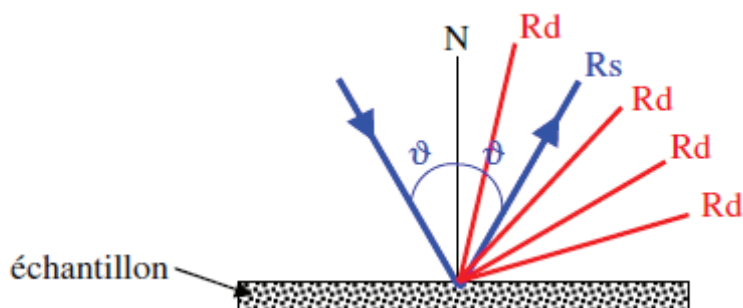


Figure II.6 : Description des trois types de réflexions observées pour un échantillon Pulvérulent

La réflexion spéculaire étant le résultat d'une réflexion du rayonnement incident à la surface du matériau, elle ne contient pas d'informations sur le pouvoir absorbant de l'échantillon, contrairement à la réflexion diffuse. Les rayonnements spéculaires sont considérés comme des rayonnements parasites et ils sont partiellement éliminés lors de la mise en place d'un dispositif optique sélectif.

Appareillage :

Le spectre d'absorption est obtenu après analyse de la lumière transmise ou réfléchie par le milieu absorbant placé entre la source de lumière et le détecteur. Les spectrophotomètres comprennent une ou deux sources polychromatiques, un milieu dispersif qui sépare les différentes fréquences (monochromateur à prisme, ou à réseau ou les deux à la fois), une cellule contenant l'échantillon, un système de détection (photomètre). Le photomètre mesure et compare l'intensité lumineuse avant et après interaction avec la substance. L'intensité émise par la source ainsi que la réponse du détecteur varient avec la fréquence, l'intensité transmise ou réfléchie I doit être comparée à l'intensité incidente I_0 pour toutes les fréquences (double faisceau).

Nos analyses sont effectuées sur un instrument Perkin Elmer Lambda 800 UV/Vis Spectromètre (figure II.7).

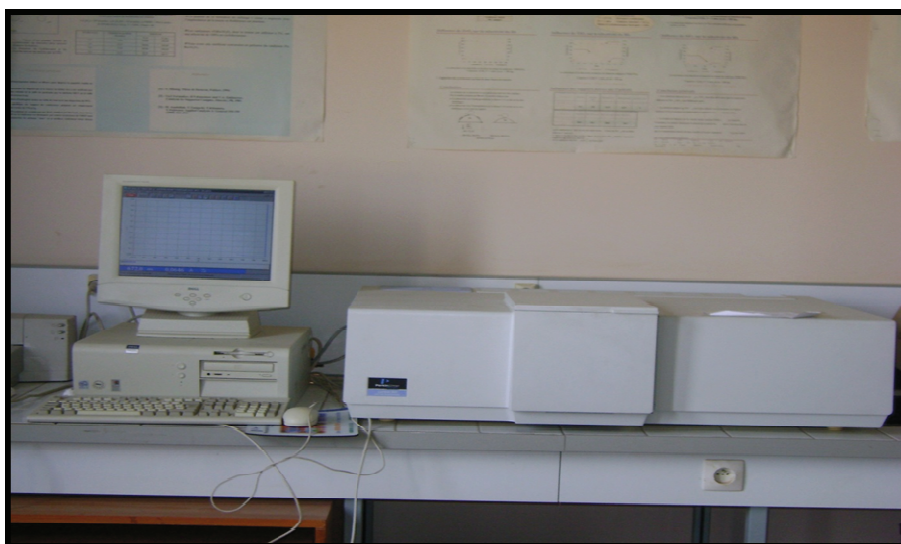


Figure II.7: Appareil de l'Ultraviolet-visible

V Caractérisation par Spectroscopie d'Absorption Atomique:**V.1 Définitions :**

La spectroscopie d'absorption atomique est essentiellement une méthode d'analyse quantitative qui convient beaucoup mieux à la détermination des traces qu'à celle des composants majeurs. Elle présente de nombreux avantages : haute sensibilité, grande spécificité, influence négligeable de la composition du milieu analysé, rapidité, faible quantité

de substance nécessaire (1 ml de la solution peut suffire) et facilité de préparation des solutions étalons.

La spectroscopie d'absorption atomique repose sur l'analyse de l'intensité lumineuse d'une longueur d'onde spécifique d'un élément. L'élément porté à une certaine température, libère des atomes, la flamme est traversée par un faisceau lumineux dont la longueur d'onde est typique de l'élément à analyser ; une partie de ces radiations est absorbée par les atomes présents dans la flamme. On mesure ainsi l'affaiblissement du rayonnement. Les longueurs d'onde et intensités énergétiques absorbées sont fonction de la nature et de la concentration de l'élément, ce qui nous permet de le détecter (analyse qualitative) et/ou de le doser (analyse quantitative). L'absorption est liée à la concentration de l'élément par la relation de Beer-Lambert :

$$\text{Log } I_0/I = K L C \quad (13)$$

Avec :

I_0 : Intensité de la radiation incidente.

I : Intensité de la radiation après la traversée de la source thermique.

L : longueur du chemin optique.

C : Concentration de l'élément.

V.2 Protocole de dosage

- choisir la lampe appropriée à l'élément à doser et la faire chauffer,
- sélectionner la longueur d'onde du monochromateur,
- régler le zéro du détecteur en absence de radiation,
- mesurer l'absorbance des standards préparés à partir d'un sel pur de l'élément à doser,
- tracer la courbe d'étalonnage en portant l'évolution de l'absorbance en fonction de la concentration,
- passer les échantillons à doser et déduire leurs concentrations à partir de la courbe d'étalonnage.

Les échantillons Me-SBA-15 (Me= Co) ont été analysées par la spectroscopie d'absorption atomique du type Perkin Elmer Analyst 300 utilisant une lampe du cobalt (=307.6nm).

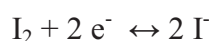
Il est à noter que les échantillons solides ont été dissous dans une solution de HF (5%) pour détruire la matrice silicatée.

VI Dosage iodométrique:

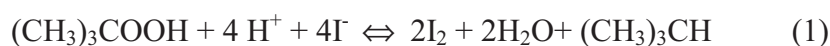
Cette méthode nous a permis de connaître la quantité d'oxydant (TBHP) dans le milieu réactionnel avant et après la réaction d'oxydation sélective du cyclohexane, pour cela on prélève 1 ml du mélange réactionnel ou de la phase aqueuse (réaction avec élimination de la phase aqueuse {chap V}), on complète jusqu'à 10 ml avec de l'eau distillée et on acidifie le milieu par 0.5 ml d'acide sulfurique (H_2SO_4 à 95 – 97 %) dilué dans 10 mL d'eau distillée. Ce mélange est ensuite versé sur 1 g d'iodure de potassium (KI). On agite pendant 30 min à 40°C puis on dose avec une solution de thiosulfate de sodium ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 0,1 M.

VI.1 Principe de la méthode :

La méthode iodométrique de l'analyse volumétrique est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, liés à la transformation de l'iode élémentaire en ion I^- ou inversement :



Afin de connaître la concentration du mélange réactionnel ou de la phase aqueuse en TBHP, nous pouvons utiliser le pouvoir oxydant de ce dernier pour oxyder les ions I^- en iode I_2 (en milieu acide) (Eq 1) et ensuite le doser avec le thiosulfate (Eq 2) ; l'équation 3 représente l'équation générale du dosage.



VI.2 Méthode de calcul:

A partir du dosage iodométrique, on obtient le volume de thiosulfate de sodium (V_a) qui sert à doser le TBHP restant dans la réaction à l'instant t. En examinant l'équation (3), on remarque qu'une mole de TBHP réagit avec 2 moles de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Le nombre de moles TBHP restant dans la réaction à l'instant t est donc :

$$n = C_a * \frac{V_a}{2} \quad (14)$$

C_a : étant la concentration de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (0,1M)

Ainsi le nombre de moles de TBHP consommé dans la réaction d'oxydation à l'instant t est :

$$n_{\text{TBHP}} = n_0 - n \quad (15)$$

n_0 est le nombre de TBHP à l'instant t_0

VII Caractérisation par chromatographie en phase gaz :

Les analyses des produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane ainsi que les réactifs se font sur un chromatographe en phase gaz (SCHIMADZU GC-14B); équipé d'une colonne capillaire HP-FFAP, d'une longueur 30m, diamètre 0,3mm, l'épaisseur du film 0,25 μm ; et d'un détecteur FID, couplé à un intégrateur SCHIMADZU C-8A.

La colonne sert à séparer respectivement les composants: cyclohexane, acetonitrile, pentanol (étalon interne), cyclohexanone , cyclohexanol .

Nous utilisons l'azote comme gaz vecteur.

Les analyses sont faites dans les conditions suivantes :

➤ Température :

Injecteur = 250°C.

Détecteur = 250°C.

➤ Four: $T_{\text{initiale}}=80^\circ\text{C}$

$t_{\text{initiale}}=4 \text{ min}$

$T_{\text{finale}}=120^\circ\text{C}$

Pas = 10°C/min

$t_{\text{finale}}=12 \text{ min}$

➤ pressions : $P_{\text{N}_2} = 20 \text{ MPa}$

$P_{\text{H}_2} = 40 \text{ MPa}$

$P_{\text{O}_2} = 20 \text{ Mpa}$

On prélève 1ml du mélange réactionnel, à la fin de la réaction, et on ajoute 0.08 ml de l'étalon interne qui est le pentanol et 0,1 g de triphenylphosphine; ensuite on injecte, à l'aide d'une micro-seringue, 0,5 μl de l'échantillon dans la CPG et on obtient un chromatogramme.

Les concentrations de ces produits dans le mélange réactionnel sont calculées par la relation suivante :

$$C_i/C_{\text{et}} = (A_i/A_{\text{et}}) / (\lambda_i/\lambda_{\text{et}}) \quad (16)$$

Où :

C_i : la concentration du produit i

A_i : la surface du produit i

C_{et} : la concentration de l'étalon.

A_{et} : la surface de l'étalon

λ_i : le coefficient de réponse du produit i

λ_{et} : le coefficient de réponse de l'étalon.

Afin de déterminer les coefficients de réponse, un étalonnage a été effectué.

Principe de l'étalonnage :

L'étalonnage est effectué en deux étapes :

- la première étape consiste à injecter chaque produit seul pour connaître son temps de rétention.
- La deuxième étape consiste à préparer divers mélanges de différentes compositions des constituants, de façon à ce que sa composition soit similaire au mélange réactionnel. Ces constituants doivent être bien séparés par la colonne utilisée dans les mêmes conditions que pour l'analyse des produits de la réaction.

En traçant les graphes $A_i/A_{et} = f(C_i/C_{et})$ de chaque constituant (Figure II.8), nous pouvons déduire le rapport des coefficients de réponse de chaque produit et réactif et par la suite on peut calculer la concentration C_i par la relation 16.

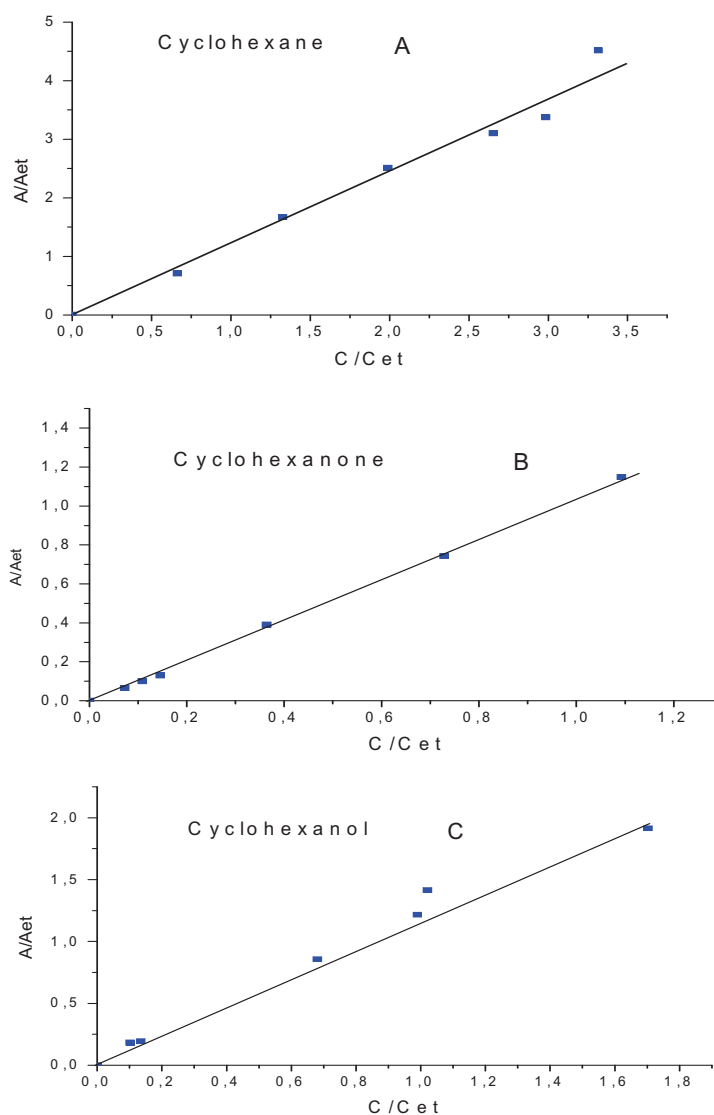


Figure II.8 courbes d'étalonnages.

Références bibliographiques :

- [1]:F. Thibault-Starzyk "Les matériaux micro et mésoporeux –caractérisation-" EDP Sciences 2004.
- [2]:D.Zhao,J. Feng, Q.Huo, N. Melosh, G. H. Frederickson, B.F. Chmelka et G.D. Stucky, *Science*. **279** (1998) 548.
- [3]:S.Schacht, M. Janicke, et F. Schüth, *Micro.Meso.Mater.* **22** (1998) 485.
- [4]:S.Brunauer ,L.S. Deming , W.E.Deming et E.Teller , *J. Am. Chem. Soc.* **62** (1940) 1723.
- [5]:K.S.W.Sing, D.H.Evertt, R.A.W.Haul, L.Moscou, R.A.Pierotti, J.Rouquerotl et T.Siemieniewska, *Pure.Appl.Chem.* **57** (1985) 603
- [6]:S.Brunauer, P.H. Emmet, et E. Teller, *J. Am. Chem. Soc.* **60** (1938) 309.
- [7]:F.Rouquerol, J. Rouquerol, et K. Sing, « *Adsorption by powders and porous solids - Principle, methodology and applications* ». San Diego: Academic Press (1999).
- [8]:L.Jelinek et E.S. Kovats,*Langmuir.* **10** (1994) 4225
- [9]:E. P. Barrett, L G. Joyner et P. P. Halende, *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 373.
- [10]:A.J.Lecloux; dans «Catalysis Science and technologie » *springh-verlag Eds.* **2** (1981) 171.

Chapitre III

Synthèse et caractérisation

des matériaux

mésoporeux à base de cobalt

I Introduction :

Les matériaux mésoporeux de composition SiO_2 ne présentent comme site potentiellement actifs que les silanols Si-OH de surface qui sont faiblement acides. N'étant pas applicables directement en catalyse acide, ces charpentes peuvent cependant être mises à profit pour disperser et supporter d'autres espèces.

Il est difficile d'incorporer des hétéroéléments dans la matrice SBA-15 par synthèse hydrothermale car la synthèse se fait en milieu fortement acide ($\text{pH} < 2$) et sous ces conditions les espèces métalliques sont plutôt sous forme cationique que sous forme oxo [1].

Il faut cependant noter que Lou et al. [1] ont réussi la synthèse hydrothermale de Co-SBA-15 en milieu moyennement acide ($\text{pH} > 2$) en ajustant le pH par NaOH. La meilleure structure est obtenue à $\text{pH}=3$; les ions cobalt sont en coordination tétraédrique. Ces mêmes auteurs ont également montré que la quantité de cobalt introduite dépend sensiblement du pH; la quantité optimale est obtenue à $\text{pH}=6,5$.

Cui et al. [2] en modifiant légèrement le protocole précédent en utilisant NH_4OH pour ajuster le pH, ont réussi la synthèse hydrothermale de Co-SBA-15; les conditions optimales de synthèse ont été obtenues pour une gamme de pH comprise entre 7,2-8 et un rapport Si/Co dans le gel de synthèse compris entre 10-20. Les meilleures performances catalytiques en époxydation du styrène avec l'oxygène ont été obtenues pour un rapport Si/Co=20 dans le gel de synthèse. Il est à noter que les performances catalytiques de ce dernier matériau sont meilleures que celles obtenues par le matériau Co-MCM-41 et Co/SBA-15(synthétisé par voie post-synthétique).

Il a également été trouvé que les matériaux Co-SBA-15, synthétisés par voie hydrothermale, sont plus actifs en oxydation du cyclohexane que ceux préparés par voie post-synthétique (Co/SBA-15); les meilleures performances obtenues par les matériaux Co-SBA-15 sont attribuées à une meilleure dispersion des espèces de cobalt et à une meilleure accessibilité des sites actifs [3].

Le choix du précurseur de cobalt semble être de première importance. Martinez et al. [4], en utilisant trois sources de cobalt, le nitrate de cobalt, l'acétate de cobalt et l'acétylacétonate de cobalt, ont préparé par voie post-synthétique les matériaux Co/SBA-15. Ces auteurs ont montré que pour une même teneur en cobalt (20% en masse), une meilleure dispersion des espèces de cobalt et une plus forte interaction cobalt-support conduisant à une faible réductibilité des espèces oxyde de cobalt sont obtenues pour les matériaux synthétisés à partir des précurseurs organiques l'acétate et l'acétylacétonate de cobalt. Notons que les catalyseurs

synthétisés à partir des précurseurs organiques sont moins actifs dans la réaction de Fisher-Tropsch.

Wang et al. [5] ont synthétisé les matériaux Co/SBA-15 par voie post-synthétique en utilisant $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ et $(\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COCH}_3)_2\text{Co}$ comme sel précurseur et comme solvant l'acétone, l'éthanol, l'eau. En utilisant le $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$, ils ont montré qu'une part des Co_3O_4 est localisée à la surface externe de la SBA-15. En utilisant les deux autres précurseurs, les auteurs ont montré qu'en présence d'éthanol ou d'acétone comme solvant, les espèces de cobalt se trouvent sous forme de clusters à l'intérieur des mésopores.

Baoshan et al. [6] ont préparé des matériaux composites micro-mésoporeux, $\text{M}_1\text{-MFI}/\text{M}_2\text{-MCM-41}$ ($\text{M}_1, \text{M}_2 = \text{Ni}$ ou Co) par assemblages de nanoparticules de la zéolithe MFI- M_1 autour de $[\text{C}_{16}\text{H}_{33}(\text{CH}_3)_3\text{N}]^{2+}[\text{M}_2(\text{EDTA})]^{2-}$ comme agent structurant (figure III.1).

Le matériau Co-MFI/Co-MCM-41 a été testé dans l'hydrocraquage du résidu pétrolier, ce catalyseur a présenté d'excellentes performances catalytiques, en effet 87,9% de conversion et 82,8% de sélectivité en essence sont obtenues.

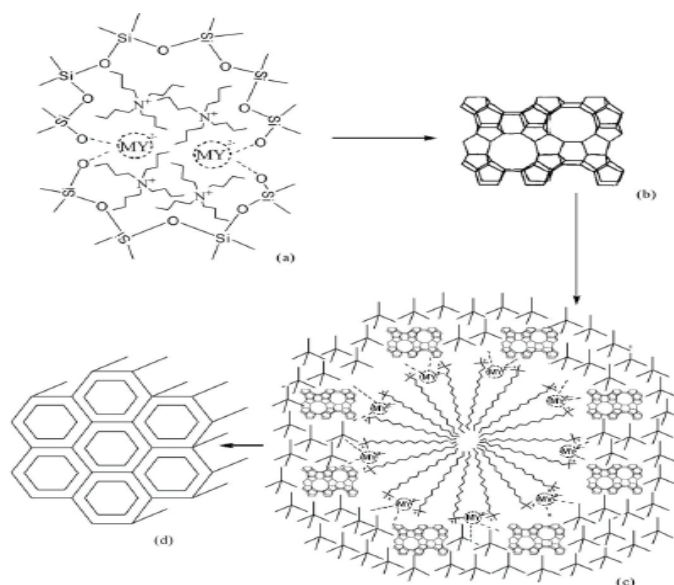


Figure III.1: le procédé de formation de $\text{M}_1\text{-MFI}/\text{M}_2\text{-MCM-41}$

Ces dernières années la fonctionnalisation de la surface des matériaux mésoporeux silicatés avec des systèmes catalytiques homogènes particulièrement les complexes métalliques a été largement appliquée dans le but de générer des sites actifs à la surface de ces matériaux.

Sujandi et al. [7] ont reporté l'immobilisation du complexe cobalt(cyclame) à la surface de la SBA-15 (figure III.2), le catalyseur s'est révélé actif en époxydation du styrène en présence du tertiobutyl hydroperoxyde comme oxydant. La sélectivité en époxyde est supérieure à 66% avec 40% de conversion du styrène après 12 h de réaction.

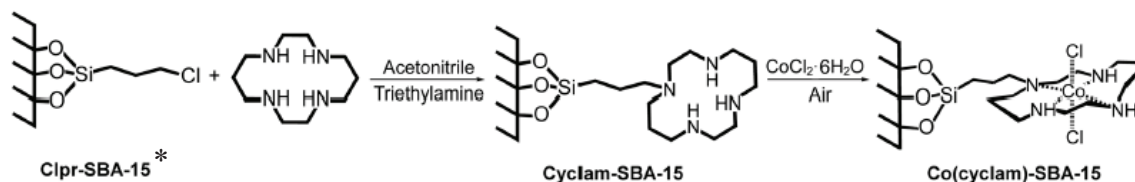


Figure III.2 : représentation schématique de la synthèse du matériau *Co(cyclame)-SBA-15*

* *Clpr-SBA-15* (chloro-propyle SBA-15) est directement synthétisé par irradiation sous micro-onde sous des conditions fortement acides.

Lanzafame et al. [8] ont reporté l'immobilisation des ions cobalt en présence de pyridine et de H_2O_2 sur les groupes $-\text{COOH}$ ancrés à la surface de la SBA-15 et introduits au cours de la synthèse de la SBA-15 via le 4-triéthoxysilylbutyronitrile. Le cobalt est hautement dispersé dans la SBA-15 et est présent principalement sous forme Co^{2+} en coordination tétraédrique distordu ou en coordination pyramidale à base carré.

Shrikant et al. [9] ont synthétisé les catalyseurs $\text{Co}_{\text{imm}}\text{-MCM-41}$ par immobilisation de Co à la surface de la MCM41 fonctionnalisée par le triméthoxy propyl amine silane; dans la réaction d'oxydation d'éthylbenzène en présence du TBHP, les catalyseurs $\text{Co}_{\text{imm}}\text{-MCM-41}$ sont plus stables vis-à-vis de la lixiviation de cobalt que les catalyseurs Co-MCM-41 Co/MCM-41 préparés respectivement par synthèse hydrothermale et par voie post-synthétique.

Shu et al. [10] et Zhou et al. [11] ont synthétisé le matériau mésoporeux Co_3O_4 en utilisant le matériau mésoporeux SBA-15 comme agent structurant. Dans le premier cas la SBA-15 est ajoutée à la solution de nitrate de cobalt dissous dans l'éthanol; dans le second cas le nitrate de cobalt est mélangé à la SBA-15 à l'état sec.

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de préparer les matériaux Co SBA-15 via différentes stratégies de synthèse et de suivre à l'aide des techniques de diffraction de rayons X, adsorption d'azote, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, UV-Visible leur évolution structurale et texturale selon différents modes de préparation :

- Introduction du cobalt par voie post-synthétique : Co/SBA-15.
- Introduction du cobalt par synthèse directe : Co-SBA-15 par ajustement de pH (3 ; 6).
- Le matériau SBA-15 étant moins stable qu'une zéolithe, il nous a paru intéressant de préparer un matériau mésoporeux par assemblage de nanoparticules de CoMFI autour du copolymère tribloc $(OE)_{20}(OP)_{70}(OE)_{20}$ (OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène), surfactant utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15.
- Dans ce chapitre, nous avons également synthétisé le matériau mésoporeux Co_3O_4 en utilisant le matériau SBA-15 comme agent structurant via la voie solide-liquide cristallisation (sans solvant).

II Préparation et caractérisation des matériaux Co/SBA15

par voie post-synthétique :

II.1 Synthèse du matériau mésoporeux SBA-15:

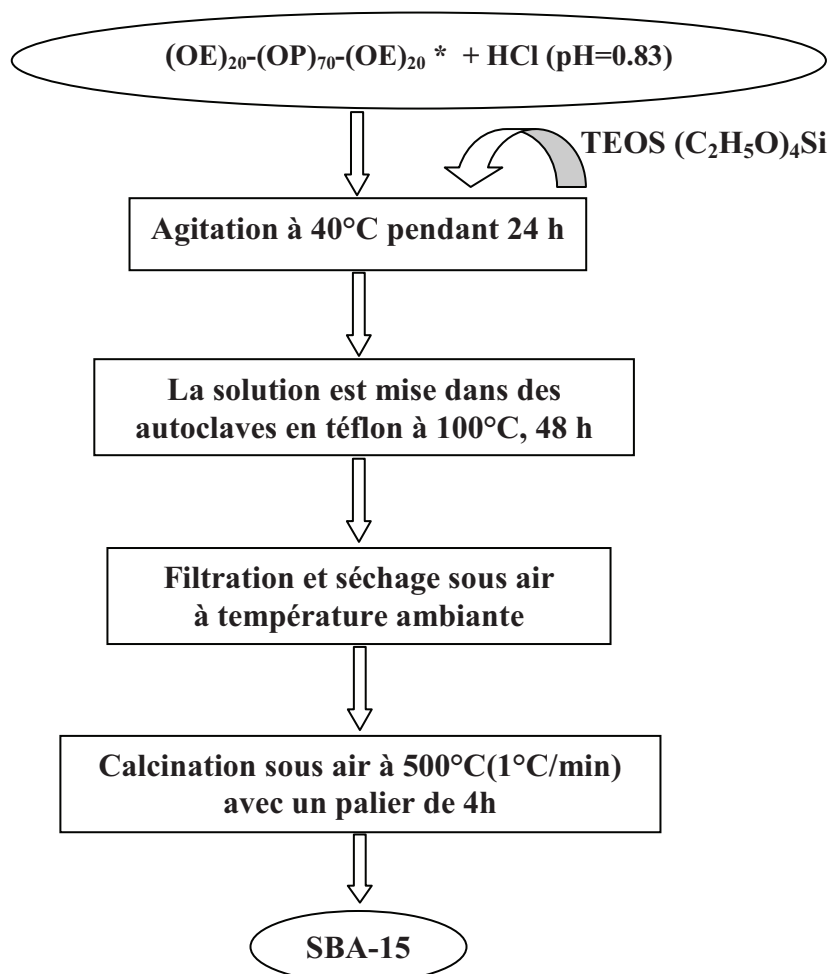


Figure III.3: Protocole de synthèse du matériau SBA-15

*(OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène)

II.2 Synthèse des matériaux mésoporeux Co/SBA-15 :

Le protocole de synthèse est schématisé sur la figure III.4. La quantité de nitrate de cobalt a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports Si/Co = 20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement Co/SBA15₍₂₀₎ et Co/SBA15₍₆₀₎.

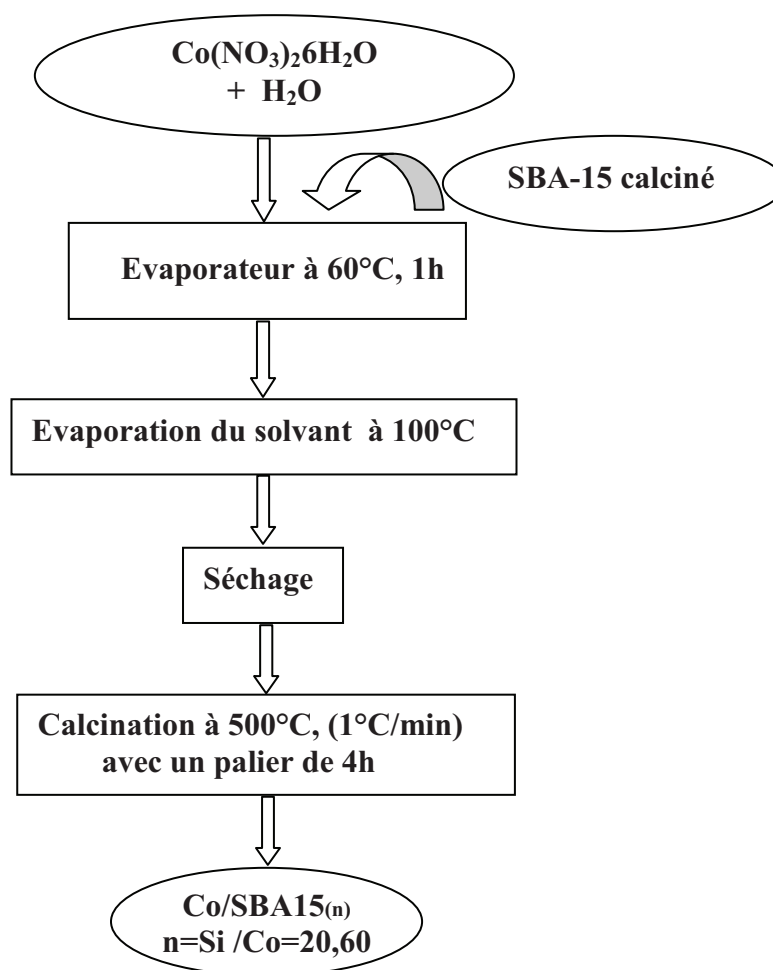


Figure III.4: Protocole de synthèse des matériaux Co/SBA-15_(n) par voie post-synthétique

II.3 Caractérisations :

II.3.1 Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15, Co/SBA-15₍₂₀₎ et Co/SBA-15₍₆₀₎ sont reportés sur la figure III.5 .

La comparaison de ces diffractogrammes (figure III.5.(A)) montre que la structure du matériau SBA-15 est préservée après incorporation du Cobalt ; En effet, les trois pics de diffraction observés pour le matériau SBA-15 et indexés avec les indices de Miller (100), (110) et (200) sur la base d'une maille hexagonale sont également présents dans les matériaux Co/SBA-15.

Il faut également noter que la diffraction des rayons X pour des valeurs 2θ comprise entre 10° et 50° ne montre pas de raies de diffraction pour les deux rapports Si/Co=20 et 60 ce qui montre que les espèces de Co_3O_4 sont bien dispersées ou en très faible quantité pour être détectables. Un résultat analogue a été trouvé par Wang et al. [5] pour les matériaux

Co/SBA-15 ce qui indique la formation de nanoclusters de Co_3O_4 à l'intérieur des mésopores. Il faut cependant noter que l'absence de raies de diffraction n'implique pas nécessairement la formation de petites particules de Co_3O_4 mais peut être due à la présence d'une phase amorphe de cobalt induite par la forte interaction métal-support notamment dans le cas des matériaux préparés à partir de précurseurs organiques de cobalt qui se décomposent à plus haute température que le nitrate de cobalt facilitant ainsi la forte interaction Co-support [4]. Rappelons que le précurseur utilisé dans cette étude est le nitrate de cobalt.

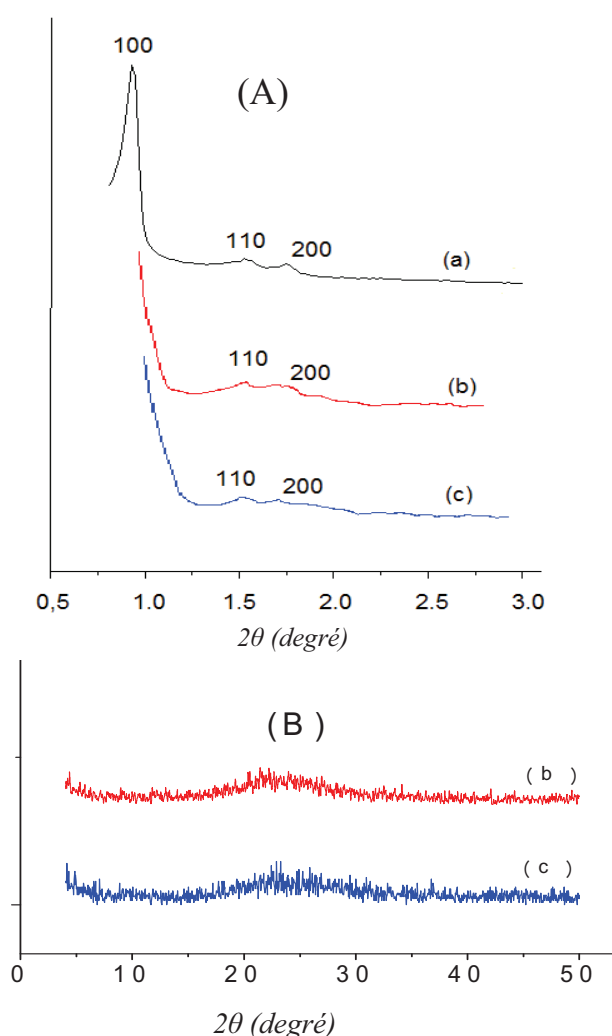


Figure III.5 : Caractérisation par diffraction des rayons X

(A): aux petit angles; (B) :aux grand angles

(a): SBA-15 ; (b) : Co/SBA15₍₂₀₎ ; (c) : Co/SBA15₍₆₀₎.

II.3.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible :

La spectroscopie électronique dans la région UV-Visible est une technique utile pour étudier l'état électronique ainsi que la coordination des ions de métaux de transition entrant dans la composition des catalyseurs.

Sur la figure III.6 sont représentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des échantillons Co/SBA-15₍₂₀₎ et Co/SBA-15₍₆₀₎. Les spectres sont caractérisés par la présence de deux larges bandes aux environs de 400 nm et 700 nm. Ces bandes sont assignées à la présence de Co³⁺ en coordination octaédrique dans Co₃O₄ [12].

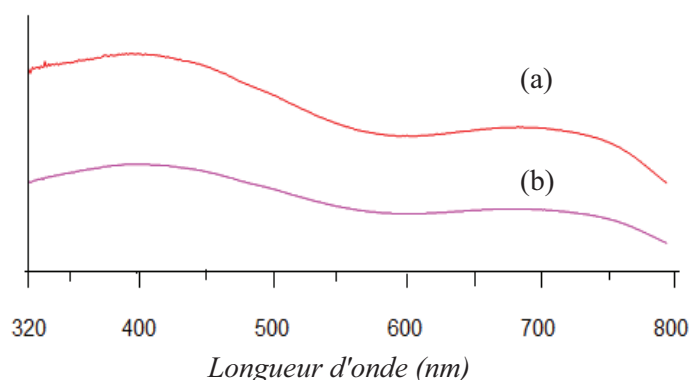


Figure III.6 : caractérisation par spectroscopie UV visibles des matériaux
(a) : Co/SBA-15₍₂₀₎ calciné ; (b) : Co/SBA-15₍₆₀₎ calciné

II.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) :

La spectroscopie FT-IR est très utilisée, pour étudier les propriétés de surface des composés siliciques, en particulier les vibrations d'élongations des silanols (δ O-H) de surface sont très informatives.

Les spectres FT-IR des matériaux SBA-15, Co/SBA-15₍₂₀₎ et Co/SBA-15₍₆₀₎ sont représentés sur la figure III.7. Les nombres d'onde des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.1. Les spectres de ces matériaux sont similaires à celui de la silice amorphe.

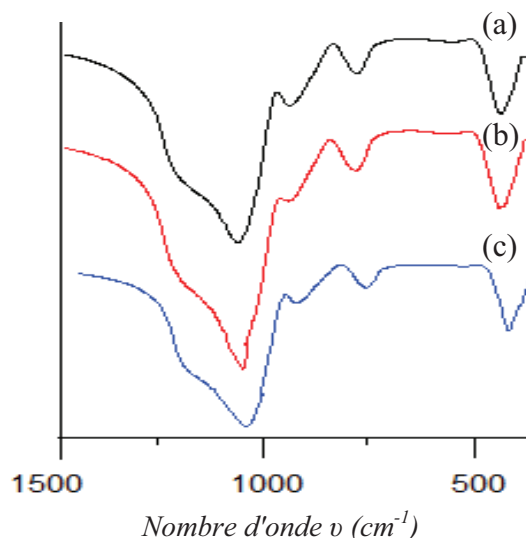


Figure III. 7 : Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux
(a):SBA-15 ; (b) :Co/SBA-15₍₂₀₎ ; (c) :Co/SBA-15₍₆₀₎

Tableau III.1 : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Co/SBA-15_(n).

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	Co/SBA-15	
Si/Co	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1069.15	1079.39
Bande de vibration Si-OH	959	966.18	966.13
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	807.2	805.30	805.07
Bande de déformation Si-O-Si	471	466.31	468.15

La bande autour de 960 cm⁻¹ a été attribuée à la vibration Si-O dans le groupe SiOH dans le matériau SBA-15 purement silicaté. Dans les matériaux Co/SBA-15, la bande autour de 960 cm⁻¹ peut être interprétée comme enveloppant deux bandes de vibrations SiOH et Co-O-Si [13].

III Préparation et caractérisation des matériaux Co-SBA15 par voie hydrothermale en milieu faiblement acide à pH= 6:

III.1 Synthèse des matériaux Co-SBA15:

Les matériaux Co-SBA15 ont été préparés par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide (figure III.8). La quantité de nitrate de cobalt a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports Si/Co =20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement Co-SBA15₍₂₀₎ et Co-SBA15₍₆₀₎.

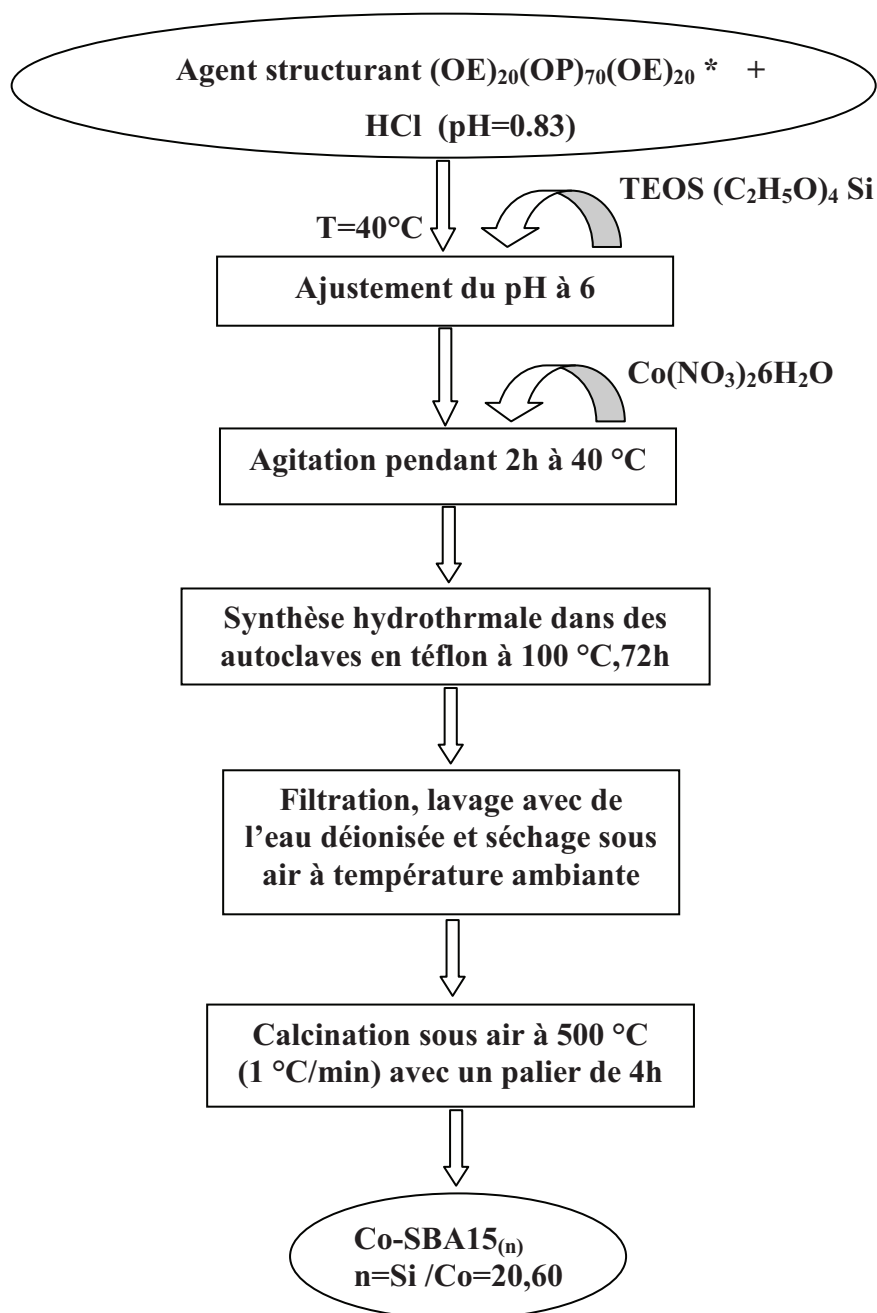


Figure III.8: Protocole de synthèse des matériaux Co-SBA-15_(n) en milieu faiblement acide pH=6

*(OE : oxyde d'éthylène ; OP : oxyde de propylène)

III.2 Caractérisation :

III.2.1 Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15, Co-SBA-15₍₂₀₎ et Co-SBA-15₍₆₀₎ sont reportés sur la figure III.9.

La comparaison de ces diffractogrammes montre que les réflexions de Bragg (d_{100} , d_{110} , d_{200}) sont toujours présentes après insertion du cobalt dans le matériau mésoporeux SBA-15 ce qui montre que la modification par voie directe par le cobalt n'entraîne pas des modifications structurales du matériau SBA-15. Il faut cependant noter que les réflexions 110 et 200 sont présentes sous forme d'une seule large bande donc moins bien résolues que dans le cas du matériau SBA-15 purement silicique. Ceci peut s'expliquer par la distorsion du réseau après insertion d'un hétéroélément.

Aux grands angles, les diffractogrammes des matériaux Co-SBA15_(n) montrent la présence de quatre pics à $2\theta = 26^\circ$, 32° , 45° , 58° caractéristiques de Co_3O_4 [10].

D'après Zhao et al. [14], l'absence d'une interaction électrostatique ou d'une interaction par liaison hydrogène suffisamment forte à $\text{pH} = 2-7$ conduit à la formation d'une silice poreuse désordonnée. Il faut cependant noter que dans cette étude, nous avons réussi à synthétiser les matériaux Co-SBA-15 ordonnés à $\text{pH} = 6$ par la méthode d'ajustement de pH .

Ce résultat est en accord avec celui de Lou et al. [1] qui ont ajusté le pH de synthèse par ajout de NaOH ; le sel NaCl résultant aide à améliorer l'ordre de la mésostructure. Dans notre étude, nous avons utilisé NH_4OH pour ajuster le pH à 6; NH_4Cl résultant a aidé à l'obtention d'une mésostructure ordonnée.

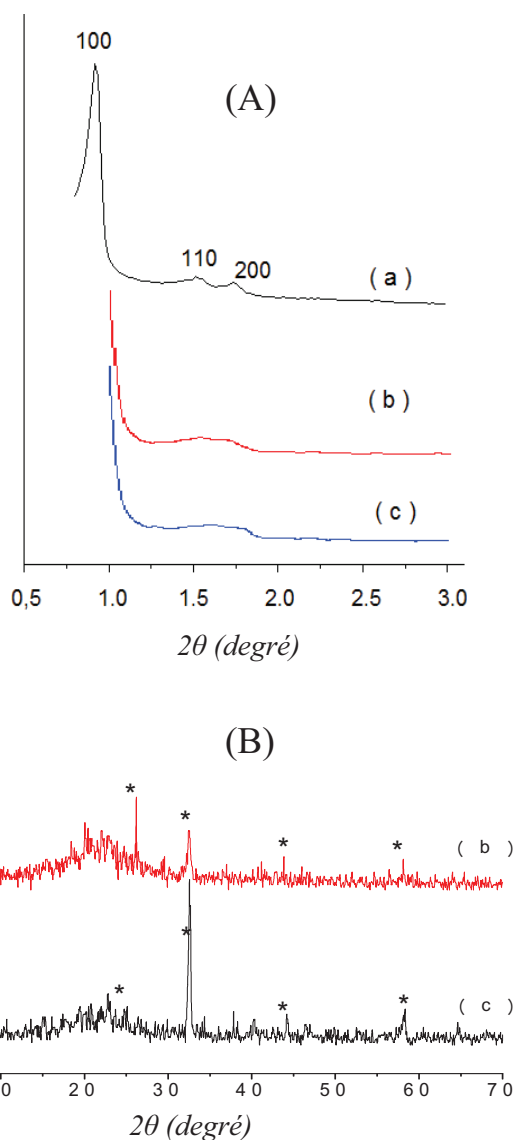


Figure III.9: Caractérisation par diffraction des rayons X

(A): aux petit angles; (B): aux grand angles

(a): SBA15 ; (b): Co-SBA15₍₂₀₎ ; (c): Co-SBA15₍₆₀₎.

III.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible :

Les spectres DR-UV-Visible des échantillons Co-SBA-15_(n) (n= 20 ; 60) sont reportés sur la figure III.10 .

Les spectres DR-UV-Visible des échantillons Co-SBA-15_(n) (n= 20 ; 60) montrent la présence de trois bandes d'absorption bien distinctes (540, 580, 650 nm) attribuées aux ions Co²⁺ dans un environnement tétraédrique [1, 15,16]. La tripartition du pic est dûe au couplage spine-orbit [15].

Une bande plus large apparaît à 480 nm et qui est attribuée aux ions Co^{2+} dans un environnement octaédrique et ceci pour les deux rapports $\text{Si}/\text{Co} = 20$ et 60 .

Il faut noter l'absence de la bande d'absorption à 410 nm attribuée à de Co^{3+} .

La couleur bleu de nos échantillons est aussi une preuve qu'une grande partie du cobalt est en coordination tétraédrique [16].

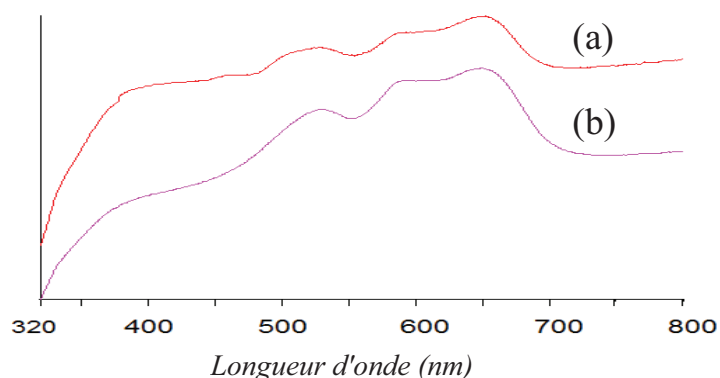


Figure III.10 : Caractérisation par spectroscopie UV visibles des matériaux

(a): $\text{Co-SBA-15}_{(20)}$; (b): $\text{Co-SBA-15}_{(60)}$

III.2.4 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

Les spectres FTIR des matériaux SBA-15 calcinés, $\text{Co-SBA-15}_{(20)}$ et $\text{Co-SBA-15}_{(60)}$ sont représentés dans la Figure III.11. Les nombres d'onde des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.2.

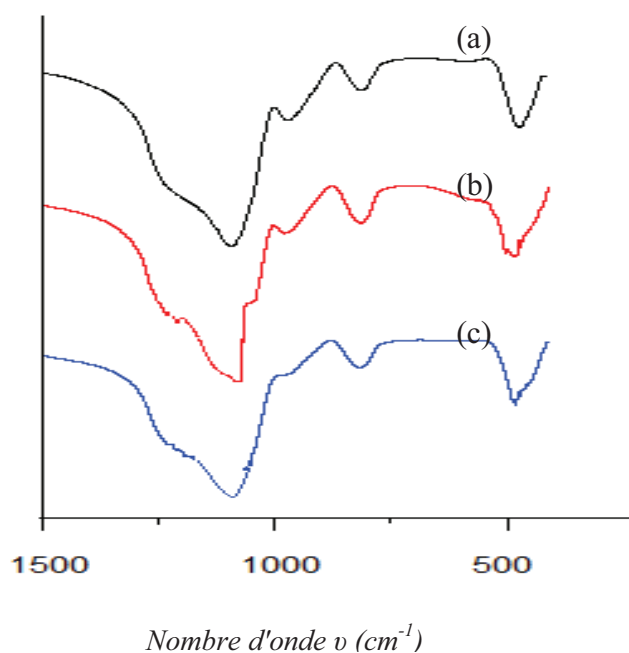


Figure III.11 : Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux

(a): SBA-15; (b): $\text{Co-SBA-15}_{(20)}$; (c): $\text{Co-SBA-15}_{(60)}$

Tableau III. 2: bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Co-SBA-15_(n) .

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	Co/SBA-15	
Si/Co		20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1069.15	1079.39
Bande de vibration Si-OH	954.8	966.18	966.13
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	807.2	805.30	805.07
Bande de déformation Si-O-Si	471	466.31	468.15

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux Co-SBA-15_(n). La liaison Co-O (0.204 nm) étant plus longue que la liaison Si-O (0.16 nm), l'échange de Si par Co doit entraîner un déplacement de la bande de vibration de valence assymétrique Si-O-Si vers des nombres d'onde plus faibles comme cela a été trouvé dans le cas des matériaux Fe, Al et Ga-MCM-41 [17] et qui est observé dans le cas des matériaux Co-SBA-15 que nous avons préparés et ceci pour les deux rapports Si/Co =20 et 60 .

IV Préparation et caractérisation des matériaux Co-SBA-15 par voie hydrothermale en milieu acide à pH=3 :

IV.1 Synthèse des matériaux Co-SBA-15:

Le protocole de synthèse est schématisé sur la figure III.12. La quantité de nitrate de cobalt a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports Si/Co =20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement Co-SBA-15₍₂₀₎ et Co-SBA-15₍₆₀₎.

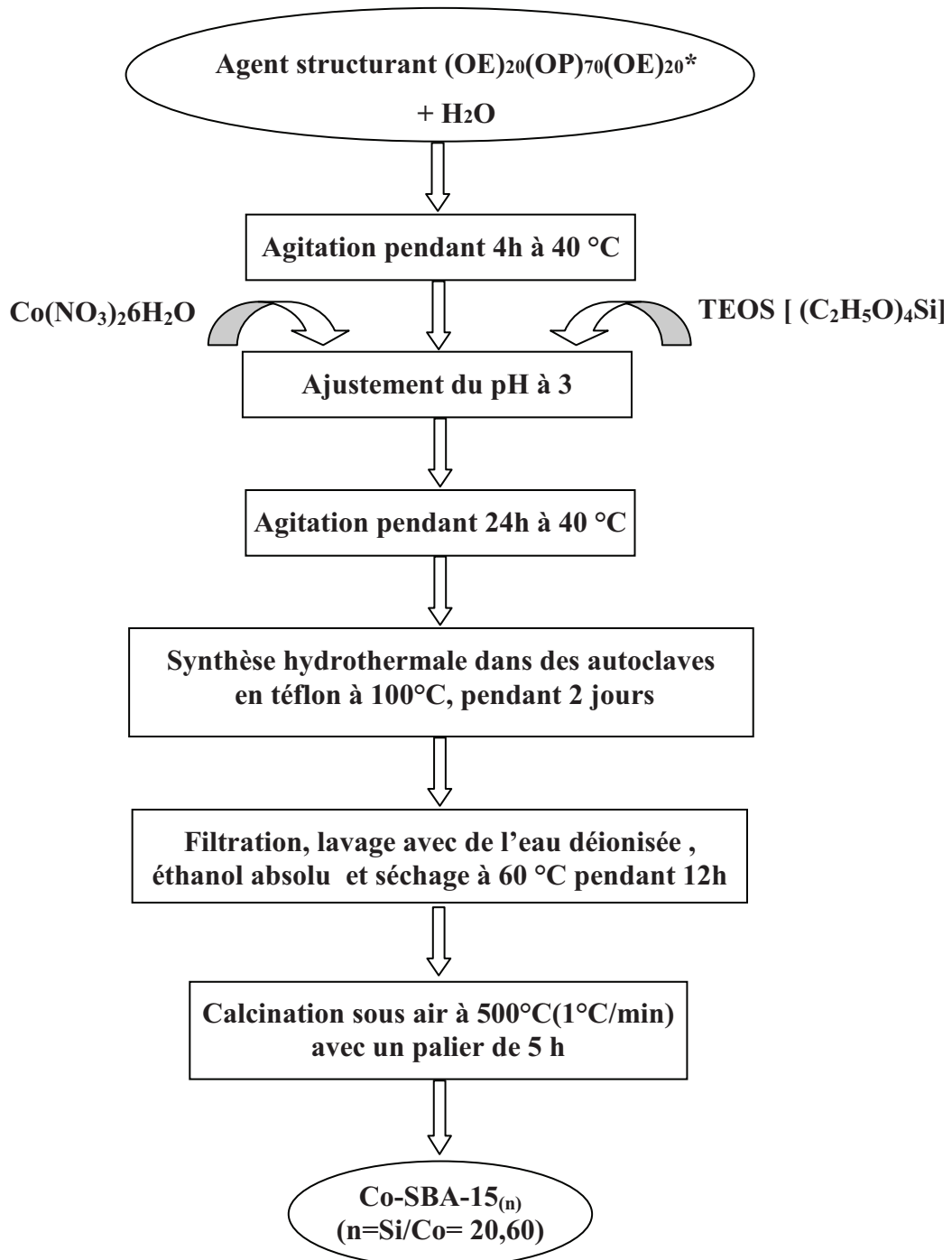


Figure III.12 : Protocole de synthèse des matériaux Co-SBA-15_(n) en milieu acide
*(OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène)

IV.2 Caractérisation :

IV.2.1 Etude par diffraction des rayons X :

La figure III.13 présente les diffractogrammes des matériaux SBA-15, Co-SBA-15_(n) (n=Si/Co=20,60) synthétisés par la voie hydrothermale en milieu acide (pH=3).

Les diffractogrammes aux petits angles montrent la réflexion 100 traduisant la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux et les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace.

Aux grands angles, les diffractogrammes des matériaux Co-SBA-15 montrent la présence de quatre pics (30.73° ; 37.92° ; 44.17° ; 64.82°) caractéristiques de Co₃O₄ [5].

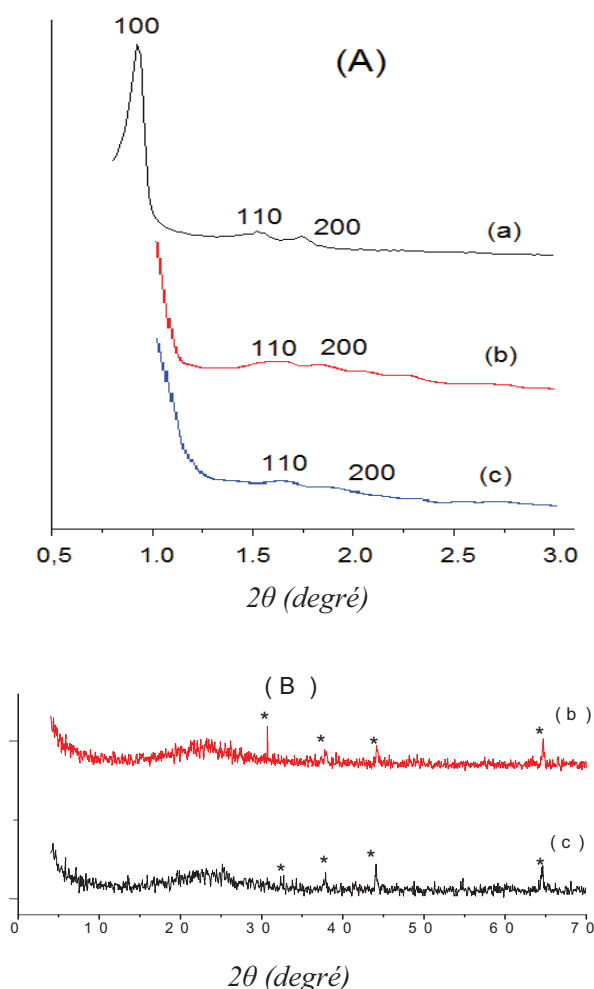


Figure III.13 : Caractérisation par diffraction des rayons X

(A): aux petit angles; (B): aux grand angles

(a): SBA15 ; (b):Co-SBA15₍₂₀₎ ; (c): Co-SBA15₍₆₀₎

IV.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible :

Les spectres DR-UV-Visible des matériaux Co-SBA-15(20), Co-SBA-15(60) sont représentés sur la figure III.14

Les spectres DR-UV-Visible des échantillons Co-SBA-15_(n) (n= 20 ; 60) montrent la présence de deux bandes d'absorption (520, 670 nm) suggérant que le cobalt est en coordination tétraédrique dans le réseau silicique [2, 18]. Il est à noter que l'intensité des pics est très faible comparée à celle des matériaux préparés à pH=6; ce résultat peut s'expliquer par une incorporation plus faible du cobalt dans le réseau silicaté et ceci à cause de la forte acidité du milieu de synthèse (pH=3).

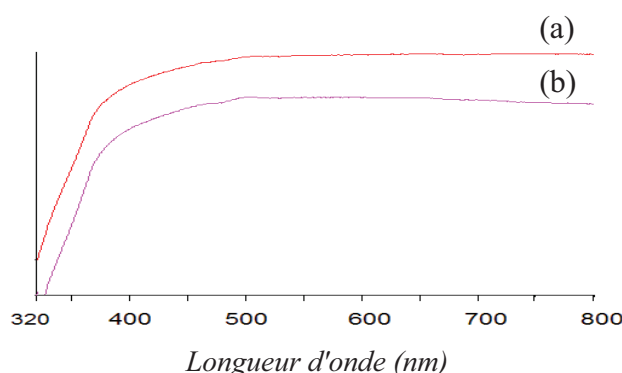


Figure III.14: Caractérisation par spectroscopie UV visibles des matériaux
(a): Co-SBA-15₍₂₀₎ ; (b):Co-SBA-15₍₆₀₎

IV.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

Les spectres FTIR des matériaux SBA-15, Co-SBA-15 de rapports Si/Co=20 et 60 sont représentés sur la Figure III.15. Les nombres d'onde des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.3.

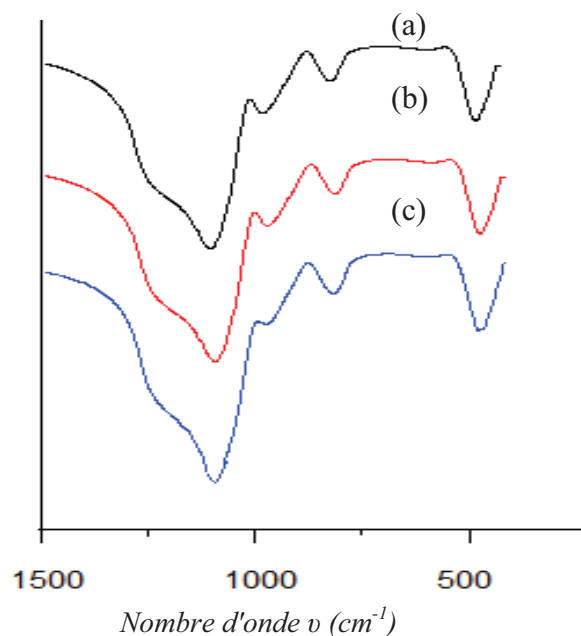


Figure III.15: Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux
(a): SBA-15 ; (b): Co-SBA-15₍₂₀₎ ; (c) Co-SBA-15₍₆₀₎

Tableau III.3 : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et Co-SBA-15_(n)

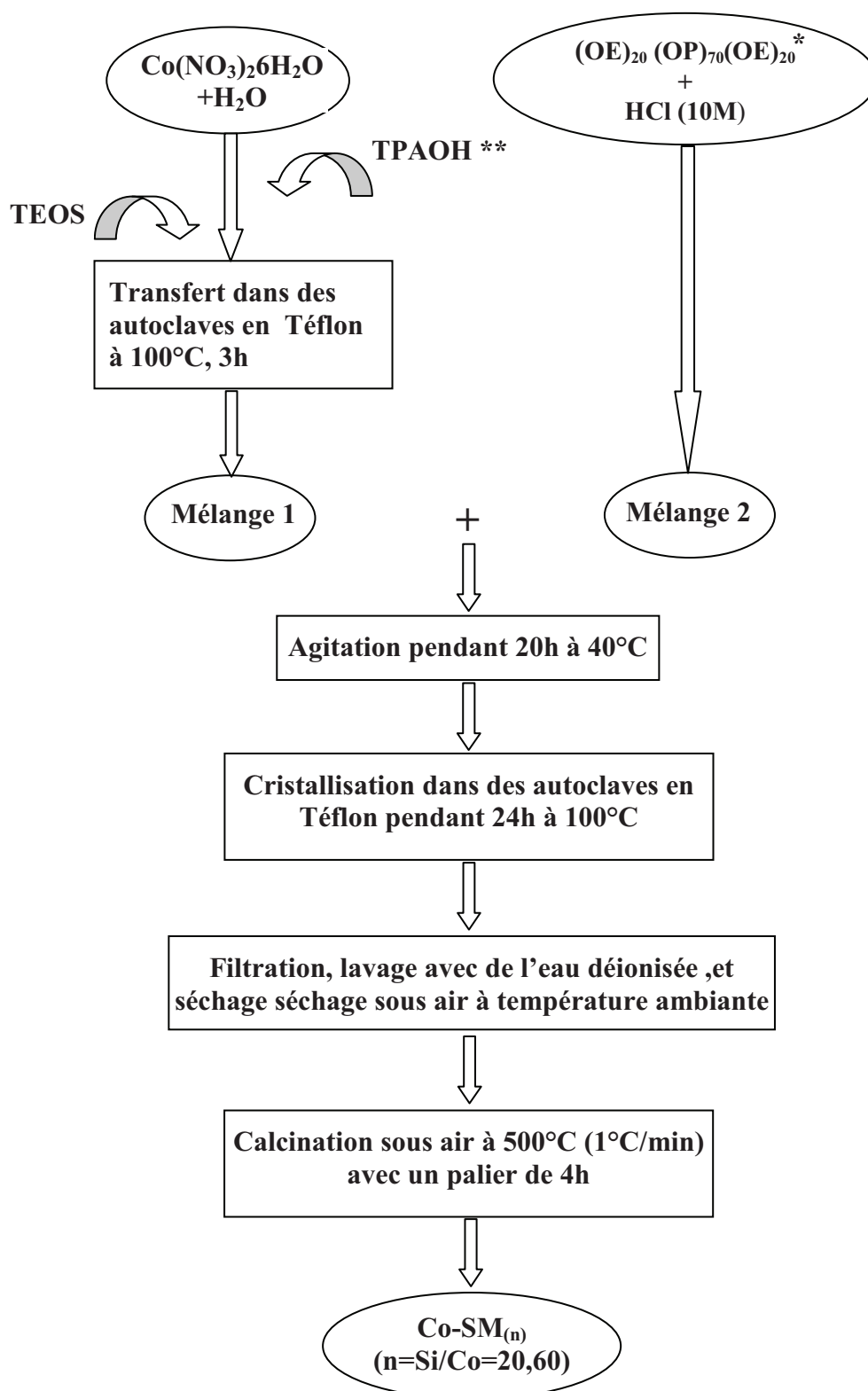
		ν (cm^{-1})	
Echantillon	SBA-15	Co-SBA-15	
Si/Co		20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1079.16	1077.73
Bande de vibration Si-OH	954.8	959.98	959.98
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	807.2	805.07	805.77
Bande de déformation Si-O-Si	471	461.96	461.92

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux Co-SBA-15. Il faut cependant noter le déplacement de la bande d'élongation asymétrique vers les nombres d'onde plus faible pour les échantillons Co-SBA-15 ce qui peut s'expliquer par l'échange de Si par Co comme nous l'avons déjà expliqué précédemment. Il est important de

remarquer que le déplacement de cette bande vers les nombres d'ondes plus faible est moins important que dans le cas des échantillons synthétisés à pH plus élevé (pH=6) . Ce resultat peut s'expliquer par le fait que la quantité de cobalt insérée dans le reseau silicaté est plus faible que celle insérée à pH=6.

V Préparation et caractérisation des matériaux mésoporeux par assemblage
de nanoparticules CoMFI:

V.1 Synthèse des matériaux mésoporeux Co-SM:

Figure III.16 : Protocole de synthèse des matériaux Co-SM_(n) par assemblage de nanoparticules CoSI

* (OE : oxyde d'éthylène ; OP : oxyde de propylène)

** TPAOH : tétrapropyl ammonium hydroxyle

V.2 Caractérisation:

V.2.1 Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15 , Co-SM_(n) synthétisés par assemblage de nanoparticules de zéolithe CoMFI autour du copolymère tribloc sont représentés sur la figure III.17.

Les diffractogrammes aux petits angles ne montrent que la réflexion 100 traduisant la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont difficiles à discerner ; la présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée.

Aux grands angles, les diffractogrammes des matériaux Co-SM_(n) montre la présence de trois pics (37.5°, 44.3°, 64.5°) caractéristiques de Co₃O₄. L'intensité des pics est très faible pour le matériau Co-SM₍₆₀₎.

Notons également que la diffraction des rayons X pour des valeurs de 2θ comprises entre 10° et 60° exclue la formation de phase zéolithique [6], les matériaux Co-SM_(n) sont donc purement mésoporeux.

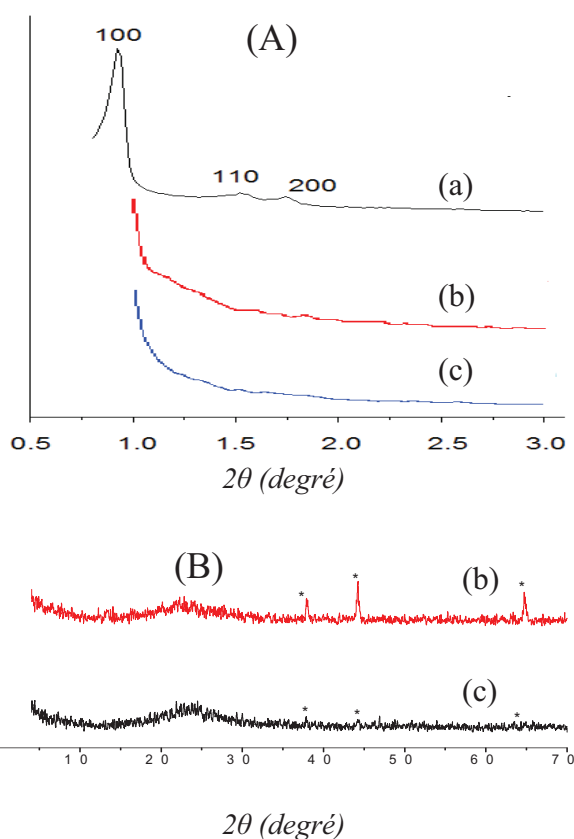


Figure III.17: Caractérisation par diffraction des rayons X
(A): aux petits angles; (B): aux grands angles
(a):SBA15 ; (b):Co-SM₍₂₀₎ ; (c):Co-SM₍₆₀₎

V.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible :

Sur la figure III.18 sont présentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des deux échantillons Co-SM₍₂₀₎ et Co-SM₍₆₀₎ calcinés. Les spectres sont caractérisés par la présence de trois bandes aux environs de 520 nm ; 580 nm et 650 nm. Ces bandes sont attribuées à la présence de Co²⁺ en coordination tétraédrique [1,2]. L'absorbance dans le domaine 500-680 nm est une caractéristique de Co²⁺ dans des sites isolés [2].

Le spectre montre également la présence d'une bande aux environs de 465 nm caractéristique de Co²⁺ dans un environnement octaédrique. Il est à noter que l'intensité des bandes d'absorption des Co-SM augmente quand la teneur en cobalt augmente.

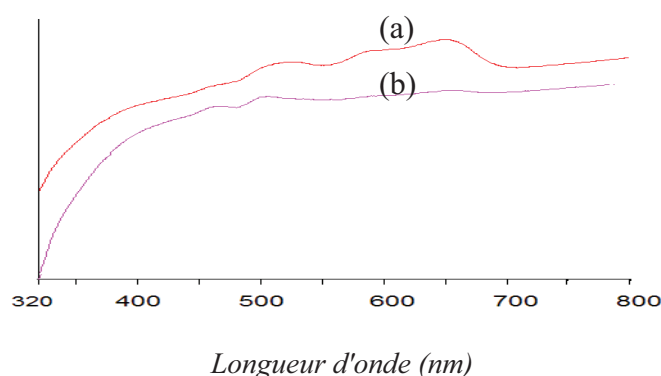


Figure III.18 : caractérisation par spectroscopie UV visibles des matériaux
(a): Co-SM₍₂₀₎ calciné ; (b): Co-SM₍₆₀₎ calciné

V.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

Les spectres IR des matériaux SBA-15 calciné, Co-SM₍₂₀₎ et Co-SM₍₆₀₎ sont représentés dans la Figure III.19. Les nombres d'onde des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau 4.

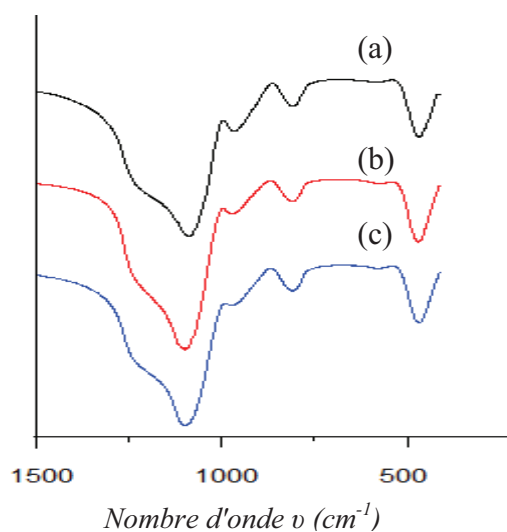


Figure III.19 : Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux
(a): SBA-15 ; (b): Co-SM₍₂₀₎ ; (c): Co-SM₍₆₀₎

Tableau III.4 : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 ,Co-SM_(n)

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	Co/SBA-15	
Si/Co		20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1089.11	1087.78
Bande de vibration Si-OH	954.8	962.83	964.18
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	807.2	800.34	800.37
Bande de déformation Si-O-Si	471	462.65	462.62

On retrouve les mêmes bandes de vibration pour les matériaux SBA-15 et Co-SM_(n) avec en plus une bande à 550 cm⁻¹ pour les matériaux Co-SM et qui est attribuée aux anneaux à 5 cotés dans la zéolithe MFI. Ce résultat indique que les murs des matériaux Co-SM contiennent des unités primaires de zéolithe CoMFI.

VI Préparation et caractérisation du matériau oxyde de cobalt mésoporeux:

VI.1 protocole de synthèse:

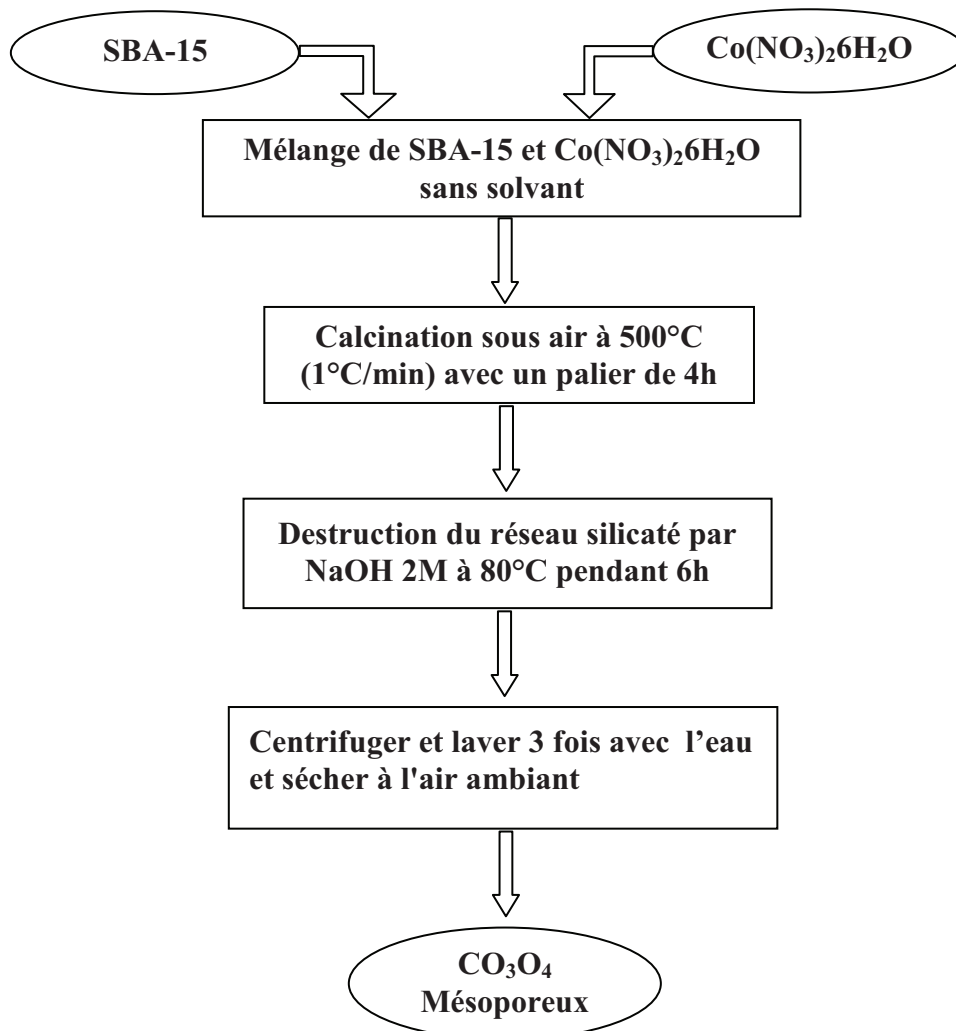


Figure III.20 : Protocole de synthèse du matériau Co_3O_4 mésoporeux par la méthode solide-liquide.

VI.2 Caractérisation:

VI.2.1 Etude par diffraction des rayons X :

La figure III.21 présente le diffractogramme du matériau mésoporeux Co_3O_4 après élimination de la SBA-15 utilisée comme agent structurant.

Le diffractogramme aux petits angles de l'oxyde de cobalt mésoporeux (Figure III.21 (A)) ne montrent que la réflexion 100. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont de très faible intensité ce qui indique que la

mésosstructure est préservée tandis que l'arrangement ordonné diminue durant le processus de réplique.

Aux grands angles (Figure III.21 (B)), le diffractogramme du matériau Co_3O_4 mésoporeux montre la présence de sept pics à $2\theta = 31.52^\circ$, 37.27° , 39.31° , 45.14° , 56.11° , 59.91° et $65;65^\circ$ caractéristiques de Co_3O_4 [10].

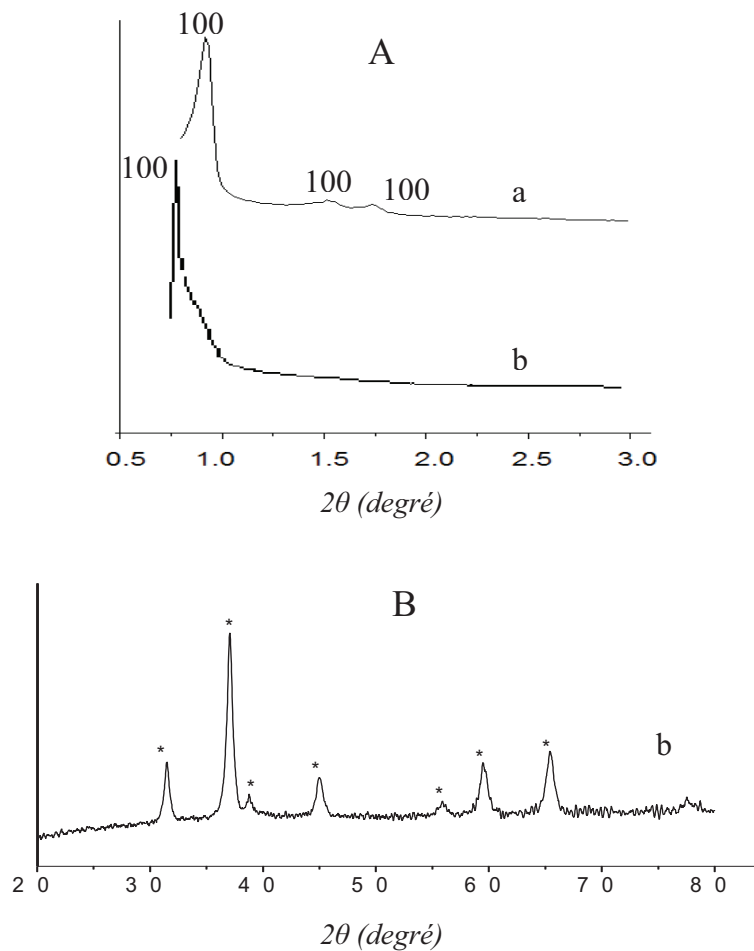


Figure III.21 : Caractérisation par diffraction des rayons X de l'oxyde de cobalt mésoporeux

(A): aux petit angles; (B) :aux grand angles

(a):SBA15 ; (b): Co_3O_4

VII Caractérisation des matériaux mésoporeux à base de cobalt par adsorption désorption d'azote et par absorption atomique:

Tableau III.4: surface spécifique et teneur en cobalt des matériaux préparé

Matériaux	Surface spécifique (m ² /g)		Teneur en cobalt (w%)	
	Si/Co=20	Si/Co=60	Si/Co=20	Si/Co=60
Co/SBA15 _(n) (<i>Post-synthèse</i>)	647	632	3.7	1.5
Co-SBA15 _(n) (<i>pH=6</i>)	686	669	0.33	0.28
Co-SBA15 _(n) (<i>pH=3</i>)	718	702	0.031	0.023
Co-SM _(n)	411	421	0.98	0.49
Co ₃ O ₄	78		-	
SBA15	960		-	

Les surfaces spécifiques des matériaux mésoporeux à base de cobalt, via les stratégies post-synthétique, synthèse directe à pH=3 et 6, sont de même ordre de grandeur et sont plus faibles que celle du matériau purement silicaté SBA-15 (960 cm⁻¹) ce qui peut être expliqué par le blocage des pores par les espèces de cobalt les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption de l'azote.

Notons que les matériaux mésoporeux à base de cobalt obtenus par assemblage de nanoparticule CoMFI ont des surfaces spécifiques bien plus faibles que celles des matériaux précédents. La faible surface obtenue pour les matériaux synthétisés par assemblage de CoMFI peut s'expliquer par le fait que ces matériaux sont moins bien ordonnés comme cela a été montré par DRX.

Il est également important de noter que l'oxyde de cobalt mésoporeux a une surface nettement inférieure à celle de la SBA-15 ce qui peut être expliqué en partie par le fait que l'oxyde de cobalt est juste la réplique du système poreux de la SBA-15, la surface externe de Co₃O₄ est réduite comparativement à celle de la SBA-15. D'autre part, le sel précurseur utilisé est le nitrate de cobalt, les ions nitrates génèrent lors de la calcination oxydative des oxydes d'azote qui peuvent détruire partiellement le matériau comme cela a été observé pour les matériaux siliciques [19].

La teneur en cobalt des catalyseurs a été analysée par absorption atomique (tableau III.4). Les quatre méthodes de préparation ont permis de synthétiser des catalyseurs avec

différentes teneur en cobalt. La différence en teneur de cobalt pourrait être expliquée par les conditions particulières de synthèse des catalyseurs. La quantité de cobalt introduite dans les matériaux Co-SBA-15 synthétisées en milieu acide (à pH=3) est très faible comparativement aux matériaux Co-SBA-15 synthétisées en milieu faiblement acide (à pH=6) car sous des conditions acides les espèces métalliques reste en solution et par conséquent l'incorporation est très faible.

La teneur en cobalt des matériaux de type CoSM préparé en deux étapes est supérieur à celles des matériaux Co-SBA-15 préparé en une seule étape (pH=3; 6), ce ci peut être dû à la forte incorporation des espèces métalliques dans les unités primaires MFI durant la première étape qui aurait lieu en milieu basique ($(C_3H_7)_4N^+OH^-$).

Notant également que la quantité de cobalt utilisée est presque totalement introduite dans les matériaux préparés par voie post-synthétique (imprégnation), quelle que soit la quantité utilisée en raison de la forte surface spécifique ($960m^2/g$) du support SBA-15 .

VIII Conclusion:

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que l'introduction du cobalt dans le matériau mésoporeux SBA-15 par la voie post-synthèse, n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier et ceci quel que soit le rapport Si/Co utilisé dans le gel de synthèse. A l'inverse l'introduction du cobalt par synthèse hydrothermale dans un milieu à pH =6 bien supérieur à celui du point isoélectrique du silice (pH =2) engendre une structure moins bien ordonnée que celle du matériau purement silicaté SBA-15 et celui synthétisé à pH= 3. Il est à noter que les matériaux Co-SBA-15 préparés à pH=6 sont probablement engendrés via un mode de structuration différent de celui de la SBA-15 et Co-SBA-15 synthétisés à pH =3. Il faut néanmoins noter que la synthèse à pH=6 conduit à une interaction plus importante du cobalt dans le réseau silicaté.

La synthèse des matériaux siliciques à base de cobalt par assemblage de nanoparticules de CoMFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc $(OE)_{20}(OP)_7(OE)_{20}$ (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) en milieu acide conduit à des matériaux purement mésoporeux de structure hexagonale présentant des surfaces spécifiques assez importantes et des parois renfermant des unités de zéolithe MFI ce qui va conférer aux matériaux une meilleure stabilité faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide ; cette meilleure stabilité va

sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives ; la lixiviation des espèces actives constitue l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolytiques des oxydants (H_2O_2 , ROOH).

La synthèse de l'oxyde de cobalt en utilisant la SBA-15 comme agent structurant conduit à un matériau mésoporeux de surface spécifique bien inférieure à celle de la SBA-15 ; Il faut cependant noter que l'intérêt pratique de ce type de matériau réside dans le fait que la charpente mésoporeuse en fait un catalyseur autosupporté et donc nul besoin d'un support additionnel et par conséquent les propriétés catalytiques ne seront pas réduites.

Références bibliographiques:

- [1]: Z.Lou , R.Wang , H.Sun , Y.Chen, Y.Yang, *Micro.Meso.Mater*, **110** (2008) 347
- [2]: H.Cui,Y.Zhang,Z.Qiu,L.Zhao,Y.Zhu, *Appl.Catal B: Env* **101** (2010) 45
- [3]: L.Li, H.Li,C.Jin,X.Wang,W.Ji,T.vander Knaap,R.Stoel.C.T.Au, *Catal.Lett.* **136** (2010) 20
- [4]: A.Martínez, C.López, F.Márquez,I.Díaz , *J.Catal.* **220** (2003) 486
- [5]: Y. Wang, M. Noguchi, Y. Takahashi, Y. Ohtsuka, *Catal. Today* **68** (2001) 3
- [6]: B.Li, X.Li , J.Xu, X.Pang , X.Gao, Z.Zhou, *J.Colloid.Interf.Sci.* **346** (2010) 199.
- [7]: Sujandi, E.A.Prasetyanto, S.Han, S.Park, *Bull. Korean.Chem. Soc.* **27** (2006) 1381.
- [8]: P.Lanzafame ,S. Perathoner ,G. Centi ,F. Frusteri, *J.Porous.Mater.* **14** (2007) 305.
- [9]: B.Shrikant, A.P. Singh, *J.Mol.Catal A: Chem* **266** (2007) 118.
- [10]:P.Shu, J.Ruan, C.Gao , H.Li , S.Che, *Micro.Meso.Mater.* **123** (2009) 314.
- [11]:W. Yue, W. Zhou, *Chem. Mater.* **19** (2007) 2359.
- [12]:P.Todorova,V.Parvulescu,G.Kadinov,K.Tenchev,S.Somacescu,B-L.Su ,
Micro.Meso.Mater. **113** (2008) 22.
- [13]:(a) X.J. Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2694;
(b) A. Jentys, N.H. Pham, H. Vinek, *J. Chem. Soc., Faraday. Trans.* **92** (1996) 3287;
(c) C. Zhang, W. Zhou, S. Liu, *J. Phys. Chem. B.* **109** (2005) 24319.
- [14]:D. Zhao,Q. Huo, J. Feng, B.F. Chmelka,G.D. Stucky, *J. Am. Chem. Soc.* **120** (1998) 6024.
- [15]:H.Ma, J. Xu, C.Chen, Q.Zhang, J.Ning, H.Miao, L.Zhou, X.Li, *Catal.Lett.* **113** (2007) 104.
- [16]:A.Szegedi, M.Popova ,C.Minchev, *J.Mater.Sci* **44** (2009) 6710.
- [17]:H. Kosslick, G. Lischke, G. Walther, W. Storek, A. Martin et R. Fricke,
Micro.Mater. **9** (1997) 133
- [18]:Q.Zhao, X.Zhou,M.Ji,H.Ding,T.Jiang,C.Li,H.Ying , *Appl.Surf.Sci.* (2010) 1
- [19]:M.J.Liepmann ,N.Neuroth , *The properties of Optical Glass* , 290 .

Chapitre IV

Synthèse et caractérisation

des matériaux

mésoporeux à base de vanadium

I Introduction :

Les Tamis moléculaires mésoporeux à base de vanadium ont été trouvés très actifs en catalyse d'oxydation. Toutefois, l'activité et la sélectivité de ces matériaux sont sensibles à la méthode de préparation.

La première synthèse hydrothermale d'un composé mésoporeux V-MCM-41 a été décrite par l'équipe de A. Sayari [1]. Environ une année plus tard, ces mêmes auteurs rapportaient la formation d'une variété V-HMS [2] obtenue à température ambiante en utilisant une amine partiellement protonnée comme agent structurant.

Lee *et al.*[3] ont préparé un matériau V-MCM41 par traitement hydrothermal en utilisant comme sel précurseur $\text{VO}(\text{SO})_4\cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Neumann *et al.*[4] ont également préparé un catalyseur du même type en utilisant un complexe métallocène du vanadium $\text{VO}(\text{acac})_2$. Ces auteurs obtiennent des catalyseurs capables d'oxyder à température ambiante des hydrocarbures comme le cyclooctène, le diméthylcyclohexane ou le benzène. Cependant les rendements restent faibles par rapport à d'autres types de matériaux.

Jermy *et al.*[5] ont montré que le matériau mésoporeux cubique V-Kit-6, préparé par synthèse directe, est très actif dans la réaction d'oxydation du cyclohexane.

Les diagrammes de diffraction des rayons X d'échantillons pulvérulents de V-MCM-41 montrent la présence d'un pic principale (100) et des réflexions de Bragg d'ordre supérieur qui peuvent être plus ou moins bien définies [1, 6,7].

Le choix du précurseur de vanadium semble être de première importance. Dans le cadre de la synthèse des matériaux V-MCM-41 préparés par voie hydrothermale; les travaux de P.Selvam *et al.*[8] ont montré que sous les mêmes conditions de synthèse, l'utilisation d'un précurseur de vanadium tétravalent (sulfate de vanadyle, acétylacétonate de vanadyle) permet d'incorporer une grande quantité d'espèces de vanadium dans la matrice silicatée comparativement aux matériaux préparés en utilisant comme sel précurseur de vanadium le vanadate de sodium et le vanadate d'ammonium (vanadium pentavalent). La source de vanadium tétravalent produit des espèces monomériques VO_4^{3-} tandis que celle du vanadium pentavalent produit les espèces monomériques et dimériques (VO_4^{3-} , $\text{V}_2\text{O}_7^{2-}$). Il semble probablement que l'espèce dimère empêche l'incorporation du vanadium dans la matrice et donc une partie des ions de vanadium reste en solution.

Au cours des dernières années, l'optimisation de la synthèse de matériaux de structure hexagonale SBA-15 et son activation catalytique a attiré une attention considérable.

Malgré son potentiel, il n'y a que peu de rapports sur la synthèse directe de V-SBA-15 en raison de la difficulté à introduire des ions métalliques dans la SBA-15 à cause des conditions hydrothermales fortement acides.

Les matériaux mésoporeux V-SBA-15 ont été préparés par voie hydrothermale dans des milieux avec différentes valeurs de pH (pH = 1...3) [9]. Les résultats montrent que la valeur du pH du milieu réactionnel joue un rôle important sur le degré d'incorporation et sur l'état de coordination des espèces de vanadium incorporées dans la SBA-15. L'augmentation du pH entraîne la diminution de la formation de l'oxyde de vanadium cristallin et l'accroissement des espèces de vanadium incorporées avec du vanadium en coordination tétraédrique (V^{5+}) et en coordination pyramidale à base carrée (VO^{2+}); à pH=3, les espèces de vanadium sont principalement incorporées dans la charpente et forment des sites acides forts. A pH plus faible, la teneur en oxyde de vanadium augmente et celle des espèces en coordination tétraédrique diminue ce qui entraîne des sites acides plus faibles.

M.Selvaraj et al.[10] ont synthétisé les matériaux V-SBA-15 par voie hydrothermale en ajustant le pH au dessus de 2 (point isoélectrique de la silice) et en utilisant comme sel précurseur le sulfate de vanadyle; le matériau V-SBA-15 synthétisé à pH=5 s'est révélé très actif, très stable dans l'oxydation du cyclododecane et très sélectif en cyclododecanone.

La déshydrogénation oxydante du propane sur des catalyseurs V-SBA-15 (préparées par voie directe) a été étudiée par Ying et al. [11]. Les résultats montrent que les catalyseurs V-SBA-15 sont plus actifs et plus sélectifs en propène comparativement à V/SBA-15 et V/SiO₂ préparées par voie post-synthétique.

La présence du vanadium au sein des matrices mésoporeuses a été mise en évidence par l'emploi de plusieurs techniques. Les spectres UV-visible de V-HMS montrent deux bandes qui se situent à environ 380 et 265 nm [2,12,13]. La première correspondrait à une transition de transfert de charges pour un centre V^{5+} dans un environnement tétraédrique déformé constitué par une liaison courte V=O et de trois liaisons V-O plus longues. La deuxième en revanche, serait attribuable à une entité V^{5+} dans un environnement tétraédrique. Autrement dit, il existerait deux sites d'insertion pour le vanadium. Cette observation a également été effectuée par Lun et al.[7] dans le cadre des matériaux V-MCM-41. Ces auteurs soulignent que dans la mesure où leur précurseur est un sel V^{4+} (trihydrate de sulfate de vanadyle), la plupart des espèces V^{4+} ont été oxydées en V^{5+} durant la synthèse. Précisons que des échantillons calcinés puis hydratés montrent en plus de la transition à 275 nm deux absorptions supplémentaires à 415 et 450 nm. Les auteurs attribuent ces dernières

respectivement à du V^{5+} en coordination pyramidale à base carrée et à du V^{5+} en coordination octaédrique déformée. Ces géométries peuvent s'expliquer en prenant en considération la coordination de molécules d'eau donnant ainsi des espèces penta et hexacoordonnés. Un point important est que l'absorption à environ 275 nm reste constante lorsque l'échantillon est hydraté: il existe donc des sites inaccessibles du vanadium à l'intérieur des murs.

L'insertion de vanadium dans des matériaux type MCM-48 (décrits par une symétrie cubique) a été réalisée par Zhang et al. [14]. Le métal adopterait une configuration tétraédrique ainsi qu'en témoigne la présence d'un seul pic à environ -530 ppm en RMN du vanadium 51.

Le problème majeur rencontré lors de l'utilisation des solides mésoporeux V-HMS, V-MCM41; et V-SBA15 en catalyse d'oxydation est celui du lessivage du vanadium. Il convient en effet de s'assurer que les catalyseurs sont réellement hétérogènes et que des espèces actives ne sont pas passées en solution. Sayari et al. , ont donc utilisé une méthode consistant à faire réagir dans un premier temps le catalyseur avec l'agent oxydant (H_2O_2) à 353°K pendant 2 heures dans un solvant (eg , l'eau, l'éthanol ou l'acétonitrile) [2,12]. Après récupération du catalyseur, un substrat est ajouté au filtrat en présence de H_2O_2 . L'ensemble ne montre aucune activité catalytique. En revanche, durant l'oxydation du 2,6 di-Tert-butylphenol en présence de peroxyde d'hydrogène, la plupart du vanadium se retrouve en solution. ainsi, le lessivage n'est pas nécessairement dû au solvant, il peut être induit par le substrat donc par l'acte catalytique [2,12]. L'agent oxydant joue de même un rôle très important : H_2O_2 dilué provoquerait un lessivage beaucoup plus important du vanadium que TBHP [12]. Newman et al. [4] ont également constaté avec des préparations V-MCM41, que non seulement il se produisait une décomposition non productive de H_2O_2 , et ce , même à température ambiante, mais qu'en plus , pratiquement tout le vanadium passait en solution durant la réaction. Par opposition, l'emploi de TBHP permettrait d'éviter ce lessivage.

Les HMS purement siliciques ont également été utilisées en tant que supports pour l'imprégnation par des entités formées à partir du sulfate de vanadyle, $VO_2SO_4 \cdot 5H_2O$, ou de l'alcoolate $VO(i-OC_3H_7)_3$ [12]. Les interactions de ces entités avec le support silicique doivent être certainement faibles, puisque le solide devient très rapidement inactif, tandis que le filtrat issu du test catalytique permet des conversions élevées, indiquant le lessivage du vanadium.

Se basant sur les résultats obtenus par les spectrométries RPE, UV-Visible et Raman, Luan et Keven [15,16] ont étudié les structures moléculaires des espèces oxo du vanadium

résultant de l'imprégnation d'échantillons mésoporeux par une solution aqueuse de vanadyle. Selon le type du support, la nature des interactions n'est pas la même. Ainsi, pour des supports purement siliciques ou aluminosiliciques ou ceux du type Ti-MCM-41 ; Zr- MCM-41, il y a formation, dans un premier temps, d'ions VO^{2+} mobiles rattachés au support par une liaison faible V-O-Si. Après calcination, le vanadium est complètement oxydé en V^{5+} et adopte une configuration tétraédrique avec une liaison $\text{V}=\text{O}$ et trois liaisons V-O selon le modèle de la figure IV.1, dont l'origine est liée aux interactions fortes vanadium /oxygène de silanols ou oxygène de surface liés au titane ou au zirconium. Le spectre Raman de ces matériaux calcinés montre une bande intense à 1033 cm^{-1} révélatrice de la présence d'une liaison $\text{V}=\text{O}$.

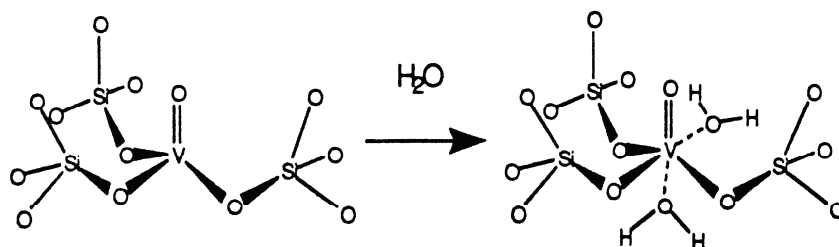


Figure IV.1 : Représentation schématique de la localisation du vanadium dans les solides V- HMS et de l'interaction eau-centre V^{5+} (d'après Sayari et al.[13])

Concernant les supports mésoporeux à base de titane, les auteurs montrent qu'il existe une forte interaction du vanadium avec les atomes de titane superficiels du solide mésoporeux. Ces derniers immobilisent les espèces de vanadium et conduisent à l'oxydation des ions VO^{2+} en V^{5+} dès les premiers stades de l'imprégnation (donc avant les traitements thermiques).

Le greffage du vanadium à l'intérieur des pores d'un support de type MCM-48 (géométrie cubique) a été réalisé grâce à une méthode d'imprégnation à partir des matériaux mésoporeux et d'une solution anhydre de trisopropoxyde de vanadium dans l'hexane [17]. L'utilisation de la RMN du vanadium 51 et de la spectrométrie UV-visible révèle qu'en milieu anhydre, le métal serait en coordination pseudo-tétraédrique avec 3 liaisons V-O et une liaison $\text{V}=\text{O}$. Ces espèces peuvent être liées au support mésoporeux par une, deux ou trois liaisons Si-O-V ainsi que le montre la figure IV.2.

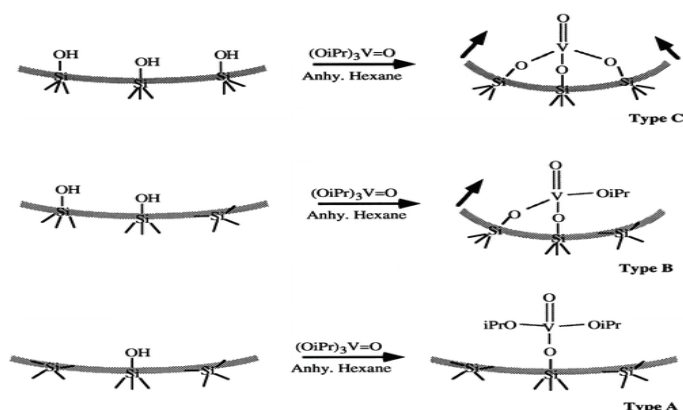


Figure IV.2 : modes de coordination possibles des espèces vanadiques sur les murs du support mésoporeux à partir de $\text{VO}(\text{Oi-Pr})_3$ (d'après Morey et al.[17]).

L'eau est habituellement un produit de la réaction d'oxydation sélective des alcanes. Aussi, la vapeur d'eau est souvent ajoutée à la charge pour améliorer les performances catalytiques. Hess et al.[18,19] ont étudié l'influence de l'eau sur la dispersion du vanadium supporté sur des matériaux purement siliciques SBA-15. En combinant les spectroscopies Raman, UV-visible et XPS (X ray-photoélectron spectroscopy), Hess [20] a montré que l'oxyde de vanadium/SBA-15 complètement hydraté renferme principalement les espèces V^{5+} avec une coordination du vanadium pseudo octaédrique. Après déshydratation, des espèces d'oxyde de vanadium, hautement dispersées avec du vanadium en coordination tétraédrique, sont formées.

Liu et al. [20] ont montré que la dispersion et la nature des espèces de vanadium dans le catalyseur $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ dépend fortement de la quantité de vanadium introduite. Dans l'échantillon déshydraté, pour une teneur en vanadium inférieure à 2.8%, le vanadium est principalement en coordination tétraédrique, une teneur en vanadium plus élevée entraîne la formation de V_2O_5 polymérique. La nature est le nombre des sites acides changent également en fonction de la quantité de vanadium introduite. Ces mêmes auteurs ont testé les matériaux $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ préparés dans la déshydrogénation oxydante du propane; les résultats obtenus ont été comparés à ceux obtenus en présence de V-MCM-41 et V- SiO_2 conventionnel. Les meilleures performances observées sur les catalyseurs $\text{VO}_x/\text{SBA-15}$ sont attribuées à la meilleure dispersion des espèces de vanadium et également à la faible acidité de surface de ces catalyseurs.

L'un des principaux objectifs de la catalyse hétérogène est d'établir une relation entre la structure et l'activité du catalyseur. Il est à noter que l'obtention de matériaux catalytiques ayant une composition et une distribution uniformes des sites actifs reste un défi pour les scientifiques. Une stratégie prometteuse pour produire des sites actifs uniformes à la surface du support consiste à greffer des précurseurs organométalliques qui sont ensuite transformés par des réactions chimiques en espèces actives [21-24].

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de préparer les matériaux V SBA-15 via différentes stratégies de synthèse et de suivre à l'aide des techniques de diffraction de rayons X, adsorption d'azote, spectroscopie infra-rouge à transformée de Fourier, UV-Visible leur évolution structurale et texturale selon différents modes de préparation :

- Introduction du vanadium par voie post-synthétique : V/SBA-15
- Introduction du vanadium par synthèse directe : V-SBA-15 par ajustement de pH (3 ; 6).
- Le matériau SBA-15 étant moins stable qu'une zéolithe , il nous a paru intéressant de préparer un matériau mésoporeux par assemblage de nanoparticules de VMFI autour du copolymère tribloc ((OE)₂₀(OP)₇(OE)₂₀ OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) ,surfactant utilisé pour la synthèse du matériau SBA-15.

II Préparation et caractérisation des Matériaux V/SBA15 par voie post-synthétique :

II.1 Synthèse des matériaux mésoporeux V/SBA-15:

Le protocole de synthèse est schématisé sur la figure IV.3.

La quantité de sulfate de vanadyle a été choisie de façon à obtenir les rapports Si/V =20 et 60; ces matériaux sont nommés respectivement V/SBA-15₍₂₀₎ ;V/SBA-15₍₆₀₎.

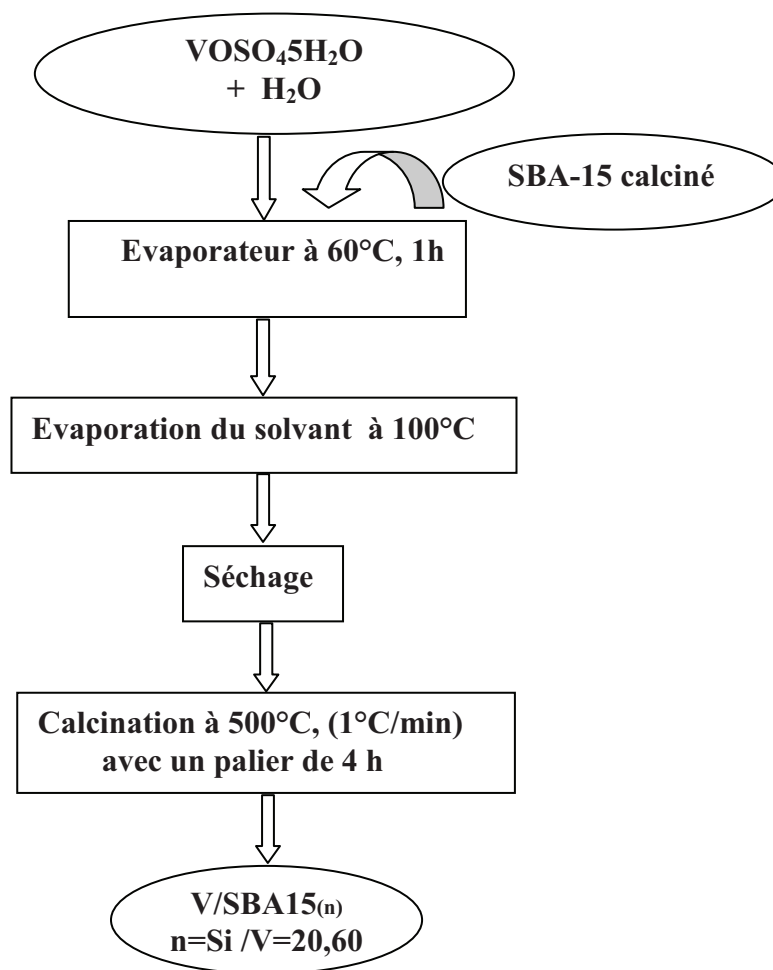


Figure IV.3 : protocole de synthèse des matériaux V/SBA15_(n) par voie post-synthétique

II.2 Caractérisation :

II.2.1 Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15 , V/SBA-15₍₂₀₎ et V/SBA-15₍₆₀₎ sont représentés dans la figure IV.4 .

Aux petits angles, les diffractogrammes des matériaux V/SBA-15_(n) (n= 20;60) et du matériau parent SBA-15 (figure IV.4 A) montrent la présence de trois pics de diffraction indexés avec

les indices de Miller (100), (110), (200) sur la base d'une maille hexagonale. La comparaison des diffractogrammes des matériaux V/SBA-15_(n) avec celui de la SBA-15 montre que la structure mésoporeuse de la SBA-15 est préservée après incorporation du vanadium et ceci quel que soit le rapport Si/V utilisé dans cette étude.

Aux grands angles, les diffractogrammes des matériaux V/SBA-15_(n) (fig.IV.4 B) montre la présence de deux pics à $2\theta = 38^\circ$ et 45° caractéristiques de V_2O_5 [25].

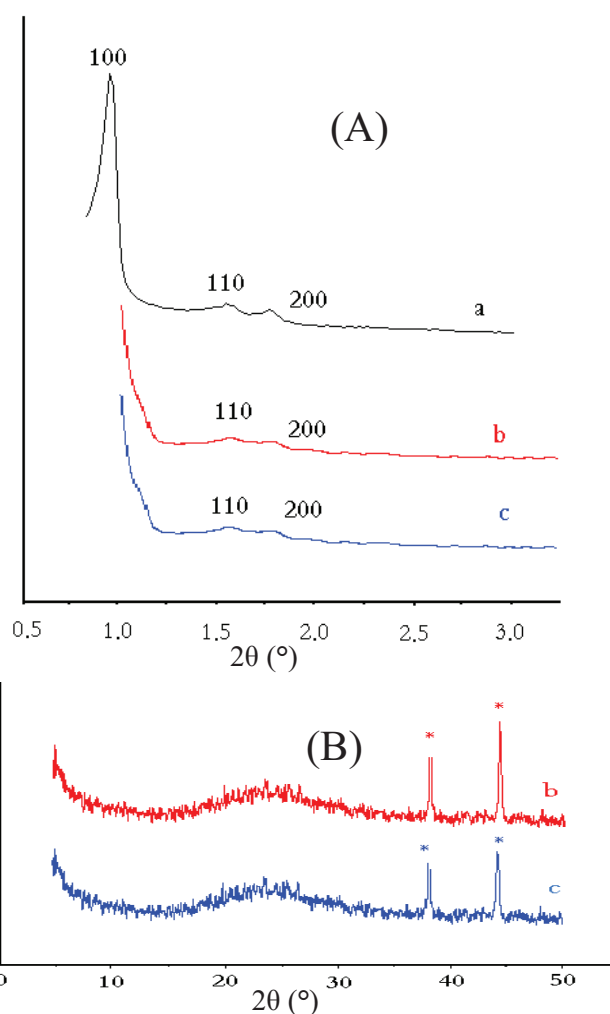


Figure IV.4: Caractérisation par diffraction des rayons X
(A): aux petit angles; (B): aux grand angles
(a): SBA15 ; (b): V/ SBA15₍₂₀₎ ; (c): V/ SBA15₍₆₀₎

II.2.2 Etude par adsorption d'azote :

Les isothermes d'adsorption et désorption d'azote des matériaux SBA-15 et V/SBA-15₍₂₀₎ sont représentées dans la figure IV.5.

Les matériaux SBA-15 et V/SBA-15₍₂₀₎ présentent une isotherme de type IV en accord avec la nomenclature de l'IUPAC [26]. Cette isotherme montre clairement une boucle d'hystérésis de type H1 ce qui est souvent obtenu avec des empilements rigides de particules sphériques de taille uniforme qui est clairement montré par la distribution étroite de la taille des pores qui est centrée à 7.6 nm pour la SBA-15 et 4 nm pour V/SBA-15₍₂₀₎ (figure IV.6). Le saut de condensation capillaire est abrupt, signifiant des tailles de pores homogènes.

Il faut cependant noter que la distribution poreuse est légèrement plus large dans le cas du matériau V/SBA-15₍₂₀₎.

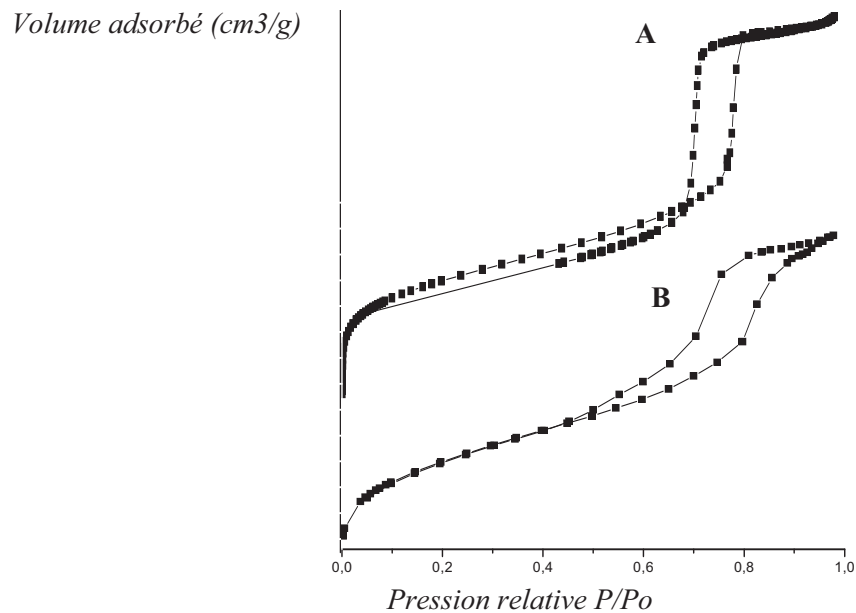


Figure IV.5: Isothermes d'adsorption-désorption des matériaux :
(A): SBA-15 calciné ; (B): V/SBA-15₍₂₀₎

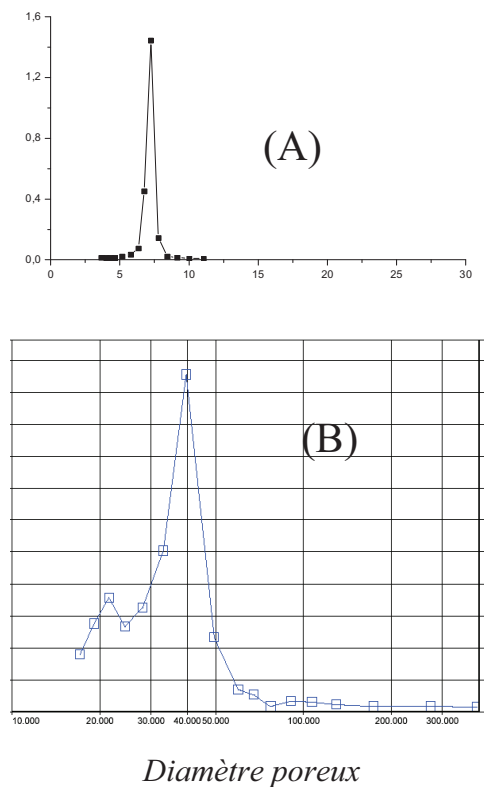


Figure IV.6 : Courbe de distribution poreuse (méthode BJH) des matériaux :
(A): SBA-15; (B): V/SBA-15₍₂₀₎

Les caractéristiques texturales des matériaux SBA-15 ; V/SBA-15₍₂₀₎ sont regroupées dans le tableau IV.1 ; ce dernier montre clairement que la surface spécifique et le volume poreux ont diminué après imprégnation du matériau mésoporeux SBA-15 par le sulfate de vanadyle ce qui confirme l'incorporation du vanadium dans ce matériau. En effet cette diminution de la surface spécifique et du volume poreux peut être attribuée à l'obstruction partielle des pores par les espèces de vanadium les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption d'azote.

Tableau IV.1 : caractéristiques texturales des matériaux mésoporeux SBA-15, V/SBA15₍₂₀₎

Matériau	Surface spécifique (m ² /g)	Volume Poreux (cm ³ /g)	Diamètre des pores (nm)
SBA-15	960	1.01	5.9
V/SBA-15 ₍₂₀₎	633	0.8	4

II.2.3 Etude par réflexion diffuse UV-Visible :

Nous avons mis en évidence la présence du vanadium au sein de la matrice mésoporeuse en utilisant l'UV-Visible à réflexion diffuse. En effet les spectres des matériaux V/SBA-15_(n) (n=Si/V =20 ,60) montrent deux bandes qui se situent à environs 265 nm et 380 nm, la première est attribuée à une entité V⁵⁺ dans un environnement tétraédrique tandis que la deuxième correspond à une transition de transfert de charge pour un centre V⁵⁺ dans un environnement soit pentagonal soit pseudo octaédrique à cause des interactions avec les molécules d'eau [27].

D'autres auteurs attribuent la bande à 380 nm à la présence des espèces de vanadium oligomériques, avec différents degrés d'oligomérisation [9,28]. L'absence de bandes d'absorption dans le domaine 600-800 nm est attribuée à la transformation complète de V⁴⁺ en V⁵⁺ durant la synthèse ou à la faible concentration de V⁴⁺ [5, 29,30].

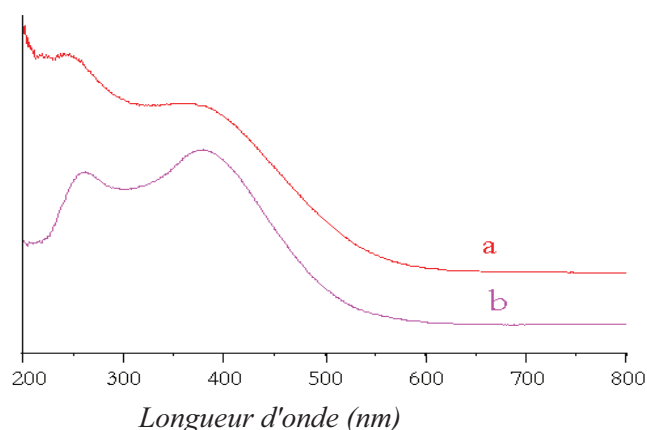


Figure IV.7 : caractérisation par spectroscopie UV visible des matériaux

(a): V/SBA-15₍₂₀₎ calciné **(b):** V/SBA-15₍₆₀₎ calciné

II.2.4 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

Les spectres IR des matériaux SBA-15 calciné et V/SBA-15_(n) de rapports Si/V=20 et 60 sont représentés par la figure IV.8. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau IV.2.

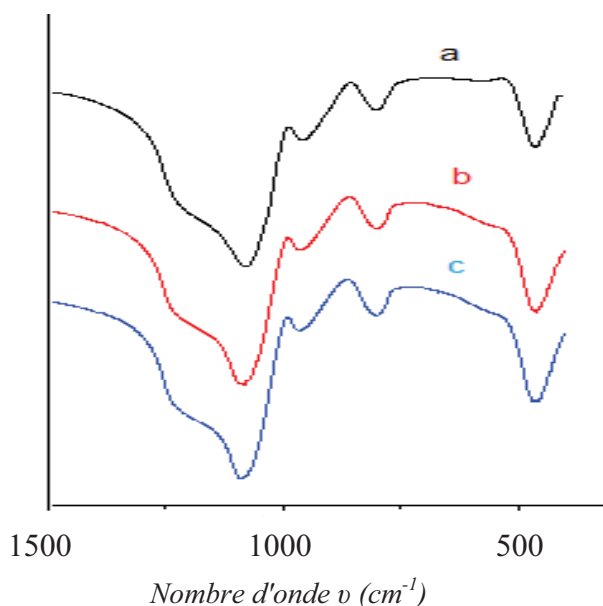


Figure IV. 8 : Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux :
(a): SBA-15 calciné ; (b): V/SBA-15₍₂₀₎; (c): V/SBA-15₍₆₀₎.

Tableau IV.2 : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et V/SBA-15_(n).

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	V/SBA-15	
Si/V	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1084	1086
Bande de vibration Si-OH	959	963	962
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	801	798	803
Bande de déformation Si-O-Si	462	462	465

Les spectres de ces matériaux sont similaires à celui de la silice amorphe.

Le tableau montre la présence des mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux V/SBA-15. La bande autour de 960 cm⁻¹ a été attribuée à la vibration Si-OH dans le matériau SBA-15 purement silicaté et elle est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée avec la présence d'ions métalliques. Le déplacement de la bande d'élongation asymétrique Si-O-Si vers les nombres d'onde plus élevés après introduction du vanadium peut s'expliquer par la distorsion du réseau suite à l'insertion dans la matrice silicatée d'un hétéroélément comme cela a été observé par d'autres auteurs dans le cas du gallium [35].

III Préparation et caractérisation des Matériaux V-SBA15 par voie hydrothermale en milieu faiblement acide à pH=6:

III.1 Synthèse des matériaux mésoporeux V-SBA-15:

Les matériaux V-SBA15 ont été préparés par synthèse hydrothermale en milieu faiblement acide (figure IV.9) La quantité de sulfate de vanadyle a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports Si/V =20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement V-SBA15₍₂₀₎ et V-SBA15₍₆₀₎.

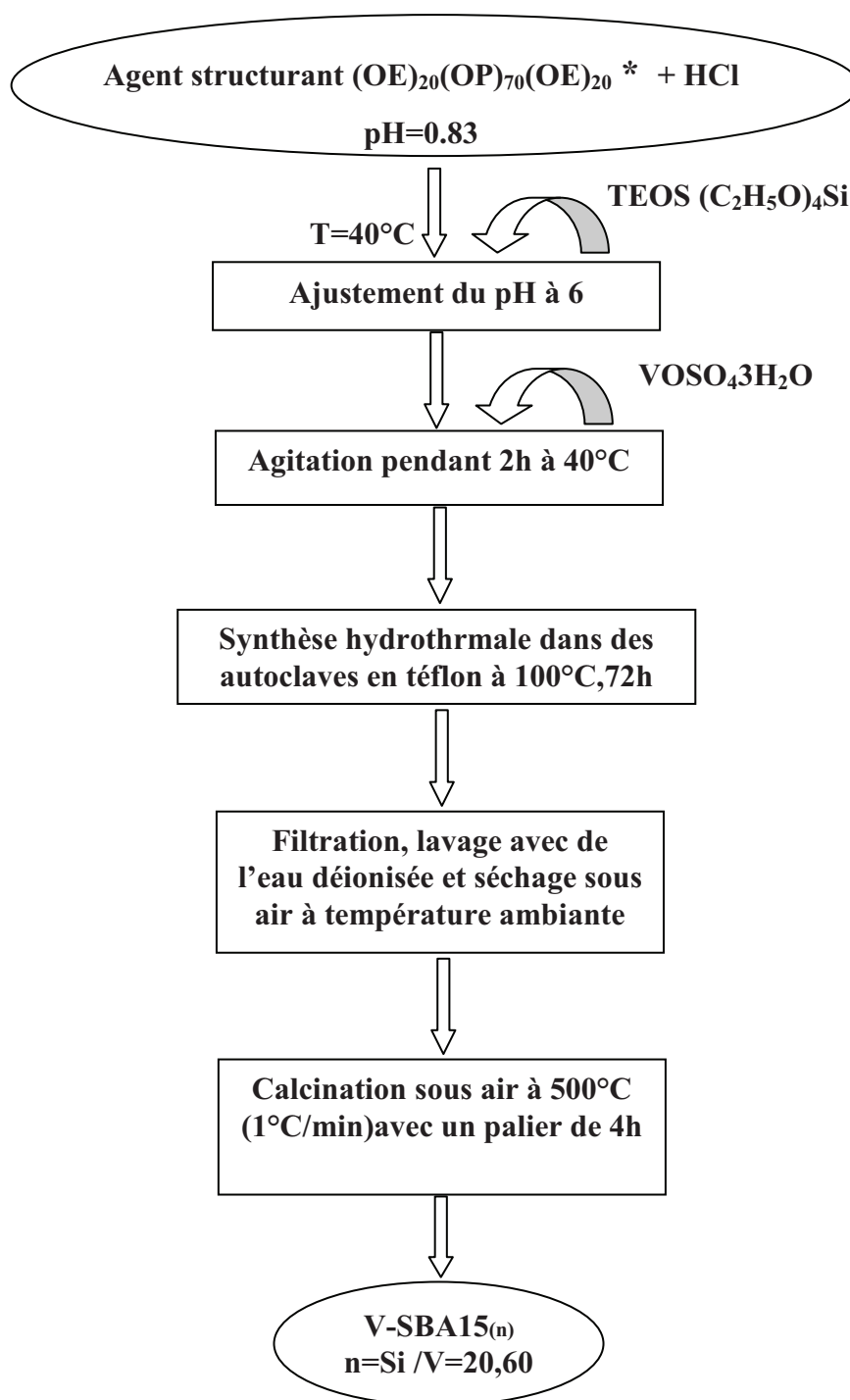


Figure IV.9 : Protocole de synthèse des matériaux V-SBA-15_(n) en milieu faiblement acide à pH=6

*(*OE* : oxyde d'éthylène, *OP* : oxyde de propylène)

III.2 Caractérisations :

III.2.1 Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux SBA-15 et V-SBA-15_(n) de rapport Si/V=20 et 60 sont représentés sur la figure IV.10.

Les réflexions de Bragg (d_{100} , d_{110} , d_{200}) sont toujours présentes après insertion du vanadium dans le matériau mésoporeux SBA15 ce qui montre que la modification par voie directe par le vanadium n'entraîne pas des modifications structurales du matériau SBA15.

Aux grands angles, les diffractogrammes des catalyseurs V-SBA15 montrent la présence de deux pics à $2\theta = 38^\circ$ et 45° caractéristiques de V_2O_5 [25].

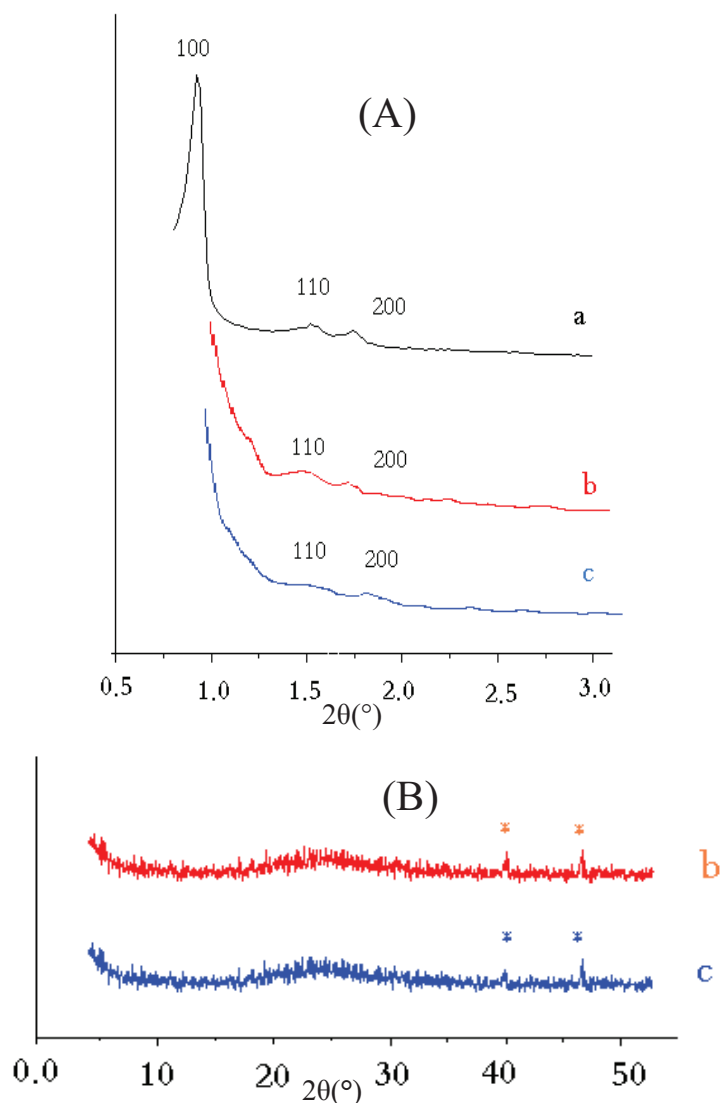


Figure IV.10: Caractérisation par diffraction des rayons X

(A): aux petit angles; (B) :aux grand angles

(a) SBA15 ;(b): V-SBA15₍₂₀₎ ; (c): V-SBA15₍₆₀₎.

III.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible :

Sur la figure IV.11 sont représentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des échantillons V-SBA-15₍₂₀₎ et V-SBA-15₍₆₀₎. Les spectres sont caractérisés par la présence de trois bandes d'absorption bien distinctes (220 nm; 260 nm et 340 nm). La première bande est attribuée au support silicaté SBA-15. Les bandes d'absorption à 260 et 340 nm sont attribuées respectivement à V⁵⁺ en coordination tétraédrique et à V⁵⁺ en coordination pentagonale ou pseudo octaédrique [27]; la bande à 340 nm peut également être attribuée à la présence des espèces de vanadium oligomériques avec différents degrés de polymérisation [9,28]. L'absence de bandes d'absorption dans le domaine 600-800 nm, peut être due à la transformation complète de V⁴⁺ en V⁵⁺ durant la synthèse ou à la faible concentration de V⁴⁺ [5, 29, 30]. Il est à noter l'absence de la bande à 450 nm attribuée à V₂O₅.

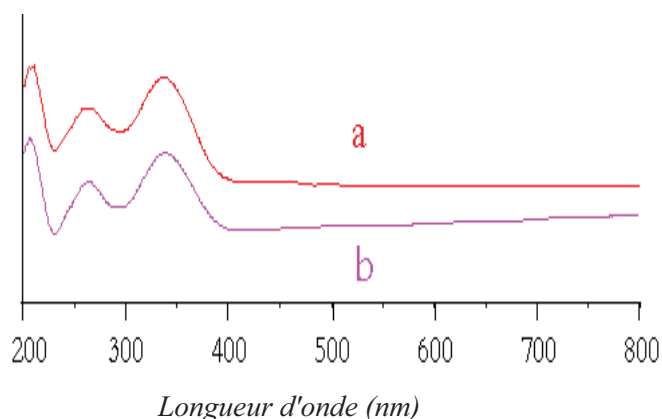


Figure IV.11 : caractérisation par spectroscopie UV visibles des matériaux
(a) :V-SBA-15₍₂₀₎ calciné ; (b): V-SBA-15₍₆₀₎ calciné

III.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

Les spectres IR des matériaux SBA-15 calciné et V-SBA-15 de rapports Si/V=20 et 60 sont représentés sur la figure IV.12. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau IV.3.

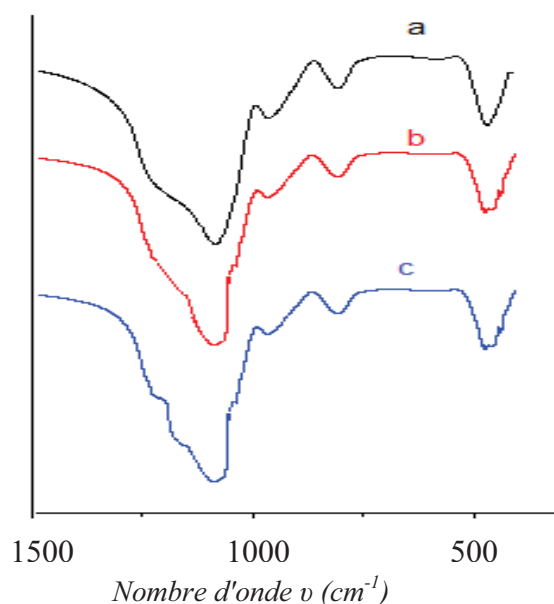


Figure IV. 12 : Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux :
(a): SBA-15 calciné; (b): V-SBA-15₍₂₀₎; (c): V-SBA-15₍₆₀₎.

Tableau IV.3 : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et V-SBA-15_(n).

Echantillon	Y (cm ⁻¹)		
	SBA-15	V-SBA-15	
Si/V	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1077	1086
Bande de vibration Si-OH	959	962	960
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	801	803	799
Bande de déformation Si-O-Si	462	458	460

On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux V-SBA-15.

Pour tous les échantillons, la bande autour de 960 cm⁻¹ est observée et qui est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée avec la présence d'ions métalliques; il faut cependant remarquer que cette bande est également présente dans le matériau SBA-15 calciné; cette bande a également été attribuée à la bande de vibration SiOH dans le matériau SBA-15 purement silicaté [29].

La liaison V-O (0.197nm) étant plus longue que la liaison Si-O (0.16nm), l'échange de Si par V doit entraîner un déplacement de la bande de vibration de valence assymétrique Si-O-Si vers des nombres d'ondes plus faibles, comme cela a été trouvé dans le cas des matériaux Fe, V-MCM-41 [29, 32] et qui est observé dans le cas du matériau V-SBA-15₍₂₀₎.

IV. Préparation et caractérisation des matériaux V-SBA15 par voie hydrothermale en milieu acide à pH=3 :

IV.1 Synthèse des matériaux V-SBA15:

Les matériaux V-SBA15 ont été préparés par synthèse hydrothermale en milieu acide à pH=3 (figure IV.13)

La quantité de sulfate de vanadyle a été choisie de façon à obtenir dans le gel de synthèse les rapports Si/V =20 et 60 ; ces matériaux sont nommés respectivement V-SBA15₍₂₀₎ et V-SBA15₍₆₀₎.

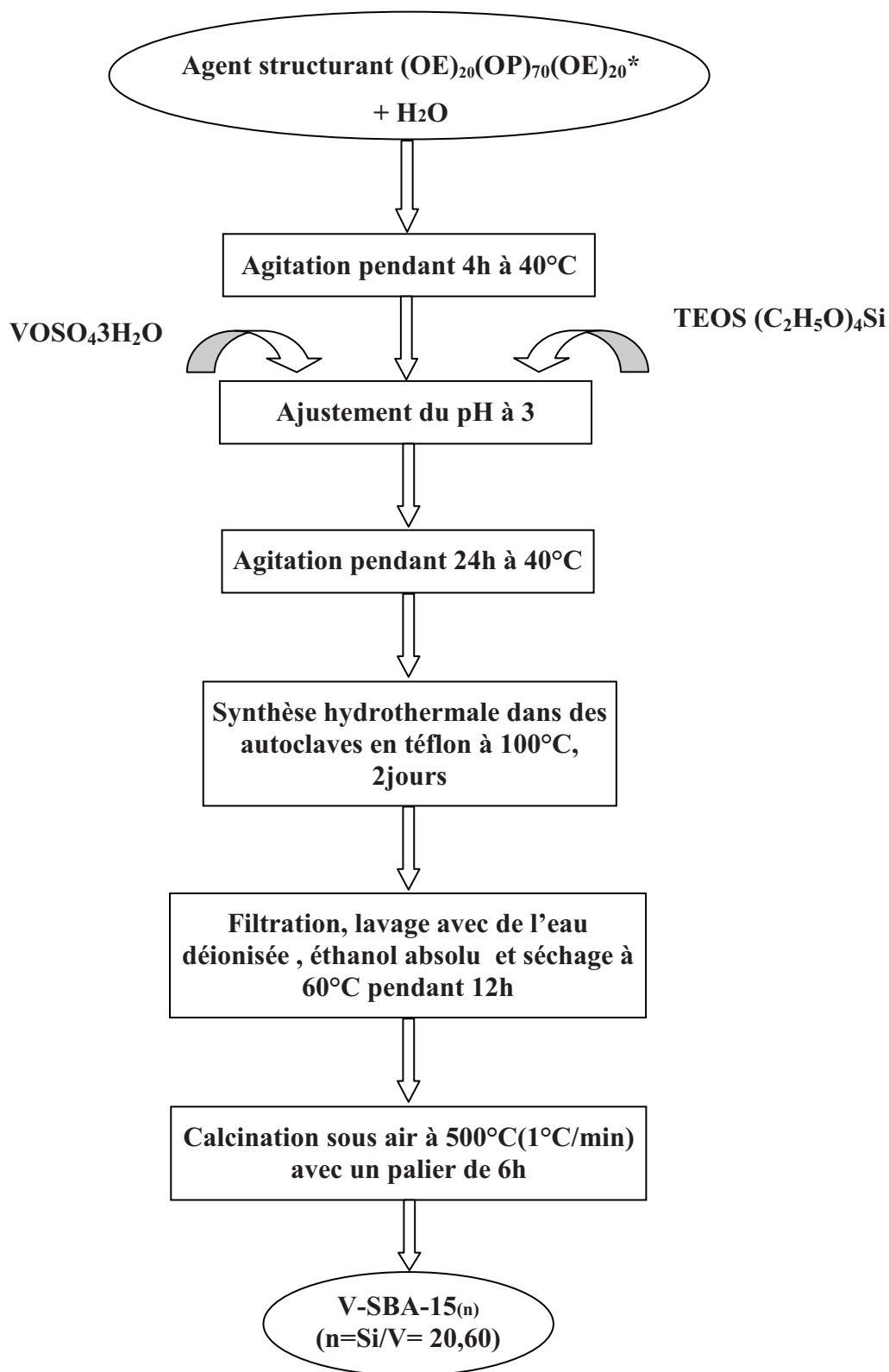


Figure IV.13 : Protocole de synthèse des matériaux V-SBA-15_(n) en milieu acide à pH=3

*(*OE*: oxyde d'éthylène, *OP*: oxyde de propylène)

IV.2 Caractérisation :

IV.2.1 Etude par diffraction des rayons X :

Les spectres de diffraction des rayons X des matériaux mésoporeux SBA-15 et V-SBA-15_(n) (n= 20; 60) aux petits et aux grands angles sont reportés sur les figures IV.14.

La figure IV.14.A montre pour les matériaux V-SBA-15_(n) (n= 20; 60) la présence de trois pics distincts qui sont indexés avec les indices de Miller (100), (110), (200) sur la base d'une maille hexagonale, ce résultat montre que ces échantillons possèdent une structure hexagonale bidimensionnelle bien ordonnée.

La diffraction des rayons X aux grands angles (figure IV.14.(B)) montre la présence de trois pics à $2\theta = 38^\circ, 45^\circ, 65^\circ$ caractéristiques de V_2O_5 [25]. La présence d'une large bande centrée à $2\theta = 24^\circ$ est une caractéristique de la structure amorphe.

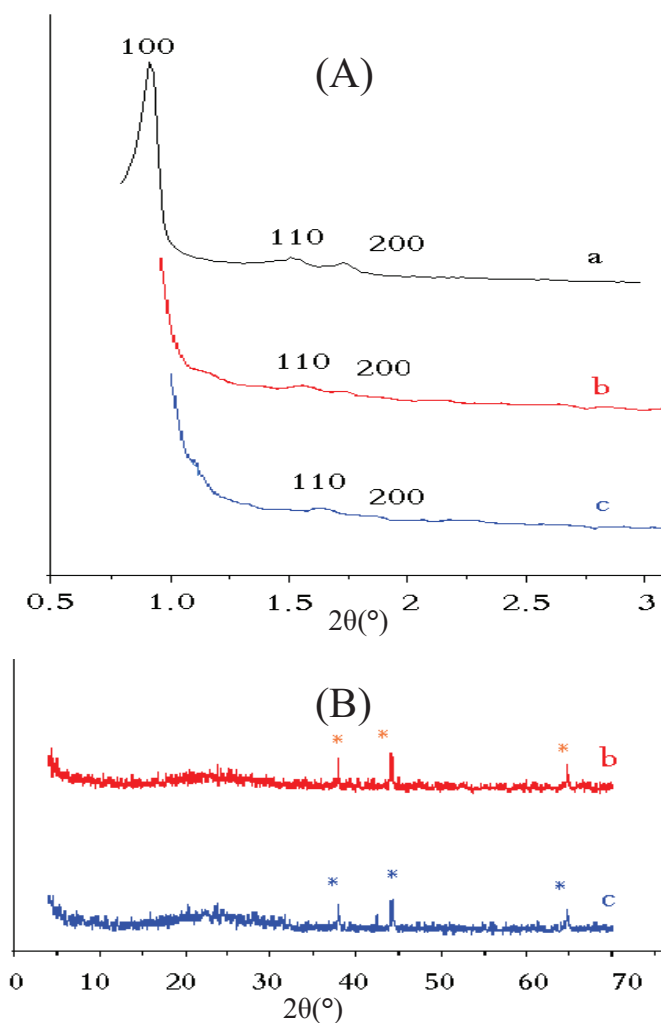


Figure IV.14: Caractérisation par diffraction des rayons X
(A) : aux petit angles; (B) : aux grand angles
(a) SBA15; (b) :V-SBA15₍₂₀₎; (c) :V-SBA15₍₆₀₎.

IV.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible :

Sur la figure IV.15 sont représentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des échantillons V-SBA-15₍₂₀₎ et V-SBA-15₍₆₀₎. Les spectres sont caractérisés par la présence de trois bandes d'absorption bien distinctes (220 nm; 260 nm et 340 nm). La première bande est attribuée au support silicaté SBA-15. Les bandes d'absorption à 260 et 340 nm sont attribuées respectivement à V⁵⁺ en coordination tétraédrique et à V⁵⁺ en coordination pentagonale ou pseudo octaédrique [27]; la bande à 340 nm peut également être attribuée à la présence des espèces de vanadium oligomériques avec différents degrés de polymérisation [9,28].

L'absence de bandes d'absorption dans le domaine 600-800 nm, peut être due à la transformation complète de V⁴⁺ en V⁵⁺ durant la synthèse ou à la faible concentration de V⁴⁺ [5, 29, 30]. Il est à noter l'absence de la bande à 450 nm attribuée à V₂O₅.

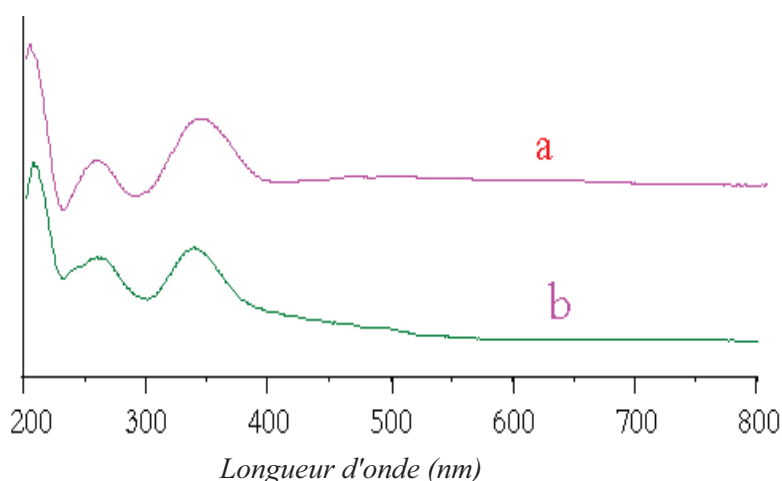


Figure IV.15 : caractérisation par spectroscopie UV visibles des matériaux
(a): V-SBA-15₍₂₀₎ calciné; (b) V-SBA-15₍₆₀₎ calciné

IV.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

Les spectres FTIR du matériau SBA-15 calciné et des matériaux V-SBA-15 de rapports Si/V=20 et 60 sont représentés par la figure IV.16. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau III.4.

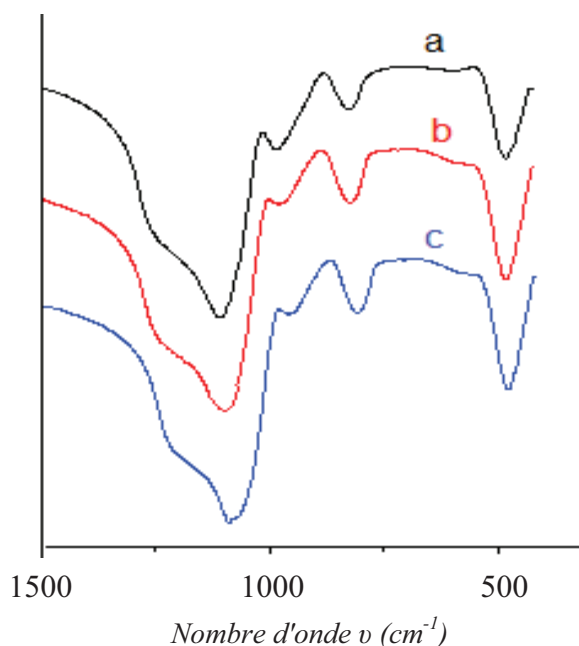


Figure IV. 16 : Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux :
(a): SBA-15 calciné; (b): V-SBA-15₍₂₀₎; (c): V-SBA-15₍₆₀₎.

Tableau IV.4 : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et V-SBA-15_(n).

Echantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	V-SBA-15	
Si/V	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1079	1077
Bande de vibration Si-OH	959	958	960
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	801	805	807
Bande de déformation Si-O-Si	462	465	466

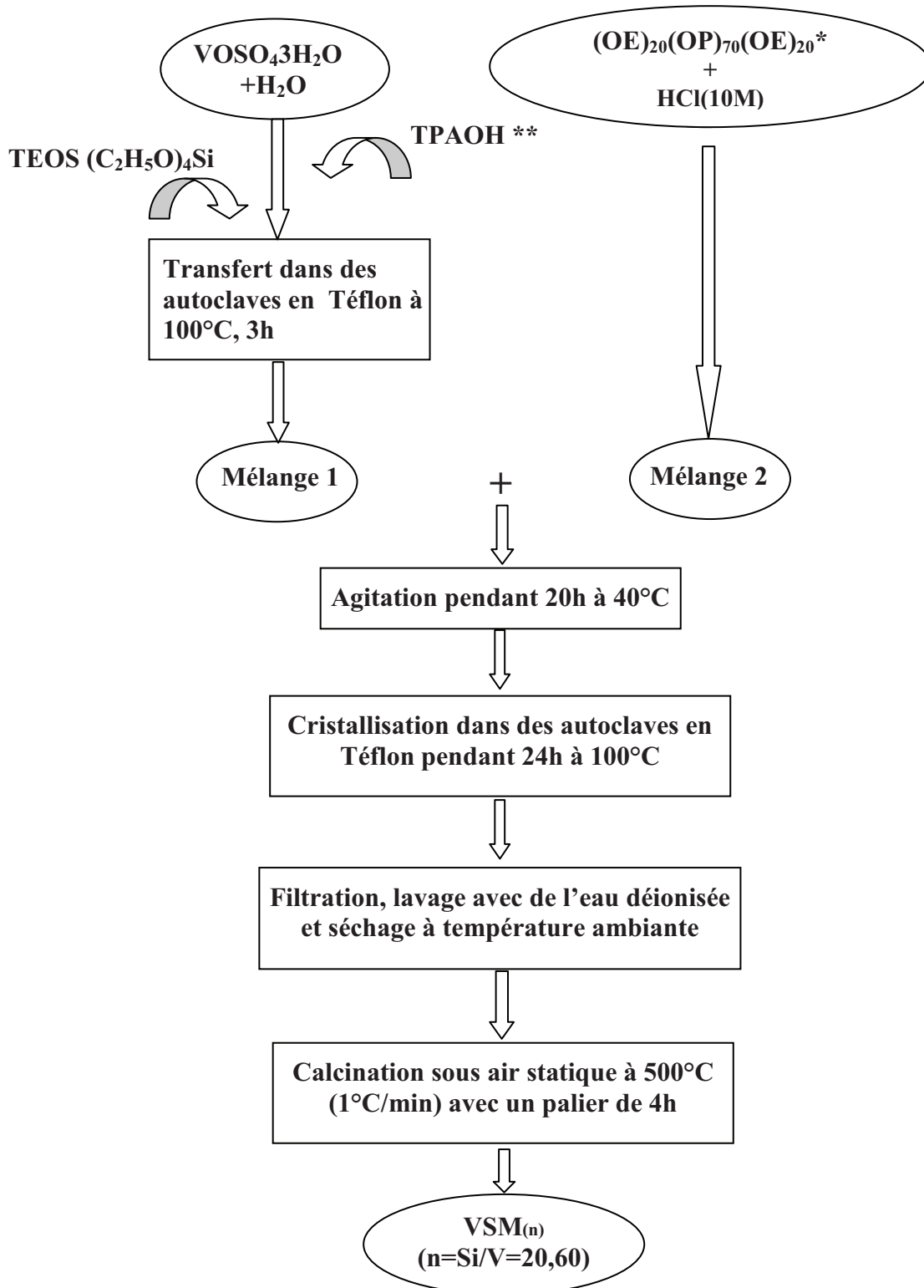
On retrouve les mêmes bandes de vibration dans le matériau SBA-15 et les matériaux V-SBA-15. Il faut cependant noter le déplacement de la bande d'élongation asymétrique vers les nombres d'onde plus faible pour les échantillons V-SBA-15 ce qui peut s'expliquer par l'échange de Si par V comme nous l'avons déjà expliqué précédemment (paragraphe III.2.3). Pour tous les échantillons, la bande autour de 960 cm⁻¹ est observée et qui est souvent attribuée à un défaut de structure et est corrélée avec la présence d'ions métalliques; il faut cependant remarquer que cette bande est également présente dans le matériau SBA-15

calciné; cette bande a également été attribuée à la bande de vibration SiOH dans le matériau SBA-15 purement silicaté [29].

V Préparation des matériaux mésoporeux par assemblage de nanoparticules

VMFI:

V.1 Synthèse des matériaux mésoporeux VSM:

Figure IV.17: Protocole de synthèse des matériaux VSM_(n) par assemblage de nanoparticules VMFI.

*(OE : oxyde d'éthylène, OP : oxyde de propylène)

** TPAOH : tétrapropyl ammonium hydroxyle

V.2 Caractérisation :

V.2.1 Etude par diffraction des rayons X :

Les diffractogrammes des matériaux V-SM_(n)(n=Si/V=20,60), synthétisés par assemblage de nanoparticules VMFI autour du copolymère tribloc , sont représentés dans la figure IV.18.

Les diffractogrammes aux petits angles (figure IV.18 A) ne montrent que la réflexion 100 traduisant la répétition régulière de la distance séparant deux centres de canaux. Les réflexions secondaires 110 et 200 indiquant un agencement régulier des canaux dans l'espace sont difficiles à discerner notamment pour le matériau V-SM₍₆₀₎ ; la présence d'une seule réflexion suggère une répétition régulière de la taille des pores dans une structure désordonnée. Ce résultat peut être attribué au fait que les nanoclusters des VS1 (silicate au vanadium) sont plus rigides et plus volumineux que les espèces siliciques non structurées utilisées pour la synthèse de la SBA-15 ce qui rend plus difficile l'assemblage des nanoclusters autour du surfactant comme cela a été observé par K.Bendahou [33] dans le cas des chromosilicates mésoporeux obtenus par assemblage de nanoclusters de CrS1 autour du tribloc copolymère P123.

Aux grands angles, les diffractogrammes des matériaux VSM montrent la présence de deux pics (38.2° ; 44.5°) caractéristiques de V₂O₅. Notons également que la diffraction des rayons X pour des valeurs de 2θ comprises entre 10° et 60° exclue la formation de phase zéolithique [34]. Les matériaux V-SM sont donc purement mésoporeux.

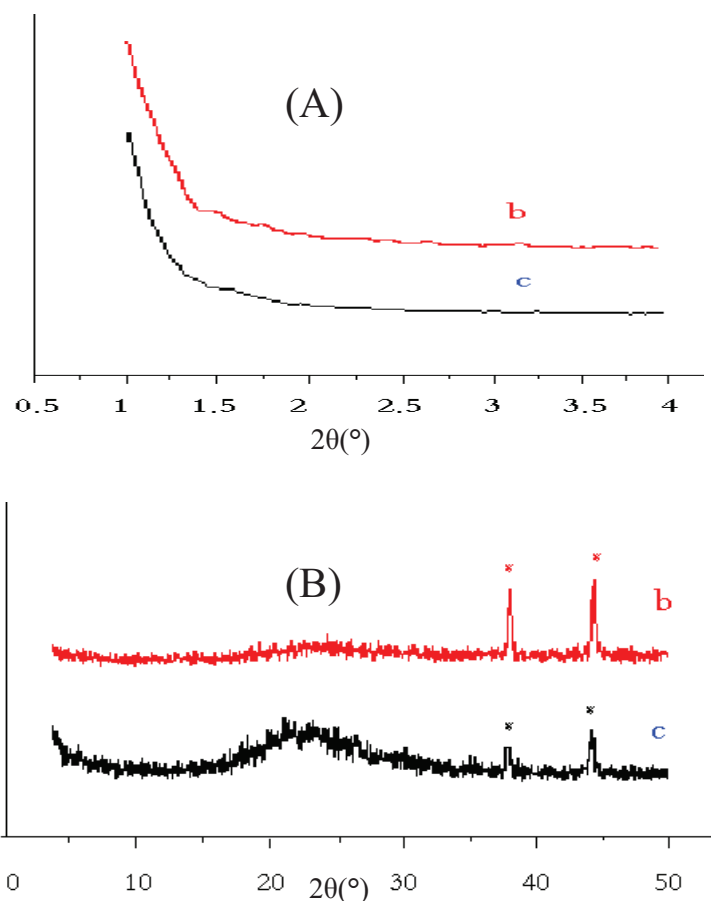


Figure IV.18: Caractérisation par diffraction des rayons X
(A) aux petit angles; (B) aux grand angles
(a): SBA15; (b) :V-SM₍₂₀₎ ; (c): V-SM₍₆₀₎

V.2.2 Etude par réflexion diffuse UV-Visible :

Sur la figure IV.19 sont représentés les spectres UV-visible en réflexion diffuse des échantillons V-SBA-15₍₂₀₎ et V-SBA-15₍₆₀₎. Les spectres sont caractérisés par la présence de trois bandes d'absorption bien distinctes (220 nm; 260 nm et 340 nm). La première bande est attribuée au support silicaté SBA-15. Les bandes d'absorption à 260 et 340 nm sont attribuées respectivement à V⁵⁺ en coordination tétraédrique et à V⁵⁺ en coordination pentagonale ou pseudo octaédrique [27]; la bande à 340 nm peut également être attribuée à la présence des espèces de vanadium oligomériques avec différents degrés de polymérisation [9,28].

L'absence de bandes d'absorption dans le domaine 600-800 nm, peut être due à la transformation complète de V⁴⁺ en V⁵⁺ durant la synthèse; ou à la faible concentration de V⁴⁺ [5,29, 30]. Il est à noter l'absence de la bande à 450 nm attribuée à V₂O₅.

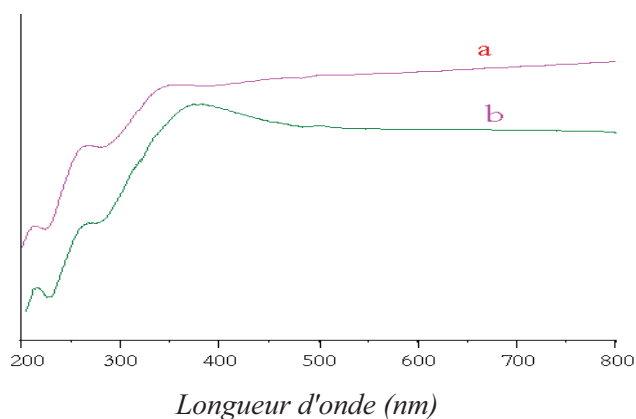


Figure IV.19 : caractérisation par spectroscopie UV visibles des matériaux
(a) V-SM₍₂₀₎ calciné ; (b) V-SM₍₆₀₎ calciné

V.2.3 Etude par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR):

Les spectres FTIR des matériaux SBA-15 et V-SM sont représentés sur la figure IV.20. Les nombres d'ondes des différentes bandes d'absorption sont reportés dans le tableau IV.5.

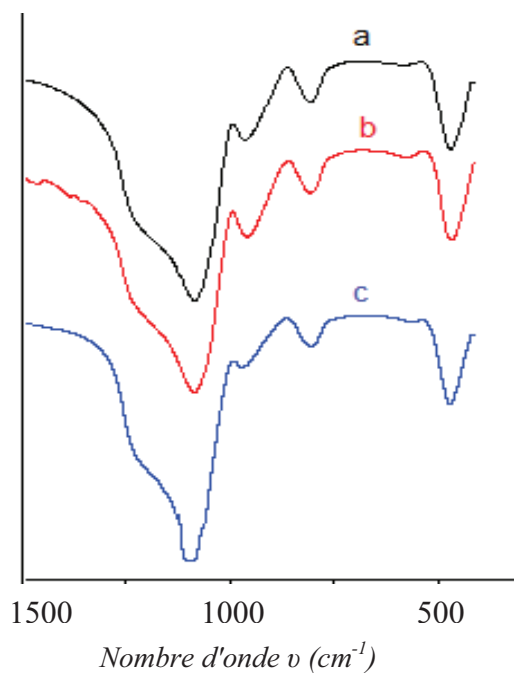


Figure IV. 20 : Caractérisation par spectroscopie FTIR des matériaux :
(a): SBA-15 calciné; (b): VSM₍₂₀₎; (c): VSM₍₆₀₎.

Tableau IV.5 : bandes d'absorption des matériaux SBA-15 et VSM_(n).

échantillon	ν (cm ⁻¹)		
	SBA-15	VSM	
Si/V	-	20	60
Bande d'élongation asymétrique Si-O-Si	1083	1079	1078
Bande de vibration Si-OH	959	952	966
Bande d'élongation symétrique Si-O-Si	801	799	798
Bande de déformation Si-O-Si	462	462	464

On retrouve les mêmes bandes de vibration pour les matériaux SBA-15 et V-SM_(n) avec en plus une bande à 559 cm⁻¹ pour les matériaux VSM_(n) et qui est attribuée aux anneaux à 5 côtés dans la zéolithe MFI. Ce résultat indique que les murs des matériaux VSM contiennent des unités primaires de zéolithe VMFI.

VI Caractérisation des matériaux mésoporeux à base de vanadium par adsorption-désorption d'azote :

Les surfaces spécifiques des matériaux mésoporeux à base de vanadium sont regroupées dans le tableau IV.6 .

Tableau IV.6 surface spécifique des matériaux à base de vanadium

Matériaux	Surface spécifique m ² /g	
	Si/V=20	Si/V=60
V/SBA-15 (voie Post-synthétique)	633	629
V-SBA-15 (synthétisé à pH=6)	436	529
V-SBA-15 (synthétisé à pH=3)	750	730
VSM (synthétisé par assemblage de nanoparticules VMFI)	451	458
SBA-15	960	

Les surfaces spécifiques des matériaux mésoporeux à base de vanadium via les stratégies post-synthétique, synthèse directe à pH=3 sont de même ordre de grandeur et sont plus faibles que celle du matériau purement silicaté SBA-15 (960 m²/g) ce qui peut être expliqué par le blocage des pores par les espèces de vanadium les rendant partiellement inaccessibles à l'adsorption de l'azote. Les matériaux mésoporeux préparés par synthèse directe à pH =6 et par assemblage de nanoparticules VMFI ont des surfaces spécifiques bien plus faibles que celles des matériaux synthétisés par voie post-synthétique et par voie directe à pH=3. La faible surface obtenue pour les matériaux synthétisés par assemblage de VMFI peut s'expliquer par le fait que ces matériaux sont moins bien ordonnés comme cela a été montré par DRX.

VII Conclusion:

Les résultats exposés dans ce chapitre montrent clairement que l'introduction du vanadium via les différents stratégies utilisées (post-synthèse, synthèse directe à pH=3 et 6 et par assemblage de nanoparticules VMFI autour du copolymère tribloc) n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier quel que soit le rapport Si/V (20, 60) utilisé dans ces synthèses.

Il faut cependant noter que les matériaux obtenus par assemblage de nanoparticules de VMFI sont moins bien ordonnés mais comparativement aux matériaux synthétisés via les autres stratégies, ces matériaux ont des parois qui renferment des unités de zéolithes MFI ce qui va leur conférer une meilleure stabilité faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide ; cette meilleure stabilité va sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives.

Il est important de noter que les matériaux VSBA-15 synthétisés à pH =6 sont mieux ordonnés que les matériaux CoSBA-15 synthétisés au même pH. Rappelons que les matériaux Co-SBA-15 et V-SBA-15 ont été synthétisés en utilisant respectivement comme sel précurseur le nitrate de cobalt et le sulfate de vanadyle. Les ions de nitrate génèrent lors de la calcination oxydative, des oxydes d'azote qui peuvent détruire partiellement les matériaux Co-SBA-15 comme cela a été observé pour les matériaux siliciques [35].

Références bibliographiques:

- [1]: K.M. Reddy, I. Moudrakovski, A. Sayari, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1994) 1059.
- [2]: J.S.Reddy, et A. Sayari, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* (1995) 2231.
- [3]: C.W. Lee, W.J. Lee, Y.k. Park, S.E. Prak., *Catal. Today*, 2000, *61*, 137.
- [4]: R. Neumann, A.M. Khenkin, *Chem. Commun.* (1996) 2643.
- [5]: B.R.Jermy, D-R.Cho, K.V.Bineesh, S.Y.Kim, D.W.Park, *Micro.Meso.Mater* **115** (2008) 281.
- [6]: F.Rey, G.Sankar, T.Maschmeyer, J.M.Tomas, R.G.Bell et G.N.Greaves, *Top. Catal* **3** (1996) 121.
- [7]: Z.Luan, J.Xu, H.He, J.Klinowski et L.Kevan, *J.Phys.Chem* **100** (1996) 19595.
- [8]: P. Selvam, S.E. Dapurkar *J.Catal.* **229** (2005) 64.
- [9]: F.Gao, Y.Zhang, H.Wan, Y.Kong, X.Wu, L.Dong, B.Li, Y.Chen, *Micro.Meso.Mater.* **110** (2008) 508.
- [10]: M. Selvaraj, D.W. Park, *Appl.Catal A: Gen* **388** (2010) 22.
- [11]: F.Ying, J.Li, C.Huang, W.Weng et H.Wan, *Catal.Lett.* **115** (2007) 137.
- [12]: J.S.Reddy, P.Liu et A.Sayari, *Appl.Catal.A: Gen* **148** (1996) 7.
- [13]: A.Sayari, I.L.Moudrakovski, C.I.Ratcliffe, J.A.Ripmeester et K.F.Preston, 'Synthesis of porous Materials, Zeolites, Clays and Nanostructures', Eds: M.L.Ocelli et H.Kessler, 1996, Marcel Dekker, 417-430.
- [14]: W.Zhang et T.J.Pinnavia, *Catal.Lett.* **38** (1996) 261.
- [4]: R. Neumann, A.M. Khenkin, *Chem. Commun.* (1996) 2643.
- [15]: Z.Luan et L.Kevan, *J.Phys.Chem.B* **101** (1997) 2020.
- [16]: Z.Luan et P.A.M. eloni, R.S.Czermuszewicz et L.Kevan, *J.Phys.Chem.B* **101** (1997) 9046.
- [17]: M.Morey, M.Davidson, H.Eckert et G.Stucky, *Chem.Mater* **8** (1996) 486.
- [18]: C.Hess, R.Schlogl *Chem.Phys.Lett* **432** (2006) 139.
- [19]: Christian Hess *J.Catal.* **248** (2007) 120.
- [20]: Y.M.Liu, Y.Cao, N.Yi, W.L.Feng, W.L.Dai, S.R.Yan, H.Y.He et K.N.Fan. *J.Catal* **224** (2004) 417.
- [21]: K.L. Fudjala, T.D. Tilley, *J. Catal.* **216** (2003) 265.

- [22]: C. Coperet, M. Chabanas, R.P. Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew.Chem.* **42** (2003) 15.
- [23]: K. Zhu, Z. Ma, Y. Zou, W. Zhou, T. Chen, H. He, *Chem. Commun.* (2001) 2552.
- [24]: C.Hess, U.Wild, R.Schlögl *Micro.Meso. Mater* **95** (2006) 339.
- [25]: G.Du, S.Lim, M.Pinault, C.Wang, F.Fang, L.Pfefferle, G.L. Haller, *J.Catal* **253** (2008) 74.
- [26]: T.J. Barton, L. M. Bull, W. G. Klemperer, D. A. Loy, B. McEnaney, M. Misono, P. A. Monson, G. Pez, G. W. Scherer, J. C. Vartuli and O. M. Yaghi, *Chem. Mater.* **11** 2633(1999). *Chem.* **57** (1985) 603.
- [27]: M.Piumetti, B.Bonelli, M.Armandi, L.Gaberova, S.Casale, P.Massiani, E.Garrone, *Micro.Meso.Mater* **133** (2010) 36.
- [28]: T.Tsoncheva, L.Ivanova, R.Dimitrova, J.Rosenholm, *J.Colloid.Interf. Science* **321** (2008) 342.
- [29]: J.George, S. Shylesh, A.P. Singh, *Appl.Catal.A: Gen* **290** (2005) 148.
- [30]: A.E. Lewandowska, M. Banares, F.Tielens, M.Che et S.Dzwigaj. *J. Phys. Chem. C.* **114** (2010) 19771.
- [31]: (a) X.J. Chen, Q. Li, R. Xu, F. Xiao, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34** (1995) 2694;
(b) A. Jentys, N.H. Pham, H. Vinek, *J. Chem. Soc.* **92** (1996) 3287;
(c) C. Zhang, W. Zhou, S. Liu, *J. Phys. Chem. B* **109** (2005) 24319.
- [32]: Y.W.Chen et Y.Lu *Ind. Eng. Chem. Res.* **38** (1999) 1893.
- [33]: K. Bendahou, F. Hamidi, L. Chérif, S. Siffert, F. Casier, A. Bengueddach et A. Aboukaïs, *Chem.Chem.Engi.* **5** (2011) 2.
- [34]: B.Li, X.Li, J.Xu, X.Pang, X.Gao, Z.Zhou, *J.Colloid.Interf.Science* **346** (2010) 199.
- [35]: M. J. Liepmann, N.Neuroth, *the properties of Optical Glass*,290.

Chapitre V

Oxydation du cyclohexane

en phase liquide sur

les catalyseurs nanostructurés

I Introduction :

L'oxydation sélective des hydrocarbures, nécessitant l'activation de la liaison carbone-hydrogène relativement inerte, est une réaction importante à l'échelle industrielle puisque les produits de la réaction sont soit eux mêmes très importants soit comme intermédiaires dans différents procédés industriels.

Les produits de la réaction d'oxydation du cyclohexane à savoir le cyclohexanol et la cyclohexanone sont des intermédiaires importants dans la production de l'acide adipique et du caprolactame qui sont employés dans la fabrication des polymères de type nylon-6 et nylon6,6 [1-4]

La cyclohexanone est également utilisée comme réactif de départ pour la synthèse des insecticides, des herbicides et des produits pharmaceutiques. A l'échelle industrielle le cyclohexanol et la cyclohexanone sont obtenus par l'oxydation du cyclohexane ou par l'hydrogénation du phénol [1-5]. La demande industrielle importante (~ 6 million tonne/ans en 2006) en mélange ol/one a stimulé différentes études dans le but de trouver des procédés à base prix, écologique et fonctionnant sous des conditions modérées afin de remplacer le procédé industriel classique fonctionnant sous des conditions drastiques.

Les procédés industriels utilisent comme catalyseur le carboxylate de cobalt soluble pour produire le mélange cyclohexanone-cyclohexanol et d'autres produits avec moins de 10 % de conversion et une sélectivité de 70-90 % en mélange ol/one. La réaction est réalisée à 423-473 °K et sous pression d'air de 8-15 bar [2,4]. L'utilisation des catalyseurs homogènes sous forme de sels solubles ou des complexes de métaux de transition, en combinaison avec des oxydants tels que O_2 , H_2O_2 , ou RO_2H (R : alkyl, ou aryle) posent un certain nombre de problèmes tels que la séparation produits-catalyseur, le recyclage et la pollution de l'environnement par les rejets.

Ces dernières années, un grand intérêt est porté au développement des catalyseurs hétérogènes à base des métaux de transition utilisant des oxydants non polluants tels que l'oxygène et les peroxydes [6] : cependant, dans la plupart des cas, les conditions extrêmes de la réaction telles que la pression élevée (2MPa) et la température élevée (450K) ainsi que le problème du lessivage des ions des métaux de transition [7-9] rendent le processus moins attrayant.

Plusieurs travaux à caractère fondamental et appliqué et de nombreux brevets ont été publiés au sujet de l'oxydation du cyclohexane. Le mécanisme, très complexe, de cette réaction a été étudié par plusieurs auteurs. Il est admis que l'oxydation du cyclohexane s'effectue selon une réaction en chaîne mettant en œuvre des radicaux libres en tant que formes actives. Il a été démontré que le produit primaire principal de la réaction est l'hydro-péroxyde de cyclohexyle.

Selvam et al. [10] proposent un mécanisme possible de la réaction d'oxydation du cyclohexane (schéma V.1 et V.2) utilisant l'acide acétique comme solvant, le méthyl éthyl cétone (MEC) comme initiateur et H₂O₂ comme oxydant. En premier, l'acide acétique réagit avec H₂O₂, donnant l'acide peroxyacétique (eq 2a) lequel réagit avec les espèces vanadyl (eq 2b) pour produire les espèces peroxo de vanadium (eq 2c) [11,12], ce dernier réagit avec la cétone (l'initiateur) pour produire un complexe chélate (eq 2d), le complexe réagit avec le cyclohexane pour donner le radical cyclohexylique (eq 2e). Le radical cyclohexylique réagit avec l'acide peroxyacétique (eq 2a) et le H₂O₂ à travers une réaction de transfert de chaîne des radicaux libres pour avoir le produit désiré à savoir le cyclohexanol (schéma V.2).

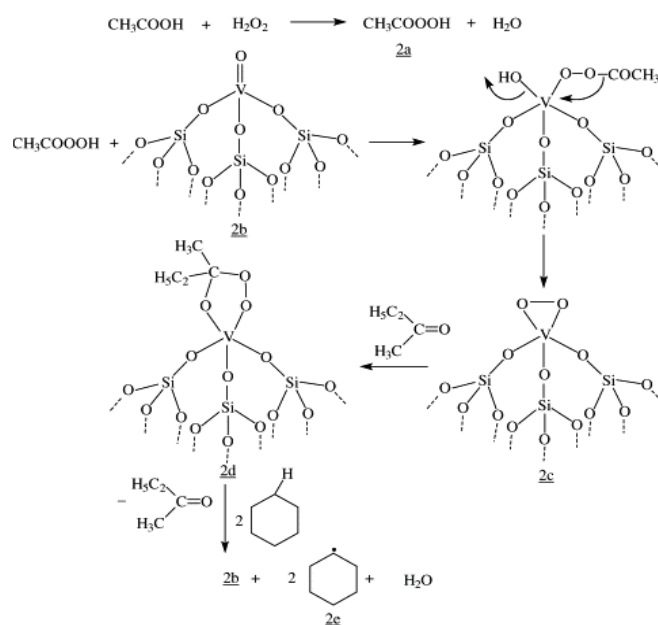


Schéma V.1 : mécanisme de formation du radical cyclohydroxyl [10]

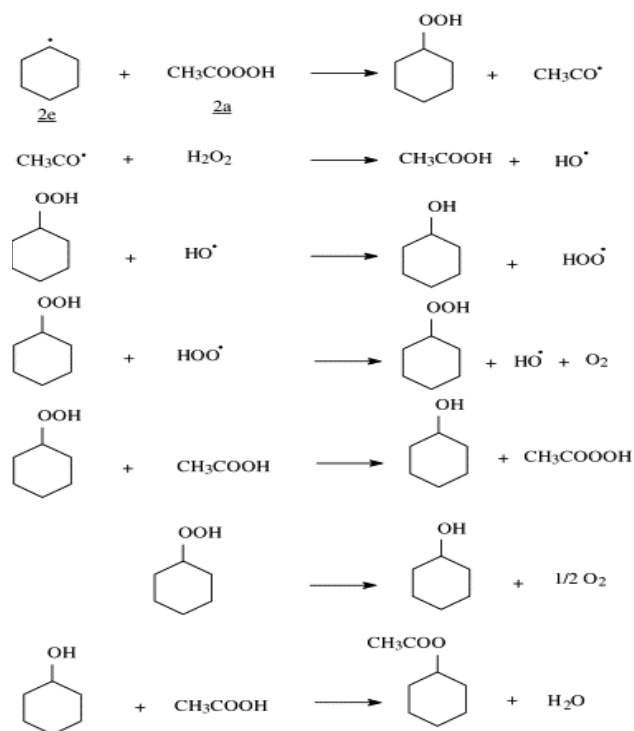


Schéma V.2 : mécanisme de formation du cyclohexanol [10].

Kumar et al.[13] proposent un autre mécanisme de la réaction d'oxydation de cyclohexane en phase liquide en présence d'acétonitrile comme solvant, du TBHP comme agent oxydant et de l'oxyde de manganèse comme catalyseur (schéma V.3).

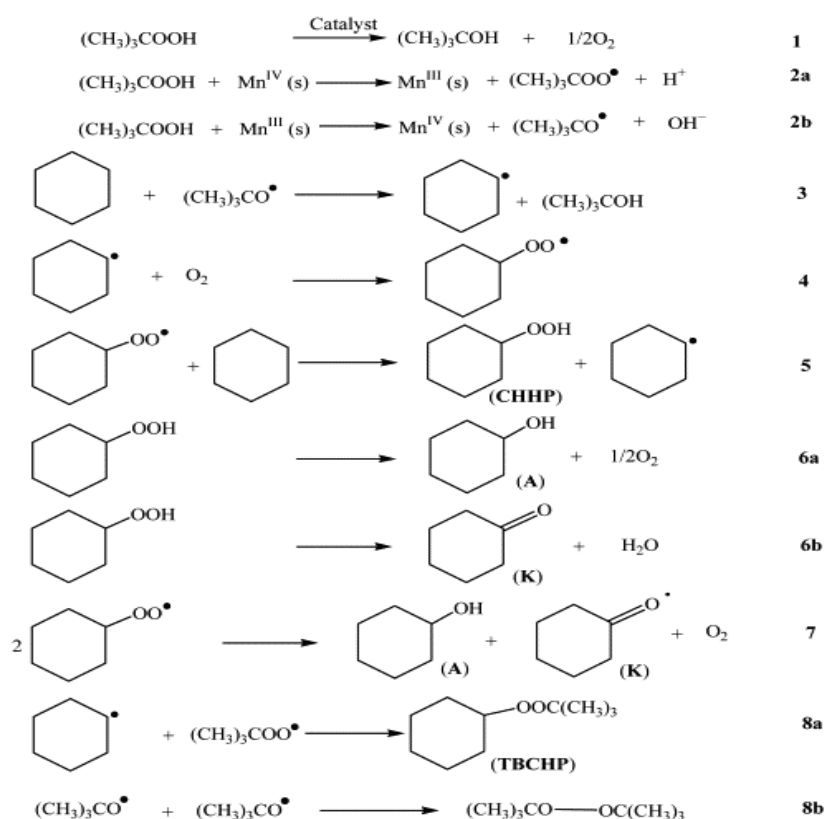


Schéma V.3 : mécanisme de la réaction d'oxydation du cyclohexane [13].

La décomposition homolytique de TBHP génère t-BuOO[•] et t-BuO[•] (eqs 2a et 2b) [14].

Le TBHP peut également se décomposer sur les métaux de transitions pour former l'alcool t-butylique et l'oxygène (eq 1), qui est une réaction non désirée.

Les radicaux t-butoxy (t-BuO[•]) arrachent l'hydrogène du cyclohexane et forment des radicaux cyclohexyl qui réagissent à leur tour avec l'oxygène moléculaire de l'air (eqs 3 et 4).

La formation de CHHP (hydroperoxyde de cyclohexyle) est une étape importante dans l'oxydation du cyclohexane. Ce peroxyde (CHHP) est instable et se décompose selon deux processus distincts pour donner le cyclohexanol et la cyclohexanone (eqs 6a, 6b). Le cyclohexanol est produit par décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexyle sur les sites actifs de Manganèse; la cyclohexanone est produite par deshydratation de l'hydroperoxyde de cyclohexyle sur les sites acides de Bronsted [15].

Le cyclohexanol et la cyclohexanone peuvent être également produits via une réaction de terminaison de Russell (eq 7) [16]. Kumar et al.[13] ont également observé la formation de TBCHP (cyclo hydroperoxyde de tertio-butyle), qui est le produit d'une autre étape de terminaison (eq 8a).

Il faut cependant noter que le TBCHP est un peroxyde stable et se décompose très lentement. La formation du composé bis (t-butyl) peroxyde résulte d'une autre réaction de terminaison (eq 8b).

Des études détaillées ont été réalisées dans le cadre de la synthèse des matériaux Cr-MCM-41 [17], V-MCM-41[10], Ce-MCM-41 [18] et leur application dans la réaction d'oxydation du cyclohexane. Les résultats montrent que la conversion et la sélectivité de la réaction d'oxydation du cyclohexane dépendent de plusieurs paramètres à savoir la nature du catalyseur, le type d'oxydant, le solvant, la température ...

Dapurkar et al. [10] rapportent que les matériaux mésoporeux vanado-silicate type V-MCM-41 préparés par voie hydrothermale sont performants dans la réaction d'oxydation du cyclohexane sous des conditions modérées ($T=100^{\circ}\text{C}$), utilisant l'acide acétique comme solvant, le peroxyde d'hydrogène (30%) comme oxydant et la méthyl éthyl cétone (MEC) comme initiateur. Dans ce système la réaction donne le cyclohexanol comme produit majoritaire avec d'autres produits en petites quantités à savoir la cyclohexanone et l'acétate cyclohexylique. Plusieurs paramètres ont été examinés par ces auteurs :

- *Le temps de réaction* ; l'activité augmente avec le temps de réaction par contre la sélectivité en cyclohexanol diminue au profit de celle de la cyclohexanone ; la formation de cette dernière peut être attribuée à l'oxydation secondaire du cyclohexanol. Les meilleures performances ont été obtenues après 12 heures de réaction.
- *La température* ; l'activité du catalyseur augmente avec l'accroissement de la température jusqu'à la température de 100°C ; au-delà de cette température l'activité et la sélectivité diminuent à cause d'une possible décomposition de H_2O_2 et aussi à cause de la formation du cyclohexylacétate par interaction du radical cyclohexyl et du radical acetoxy et/ou à cause de la réaction entre le cyclohexanol et l'acide acétique en excès. Dans tous les cas le cyclohexanol est le produit majoritaire.

- *La teneur en vanadium* : l'activité catalytique et la sélectivité en cyclohexanol augmentent avec la teneur en Vanadium jusqu'à un rapport Si/V=50 ; pour une teneur en Vanadium plus élevée (Si/V=25) la conversion diminue, ceci est dû à la présence des espèces de vanadium en excès lesquelles conduisent à l'interaction des espèces métalliques oxo avec les espèces alkylperoxy et avec le cyclohexane ce qui inhibe la réaction catalytique. Notant également que la sélectivité en cyclohexanol pour Si/V= 25 diminue; il y a la formation d'autres produits d'oxydation comme l'acide hexanoïque.
- *La concentration du catalyseur* : lorsque la concentration du catalyseur augmente, la conversion augmente; pour une concentration massique de 3.3% la conversion et la sélectivité sont maximales. Au dessus de cette concentration une légère diminution de la convection et de la sélectivité en cyclohexanol a été observée. Ceci a été attribué à l'interaction des espèces métalliques oxo dans la matrice MCM-41 avec les espèces alkylperoxy et avec le cyclohexane.
- *Le solvant* : parmi les différents solvants utilisés à savoir l'acide acétique, le méthanol, le 1,4-dioxane et l'acétone, il a été trouvé que l'acide acétique est le meilleur solvant ; l'activité plus élevée observée en présence d'acide acétique est attribuée à la stabilisation de l'oxydant H₂O₂ sous forme d'espèces d'acide peroxy acétique. La faible activité observée en présence des autres solvants est due à la décomposition partielle du H₂O₂. L'acide acétique utilisé comme solvant se comporte comme co-catalyseur [19].



- *L'agent oxydant* : plusieurs oxydants ont été utilisés : l'air, l'oxygène, le TBHP et H₂O₂ ; avec l'air ou l'oxygène moléculaire l'activité diminue avec comme produit majoritaire le cyclohexanol ; avec le TBHP la conversion diminue en produisant la cyclohexanone comme produit majoritaire, cela est dû au caractère oxydant fort du TBHP qui conduit à une oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexanone Le peroxyde d'hydrogène est l'oxydant le plus approprié donnant une conversion élevée et une formation sélective du cyclohexanol.
- *L'initiateur* : Plusieurs types d'initiateurs ont été utilisés tels que : la méthyl éthyl cétone (MEC), la cyclohexanone, l'acétone, l'acéthaldéhyde ..., les

résultats montrent qu'avec la MEC la conversion est la plus importante, ceci est attribué à la réduction de la période d'induction de la réaction ; l'utilisation d'une cétone asymétrique (MEC) peut former des complexes chélates qui peuvent être facilement scindés sous forme d'un radical libre capable d'initier le transfert de chaîne. L'utilisation des cétones symétriques comme la cyclohexanone et l'acétone donne des complexes chélates stables ce qui rend le clivage difficile et comme conséquence la conversion diminue. Dans le cas de l'utilisation de l'aldéhyde comme initiateur, la faible activité est dû à une possible oxydation de l'aldéhyde en acide correspondant.

Dapurkar et al.[10] ont montré que les matériaux V-MCMC-41 sont stables vis-à-vis de la lixiviation des espèces de vanadium, ces auteurs ont trouvé que seul le vanadium extra-réseau est lessivé lors du premier cycle ce qui entraîne une légère diminution de l'activité lors du deuxième cycle ; au delà de ce dernier l'activité reste constante ce qui met en évidence l'absence de lessivage ultérieur. La légère baisse d'activité lors du deuxième cycle attribuée au lessivage du vanadium extra-réseau a été confirmée par lavage du catalyseur par l'acétate d'ammonium ; ce lavage entraîne l'élimination du vanadium extra-réseau ; il a été trouvé que l'activité du catalyseur lavé est identique à celle obtenue lors du deuxième cycle montrant ainsi que le catalyseur V-MCM-41 se comporte véritablement comme catalyseur hétérogène.

La réaction d'oxydation du cyclohexane a été également étudiée sur des catalyseurs microporeux de type VS-1[10], l'activité catalytique est assez faible par rapport au catalyseur mésoporeux V-MCM-41. Cela pourrait être dû à la faible diffusion des molécules cyclohexane (diamètre cinétique 6 Å) dans les canaux des pores de la structure MFI (5.4 Å); les sites actifs sont donc moins accessibles dans des matériaux microporeux. En outre l'activité catalytique du catalyseur VS-1 a diminué après le premier cycle à cause de la lixiviation des ions de vanadium de la matrice microporeuse.

Sakthivel et Selvam [17] ont synthétisé des matériaux mésoporeux de type (Cr)MCM-41 avec différents rapports Si/Cr. Les résultats obtenus montrent que ces matériaux sont efficaces pour la réaction d'oxydation du cyclohexane sous des conditions modérées ($T=100^{\circ}\text{C}$), utilisant l'acide acétique comme solvant, le peroxyde d'hydrogène comme oxydant et la méthyl éthyl cétone (MEK) comme initiateur, la conversion du cyclohexane et la sélectivité en cyclohexanol sont respectivement

98.9% et 92.9%. L'activité catalytique de ces matériaux diminue légèrement après le premier cycle à cause de la lixiviation du chrome extra réseau puis reste constante pour les cycles successifs. D'autre part, le catalyseur lavé a montré une activité similaire à celle du catalyseur recyclé et par conséquent le catalyseur CrMCM-41 se comporte comme catalyseur hétérogène.

Yao et al. [18], quant à eux, ont incorporé du cérium dans la matrice silicatée MCM-41 par voie hydrothermale et ont testé le matériau obtenu en oxydation du cyclohexane en phase liquide sous des conditions réactionnelles douces à $T = 80^{\circ}\text{C}$ et en utilisant l'acide acétique comme solvant, le peroxyde d'hydrogène comme oxydant. La réaction est faite sans initiateur. Les catalyseurs Ce-MCM-41 se sont révélés très performants et très stables en oxydation du cyclohexane. Leur activité (94,6%) est nettement supérieure à celle des catalyseurs FeCMC41 (58,4%) et Co-MCM-41 (8,1%).

Lu et al. [20] ont étudié l'oxydation du cyclohexane sur des tamis moléculaires à base d'or (Au/MCM-41 préparés par voie hydrothermale) sous pression de 1 MPa d'oxygène et sans solvant et à une température comprise entre 413-433 °K. Le système donne une conversion de 16% et une sélectivité de 76% en mélange ol-one. Il a été constaté que les nanoparticules de Au sont mobiles à la surface des supports siliciques à cause de la faible interaction entre eux. Afin d'ancrer les nanoparticules d'au à la surface des matrice silicatées, des ligands stabilisants ont été utilisés pour modifier la surface.

Wu et al.[21] ont synthétisé par voie hydrothermale les catalyseur Au/SBA-15 en greffant l'or sur le support SBA-15 organofonctionnalisé ; ces catalyseurs se sont révélés très actifs dans l'oxydation sélective du cyclohexane en présence de l'oxygène; ceci a été attribuée à la dispersion très élevée des particules d'or.

Jiaying et al.[22] ont étudié l'oxydation du cyclohexane catalysée par la silicalite au titane TS-1, en utilisant un liquide ionique ([emine] BF₄) comme solvant et le TBHP comme oxydant. Comparativement au solvant traditionnel (acétone), de meilleures performances ont été obtenues en présence du liquide ionique comme solvant et le TBHP comme oxydant. Les auteurs de cette étude ont obtenu une conversion de 13.2% du cyclohexane et une sélectivité de 97.6% en mélange ol-one, à une température de 90°C. Il est à noter que les tamis moléculaires dopés par le titane ou

par d'autres hétéroéléments sont plus stables dans les liquides ioniques que dans des solvants moléculaires [23].

Jevtic et al. [24] ont étudié l'effet de l'oxygène sur la réaction d'oxydation du cyclohexane en utilisant le naphthanate de cobalt qui est totalement dissout dans le cyclohexane et sous une atmosphère composée de O_2 et N_2 . Les résultats montrent clairement que l'augmentation de la concentration d'oxygène dans le système améliore la performance catalytique. Pour atteindre une conversion de 4% avec 21% d'oxygène il faut 34 min, par contre en présence de 100% de O_2 7.4 minutes suffisent pour atteindre le même taux de conversion.

L'oxyde de manganèse s'est révélé très actif dans la réaction d'oxydation du cyclohexane [13]. Parmi plusieurs solvants (acétonitrile; t-butanol; acétone; toluène) testés, l'acétonitrile est le meilleur pour cette réaction effectuée à 80°C; la conversion et la sélectivité en mélange ol-one dans ce système sont respectivement 60% et 90%.

Chen et al. [25,26] ont synthétisé par voie hydrothermale les matériaux mésoporeux CoMeHMS, CoPrHMS, CoPhHMS (Me: méthyl ; Pr : propyl ; Ph: phenyl). Ces matériaux sont plus performants dans l'oxydation aérobie du cyclohexane que les matériaux CoHMS non organofonctionnalisés. Ces résultats ont été expliqués par l'accroissement de l'hydrophobicité du support HMS organofonctionnalisé ce qui facilite l'adsorption du cyclohexane qui a une faible polarité et la désorption des produits polaires (ol-one).

Les catalyseurs à base de cobalt Co-TUD-1 (*Cobalt-Technische Universiteit Delft-1*) [27], Co-SBA-15 [28, 29] et Co/SiO₂ [30] ont été préparés et testés en oxydation aérobie du cyclohexane. Les matériaux à faible teneur en cobalt donnent de bonnes activités et sélectivités catalytiques [27-29]. Ces performances catalytiques sont dues à une meilleure dispersion des sites actifs et à une meilleure accessibilité des sites actifs. Les matériaux préparés par voie hydrothermale sont généralement plus stables vis-à-vis de la lixiviation des espèces actives et plus actifs par rapport aux matériaux préparés par voie post-synthétique.

Liu et al. [19] ont étudié l'oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux Co-SBA-3, Co-SBA-15 et Co-MCM-41, le catalyseur Co-SBA-3 présente une activité catalytique plus élevée (91.6%) que celle des catalyseurs Co-SBA-15 (43%) et Co-MCM-41 (8.1%). Ce résultat a été attribué à la taille des pores plus importante dans les matériaux Co-SBA-3 ($d=4.5\text{nm}$) comparativement à celle des matériaux

Co-SBA-15 (d=3.6 nm) et Co-MCM-41(d=2.8 nm). Ces résultats sont en accord avec ceux de Yao et al.[31] qui ont trouvé que les matériaux CoTiO₂ avec un diamètre des pores de l'ordre de 10 nm sont plus performants en oxydation du cyclohexane que les catalyseurs Co/MCM 41. Il est à noter que les catalyseurs Co-SBA-3 sont très sélectifs en mélange ol-one (99.9%) et en particulier en cyclohexanone (64.3%).

Selvam et Dapurkar [32] ont rapporté la synthèse des matériaux mésoporeux de type V-MCM-41 en utilisant différentes sources de vanadium. Ces auteurs ont constaté que les matériaux préparés à partir des sources de vanadium tétravalent (vanadyle de sulphate, acetyl acétonate de vanadium) sont plus performants dans la réaction d'oxydation du cyclohexane que les matériaux obtenus en présence des précurseurs de vanadium pentavalent (vanadate de sodium; vanadate d'ammonium).

Zhao et al.[33] ont préparé les matériaux V-MCM-41 en immobilisant le sel de vanadium sur la surface du matériau MCM-41; ces matériaux ont été testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane à 60°C en utilisant l'acétonitrile comme solvant, H₂O₂ comme agent oxydant. La conversion et la sélectivité en mélange ol-one sont respectivement 45% et 100%. Ces catalyseurs sont instables, à cause de la décomposition du complexe du sel de vanadium en présence d'eau. D'après ces auteurs l'utilisation des agents oxydants non aqueux peut résoudre le problème.

En catalyse homogène l'acetyl acétonate de vanadyle présente une haute activité catalytique dans la réaction d'oxydation du cyclohexane par rapport à l'acetyl acétonate de cobalt [34]. D'après ces auteurs, la valeur du potentiel du couple redox (V⁴/V⁵) {E°=1.00V} est inférieure à celle du H₂O₂ {E°=1.77V}, H₂O₂ va donc rapidement oxyder V⁴⁺ en V⁵⁺ à pH<7 avec formation simultanée des radicaux hydroxyl OH•. La valeur du potentiel du couple redox (CoII/CoIII) {E°=1.82V} est supérieure à celle du H₂O₂ et par conséquent la génération des radicaux hydroxyl dans ce système catalytique est retardée. Ces auteurs ont constaté que le processus d'oxydation est principalement contrôlé par la décomposition de H₂O₂ en radicaux hydroxyl OH• par action des cations métalliques.

Récemment, Li et al. [35] ont préparé une série des matériaux de type A-HMS (A Au, Ti, Co, Al, Cr, V, Zr) et les ont testés dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en utilisant le TBHP comme initiateur des radicaux et sous pression de 0.5 MPa d'O₂. La conversion du cyclohexane obtenue sur ces matériaux est comprise entre 7% et 11.5%. Le matériau Co-HMS s'est révélé le plus actif avec une conversion de l'ordre

de 11.4%. Les matériaux bimétalliques CeO₂/V-HMS et CeO₂/AL-HMS sont plus actifs que les matériaux monométalliques et la conversion sur les catalyseurs bimétalliques CeO₂/V-HMS et CeO₂/AL-HMS est respectivement 17,8% et 15.4%.

L'influence de la quantité de l'agent oxydant sur les performances catalytiques du catalyseur mésoporeux à base de vanadium VKIT-6 en oxydation du cyclohexane a été étudiée par Jermy et al.[36]; la réaction a été effectuée en présence de 0,1 g de catalyseur en utilisant l'acide acétique comme solvant et H₂O₂ comme oxydant. Les résultats de cette étude ont montré qu'une augmentation de la teneur en H₂O₂ (rapport molaire cyclohexane/ H₂O₂ 1:4) entraîne une exaltation de la conversion à 83,6% au-delà de cette teneur en H₂O₂ la conversion diminue. Ce résultat peut être expliqué par l'excès en H₂O₂ qui augmente la conversion du cyclohexanol lequel réagit avec l'acide acétique en excès conduisant à une formation plus importante de l'acétate de cyclohexyl. Ces mêmes auteurs ont montré qu'une augmentation de la teneur en cyclohexane (rapport molaire cyclohexane/H₂O₂ 2:1) entraîne une diminution de la conversion à 37.6 %, une diminution de la sélectivité en cyclohexanol et une augmentation de celle de la cyclohexanone. D'après Zhao et al. [33] la diminution de la sélectivité lorsque la concentration de H₂O₂ augmente est due à l'oxydation secondaire du ol-one par H₂O₂ en excès.

A la lecture de ce qui précède, il nous a paru intéressant de tester les catalyseurs CoSBA-15 et VSBA-15 synthétisés via différentes stratégies en oxydation du cyclohexane.

II Test catalytique :

II.1 mode opératoire:

Selon le protocole décrit par W.A.Carvalho [37], la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les matériaux mésoporeux du type Me-SBA-15 calciné (100mg) (Me=Co, V) est effectuée dans des autoclaves en téflon, chauffés dans un bain d'huile à une température de 373°K , en utilisant le TBHP (70%) comme oxydant et l'acétonitrile comme solvant. Les rapports volumiques acétonitrile: cyclohexane :H₂O₂ sont respectivement (10:2:2.7). Le système est maintenu sous agitation

magnétique pendant un temps donné. Les produits de la réaction sont analysés par chromatographie en phase gaz (CPG).

Nous avons également étudié l'effet de l'eau présent dans la solution du TBHP (70%) sur l'activité des catalyseurs, en éliminant la phase aqueuse et ceci en mélangeant 2 ml de cyclohexane avec une quantité appropriée de TBHP pendant 24h. Le mélange est ensuite décanté pour séparer la phase aqueuse de la phase organique. Cette dernière est rajoutée à 10 ml d'acétonitrile et à 0.1 g de catalyseur (nous avons testé uniquement les matériaux CoSM₍₂₀₎ et VSM₍₂₀₎).

Les quantités de TBHP initiale et finale ont été déterminées par dosage iodométrique (chap. II-§ VI).

II.2 Résultats:

L'oxydation du cyclohexane a été effectuée sur les catalyseurs mésoporeux à base de vanadium et de cobalt de rapport Si/Me =20 (Me: V, Co) synthétisés via différentes stratégies. Notons que tous ces catalyseurs sont sélectifs en mélange (ol-one) avec une meilleure sélectivité en cyclohexanone.

Il est important de noter qu'aucune étude n'a été reportée sur l'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs VSM et CoSM.

II.2.1 Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de cobalt:

Les résultats de la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs à base de cobalt préparés via différentes stratégies de synthèse et de rapport Si/Co=20 sont reportés dans le tableau V.1.

Tableau V.1: performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs mésoporeux à base de cobalt.

Catalyseur	(TBHP/C ₆ H ₁₂)	X%	S _{ol}	S _{one}	S _{sous-produit}
Co/SBA-15 ₍₂₀₎	1	16.53	36.52	55.51	7.97
Co-SBA-15 ₍₂₀₎ (pH=6)	1	14.35	40.03	48.66	11.31
Co-SBA-15 ₍₂₀₎ (pH=3)	1	8.55	47.22	45.67	7.11
Co ₃ O ₄	1	14.91	35.38	55.85	8.77
CoSM ₍₂₀₎	1	9.98	40.01	54.81	5.18
CoSM ₍₂₀₎	1'	13.67	38.83	52.44	8.73
CoSM ₍₂₀₎	2'	22.24	26.32	68.29	5.39

(TBHP/C₆H₁₂) : rapport molaire.

1' et 2' désignent les systèmes dont la phase aqueuse a été extraite.

$$X\%: \text{conversion du cyclohexane. } X = \frac{C_o^{ane} - C_f^{ane}}{C_o^{ane}} \times 100$$

C_o^{ane}, C_f^{ane} : concentration du cyclohexane initiale et finale.

$$S_{ol} : \text{sélectivité en cyclohexanol. } S_{ol} = \frac{C_f^{ol} - C_o^{ol}}{C_o^{ane} - C_f^{ane}} \times 100$$

C_o^{ol}, C_f^{ol} : concentration du cyclohexanol initiale et finale.

$$S_{one} : \text{sélectivité en cyclohexanone. } S_{one} = \frac{C_f^{one} - C_o^{one}}{C_o^{ane} - C_f^{ane}} \times 100$$

C_o^{one}, C_f^{one} : concentration du cyclohexanone initiale et finale.

L'analyse iodométrique du mélange final montre que la quantité du TBHP consommée est de l'ordre de 98%, ce qui indique qu'une partie a été engagée dans la réaction, et l'autre partie subir une décomposition en t-butanol et en O₂ par la réaction 1 du schéma III.3.

Le tableau V.1 montre que le catalyseur Co-SBA-15₍₂₀₎ (synthétisé à pH=6) présente une activité catalytique plus élevés que le catalyseur Co-SBA-15₍₂₀₎ (synthétisé à pH=3) ceci est dû à la faible teneur en espèces actives dans ce dernier (chap III tableau III.4). Notant que l'analyse par DR UV-visible de ces deux catalyseurs montre

la présence que de Co^{2+} (Co^{2+} à faible valence est une espèce active en oxydation du cyclohexane [25, 29]).

L'analyse par DR UV-Visible des catalyseurs $\text{CoSM}_{(20)}$ et $\text{Co-SBA-15}_{(20)}$ synthétisés à $\text{pH}=6$ montre que ces deux catalyseurs présentent des spectres DR UV-Visible similaires indiquant seulement la présence de Co^{2+} en coordination tétraédrique et octaédrique. La faible activité du catalyseur CoSM comparativement à celle de CoSBA-15 synthétisé à $\text{pH}=6$ n'est donc pas due à la nature des espèces actives mais probablement à leur dispersion; en effet le catalyseur $\text{Co-SBA-15}_{(20)}$ a une surface spécifique ($686 \text{ m}^2/\text{g}$) supérieure à celle de $\text{CoSM}_{(20)}$ ($411 \text{ m}^2/\text{g}$) favorisant ainsi la dispersion des espèces actives.

Le catalyseur $\text{Co/SBA-15}_{(20)}$ synthétisé par imprégnation est le plus actif des catalyseurs à base de cobalt à cause de la forte teneur en espèces de cobalt qui sont bien dispersées à la surface de la matrice silicatée ($647 \text{ m}^2/\text{g}$) comme le montre l'analyse par DRX où nous n'avons pas observé de grosses particules de Co_3O_4 . Notons également que l'analyse par DR UV-visible montre la présence que de Co^{3+} en coordination octaédrique dans Co_3O_4 . D'après Szegedi et al.[38] les petites particules de Co_3O_4 déposées à la surface du matériaux SBA-15 sont facilement réduites et sont responsables de la forte activité catalytique présentée par le matériau Co/SBA-15 en réaction d'oxydation du toluène.

Le catalyseur mésoporeux Co_3O_4 présente une activité catalytique du même ordre que celle du matériau $\text{Co-SBA-15}_{(20)}(\text{pH}=6)$.

Il est important de noter que l'extraction de l'eau de la solution de TBHP conduit à de meilleures performances catalytiques. L'eau s'adsorbe préférentiellement sur les sites actifs et sa présence dans le mélange réactionnel inhibe la réaction catalytique.

L'augmentation dans le rapport molaire ($\text{TBHP}/\text{C}_6\text{H}_{12}$) de 1 à 2 améliore la performance du catalyseur $\text{CoSM}_{(20)}$. Une augmentation de la quantité du TBHP contribue à générer plus de radicaux et d'accroître la conversion du cyclohexane [13]. La sélectivité en cyclohexanone augmente quand la quantité de TBHP augmente; ceci est dû à l'oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexanone en présence d'une quantité de TBHP en excès [13].

II.2.2 Oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs mésoporeux à base de vanadium:

Les résultats de la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les catalyseurs à base de vanadium préparés via différentes stratégies de synthèse et de rapport Si/V=20 sont reportés dans le tableau V.2.

Tableaux V.2: performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs mésoporeux à base de vanadium.

Catalyseur	(TBHP/C ₆ H ₁₂)	X%	S _{ol}	S _{one}	S _{sous-produit}
V/SBA-15 ₍₂₀₎	1	13.63	40.97	49.71	9.32
V-SBA-15 ₍₂₀₎ (pH=6)	1	14.76	37.24	50.17	12.59
V-SBA-15 ₍₂₀₎ (pH=3)	1	11.6	37.68	51.85	10.45
VSM ₍₂₀₎	1	15.23	41.34	48.33	10.47
VSM ₍₂₀₎	1'	23.83	31.92	62.16	5.92
VSM ₍₂₀₎	2'	31.66	21.55	70.94	7.51

1' et 2' désignent les systèmes dont la phase aqueuse a été extraite.

Le tableau V.2 montre que les catalyseurs à base de vanadium sont sélectifs en mélange (ol-one) avec une meilleure sélectivité en cyclohexanone.

Le catalyseur V-SBA-15₍₂₀₎ synthétisé à pH=6 est plus performant que le catalyseur V-SBA-15₍₂₀₎ synthétisé à pH=3; ceci est dû à la faible teneur en vanadium incorporée à cause des conditions fortement acides des catalyseurs synthétisés à pH=3.

Le catalyseur VSM₍₂₀₎ s'est révélé le plus actif comparativement aux autres catalyseurs à base de vanadium. Notant que les catalyseurs VSM₍₂₀₎ et V-SBA-15₍₂₀₎ (synthétisés à pH=3 et 6) présentent des spectres DR UV-Visible similaires et par conséquent les espèces actives présentes dans ces catalyseurs sont de même nature. La meilleure activité observée pour le catalyseur VSM₍₂₀₎ est probablement due à une meilleure accessibilité des sites actifs.

L'analyse DR UV-Visible du catalyseur V/SBA-15₍₂₀₎ préparé par imprégnation a mis en évidence la présence de V⁵⁺ isolés et oligomériques ; ce catalyseur présente donc une faible dispersion du vanadium à la surface du support silicaté ce qui conduit

à une faible activité catalytique ce qui est en accord avec les résultats reportés par Jermy et al. [36].

Il est important de noter que l'extraction de l'eau de la solution de TBHP conduit à de meilleures performances catalytiques du catalyseur VSM₍₂₀₎ car l'eau plus polaire que le cyclohexane s'adsorbe préférentiellement sur les sites actifs inhibant ainsi l'oxydation du cyclohexane.

L'augmentation dans le rapport molaire (TBHP/C₆H₁₂) de 1 à 2 augmente la conversion du cyclohexane. Une augmentation dans la quantité du TBHP contribue à générer une quantité plus élevée de radicaux et par conséquent une augmentation de la conversion [13]. La sélectivité en cyclohexanone augmente quand la quantité de TBHP augmente ce qui est dû à l'oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexanone en présence d'une quantité de TBHP en excès [13].

II.2.3 Influence de la nature du métal sur les performances des catalyseurs mésoporeux en oxydation du cyclohexane :

Tableau V.3 : performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs mésoporeux CoSM₍₂₀₎ et VSM₍₂₀₎

Catalyseur	(TBHP/C ₆ H ₁₂)	X%	S _{ol}	S _{one}	S _{sous-produit}
CoSM ₍₂₀₎	2'	22.24	26.32	68.29	5.39
VSM ₍₂₀₎	2'	31.66	21.55	70.94	7.51

Le catalyseur mésoporeux à base de vanadium VSM₍₂₀₎ s'est révélé plus actif que le catalyseur CoSM₍₂₀₎ à cause de la différence de potentiel du couple redox (V⁴/V⁵) {E°=1.00V} qui est inférieur à celui du couple redox (Co^{II}/Co^{III}) {E°=1.82V} ce qui est en accord avec les résultat de Pocutsa et al.[34].

II.2.4 Influence du rapport Si/Me sur les performances des catalyseurs mésoporeux en oxydation du cyclohexane :

Tableau V.4 : performances catalytiques en oxydation du cyclohexane des catalyseurs mésoporeux MeSM (Si/Me =20,60; Me =Co,V))

Catalyseur	(TBHP/C ₆ H ₁₂)	X%	S _{ol}	S _{one}	S _{sous-produit}
CoSM ₍₆₀₎	1'	9.11	33.28	57.33	9.39
CoSM ₍₂₀₎	1'	13.67	38.83	52.44	8.73
VSM ₍₆₀₎	1'	7.12	32.21	61.78	6.01
VSM ₍₂₀₎	1'	23.83	31.92	62.16	5.92

Le tableau V.4 montre que les deux catalyseurs mésoporeux CoSM et VSM présentent un comportement analogue lorsque la teneur en métal augmente. En effet, quel que soit le métal (Co, V), l'activité catalytique est exaltée quand le rapport Si/Me diminue et donc quand la teneur en métal augmente. Notons également que la sélectivité en mélange (ol-one) augmente quand la teneur en métal augmente ce qui est en accord avec les résultats reportés par Reddy et al.[28] et Li et al.[29].

Les catalyseurs à base de cobalt et de vanadium synthétisés via les différentes stratégies présentent une très faible activité (<1%) en présence de H₂O₂ (30%) comme agent oxydant. Ceci peut être attribué aux fortes propriétés complexants et solvolytiques de H₂O₂ d'une part et à la présence de H₂O d'autre part; comme nous l'avons déjà noté, l'eau s'adsorbe préférentiellement sur les sites actifs inhibant ainsi l'oxydation du cyclohexane. Il est à noter que l'effet inhibiteur de l'eau est déjà observé lorsqu'on a utilisé le TBHP (70%) comme agent oxydant, après extraction de la phase aqueuse l'activité catalytique augmente et ceci pour les deux catalyseurs CoSM₍₂₀₎ et VSM₍₂₀₎.

III Conclusion :

Les matériaux à base de cobalt et de vanadium préparés via différentes stratégies de synthèse, sont actifs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane et sont très sélectifs en mélange ol-one et ceci en présence du TBHP comme agent oxydant.

Il faut cependant noter que l'activité catalytique de ces matériaux dépend de la stratégie de synthèse, de la teneur en métal et des conditions opératoires:

- Les catalyseurs mésoporeux à base de cobalt et de vanadium préparés à pH=6 sont plus actifs dans la réaction d'oxydation du cyclohexane que les catalyseurs préparés à pH=3, ce qui est attribué à la forte teneur en espèces actives incorporée dans les matériaux synthétisés à pH=6.
- L'extraction de la phase aqueuse du TBHP (70%) est de grande importance, les systèmes non aqueux donnent une meilleure activité et sélectivité catalytiques.
- L'augmentation de la quantité du TBHP augmente les performances catalytiques.
- Les catalyseurs préparés présentent une très faible activité en présence de H₂O₂ comme agent oxydant.
- pour les catalyseurs à base de cobalt, le catalyseur préparé par voie post-synthétique s'est révélé le plus actifs par contre pour les catalyseurs à base de vanadium, le catalyseur synthétisé par assemblage de nanoparticules de VMFI autour de copolymère tribloc s'est révélé le plus performant en oxydation du cyclohexane. Il faut cependant rappeler que l'activité et la sélectivité des catalyseurs ne sont pas les seules propriétés requises, la stabilité des catalyseurs est également de première importance. Il est connu que les catalyseurs préparés par voies post-synthétique renferment surtout des espèces actives extra-réseau qui sont facilement lixiviées au cours des réactions d'oxydation en présence d'agents oxydants forts. Il serait donc intéressant pour la suite du travail de tester la stabilité des différents catalyseurs préparés et de vérifier également si la réaction d'oxydation du cyclohexane sur les différents catalyseurs préparés est purement hétérogène.

Les matériaux de type VSM et CoSM sont des matériaux purement mésoporeux de structure hexagonale présentant des surfaces spécifiques importantes et des parois renfermant des unités de zéolithe MFI contrairement aux autres catalyseurs ce qui va conférer à ces matériaux une meilleure stabilité faisant de ces matériaux des catalyseurs de choix dans la réaction d'oxydation du cyclohexane en phase liquide ; cette meilleure stabilité va sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives. Les matériaux préparés par la voie post-synthétique sont généralement instables, et l'activité catalytique observée par ces matériaux est due à des espèces actives en phase homogène.

Références bibliographiques:

- [1]: W.L.Faith, B.D.Keyes, et R.L.Clark, "*Industrial Chemicals*," 2^{ème} ed. Wiley, New York (1957).
- [2]: I.V. Berezin, E.T. Denisov, N.M. Emanuel, "*Oxidation of Cyclohexane*" Pergamon, New York, (1968).
- [3]: S.B.Chandalia, "*Oxidation of Hydrocarbons*" 1^{ère} ed. Sevak, Bombay (1977).
- [4]: M.T.Musser "*Encyclopedia of Industrial Chemistry*" VCH, Weinheim, (1987) 217.
- [5]: a) R.L.Marcell, *U.S. Patent*. **3** (1967) 317;
b) J.L.Russel, *U.S. Patent*. **3** (1972) 655.
- [6]: U. Schuchardt, D. Cardoso, R. Sercheli, R. Pereira, R.S. da Cruz, M.C. Guerreiro, D. Mandelli, E.V. Spimace, E.L. Pires, *Appl. Catal. A* **211** (1999) 1.
- [7]: F.J.Luna, S.E.Ukawa, M.Wallau, M., and U.Schuchardt, *J. Mol. Catal.* **117** (1997) 405.
- [8]: R.S.Da Cruz, T.M.de Souza e Silva, U.Arnold, et U.Schuchardt, *J. Mol. Catal.* **171**(2001) 251.
- [9]: a) H.E.B.Lempers et R.A.Sheldon, *J. Catal.* **175** (1998) 62;
b) R.A Sheldon, M.Wallau, I.W. C. E.Arends, et U.Schuchardt, *Acc. Chem.Res.* **31** (1998) 485;
c) I. W. C. E.Arends, et R. A.Sheldon, *Appl.Catal. A* **212** (2001) 175.
- [10]: S.E. Dapurkar, A. Sakthivel, P. Selvam, *J. Mol. Catal A: Chem.* **223** (2004) 241.
- [11]: a) P.R.H.P. Rao, A.A. Belhekar, S.G. Hegde, A.V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **141** (1993) 595;
b) P.R.H.P. Rao, A.V. Ramaswamy, P. Ratnasamy, *J. Catal.* **141** (1993) 604.
- [12]: H. Mimoun, L. Saussine, E. Daire, M. Postel, J. Fischer, R. Weiss, *J. Am. Chem. Soc.* **105** (1983) 3101.
- [13]: R.Kumar, S.Sithambaram, S.L. Suib *J.Catal.* **262** (2009) 304.
- [14]: R.A. Leising, J. Kim, M.A. Perez, L. Que Jr., *J. Am. Chem. Soc.* **115** (1993) 9524.
- [15]: Z. Sun, J. Xu, Z. Du, W. Zhang, *Appl. Catal. A Gen.* **323** (2007) 119.
- [16]: G.A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.* **79** (1957) 3871.
- [17]: A. Sakthivel et P. Selvam, *J.Catal.* **211** (2002) 134.

- [18]: W. Yao, Y. Chen, L. Min, H. Fang, Z. Yan, H. Wang, J. Wang, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **246** (2006) 162.
- [19]: X. Liu, J. He, L. Yang, Y. Wang, S. Zhang, W. Wang, J. Wang, *Catal. Commu.* **11** (2010) 710.
- [20]: G. Lü, R. Zhao, G. Qian, Y. Qi, X. Wang, J. Suo, *Catal. Lett.* **97** (2004) 115.
- [21]: P. Wu, P. Bai, K. P. Loh, X. S. Zhao, *Catal. Today.* **158** (2010) 220.
- [22]: W. Jianying, Z. Hua, Z. Xiangjing, L. Runjing, H. Yongqi, *Chin. J. Chem. Eng.* **16** (2008) 373
- [23]: V. Cimpanu, V. Pârvulescu, V. I. Parvulescu, J. M. Thompson, C. Hardacre, *Catal. Today.* **117** (2006) 132.
- [24]: R. Jevtic, P. A. Ramachandran, et M. Dudukovic, *Ind. Eng. Chem. Res.* **48** (2009) 7986.
- [25]: C. Chen, L. Zhou, Q. Zhang, H. Ma, H. Miao et J. Xu, *Nanotechnology.* **18** (2007) 215603.
- [26]: C. Chen, Q. Zhang, M. Ma, G. Jin, SUN Zhiqiang, J. Xu, *Chin. J. Catal.* **29** (2008) 4.
- [27]: A. Ramanathan, M. S. Hamdy, R. Parton, T. Maschmeyer, J. C. Jansen, U. Hanefeld, *Appl. Catal. A: Gen.* **355** (2009) 78.
- [28]: S. S. Reddy, B. D. Raju, A. H. Padmasri, P. K. S. Prakash, K. S. R. Rao, *Catal. Today.* **141** (2009) 61.
- [29]: L. Li, H. Li, C. Jin, X. Wang, W. Ji, T. van der Knaap, R. Stoel, *Catal. Lett.* **136** (2010) 20.
- [30]: N. Turra, A. B. Acuña, B. Schimmöller, B. Mayr-Schmölzer, P. Mania, I. Hermans, *Top. Catal.* **54** (2011) 737.
- [31]: W. Yao, H. Fang, E. Ou, J. Wang, Z. Yan, *Catal. Commu.* **7** (2006) 387.
- [32]: P. Selvam, S. E. Dapurkar, *J. Catal.* **229** (2005) 64.
- [33]: J. Zhao, W. Wang, Y. Zhang, *J. Inorg. Organomet. Polym* **18** (2008) 441.
- [34]: A. P. Pocutsa, J. Le Bras, et J. Muzartb, *Russ. Chem. Bull. Inter. Ed.* **54** (2005) 312.
- [35]: J. Li, Y. Shi, L. Xu et G. Lu, *Ind. Eng. Chem. Res.* **49** (2010) 5392.
- [36]: B. R. Jermy, D. Cho, K. V. Bineesh, S. Y. Kim, D. W. Park *Micro. Meso. Mater.* **115** (2008) 281.
- [37]: W. A. Carvalho, M. Wallau, U. Schuchardt, *J. Mol. Catal. A: Chem.* **144**, (1999) 91.
- [38]: A. Szegedi, M. Popova, C. Minchev, *J. Mater. Sci.* **44** (2009) 6710.

Conclusion générale

Conclusion générale

Les objectifs de ce travail de recherche se sont divisés en deux grands volets :
Le premier volet concerne la synthèse des matériaux Me-SBA15 (Me= Co, V) via différentes stratégies (post-synthèse, synthèse directe à pH=3 et 6 et par assemblage de nanoparticules VMFI autour du copolymère tribloc) et la synthèse du matériau mésoporeux Co_3O_4 en utilisant le matériau SBA-15 comme agent structurant via la voie solide-liquide cristallisation (sans solvant).

A l'aide des techniques d'absorption atomique, de diffraction des rayons X, d'adsorption d'azote, de spectroscopie infra-rouge et de spectroscopie ultraviolet, nous avons montré que :

- L'introduction du cobalt ou du vanadium dans le matériau mésoporeux SBA-15 par la voie post-synthèse, n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier et ceci quel que soit le rapport Si/Me (Me=Co, V) utilisé dans le gel de synthèse.
- L'introduction du cobalt par synthèse hydrothermale dans un milieu à pH =6 bien supérieur à celui du point isoélectrique de la silice (pH =2) engendre une structure moins bien ordonnée que celle du matériau purement silicaté SBA-15 et celui synthétisé à pH= 3. Il est à noter que les matériaux Co-SBA-15 préparés à pH=6 sont probablement engendrés via un mode de structuration différent de celui de la SBA-15 et Co-SBA-15 synthétisé à pH =3.
- A l'inverse l'introduction du vanadium par synthèse hydrothermale à pH=3 et 6 n'entraîne pas de modification structurale du matériau SBA-15 et maintient la structure mésoscopique de ce dernier quel que soit le rapport Si/V (20, 60) utilisé dans ces synthèses.
- La synthèse des matériaux mésoporeux MeSM (Me =Co,V) par assemblage de nanoparticules de MeMFI autour du surfactant neutre le copolymère tribloc $(\text{OE})_{20}(\text{OP})_7(\text{OE})_{20}$ (OE: oxyde d'éthylène, OP: oxyde de propylène) en milieu acide conduit à des matériaux purement mésoporeux de structure hexagonale présentant des surfaces spécifiques assez importantes et des parois renfermant des unités de zéolithe MFI ce qui va conférer aux matériaux une meilleure stabilité faisant de ces matériaux des catalyseurs potentiels dans diverses applications notamment en catalyse d'oxydation en phase liquide ; cette meilleure stabilité va

sans doute diminuer la lixiviation des espèces actives ; la lixiviation des espèces actives constitue l'une des principales limitations de la catalyse hétérogène en phase liquide et tout particulièrement pour l'oxydation étant donné les fortes propriétés complexantes et solvolitiques des oxydants (H_2O_2 , ROOH).

➤ La synthèse de l'oxyde de cobalt en utilisant la SBA-15 comme agent structurant conduit à un matériau mésoporeux de surface spécifique bien inférieure à celle de la SBA-15 ; Il faut cependant noter que l'intérêt pratique de ce type de matériau réside dans le fait que la charpente mésoporeuse en fait un catalyseur autosupporté et donc nul besoin d'un support additionnel et par conséquent les propriétés catalytiques ne seront pas réduites.

Le deuxième volet de cette étude est l'étude de l'oxydation du cyclohexane en phase liquide en présence du TBHP comme agent oxydant sur les catalyseurs mésoporeux à base de cobalt et de vanadium; les principaux résultats de cette partie ont montré que l'activité et la sélectivité de ces catalyseurs dépendent :

➤ du pH de synthèse : pour un même rapport Si/Me=20 (Me=Co, V) les catalyseurs mésoporeux de type Me-SBA-15 synthétisés à pH=6 sont plus actifs que les catalyseurs Me-SBA-15 synthétisés à pH=3 ce résultat peut s'expliquer par une incorporation plus faible du métal (Co, V) dans le réseau silicaté en milieu fortement acide à pH=3.

➤ de La nature du métal : pour un même rapport Si/Me=20 le catalyseur VSM est beaucoup plus actif et sélectif en cyclohexanone que le catalyseur CoSM.

➤ de la teneur en eau: l'extraction de la l'eau du système catalytique avant la réaction entraîne une exaltation de la conversion et ceci pour les deux catalyseurs VSM et CoSM de rapport Si/Me=20 car l'eau s'adsorbe sur les sites actifs et les rende inaccessibles pour les substrats.

➤ du rapport (TBHP/ C_6H_{12}):les performances catalytiques des catalyseurs VSM et CoSM de rapport Si/Me=20 sont exaltées quand le rapport (TBHP/ C_6H_{12}) augmente de 1 à 2 .Une augmentation de la quantité du TBHP contribue à générer une quantité plus élevée de radicaux et par conséquent une augmentation de la conversion .La sélectivité en cyclohexanone augmente quand la quantité de TBHP augment ce qui est dû à l'oxydation secondaire du cyclohexanol en cyclohexanone en présence d'une quantité de TBHP en excès.

- du rapport Si/Me (Me= Co, V): l'activité catalytique des catalyseurs MeSM augmente avec l'accroissement de la teneur en Me (Me=Co, V).

Les résultats intéressants obtenus dans l'oxydation du cyclohexane en phase liquide sur les vanadosilicates mésoporeux obtenus par assemblage de nanoparticules de VMFI autour du copolymère tribloc nous laisse envisager d'une part d'appliquer ces matériaux dans l'oxydation en phase liquide de substrats volumineux et d'autre part de préparer des vanadosilicates par organisation de nanoparticules de zéolithe à larges pores (Y et Béta) autour du copolymère tribloc et de les appliquer dans l'oxydation en phase liquide de divers substrats.

ملخص

ينقسم العمل في هذه الأطروحة إلى جزئين:
القسم الأول يختص بدراسة المواد الميزوبورية ذات أهمية بالغة في مجال التحفيز. نحن نهتم بتحضير المواد الميزوبورية من نوع SBA-15 التي تحتوي على الكوبالت، الفاناديوم بواسطة مختلف أنواع التحضير. تبين مختلف التقنيات المستعملة في تشخيص المحفزات المحضرة ان كل هذه المواد ذات بنية سداسية و انها اقل ترتيب من المادة SBA-15 و خاصة بالنسبة للمواد المحضرة بطريقة التجميع دقائق نانومترية MeMFI (Me=Co, V) و CO-SBA-15 المحضرة بتعديل pH إلى 6. تم تحضير اوكسيد الكوبالت الميزوبوري باستعمال SBA-15 كعون بنيوي المحضر بتقنية صلب - سائل -التبلور (بدون المذيب).
القسم الثاني يتعلق بتطبيق هذه المواد في الاكسدة الانتقائية لسيلكو هيكران في وسط سائل.
قمنا بدراسة العوامل المؤثرة على هذا التفاعل و كذا طرق تحضير المحفزات على الفعالية و الانتقائية للمحفزات المذكورة سالفًا.

الكلمات المفتاحية : ميزوبورية, SBA-15, الكوبالت, الفاناديوم, VMFI, CoMFI, الاكسدة الانتقائية لسيلكو هيكران

Résumé

Ce travail de magister est divisé en deux volets :

Le premier volet est une contribution à l'étude de matériaux mésoporeux présentant un potentiel principalement dans le domaine de la catalyse. Nous nous sommes intéressés à la synthèse de matériaux mésoporeux du type SBA-15, contenant du cobalt ou du vanadium, via différentes stratégies (post-synthèse, synthèse hydrothermale par ajustement du pH à 3 et 6 et par assemblage de nanoparticules Me MFI (Me=Co, V) autour du copolymère tribloc P123). Les différentes techniques utilisées pour caractériser ces matériaux mettent bien en évidence que ces derniers sont mésoporeux et de structure hexagonale. Il faut cependant noter que la structure des catalyseurs obtenus est moins bien ordonnée que celle de la SBA-15 en particulier pour les matériaux obtenus par assemblage de nanoparticules Me MFI (Me= Co, V) et pour le matériau Co-SBA-15 synthétisé à pH=6. La synthèse de l'oxyde de cobalt en utilisant le matériau SBA-15 comme agent structurant via la voie solide-liquide-cristallisation (sans solvant) a également été reportée dans ce volet ; le matériau obtenu est mésoporeux de surface spécifique bien inférieure à celle de la SBA-15.

Le deuxième volet concerne l'application des catalyseurs préparés dans l'oxydation sélective du cyclohexane en phase liquide. Nous avons étudié l'influence des paramètres réactionnels et celle de la stratégie de synthèse des catalyseurs sur l'activité et la sélectivité des catalyseurs préparés.

Mots clés : SBA-15, Co, V, CoMFI, VMFI, mesoporous, oxydation cyclohexane

Abstract

This Thesis has been divided in the study of two main topics.

The first part was devoted to the study of nanostructured materials which present a real potential in catalysis. We gave a particular attention to mesoporous materials from SBA-15-type. Since Si-SBA-15 mesoporous materials do not exhibit any catalytic active site, a part of silanol groups which are only weakly acids. Our first objective was the development of vanadium containing silica and cobalt containing silica of SBA-15 structure via various strategies. This study clearly showed that the structure and texture of prepared materials depend on the synthesis strategy. The synthesis of cobalt oxide using the SBA-15 as template has reported in this first part, the material is mesoporous and its surface is lower than that of SBA-15.

The second part of this Thesis was the evaluation of these materials in the cyclohexane oxidation in the liquid phase. We have studied the influence of different reaction parameters and the catalysts synthesis strategy in terms of activity and selectivity of prepared catalysts.

Key words SBA-15, Co, V, CoMFI, VMFI, mesoporous, oxidation cyclohexane
