Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée

Taissire Benamor

▶ **To cite this version:**

Taissire Benamor. Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée. Autre. Université de Haute Alsace - Mulhouse, 2011. Français. NNT : 2011MULH4151 . tel-00705930

HAL Id: tel-00705930

https://theses.hal.science/tel-00705930

Submitted on 8 Jun 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Université de Haute Alsace

THÈSE

Présentée en vue de l'obtention du grade de
Docteur de l'Université de Haute Alsace

Discipline: Chimie des matériaux
Ecole doctorale Jean Henri Lambert (ED 494)

Taissire Benamor

Sujet

Synthèse et caractérisation de silices mésoporeuses hydrophobes à porosité contrôlée

Soutenue le 16 décembre 2011

Commission d'examen:

Dr Anne Galarneau	Rapporteur, Institut Charles Gerhardt, Montpellier
Dr Anne Davidson	Rapporteur, Université Pierre et Marie Curie, Paris
Pr Jean-Luc Blin	Examinateur, Université Henri Poincaré, Nancy
Dr Nancy Brodie-Linder	Examinateur, Université de Cergy-Pontoise, Paris
Dr Bénédicte Lebeau	Directeur de thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse
Pr Claire Marichal	Directeur de thèse, Université de Haute-Alsace, Mulhouse

قال رسول الله صلى الله عليه و سلم: من سلك طريقا يبتغي به علما يسر الله له به طريقا إلى اللجنة.

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

A mes parents

A mes frères

A mes amis

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein de l'équipe de Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), à l'Institut de Sciences des Matériaux de Mulhouse (IS2M). Je tiens à remercier Cathie Vix de m'avoir accueilli parmi les membres de cet Institut.

Je remercie tout particulièrement Docteur Bénédicte Lebeau et Professeur Claire Marichal, mes directrices de thèse pour m'avoir accueilli dans leur équipe. Leurs compétences complémentaires dans les domaines de la chimie des silices mésoporeuses et de la spectroscopie RMN m'ont été d'une aide précieuse. Leurs conseils, nos discussions et leur disponibilité malgré des emplois du temps chargés et leur soutien durant les périodes les plus difficiles de cette thèse.

Mes remerciements les plus sincères s'adressent au Docteur Anne Galarneau et Docteur Anne Davidson, Docteur Nancy Brodie-Linder et Professeur Jean-Luc Blin qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger ce travail.

Je remercie chaleureusement l'ensemble des membres permanents de l'équipe MPC pour leur gentillesse, leur disponibilité, leur présence au quotidien, leur soutien et leur encouragement. Je remercie tout particulièrement les Docteurs Michel Soulard et Habiba Nouali pour leur aide en Analyse thermogravimétrique, Manométrie d'adsorption/désorption d'azote, en Intrusion-extrusion d'eau et pour nos fructueuses discussions. Je remercie également Docteur Ludovic Josien et Loic Vidal pour la microscopie électronique à balayage et en transmission, Docteur Séverinne Rigolet pour la Spectroscopie de Résonance Magnétique à l'état solide, Docteur Simon Gree pour le SAXS, Laure Michelin pour la Diffraction de Rayon X et la calcination par induction. Un grand merci s'adresse également à Anne-catherine Faust pour son aide et ses conseils.

Je n'oublie pas bien sûr tous, anciens et actuels, collègues doctorants et post-dotorants que j'ai pu côtoyé notamment Lama Itani, Mathias Dodin, Claire Ducrot-Boisgontier, Laurent Bippus, Raphael Bongur, Joachim Schick, Antoinette Lombard, Nabila Zouaoui, Yannick Mathieu, Lydie Daou, Emmanuel Embroise, Atika Chemmi, Mariam Karaki, khouloud tawbi, Natacha Lauridant, Guylaine Freund, Anne-flore casseron, Jérémy Dhainaut et Yassine Belmoujahid avec qui j'ai passé trois années agréables.

J’ai une pensée pour Pierre Collot, Julien Miesch et Gaeton Montégut que j’ai eu le plaisir d’encadrer et à qui je dois une partie des résultats.

Je ne saurai oublier ma mère Amel, mon père Mohamed, mes trois frères Youssef, Hamza et Elyes ainsi que l’ensemble de ma famille et mes amis qui me soutiennent et me supportent depuis tant d’années.

J’en oublie certainement. J’ose espérer qu’ils me pardonneront.

TABLE DES MATIÈRES

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE

INTRODUCTION GÉNÉRALE 1

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES

I-1-HISTORIQUE DES SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO) 5

I-2-INTERACTIONS ENTRE LE TENSIOACTIF ET LA PHASE INORGANIQUE 7

I-3-MATÉRIAUX MÉSOPOREUX ORGANISÉS DE LA FAMILLE SBA-n 11

I-3-1-Synthèse de SMO de type SBA-15 13

I-3-2-Mécanisme de formation de SMO de type SBA-15 14

I-4-DOMAINES D'APPLICATIONS DES SMO DE TYPE SBA-15 17

Références bibliographiques 20

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

II-1-RÉACTIFS UTILISÉS 24

II-2-TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION 24

II-2-1-Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) 24

II-2-2-Spectroscopie d'absorption atomique 25

II-2-3-Diffraction de Rayons X (DRX) 26

II-2-4-Diffusion de Rayons X aux Petits Angles (SAXS) 29

II-2-5-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 30

II-2-6-Analyses Thermiques (ATG/ATD) 35

II-2-7-Microscopie Électronique (MEB/MET) 37

II-2-8-Intrusion-extrusion d'eau 39

II-2-9-Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide 41

Références bibliographiques 46

CHAPITRE III : INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE SYNTHÈSE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO) DE TYPE SBA-15

III-1-ÉTAT DE L'ART 48

III-2-ÉTUDE DE l'INFLUENCE DE PARAMÈTRES PHYSIQUES 63

III-2-1-Résumé de la publication 64

III-2-2-Publication : Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica 64

III-3-ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE PARAMÈTRES CHIMIQUES 80

III-3-1-Influence du rapport silice/tensioactif 80

1-Caractérisation 81

A-Diffraction de rayons X 81

B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 82

C-Microscopie Électronique à Balayage et en Transmission 84

D-Spectroscopie RMN du ^{29}Si à l'état solide 85

2-Conclusion 87

III-3-2-Influence de la présence d'un sel inorganique, le fluorure d'ammonium et du rapport molaire F/Si 87

1-Caractérisation 87

A-Diffraction de rayons X 87

B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 88

C-Spectroscopie RMN du ^{29}Si à l'état solide 91

2-Conclusion 94

III-4-CONCLUSION 94

Références bibliographiques 96

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU TENSIOACTIF OCCLUS DANS LA POROSITÉ DE SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO) DE TYPE SBA-15

IV-1-ÉTAT DE L'ART 100

IV-1-1-Élimination du tensioactif par extraction chimique 100

IV-1-2-Élimination du tensioactif par extraction chimique suivie d'une calcination 103

IV-1-3-Élimination du tensioactif par calcination 104

IV-2-EXTRACTION CHIMIQUE 107

IV-2-1-Protocoles d'extraction 107

IV-2-2-Caractérisation 109

A-Diffraction de rayons X 110

B-Analyses thermogravimétriques 111

C-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 115

D-Spectroscopie RMN du ^{13}C à l'état solide 118

IV-3-CALCINATION 118

IV-3-1-Résumé de la publication 118

IV-3-2-Publication : Flash induction calcination: a powerful tool for total template removal and fine tuning of the hydrophobic/hydrophilic balance in SBA-15 type silica mesoporous materials 119

IV-4-CONCLUSION 130

Références bibliographiques 131

CHAPITRE V : FONCTIONNALISATION POST-SYNTHÈSE DE SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO) DE TYPE SBA-15 PAR DES GROUPEMENTS FLUORÉS

V-1-INTRODUCTION 132

V-2-ÉTAT DE L'ART 134

V-3-GREFFAGE DE GROUPEMENTS FLUORÉS AU SEIN DE SMO DE TYPE SBA-15 136

V-3-1-Mode opératoire : procédure de greffage 137

V-3-2-Choix du greffon 138

1-Caractérisation structurale et texturale 139

A-Diffraction de rayons X 139

B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 140

C-Analyses thermogravimétriques 142

D-Spectroscopie RMN du ^{29}Si à l'état solide 143

2-Conclusion 148

V-4-INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES INITIALES DE SMO DE TYPE SBA-15 SUR LE GREFFAGE PAR 3,3,3-TRI(FLUOROPROPYL) DIMETHYLCHLOROSILANE (TFS) 148

V-4-1-Greffage des SMO de type SBA-15 mûries à différentes températures (28, 40 et 55 °C) 149

V-4-1-1-Effet du double greffage 150

A-Diffraction de rayons X 150

B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 151

C-Analyses thermogravimétriques 153
V-4-1-2-Effet de la texture et de la teneur en silanols du matériau 154
1-Caractérisation 154
A-Diffraction de rayons X et Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 154
B-Spectroscopie RMN ^{29}Si et ^{19}F à l'état solide 156
2-Conclusion 161
V-4-2-Greffage des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F 161
V-4-2-1-Effet de la texture et de la teneur en silanols du matériau 162
1-Caractérisation 162
A-Diffraction de rayons X 162
B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 163
C-Spectroscopie RMN ^{29}Si et ^{19}F à l'état solide 166
2-Conclusion 169
V-4-3-Conclusion 169
V-5-ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES SILICES GREFFÉES HYDROPHOBES PAR INTRUSION-EXTRUSION D'EAU 170
V-5-1-Généralités sur l'intrusion-extrusion d'un liquide non mouillant dans un solide poreux 170
V-5-2-Résultats et discussion 174
V-6-CONCLUSION 182
Références bibliographiques 184

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES 187

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les silices mésoporeuses organisées (SMO), depuis leur découverte au début des années 90, ont suscité l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs. Cet intérêt se justifie par leurs propriétés particulières telles qu'un arrangement régulier des canaux, une taille de pore modulable de 2 à 30 nm supérieure aux zéolithes, ainsi qu'une surface spécifique élevée parfois supérieure à 1000 $m^2.g^{-1}$.

Les caractéristiques physico-chimiques de ces matériaux permettent d'entrevoir leur utilisation dans des domaines divers et variés comme la catalyse, l'adsorption, la séparation, la chromatographie, la biochimie comme support pour l'immobilisation d'enzyme ou la libération de médicament.

Les SMO sont constituées d'une charpente en silice amorphe délimitant des canaux et/ou des cavités bien ordonnées et de tailles régulières. Le caractère amorphe des parois traduit la présence de groupements silanol qui rendent la surface hydrophile. Ces groupements peuvent être judicieusement utilisés pour greffer des fonctions organiques ou organométalliques et ainsi modifier les propriétés de surface et/ou massiques du matériau. Cependant, la présence de silanols réduit la stabilité hydrothermique de ces matériaux. Enfin, le caractère hydrophobe/hydrophile de la surface gouverne également ses propriétés d'adsorption. C'est pourquoi, suivant l'application visée, il est nécessaire de pouvoir moduler la teneur en silanols ainsi que leur nature. En effet, les silanols de surface Si-OH présentent un caractère hydrophile grâce à la possibilité de former de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, alors que les ponts siloxanes Si-O-Si ont un caractère hydrophobe.

Les silices mésoporeuses organisées sont souvent synthétisées selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mecanism), dont le principe consiste à faire polycondenser un précurseur inorganique (SiO_4^-) autour de micelles de tensioactifs en solution aqueuse. Selon la nature du tensioactif (ionique ou non ionique) utilisé et du milieu réactionnel (acide ou basique) dans lequel la synthèse a lieu, différentes familles de matériaux (M41S, SBA-n, HMS, MSU…) peuvent être obtenues. Au cours de cette étude nous nous sommes intéressés à la famille SBA-n et tout particulièrement à la SMO de type SBA-15 découverte en 1998 par l'équipe de G.D. Stucky. Cette famille présente des pores plus larges et des parois plus épaisses qui lui confère une stabilité hydrothermique plus importante que la famille des M41S généralement utilisée.

L'objectif de ce travail de thèse est d'identifier les paramètres clés mis en jeu lors de l'élaboration de silices mésoporeuses organisées (SMO), qui permettent de contrôler la teneur en silanols afin de concevoir des SMO de type SBA-15 hydrophobes.

Pour atteindre cet objectif, l'influence des paramètres expérimentaux intervenant dans les deux principales étapes de l'élaboration de ces matériaux : la synthèse et les traitements post-synthèse a été étudiée.

Les paramètres de synthèse étudiés sont la température et la durée des étapes de synthèse (mûrissement et vieillissement), les conditions d'agitation (statique ou agité), l'ajout de sel (NH_4F), la modification du rapport silice/tensioactif et le mode de chauffage utilisé pendant le vieillissement (la deuxième étape de synthèse). Notre travail se distingue par un examen de manière approfondie de l'influence de chaque paramètre de synthèse modifié séparément sur les propriétés physico-chimiques du matériau. En particulier, nous avons regardé l'effet de la durée et de la température du mûrissement (première étape de synthèse) sur des matériaux non vieillis. De même nous avons étudié l'impact de la durée du vieillissement sur des matériaux fraîchement précipités, et donc non mûris.

Concernant les traitements post-synthèse, nous avons considéré l'élimination de l'agent structurant et la fonctionnalisation par greffage. L'élimination du tensioactif est une étape clé quant à l'ajustement du caractère hydrophobe/hydrophile, car c'est lors de cette étape précisément que la condensation et la teneur en silanols finale du matériau est définie, ainsi que la structure et la texture du matériau. Différentes méthodes d'extraction et de calcination ont été essayées. Afin de renforcer le caractère hydrophobe des matériaux, une fonctionnalisation post-synthèse a été réalisée par greffage de groupements fluorés originaux sur les différents types de matériaux obtenus en modifiant les paramètres de synthèse ou la méthode d'élimination de tensioactif.

Ce mémoire est structuré en cinq chapitres.

Le premier chapitre présente les silices mésoporeuses organisées : un rappel historique sur les matériaux mésoporeux organisés et plus particulièrement sur les silices mésoporeuses de type SBA-15 est effectué. Le mécanisme de formation de ce type de matériau sera par la suite présenté. Enfin, les principales applications des SMO de type SBA-15 seront également exposées.

Le deuxième chapitre décrit les réactifs employés, ainsi que les principes et conditions expérimentales des différentes techniques de caractérisation utilisées lors de ce travail.

Le troisième chapitre est articulé autour de trois parties. La première présente un état de l'art des études de l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés physico-chimiques du matériau. Ces paramètres peuvent être regroupés en deux catégories : physique ou chimique. La seconde résume les résultats obtenus en modifiant cinq paramètres physiques de synthèse à savoir la température du mûrissement (28, 40 ou 55 °C), la durée du mûrissement et du vieillissement, l'agitation, et le mode de chauffage lors du vieillissement. La dernière partie de ce chapitre présente l'effet de deux paramètres chimiques : le rapport molaire silice/tensioactif et la présence d'un sel inorganique, le fluorure d'ammonium, sur la structure, texture, morphologie et la teneur en silanols de SMO de type SBA-15.

Le quatrième chapitre traite de l'élimination du tensioactif qui peut être réalisée par extraction chimique, calcination ou combinaison des deux. Cette étape a, selon la méthode employée, une influence cruciale sur le taux de silanols, sur la structure et la texture du matériau. Après une revue bibliographique des principales méthodes utilisées pour éliminer le tensioactif, certaines ont été testées. Leur efficacité à libérer la porosité, leur impact sur les caractéristiques structurales, texturales et sur la teneur en silanols du matériau sera discuté. Ensuite, une nouvelle méthode d'élimination du structurant par calcination a été mise en œuvre et est comparée à la calcination classique.

Le cinquième chapitre concerne le greffage post-synthèse de groupements fluoropropylsilanes d'une sélection pertinente de SMO de type SBA-15 synthétisées à l'issue des études présentées aux chapitres III et IV. De plus, l'aptitude au stockage d'énergie mécanique de ces SMO de type SBA-15 greffées a été évaluée en réalisant des analyses d'intrusion-extrusion d'eau.

Enfin, dans une conclusion générale, les principaux résultats ainsi que les perspectives de ce travail de thèse seront présentés.

CHAPITRE I :

GÉNÉRALITÉS SUR LES SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO)

CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR LES SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES

I-1-HISTORIQUE DES SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO) 5

I-2-INTERACTIONS ENTRE LE TENSIOACTIF ET LA PHASE INORGANIQUE ... 7

I-3-MATÉRIAUX MÉSOPOREUX ORGANISÉS DE LA FAMILLE SBA-n 11

I-3-1-Synthèse de SMO de type SBA-15..... 13

I-3-2-Mécanisme de formation de SMO de type SBA-15 14

I-4-DOMAINES D'APPLICATIONS DES SMO DE TYPE SBA-15 17

Références bibliographiques 20

Ce premier chapitre, donne brièvement quelques notions de base nécessaires à la compréhension du travail présenté dans ce mémoire.

La première partie de ce chapitre consistera à faire un rappel historique sur les silices mésoporeuses organisées. La seconde partie est consacrée à l'étude des interactions ayant lieu entre le tensioactif et la phase inorganique afin de comprendre le mécanisme de formation de ce type de matériau. Ensuite, la famille des silices mésoporeuses organisées de type SBA-n sera décrite brièvement et la SMO de type SBA-15 sera présentée en détails. Enfin, les applications potentielles de ces matériaux seront également exposées.

I-1-HISTORIQUE DES SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO)

La découverte des silices mésoporeuses organisées au début des années 90 a offert de nouvelles perspectives grâce à des pores plus larges avec possibilité de fixer des molécules organiques sur le squelette inorganique mésostructuré du matériau [1,2].

D'après la définition de l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) trois types de matériaux sont distingués [3]:

- Les solides microporeux, dont le diamètre des pores est inférieur à 2 nm.
- Les solides mésoporeux, dont le diamètre des pores est compris entre 2 et 50 nm.
- Les solides macroporeux, dont le diamètre des pores est supérieur à 50 nm.

La Figure I.1 présente les trois catégories avec un exemple de solides poreux accompagné de leur distribution en taille de pore.

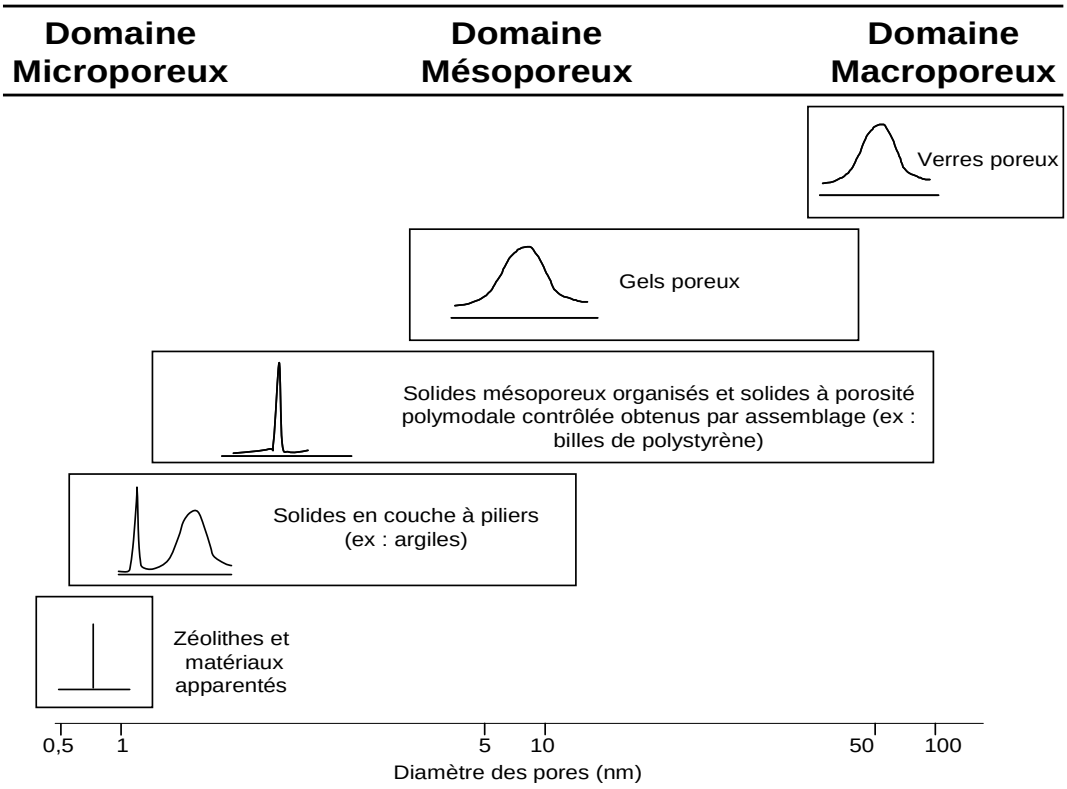


Figure I.1 : Principales familles de solides poreux et leur distribution en taille de pore [4]

Les solides poreux organisés présentent des distributions en taille de pore étroites, ce qui reflète une porosité contrôlée. De plus, leur porosité est spatialement organisée ce qui la rend régulière. Au cours de ce travail nous nous sommes intéressés aux silices mésoporeuses organisées en raison de leurs caractéristiques poreuses importantes. Les solides obtenus

possèdent de larges pores (2 à 15 nm), un volume poreux important (1 à 2 $cm^3.g^{-1}$) et une surface spécifique élevée de l'ordre de 1000 $m^2.g^{-1}$.

Les premiers travaux sur les solides mésoporeux organisés datent de 1990 [1]. Yanagisawa et al. publient la synthèse de matériaux formés à partir de tensioactif de type ammonium quaternaire de formule $C_xH_{2x+1}N^+(CH_3)_3$ ou C_nTMA^+ avec $12<n<18$. Ces tensioactifs s'intercalent entre les feuillets d'un silicate de sodium hydraté de structure lamellaire, la kanémite de formule $NaHSi_2O_5$, $3H_2O$, et permettent de former un réseau hexagonal de mésopores cylindriques après restructuration de l'ensemble. Les solides obtenus sont appelés FSM-n (FSM : Folded Sheets Mesoporous materials), avec $12 < n < 18$.

Une équipe de recherche de la société Mobil Oil dépose un brevet en 1991 sur des matériaux similaires, obtenus en introduisant dans un milieu de synthèse précurseur de zéolithes ces mêmes agents tensioactifs de type ammonium quaternaire [5]. Ces molécules organisées en micelles jouent le rôle d'agent structurant et présentent des tailles plus importantes que celles habituellement utilisées pour la synthèse de zéolithes.

Dès lors une nouvelle famille de silicates et aluminosilicates, appelée M41S, a été découverte [2,6,7]. Elle regroupe notamment les phases MCM-41 de structure hexagonale, MCM-48 de structure cubique et MCM-50 de structure lamellaire (MCM : Mobil Composition of Matter). D'autres travaux ont suivi ces découvertes, motivés par l'engouement et les potentialités offertes par ces matériaux aux pores plus larges.

En 1994 l'équipe de G. D. Stucky a ouvert une nouvelle voie de synthèse des matériaux mésoporeux organisés appelée famille des SBA-n (SBA : Santa Barbara Amorphous).

Huo et al. rapportent la synthèse des premiers matériaux mésoporeux de type SBA-n préparés à partir de tensioactifs anioniques et cationiques [8]. Ces synthèses ont conduit à la formation des matériaux de type SBA-1, SBA-2 et SBA-3 [9,10]. En 1995, Tanev et al. [11] proposent une nouvelle voie de synthèse en utilisant des tensioactifs neutres. La première famille de matériaux obtenue a été nommée HMS (Hexagonal Mesoporous Silica) synthétisée à partir d'amines primaires. Bagshaw et al. présentent par la suite, une deuxième famille de matériaux appelée MSU-n (MSU : Michigan State University) synthétisée à partir des oxydes polyéthoxylés [12]. En outre, Zhao et al. ont synthétisés à partir de tensioactif non ionique d'autres types de matériaux de la famille SBA-n comme les SBA-11 et SBA-12 en utilisant des tensioactifs polyoxyéthylés ou des SMO de type SBA-15 et SBA-16 à partir des copolymères à blocs [13,14].

De nombreuses autres structures ont été découvertes au cours des dernières années telles que les structures de type CMI [15], FDU [16], KIT [17], TUD [18]… L'ensemble de ces solides mésostructurés est présenté par Zhao [19].

I-2-INTERACTIONS ENTRE LE TENSIOACTIF ET LA PHASE INORGANIQUE

Les interactions entre le tensioactif organique et le précurseur minéral sont responsables de la formation de la mésophase hybride. Ces interactions sont dépendantes de la nature du tensioactif.

Le tensioactif, est une molécule amphiphile, présentant une double affinité avec une partie hydrophobe (insoluble dans l'eau) et une partie hydrophile (soluble dans l'eau) reliées entre elles par une liaison covalente. En solution aqueuse, ces molécules ont tendance à s'organiser en agrégats afin de minimiser les interactions répulsives existant entre leur partie hydrophobe et la phase aqueuse. Les zones hydrophobes des tensioactifs ont tendance à s'assembler en solution aqueuse entraînant la formation de micelles. Celles-ci se forment spontanément à partir d'une certaine concentration appelée "concentration micellaire critique" (CMC). La CMC est une caractéristique propre à chaque tensioactif et dépend de la température et de la présence éventuelle d'additifs dans le système tensioactif-eau. L'architecture d'une micelle en milieu aqueux est telle qu'à l'intérieur se trouvent les chaînes hydrophobes, alors que les parties hydrophiles sont localisées à la surface en contact avec l'eau. En milieu organique, l'architecture s'inverse et les micelles formées sont appelées "micelles inverses".

Les conditions expérimentales jouent un rôle déterminant sur la forme que prennent les micelles. En particulier, la charge de la tête des molécules de tensioactif a une influence sur le type de structuration adoptée. Selon la nature de leur tête polaire, il est possible de classer ces tensioactifs en quatre grandes "familles" :

- Les tensioactifs cationiques qui sont généralement des sels d'ammonium quaternaire de type $RNR'_3{}^+X^-$ [R = chaîne alkyle, R' = C_nH_{2n+1} (n compris entre 0 et 2), X^- = contre ion].
- Les tensioactifs anioniques qui présentent des têtes polaires de type sulfate ($ROSO_3^-M^+$), sulfonate ($RSO_3^-M^+$), carboxylate ($RCOO^-M^+$) ou phosphate ($ROPO_3^{2-}M^{2+}$), [R = chaîne alkyle, M^+ = contre ion].

- Les tensioactifs non ioniques (ou neutres) comme les amines à longue chaîne ($R\text{-}NH_2$) ou les tensioactifs à base de chaînes de type polyoxyde d'éthylène [$R(OCH_2CH_2)_nOH$], [R = chaîne alkyle].
- Les amphotères (ou zwitterioniques) qui comportent à la fois un pôle anionique et un pôle cationique, tel que le sulfonate de 3-diméthyldodecylamine [$C_{12}H_{25}N^+(Me_2)\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}CH_2\text{-}SO_3^-$].

Pour les tensioactifs ioniques, il existe une température, dite de Krafft, en dessous de laquelle, ceux-ci ne sont pas solubles dans l'eau et forment une phase cristalline hydratée. Cette température dépend de la longueur et de la structure de la chaîne alkyle ainsi que de la nature du contre-ion. Pour les tensioactifs non ioniques, l'augmentation de la température conduit à la déshydratation des groupes hydrophiles constituant la couche externe de la micelle et à l'insolubilité des micelles. Il se forme alors une phase distincte à partir d'une température bien définie appelée point de trouble.

En solution aqueuse, les molécules de tensioactifs amphiphiles peuvent donner lieu, selon leur concentration, à différents réarrangements appelés mésophases. Afin de prévoir quelles structures micellaires peuvent être obtenues (Tableau I.1), un modèle, basé sur des considérations géométriques, a été développé par Israëlachvili et al. [20,21]. Une molécule de tensioactif est alors schématisée par un cône (Figure I.2) qui est décrit par trois paramètres :

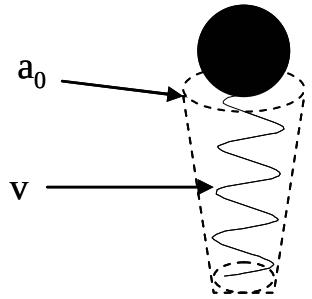


Figure I.2 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif sous forme d'un cône [22]

- v : volume occupé par la chaîne hydrophobe du tensioactif
- l_c : longueur maximale de la chaîne hydrophobe étirée
- a_0 : surface occupée de la tête polaire

Le paramètre d'empilement g est alors défini comme : $g = \frac{v}{a_0 l_c}$ ce nombre sans dimension permet de prévoir la géométrie des micelles et donc la symétrie de la mésophase résultante.

Tableau I. 1 : Structures micellaires formées pour différentes valeurs du facteur g [23]

Rapport g	Géométrie des micelles	Mésophase
g<1/3	Sphérique	Cubique (Pm3m)
1/3<g<1/2	Cylindrique	Hexagonale (P6m ou P6mm)
1/2<g<1	Vésiculaire ou bicouche	Cubique (Ia3d)
g>1	Micelles inverses	Lamellaire

La forme des micelles dépend également de la température et de la concentration en tensioactif. Le diagramme de phase schématique du tensioactif non ionique (P123) dans l'eau, représenté sur la Figure I.3, permet de prévoir le type de structuration adoptée en fonction de ces deux paramètres.

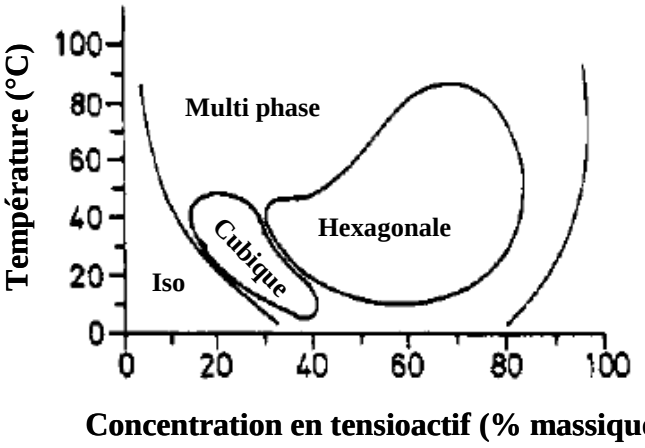


Figure I.3 : Diagramme de phase du P123 dans l'eau [24]

Pour une température donnée, on observe sur ce diagramme quatre domaines. Aux faibles concentrations en P123, la solution est isotrope (iso). Si la température est supérieure à la température de micellisation, des micelles sont alors présentes en solution. Lorsque la concentration en P123 augmente, le tensioactif s'arrange de façon à obtenir une mésophase cubique. Aux plus fortes concentrations, le tensioactif donne une mésophase hexagonale. Pour des températures supérieures ou égales à 60 °C plusieurs phases peuvent être obtenues.
Toutefois, la géométrie des micelles dépend aussi de la présence de sels dans le milieu, du pH, de la présence de co-structurant, …

Au-delà de la CMC, les molécules de tensioactifs s'organisent donc sous la forme de micelles qui peuvent prendre différentes formes suivant les conditions. La mise en contact de précurseurs minéraux polycondensables avec ces micelles entraîne dans certaines conditions de température et de pH la précipitation d'un solide constitué de parois minérales amorphes et de mésopores au sein desquels se trouvent les micelles. L'obtention de solides mésostructurés nécessite donc des interactions s'établissant entre la tête polaire du tensioactif (S) se trouvant à la surface des micelles et la phase inorganique (I). Cette dernière peut être chargée positivement ou négativement selon les conditions de synthèse où peut se présenter sous la forme d'alcoxydes partiellement hydrolysés. Différents types d'interactions mises en jeu entre ces deux phases ont été mis en évidence :

- ***Electrostatique*** : [25-27]

  - Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique et de charges opposées S^+I^- ou S^-I^+.
  - Le tensioactif et la phase inorganique sont sous forme ionique de même charge et l'interaction se fait grâce à l'intercalation d'un contre ion (X^- ou M^+) : $S^+X^-I^+$ ou $S^-M^+I^-$.
  - Dans le cas des tensioactifs non ioniques en milieu très acide, si la phase inorganique est chargée positivement, le tensioactif neutre au départ se charge positivement par association avec des protons. L'interaction se fait également par l'intercalation d'un contre ion : $(S^0H^+)(X^-I^+)$.

- ***Liaisons hydrogène*** **:** [28,29]

  - Le tensioactif non ionique et le précurseur inorganique, qui se présente sous la forme d'un hydroxyde très faiblement chargé, interagissent grâce à une liaison hydrogène : S^0I^0.
  - Le tensioactif est neutre (amine à longue chaîne) et le précurseur inorganique est sous la forme d'un hydroxyde : N^0I^0. La notation utilisée est différente du cas précédent, les amines pouvant être partiellement protonées, selon les conditions de synthèse.

- ***Liaisons covalentes*** **:** [30]

  - Une partie du précurseur inorganique I contient une chaîne alkyle hydrophobe S qui joue le rôle de tensioactif et s'organise en micelles lors de la condensation du réseau inorganique (S-I).

Dans le cas des tensioactifs ioniques, les interactions entre le tensioactif (S) et la phase minérale (I) sont électrostatiques et liées aux charges des espèces. Les interactions de type S^+I^- et S^-I^+ sont dites directes. La formation de la mésophase hybride entre deux espèces portant la même charge peut avoir lieu en intercalant un contre ion. Les interactions sont alors électrostatiques indirectes de type $S^+X^-I^+$ ou $S^-M^+I^-$ où X^- est généralement un halogénure (Cl^- ,Br^-) et M^+ (M^+=Na^+,K^+) un cation alcalin.

Dans le cas des tensioactifs non ioniques, la formation de la mésophase hybride est gouvernée par des interactions de type liaison hydrogène entre les têtes polaires et la source de silice à pH neutre (voie S^0I^0). Des synthèses en milieu très acide (HCl, pH<2) ont également été effectuées. Dans ce cas, la source de silice devient chargée positivement après son hydrolyse en présence d'ions H^+ et interagit avec la tête polaire associée au contre ion chlorure (voie $(S^0H^+)(X^-I^+)$) par une combinaison d'interactions électrostatiques et de liaisons hydrogène) [14]. Des exemples tirés de la littérature sont présentés dans le Tableau I. 2.

Tableau I. 2 : Exemples de matériaux préparés faisant intervenir différents types d'interactions tensioactif/précurseur inorganiques

Tensioactif	**Interaction**	**Conditions** pH	TA utilisé	**Exemple**
Ionique	Électrostatique directe S^+I^-	basique	CTMABr	MCM-41, MCM-48, MCM-50 [6]
	Électrostatique indirecte $S^+X^-I^+$	acide	CTMABr	SBA-1, SBA-2, SBA-3 [9,10]
Non ionique	Liaison hydrogène (S^0H^+) (X^-I^+)	très acide	$C_m(EO)_nOH$ Pluronic	SBA-11, SBA-12 SBA-15, SBA-16 [13,14]

I-3-MATÉRIAUX MÉSOPOREUX ORGANISÉS DE LA FAMILLE SBA-n

Ce paragraphe décrit les matériaux mésoporeux de la famille SBA-n, et en particulier la SMO de type de SBA-15 qui sera étudiée dans la suite du manuscrit.

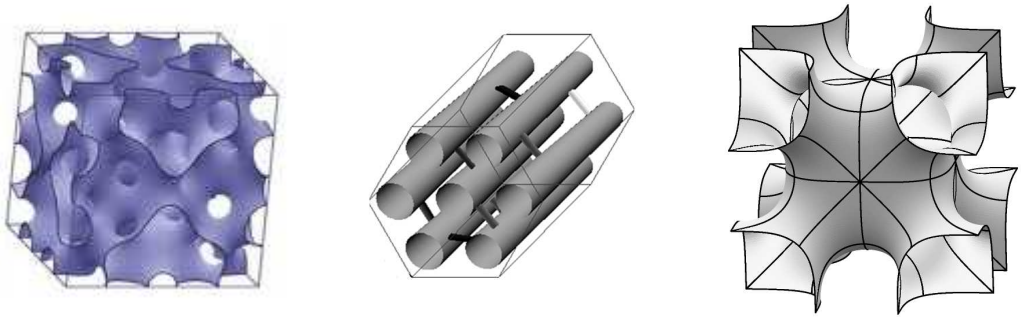
En effet, dans le cadre de ce travail, l'influence des paramètres de synthèse, la méthode d'élimination du tensioactif ainsi que la fonctionnalisation post-synthèse sur les caractéristiques physico-chimiques des SMO de type SBA-15 ont été étudiés.

La famille des SBA-n découverte fin des années 90 par Zhao et al. à l'Université de Santa Barbara en Californie [13].

La synthèse des premiers matériaux de ce type repose sur l'utilisation de tensioactifs gemini, noté C_{n-s-m}, contenant deux parties hydrophiles séparées par une partie hydrophobe. Leur formule est de type C_nH_{2n+1} $[(CH_3)_2N^+(CH_2)_s\text{-}N^+(CH_3)_2]$ (C_mH_{2m+1}). Les solides obtenus peuvent être de la phase SBA-1 de structure cubique de groupe d'espace Pm3n, SBA-2 de structure 3D-hexagonale de groupe d'espace $P6_3/mmc$ ou SBA-3 de structure 2D-hexagonale. Cependant, toutes les phases SBA-n ne sont pas synthétisées à partir de tensioactifs gémini. Des tensioactifs polyéthoxylés ayant pour formule $C_m(OE)_nOH$ sont également utilisés et donnent lieu à la phase SBA-11 de structure cubique de groupe d'espace Pm3m à partir du tensioactif $C_{16}(EO)_{10}$, SBA-12 de structure hexagonale tridimensionnelle de groupe d'espace $P6_3/mmc$ à partir du $C_{18}(EO)_{10}$ ou à la phase SBA-14 de structure cubique à partir du $C_{12}(EO)_4$ [14].

Des copolymères amphiphiles à blocs ayant pour formule $(POE)_n(POP)_m(POE)_n$ avec $OE=(CH_2CH_2O)$ et $OP=(CH_2CH(CH_3)O)$ pour $0\leq n\leq 120$ et $0\leq m\leq 70$, [13,14] ont été également utilisés. En particulier la synthèse de SMO type de SBA-15 de structure 2D-hexagonale (P6mm) est réalisée à partir du Pluronic P123 de formule $(POE)_{20}(POP)_{70}(POE)_{20}$ alors que la SMO de type SBA-16 de structure 3D-cubique (Im3m) est obtenue à partir du Pluronic F127 de formule $(POE)_{106}(POP)_{70}(POE)_{106}$.

Quelques structures mésoporeuses sont représentées sur la Figure I.4.



SBA-1 **SBA-15** **SBA-16**

Figure I. 4 : Représentation schématique de quelques phases mésostructurées de la famille SBA-n [31-33]

Les premiers matériaux SMO de type SBA-15 ont été synthétisés par Zhao et al. en 1998 [13]. Ces matériaux ont été préparés à partir de copolymère tribloc neutre le Pluronic P123 de formule $POE_{20}POP_{70}POE_{20}$ et de tetraéthylorthosilicate (TEOS) comme source de silice, hydrolysé en milieu fortement acide ($[H^+]= 2$ mol.l^{-1}).

Les SMO de type SBA-15 possèdent de larges mésopores allant de 50 à 300 Å parfaitement calibrés et modulés en jouant sur les conditions de synthèse [13], une surface spécifique

pouvant atteindre jusqu'à 1000 m^2/g et des parois épaisses ce qui confère au matériau une bonne stabilité hydrothermale [13].

I-3-1- Synthèse de SMO de type SBA-15

Les SMO de type SBA-15 ont été synthétisées en suivant le mode opératoire proposé par Zhao et al [13].

Comme nous l'avons présenté précédemment, l'un des principaux axes de ce travail est l'étude de l'influence des paramètres de synthèse sur les propriétés physico-chimiques des SMO de type SBA-15.

La synthèse se fait en deux étapes après dissolution du tensioactif. La première étape de synthèse commence après l'ajout de la source de silice, cette étape sera nommée mûrissement. La seconde étape est celle de maturation elle est nommée vieillissement (traduction du terme «aging» utilisé dans les revues scientifiques rédigées en anglais).

Le protocole de synthèse est schématisé sur la Figure I.5, les paramètres qui ont été étudiés sont représentés en caractère gras.

Les paramètres étudiés sont :

- La température du mûrissement **T1 :** 28, 40 ou 55 °C
- L'agitation (**avec** ou **sans**)
- La durée de l'étape du mûrissement **t1** de 0,5 à 24 h (sans vieillissement)
- La durée de l'étape du vieillissement **t2** de 2 à 24 h (avec 0,5 h de mûrissement)
- Le mode de chauffage lors du vieillissement : **étuve** ou four **microonde**
- La présence de sel : NH_4F avec un rapport molaire **F/Si** allant de 0,03 jusqu'à 0,14
- Le rapport molaire **SiO_2/P123**: 59, 111 et 143.

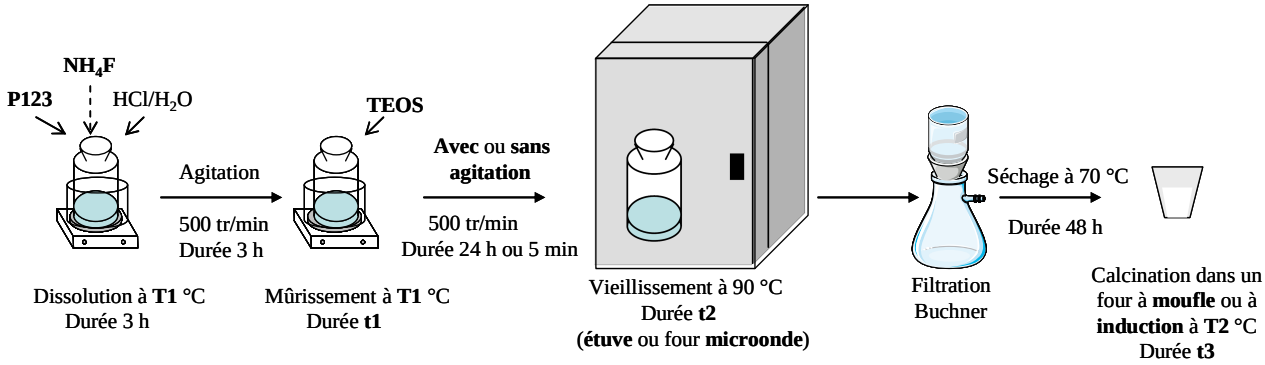


Figure I. 5 : Synthèse d'une silice mésoporeuse organisée type de SBA-15 selon le protocole décrit par Zhao et al. [13]

L'effet du traitement post-synthèse lors de l'élimination du tensioactif afin de libérer la porosité a aussi été étudié (résultats détaillés dans le chapitre IV).

Le protocole de synthèse classique d'une SMO de type SBA-15 est décrit comme suit : dans un flacon de polypropylène (PP) de 250 mL; 3,5 g de P123, sont dissous dans un mélange contenant 16,5 mL d'acide chlorhydrique concentré (37%) et 111,5 mL d'eau distillée. La solution est maintenue sous agitation vigoureuse pendant 3 h à **T1=**40 °C, le flacon de polypropylène reste fermé tout au long de la réaction de synthèse. Après dissolution complète du P123; 7,427 g de tetraéthylorthosilicate (TEOS) sont ajoutés. La composition molaire initiale est : 1,0 TEOS: 0,017 P123: 5,6 HCl: 174 H_2O. Dans le cas où le mûrissement est réalisé en condition statique le milieu réactionnel va subir une agitation de courte durée (5 min) pour homogénéisation suite à l'addition du TEOS, sinon l'agitation est maintenue pendant toute la durée du mûrissement **t1=**24 h à **T1=** 40 °C. Par la suite, le flacon de PP est placé dans une étuve (ou dans un four microonde) à 90 °C pendant **t2=**24 h en mode statique, c'est l'étape de vieillissement. La phase solide est récupérée par filtration sur Büchner et lavée avec 200 mL d'eau distillée. Une poudre blanche est obtenue après séchage à 70 °C pendant 2 jours. La masse du produit brut de synthèse obtenu est de 4 g en moyenne. Pour libérer la porosité, les échantillons vont subir une calcination dans un four à moufle (ou à induction) avec une montée de 6 h jusqu'à **T2=**500 °C puis maintenu à cette température pendant **t3=**4 h. Après calcination les échantillons sont stockés dans des flacons fermés jusqu'à analyse.

Il est important de noter qu'au cours de ce travail les paramètres sont étudiés séparément. Par exemple, lorsque nous avons modifié la température du mûrissement **T1**, tous les autres paramètres sont ceux des conditions de synthèse classique. Ainsi, seul l'effet de la température du mûrissement sur les caractéristiques du matériau sera étudié. De plus, dans la plupart des cas les étapes de synthèse ont été découplées, par exemple étude de la durée de l'étape du mûrissement en absence de l'étape du vieillissement.

Un état de l'art sur les mécanismes de formation de SMO de type SBA-15 sera présenté dans le paragraphe I-3-2.

I-3-2- Mécanisme de formation de SMO de type SBA-15

La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 est synthétisée selon le mécanisme d'auto-assemblage coopératif ou CTM (Cooperative Templating Mecanism) [2]. Le principe du CTM consiste à faire polymériser un précurseur inorganique (Si) autour de micelles de

tensioactif dans une solution aqueuse très acide selon le procédé sol-gel. Le processus de formation de SMO de type SBA-15 est représenté sur la Figure I.6.

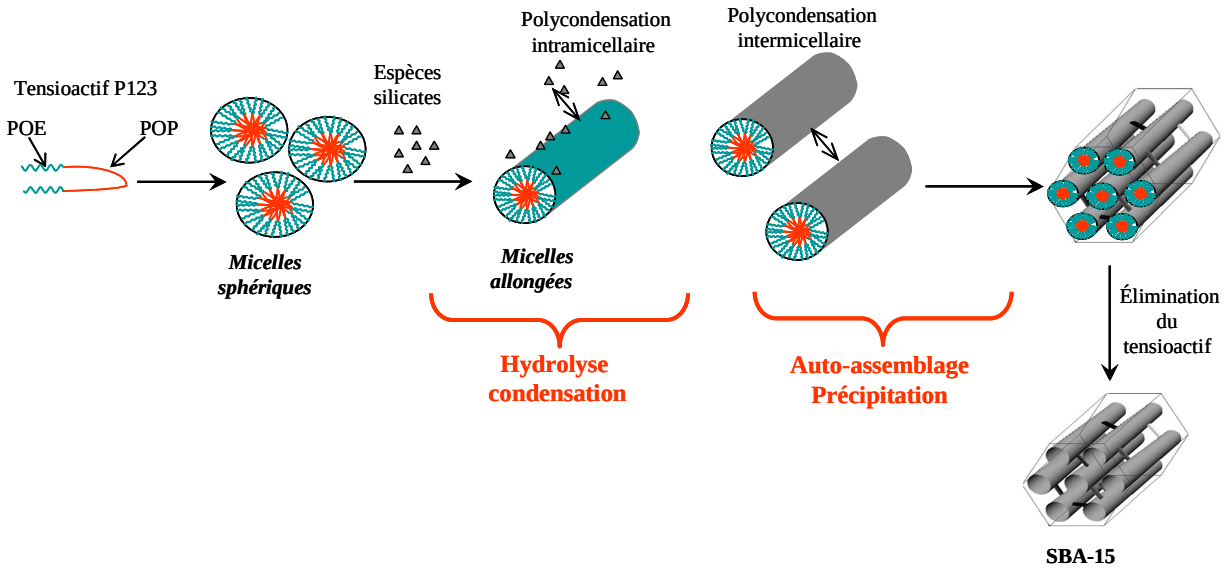


Figure I.6 : Schéma de synthèse d'un solide mésoporeux organisé de type SBA-15

Dans la littérature, plusieurs auteurs ont étudié le mécanisme de formation de SMO de type SBA-15 en suivant l'évolution du système précurseur en fonction du temps à l'aide de techniques de caractérisation *in situ* [34-41].

Afin de mieux comprendre le processus de formation de SMO de type SBA-15, Ruthstein et al. [37] ont eu recours à la spectroscopie de résonance paramagnétique électronique (RPE) et en particulier à la modulation de l'amplitude de l'écho de spin électronique (ESEEM pour Electron Spin-Echo Enveloppe Modulation). Pour ce faire, des sondes paramagnétiques (NO ou 4-hydroxy-tempo-benzoate (HTB)) localisées respectivement dans la partie hydrophile ou hydrophobe des micelles de P123 ont été utilisées. La synthèse des SMO de type SBA-15 a été effectuée en présence d'eau deutérée. Ainsi l'amplitude de l'écho de la sonde paramagnétique (NO ou HTB) sera modulée à cause de l'interaction dipolaire avec les spins nucléaires voisins (^{2}H). Une information sur la distribution spatiale des noyaux ^{2}H présents au voisinage de la sonde est ainsi obtenue. Au cours de cette étude, ces auteurs ont présenté ce qui se passe au sein de la micelle durant les premières étapes de formation de la SMO de type SBA-15 présentée sur la Figure I.7.

Pendant les 5 premières minutes de la synthèse, les molécules hydrophobes de la source de silice pénètrent au cœur de la micelle. Par la suite l'eau, l'éthanol (qui provient de l'hydrolyse de la source de silice) et les espèces siliciques hydrolysées diffusent vers la couronne hydrophile.

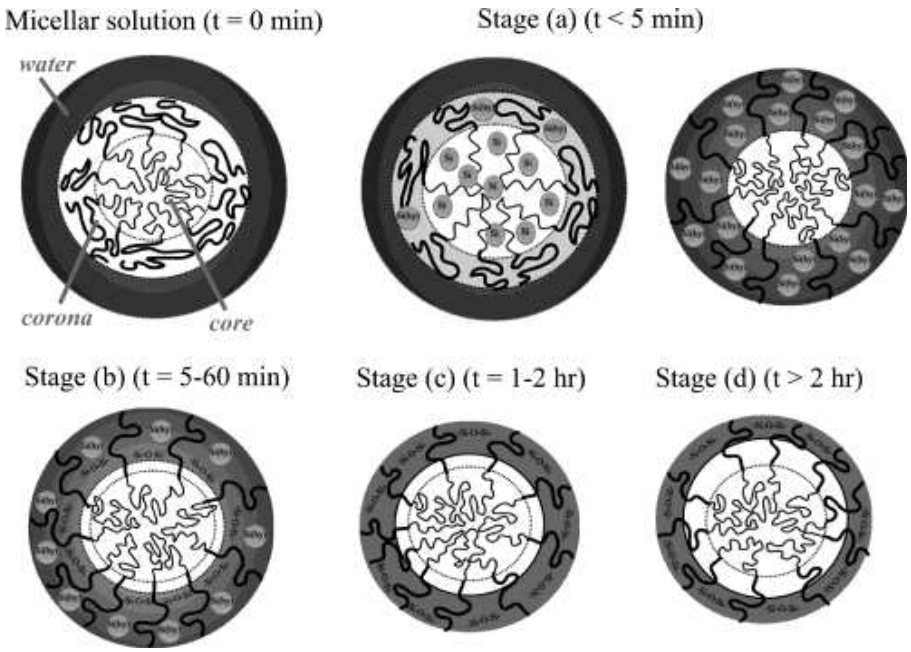


Figure I. 7 : Un modèle proposé pour les premières étapes de formation de la SBA-15 (Si/P123 molaire=59) à l'échelle moléculaire. Les différentes intensités de gris représentent la quantité D_2O/OD se trouvant au niveau de la couronne. Le gris foncé correspond à une quantité importante d'eau, le gris clair à une plus faible quantité d'eau [37]

A t=5-60 min, le processus de polymérisation commence provoquant un appauvrissement d'eau à l'interface couronne/cœur et donc la migration du réseau de silice vers l'extérieur. Pour t=1-2 h, le processus de condensation continue avec contraction du réseau de silice. Au bout de 2 h l'ordre hexagonal de SMO de type SBA-15 est formé.

En outre, Flodström et al. [42-44] ont également suivi par des techniques de caractérisation en fonction du temps la formation de matériaux de type SBA-15. Le principal résultat de cette étude est l'identification d'une étape d'association des micelles en floculats et une croissance de ces derniers. Cette étape est suivie d'une coalescence des micelles sphériques en agrégats cylindriques, pour progressivement s'ordonner et donner une structure hexagonale. Tous ces processus ont lieu pendant une polymérisation continue de la silice.

Zholobenko et al. [36] ont suivi à l'aide de mesures de SAXS (Small Angle X-Ray Scattering) et de SANS (Small Angle Neutron Scattering) *in situ* les premières étapes de formation de la SBA-15. Le mécanisme qu'ils proposent repose sur trois étapes majeures. Les expériences réalisées avec le SANS démontrent que seules des micelles sphériques sont présentes durant la première étape de la réaction. Dans la seconde étape, des micelles hybrides organique-inorganique se forment et deviennent cylindriques avant précipitation. Durant la troisième étape, l'agrégation de ces micelles pour former une structure hexagonale en deux

dimensions a lieu, confirmant que la précipitation est le résultat de l'auto-assemblage de micelles cylindriques. Le processus est achevé par la condensation et la réticulation des espèces silicates conduisant à une mésostructure organisée de type SBA-15.

Il est clair que, la composition initiale du mélange réactionnel, la température de synthèse, la durée de chaque étape de synthèse et bien d'autres paramètres vont avoir un effet direct sur le mécanisme de formation du matériau comme par exemple la vitesse de réaction, les proportions couronne/cœur, la pénétration des chaînes POE et par conséquent l'interconnectivité mésopore/micropore et bien d'autres changement. Pour cela, au cours de cette dernière décennie, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés physico-chimiques du matériau SBA-15. En effet, le chapitre III sera consacré à l'étude de l'effet des paramètres de synthèse sur la structure, la texture, la morphologie et la teneur en silanols du matériau.

Les SMO de type SBA-15 trouvent des applications dans des domaines divers et variés, en raison de leurs caractéristiques modulables. Dans cette dernière partie seront exposés quelques domaines d'applications de ce type de matériau.

I-4-DOMAINES D'APPLICATIONS DES SMO DE TYPE SBA-15

Les silices mésoporeuses organisées ont reçu une grande attention grâce à leurs propriétés texturales très importantes. Ces matériaux possèdent une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à 1000 $m^2.g^{-1}$, des pores de diamètre élevé (50 à 300 Å) présentant une distribution en taille de pore étroite et une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses allant jusqu'à 40 Å.

La SMO de type SBA-15 est utilisée principalement pour la catalyse [45], la séparation [46], l'immobilisation d'enzymes [47], la libération de médicament [48], l'adsorption [49], ou encore en tant que phase stationnaire en chromatographie [50,51]. Des efforts importants ont été consacrés pour ajuster la porosité, la morphologie ou encore la nature des groupements fonctionnels présents au sein du matériau dans le but de l'adapter à des applications spécifiques.

Les propriétés structurales et texturales des silices mésoporeuses leurs permettent d'être des supports de catalyseurs. En effet, leur grande surface spécifique couplée aux nombreux

groupes actifs (groupements silanols) qui la tapissent permet de les fonctionnaliser et donc de faire apparaître différentes propriétés catalytiques suivant le greffon utilisé. Par exemple, les SMO de type SBA-15 peuvent accueillir de l'oxyde de vanadium afin de catalyser la réaction de déshydrogénation oxydante du propane [52], le palladium dans la combustion du méthane [53] ou le nickel pour l'hydrodéchlorination sélective du 1,1,2-trichloroethane, qui est très toxique pour l'environnement, en chlorure de vinyle [54].

De plus, avec les nouveaux enjeux de protection de l'environnement, les matériaux mésoporeux ont trouvé des applications dans la dépollution. Grâce à leurs tailles de pore modulables et à leurs parois épaisses, les SMO de type SBA-15 ont été choisies comme une alternative aux zéolithes de façon à surmonter la limitation de la diffusion au cours du processus d'adsorption [55]. Elle a été largement utilisée comme adsorbant pour l'élimination de COV (Composé Organique Volatil) et de gaz toxique [56] ou pour l'adsorption d'ions métalliques lourds [57]. En outre, avec les zéolithes, 30% de l'énergie nécessaire à l'adsorption de CO_2 est utilisée pour la déshumidification des gaz. Les silices mésoporeuses organisées sont plus intéressantes car leurs pores sont plus larges et une fonctionnalisation du matériau peut les rendre hydrophobes et donc supprimer l'étape de déshumidification et faire des économies d'énergie [58].

L'important volume poreux des matériaux mésostructurés permet d'y introduire des molécules à vertues thérapeutiques et d'en contrôler le relargage dans l'organisme. Par exemple, les SMO de type SBA-15 qui transportent l'itraconzole (qui est un triazole antifongique prescrit à des patients atteints d'infections fongiques et actuellement exploré comme un agent anti-cancer) et qui conservent ce principe actif longtemps dans différentes conditions [59].

Ces matériaux sont aussi d'excellents candidats pour l'immobilisation de biomolécules de par leurs propriétés spécifiques. Plusieurs méthodes d'immobilisation ont été reportées dans la littérature en fonction de l'interaction entre le support et la biomolécule [60-63]. Tels que l'immobilisation de l'enzyme trypsine (une enzyme qui a pour rôle de digérer les protéines) au sein de SMO de type SBA-15 fonctionnalisées par des groupements alkyles ayant des fonctions thiol, amine ou acide carboxylique [60]. La SMO de type SBA-15 fonctionnalisée par des groupements thiols présente le pouvoir d'immobilisation de la trypsine le plus important. Le matériau obtenu est un catalyseur actif et stable permettant l'hydrolyse du *N*-α-benzoyl-DL-arginine-4-nitroanilide (BAPNA) [60].

Ce type de matériau est utilisé comme moule pour donner lieu à un matériau carboné présentant une structure poreuse qui est la réplique négative de celle du matériau hôte. Ce procédé consiste à remplir par du carbone la porosité du matériau hôte à porosité organisée par infiltration. Le moule silicique est par la suite éliminé par un traitement chimique sélectif et un matériau carboné poreux est obtenu [64].

Enfin, un engouement dû aux propriétés de stockage d'énergie mécanique dans des systèmes composés de SMO hydrophobes et d'eau a eu lieu cette dernière décennie [65-67]. Ce type d'applications intéresse plusieurs domaines comme celui de la défense, de l'espace et des transports. Dans ces dispositifs, le système SMO hydrophobe-eau est initialement comprimé et maintenu sous pression pour forcer l'intrusion d'eau. Lors de la suppression de la contrainte mécanique, l'extrusion d'eau a lieu spontanément et de l'énergie est alors fournie. Selon la nature du système plusieurs comportements peuvent être obtenus.

Le dernier chapitre de la thèse est axé sur le greffage post-synthèse de groupements fluorés au sein des silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 pour les rendre hydrophobes. Des analyses d'intrusion-extrusion d'eau ont été réalisées afin de déterminer le comportement de ce type de matériau vis-à-vis du stockage de l'énergie mécanique.

Références bibliographiques

[1] T. Yanasigawa, T. Shimizu, K. Kuroda, C. Kato, Bull. Chem. Soc. Jpn, 1990, 63, 988.

[2] J.S. Beck, J.C. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc, 1992, 114, 10834.

[3] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquérol, T. Siemieniewska, Pure Appl. Chem, 1985, 57, 603.

[4] P. Behrens, *Adv. Mater*, 1993, 5, 127.

[5] J.S. Beck, Brevet USA N° 5057296, 1991.

[6] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, Nature, 1992, 359, 710.

[7] C.T. Kresge, M.E. Leonowicz, W.J. Roth, J.C. Vartuli, Brevet USA N° 5102643, 1992.

[8] Q. Huo, D. Margolese, U. Ciesla, J. Feng, T. E. Gier, P. Sieger, R. Leon, P. M. Petroff, F. Schüth, G. D. Stucky, Nature, 1994, 368, 317.

[9] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Sieger, A. Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schüth, G.D. Stucky, Chem.Mater, 1994, 6, 1176.

[10] Q. Huo, D. I. Margolese, G. D. Stucky, Chem. Mater, 1996, 8, 1147.

[11] P. T. Tanev, T. J. Pinnavia, Science, 1995, 267, 865.

[12] S. A. Bagshaw, T. J. Pinnavia, Angew. Chem. Int. Ed, 1996, 35, 1102.

[13] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. Science. 1998, 279, 548.

[14] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, J. Am. Chem. Soc. 1998, 120, 6024.

[15] J-L Blin, A. Léonard, B-L. Su, Chem. Mater, 2001, 13, 3542.

[16] C. Yu, Y. Yu, D. Zhao, Chem. Comm, 2000, 575.

[17] J. R. Matos, M. Kruk, L. P. Mercuri, M. Jaroniec, L. Zhao, T. Kamiyama, O. Terasaki, T. J. Pinnavaia, Y. J. Liu, J. Am. Chem. Soc, 2003, 125, 821.

[18] J. C. Jansen, Z. Shan, L. Marchese, W. Zhou, N. von der Puil, T. Maschmeyer, Chem. Commun. 2001, 713.

[19] Y. Wan, D. Zhao, Chem. Rev, 2007, 107, 2821.

[20] J. N. Israëlachvili, D. J. Mitchell, B. W. Ninham, J. Chem. Soc,Faraday Trans II. 1976, 72, 1525.

[21] J. Israëlachvili, Intermolecular and Surface Forces. 2nd edition ed. Academic Press limited, London. 19

[22] G. J. D. Soler-illia, C. Sanchez, B. Lebeau, J. Patarin, Chemical Reviews 2002**,** 102, 4093.

[23] J. Eastoe, In Colloid Science Principles, methods and application, Cosgrove, T., Ed. Blackwell Publishing. 2005, 50.

[24]G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, Macromolecules, 1994, 27, 4145.

[25] A. Monnier, F. Schüth, Q. Huo, D. Kumar, D. Margolese, R.S. Maxwell, G.D. Stucky, M. Krishnamurthy, P. Petroff, A. Firouzi, M. Janicke, B.F. Chmelka, Science, 1993, 261, 1299.

[26] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda, Chem. Commun., 1993, 680.

[27] P.T. Tanev, M. Chibwe, T.J. Pinnavaia, Nature, 1994, 368, 321.

[28] A.C. Voegtlin, F. Ruch, J.L. Guth, J. Patarin, L. Huve, Micro. Meso. Mater, 1997, 9, 95.

[29] G.S. Attard, J.C. Glyde, C.G. Göltner, Nature, 1995, 378, 366.

[30] R. Ryoo, J. Man Kim, Chem. Commun, 1995, 711.

[31] http://www.chemistry.manchester.ac.uk/groups/cnm/images/banner.jpg

[32] http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html

[33] O.C. Gobin, SBA-16 Materials: Synthesis, Diffusion and Sorption properties. Laval University. 2006

[34] V. L. Zholobenko, A. Y. Khodakov, D. Durand, Micro. Meso. Mater, 2003, 66, 297.

[35] A. Y. Khodakov, V. L. Zholobenko, M. Impéror-Clerc, D. Durand, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 22780.

[36] V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, M. Impéror-Clerc, D. Durand, I. Grillo, Adv. Colloid. Interfac, 2008, 142, 67.

[37] S. Ruthstein, V. Frydman, D. Goldfarb, J. Phys. Chem. B, 2004, 108, 9016.

[38] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Talmon, D. Goldfarb, J. Am. Chem. Soc, 2006, 128, 3366.

[39] M. Mesa, L. Sierra, J. L Guth, Micro. Meso. Mater, 2007**,** 102, 70.

[40] M. Mesa, L. Sierra, J. L. Guth, Micro. Meso. Mater, 2008**,**112, 338.

[41] C. Z. Yu, J. Fan, B. Z. Tian, D. Y. Zhao, Chem. Mater, 2004, 16, 889.

[42] K. Flodström, H. Wennerstrom, V. Alfredsson, Langmuir, 2004, 20, 680.

[43] K. Flodström, C. V. Teixeira, H. Amenitsch, V. Alfredsson, M. Linden, Langmuir, 2004, 20, 4885.

[44] K. Flodström, H. Wennerstrom, C. V. Teixeira, H. Amenitsch, M. Linden, V. Alfredsson, 2004, 20, 10311.

[45] J. Y. Ying, C. P. Mehnert, M.S. Wong, Angew. Chem. Int. Ed. 1999, 38, 56.

[46] A. Stein, Adv. Mater. 2000, 15, 763.

[47] E. Serra, E. Diez, I. Diaz, R.M. Blanco, Micro. Meso. Mater. 132, 2010, 487.

[48] R. Mellaerts, C.A. Aerts, J. Van Humbeeck, P. Augustijns, G. Van den Mooter, J.A. Martens, Chem. Commun. 2007, 13, 1375.

[49] E. Van Bavel, V. Meynen, P. Cool, K. Lebeau, E.F. Vansant, Langmuir. 2005, 21, 2447.

[50] H. Wan, L. Liu, C. Li, X. Xue, X. Liang, J. Colloid Interface Sci. 2009, 337, 420.

[51] X. Liu, L. Li, Y. Du, Z. Guo, T.T. Ong, Y. Chen, S.C. Ng, Y.J. Yang, Chromatogr. 2009, 1216, 7767.

[52] A. Dinse, S. Khennache, B. Frank, C. Hess, R. Herbert, S. Wrabetz, R. Schlogl, R. Schomacker, J. Mol. Catal. A-Chem, 2009,307, 43.

[53] Y. Park, T. Kang, J. Lee, P. Kim, H. Kim, J. Yi, Catal. Today, 2004, 97, 195.

[54] F. Yin, S. Ji, P. Wu, F. Zhao, C. Li, J. Catal, 2008,257,108.

[55] Q. Hu, J. Li, S. Qiao, Z. Hao, H. Tian, C. Ma, C. He, J. Hazard. Mater, 2009, 164, 1205.

[56] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa,M. Takemori, Langmuir, 2007, 23, 3095.

[57] J. Li, L. Wang, T. Qi, Y. Zhou, C. Liu, J. Chu, Y. Zhang, Micropor. Mesopor. Mater, 2008, 110, 442.

[58] J. Wei, J. Shi, H. Pan, Q,Su, J. Zhu, Micro. Meso. Mater, 2009, 117, 596.

[59] R. Mellaerts, K. Houthoofd, K. Elen, H. Chen, M. V. Speybroeck, J. V. Humbeeck, P. Augustijns, J. Mullens, G. Van den Mooter, J. A. Martens, Micropor. Mesopor. Mater, 2010, 130, 154.

[60] H. H.P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, J. Mol. Catal. B-Enzym, 2001, 15, 81.

[61] P. Villeneuve, J.M. Muderhwa, J. Graille, M. J. Haas, J. Mol. Catal. B*:* Enzym. 2000, 9, 113.

[62] D. Moelans, P. Cool, J. Baeyens, E. F. Vansant, Catal. Commun, 2005, 6, 307.

[63] H. H. P. Yiu, P. A. Wright, J. Mater. Chem. 2005, 15, 3690.

[64] A. H. Lu, F. Schuth, Adv. Mater, 2006, 18, 1793.

[65] B. Lefèvre, A. Saugey, J. L. Barrat, L. Bocquet, E. Charlaix, P. F. Gobin, G. J. Vigier, J. Chem. Phys. 2004, 120, 4927.

[66] T. Martin, B. Lefèvre, D. Brunel, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, P. F. Gobin, J. F. Quinson, G. Vigier, Chem. Commun, 2002, 24.

[67] R. Helmy, Y. Kazakevich, C. Ni, A. Y. Fadeev, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 12446.

CHAPITRE II:

PARTIE EXPÉRIMENTALE

CHAPITRE II : PARTIE EXPÉRIMENTALE

II-1- RÉACTIFS UTILISÉS 24

II-2- TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION 24

II-2-1- Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL) 24

II-2-2- Spectroscopie d'absorption atomique 25

II-2-3- Diffraction de Rayons X (DRX) 26

II-2-4- Diffusion de Rayons X aux Petits Angles (SAXS) 29

II-2-5- Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 30

II-2-6- Analyses Thermiques (ATG/ATD) 35

II-2-7- Microscopie Électronique (MEB/MET) 37

II-2-8- Intrusion-extrusion d'eau 39

II-2-9- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide 41

Références bibliographiques 46

Dans ce chapitre sont présentés les principaux réactifs utilisés, les protocoles de synthèse des silices mésoporeuses organisées (SMO) de type SBA-15 et les différentes techniques qui ont été employées. Ces techniques ont notamment été utilisées afin de caractériser le milieu réactionnel au cours de la première étape de synthèse (diamètre hydrodynamique des micelles du tensioactif et des agrégats hybrides, la vitesse de précipitation…), les eaux mères (quantité de silice n'ayant pas réagi au cours de la synthèse) ainsi que le produit final brut de synthèse et après calcination (structure, texture, morphologie et teneur en silanols…).

II-1-RÉACTIFS UTILISÉS

Les caractéristiques des réactifs utilisés sont répertoriées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1 : Caractéristiques des principaux réactifs utilisés

	Réactifs : Nom usuel	**Formule**	**Pureté (%)**	**Fournisseur**
Source de silice	Tétraethylorthosilicate (TEOS)	$Si(OC_2H_5)_4$	98	Aldrich
Tensioactif	Pluronic P123	$POE_{20}POP_{70}POE_{20}$	-	Aldrich
Sel	Fluorure d'ammonium	NH_4F	-	Fluka
Acide	Acide chlorhydrique	HCl	37	Riedel de Haën
Solvant	Eau distillée	H_2O	-	-

II-2-TECHNIQUES DE CARACTÉRISATION

II-2-1- Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL)

La diffusion dynamique de la lumière permet de mesurer indirectement des tailles de particules en suspension dans un liquide. Le diamètre hydrodynamique de ces particules allant d'une dizaine de nanomètres à quelques micromètres correspond à la taille de la particule mais aussi à l'épaisseur de la couche de solvatation. Cette méthode est basée sur le principe de la diffusion de la lumière par des particules soumises à des mouvements thermiques aléatoires (mouvements browniens). Il varie en fonction de la masse et de la taille des particules mais dépend aussi de la viscosité et de l'indice de réfraction du solvant dans lequel la mesure est effectuée [2].

La taille des particules est mesurée en analysant la diffusion de la lumière du laser par des particules et en déterminant le coefficient de diffusion et ainsi la taille des particules grâce à la relation de Stokes-Einstein (Équation II.1):

$$D_H = \frac{kT}{3\pi\eta d} \qquad \text{Eq II.1}$$

Où k : constante de Boltzmann

T : température

η :viscosité dynamique du milieu de diffusion

d :coefficient de translationnel

Au cours de ce travail, la DDL a permis de déterminer le diamètre hydrodynamique des particules présentes dans le mélange réactionnel et mûries à différentes températures. Les mesures ont été réalisées avant l'ajout de la source de silice pour savoir si la température du mûrissement a un effet sur la taille des micelles du tensioactif ou non. Des mesures ont également été effectuées après l'ajout de la source de silice pour voir comment évoluent les micelles hybrides (micelles tensioactif/silice) en fonction de la température du mûrissement et du temps.

Les mesures DDL ont été réalisées sur un millilitre du mélange réactionnel, après dissolution de la source de silice, versé dans une cuve en quartz. Cette cuve est placée dans un appareil Malvern Instruments (zetasizers nano), avec une source laser He-Ne de longueur d'onde égale à 633 nm et sous une tension de 3 mV, qui est préalablement chauffée et maintenue à une température égale à la température du mûrissement. Ensuite, la source de silice a été directement ajoutée dans la cuve (en respectant la composition molaire initiale du mélange) en l'absence d'agitation. Un suivi de l'évolution du diamètre hydrodynamique des particules en fonction du temps a été enregistré jusqu'à atteindre un plateau (le facteur de polydispersité est égale à 1).

II-2-2- Spectroscopie d'absorption atomique

L'absorption de lumière par les atomes est un puissant instrument pour l'analyse quantitative des échantillons. La spectroscopie d'absorption atomique est basée sur le principe que des atomes libres peuvent absorber la lumière à une longueur d'onde bien déterminée. L'absorption de chaque élément est spécifique et aucun autre élément n'absorbe la même longueur d'onde. La détermination spectroscopique d'espèces atomiques ne peut être réalisée qu'à partir d'un échantillon gazeux, dans lequel les différents atomes sont nettement séparés. Pour cela, l'échantillon liquide est amené vers un brûleur où un nébuliseur le convertit en un aérosol. Les atomes libres de l'aérosol ne vont absorber des photons incidents si ces photons ont une fréquence ν capable de faire passer l'atome de son état d'énergie fondamental (E_0) à un état excité (E_1) comme l'indique l'Équation II.2.

$$\left|E_1 - E_0\right| = h\nu \qquad \text{Eq II.2}$$

Où h : constante de Planck

Ainsi, pour que l'atome que l'on souhaite doser absorbe l'onde incidente, celle-ci est émise par une lampe à cathode creuse de même nature que l'élément à doser.

Au cours de cette étude, la spectroscopie d'absorption atomique a servi à la détermination de la concentration du silicium dans les eaux mères de certaines synthèses.

L'appareil utilisé est un spectromètre Varian AA240FS. Il permet d'aspirer la solution à débit constant dans un nébuliseur pneumatique, qui est ainsi envoyée sous la forme d'un brouillard dans une flamme, composée d'un mélange acétylène/protoxyde d'azote. Un rayonnement, de longueur d'onde spécifique à l'élément analysé (dans le cas du silicium, λ = 251,6 nm), est envoyé sur la flamme. L'absorbance, proportionnelle à la quantité d'atome dans la flamme donc d'élément en solution, est mesurée et permet le dosage de la quantité de silicium en solution, grâce à une courbe de calibration réalisée auparavant à partir d'étalons contenant différentes concentrations en silicium. Il est alors possible de déterminer le pourcentage de silice présent dans les eaux mères selon l'Équation II.3.

$$\%(SiO_2)_{dissout} = \frac{n(Si)_{solution}}{n(SiO_2)_{introduit}} \times 100 = \frac{\frac{C_{Si} \times V_{solution}}{M_{Si}}}{\frac{m_{tot} \times \%(SiO_2)}{M_{SiO_2}}} \times 100 \qquad \text{Eq II.3}$$

Où $n(Si)_{solution}$: le nombre de moles de silicium de la solution

$n(SiO_2)_{introduit}$: le nombre de moles de silice introduit

C_{Si} : la concentration en silicium de la solution inconnue ($g.L^{-1}$)

$V_{solution}$: le volume de la solution (L)

M_{Si} : la masse molaire du silicium ($g.mol^{-1}$)

M_{SiO2} : la masse molaire de la silice ($g.mol^{-1}$)

M_{tot} : la masse de matériau introduit (g)

$\%(SiO_2)$: le pourcentage de silice présent dans le matériau

II-2-3- Diffraction de Rayons X (DRX)

Cette technique non destructive pour l'échantillon est basée sur la diffraction d'un faisceau monochromatique de rayons X par les plans réticulaires dans un solide ordonné (Figure II.1).

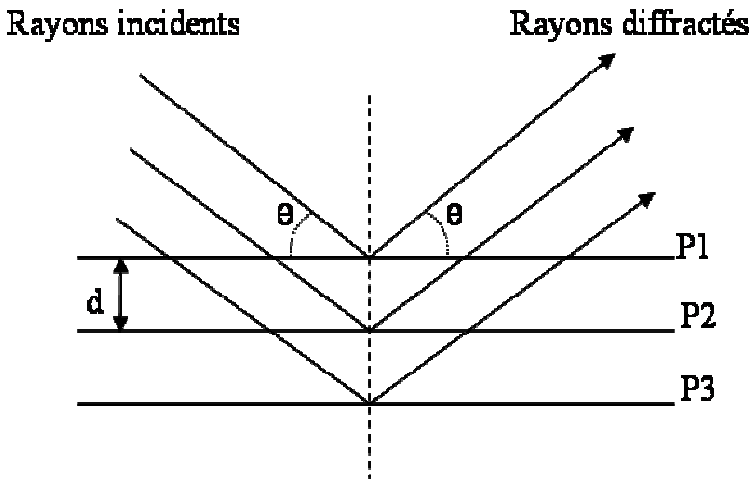


Figure II. 1 : Principe de la loi de Bragg

La loi de Bragg établit que l'on peut relier une distance inter-réticulaire à l'angle d'incidence du faisceau, selon l'équation suivante :

$$2\, d_{hkl} \sin\theta = n\, \lambda \qquad \text{Eq II.4}$$

Où d : la distance entre deux plans réticulaires indexés dans le système de Miller (hkl)

n : l'ordre de diffraction

λ : la longueur d'onde du faisceau entrant

θ : l'angle d'incidence

Traditionnellement, la technique de diffraction de rayons X est utilisée sur la matière cristalline afin d'identifier les phases obtenues et d'évaluer leur cristallinité. Dans le cas des silices mésoporeuses organisées l'enchaînement des atomes est amorphe mais le matériau possède une structure globale régulière à l'échelle mésoscopique ce qui permet d'observer des signaux aux petits angles et donc de déterminer le paramètre de maille (de périodicité) *a* et le degré d'organisation à longue distance.

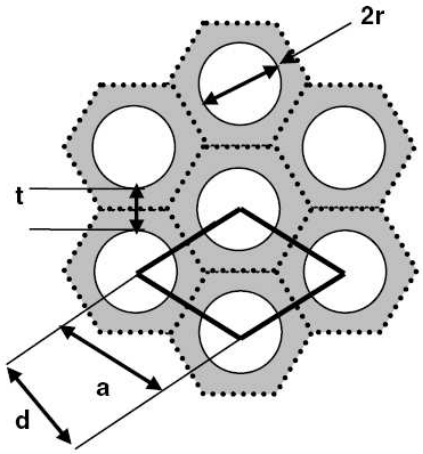
Les données DRX aux bas angles ont été collectées sur un diffractomètre PANalytical X'Pert Pro avec une anticathode au cuivre (raie Kα : λ=1,5418 Å) à une tension de 50 kV et une intensité de 40 mA. Le balayage est effectué entre 0,5 et 10° de 2θ, avec un pas de 0,02°/s. L'échantillon broyé a été déposé sur une plaque de verre, laquelle est fixée sur un support métallique avec de la pâte à modeler. Le solide est irradié par un faisceau de rayons X avec une incidence rasante. Afin de limiter l'effet d'orientation préférentielle, le porte échantillon tourne sur lui-même autour d'un axe vertical d'une vitesse d'un tour par seconde.

Les diffractogrammes de rayons X des matériaux mésoporeux présentent un nombre de raies variables en fonction de la structure du réseau poreux du matériau. Ainsi, les valeurs des distances inter-réticulaires permettent de vérifier que les diffractogrammes sont caractéristiques des symétries des systèmes étudiés.

La silice mésoporeuse organisée de type SBA-15 est un matériau qui possède un arrangement 2D-hexagonal des pores. Pour ce type de symétrie, les distances inter-réticulaires peuvent être mises en relation avec le paramètre de maille a_{hex} selon la formule (Équation II.5):

$$d_{hkl} = \frac{a_{hex}}{\sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + k^2 + hk)}} \qquad \text{Eq II.5}$$

Il est possible de calculer à partir de la formule de Bragg et des critères géométriques de la maille cristalline, la distance entre les centres des pores. La Figure II.2 schématise l'arrangement des canaux et permet de rendre compte de la relation entre la distance inter-réticulaire (100) et celle entre les centres des pores.



Avec **a=2r+t**

Figure II. 2 : Schématisation de l'arrangement des pores [3]

Les silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 sont des matériaux dont les parois sont amorphes donc aucun pic de diffraction ne devrait être observé en DRX. Cependant, le diffractogramme de rayons X de SMO de type SBA-15 représenté sur la Figure II.3 présente généralement trois pics de diffraction, indexables en symétrie hexagonale de groupe d'espace P6mm. Ces pics indiquent la périodicité des pores, la charpente restant amorphe. L'intensité et la largeur des pics caractérisent la cristallinité (taille des domaines diffractants). La position du pic le plus intense correspond à la diffraction provoquée par le plan réticulaire (100).

Les pics de diffraction se situent généralement dans un domaine restreint aux bas angles (2θ°<8°).

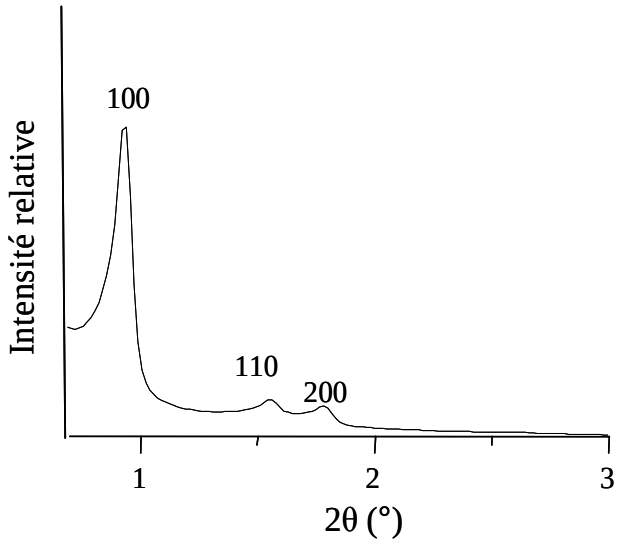


Figure II. 3 : Diffractogramme de rayons X de SMO de type SBA-15 présentant une symétrie hexagonale (P6mm)

Après élimination du tensioactif, les pics de diffraction se décalent vers les plus grands angles, en raison de la contraction du réseau. Ce type de diffractogramme indique un bon degré d'organisation des canaux. Aucun pic n'est observé pour des angles supérieurs à 8 ° en raison du caractère amorphe de la charpente minérale.

II-2-4- Diffusion de Rayons X aux Petits Angles (SAXS)

Cette technique permet de mesurer et d'analyser les modulations d'intensité diffusée par un faisceau de rayons X traversant l'échantillon à des angles extrêmement proches du faisceau direct. De façon générale, toute interface ou structuration suffisamment répétée ou contrastée mettant en jeu des domaines, dans l'échantillon, qui n'ont pas la même densité électronique, conduira à l'apparition d'un signal de diffusion aux petits angles.

L'expérience consiste à envoyer sur l'échantillon étudié un faisceau monochromatique de rayons X de longueur d'onde λ. L'intensité diffusée est collectée en fonction de l'angle de diffusion θ. Les interactions élastiques sont caractérisées par un transfert d'énergie nul si bien que le module du vecteur d'onde diffusé k_f est égal au module du vecteur d'onde incident $| k_i | = | k_f |$. L'intensité diffusée est fonction du vecteur de diffusion $q = k_i - k_f$ défini par (Équation II.6):

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\frac{\theta}{2} \qquad \text{Eq II.6}$$

Où θ : l'angle de diffusion

λ : la longueur d'onde du faisceau incident.

L'intensité diffusée I(q) est mesurée à des angles très petits ce qui permet d'étudier les tailles caractéristique allant des distances cristallographiques (quelques angströms) aux distances colloïdales (0,1 microns). Le module du vecteur d'onde est la variable pertinente pour décrire les diagrammes de diffusion isotrope. Il permet de rassembler sur une même courbe les données collectées à différentes distances échantillon-détecteur et à différentes longueurs d'onde.

Au cours de ce travail, nous avons eu recours à cette technique pour obtenir les valeurs exactes de la 1ère réflexion (100), afin de pouvoir comparer les échantillons entre eux. La source de rayons X utilisée est un générateur Rigaku MicroMax™-007 HF Microfocus; Il s'agit d'une anode de cuivre tournante fonctionnant à 40 kV et 30 mA. Le système optique est composé de miroirs confocaux ajustables Osmic™ VariMax™. Le collimateur contient trois fentes: deux fentes pour définir la taille et la divergence du faisceau, suivies d'une troisième afin de bloquer les diffusions parasites. La chambre d'échantillon, dans laquelle est glissé verticalement un petit anneau recouvert des deux cotés d'un film Kapton contenant quelques milligrammes de l'échantillon à analyser. La taille du faisceau sur l'échantillon est d'environ 200 μm pour un 1mm d'épaisseur. Les données SAXS sont enregistrées avec un détecteur 2D multi-fils. Les mesures sont réalisées sous vide.

II-2-5- Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

La manométrie d'adsorption/désorption d'azote est une technique très répandue pour la caractérisation des matériaux poreux, puisqu'elle permet d'accéder à la surface spécifique, au volume poreux, à la taille des pores ainsi qu'à leur distribution.

La silice mésoporeuse à étudier, préalablement dégazée afin de libérer au mieux la porosité, est placée dans une cellule de mesure de volume connu. A température fixée, de l'azote gazeux est introduit dans la cellule sous pression initiale connue. Cette pression diminue progressivement du fait de l'adsorption de certaines molécules d'azote dans la porosité du solide puis atteint une pression d'équilibre P. La mesure de la différence de pression Pi-P permet de déterminer la quantité d'azote adsorbé par échantillon (rapportée aux conditions normales de température et de pression) à la pression d'équilibre.

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ont été obtenues à l'aide d'un appareil Micromeritics ASAP 2420. Les échantillons sous forme de poudre ont été placés dans la cellule de mesure pour dégazer toutes les molécules d'eau adsorbées. Le dégazage du matériau a été effectué d'après la procédure suivante : Chauffage à 50 °C pendant une heure puis à 100 °C pendant 15 h sous 10^{-2} Torr. Nous avons choisi des conditions de dégazage relativement douces pour éviter la déshydroxylation des silanols présents au sein du matériau. Par la suite, la cellule de mesure est placée dans un réservoir isotherme rempli d'azote liquide. Cela permet de maintenir l'échantillon à -196 °C tout au long de la mesure, température à laquelle l'adsorption d'azote gazeux est possible sur une surface solide.

Une isotherme d'adsorption/désorption d'azote représente le volume de gaz adsorbé par gramme d'échantillon ramené aux conditions standard de température et de pression (cm^3/g STP) en fonction de la pression relative d'azote (p/p°).

L'allure des isothermes d'adsorption/désorption ainsi que la forme des hystérèses permet dans un premier temps de déterminer qualitativement les propriétés texturales du composé étudié.

Les différentes isothermes sont classées selon l'IUPAC [4] en six types distincts. La SMO de type SBA-15 présente deux types de pores (micropores et mésopores), c'est pourquoi l'allure de l'isotherme du matériau (Figure II. 5) est une combinaison de deux types d'isothermes : les isothermes de type I caractéristiques des matériaux microporeux et les isothermes de type IV correspondant aux matériaux mésoporeux représentés sur la Figure II. 4.

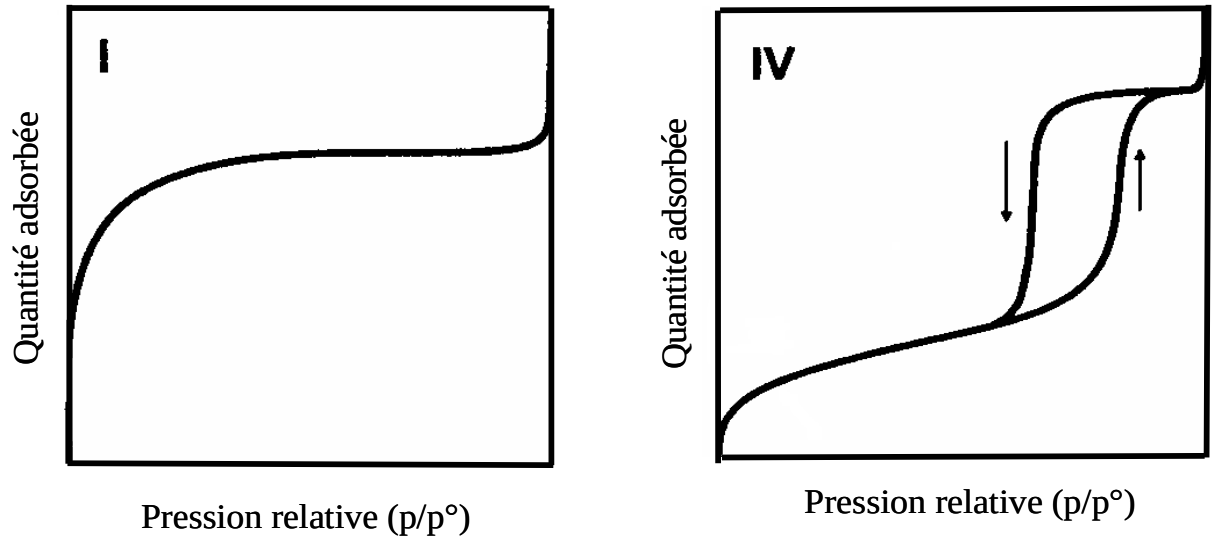


Figure II. 4 : Isothermes d'adsorption/désorption de type I et IV

La SMO de type SBA-15 se caractérise par une isotherme d'adsorption/désorption d'azote de type IV avec une hystérèse de type H1 (Figure I.5) selon la classification de

l'IUPAC [4]. Une augmentation rapide de la quantité d'azote adsorbée pour des pressions relatives très faibles correspondant à l'adsorption d'une monocouche d'azote a été observée. Pour des pressions relatives plus élevées, l'augmentation progressive du volume adsorbé correspond à une adsorption de type multimoléculaire, la couche adsorbée s'épaissit progressivement. A partir d'une certaine pression, l'augmentation plus rapide du volume adsorbé traduit un phénomène de condensation capillaire à l'intérieur des mésopores qui est suivi par l'apparition d'un palier de saturation. Une boucle d'hystérésis lors de la désorption du gaz est observée sur l'isotherme due au fait que la désorption de l'azote condensée par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible.

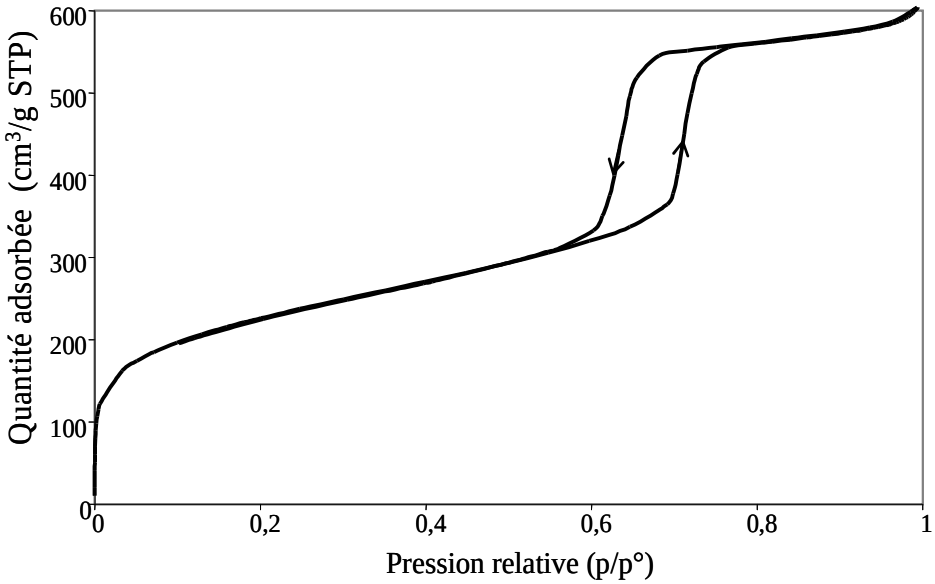


Figure II.5 : Isotherme d'adsorption /désorption d'azote caractéristique d'une SMO de type SBA-15

L'exploitation des isothermes à l'aide d'algorithmes mathématiques permet d'accéder aux valeurs de surface spécifique, de volume poreux et diamètre de pore caractérisant le matériau.

La détermination de la surface spécifique s'effectue en utilisant la méthode dite BET (Brunauer-Emmet-Teller) [5]. Celle-ci est généralement applicable pour des pressions relatives (p/p°) comprises entre 0,03 et 0,2 domaine de pression correspondant à la monocouche d'azote et des couches supplémentaires. Ce calcul repose sur un certain nombre d'hypothèses :

- L'adsorption est localisée sur des sites homogènes de même énergie.
- Les interactions latérales entre molécules adsorbées sont négligeables.

- Il existe un équilibre entre l'adsorption et la désorption : la vitesse d'évaporation dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche précédente.
- La chaleur d'adsorption dans les différentes couches est égale à l'enthalpie de liquéfaction de l'adsorbable, sauf pour la première couche où elle est supérieure.
- L'adsorption s'effectue en plusieurs couches, les molécules de la monocouche servant de sites d'adsorption pour les suivantes.

Lorsque toutes ces hypothèses de calcul sont respectées, le calcul de la surface spécifique des échantillons peut être réalisé au moyen de l'équation BET [6] :

$$\frac{P/P°}{V(1-P/P°)} = \frac{1}{V_{mono}.C_{BET}} + \frac{C_{BET}-1}{V_{mono}.C_{BET}}.\frac{P}{P°} \qquad \text{Eq II.7}$$

Où V : le volume d'azote adsorbé à la pression d'équilibre P ($cm^3.g^{-1}$ STP)

V_{mono} : le volume d'azote adsorbé sur le solide formant la monocouche ($cm^3.g^{-1}$ STP)

P° : la pression de saturation de la vapeur d'azote concernée

C_{BET} : constante qui dépend de la chaleur molaire d'adsorption de la première couche à la surface du matériau (E_1) et de la chaleur molaire de liquéfaction de l'azote (E_L).

De fortes interactions adsorbant-adsorbat sont caractérisées par une grande valeur de la constante C_{BET}.

$$C_{BET} = \exp(\frac{E_1 - E_L}{RT}) \qquad \text{Eq II.8}$$

La valeur de V_{mono} peut être alors déduite ainsi que la surface spécifique du matériau, généralement appelée S_{BET}, s'exprime selon l'Équation II.9:

$$S_{BET} = n.N.\sigma = \frac{V_{mono}.N.\sigma}{V_{STP}} = 4{,}35 \times V_{mono} \qquad \text{Eq II.9}$$

Où S_{BET} : la surface spécifique du matériau ($m^2.g^{-1}$)

n : le nombre de moles de gaz contenues dans une monocouche, égal à V_{mono}/V_{STP} (à savoir 22,4 $L.mol^{-1}$)

N : le nombre d'Avogadro (6,023. 10^{23} mol^{-1})

σ : la surface occupée par une molécule d'azote adsorbée (16,2 $Å^2$) [7]

Le volume poreux total est considéré comme égal au volume adsorbé dans les pores à l'état liquide. Il peut être exprimé par l'équation suivante :

$$V_{poreux} = \frac{\rho_{gaz} V}{\rho_{liquide}} = 1{,}547.10^{-3}.V \quad \text{Pour } p/p°>0{,}95 \qquad \text{Eq II.10}$$

Où V_{poreux} : le volume d'azote en $cm^3.g^{-1}$.

ρ_{gaz} : la masse volumique de l'azote à l'état gazeux ($g.cm^{-3}$)

$\rho_{liquide}$: la masse volumique de l'azote à l'état liquide ($g.cm^{-3}$)

V : le volume d'azote gazeux total adsorbé dans les pores du matériau, à la pression d'équilibre P ($cm^3.g^{-1}$ STP).

La loi de Kelvin définit la pression de condensation capillaire dans les pores pour une transition liquide-vapeur. Elle est donnée par l'Équation suivante :

$$\ln \frac{p}{p^\circ} = \frac{2\gamma V_m}{rRT} \qquad \text{Eq II.11}$$

Où p : pression du gaz

p° : pression de liquéfaction du gaz à T_{exp}

γ : tension superficielle du liquide

V_m : volume molaire du gaz

r : rayon de courbure

R : constante des gaz parfaits

T : température

La détermination du diamètre des pores peut être réalisée à l'aide de plusieurs méthodes.

Dans le cadre de ce travail, la distribution en taille de pore des matériaux synthétisés a été déterminée par la méthode dite de BJH (Barett-Joyner-Halenda) [8] appliquée à la branche de désorption. La méthode BJH permet d'obtenir une distribution des volumes poreux en fonction du rayon des pores. Cette méthode n'est pas adaptée pour ce type de matériaux et a été critiquée dans la littérature [9]. Par conséquent, un calcul de la taille de pore en utilisant la méthode BdB (Broekhoff-de-Boer) [10] a été aussi reportée. Dans ce manuscrit nous avons présenté les valeurs de volume poreux total (V_p), le volume mésoporeux (V_{mes}) et le volume microporeux (V_{mic}) calculées à partir des équations reportées par Galarneau et al. [11].

$$D_{BdB} = 1{,}05 a \varepsilon_{mes}^{1/2} \qquad \text{Eq II.12}$$

Où *a* : paramètre de maille

ε_{mes} : la fraction de mésopore

$$\varepsilon_{mes} = \frac{V_{mes}}{\left(V_P + \frac{1}{\rho_{Si}}\right)} \qquad \text{Eq II.13}$$

Où ρ_{Si} : densité de silice

V_p : Volume poreux

V_{mes} : Volume mésoporeux

$$V_{mes} = \left(\frac{D_{BdB}}{1{,}05a}\right)^2 \left[V_P + \left(1/\rho_{Si}\right)\right] \qquad \text{Eq II.14}$$

$$V_{mic} = V_P - V_{mes} \qquad \text{Eq II.15}$$

$$t = a - 0{,}95D_{BdB} \qquad \text{Eq II.16}$$

II-2-6- Analyses Thermiques (ATG/ATD)

Deux propriétés physiques sont examinées lors de l'analyse thermique des matériaux. L'analyse thermogravimétrique (ATG) qui mesure les pertes de masse de l'échantillon et l'analyse thermodifférentielle (ATD) qui représente l'échange de chaleur. L'ATG et l'ATD sont toujours couplées afin d'effectuer les deux analyses sur un même échantillon.

Au cours de cette étude, ces analyses ont été réalisées à l'aide d'un thermoanalyseur SENSYS evo TG-DSC de SETARAM. Environ 20 mg de l'échantillon sont déposés dans un creuset en alumine ayant un volume de 100 µl. Les analyses ont été effectuées sous atmosphère oxydante (sous air reconstitué 80% d'azote et 20% d'oxygène). L'échantillon subit une montée en température de 25 à 750 °C avec un débit de chauffe de 5 °C/min.

L'ATG permet de mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température. Cette technique permet de quantifier les teneurs en eau physisorbée, en matière organique pour un échantillon brut ou en silanols pour un échantillon calciné.

L'ATD résulte de la différence de température (ΔT) entre l'échantillon à étudier et une référence (creuset vide) qui sont soumis au même traitement thermique. Cette analyse est basée sur l'étude de l'énergie dégagée ou absorbée par le matériau quand il subit des transformations physiques (changement d'état, de phase) ou chimiques (perte d'eau ou de matière organique) lors d'un cycle thermique.

En effet, la décomposition ou l'oxydation des molécules organiques présentes dans l'échantillon, donnent lieu à une variation d'enthalpie. Ces variations d'enthalpie, qui dépendent de la nature de l'atmosphère (inerte ou oxydante) et de la molécule éliminée se traduisent par des effets thermiques qui modifient la température de l'échantillon par rapport à

la référence. $\Delta T=0$ en absence de phénomène, $\Delta T>0$ pour une réaction exothermique comme pour la décomposition de la matière organique sous atmosphère oxydante et $\Delta T<0$ pour une réaction endothermique comme pour l'élimination de l'eau physisorbée.

Ainsi, en combinant ATG et ATD, on peut corréler les variations thermiques avec les différentes pertes de masse.

Nos échantillons présentent généralement deux pertes de masse comme représentés sur les Figures II.6 et II.7, pour un échantillon brut et calciné, respectivement.

Cette analyse permet de déterminer les quantités d'eau physisorbée (T<150 °C) et de tensioactif P123 (T>180 °C) présentes dans une SMO de type SBA-15 brute qui sont de l'ordre de 4 et de 40 %, respectivement.

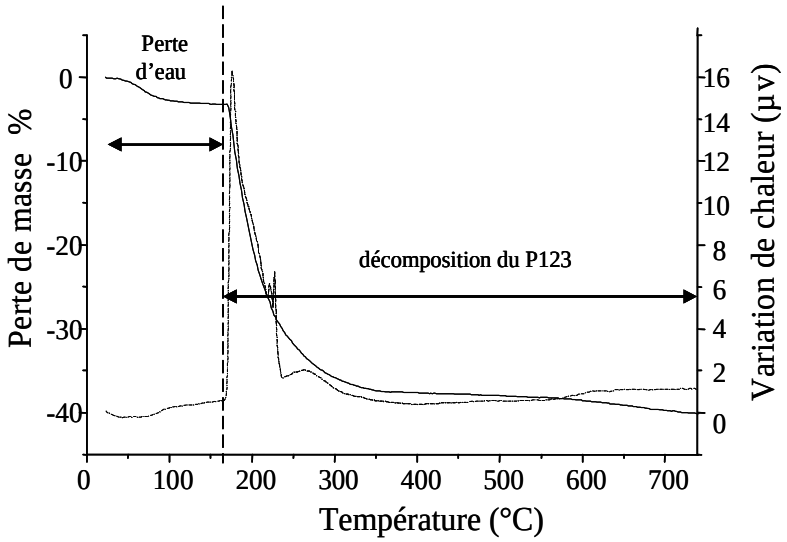


Figure II. 6 : Courbes d'analyses thermogravimétrique (TG) et thermodifférentielle (TD) de SMO de type SBA-15 brute de synthèse

Ces deux pertes de masse correspondent sur la courbe d'analyse thermique différentielle (ATD) à un pic endothermique pour la perte d'eau physisorbée et un pic exothermique pour la décomposition du tensioactif.

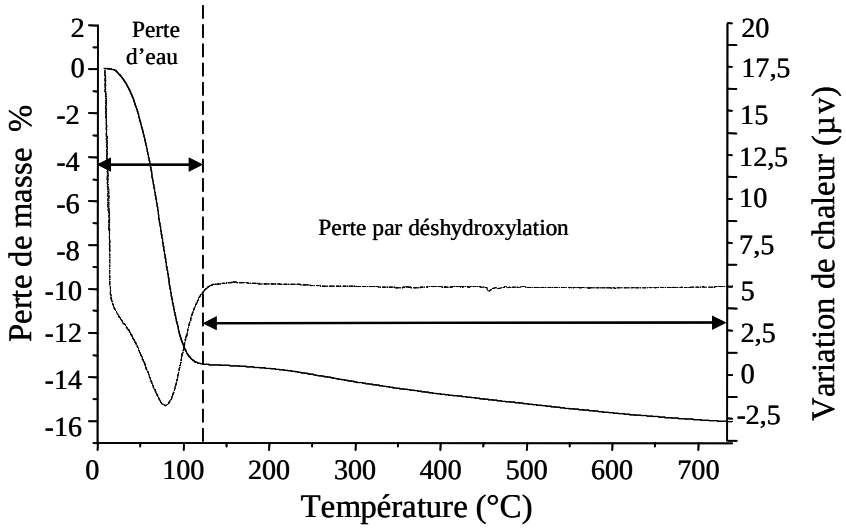


Figure II. 7 : Courbes d'analyses thermogravimétrique (TG) et thermodifférentielle (TD) de SMO de type SBA-15 calcinée

Après calcination, le matériau présente une perte d'eau physisorbée de 13% et une perte par déshydroxylation de 3% en moyenne due à la condensation de deux silanols pour former une liaison siloxane (T>200°C) (Figure II.7).

II-2-7- Microscopie Électronique (MEB/MET)

Les techniques de microscopie électronique sont des méthodes de caractérisation directe des matériaux mésoporeux à la différence des techniques précédemment présentées qui nécessitent une exploitation des données. La morphologie des particules de silice mésoporeuse ainsi que leur état de surface sont obtenus par microscopie électronique à balayage alors que la microscopie électronique en transmission permet une observation en volume du matériau.

- ***Microscopie électronique à balayage***

Cette technique permet de visualiser directement la morphologie des particules. Elle consiste à balayer la surface d'un échantillon à l'aide d'un faisceau d'électrons de très haute énergie. Dans notre cas, la surface est préalablement rendue conductrice par le dépôt d'une fine couche d'or. L'interaction entre les électrons et le matériau conduit à l'émission d'électrons rétrodiffusés, de rayons X ainsi que d'électrons secondaires. Ces derniers sont de faible énergie et proviennent des régions superficielles de l'échantillon, ils sont donc sensibles à la topographie du matériau. Ces électrons sont envoyés vers un détecteur qui transmet le signal à un écran dont le balayage est synchronisé avec le balayage de l'échantillon. Le

contraste de l'image traduit le relief de l'échantillon. Ces électrons secondaires permettent ainsi la reconstruction d'une image agrandie de la surface.

L'appareil utilisé dans cette étude est un microscope PHILIPS XL30 muni d'un canon à effet de champ, en appliquant une tension d'accélération des électrons de 7 kV. L'échantillon est préparé en déposant la poudre sur un support en aluminium recouvert d'une fine couche de graphite dont la surface est adhésive. Il est ensuite métallisé sous vide par pulvérisation cathodique d'une couche d'or d'une dizaine de nanomètre d'épaisseur en utilisant un appareil de type BAL-TEC SCD 004.

- ***Microscopie électronique en transmission***

Cette technique permet d'observer l'arrangement local des pores du matériau et ne peut donc pas se substituer à la diffraction de rayons X qui donne une vue globale de la structure du composé.

L'image obtenue par microscopie électronique en transmission provient des interactions se produisant lors du passage d'un faisceau d'électrons accélérés par une forte tension à travers l'échantillon. Selon la densité et l'épaisseur du matériau, l'intensité des électrons transmise au travers de l'échantillon varie, produisant ainsi la variation de contraste observée sur l'image.

Le microscope utilisé est un Philips CM20 caractérisé par une tension d'accélération des électrons de 200 kV, un grossissement maximal de 750000x et une résolution de 0,19 nm. Le matériau à analyser est mis en suspension dans de l'eau distillée. Après dispersion, quelques gouttes du mélange ont été déposées sur une grille de cuivre recouverte de polymère. Après évaporation du solvant, le dépôt est contrôlé par microscopie optique.

Les images MEB de SMO de type SBA-15, obtenues en suivant un protocole de synthèse classique, représentent des agrégats allongés ($35x5\mu m^2$) constitués à partir de particules primaires en forme de bâtonnets ($1,5x0,5\mu m^2$) présentés sur la Figure II.8. Les clichés MET eux montrent un arrangement uniforme de pore présentant une structure hexagonale de type "nid d'abeille".

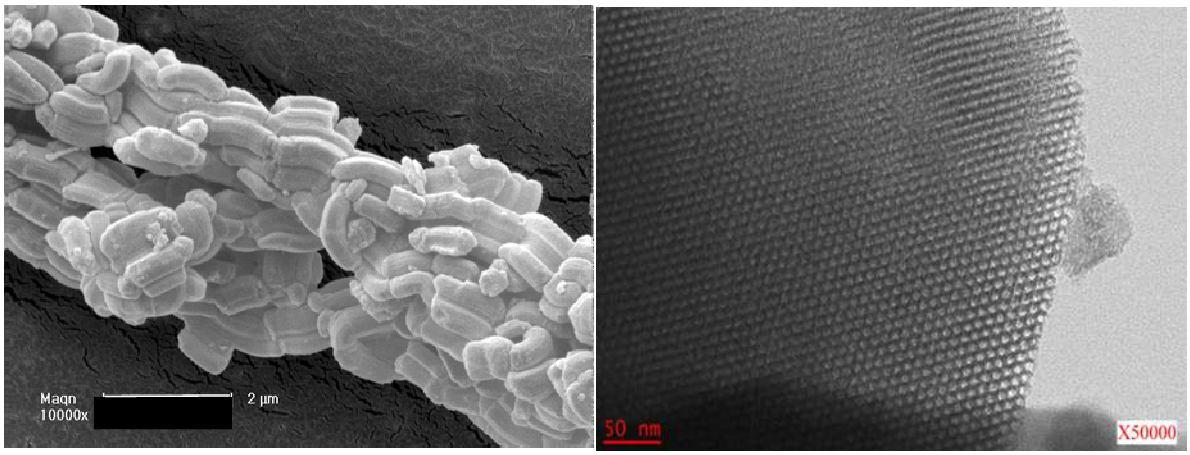


Figure II. 8 : Clichés MEB et MET d'une SMO de type SBA-15

II-2-8- Intrusion-extrusion d'eau

Cette technique nous a permis de déterminer le comportement vis-à-vis du stockage de l'énergie mécanique des SMO de type SBA-15 rendues hydrophobes, par un greffage post-synthèse par des groupements fluorés.

Les propriétés d'intrusion-extrusion d'eau d'un matériau soumis à une forte pression ont été déterminées en mesurant le volume d'eau qui pénètre dans la porosité d'un échantillon hydrophobe pour une pression donnée.

Pour effectuer les tests d'intrusion-extrusion d'eau, nous avons utilisé un porosimètre à mercure Microméritics Autopore IV. Cet appareil permet de travailler dans le domaine de pressions compris entre 0,2 et 400 MPa. Cependant, au lieu de mettre en contact direct, dans une cellule nommée pénétromètre (P), un matériau avec de l'eau, nous avons utilisé une seconde cellule cylindrique (M) en polypropylène de 2 cm^3 munie d'un piston mobile (Figure II. 9). L'étanchéité est assurée à l'aide de graisse à vide (Dow Corning). La deuxième cellule (M), où l'échantillon étudié est mis en contact avec l'eau, est placée dans le pénétromètre (cellule de verre 15 cm^3 munie d'un capillaire 1,13 cm^3). Le pénétromètre est ensuite rempli de mercure et placé dans la chambre à haute pression de l'appareil rempli d'huile. La montée en pression est obtenue par une pompe commandée par un microordinateur.

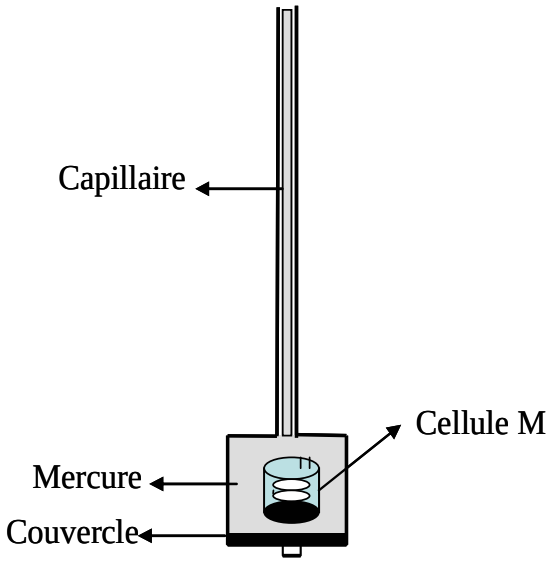


Figure II. 9 : Schéma de la cellule (P) utilisée en intrusion de mercure, nommée pénétromètre, dans le quel ce trouve la cellule (M) contenant l'échantillon dans l'eau

Le volume d'eau qui pénètre dans les pores est alors déterminé par la mesure de la hauteur du mercure présent dans le capillaire en fonction de la variation de pression. La hauteur du mercure dans le capillaire est déterminée précisément par une mesure de capacité électrique. Il est important de noter que le volume d'eau déterminé prend en compte une densité d'eau de 1 et que la totalité des expériences d'intrusion-extrusion d'eau ont été réalisées à température ambiante.

Afin de réaliser ces mesures, environ 300 mg du solide mis en forme (sous forme de pastille, afin d'éviter les problèmes de perte de produit lors de l'ajout d'eau dans le cas où la densité de la poudre est inférieure à celle de l'eau) sont placés dans la cellule M. Celle-ci est ensuite mise dans un dispositif permettant de faire le vide. Une fois le vide obtenu, environ 1 g d'eau préalablement dégazée sous ébullition est ajouté goutte à goutte. Lorsque la cellule est remplie, le piston mobile est installé et l'échantillon est prêt pour l'analyse.

Un programme de montée et de descente en pression est choisi. Pour une pression donnée, le volume est mesuré après un temps d'équilibre de 10 secondes. Le point est enregistré si la variation de volume est inférieure à 0,01% pendant 10 secondes.

Une isotherme pression/volume est obtenue à la fin de l'analyse. Une pente est observée avant et après le saut d'intrusion car le volume mesuré correspond au volume d'eau qui pénètre dans la porosité de l'échantillon auquel s'ajoute une variation de volume surtout due à la compressibilité de l'eau et éventuellement celle du mercure. Une expérience avec uniquement de l'eau dans la cellule M (essai à blanc) a été réalisée. Une isotherme de la compressibilité de l'eau et de la cellule M entourée de mercure a été faite. Elle sera utilisée

pour corriger le diagramme pression/volume de l'échantillon. La compressibilité de l'eau, de la cellule M et du mercure a été soustraite sur toutes les isothermes d'intrusion-extrusion d'eau.

Les trois caractéristiques qui peuvent être déduites d'une isotherme d'intrusion-extrusion d'eau sont:

- V_{int} : le volume intrusé correspondant au volume total d'eau qui remplit la porosité
- P_{int} : la pression d'intrusion correspondant à la valeur de pression à laquelle la moitié du volume intrusé est occupé.
- P_{ext} : la pression d'extrusion correspondant à la valeur de pression à laquelle la moitié du volume est vidé.

Les résultats obtenus par cette technique sont présentés dans le chapitre V paragraphe V-5.

II-2-9- Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide

Dans le cadre de ce travail, la RMN ^{29}Si à l'état solide a permis d'identifier et de quantifier les espèces siliciques présentes dans le matériau. Par conséquent, la RMN ^{29}Si renseigne sur la teneur en silanols du matériau et, le cas échéant, permet de confirmer le greffage des fluoroalkylsilanes au sein du matériau tout en évaluant le taux de greffage. D'autre part, la RMN ^{13}C a permis de confirmer l'élimination du tensioactif ainsi que de vérifier l'intégrité des fonctions organiques greffées. Enfin, la RMN ^{19}F a renseigné sur la dynamique des fonctions greffées et donc indirectement sur leur localisation.

La Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide est une méthode spectroscopique basée sur l'étude des spins nucléaires des atomes considérés lorsque ceux-ci sont placés dans un champ magnétique. Il en résulte des interactions susceptibles de fournir des informations quant à la structure du matériau. Ainsi, la mesure du déplacement chimique (δ) par rapport à une référence permet de caractériser l'environnement local d'un noyau [12-14].

Dans les liquides, le mouvement brownien est suffisamment rapide pour moyenner la partie anisotrope des interactions ce qui permet d'avoir des spectres avec des résonances très fines. Dans les solides, la partie anisotrope des interactions n'est pas moyennée ce qui entraîne un fort élargissement des raies observables. Diverses techniques ont été développées afin d'annuler ou de minimiser ces interactions [15]. Celles utilisées dans le cadre de ce travail sont brièvement décrites ci-après.

- ***La Rotation à l'angle magique (Magic Angle Spinning - MAS)***

Pour améliorer la résolution d'un spectre RMN d'un échantillon solide, Andrew et al. [16] et Lowe et al. [17] ont conçu une méthode appelée rotation à l'angle magique ou MAS (Magic Angle Spinning). Cette technique consiste à faire tourner le rotor contenant l'échantillon à une fréquence allant de quelques centaines à quelques dizaines de milliers de Hz autour d'un axe incliné par rapport à la direction du champ magnétique B_0 d'un angle θ égal à 54°44' (Figure II.10).

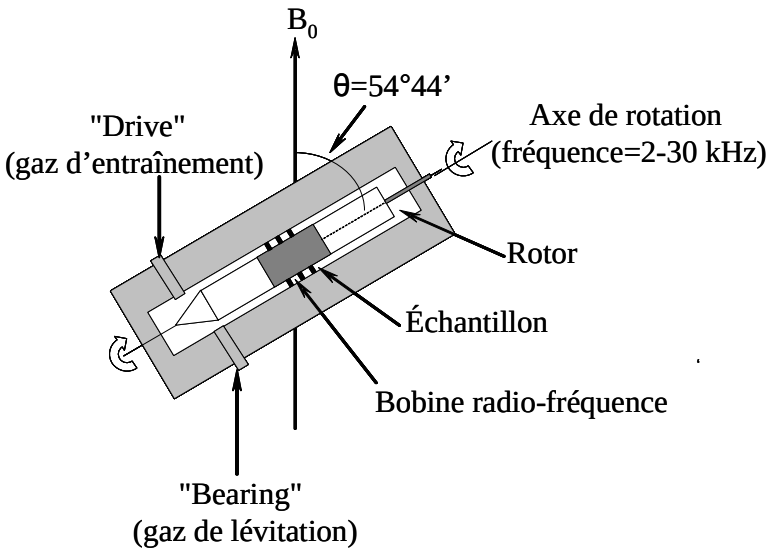


Figure II. 10 : Schéma de principe d'une sonde MAS

Il est possible de montrer que pour des vitesses de rotation suffisantes (i.e., supérieure à la largeur de raie exprimée en Hz et observée dans les conditions statiques), les interactions telles que l'anisotropie du déplacement chimique et le couplage dipolaire hétéronucléaire sont moyennées à zéro. On obtient ainsi un spectre dit "de haute résolution".

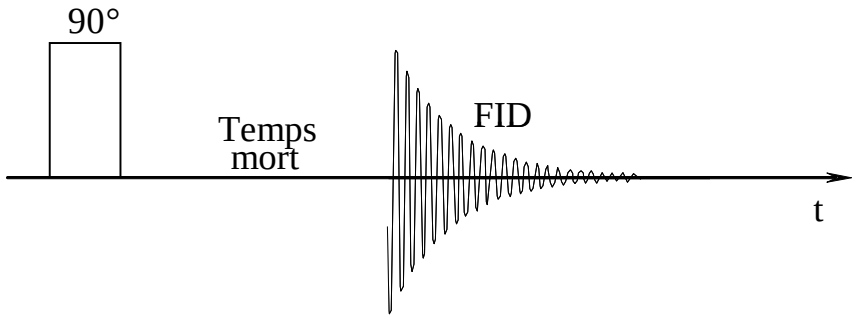


Figure II. 11 : Représentation schématique d'une séquence à une impulsion

La séquence d'impulsion la plus simple utilisée pour une expérience en rotation à l'angle magique, consiste en une seule impulsion de 90° à la suite de laquelle la décroissance

de l'aimantation FID (Free Induction Decay ou mouvement de précession libre) est enregistrée immédiatement après un temps mort lié à l'électronique (Figure II. 11). Le temps minimum entre deux acquisitions est égal à environ cinq fois T_1 où T_1 est le temps de relaxation spin-réseau, c'est-à-dire le temps nécessaire au retour à l'équilibre. Le spectre est finalement obtenu après transformée de Fourier, puis un phasage et une correction de la ligne de base effectués à l'aide du logiciel TOPSPIN de BRUKER.

En présence de protons, il est nécessaire de découpler (DEC) pendant l'acquisition du signal, afin de diminuer l'élargissement dû aux interactions dipolaires (^{1}H-^{29}Si ou ^{1}H-^{13}C). Cette technique de découplage des protons, appelée MAS-DEC, a également été utilisée au cours des caractérisations. Elle a l'avantage d'être quantitative.

- ***Polarisation croisée et rotation à l'angle magique (CPMAS)***

Les spectres RMN du ^{13}C ou ^{29}Si ont été enregistrés en utilisant la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique (CPMAS). Par rapport à une séquence MAS, la polarisation croisée, dont la séquence est illustrée sur la Figure II.12, consiste à transférer l'aimantation d'un noyau abondant (I) comme le proton vers un autre noyau plus rare (S), tel que le carbone et le silicium, grâce au couplage dipolaire entre ces deux noyaux. Cette technique permet d'améliorer le rapport signal sur bruit de l'enregistrement. D'autre part, la modification du temps de contact (temps durant lequel le transfert d'aimantation est autorisé) permet d'observer sélectivement des noyaux H-Si ou H-C en proximité spatiale.

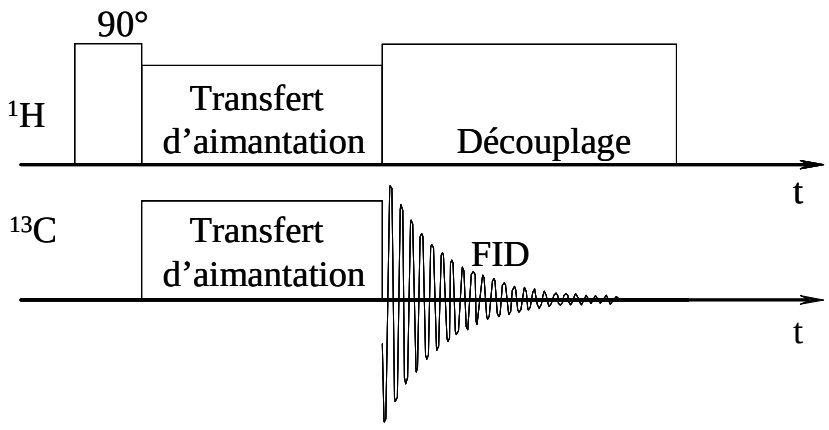


Figure II. 12 : Représentation schématique d'une séquence CPMAS ^{1}H-^{13}C

Pour les temps de contact les plus courts, seuls les sites les plus proches des noyaux I sont observés. Contrairement à la technique MAS (avec ou sans découplage des ^{1}H), la technique CPMAS n'est pas quantitative.

Les caractéristiques des noyaux étudiés (^{29}Si, ^{13}C, ^{1}H, ^{19}F) sont rassemblées dans le Tableau II.2 alors que les conditions d'enregistrement des spectres sont résumées dans le Tableau II.3.

Tableau II.2 : Caractéristiques des différents noyaux étudiés en RMN

Isotope	**^{29}Si**	**^{13}C**	**^{1}H**	**^{19}F**
Spin	1/2	1/2	1/2	1/2
Abondance naturelle (%)	4,7	1,1	100	100
γ (10^7 rad.T^1.s^{-1})	-5,3188	6,7283	26,7520	25,1810
Fréquence de résonance en MHz (B_0 en T)	59,62 (7,1)	100,62 (9,4)	400 (9,4)	376,4 (9,4)
Référence	TMS[(a)]	TMS[(a)]	TMS[(a)]	CCl_3F[(b)]

(a) Tétraméthylsilane
(b) Trichlorofluorométhane

Les spectres ont été enregistrés sur un spectromètre BRUKER Avance II 300 ou 400 MHz (champ magnétique B_0 respectivement égaux à 7,1 T et 9,4 T). Les sondes employées sont de trois types (2,5 ; 4 et 7mm) et dépendent du noyau étudié et de la vitesse de rotation désirée (Tableau II.3). Les rotors utilisés sont constitués d'un corps en zircon et de bouchons à ailettes en téflon. En outre, des mesures de T_1 (^{1}H, ^{19}F) ont été réalisées si nécessaire grâce à la séquence inversion-récupération.

Tableau II.3 : Conditions d'enregistrement des spectres RMN

Isotope	**^{29}Si**		**^{13}C**	**^{1}H**	**^{19}F**
Séquence	MAS+DEC	CPMAS	CPMAS	MAS	MAS
Durée de l'impulsion (µs)	2	4,5	4,5	3	4
Angle d'impulsion	$\pi/6$	$\pi/6$	$\pi/4$	$\pi/2$	$\pi/2$
Temps de recyclage (s)	80	8	10	35	20
Temps de contact (µs)	-	4000	1500	-	-
Vitesse de rotation (kHz)	4	4	10	25	25
Sonde utilisée (mm)	7	7	4	2,5	2,5

Les décompositions des spectres RMN réalisées dans le but de déterminer la proportion des espèces correspondantes ont été effectuées avec le logiciel DMfit [18].

Les résultats obtenus par cette technique seront présentés dans les chapitres III, IV et V.

Différentes conditions d'enregistrement des spectres RMN ^{29}Si MAS découplés protons ont été testées.

En effet, l'influence de l'angle d'impulsion et du temps de recyclage sur les proportions relatives des différentes espèces a été étudiée. Les résultats obtenus sont représentés dans le Tableau II.4.

Tableau II.4 : $\%Q_n$ déterminé pour un échantillons calciné analysé pour différents angles d'impulsion et temps de recyclage

Angle:temps	$\%Q_2$	$\%Q_3$	$\%Q_4$
$\pi/6$: 80 s	5	33	62
$\pi/6$: 120 s	4	32	64
$\pi/2$: 500 s	4	30	66

Les résultats reportés dans le Tableau II.4 montrent que l'augmentation de l'angle d'impulsion ou du temps de recyclage a peu d'effet sur les résultats de la décomposition du spectre ($\%Q_n$) qui restent dans le domaine d'erreur égal à 5%. Par conséquent, dans la suite de ce travail les conditions d'acquisition choisies sont un angle de contact de $\pi/6$ et un temps de recyclage de 80 s permettant de quantifier les proportions relatives des différentes espèces. C'est avec ces conditions que nous avons obtenus des spectres ayant le plus faible rapport signal/bruit pour une même durée d'acquisition et la même quantité d'échantillon à analyser.

Références bibliographiques

[1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. Science. 1998, 279, 548.

[2] P. C. Hiemenz, R. Rajagopalan and Editors, Principles of Colloids and Surface Chemistry, Third Edition, Revised and Expanded. 1997, 688.

[3] K. Szczodrowski, B. Prélot, S. Lantenois, J. Zajac, M. Lindheimer, D. Jones, A. Julbe, A. V. D. Lee. Micro. Meso. Mater. 2008, 110, 111.

[4] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R. A. W. Haul, L. Moscou, R. A. Pierotti, J. Rouquerol, T. Siemieniewska. Pure. Appl. Chem. 1985, 57, 603.

[5] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller. J. Am. Soc. 1938, 60, 309.

[6] F. Rouquerol, J. Rouquerol, K. Sing. Academic Press. San Diego. 1999.

[7] P. H. Emmet, S. Brunauer. J. Am. Chem. Soc. 1937, 59, 1553.

[8] E. P. Barrett, L. G. Joyner, P.P. Halenda. J. Am. Chem. Soc. 1951, 73, 373.

[9] A. Galarneau, D. Desplantier, R. Dutartre, F. D. Renzo. Micro. Meso. Mater. 1999, 27, 297.

[10] J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer. J. Catal. 1968, 10, 377.

[11] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi and F. Fajula, New. J. Chem. 2003, 27, 73.

[12] L. Delevoye. Thèse de l'Université de Sciences et Technologie de Lille. 1998.

[13] M. Mehring. Spingler-Verlag Berlin Heidelberg New York. 1983.

[14] A.C.C.F.C, Fyfe. Press Guelph, Ontario, Canada. 1983.

[15] D. Canet. La RMN: concepts et methods, InterEditions, Paris. 1991.

[16] E.R. Andrew, A. Bradbury, R.G. Eades. Nature. 1958, 182, 1659.

[17] I.J. Lowe. Phys. Rev. Lett. 1959, 2, 285.

[18] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. LeClavé, B. Alonso, J-O. Durand, B. Bujol, Z. Gan, G. Hoaston. Magn. Reson. Chem. 2002, 40, 70.

CHAPITRE III:

INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE SYNTHÈSE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SMO DE TYPE SBA-15

CHAPITRE III : INFLUENCE DES PARAMÈTRES DE SYNTHÈSE SUR LES PROPRIÉTÉS PHYSICO-CHIMIQUES DES SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO) DE TYPE SBA-15

III-1-ÉTAT DE L'ART 48

III-2-ÉTUDE DE l'INFLUENCE DE PARAMÈTRES PHYSIQUES……..... 63

III-2-1-Résumé de la publication 64

III-2-2-Publication : Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica..... 64

III-3-ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE PARAMÈTRES CHIMIQUES 80

III-3-1-Influence du rapport silice/tensioactif 80

1-Caractérisation 81

A-Diffraction de rayons X 81

B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 82

C-Microscopie Électronique à Balayage et en Transmission 84

D-Spectroscopie RMN du ^{29}Si à l'état solide 85

2-Conclusion 87

III-3-2-Influence de la présence d'un sel inorganique, le fluorure d'ammonium et du rapport molaire F/Si..... 87

1-Caractérisation 87

A-Diffraction de rayons X 87

B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 88

C-Spectroscopie RMN du ^{29}Si et du ^{19}F à l'état solide..... 91

2-Conclusion 94

III-4- CONCLUSION..... 94

Références bibliographiques 96

Il a été montré dans des études précédentes que la structure, la texture, la morphologie et le caractère hydrophobe/hydrophile des SMO de type SBA-15 peuvent être contrôlés par les paramètres de synthèse. Ces derniers sont classés en deux groupes, les paramètres physiques tels que la température et les durées des étapes de synthèse, l'agitation et le mode de chauffage, et les paramètres chimiques tels que le rapport silice/tensioactif, la longueur de la chaîne alkyle (rapport POE/POP avec POE le poly(oxyde d'éthylène) et POP le poly(oxyde de propylène) du tensioactif, la nature de la source de silice ou de l'acide, le pH, et la présence d'additifs (sel inorganique, co-solvant, co-structurant, agent gonflant) et leurs concentrations.

L'objectif principal de ce travail de thèse est de contrôler le caractère hydrophobe/hydrophile des SMO de type SBA-15. Afin d'atteindre ce but, l'étude des paramètres de synthèse semble être une alternative intéressante. Des traitements post-synthèse peuvent être également intéressants pour contrôler la balance hydrophobe/hydrophile. Ceci fait l'objet des chapitres IV et V.

Dans ce chapitre, une étude bibliographique pour sélectionner les paramètres les plus pertinents a été faite. Ensuite, l'étude de l'influence en premier lieu de cinq paramètres physiques, indépendamment les uns des autres afin de savoir quel paramètre agit sur quelle propriété du matériau, a été réalisée. Lors du mûrissement, l'effet de la température (28, 40 ou 55 °C), de l'agitation (avec ou sans) et de la durée (2 à 24 h) ont été étudiés. Ensuite, lors du vieillissement, la durée (2 à 24 h) ainsi que le mode de chauffage (vieillissement dans une étuve ou dans un four microonde) ont été aussi analysés. Enfin, l'étude de l'effet de paramètres chimiques, comme la valeur du rapport molaire TEOS/P123, la présence de sel inorganique NH_4F et du rapport molaire F/Si, sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau a été aussi effectuée.

III-1- ÉTAT DE L'ART

Dès la découverte des SMO de type SBA-15, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'influence des conditions de synthèse sur les propriétés physico-chimiques du matériau.
Nous avons rassemblé les différents travaux réalisés sur des SMO de type SBA-15 ayant pour but d'étudier l'influence des paramètres physiques ou chimiques sur les caractéristiques structurales, texturales, morphologiques et sur la teneur en silanols du matériau.

Nous avons présenté ces travaux en fonction des paramètres étudiés bien que ce classement ne soit pas pertinent car dans la majorité des études l'effet de plusieurs paramètres est reporté.
Avant de présenter les différents protocoles de synthèses proposés dans la littérature nous tenons à rappeler le protocole de synthèse classique de SMO de type SBA-15 qui a été proposé par Zhao et al. [1]. La composition initiale du mélange est de 1 TEOS : 0,017 P123 : 5,85 HCl : 162,7 H_2O. Après dissolution du tensioactif la source de silice est ajoutée, l'étape du mûrissement commence, elle est effectuée à 35 °C sous agitation pendant 20 h suivie de l'étape du vieillissement qui a lieu dans une étuve à 100 °C pendant 24 h. La phase solide est récupérée par filtration à la fin de la synthèse.

Nous avons répertorié ces travaux en 5 rubriques : la longueur de la chaîne alkyle du tensioactif, le rapport silice/tensioactif, les additifs, la température et/ou la durée des étapes de synthèse et le mode de chauffage. Cependant, dans ces rubriques l'effet d'autres paramètres physique et/ou chimique pourra être abordé.

- ***Longueur de la chaîne alkyle du tensioactif***

En 2000, Impéror-Clerc et al. ont préparé des SMO de type SBA-15 à partir de deux copolymères à trois blocs, le P123 ($POE_{20}POP_{70}POE_{20}$) ou le P103 ($POE_{18}POP_{60}POE_{18}$) [2]. En effet, les échantillons synthétisés par ces deux types de tensioactifs présentent une organisation très similaire car ils ont relativement le même rapport POE/POP. Par contre, ils ont des paramètres de maille *a* et une taille de pore différents. Les échantillons synthétisés avec le P123 présentent une taille de pore et un volume poreux plus importants comparés à ceux synthétisés avec le P103. En effet, le P123 possède le bloc hydrophobe le plus volumineux (longue chaîne POP) qui occupe les pores du matériau. En outre, les auteurs confirment que le vieillissement permet de moduler la taille de pore, l'épaisseur des parois et le taux de microporosité. De même, le vieillissement réduit la contraction du réseau suite à la

calcination. En effet, au cours du vieillissement le degré de polycondensation de la silice augmente limitant par conséquent la contraction du réseau induit par la calcination.

Ensuite, Feng et al. ont expliqué que la taille de pore des SMO synthétisées avec du P123 ($POE_{20}POP_{70}POE_{20}$) ou du F127 ($POE_{106}POP_{70}POE_{106}$) peut être contrôlée par l'ajout d'un co-structurant avec une chaîne carbonée plus au moins longue (butanol, pentanol ou hexanol) et par la valeur du rapport massique co-structurant/structurant [3]. Effectivement, plus la chaîne carbonée du co-structurant est longue (augmentation du volume hydrophobe) plus la taille de pore du matériau est importante. En revanche, le rapport co-structurant/structurant a un effet sur la structure du matériau. Par exemple, pour un rapport massique butanol/P123 proche de 0,3 une phase hexagonale est observée, alors que pour un rapport plus élevé un mélange de deux phases hexagonale et lamellaire est obtenu.

Après, Kipkemboi et al. ont proposé la synthèse de différents types de SMO avec différents copolymères à trois blocs ($POE_xPOP_yPOE_x$) ayant des blocs de longueurs différentes. Ils ont expliqué que la structure du matériau dépend du rapport des longueurs des chaînes POE/POP [4]. En effet, si la chaîne POE est courte la structure du matériau sera lamellaire, si elle est de longueur moyenne la structure sera 2D-hexagonale et pour des chaînes POE longues la structure du matériau sera cubique. L'augmentation de la température du mûrissement (55, 75 et 85 °C), pour les SMO synthétisées avec du P104 ($POE_{27}POP_{61}POE_{27}$) rend les particules primaires plus petites.

- ***Rapport silice/tensioactif***

L'augmentation du rapport silice/tensioactif peut entraîner la formation d'un nouveau matériau. En 2002, Van Der Voort et al. ont constaté qu'en augmentant le rapport molaire TEOS/P123 de 59 (rapport pour une SMO de type SBA-15 classique) à 146 tout en suivant le protocole de synthèse de SMO de type SBA-15, une variante appelée PHTS (Plugged Hexagonal Templated Silica, en anglais) pourra être obtenue [5]. Le mûrissement a lieu à température ambiante entre 4 et 8 h alors que le vieillissement peut se faire à deux températures différentes (80 ou 100 °C) pendant 16 h. En effet, l'excès de silice par rapport à l'agent structurant fournit des SMO ayant la même structure qu'une SBA-15 mais avec des nanoparticules de silice à l'intérieur des mésopores du matériau.

En 2005, Van Bavel et al. ont étudié l'influence de la quantité de TEOS (12, 15 ou 18 g de TEOS pour 4 g de P123, ce qui correspond à des rapports molaires TEOS/P123 de 83, 104 et 125, respectivement) et de la température du mûrissement (60 à 80 °C) sur la morphologie des SMO de type PHTS en sachant que le vieillissement a été réalisé à 80 °C pendant une nuit

[6]. D'après ces auteurs, pour la première fois des particules sphériques de PHTS ont été obtenues en diminuant la quantité de TEOS (12 g) et en augmentant la température du mûrissement (80 °C). Par ailleurs, ils ont remarqué que l'augmentation de la température du mûrissement de 60 à 80 °C change la morphologie des particules. En effet, des bâtonnets sont observés à 60 °C alors que des particules sphériques sont générées à 80 °C.

Par la suite, Celer et al. ont cherché à augmenter le rapport molaire TEOS/P123 (de 60, 120 ou 180) lors de la synthèse de SMO de type SBA-15 [7]. En effet, une quantité importante de TEOS donne lieu à des mésopores obstrués par la silice en excès. Dans ce cas, seule une partie de la silice va réagir avec le tensioactif pour former la SMO de type SBA-15 alors que l'excès du TEOS se solubilise dans le coeur des micelles de tensioactif et subit une hydrolyse et une condensation relativement lente pour former des nanoparticules microporeuses de silice au sein de la porosité. Le matériau final présente une légère réduction de la surface spécifique, une diminution considérable du volume poreux total (supérieure à 45%) ainsi qu'une diminution du diamètre de pore par rapport aux SMO de type SBA-15 classiques et une augmentation du volume microporeux due à la présence de ces nanoparticules microporeuses.

- ***Les additifs***

Zhao et al. ont étudié l'effet de la nature de la source de silice, de l'ajout de co-solvant ou de co-structurant sur la texture et/ou la morphologie du matériau [8]. Plus la chaîne alkyle de la source de silice est longue (le tetraméthylorthosilicate (TMOS) ou le tetraéthylorthosilicate (TEOS)) plus la taille des particules primaires et des agrégats du matériau est petite. Par contre, aucun effet n'est constaté sur la taille de pore et la surface spécifique. La présence d'un co-solvant, tel que la N,N-diméthylformamide (DMF), rend la morphologie des SMO de type SBA-15 courbées, et cette courbure est d'autant plus importante que la quantité de co-solvant est élevée. Le co-solvant agit comme un agent gonflant, il augmente la taille des pores et la surface spécifique du matériau. La synthèse de SMO de type SBA-15 en présence de co-structurant, par exemple le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB), donne lieu à des matériaux avec des particules sphériques de 1µm de diamètre. Ces auteurs ont conclu que la morphologie dépend fortement de l'énergie de courbure de surface à l'interface entre la silice et le structurant.

En 1999, Schmidt-Winkel et al. ont décrit les effets de l'ajout de fluorure d'ammonium (NH_4F) au cours de la synthèse de SMO de type SBA-15 [9]. Ils ont montré que l'addition d'une faible quantité de fluor (le rapport molaire F/Si est compris entre 0,008 et 0,03)

améliore l'organisation du matériau, élargit le diamètre de pore et rend plus étroite la distribution en taille de pore. D'autre part, la surface spécifique, le volume poreux total et la stabilité thermique des parois du matériau augmentent alors que le taux de silanols diminue. A un pH de 0,5 et un rapport molaire F/Si de 0,008, la morphologie des échantillons ressemble à des fibres de plusieurs centaines de micromètres qui résultent de l'agrégation de plusieurs bâtonnets de 0,1x0,5 μm^2. La présence du fluor augmente le pH de synthèse (de 0,2 à 2,7) sans compromettre l'organisation du matériau. Alors qu'à un pH>2,7 ou lorsque le rapport molaire F/Si augmente jusqu'à atteindre les 0,125 un matériau désordonné est obtenu. De ce fait, le rapport F/Si doit être bien contrôlé, afin que l'addition de fluor soit bénéfique pour la structure et la texture du matériau.

Deux années auparavant, Voegtlin et al. ont montré l'influence de la présence du fluor lors de synthèses de SMO à l'aide d'un tensioactif ionique ou non ionique [10]. Le fluor catalyse la polycondensation des groupements ≡Si-OH ce qui diminue le rapport Q_3/Q_4. Dans le cas où une grande quantité de fluor est utilisée la vitesse de polycondensation devient plus rapide et le matériau correspondant montre un faible degré d'organisation. De plus, lorsqu'un important rapport tensioactif/silice est utilisé la synthèse d'un matériau organisé n'est plus possible, car l'hydrolyse du TEOS ne se fait plus, l'ajout d'anion F^- rend alors cette synthèse possible en catalysant la réaction d'hydrolyse.

En 2000, Kim et al. ont préparé des SMO avec du fluor dans une large gamme de pH (0-11) en contrôlant la vitesse d'hydrolyse et de condensation du TMOS [11]. Ils ont déduit que le fluor promeut l'hydrolyse/condensation et donc la précipitation et augmente le taux de condensation de la silice. Effectivement, en l'absence de fluor à un pH>4 l'organisation du matériau est compromise alors qu'en présence de NH_4F même à un pH de 10 des pics de diffraction relatifs à une structure 2D-hexagonale ont été observés.

Zhang et al. ont synthétisé des SMO de type SBA-15 « cuboïdale » en présence de NH_4F (F/Si molaire 0,03) et de décane [12]. Le décane joue le rôle d'agent gonflant et limite la formation de micelles hybrides silice/tensioactif, ce qui entraîne une réduction de la taille des particules. L'absence de NH_4F donne lieu à une mésostructure désordonnée même avec des quantités importantes de décane. Le NH_4F catalyse l'hydrolyse et peut favoriser la polymérisation de la silice. Ce qui indique que l'addition du NH_4F joue un rôle important quant à l'organisation de la mésostructure.

Par la suite, les mêmes auteurs ont préparé des SMO de type SBA-15 avec une taille de pore de 150 Å en moyenne à faible température (~20 °C) en présence de NH_4F (F/Si molaire 0,03) et d'un excès d'alcanes (nonane, heptane ou hexane) avec un rapport molaire

alcane/P123 de 240 [13]. Ils ont reporté que la synthèse à cette faible température en présence de NH_4F mais sans alcane ou l'inverse (synthèse en présence d'alcane et en l'absence de sel) donne lieu à un gel de silice amorphe (ou à un matériau désordonné), alors qu'un matériau organisé est obtenu par la combinaison des deux (NH_4F et alcane). En effet, à faible température le POP est relativement hydraté et la concentration micellaire critique est élevée. Dans ce cas l'ajout de l'alcane pourrait empêcher l'hydratation du POP ce qui va diminuer la concentration micellaire critique du P123 à faible température et rendre la synthèse d'un matériau organisé possible.

Zhang et al. ont préparé des SMO de type SBA-15 à l'aide du P123 mais en présence de co-structurant cationique le bromure d'hexadécyltriméthylammonium (CTAB) et de sel inorganique NH_4F ou KCl [14]. Ils ont constaté que la taille de pore du matériau diminue en augmentant la concentration du CTAB. Quant aux sels inorganiques leurs présences améliorent la périodicité de la structure. De plus, un élargissement de la taille de pore est observé en utilisant du NH_4F alors que le KCl n'a aucun effet sur la texture.

Ensuite, l'effet des sels sur les micelles du tensioactif a été étudié, par Chen et al. ils ont suggéré que les sels (NaCl, KCl, $K_2(SO)_4$ et NaI) diminuent la température micellaire critique du tensioactif, augmente la force ionique de la solution de synthèse ce qui va faciliter l'auto-assemblage des micelles et de la source de silice [15]. Par conséquent, l'hydrolyse et la condensation de la silice s'accélèrent suite à l'ajout de ces électrolytes. De plus, la présence d'ions Cl^- va rendre la partie hydrophobe du tensioactif plus hydrophobe. En effet, le sel va s'hydrater en consommant l'eau présente dans le mélange réactionnel ce qui va réduire la quantité d'eau en interaction avec le tensioactif et donc augmenter le caractère hydrophobe du tensioactif.

Quelques années plus tard, Denokova et al. ont déterminé par DDL (Diffusion dynamique de la lumière) et cryo-MET (Microscopie Electronique en transmission cryogénique) les changements que subissent les micelles de P123 à la suite de l'ajout d'un sel inorganique tels que (KF, KCl, KI, LiCl et CsCl) et d'éthanol [16]. Un mélange de micelles sphériques et vermiculaires a été obtenu suite à l'ajout de KF, KCl et CsCl. Ces auteurs concluent que l'anion F^- est le plus influant des trois anions utilisés. L'ajout d'éthanol à une solution micellaire qui contient du KCl provoque un allongement ou une augmentation du nombre des micelles vermiculaires. Les autres sels (KI, LiCl) n'ont presque pas d'influence sur la morphologie des micelles (les micelles restent sphériques).

- ***Température et/ou durée des étapes de synthèse***

Mûrissement

En 1998, l'équipe de Stucky a rapporté la synthèse de SMO de type SBA-15 avec une taille de pore pouvant atteindre jusqu'à 300 Å [1]. Ils ont mentionné qu'en dehors de ces gammes de concentration en tensioactif (comprise entre 6 et 0,5% en masse), de température de la première étape de synthèse (35 et 80 °C) et de pH de la solution très acide ([HCl]=2 $mol.L^{-1}$) un matériau désordonné est obtenu. Dans cette étude, les auteurs ont préparé des SMO de type SBA-15 à partir de copolymère tribloc de type Pluronic avec différents rapports POE/POP à faible température (étape du mûrissement) entre 35 et 80 °C [1,17]. Les chercheurs ont constaté que l'augmentation de la température (80 à 140 °C) et de la durée du traitement (11 à 72 h) de la deuxième étape de synthèse (le vieillissement) donne lieu à des pores plus larges et des parois plus fines [1]. En effet, la sensibilité du bloc hydrophile POE du copolymère tribloc vis-à-vis de la température est à l'origine de ces modifications. Le bloc POE interagit fortement avec les espèces siliciques et par conséquent sera plus associé aux parois du matériau que le bloc POP qui est hydrophobe. Lorsque la température augmente, l'hydrophobicité du POE augmente et le volume du domaine hydrophobe devient plus important, ainsi la longueur du bloc POE associé aux parois se raccourcit et la taille de pore augmente [1]. En outre, ils ont montré qu'il est possible d'ajuster le diamètre de pore de SMO de type SBA-15 en contrôlant le rapport entre la concentration de l'agent gonflant, le TMB (triméthylbenzène) et celle du tensioactif. Ce rapport peut atteindre 2 pour donner lieu à une SMO de type SBA-15 avec un diamètre de pore de 300 Å.

En 2004, Kosuge et al. ont synthétisé d'une manière sélective des SMO de type SBA-15 avec des particules sous forme de bâtonnets ou de fibres en utilisant le silicate de soude (Na_2SiO_3) comme source de silice en milieu acide [18]. Cette source de silice en présence de HCl peut agir aussi comme sel inorganique. Le vortex, créé lors de l'agitation, exerce une tension sur les micelles hybrides tensioactif-silice ce qui peut affecter la morphologie et les propriétés physico-chimiques du matériau. En effet, des particules sous forme de bâtonnets monodisperses de 0,5x2 μm^2 ont été obtenues sans agitation, alors que des agrégats sous forme de fibres de plusieurs centaines de micromètres de longueur et de 10 µm de largeur ont été observés sous agitation. L'agitation n'a pas d'influence sur le temps d'induction de la réaction de synthèse, par contre elle augmente le volume microporeux. Cette augmentation est due à l'extension et à la diffusion du POE au sein du réseau silicique, provoqué par l'agitation. La morphologie des particules est très sensible aussi à la température du mûrissement même dans un domaine de température étroit de 25 à 50 °C. De plus,

l'augmentation de la température du mûrissement de 30 à 40 °C élargi la taille de pore (56 à 67 Å, respectivement).

Yu et al. ont étudié l'influence de la température du mûrissement (correspondant à la 1ère étape de synthèse), de l'ajout de sel inorganique et de sa concentration, du rapport massique TEOS/P123 sur la morphologie et/ou l'organisation de SMO de type SBA-15 [19]. Ils ont déduit que l'augmentation de la température du mûrissement de 20 à 45 °C change la morphologie des particules de SMO de type SBA-15 qui passent d'une forme sphérique à des bâtonnets. De plus, l'augmentation de la température permet d'augmenter l'intensité des pics de diffraction et la valeur de la distance inter-réticulaire. Ensuite, l'augmentation du rapport massique TEOS/P123 de 2,1 à 3,15 rend les particules du matériau sphérique. La morphologie du matériau est modulable selon la nature et la concentration du sel ajouté (le contre ion). Par exemple, lorsque la concentration du KCl est comprise entre 0,25 et 0,5 M un mélange de bâtonnets droits ou courbés est obtenu. Par contre, si la concentration est comprise entre 0,5 et 1 M toutes les particules seront sous forme de bâtonnets droits. En outre, une diminution de la concentration du Na_2SO_4 de 0,25 à 0,05 M change la morphologie des particules de bâtonnets courbés à des sphères.

En 2007, Kubo et al. ont synthétisé de longues fibres homogènes de SMO de type SBA-15 en modifiant la température du mûrissement, la durée de l'agitation, la quantité de NaCl ajoutée et en utilisant le P123 comme agent structurant et le TEOS comme source de silice en milieu acide [20]. Ces auteurs ont constaté que la température et la durée de la première étape de synthèse réalisée sous agitation sont déterminantes quant à la morphologie du matériau. Effectivement, des SMO de type SBA-15 avec des agrégats sous forme de fibres longues et homogènes ont été obtenues pour $40<T<45$ °C avec une durée d'agitation comprise entre 45 min et 2 h. Pour $T<36$ °C ou pour des durées inférieures à 45 min ou supérieures à 2 h des particules plus courtes et inhomogènes ont été obtenues. La température du mûrissement a un effet significatif sur la morphologie et sur la méso/microstructure du matériau plus que la température de l'étape de vieillissement. En outre, l'ajout de sel inorganique réduit la polarité de la solution et favorise la coalescence des particules élémentaires sous forme de bâtonnets en fibres longues et homogènes.

En 2009, Chao et al. ont montré la sensibilité de la morphologie de SMO de type SBA-15 vis-à-vis des conditions de synthèse [21]. Les conditions de synthèse étudiées sont : la nature de la source d'acide, le rapport massique SiO_2/P123, la quantité d'eau, la valeur du pH et l'agitation. Les auteurs ont prouvé que le contre ion SO_4^{2-} induit la formation de micelles allongées plus que le Cl^- et le NO_3^-. De plus, pour un rapport massique SiO_2/P123 égal à 1

des particules homogènes sous forme de bâtonnets ont été obtenues alors que si la valeur de ce rapport massique augmente (SiO_2/P123=2) ou diminue (SiO_2/P123=0,5) les particules auront une forme irrégulière. La valeur du pH doit être proche du point isoélectrique (pH=2) car à cette valeur de pH la condensation de la silice est la plus lente et donc des particules sous forme de bâtonnets sont obtenues. En revanche, pour un pH=1 ou 3 la vitesse de condensation de la silice devient plus rapide et par conséquent des particules de formes irrégulières sont obtenues. La synthèse dans un milieu dilué va diminuer la vitesse d'auto-assemblage des particules et laissera le temps nécessaire pour qu'un équilibre-assemblage des particules se produise. En absence d'agitation, des particules monodisperses sont obtenues.

Linton et al. ont expliqué à l'aide d'un modèle théorique l'évolution de la morphologie des particules vis-à-vis de la variation des conditions de synthèse [22]. Ils ont étudié l'effet de la température du mûrissement (45 à 75 °C), de la nature de la source de silice (TMOS, TEOS, TPOS) et du sel ajouté (NaCl) sur la morphologie des particules des SMO de type SBA-15 synthétisées avec le P104 ($POE_{61}POP_{27}POE_{61}$) en milieu acide. Ils ont remarqué qu'une faible température de synthèse donne lieu à des particules sous forme de flocons alors qu'à une température plus élevée des particules sous forme de bâtonnets ont été observées. La nature de la source de silice peut avoir deux effets sur la formation des particules. Les trois sources de silice utilisées n'ont pas la même longueur de chaîne alkyle ce qui va modifier d'une part la vitesse d'hydrolyse de l'alcoxyde de silicium et d'autre part la répartition de l'alcool entre l'eau et les micelles du tensioactif/cristal liquide. Des particules avec une morphologie mieux définie (plus homogène) ont été obtenues en présence de NaCl.

D'autres auteurs ont étudié l'influence de la température du mûrissement lors d'une synthèse sans additif. En 2008, Brodie-Linder et al. ont constaté que le traitement thermique dans une gamme de température comprise entre 28, 40 et 55 °C durant les 10 premières minutes de polymérisation du TEOS a une influence sur les silanols de surface et sur le taux de microporosité de SMO de type SBA-15 [23]. Ils ont observé une diminution du volume poreux total et un changement de la distribution du type de silanols en augmentant la température durant les 10 premières minutes de polymérisation du TEOS. En effet, les silanols se forment au contact du tensioactif, plus précisément avec le bloc POE, et donc un changement de l'interaction entre le POE et la silice peut affecter la nature des silanols de surface.

En 2009, Huiyong et al. ont appliqué la méthode de la dynamique mésoscopique (MesoDyn) afin de simuler l'agrégation des micelles du P123, de comprendre le mécanisme de formation du matériau et analyser la possibilité d'ajuster la taille de pore de SMO de type

SBA-15 [24]. Le facteur étudié est la température du mûrissement qui était comprise entre 20 et 55 °C. Les résultats de simulation montrent que des micelles sphériques de P123 avec un cœur hydrophobe contenant du POP et une couronne hydrophile formée par le POE ont été obtenues quelque soit la température du mûrissement. L'augmentation de la température du mûrissement va diminuer le caractère hydrophile du POE et augmenter le caractère hydrophobe du POP. Cela entraîne un rétrécissement de la couronne hydrophile et un élargissement du cœur hydrophobe des micelles ce qui va conduire à une augmentation du diamètre de pore du matériau.

Arouja et al. ont étudié l'effet de la durée des deux étapes de synthèse sur les propriétés de SMO de type SBA-15 [25]. Les diffractogrammes de deux échantillons non vieillis prélevés soit juste après précipitation ou après 24 h de mûrissement ne présentent aucun pic de diffraction, les matériaux ne sont donc pas organisés. Par contre, les échantillons mûris pendant 24 h puis vieillis durant 1, 2 ou 3 jours présentent des pics de diffractions relatifs à une structure 2D-hexagonale. L'augmentation de la durée du vieillissement (de 1 à 3 jours) augmente l'intensité des pics de diffraction et la taille de pore (56 à 70 Å) et diminue la surface spécifique (847 à 631 m^2/g), le volume poreux total (1,04 à 0,92 cm^3/g) et l'épaisseur des parois (64 à 53 Å) de SMO de type SBA-15.

En 2010, Lee et al. ont préparé des SMO de type SBA-15 avec une vaste sélection de morphologie en contrôlant les conditions de synthèse (sans additif) [26]. Les principaux paramètres étudiés sont la température de la première étape de synthèse (25 à 65 °C), la vitesse d'agitation (300 ou 500 tr/min) durant les premières minutes de synthèse (variable selon la température) lors de l'hydrolyse de la source de silice en continuant le reste de la synthèse en statique et le paramètre gyromagnétique micellaire (g). Tous les échantillons synthétisés à une température supérieure à 35 °C sont bien organisés. En revanche, l'échantillon synthétisé à 25 °C présente un seul pic de diffraction à bas angle large et pas très intense indiquant un désordre mésoscopique. Différentes morphologies ont été obtenues allant de particules sphériques à des formes toriques en augmentant la température du mûrissement de 25 à 65 °C. L'augmentation de température accélère l'hydrolyse, diminue le temps nécessaire pour la précipitation et la condensation de la silice et réduit le temps de croissance de grands nanodomaines conduisant à des petites particules. En outre, la diminution de la vitesse d'agitation lors de l'hydrolyse du TEOS réduit le diamètre des particules obtenues.

Vieillissement

En 2000, Kruk et al. ont confirmé que la taille des mésopores de SMO de type SBA-15 peut être contrôlée par un choix judicieux de la température du vieillissement [27]. D'après ces auteurs, le volume et la taille de pore dépendent de la température du mûrissement et du vieillissement. Ils attribuent cette dépendance au changement du degré de pénétration de la chaîne POE du P123 à l'intérieur des parois du matériau. En effet, l'augmentation de la durée (1 ou 2 jours) et de la température (80, 90 ou 100 °C) du vieillissement augmente la taille de pore, le volume poreux total et diminue le volume microporeux et l'épaisseur des parois du matériau.

Un an plus tard, Galarneau et al. ont montré que l'augmentation de la température du vieillissement de 35 à 140 °C conduit à une augmentation continue de la taille des mésopores et une baisse continue du volume microporeux jusqu'à disparition des micropores du matériau à une température proche de 130 °C [28]. La sensibilité du tensioactif vis-à-vis de la température influence l'organisation micellaire et peut donc modifier les propriétés finales du solide.

Les mêmes auteurs ont remarqué par la suite, qu'un vieillissement à une température comprise entre 80 et 130 °C va entraîner une augmentation de la taille de pore et une diminution de la surface spécifique, de l'épaisseur des parois et du volume microporeux du matériau [29]. De plus, pour une faible température de vieillissement (35 à 60 °C) le matériau présente des micropores mais pas d'interconnexion entre les mésopores. A une température plus élevée, aux alentours de 100 °C, la présence de micropores et une interconnexion entre les mésopores a été constatée. Par contre, à une température égale à 130 °C les micropores disparaissent et les mésopores deviennent interconnectés avec des canaux plus larges.

Ensuite, Sayari et al. ont présenté l'influence de l'agitation et de la température du vieillissement sur les SMO de type SBA-15 [30]. En effet, ils ont préparé des SMO de type SBA-15 sous forme de bâtonnets monodisperses en l'absence d'agitation et sans ajout de sel inorganique. Ils ont confirmé que l'augmentation de la température du vieillissement de 35 à 130 °C augmente la taille de pore et le paramètre de maille *a* et diminue l'épaisseur des parois.

Les mêmes chercheurs ont préparé aussi des SMO de type SBA-15 sans micropores ni mésopores secondaires en combinant la faible température de synthèse (35 °C, une seule étape de 48 h), la présence de sel inorganique ($NaCl/SiO_2$=0,5) et l'absence d'agitation [31]. Ils ont précisé que la présence de micropores ainsi que des mésopores reliant les canaux de mésopores n'est possible qu'à des températures de vieillissement ne dépassant pas les 60 °C.

Cependant Galarneau et al. [29] ont montré que cette interconnexion n'est possible qu'à une température égale à 100 °C, la différence entre ces deux conclusions est probablement due à la présence du sel inorganique NaCl lors de la synthèse du matériau.

En 2005, Fulvio et al. ont étudié l'effet de la nature de la source de silice, de la température et de la durée de l'étape du vieillissement sur les propriétés de SMO de type SBA-15 [33]. Par une étude précédente, les auteurs ont montré que 2 h de mûrissement (1ère étape de la synthèse) à 40 °C sont suffisantes pour obtenir une SMO de type SBA-15 bien organisée, au lieu des 24 h de mûrissement préconisées dans un protocole de synthèse typique [32]. De plus, ils ont montré que l'augmentation de la durée (12 à 120 h) et de la température (100 ou 120 °C) du vieillissement diminue la surface spécifique, l'épaisseur des parois et le volume microporeux mais augmente la taille de pore et le volume mésoporeux [31]. Les échantillons synthétisés en présence de silicate de soude (Na_2SiO_3) présentent des parois plus épaisses que ceux synthétisés avec du tetraéthylorthosilicate (TEOS).

En 2006, Klimova et al. ont étudié l'effet des paramètres de synthèse sur les propriétés texturales et structurales de SMO de type SBA-15 à l'aide d'un modèle statistique [34]. Les variables choisies sont la température du mûrissement (35 ou 60 °C), la température (60 ou 80 °C) et la durée du vieillissement (24 ou 48 h). Les analyses statistiques montrent que, l'augmentation de la température des étapes de synthèse (mûrissement ou vieillissement) permet d'augmenter la surface spécifique, le volume poreux total, le diamètre de pore, le paramètre de maille *a* et de diminuer le taux de micropores et l'épaisseur des parois. Quant à la durée du vieillissement, elle ne modifie presque pas les propriétés du matériau sauf la surface microporeuse qui continue d'augmenter. Cette dernière observation est en désaccord avec les études expérimentales.

Sousa et al. ont confirmé l'influence de la température du vieillissement sur la structure poreuse d'une SMO de type SBA-15 [35]. Ils ont remarqué que, l'augmentation de la température du vieillissement de 60 à 130 °C augmente la valeur du paramètre de maille *a* de 109 à 120 Å, le diamètre de pore de 93 à 108 Å et la surface spécifique de 743 à 867 m^2/g, respectivement. Par contre, le volume microporeux diminue drastiquement lors du vieillissement à haute température, il atteint jusqu'à 0,02 cm^3/g après un vieillissement à 130 °C.

Hong et al. ont mesuré la quantité d'eau adsorbée par des SMO de type SBA-15 synthétisées à différentes températures de vieillissement (60 à 130 °C) [36]. Ils ont constaté que l'échantillon vieilli à 60 °C présente le taux d'eau adsorbée le plus important probablement dû à la présence de micropores.

Xiao et al. ont préparé des SMO de type SBA-15 et MCM-41 vieillies à des températures élevées (100 à 180 °C) [37]. Un vieillissement à 180 °C donne lieu à une SMO de type SBA-15 très condensée, avec une faible surface spécifique (330 m^2/g) et sans microporosité. Ces auteurs ont déduit, à partir des résultats d'analyse RMN ^1H et TG, qu'à des températures aussi élevées le tensioactif se décompose au cours de la synthèse. De ce fait, ils avancent que les micelles du structurant jouent un rôle important au cours du processus de l'auto-assemblage entre la silice et le tensioactif durant la première étape de formation de la mésostructure, par contre lors du vieillissement leur présence n'est pas indispensable.

En 2007, Blin et al. ont étudié l'influence de la température du vieillissement sur les propriétés de SMO synthétisées avec un tensioactif fluoré en milieu acide en utilisant le TMOS comme source de silice [38]. Selon les auteurs, l'augmentation de la température du vieillissement (de 100 à 180 °C) élargi le diamètre de pore (34 à 180 Å), diminue la surface spécifique (1100 à 300 m^2/g) et la teneur en silanols (Q_4/Q_3 passe de 0,12 à 0,34) du matériau. Ils ont suggéré que la teneur en silanols augmente (3,9 à 6,5 OH/nm^2) lorsque la température du vieillissement augmente (120 à 180 °C), cette augmentation reflète la transition d'un matériau bien organisé à un matériau désorganisé. Afin d'obtenir une structure bien organisée la température du vieillissement ne doit pas dépasser les 140 °C.

- ***Mode de chauffage***

Au lieu de laisser vieillir le mélange réactionnel dans une étuve pour une durée de 24 h (protocole classique) des chercheurs ont essayé d'autres alternatives comme le chauffage microonde qui est plus rapide et plus efficace ou la méthode de conversion de gel sec (Dry Gel Conversion-DGC).

Microonde

En 2000, Newalkar et al. ont synthétisé pour la première fois une SMO de type SBA-15 vieillie dans un four à microonde pendant 15 min à 100 °C (sans que la durée du mûrissement ne soit précisée) [39]. Ils ont observé une augmentation des propriétés texturales du matériau en augmentant la durée du traitement de 15 à 120 min. Ainsi, 2 h de vieillissement dans un four microonde à 100 °C donne lieu à un matériau avec des caractéristiques similaires à celui synthétisé en suivant la méthode conventionnelle (mûrissement pendant 20 h à 35 °C suivi d'un vieillissement dans une étuve à 100 °C pendant 24 h).

Les mêmes auteurs ont étudié l'effet de la présence et de la concentration d'un sel inorganique (NaCl), toujours en utilisant le même mode de chauffage lors du vieillissement (chauffage dans un four microonde), sur les propriétés de SMO de type SBA-15 [40]. Ils ont

remarqué que la présence de sel diminue la solubilité, la concentration et la température micellaire critique du P123 et augmente l'hydrophobicité du POP et du POE. L'augmentation de la concentration en ions Cl^- accélère la précipitation. Cependant, ces auteurs ont rapporté aussi que l'augmentation de la concentration en sel (NaCl) conduit à une diminution des propriétés texturales du matériau ce qui est en désaccord avec ce qui a été dit précédemment concernant l'effet du sel sur la texture du matériau. D'après ces auteurs, cette diminution est due à la réduction du volume hydrodynamique car le sel s'hydrate en consommant l'eau ce qui favorise l'obtention d'un environnement non polaire pour les micelles formées ainsi qu'une déshydratation rapide du bloc POE occasionnée par le vieillissement au microonde.

Par la suite, Celer et al. ont utilisé la technique TPMS (temperature-programmed microwave-assisted synthesis, en anglais) qui permet de synthétiser des SMO de type SBA-15 en programmant la température et la durée des deux étapes de synthèse [41]. Cette technique permet de moduler les caractéristiques structurales et texturales en optimisant les conditions de synthèse. Ces auteurs ont constaté que l'augmentation de la température (de 40 à 200 °C) ou de la durée du vieillissement (de 1 à 12 h) permet d'augmenter la surface spécifique, le volume poreux total, l'épaisseur des parois et le paramètre de maille *a*. Il est noté que l'augmentation de la durée du traitement (de 1 à 10 h) est bénéfique dans le cas où le vieillissement est réalisé à une température inférieure à 150 °C. Dans le cas contraire, l'augmentation de la durée du vieillissement entraîne une désorganisation de la structure. En outre, plus la température du vieillissement est élevée, meilleure est la stabilité thermique et la porosité du matériau sera moins affectée lors d'une calcination à haute température.

Han et al. ont étudié la stabilité thermique des SMO de type SBA-15 synthétisées sans additif en utilisant le four microonde lors du vieillissement [42]. Ils ont montré à l'aide d'analyse RMN ^{29}Si que le degré de condensation du matériau augmente avec la durée du traitement microonde (lors du vieillissement) de 2 à 4 h. Ainsi, la structure de SMO de type SBA-15 vieillie dans un four microonde pendant 3 h à 100 °C et ayant subi un traitement hydrothermal dans une eau bouillante pendant 80 h reste intacte. Alors que, le même traitement réalisé sur une SMO de type SBA-15 vieillie dans une étuve à la même température pendant 48 h engendre un effondrement de la structure du matériau.

Conversion de gel sec

En 2006, Shen et al. ont étudié l'influence de la durée de la première et de la deuxième étape de synthèse (mûrissement et vieillissement) de SMO de type SBA-15 en utilisant la méthode DGC au lieu du vieillissement classique dans une étuve [43]. Il s'agit de récupérer le

précipité formé après hydrolyse et polymérisation de la silice à 40 °C pendant différentes durées (2, 8 ou 24 h). Ce précipité est donc filtré et séché pendant 3 h à 55 °C. La poudre ainsi récupérée va être placée dans un récipient en Téflon, contenant 2 g d'eau (la poudre et l'eau sont séparés physiquement). Le récipient est chauffé à 100 °C pour des durées comprises entre 2 et 24 h. Les auteurs ont constaté que la durée de l'auto-assemblage (1ère étape de synthèse) n'a pas d'influence sur la texture et la morphologie des particules. L'augmentation de la durée du DGC après 2 h d'auto-assemblage permet d'augmenter la taille de pore, le volume poreux total et la surface spécifique tout en diminuant l'épaisseur des parois et la surface microporeuse.

Il est clair, qu'un engouement durant cette dernière décennie quant à l'étude de l'influence des conditions de synthèse sur les caractéristiques de SMO de type SBA-15 a eu lieu. Cela est dû à l'intérêt grandissant de pouvoir élaborer des matériaux aux propriétés bien calibrées « sur mesures » en vue d'applications bien définies.

Un récapitulatif des différents paramètres de synthèse étudiés ainsi que les principaux résultats obtenus des travaux présentés ci-dessus sont rassemblés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1. Récapitulatif des paramètres de synthèse ainsi que les principaux résultats obtenus des travaux présentés précédemment

Paramètres	Nature (Gamme)	Effet	Référence
Rapport POE/POP	P103, P104, F127	• Change la structure (la phase cristalline) et les propriétés texturales du matériau.	[2-4]
Rapport TEOS/P123	Rapport molaire: 59 à 146 Rapport massique: 3,15 à 2,1	• L'excès de silice par rapport à l'agent structurant fournit des SMO ayant la même structure qu'une SBA-15 mais avec des nanoparticules de silice microporeuse à l'intérieure des mésopores du matériau. • Les matériaux obtenus présentent un réduction considérable du volume mésporeux et une augmentation du volume microporeux.	[5-7], [19], [21]
Sel inorganique	NH_4F NaCl KCl Na_2SO_4	• Faible quantité de NH_4F (F/Si molaire≤0,03) améliore l'organisation, augmente la taille de pore et le volume poreux total et diminue le volume microporeux et la teneur en silanols. Rend la synthèse possible dans le cas où elle ne l'était pas à cause d'un faible rapport TEOS/P123 ou un pH élevé. •Par contre une quantité importante de NH_4F donne lieu à un matériau désordonné. •Les sels modifient la morphologie des SMO de type SBA-15, en favorisant l'association des particules primaires pour former des agrégats plus allongés. • Réduction considérable du volume microporeux. •La présence d'ions Cl^- (NaCl ou KCl) accélère la réaction de précipitation.	[9-14] [18-20] [22]
Co-solvant (agent gonflant)	TMB Alcane (octane, hexane, décane) DMF	• Association à la partie hydrophobe du tensioactif ce qui entraîne une augmentation de la taille de pore. • Le décane limite la formation de micelles hybrides tensioactif/silice ce qui engendre une réduction de la taille des particules. • L'alcane supprime l'hydratation du POP et réduisent la concentration micellaire critique.	[1], [8], [12-14]
Co-structurant	CTAB Butanol	• La présence de CTAB rend les particules du matériau sphériques. •L'augmentation de la concentration du CTAB diminue la taille de pore du matériau. • L'augmentation du rapport butanol/P123 engendre l'apparition d'une phase lamellaire en plus de la phase hexagonale.	[3],[8],[14]
Nature source de silice	TMOS TPOS Na_2SiO_3	• Plus la chaîne alkyle de la source de silice est longue plus la taille de particules primaires et des agrégats est faible. • La synthèse avec Na_2SiO_3 permet d'avoir des parois plus épaisses que celles obtenues en utilisant le TEOS.	[8], [22]
Nature source de l'acide (pH)	Nature du contre ions	• Le contre ion SO_4^{2-} induit la formation de micelles allongées plus que le Cl^- et le NO_3^-. • A un pH loin du point isoélectrique (pH~2) la condensation de la silice devient plus rapide, ce qui donne lieu à des particules de SMO de type SBA-15 avec des formes irrégulières.	[21]
Température et/ou durée du mûrissement	De 25 à 85 °C De 2 h à 24 h	• La température et la durée sont déterminantes pour la morphologie du matériau. • 2 h du mûrissement (suivies bien sûr par un vieillissement) sont suffisantes pour avoir une SMO de type SBA-15 bien organisée. • L'augmentation de la T °C du mûrissement augmente la taille de pore et le volume poreux total et diminue la surface spécifique, le volume microporeux et l'épaisseur des parois. • Un matériau non organisé est obtenu après précipitation ou après 24 h de mûrissement (pas de vieillissement).	[1] ,[32], [18,17], [20], [22-26]
Température et/ou durée du vieillissement	De 60 à 200 °C De 16 h à 72 h	• L'augmentation de la T °C et de la durée du vieillissement augmentent la taille de pore et le volume poreux total et diminue le volume microporeux et l'épaisseur des parois. • Augmentation du degré de polymérisation et limitation de la contraction du réseau suite à la calcination. • Une calibration de la taille des canaux qui assure la connexion des cylindres mésoporeux de SMO de type SBA-15. • Une disparition totale des micropores est possible lors d'un vieillissement à T=130 °C.	[20], [25], [27-31], [33-38]
Agitation	Avec Sans vitesse	• L'absence d'agitation donne lieu à des particules monodisperses. • Extension du POE induit une augmentation du volume microporeux. • La diminution de la vitesse d'agitation réduit la taille des particules.	[18], [21], [24]
Mode de chauffage	Microonde Conversion de gel sec	• Réduction importante de la durée du vieillissement. • L'augmentation de la durée de vieillissement (15 min à 2 h) augmente les caractéristiques texturales du matériau. •L'augmentation de la durée du DGC après 2 h d'auto-assemblage permet augmenter la taille de pore, le volume poreux total et la surface spécifique et diminue l'épaisseur des parois et la surface microporeuse.	[39-43]

L'objectif principal de ce travail de thèse est de contrôler le caractère hydrophobe/hydrophile des SMO de type SBA-15. D'après l'étude bibliographique, présentée ci-dessus, les paramètres de synthèse semblent contrôler ce dernier. Les sels inorganiques et plus particulièrement les sels fluorés tel que le NH_4F, donnent lieu à des matériaux plus condensés que les SMO de type SBA-15 synthétisées sans sel. La température et les durées des étapes de synthèse modifient entre autres eux aussi le taux de condensation de SMO de type SBA-15. Par conséquent, l'étude des paramètres de synthèse semble être une des alternatives. Pour atteindre cet objectif, nous avons choisi d'étudier dans un premier temps l'effet des paramètres physiques comme la température et la durée des étapes de synthèse, l'agitation, le mode de chauffage et par la suite l'effet de deux paramètres chimiques à savoir la valeur du rapport molaire TEOS/P123 et la présence de sel inorganique le NH_4F sur les caractéristiques du matériau.

III-2- ÉTUDE DE l'INFLUENCE DE PARAMÈTRES PHYSIQUES

Au cours de ce travail nous avons étudié l'effet de cinq paramètres de synthèse indépendamment les uns des autres. Lors du mûrissement, l'effet de la température, de l'agitation et de la durée (comprise entre 0,5 et 24 h) ont été étudiés. Trois températures ont été choisies 28, 40 et 55 °C en s'inspirant de l'étude de Brodie-Linder et al. qui montre qu'un changement de la distribution du type de silanols peut avoir lieu en augmentant la température (de 28 à 40 ou 55 °C) des 10 premières minutes de polymérisation du TEOS [23]. Ensuite, lors du vieillissement, l'effet de la durée du vieillissement (comprise entre 2 et 24 h) à la suite d'un mûrissement de 0,5 h (durée nécessaire pour la précipitation de la silice) contrairement aux 2 h de mûrissement suggérées par Fulvio et al. [32] ou les 24 h utilisées lors d'une synthèse classique, ainsi que le mode de chauffage (vieillissement dans une étuve ou dans un four microonde). L'influence de ces paramètres de synthèse sur la structure, la texture et la teneur en silanol du matériau a été étudiée. Les échantillons ainsi préparés ont été caractérisés par Diffusion Dynamique de la Lumière (DDL), Diffraction de rayon X (DRX), Manométrie d'adsorption/désorption d'azote, Microscopies Electroniques à Balayage et en Transmission (MEB/MET) et Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) à l'état solide du ^{29}Si. Ce travail a fait l'objet d'une publication présentée dans le paragraphe III-2-2.

III-2-1- Résumé de la publication

Il a été constaté que la température du mûrissement affecte le temps de précipitation, la porosité et la morphologie du matériau. En effet, l'augmentation de la température du mûrissement de 28 à 55 °C accélère la vitesse de précipitation (elle passe de quelques heures à quelques minutes), augmente le paramètre de maille *a* et le D et diminue la S_{BET} et le V_p. Cette augmentation modifie également la morphologie des particules du matériau qui passe de sphérique à des bâtonnets monodisperses en absence d'agitation et de gyroïdale à sous forme de bâtonnet agrégé sous agitation. L'absence d'agitation à une température de mûrissement inférieure à 55 °C augmente la S_{BET}, le V_p et le D. Nous avons conclu, que la morphologie des particules est définie lors de l'étape du mûrissement. La morphologie des particules primaires résulte de l'assemblage des micelles hybrides tensioactif/silice, ce processus est très rapide et a lieu durant les premières minutes du mûrissement. Par contre, la morphologie des agrégats résulte de l'assemblage des particules primaires, lequel est un processus plus long et se réalise dans les heures qui suivent. Concernant la durée du mûrissement, nous avons montré qu'elle peut être réduite à 30 min au lieu des 2 h proposées par Fulvio et al. [32] ou les 24 h en suivant un protocole de synthèse classique. Nous confirmons que la structure continue d'évoluer durant l'étape de séchage comme suggéré par Ruthstein et al. [44]. Nous avons montré, que le vieillissement à 90 °C favorise la condensation des silanols et probablement efface les différences de teneur en silanols détectées lors du mûrissement entre les échantillons. En outre, 2 h de mûrissement suivies de 2 h de vieillissement dans un four microonde donnent lieu à une SMO de type SBA-15 ayant des propriétés texturales supérieures à celles synthétisées d'une façon classique. Ce protocole est donc très intéressant en terme de gain de temps et d'énergie. Cependant, la durée du mûrissement doit être au minimum égale à 2 h sinon des changements drastiques au niveau de la structure, de la texture et de la morphologie auront lieu en appliquant cette méthode de chauffage lors du vieillissement.

III-2-2- Publication

Microporous and Mesoporous Materials 153 (2012) 100–114

Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Influence of synthesis parameters on the physico-chemical characteristics of SBA-15 type ordered mesoporous silica

Taissire Benamor, Loïc Vidal, Bénédicte Lebeau *, Claire Marichal

Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), LRC CNRS 7228, Université de Haute Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 6 October 2011
Received in revised form 29 November 2011
Accepted 8 December 2011
Available online 17 December 2011

Keywords:
Synthesis parameters
SBA-15
Microwave
Morphology
Silanol content

ABSTRACT

The identification of parameters governing structural, textural properties and hydrophilic/hydrophobic balance of SBA-15 type ordered mesoporous silica (OMS) has been investigated by the study of the influence of the temperature and the stirring at the ripening step (first synthesis step), the duration of the two principal synthesis steps (ripening and aging), and the heating process at the aging step.

The synthesis medium has been analyzed by dynamic light scattering (DLS), both the as-synthesized and calcined SBA-15 ordered mesoporous solids have been characterized by small angle X-ray diffraction (SAXRD), nitrogen sorption experiments, scanning and transmission electron microscopy (SEM/TEM) and ^{29}Si magic-angle spinning (MAS) NMR spectroscopy.

The results show that, the morphology of elementary particles and aggregates is designed during the ripening step and is governed by the temperature and the stirring conditions. The elementary particles were formed exclusively at the early stage of the ripening step, while the morphology of the aggregates results from the assembling of elementary particles that is a slower process occurring during the ripening step. Furthermore, the silanol content changes a little with the ripening temperature but strongly increases with the aging duration. However, calcination seems to suppress any differences between the as-synthesized samples. If only porous characteristics and mesostructure are concern, a mesoporous SBA-15 type silica can be prepared from a freshly precipitated solution (i.e. 0.5 h of ripening) followed by a 24 h aging step at 90 °C. The influence of the heating process during the aging step has been also investigated. Compared to conventional oven, microwave oven allows an increase of the specific surface area, pore diameter, total pore volume and unit cell parameter, whatever the duration of the ripening. However, a minimum ripening duration of 2 h is required before aging in microwave oven to obtain a well ordered material with high textural characteristics.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

SBA-15 (Santa Barbara Amorphous-15) ordered mesoporous silica were discovered in 1998 by Zhao et al. [1]. They catch the interest of many researchers, as a result of their numerous features. Their large pore diameter (50 and 300 Å) and thick pore wall, gives to the material a higher hydrothermal stability compared to the M41S family [2]. These characteristics make them suitable candidates for many applications such as catalysis [3], biomolecules immobilization [4], chromatography supports [5], adsorption [6] and semiconductor gas sensors [7].

A fine tuning of these features to obtain materials with desired physico-chemical properties is possible by a judicious choice of the synthesis parameters. These parameters can be divided in two groups. First, the chemical factors that concern reactants, additives and solvents. Indeed, the nature of the nonionic surfactant is determinant and it was shown that the number of EO (ethylene oxide) units is determinant on the type of obtained silica mesostructure [8–11]. The silica source in the case of alkoxysilane has two effects on the particle formation: (i) the hydrolysis and condensation rates of silicon alkoxides and (ii) the difference in partitioning of the alcohol between water and surfactant micelle/liquid crystals [1,12–14]. The pH modifies the rate of silica condensation and therefore the particles morphology [15,18]. The counterion of the acid can change the shape of the surfactant micelles [1,15,16]. Decreasing the surfactant/SiO_2 ratio affects the morphology and the textural properties of the materials [15–17]. Cosolvents can act as a swelling agent such as the polar DMF (N,N-di-methylformamide) and increase the morphological curvature and the d (100) spacing of the materials [1,19]. Cosurfactants can lower the local curvature energy and change the morphology of the materials [19]. Inorganic salts allow in most cases to decrease

* Corresponding author. Tel.: +33 3 89 33 68 82; fax: +33 3 89 33 68 85.
E-mail address: Benedicte.Lebeau@uha.fr (B. Lebeau).

1387-1811/$ - see front matter © 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.
doi: 10.1016/j.micromeso.2011.12.016

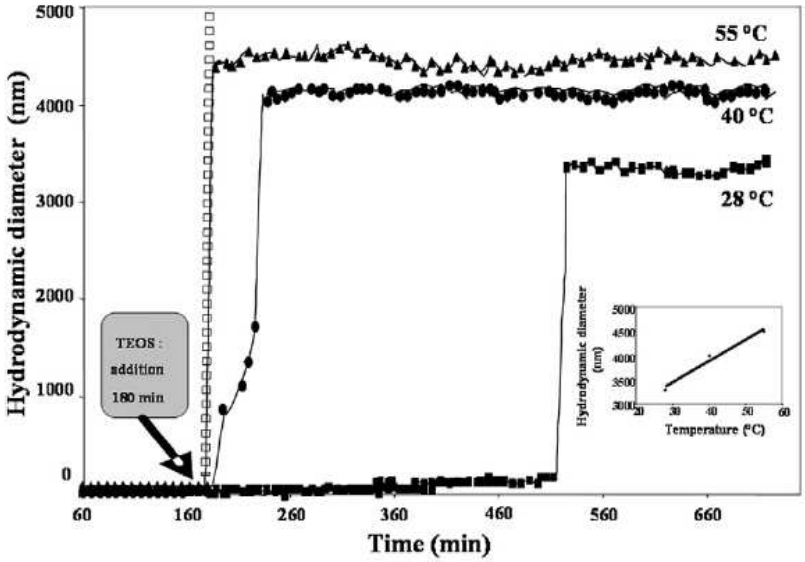


Fig. 1. Evolution of the hydrodynamic diameter (D_H) as a function of time at different ripening temperatures (inset: final D_H value as a function of ripening temperature).

the precipitation time. The nature, the concentration and the charge of inorganic electrolytes, could affect differently the texture and the morphology of the material [12,15,19,20].

Second, the physical factors are linked to the external experimental conditions such as temperature, stirring and step durations. Stirring at the ripening step (first thermal synthesis step) was shown to be indispensable for obtaining elongated fiber-like silica materials [15]. Furthermore, lowering the stirring rate reduces the rod particle diameter [15]. However, monodispersed particles were obtained under static conditions [12,15,16,20–23]. Temperature of ripening [9,12,16,23–29] or aging (second thermal synthesis step) [5,8,13,20,24,26,27,29–36] modifies the textural characteristic and the morphology of the materials due to the use of temperature sensitive surfactants. Increase of the duration of ripening or aging steps improves the structural and textural properties of the material [5,13,20,27,37,38]. However, duration of ripening at 40 °C can be shortened to 2 h while keeping the same structural and textural properties as a conventional material [14,22,27,37].

In most of previous works, both chemical and physical factors were changed during the same synthesis and consequently the effect of some parameters on the final material properties cannot be clearly deduced. The purpose of this work was to study separately the effect of some physical parameter that is likely to modify the silanol contents of the SBA-15 material.

Starting from the conventional synthesis protocol suggested by Zhao et al. [1] five parameters have been studied. Firstly, the ripening step was achieved at three different temperatures. This parameter, which has been little studied before, has been varied according to the work of Brodie-Linder et al., who have demonstrated that varying the temperature (28–55 °C) of the first 10 min of TEOS polymerization affects the nature of the silanol groups on the surface and the amount of microporosity [25]. Secondly, the ripening step was performed under static or stirring conditions. Thirdly, the effect of ripening duration at 40 °C under stirring was studied on materials prepared without any aging step. Fourthly, the aging duration at 90 °C was also varied on freshly precipitated solutions (0.5 h of ripening). Finally, the heating process during the aging step at 90 °C has been realized in conventional or microwave oven on mixtures having undergone different ripening durations.

2. Experimental section

2.1. SBA-15 synthesis

In a typical procedure to prepare SBA-15 materials as suggested in the literature by Zhao et al. [1] 3.5 g of Pluronic P123 ($PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$, Aldrich) were dissolved in 16.5 ml of HCl 12 M (Riedel de Haën 37 wt%) and 111.75 ml of H_2O. The mixture was heated at **x** (°C) and maintained under vigorous stirring for 3 h.

After complete dissolution of the surfactant, the ripening step began with the rapid addition of 7.426 g of tetraethylorthosilicate (TEOS, Aldrich) to the initial solution. This ripening step lasts for **y** (h) with (s) or without stirring (ns) at the same temperature used for the dissolution of P123. The starting molar ratio was: 1.0 TEOS:0.017 P123:5.6 HCl:174 H_2O. The mixture was then transferred either to the oven (o) or to the microwave oven (w) for further condensation at 90 °C in static conditions for **z** (h).

The samples are denoted **S**-**x**-**y**-**z** s/ns with **S**: SBA-15, **x**: ripening temperature (28, 40 or 55 °C), **y**: ripening duration varying from 2 to 24 h, **z**: aging duration varying from 2 to 24 h and s/ns for stirred/unstirred samples at the ripening step. It is worth clarifying that unstirred means stirring just for 5 min after TEOS addition for solution homogenization.

Finally, the products were recovered by filtration, washed with distilled water and dried at 70 °C for 48 h.

To eliminate the template and liberate the porosity, the as-synthesized samples were subjected to calcination in a muffle furnace (NAGAT furnace, with a Gulton West 2050 temperature regulator) at 500 °C under air for 4 h with a heating rate of 1.33 °C/min.

Syntheses were reproduced several times and similar results were obtained every time.

2.2. Characterization of materials

The hydrodynamic diameters D_H of the micelles were determined *in situ* by dynamic light scattering (DLS, Malvern, Zeta Sizer NanoZS instrument), either in absence or in presence of TEOS. The measurements were performed in aqueous HCl solution with the same concentration and ripening temperature (28, 40 and 55 °C) than those used for the synthesis. The P123/HCl aqueous solutions

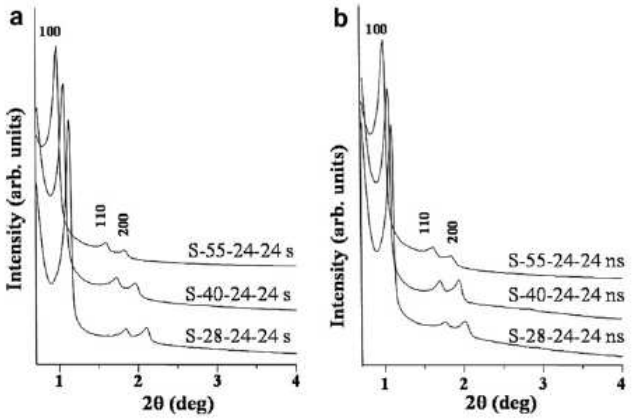


Fig. 2. Small angle X-ray diffraction patterns of calcined samples ripened at 28, 40 and 55 °C with (a) or without (b) stirring.

are stirred for 1 h before filling the measuring cell and the DLS records are started 5 min later in order to allow temperature stabilization. After 2 h, TEOS was added in the measurement cell without stirring. D_H values are calculated from the measured diffusion coefficient by using the Stokes–Einstein model with the appropriate values of the solvent viscosity (for 28 °C, viscosity solvent = 0.897 cP; for 40 °C, viscosity solvent = 0.718 cP; and for 55 °C, viscosity solvent = 0.576 cP).

The as-synthesized and calcined samples were characterized by small angle X-ray diffraction (SAXRD) with Cu anode ($\lambda_{K\alpha}$ = 0.15418 nm, $0.5 < 2\theta < 10°$, 0.02/s) at room temperature on X'Pert PRO diffractometer (PANalytical). Nitrogen adsorption/desorption isotherms were performed on an ASAP 2420 (Micromeritics) at −195 °C. Prior to the measurements, the calcined samples were out gassed at 50 °C for one hour then at 100 °C overnight under 1.33 Pa. The specific surface area was calculated using Brunauer–Emmett–Teller (BET) method in the range of relative pressure (p/p^o) from 0.03 to 0.2 [39]. The average pore diameters were evaluated by the Broekhoff de Boer (BdB) method applied to the desorption branch [40].

Scanning electron microscope (SEM) micrographs were obtained in order to visualize the morphology of the as-synthesized material (Philips XL30-FEG instrument). Transmission electron microscope (TEM) images were collected on a CM200 microscope (Philips) equipped with a LaB6 filament. The accelerating voltage was 200 kV. The samples were prepared by depositing several drops of a diluted calcined SBA-15 suspension in distilled water onto Cu grids coated with a thin (5 nm) holey carbon film. ^{1}H decoupled ^{29}Si solid state MAS NMR spectra were recorded on a Avance II-300 WB spectrometer (Bruker) operating at a Larmor frequency of 59.62 MHz with a pulse duration of 2 μs corresponding to a flip angle of $\pi/6$, a recycle delay of 80 s and a spinning frequency of 4 kHz for an acquisition duration of 24 h.

3. Results and discussion

3.1. Effect of temperature and stirring during the ripening step

Dynamic light scattering measurements were performed on the synthesis medium before and after TEOS addition, in order to study the effect of the ripening temperature on the P123 micellization behavior, hydrolysis and condensation rates of silica precursors. The flocculation time was also determined, flocculation meaning hybrid micelles assembling. This technique allows the determination of the hydrodynamic diameter of particles suspended in the solution as reported in Fig. 1. All these measurements were done under static conditions because measurements were not possible under stirring with our equipment. Consequently, the hydrodynamic diameter values did not take into account the likely stirring effect.

Before TEOS addition, the hydrodynamic diameter (D_H) of the suspended particles is ≈20 nm whatever the ripening temperature. This value corresponds to P123 quasi-spherical micelles as reported in literature [41–45].

After TEOS addition, significant modifications of D_H were noticed. At 55 °C, D_H increases suddenly to reach a maximum of 4500 nm. At 40 °C, the D_H increases to a maximum value of 4200 nm but the increase is slower. Indeed, it takes 30 min instead of 5 min at 55 °C to reach the maximum value. Moreover, the increase is not linear and presents an inflexion point at 1000 nm 15 min after TEOS addition. This intermediate step at 1000 nm is characteristic of thread-like micelles or flocs [44]. At 28 °C, the D_H remained constant for more than 2 h after TEOS addition and then a very slow D_H increase was noticed for 3 h to reach 200 nm. This increase is probably due to hybrid PEO/silica micelle elongation [44], which is slower at low temperature caused by the lower rates of hydrolysis and condensation of silica precursors, and thus observable by DLS technique. Micelle elongation and transition to thread-like micelles was found to be controlled by the decrease of polarity in the PEO shell as a consequence of water consumption upon TEOS hydrolysis [44]. Finally, 5 h 30 min after

Table 1
Structural and textural properties of calcined samples ripened at different temperatures.

Samples	S_{BET}[a] (m^2/g)	C_{BET}[b]	V_p[c] (cm^3/g)	V_{mes}[d] (cm^3/g)	V_{mic}[e] (cm^3/g)	D_{BJH}[f] (Å)	D_{BdB}[g] (Å)	t[h] (Å)	a_c[i] (Å)	a_{as}[j] (Å)	% S[k]
S-28-24-24 s	807	167	0.80	0.45	0.35	48	58	37	92	105	32
S-40-24-24 s	730	157	0.80	0.57	0.23	57	70	33	99	109	27
S-55-24-24 s	720	156	0.76	0.58	0.18	65	78	33	108	116	35
S-28-24-24 ns	941	135	0.93	0.64	0.29	55	68	30	95	104	50
S-40-24-24 ns	886	151	0.94	0.70	0.24	61	74	30	99	108	53
S-55-24-24 ns	750	184	0.70	0.58	0.12	66	78	31	106	117	45

[a] BET specific surface area.
[b] C_{BET} Parameter of calcined samples.
[c] Total pore volume deduced from nitrogen adsorbed volumes measured at the beginning of the plateau after the capillary condensation step.
[d] Mesopore volume.
[e] Micropore volume.
[f] Maximal pore diameter determined by the BJH method from the desorption branch.
[g] Mesopore diameter calculated from the desorption branch by the BdB method.
[h] Wall thickness ($t = a_c - 0.95D_{BdB}$).
[i] Unit cell parameter of calcined samples.
[j] Unit cell parameter of as-synthesized samples.
[k] Surfactant weight loss for an as-synthesized sample determined by TGA in the temperature range between 200 and 750 °C.

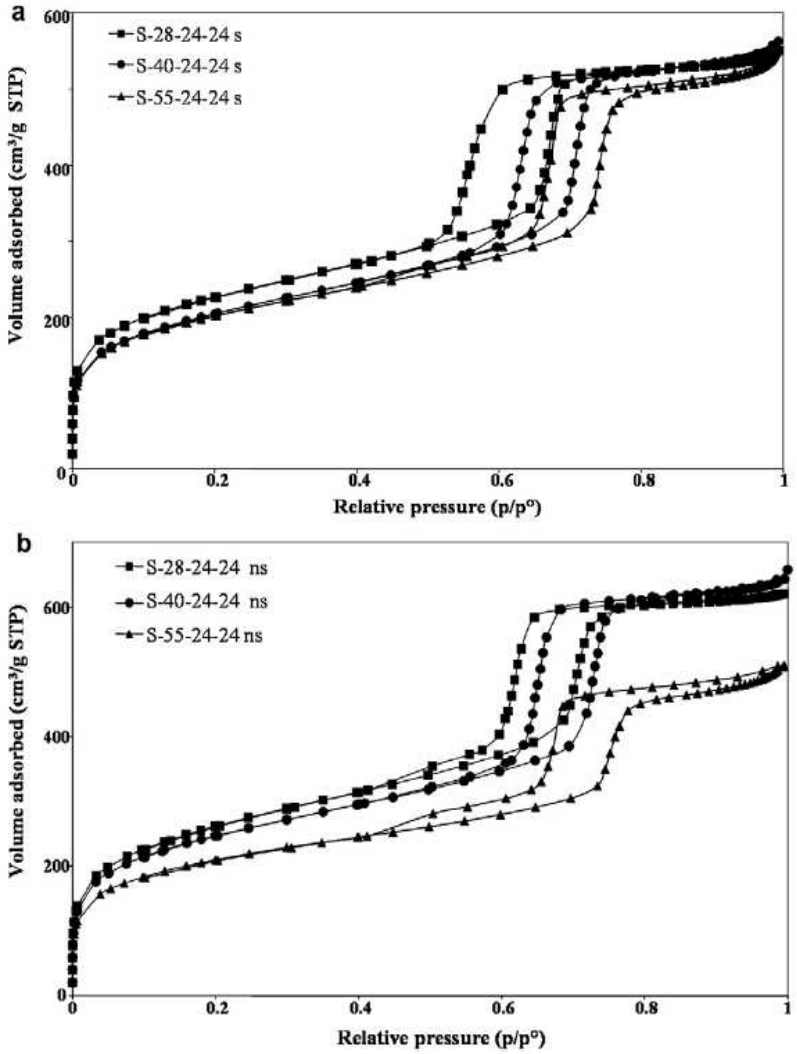


Fig. 3. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of SBA-15 materials ripened at different temperatures with (a) or without (b) stirring.

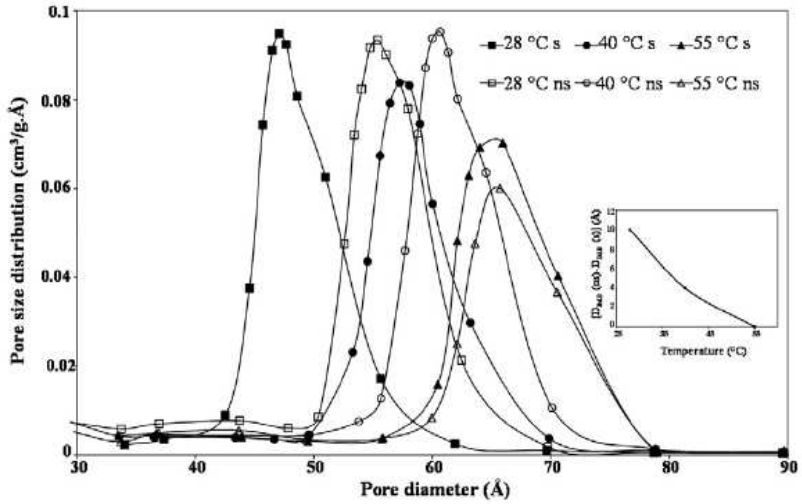


Fig. 4. Pore size distributions of samples ripened at different temperatures with (s) or without (ns) stirring determined by the BJH method from the desorption branch (inset: $[D_{BdB}\,(ns) - D_{BdB}\,(s)]$ as a function of ripening temperature).

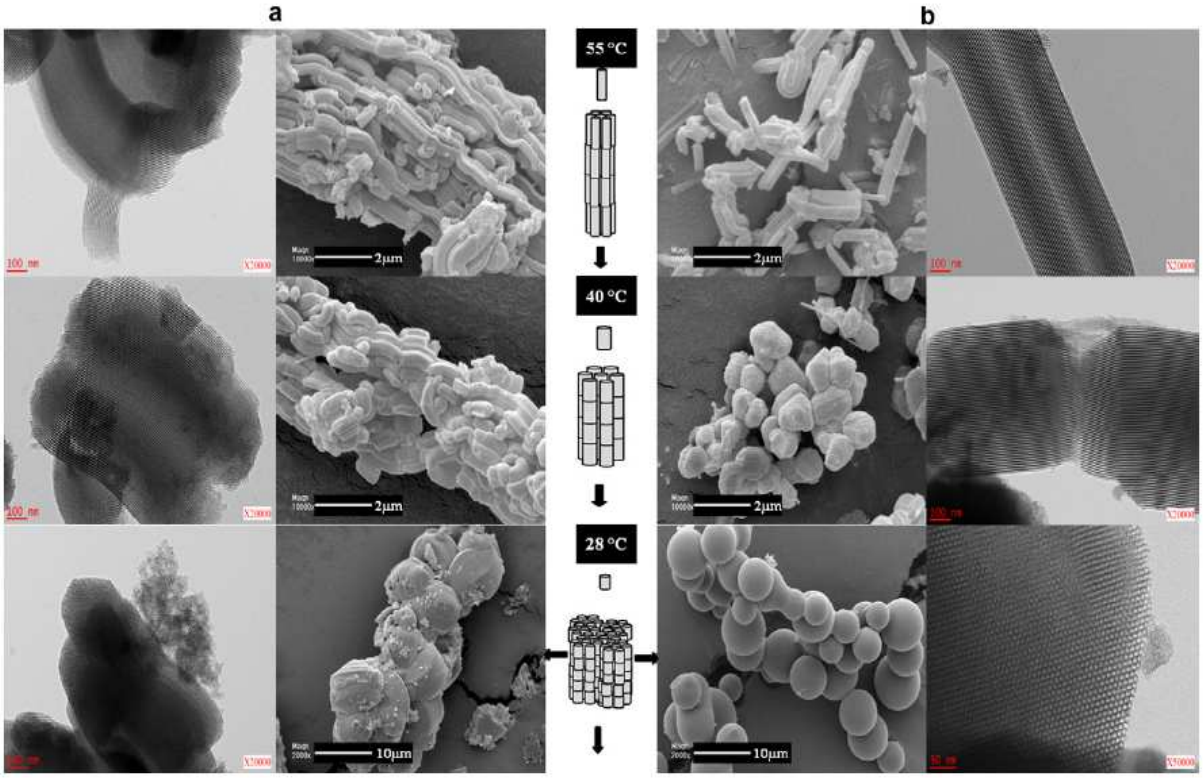


Fig. 5. Scanning and transmission electron micrographs of SBA-15 materials ripened at 28, 40 and 55 °C with (a) or without (b) stirring with a hypothetical scheme of particles assembly.

TEOS addition, a sudden increase of D_H to 3300 nm was observed, which corresponds to the micelle flocculation.

At 55 °C, there is no intermediate step in D_H increase, because the hydrolysis and condensation rates of silica precursor are too fast to observe the formation of elongated or thread-like micelles.

These observations indicate that the size and the shape of hybrid micelles prior to flocculation or aggregation leading to primary particles, is temperature dependant. Small elongated micelles (ellipsoidal) are formed at low temperature (28 °C) whereas larger thread-like micelles occur at higher temperatures (40 and 55 °C). This can be related to the temperature dependency of the aggregation number of P123 block copolymer [46].

The data (Fig. 1) also indicate that the delay between TEOS addition and flocculation is strongly dependent on the ripening temperature. The flocculation takes place 5 min, 30 min and 5 h 30 min after TEOS addition at 55, 40 and 28 °C, respectively.

These results concerning flocculation times confirm the observations reported by Brodie-Linder et al. [25] on similar systems ripened at the same temperatures but only during the first 10 min after TEOS addition. The temperature dependency of the flocculation time has to be related to hydrolysis and condensation rates of silica precursors but also to silica/polymer interactions in particular with the PEO unit [1]. The amphiphilic behavior of the non ionic triblock copolymer is highly temperature dependent [46]. Increasing the ripening temperature will increase the silica adsorption and silica condensation rate at the hydrophilic micellar interface [44], which will reduce the time of flocculation. At lower temperature, the phenomenon becomes slower.

The D_H reaches values higher than 3000 nm (polydispersity index of about 1) whatever the ripening temperature. The presence of those large particles, but small enough to remain suspended in the mixture, reflects flocculation. However, at the end of the DLS measurements, precipitates were observed in all measurement vessels indicating sedimentation of larger flocculates.

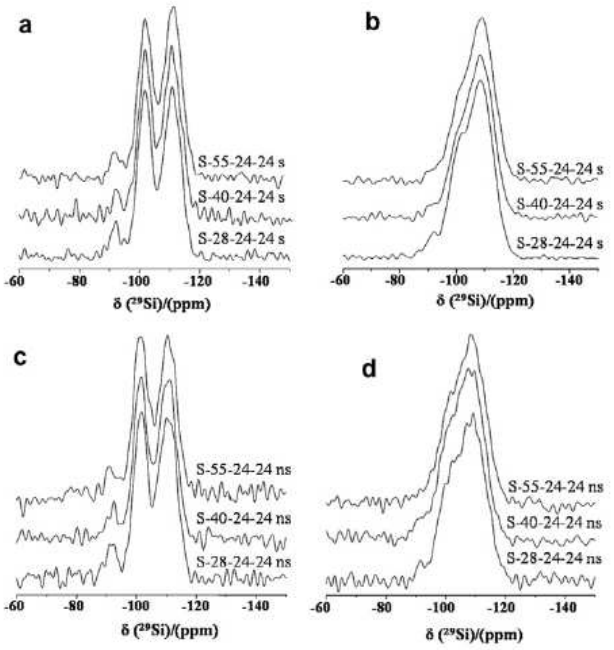


Fig. 6. ^{1}H decoupled ^{29}Si solid state MAS NMR spectra of as-synthesized (a) and calcined (b) SBA-15 materials ripened at different temperatures with stirring and, of as-synthesized (c) and calcined (d) SBA-15 materials ripened at different temperatures without stirring.

Table 2
Proportion (%) of Q_2, Q_3 and Q_4 species determined from ^{29}Si MAS NMR spectra of as-synthesized and calcined samples ripened at different temperature with (s) or without (ns) stirring.

Samples	As-synthesized			Calcined		
	Q_2	Q_3	Q_4	Q_2	Q_3	Q_4
S-28-24-24 s	8	41	51	4	29	66
S-40-24-24 s	4	42	54	2	25	73
S-55-24-24 s	5	41	54	2	24	74
S-28-24-24 ns	6	41	53	2	28	70
S-40-24-24 ns	6	42	52	3	34	63
S-55-24-24 ns	5	44	51	2	24	74

The hydrodynamic diameter of the final suspended particles increases linearly with the ripening temperature increase (inset Fig. 1) and is in the same size range of primary particle size as observed by SEM (*vide infra*).

In order to study the effect of stirring during the ripening step and the influence of the ripening temperature on the characteristics of the resulting materials, as-synthesized and calcined solids, obtained after 24 h of ripening at 28, 40 or 55 °C (with or without stirring) followed by 24 h of aging at 90 °C under static conditions, were characterized.

SAXRD patterns of the corresponding calcined samples are shown in Fig. 2. For all as-synthesized and calcined samples, three peaks were observed, which correspond to reflections (100), (110) and (200) characteristic of 2-D hexagonal lattice symmetry, as expected for SBA-15 type ordered mesoporous silica.

Recently, Lee et al. reported that SAXRD patterns of SBA-15 materials synthesized at 25 °C under static condition showed a relatively weak single peak at low angle consistent with mesoscopic disorder [23]. After TEOS addition their solution was stirred for 60 min, which is the hydrolysis time. In our case, well organized materials are obtained even at low ripening temperature (28 °C) (Fig. 2).

Regardless of stirring, the unit cell parameter *a* of as-synthesized and calcined samples (Table 1), increases with ripening temperature as already mentioned in the literature [9,12,23]. This phenomenon is due to the silica condensation degree, which increases with ripening temperature. After calcination, an additional network contraction was observed, due to further condensation of the silica network [1,8]. Moreover, the intensity ratio of the (110)/(200) reflections of calcined samples increases as a function of the ripening temperature, independently of the stirring. The increase of the (110)/(200) ratio results from the restructuring of the inorganic framework occurring during silica condensation [47–49].

The nitrogen adsorption/desorption isotherms of calcined SBA-15 are shown in Fig. 3. Typical type IV isotherms exhibiting hysteresis loops of type H1, with parallel adsorption and desorption branches due to the regular array of cylindrical pore characteristic of SBA-15 materials, were obtained. For the unstirred samples ripened at 28 or 55 °C a two steps desorption branch was observed indicating an alteration of the pore shape. A shift of the hysteresis loop to the higher relative pressures and the enlargement of the pore size distribution were noticed when the ripening temperature rises (Fig. 3 and 4). This phenomenon is the consequence of the pore diameter increase as reported by Kruk et al. [26]. The textural characteristics of the samples are displayed in Table 1. Rising the ripening temperature from 28 to 55 °C decreases the specific surface area and the porous volume and increases the BdB pore diameter from 58 to 78 Å, and from 68 to 78 Å, for stirred and unstirred samples, respectively (Table 1).

The effect of aging temperature has been extensively studied [5,8,13,20,24,26,27,29–36] while the ripening temperature was

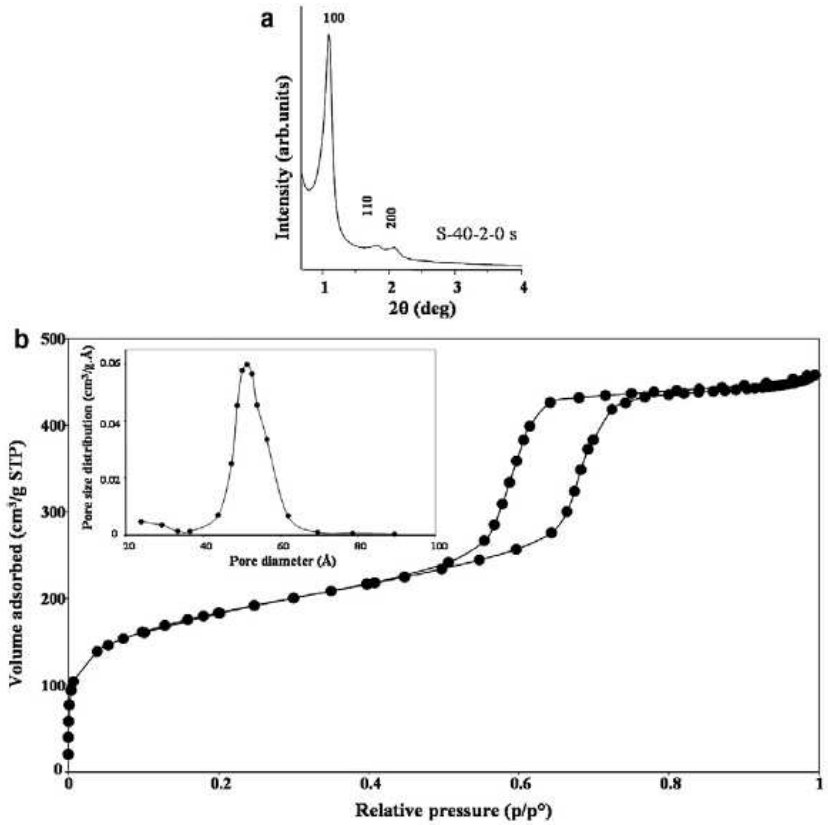


Fig. 7. Small angle X-ray diffraction pattern (a), nitrogen adsorption/desorption isotherm (inset: pore size distribution determined by the BJH method from the desorption branch) (b) of calcined sample ripened for 2 h at 40 °C under stirring and without aging.

less studied [9,12,16,23–29]. Nevertheless, the effect of temperature increase on textural properties remains the same. Indeed, when the ripening temperature increases a dehydration of the hydrophilic poly(ethylene oxide) PEO unit of the non ionic triblock copolymer (P123 ($PEO_{20}PPO_{70}PEO_{20}$)) occurs, inducing a withdrawal of the PEO units towards the hydrophobic domain (PPO chain). Consequently the microporous volume decreases, the pore size increases and the siliceous region becomes thinner [1].

It is worthy to note that, stirring decreases the pore diameter of the samples (Fig. 4), while unit cells *a* are similar. Nevertheless, the difference between the pore diameter D_{BdB} of stirred and unstirred samples decreases with the temperature increase (inset Fig. 4). The stirring influences probably PEO/silica species interactions leading to modification of some physico-chemical characteristics such as the pore size of the final materials. These results suggest that the silica precursor species diffusion within micelles might be favored by the shear flow leading to different Si/P123 ratios in the hybrid micelles. The effect can be compensated at high temperature by thermal motion which favors diffusion. As a consequence, low Si/P123 ratios (under static conditions at low temperature) lead, after P123 removal, to larger pore sizes. This hypothesis seems to be confirmed by TG analysis that revealed higher P123 contents for samples prepared under static conditions at 28 and 40 °C (Table 1). Moreover, stirring increases the proportion of microporosity in comparison with unstirred samples. Indeed, larger pores with the same pore distance (unit cell parameter *a*) result in thinner silica walls and consequently less microporosity.

The SEM images of SBA-15 materials are reported in Fig. 5. Obvious changes in the particle morphology were observed depending on the ripening temperature and stirring. First of all, the absence of stirring provides less aggregated particles. This phenomenon was already noticed by Sayari et al. and explained by the absence of shear flow under static condition [20].

At 55 °C with stirring, the common SBA-15 morphology was observed: fiber-like aggregates of $35 \times 10\ \mu m^2$ consisting of rod-like particles of $2 \times 0.35\ \mu m^2$. Without stirring a monodispersed rod-like particles were obtained with nearly the same elementary particles size. At 40 °C with stirring, a slight decrease of the length (20 μm), the width (8 μm) of the fiber-like aggregates and the elementary rod-like particles ($1 \times 0.45\ \mu m^2$) were observed compared to 55 °C. Without stirring wider rice-like morphology particles of 1 μm length were obtained. At lower temperature (28 °C) drastic changes occur. Large aggregates of $50 \times 12\ \mu m^2$, consisting of gyroid-like particles with an average size of 12 μm, were obtained. Under static conditions, sphere-like particles with an average size of 5 μm were observed. All samples present some heterogeneities in particle morphology that are more important in the absence of stirring.

As demonstrated by Israëlachvili et al. the micelle geometrical factor *g* depends on the area occupied by the surfactant at the micelle surface [50]. Temperature increase will decrease the area occupied by P123 at the micelle surface [46]. This leads to an increase of the micelle geometrical factor g favoring the transition from spherical to cylindrical micelles. The different micelle shape governs their assembling and thus the final particle morphology. Long thread-like micelles formed at high temperature would self-assemble preferentially end-by-end promoting rod-like particles morphology. Whereas at lower temperature, smaller spheroid micelles are formed and self-assemble end-by-end and side-by-side leading to gyroid-like or sphere-like morphology (Fig. 5).

TEM images presented in Fig. 5 show the internal pore structure of the samples. Even at low temperature, parallel mesoporous channels indicated well organized materials. Recently, Lee et al. studied the effect of ripening temperature (between 25 and 65 °C) and stirring rate within the first minutes of TEOS hydrolysis [23]. Nearly the same morphologies were obtained. Nevertheless,

Table 3
Structural and textural properties of calcined samples ripened at 40 °C for different time periods under stirring and without aging.

Samples	S_{BET}[a] (m^2/g)	C_{BET}[b]	V_p[c] (cm^3/g)	V_{mes}[d] (cm^3/g)	V_{mic}[e] (cm^3/g)	D_{BJH}[f] (A)	D_{BdB}[g] (A)	t[h] (A)	a_c[i] (A)
S-40-2-0 s	650	300	0.63	0.46	0.17	47	58	30	85
S-40-6-0 s	600	230	0.58	0.38	0.20	45	55	34	86
S-40-14-0 s	640	350	0.58	0.36	0.22	44	51	34	82
S-40-24-0 s	650	350	0.60	0.39	0.21	44	52	32	81

[a] BET specific surface area.
[b] C_{BET} parameter of calcined samples.
[c] Total pore volume deduced from nitrogen adsorbed volumes measured at the beginning of the plateau after the capillary condensation step.
[d] Mesopore volume.
[e] Micropore volume.
[f] Maximal pore diameter determined by the BJH method from the desorption branch.
[g] Mesopore diameter calculated from the desorption branch by the BdB method.
[h] Wall thickness ($t = a - 0.95D_{BdB}$).
[i] Unit cell parameter of calcined samples.

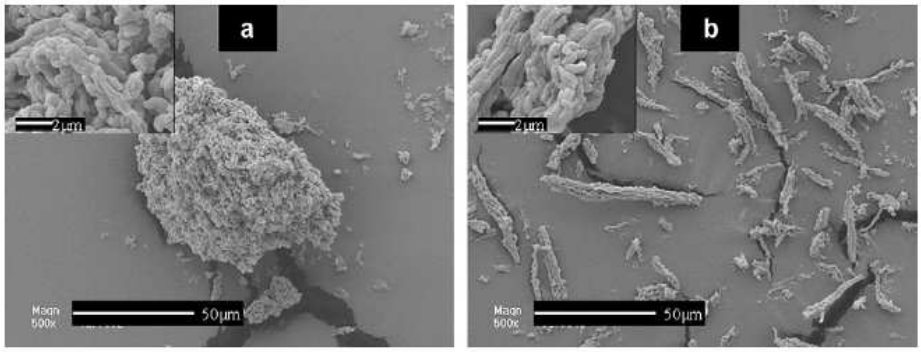


Fig. 8. Scanning electronic micrographs of as-synthesized SBA-15 materials ripened for 2 h (a) and 24 h (b) at 40 °C under stirring and without aging.

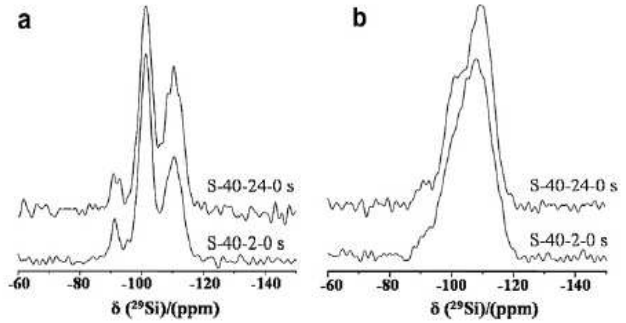


Fig. 9. ^{1}H decoupled ^{29}Si solid state MAS NMR spectra of as-synthesized (a) and calcined (b) SBA-15 materials ripened for 2 or 24 h at 40 °C under stirring and without aging.

their TEM images reveal that most of micrometer-scale spheres synthesized at 25 °C have a disordered worm-like mesopores

Table 4
Proportion (%) of Q_2, Q_3 and Q_4 species determined from ^{29}Si MAS NMR spectra of as-synthesized and calcined samples ripened at 40 °C for 2 and 24 h under stirring and without aging.

Samples	As-synthesized			Calcined		
	Q_2	Q_3	Q_4	Q_2	Q_3	Q_4
S-40-2-0 s	8	57	35	2	37	61
S-40-24-0 s	5	53	42	4	32	64

[23]. These differences compared to our materials may be attributed to different experimental conditions.

In order to get some insight about the influence of the ripening temperature and the stirring on the silanol distribution, ^{1}H decoupled ^{29}Si MAS NMR was performed on both as-synthesized and calcined SBA-15 materials. Three main resonances are observed for all samples at −109, −100 and −91 ppm (Fig. 6). They are assigned to Q_4 [$Si(OSi)_4$], Q_3 [$Si(OSi)_3(OH)$] and Q_2 [$Si(OSi)_2(OH)_2$] species [51],

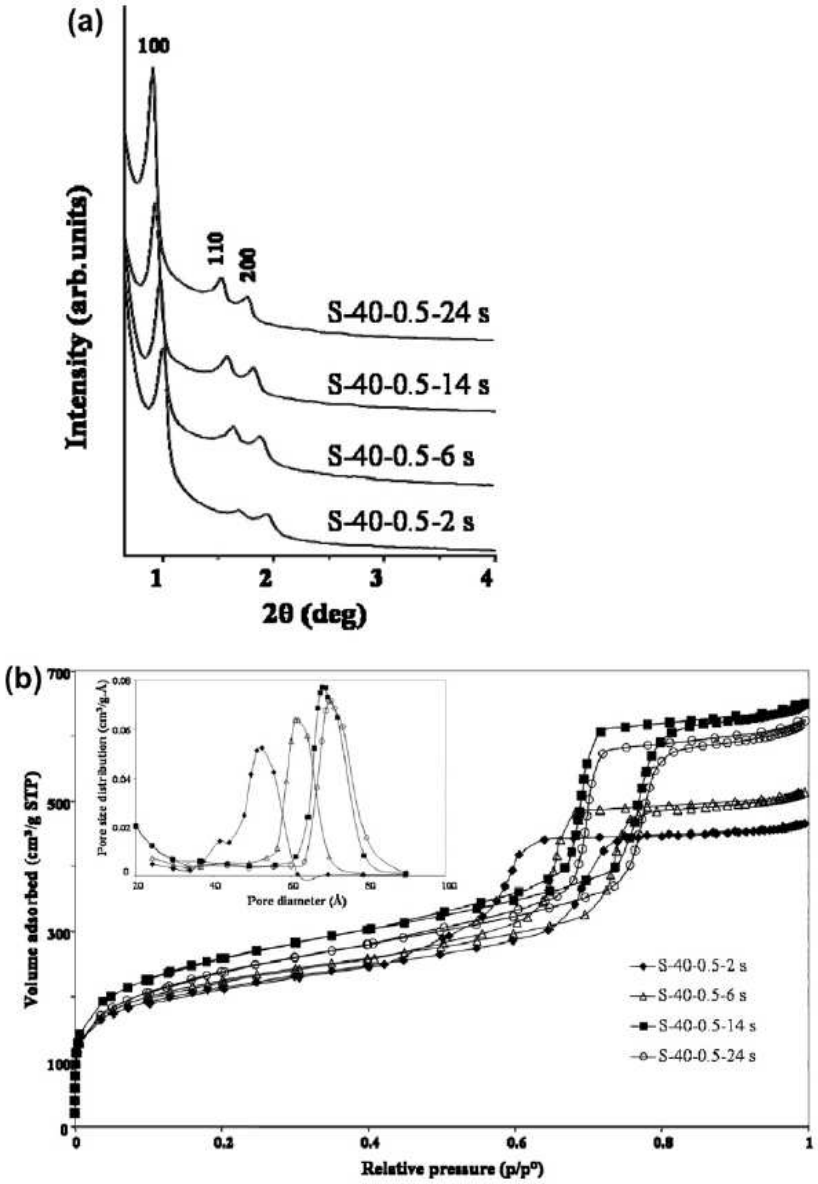


Fig. 10. Small angle X-ray diffraction patterns (a) and nitrogen adsorption/desorption isotherms (inset: pore size distributions determined by the BJH method from the desorption branch) (b) of calcined samples aged for different durations just after precipitation.

Table 5
Structural and textural properties of calcined samples ripened for 0.5 h at 40 °C under stirring and aged at different time periods at 90 °C.

Samples	S_{BET}[a]	C_{BET}[b]	V_p[c] (cm^3/g)	V_{mes}[d] (cm^3/g)	V_{mic}[e] (cm^3/g)	D_{BJH}[f] (Å)	D_{BdH}[g] (Å)	t[h] (Å)	a_c[i] (Å)
S-40-0.5-2 s	756	374	0.68	0.42	0.26	52	62	38	97
S-40-0.5-6 s	797	252	0.75	0.60	0.15	62	74	29	99
S-40-0.5-14 s	925	174	0.94	0.77	0.17	67	81	27	104
S-40-0.5-24 s	851	150	0.89	0.76	0.13	70	83	27	106
S-40-2-24 s	830	144	0.96	0.76	0.20	64	78	27	102

[a] BET specific surface area.
[b] C_{BET} parameter of calcined samples.
[c] Total pore volume deduced from nitrogen adsorbed volumes values measured at the beginning of the plateau after the capillary condensation step.
[d] Mesopore volume.
[e] Micropore volume.
[f] Maximal pore diameter determined by the BJH method from the desorption branch.
[g] Mesopore diameter calculated from the desorption branch by the BdB method.
[h] Wall thickness ($t = a - 0.95D_{BdB}$).
[i] Unit cell parameter of calcined sample.

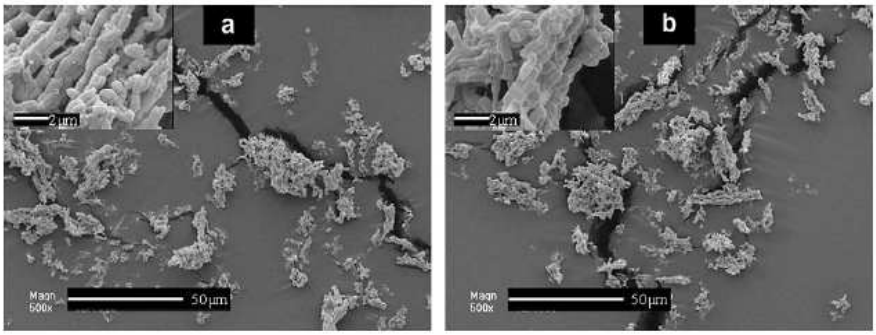


Fig. 11. Scanning electron micrographs of as-synthesized S-40-0.5-2 s (a) and S-40-0.5-24 s (b) samples.

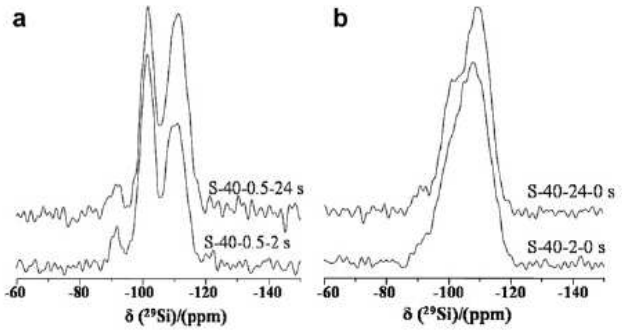


Fig. 12. ^1H decoupled ^{29}Si solid state MAS NMR spectra of as-synthesized (a) and calcined (b) SBA-15 materials ripened for 0.5 h at 40 °C under stirring and aged for 2 or 24 h at 90 °C.

respectively. DMfit software [52] allows the calculation of the proportion of Q_2, Q_3, and Q_4 species by decomposition of the experimental NMR spectra. These calculated Q_n proportion population are reported in Table 2. Whatever the ripening and stirring temperature, the ^{29}Si MAS NMR spectra of as-synthesized materials are resolved indicating well organized materials (Fig. 6a and c). They also look similar revealing that neither the ripening temperature nor the stirring conditions have any influence on the silanol content and distribution (Fig. 6 and Table 2).

However, all samples have been aged at 90 °C for 24 h. The aging process in such conditions highly promotes silica condensation (*vide infra*), which probably erases most of the differences in silanol content and distribution resulting from ripening step. Calcination strongly affects the ^{29}Si MAS NMR spectra that are significantly broadened, indicating a larger distribution of Si–O distances and/or Si–O–Si bond angles. Those featureless spectra are difficult to decompose. Nevertheless, with the help of ^1H–^{29}Si CPMAS NMR spectra (not shown), used to fix the position, the shape and the broadening of each resonance, it was possible to obtain the proportion of each species (Table 2). As expected, as-synthesized samples exhibit higher amount of Q_2 and Q_3 (lower Q_4 amount) compared to the calcined samples. Roughly, the amount of Q_2 has been divided by 2 upon calcination and the Q_3 amount decreases from ~40% to ~30% because calcination enhances the silica condensation.

Table 6
Proportion (%) of Q_2, Q_3 and Q_4 species determined from ^{29}Si MAS NMR spectra of as-synthesized and calcined samples ripened for 0.5 h under stirring and aged for 2 or 24 h at 90 °C.

Samples	As-synthesized			Calcined		
	Q_2	Q_3	Q_4	Q_2	Q_3	Q_4
S-40-0.5-2 s	7	46	47	1	31	68
S-40-0.5-24 s	4	40	56	2	31	67

3.2. Effect of ripening duration

In this section the effect of ripening duration without any further aging step was studied, (ripening temperature was 40 °C). All samples exhibit similar SAXRD patterns and nitrogen adsorption/desorption isotherms. As example, the SAXRD pattern and N_2 adsorption desorption isotherm of S-40-2-0 s are presented in Fig. 7. The as-synthesized and calcined samples exhibited three peaks that correspond to (1 0 0), (1 1 0) and (2 0 0) reflexions and are characteristics of a 2-D hexagonal structure as expected for SBA-15 materials.

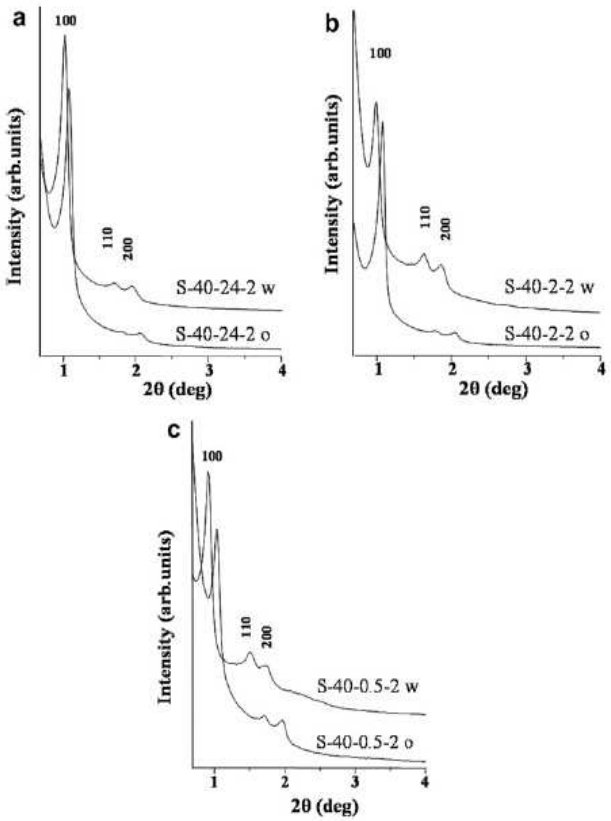


Fig. 13. Small angle X-ray diffraction patterns of samples aged for 2 h in an oven or a microwave oven at 90 °C after ripening duration of (a) 24 h, (b) 2 h and (c) 0.5 h at 40 °C.

Type IV nitrogen adsorption/desorption isotherms with a hysteresis loop of type H1 were obtained for all calcined materials (Fig. 7b). Each synthesis has been reproduced several times and it was found that whatever the ripening duration, the samples exhibit nearly the same characteristics that are reported in Table 3.

Without aging, the specific surface area, the porous volume and the pore diameter are lower than those of the conventional SBA-15 material (S-40-24-24 s, Table 1). Ordered mesoporous silica was obtained even after 2 h of ripening at 40 °C without aging. This is in agreement with *in situ* studies showing that the hexagonal structure appears after 2 h of ripening [53]. The drying step probably helps silica condensation as mentioned by Ruthstein et al. [44].

Increasing the ripening duration up to 24 h does not modify the materials properties, whereas a significant influence on the morphology of aggregates is noticed. The SEM images of the corresponding samples are presented on Fig. 8. At short ripening duration large aggregates of $80 \times 40\ \mu m^2$ average sizes are obtained. They are constituted by $1 \times 0.4\ \mu m^2$ rod-like elementary particles. Increasing the ripening duration to 24 h leads to smaller $35 \times 4\ \mu m^2$ fiber-like aggregates with similar elementary rod-like particles (Fig. 8b). The fiber-like morphology of aggregates has previously been reported to be due to the shearing flow under stirring conditions. This underlined the fact that primary particles assembling results in a long time process that occurs during the ripening step. The stirring conditions favor particles alignment to generate large aggregates with fiber-like morphology.

At this stage, it is interesting to study the influence of the ripening duration on the condensation degree of the inorganic framework. Consequently, ^{1}H decoupled ^{29}Si MAS NMR spectra were recorded on as-synthesized and calcined SBA-15 ripened for 2 or 24 h. The results are displayed in Fig. 9, the decomposition of the corresponding spectra is given in Table 4.

Both as-synthesized and calcined SBA-15 samples, exhibit a less condensed material with a significantly higher Q_3/Q_4 ratio compared to a conventional as-synthesized SBA-15 (S-40-24-24 s, Table 2). This difference clearly shows that an aging at 90 °C favors silanol condensation. Before calcination, the S-40-2-0 s sample possesses a slightly lower Q_4 amount than the S-40-24-0 s sample. Therefore, increasing the ripening duration allows further condensation of the silanols.

After calcination, the two samples exhibit similar silanol contents and distribution. Consequently, as mentioned before, calcination suppresses any differences between the as-synthesized samples.

To summarize, SBA-15 mesoporous silica materials can be obtained just after 2 h of ripening, at 40 °C, without any further aging step but at the expense of the textural characteristics.

3.3. Effect of aging duration

Thereafter, the effect of aging duration step on a freshly precipitated solution (30 min after TEOS addition) was studied. As shown in Fig. 10a, three reflexions (1 0 0), (1 1 0) and (2 0 0) were identified, on SAXRD patterns of calcined samples ripened for 30 min at 40 °C and aged from 2 to 24 h at 90 °C, indicating a high structural ordering according to the *p6mm* space group. Consequently, the 2 h of ripening step suggested by Fulvio et al. [13,14] can be shortened to 30 min.

Table 7
Structural and textural properties of calcined samples ripened for 24 h, 2 h or 0.5 h at 40 °C under stirring and aged in oven or microwave oven for 2 h at 90 °C.

Samples	S_{BET}[a] (m^2/g)	C_{BET}[b]	V_p[c] (cm^3/g)	V_{mes}[d] (cm^3/g)	V_{mic}[e] (cm^3/g)	D_{BJH}[f] (Å)	D_{BdB}[g] (Å)	t[h] (Å)	a_c[i] (Å)
S-40-24-2 w	823	238	0.78	0.51	0.27	54	66	35	98
S-40-24-2 o	751	441	0.65	0.34	0.31	45	55	41	93
S-40-2-2 w	900	182	0.96	0.76	0.20	65	78	35	102
S-40-2-2 o	760	365	0.65	0.34	0.31	45	55	41	94
S-40-0.5-2 w	780	178	0.71	0.70	0.01	73	89	24	109
S-40-0.5-2 o	756	374	0.68	0.42	0.26	52	62	38	97

[a] BET specific surface area.
[b] C_{BET} Parameter of calcined samples.
[c] Total pore volume deduced from nitrogen adsorbed volume values measured at the beginning of the plateau after capillary condensation step.
[d] Mesopore volume.
[e] Micropore volume.
[f] Maximal pore diameter determined by the BJH method from the desorption branch.
[g] Mesopore diameter calculated from the desorption branch by the BdB method.
[h] Wall thickness ($t = a - 0.95 D_{BdB}$).
[i] Unit cell parameter of calcined samples.

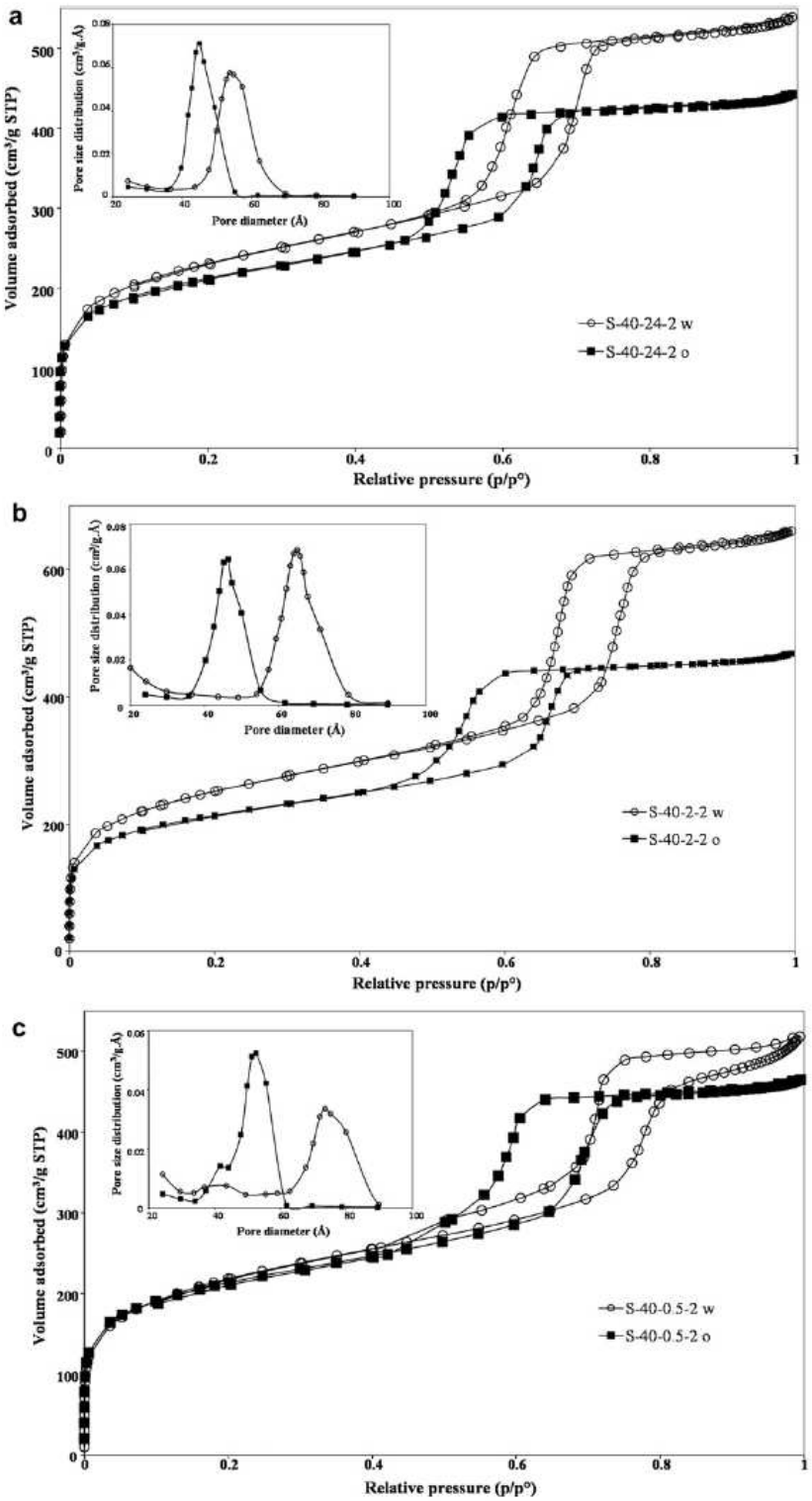


Fig. 14. Nitrogen adsorption/desorption isotherms (inset: pore size distributions determined by BJH method from the desorption branch) of calcined samples aged for 2 h in an oven or in a microwave oven at 90 °C after (a) 24 h, (b) 2 h and (c) 0.5 h of ripening duration at 40 °C.

In our knowledge, this is the first time that an SBA-15-type ordered mesoporous silica (S-40-0.5-24 s) is obtained after such a short ripening duration. Silanol condensation and mesostructuration occurred in the early stages of the aging process to form a 2-D hexagonal pore network. Increasing the aging duration from 2 to 24 h increases the unit cell parameter *a* from 97 to 106 Å, respectively (Table 5).

The aging duration after a short ripening step has no effect on the shape of nitrogen adsorption/desorption isotherms, which is always of type IV with an H1 type hysteresis loop (Fig. 10b). As already suggested [5,27,28,31], increasing the aging duration leads to higher specific surface area, total pore volume and pore diameter while a lower C_{BET} parameter and pore wall thickness were observed (Table 5). The microporous volume is significantly

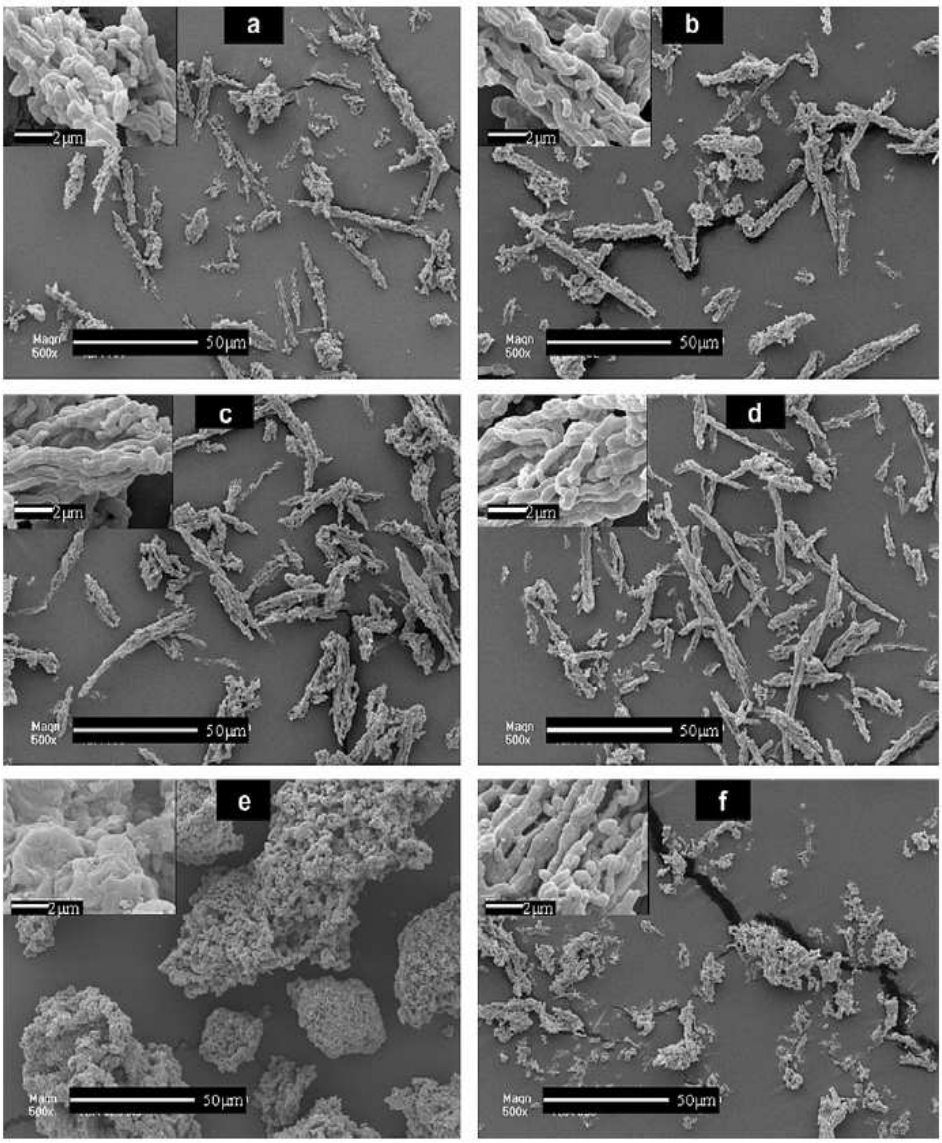


Fig. 15. Scanning electron micrographs of as-synthesized SBA-15 ripened under stirring for 24 h at 40 °C and aged in a microwave oven (a) or in an oven (b) at 90 °C for 2 h, ripened for 2 h at 40 °C and aged in a microwave oven (c) or oven (d) at 90 °C for 2 h and ripened for 0.5 h at 40 °C and aged in microwave oven (e) or oven (f) at 90 °C for 2 h.

decreased when the aging duration is increased from 2 h to 6 h and remains roughly unchanged beyond 6 h [32].

Thus, 24 h of aging on a freshly precipitated solution provides an SBA-15 material with textural characteristics almost similar to the S-40-2-24 s sample.

Aging duration has no effect on the morphology of neither elementary particles nor aggregates as shown in Fig. 11. Contrariwise, shortening the ripening duration provides more or less aggregated rod-like elementary particles with different aggregates shape and size compared to the fiber-like aggregates usually obtained for a conventional SBA-15 material (S-40-24-24 s). This confirms that the morphology of elementary particles results from a fast micelle assembling process, which occurs exclusively at the early stage of the ripening step. While the morphology of aggregates, results from the assembling of elementary particle, which is a slower process occurring during the ripening step.

The ^{1}H decoupled ^{29}Si MAS NMR spectra were recorded on as-synthesized and calcined SBA-15 ripened for 0.5 h and aged for 2 and 24 h (Fig. 12) and the decomposition of the spectra are presented in Table 6. Before calcination, increasing the aging duration increases the amount of Q_4 whereas Q_3 and Q_2 decrease. After calcination, no influence has been noticed on the silanol distribution, which is similar to the one of the S-40-24-24 s sample. Without any aging step, the amount of Q_3 species in as-synthesized samples is on average of 55% (Table 4). With an aging step of 2 h after 30 min of ripening the amount of Q_3 species decreases to about 43% (Table 6). Therefore, it can be concluded that silanol condensation occurs mainly during the first hours of the aging step at 90 °C. Moreover, the Q_n species distribution of as-synthesized S-40-0.5-24 s samples is similar to the one of conventional as-synthesized SBA-15 material (S-40-24-24 s).

3.4. Effect of heating process (oven or microwave) during the aging step

The solutions, subjected to different ripening durations at 40 °C under stirring, were aged for 2 h at 90 °C, either in an oven or in a microwave oven, in order to study the influence of the heating process on structural and textural properties of the final material. Three ripening durations were chosen namely 24 h, 2 h and 0.5 h (freshly precipitated solution i.e. 30 min after TEOS addition). The aging step duration was chosen according to Newalkar et al. who

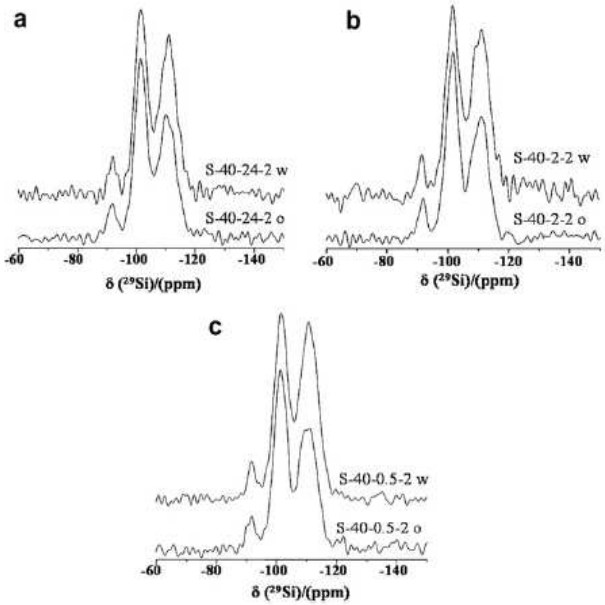


Fig. 16. ^{1}H decoupled ^{29}Si solid state MAS NMR spectra of as-synthesized (a) SBA-15 ripened for 24 h at 40 °C under stirring and aged in a microwave oven or in an oven, (b) SBA-15 ripened for 2 h at 40 °C under stirring and aged in a microwave oven or in an oven, (c) SBA-15 ripened for 0.5 h at 40 °C under stirring and aged in a microwave oven or in an oven.

Table 8
Proportion (%) of Q_2, Q_3 and Q_4 species determined from ^{29}Si MAS NMR spectra of as-synthesized samples ripened for 24 h, 2 h or 0.5 h at 40 °C under stirring and aged in oven or microwave oven for 2 h at 90 °C.

Samples	As-synthesized		
	Q_2	Q_3	Q_4
S-40-24-2 o	6	49	45
S-40-24-2 w	5	48	47
S-40-2-2 o	6	52	42
S-40-2-2 w	4	48	48
S-40-0.5-2 o	7	46	47
S-40-0.5-2 w	6	42	52

report that 2 h of aging corresponds to the optimum crystallization time using a microwave oven [54]. Thus a highly ordered material should be obtained.

SAXRD patterns of the resulting materials are displayed on Fig. 13. Whatever the heating process or the ripening duration prior to the aging step, three peaks were detected corresponding to (100), (110) and (200) reflections characteristic of highly ordered SBA-15 mesoporous silica. It was noticed that microwave heating shifts the peaks to lower 2θ values, indicating a slight increase of the unit cell parameter a (Table 7).

Nitrogen adsorption/desorption isotherms of the corresponding samples are reported in Fig. 14. After 2 and 24 h of ripening typical type IV isotherms with a H1 type hysteresis loop indicating a regular array of cylindrical pores characteristic of SBA-15 materials were obtained, whatever the heating process. However, significant changes on the shape of the isotherms and the hysteresis loops were noticed after microwave aging on the 0.5 h ripened solution. The hysteresis loop of the sample S-40-0.5-2 w (Fig. 14c) shifts to the higher relative pressure values and two desorption steps appear indicating the presence of both large and plugged mesopores. The structural and textural properties of the calcined samples are presented in Table 7.

Microwave heating induces a systematic increase in specific surface area, pore diameter, porous volume and a concomitant decrease of the microporous volume, C_{BET} value and the pore wall thickness.

It is worthy to note that, microwave aging produces similar effects (except for S_{BET}) to those observed by raising the ripening synthesis temperature, which is probably due to the higher heating rate. These results can be explained by the fact that interaction between dielectric materials and microwaves leads to what is generally described as dielectric heating due to dipole rotation [55]. The non ionic triblock copolymer P123 has two different units, namely PEO and PPO, PEO being more polar than PPO units [56]. Consequently, microwave radiations will affect especially the PEO units with generation of a local heating that acts as an increase of the aging temperature. On the other hand, the fact that these changes are more pronounced after microwave aging may result from the slower heat diffusion in the case of oven aging. Thus, the effective heat duration might be shorter in this last case.

The influence of the heating process, after different ripening duration, on the morphology of SBA-15 materials was also studied by SEM. After 24 h of ripening the common fiber-like aggregate morphology with an average size of $40 \times 5\ \mu m^2$ constituted from elementary rod-like particles of $1 \times 0.5\ \mu m^2$ were obtained, whatever the heating process (Fig. 15a and b). Also, the typical fiber-like aggregate morphology with an average size of $30 \times 4\ \mu m^2$ and elementary rod-like particle of $1 \times 0.4\ \mu m^2$ were observed after 2 h of ripening, which was followed by 2 h of aging either in an oven or microwave oven (Fig. 15c and d).

However, it is obvious that short ripening duration (0.5 h) affect drastically the morphology of the materials. After oven aging, more or less agglomerated elementary rod-like particles ($0.8 \times 0.4\ \mu m^2$) were obtained, leading to aggregates with different sizes and shapes. Contrariwise, after microwave oven aging wide and large aggregates were obtained without any ordered elementary particles (Fig. 15e and f). Those findings are in agreement with our previous conclusion concerning morphology design during the ripening step. Microwave heating process modifies particles

Table 9
Summary table of all results.

Synthesis parameter	Particles morphology	Aggregates morphology	Aggregation state	Q_4%	S_{BET}	V_p	D	a
Ripening temperature rise	++	+	Ø	Ø	–	–	+	+
Stirring	++	+	+	Ø	+	+	+	Ø
Ripening duration rise	Ø	++	++	+	Ø	Ø	–	–
Aging duration	Ø	Ø	Ø	+	+	+	+	+
Aging in microwave (ripening ⩾ 2 h)	Ø	Ø	Ø	+	+	+	+	+
Aging in microwave (0.5 h ripening)	++	++	++	+	+	+	+	+
Calcination	Ø	Ø	Ø	++	–	–	–	–

+ Positive effect.
– Negative effect.
Ø no effect.

morphology; after 0.5 h of ripening the silica network is flexible thus microwave heating induces strong changes on the hybrid silica/P123 micelles aggregates.

In order to study the influence of the heating process on the condensation degree of silica, ^{1}H decoupled ^{29}Si MAS NMR spectra of as-synthesized SBA-15 having undergone different ripening duration (0.5, 2 or 24 h) and 2 h of aging in an oven or in a microwave oven at 90 °C were performed (Fig. 16). The results of spectra decomposition are presented in Table 8. Aging in a microwave oven has no effect on the condensation rate of the materials. This is consistent with our suggestion regarding microwave heating, which mainly affect P123 aggregates and not the silica condensation.

In conclusion, microwave aging enhances textural and structural properties without any effect on silanol content of SBA-15 materials.

4. Conclusions

The influence of some synthesis parameters on textural, structural properties and silanol content of SBA-15 materials was studied. The originality of this work was to separate the two main synthesis steps (namely ripening and aging) trying to understand what is happening during each one. Some trends reported in Table 9 are deduced from our results. The main conclusions are the following:

(i) Ripening temperature affects the precipitation time, porosity and the morphology of elementary particles of the resulting material.
(ii) The morphology of the particles and aggregates can be tuned during the ripening step. Indeed, our work clearly indicates that the morphology of elementary particles results from a fast micelle assembling process, which occurs exclusively at the early stage of the ripening step. The morphology of aggregates results from the assembling of those elementary particles according to a slower process occurring during the ripening step. Stirring favors particles alignment and generate large aggregates with fiber-like morphology.
(iii) For $T < 55$ °C, stirring affects textural characteristics.
(iv) Concerning the silanol content, we have shown that the aging step at 90 °C favors silanol condensation and probably erases most of the differences in silanol content and distribution resulting from the ripening step. Moreover, calcination seems to suppress any differences between the as-synthesized samples.
(v) Concerning the ripening duration, it was shown for the first time, that the ripening step can be shortened to 0.5 h instead of the 2 h suggested by Fulvio et al. [13,14] and the 24 h usually used. We also confirm that during the drying step, structural evolution continues as it was suggested by Ruthstein et al. [44,57].
(vi) However, the ripening duration prior to the aging step is very important and should last at least 2 h whenever the material is aged in a microwave oven. An ordered SBA-15 material with similar textural and structural properties as a conventional SBA-15 material was obtained after only 2 h of ripening, followed by 2 h of aging in a microwave oven. Microwave aging has interesting implications in terms of time and thus energy saving.

Structural and textural properties of SBA-15 materials are strongly dependant of two phenomena, silica condensation rate and surfactant P123 behavior (aggregation, hydrophobic/hydrophilic balance) which are interdependent. These phenomena are sensitive to parameters such as temperature and duration of each step. Because ripening is performed at quite low temperature, parameters involved in this synthesis step affect mainly the morphology of particles and aggregates. Aging step is usually realized at higher temperatures and thus induces strong structural and textural modifications. Concerning the silanol content, it is directly related to the silica condensation rate; which is controlled by temperature and/or presence of catalyst such as fluorine. As a consequence, it is reduced by aging and even more by calcination.

References

[1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science 279 (1998) 548–552.
[2] J.S. Beck, C.J. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C.T.-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834–10843.
[3] J. Aribol, A. Cabot, J.R. Morante, F. Chen, M. Liu, Appl. Phys. Lett. 81 (2002) 3449–3451.
[4] D. Moelans, P. Cool, J. Baeyens, E.F. Vansant, Catal. Commun. 6 (2005) 591–595.
[5] N. Calin, A. Galarneau, T. Cacciaguerra, R. Denoyel, F. Fajula, CR Chim. 13 (2010) 199–206.
[6] L. Zhou, X. Liu, J. Li, N. Wang, Z. Wang, Y. Zhou, Chem. Phys. Lett. 413 (2005) 6–9.
[7] E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiro, A. Cornet, J.R. Morante, B. Tian, T. Bo, D. Zhao, Sensor Actuator B – Chem. B109 (2005) 57–63.
[8] M. Impéror-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, J. Am. chem. Soc. 122 (2000) 11925–11933.
[9] K. Flodstrom, V. Alfredsson, Micropor. Mesopor. Mater. 59 (2003) 167–176.
[10] K. Flodstrom, H. Wennerstrom, V. Alfredsson, Langmuir 20 (2004) 680–688.
[11] P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodström, Langmuir 17 (2001) 5398–5402.
[12] C. Yu, J. Fan, B. Tian, D. Zhao, Chem. Mater. 16 (2004) 889–898.
[13] P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, J. Mater. Chem. 15 (2005) 5049–5053.
[14] P.F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, J. Colloid Interface Sci. 287 (2005) 717–720.
[15] M.-C. Chao, C.-H. Chang, H.-P. Lin, C.-Y. Tang, C.-Y. Lin, J. Mater. Sci. 44 (2009) 6453–6462.
[16] K. Kosuge, T. Sato, N. Kikukawa, M. Takemori, Chem. Mater. 16 (2004) 899–905.
[17] M. Choi, W. Heo, F. Kleitz, R. Ryoo, Chem. Commun (2003) 1340–1341.
[18] L. Sierra, S. Valange, J. Barrault, J.-L. Guth, Micropor. Mesopor. Mater. 113 (2008) 352–361.
[19] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G.D. Stucky, Chem. Mater. 12 (2000) 275–279.
[20] A. Sayari, Y. Yang, Chem. Mater. 17 (2005) 6108–6113.
[21] K. Kosuge, S. Kubo, N. Kikukawa, M. Takemori, Langmuir 23 (2007) 3095–3102.
[22] X.Y. Bao, X.S. Zhao, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 10727–10736.
[23] H.I. Lee, H.J. Kim, G.D. Stucky, Y. Shi, C. Pak, J.M. Kim, J. Mater. Chem. 20 (2010) 8483–8487.
[24] P.F. Fulvio, M. Jaroniec, Stud. Surface Sci. Catal. (2005) 75–81.
[25] N. Brodie-Linder, G. Dosseh, C. Alba-Simonesco, F. Audonnet, M. Impéror-Clerc, Mater. Chem. Phys. 108 (2008) 73–81.
[26] M. Kruk, M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Chem. Mater. 12 (2000) 1961–1968.
[27] T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi, J. Aracil, Micropor. Mesopor. Mater. 93 (2006) 331–343.
[28] N. Xiao, L. Wang, S. Liu, Y. Zou, C. Wang, Y. Ji, J. Song, F. Li, X. Meng, F.-S. Xiao, J. Mater. Chem. 19 (2009) 661–665.
[29] P. Shu, J. Ruan, C. Gao, H. Li, S. Che, Micropor. Mesopor. Mater. 123 (2009) 314–323.
[30] A. Sousa, K.C. Souza, S.C. Reis, R.G. Sousa, D. Windmöller, J.C. Machado, E.M.B. Sousa, J. Non-Cryst. Solids 354 (2008) 4800–4805.
[31] A. Galarneau, H. Cambon, F.D. Renzo, F. Fajula, Langmuir 17 (2001) 8328–8335.
[32] A. Galarneau, H. Cambon, F.D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, New J. Chem. 27 (2003).
[33] J.L. Blin, C. Carteret, J. Phys. Chem. C 111 (2007) 14380–14388.
[34] C. Huiyong, W. Jianghong, L. Shaojuan, X. Hongxia, Q. Yu, Adsorpt. Sci. Technol. 27 (2009) 579–592.
[35] C.K. Hong, J. Lee, Y.B. Jang, T.H. Kim, J.-G. Yeo, Y.-S. Ahn, S.J. Cho, J. Nanosci. Nanotechnol. 8 (2008) 5471–5474.
[36] S. Pikus, E.B. Celer, M. Jaroniec, L.A. Solovyov, M. Kozak, Appl. Surface Sci. 256 (2010) 5311–5315.
[37] A.S. Aroujo, S.A. Quintella, A.C. Coutinho, Adsorption 15 (2009) 306–311.
[38] P. Linton, J.-C. Hernandez-Garrido, P.A. Midgley, H. Wennerstom, V. Alfredson, Phys. Chem. Chem. Phys. 11 (2009) 10973–10982.
[39] S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319.
[40] J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer, J. Catal. 10 (1968) 377–390.
[41] Z. Zhou, B. Chu, J. Colloid Interface Sci. 126 (1988) 171–180.
[42] P. Alexandredis, J.F. Holzwarth, T.A. Hatton, Macromolecules 27 (1994) 2414–2425.
[43] S.L. Nolan, R.J. Phillips, P.M. Cotts, S.R. Dungan, J. Colloid Interface Sci. 191 (1997) 291–302.
[44] S. Ruthstein, J. Schmidt, E. Kesselman, Y. Talmon, D. Goldfarb, J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 3366–3374.
[45] J. Jansson, K. Schillén, G. Olofsson, R.C.D. Silva, W. Loh, J. Phys. Chem. B 108 (2004) 82–92.

[46] G. Wanka, H. Hoffmann, W. Ulbricht, Macromolecules 27 (1994) 4145–4159.
[47] M. Lindén, J. Blanchard, S. Schacht, S.A. Schunk, F. Schüth, Chem. Mater. 11 (1999) 3002–3008.
[48] P. Ågren, M. Lindén, J.B. Rosenholm, R. Schwarzenbacher, M. Kriechbaum, H. Amenitsch, P. Laggner, J. Blanchard, F. Schüth, J. Phys. Chem. B 103 (1999) 5943–5948.
[49] V.L. Zholobenko, A.Y. Khodakov, D. Durand, Micropor. Mesopor. Mater. 66 (2003) 297–302.
[50] J.N. Israëlachvili, D.J. Mitchell, B.W. Niham, Faraday Trans. II 72 (1976) 1525–1568.
[51] G. Engelhardt, D. Michel, High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites, John Wiley & Sons, Chichester, UK, 1987.
[52] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. Le calve, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujoli, Z. Gan, G. Hoatson, Magn. Reson. Chem. 40 (2002) 70–76.
[53] A.Y. Khodakov, V.L. Zholobenko, M. Impéror-Clerc, D. Durand, J. Phys. Chem. B 109 (2005) 22780–22790.
[54] B.L. Newalkar, S. Komarneni, H. Katsuki, Chem. Commun. (2000) 2389–2390.
[55] D.E. Clark, in: D.E. Clark, W.H. Sutton, D.A. Lewis (Eds.), Microwave: Theory and Application in Materials Processing IV, Ceram. Trans., vol. 21, Am. Ceram. Soc., Westerville, OH, 1991, p. 698.
[56] W.H. Stockmayer, Pure Appl. Chem. 15 (1967) 539–554.
[57] L. Omer, S. Ruthstein, D. Goldfarb, Y. Talmon, J. Am. Chem. Soc. 131 (2009) 12466–12473.

III-3- ÉTUDE DE L'INFLUENCE DE PARAMÈTRES CHIMIQUES

Nous avons aussi étudié l'influence de deux paramètres chimiques, à savoir le rapport molaire TEOS/P123 et l'ajout de NH_4F sur la structure, la texture, la morphologie et la teneur en silanols des SMO de type SBA-15. En effet, l'étude bibliographique effectuée a mis en évidence le rôle du fluor dans la condensation des silanols. C'est pourquoi, l'ajout de NH_4F devrait permettre d'obtenir un matériau plus hydrophobe. L'influence de la concentration de NH_4F sur le caractère hydrophobe/hydrophile et l'organisation du matériau a été aussi mise en évidence.

III-3-1- Influence du rapport silice/tensioactif

Après la synthèse de SMO de type SBA-15, pour connaître le rendement de la réaction, les eaux mères (le filtrat) de la synthèse ont été analysées. Des mesures d'absorption atomique ont été réalisées afin de quantifier la silice qui n'a pas réagi au cours de la synthèse. Les résultats indiquent qu'il reste moins de 1% de silice dans les eaux mères. La quantification du P123 n'ayant pas réagi a été déterminée à partir de la masse des résidus secs des eaux mères. Pour cela, 10 ml d'eaux mères ont été séchés dans une étuve à 70 °C pendant 2 jours. La masse de résidus secs obtenue représente la quantité de P123 qui n'a pas réagi puisque relativement toute la silice a réagi au cours de la synthèse. Par la suite, par une règle de trois nous avons pu remonter à la masse des résidus secs des eaux mères de la réaction de synthèse. Nous avons constaté qu'environ 2 g des 3,5 g du P123 initialement introduits sont présents dans les eaux mères. Ces résultats montrent que 57% du P123 intervenant dans la composition initiale du mélange réactionnel n'ont pas réagi. L'étude bibliographique montre que le rapport silice/tensioactif a déjà été modifié [5-7], mais les conditions de synthèse telles que la température et les durées des étapes de synthèse (mûrissement et vieillissement) ont été aussi modifiées. Par contre, notre objectif à travers cette étude est de voir s'il est possible de synthétiser des SMO de type SBA-15 en réduisant la quantité de P123 puisque une quantité importante du tensioactif ne participe pas à la réaction de synthèse et se retrouve dans les eaux mères. Au cours de cette étude, plusieurs SMO de type SBA-15 ont été synthétisées en diminuant la masse du P123 à 2 g ou à 1,5 g (la stoechiométrie) correspondant à un rapport molaire TEOS/P123 de 111 et de 143, respectivement au lieu des 3,5 g (correspondant à un rapport molaire TEOS/P123 de 59) utilisés dans un protocole de synthèse classique.

Les échantillons seront notés comme suit : SBA-15-x-C/B, avec x : la masse du P123 en gramme, C pour un échantillon calciné et B pour un échantillon brut.

1- Caractérisation

A- Diffraction de rayons X

La Figure III.1 présente les diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 calcinées et synthétisées avec 3,5 g (quantité de protocole de synthèse classique), 2 g ou 1,5 g de P123.

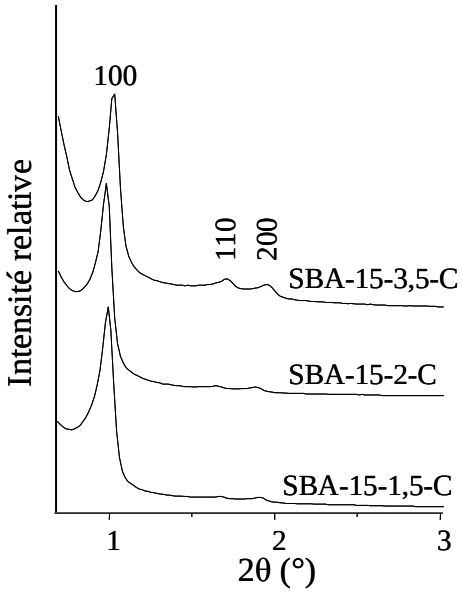


Figure III. 1 : Diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 calcinées, synthétisées avec 3,5 ; 2 ou 1,5 g de P123

Même en diminuant la quantité de P123, le matériau présente trois réflexions (100), (110) et (200) caractéristiques d'un arrangement hexagonal correspondant au groupe d'espace P6mm. L'intensité des réflexions (110) et (200) dans le cas des échantillons synthétisés en présence de 2 et 1,5 g de P123 sont plus faibles que celle du matériau classique. Les caractéristiques structurales sont rassemblées dans le Tableau III.2.

En comparant, les valeurs du paramètre de maille *a* de ces échantillons avant et après calcination (Table III.1), on constate que les échantillons bruts et calcinés présentent une contraction de réseau plus faible que celle observée lors de la synthèse classique. Il semblerait donc qu'une augmentation du rapport SiO_2/P123 améliore la stabilité thermique du matériau. Ces résultats sont en accord avec la littérature [5]. D'après Van Der Voort et al. l'augmentation du rapport SiO_2/P123 va conduire à une présence importante de silice qui ne participe pas à la réaction de synthèse [5]. Cet excès de silice va se retrouver à l'intérieur des canaux mésoporeux du matériau sous forme de nanoparticules de silice amorphe

microporeuse. Ces nanoparticules de silice vont obstruer partiellement ou totalement les mésopores.

B- Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que la distribution en taille de pore des trois SMO de type SBA-15 synthétisées avec différentes quantités de P123 sont présentées respectivement sur la Figure III.2 et III.3. Les caractéristiques texturales des matériaux déduites des isothermes sont rassemblées dans le Tableau III.2.

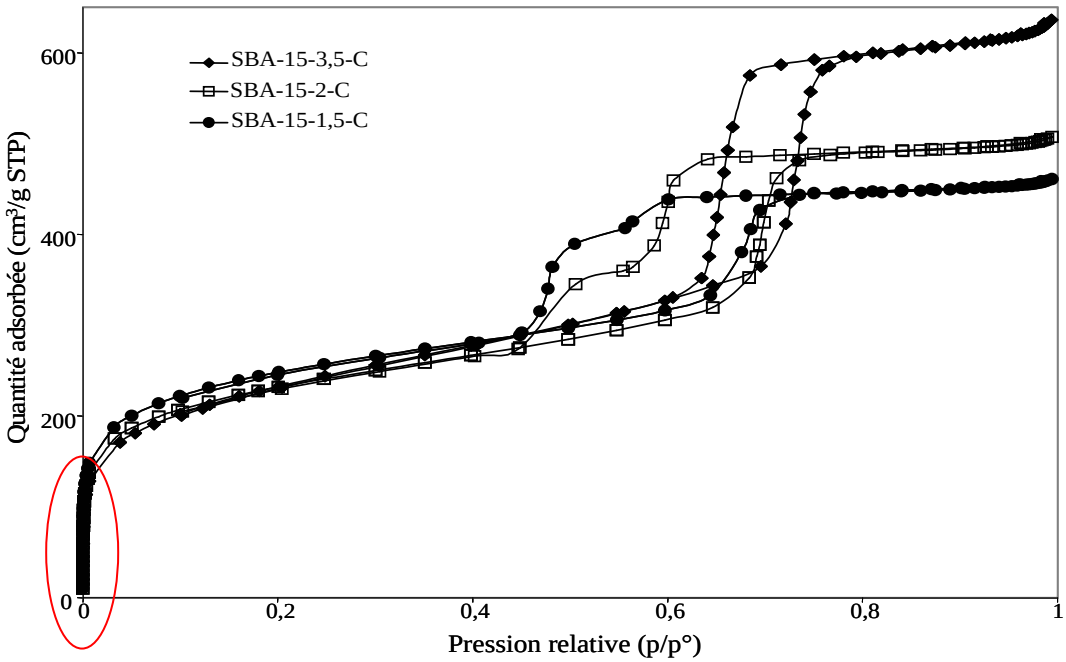


Figure III. 2 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des SMO de type SBA-15 calcinées et synthétisées avec 3,5 ; 2 ou 1,5 g de P123

Il est clair que la diminution de la quantité de P123 change l'allure de l'isotherme du matériau. Les échantillons SBA-15-2-C et SBA-15-1,5-C ne présentent plus une isotherme de type IV avec une hystérèse de type H1. Les isothermes de ces deux échantillons présentent deux marches de désorption qui résultent des pores du matériau obstrués par les nanoparticules de silice [5]. La première marche de désorption est relative aux mésopores ouverts (les mésopores partiellement obstrués par la silice) et la deuxième marche de désorption est due aux mésopores bloqués (les mésopores totalement obstrués par la silice).

Un léger décalage de l'hystérèse vers les faibles valeurs de pression relative (p/p°) ont été observés. Le taux de microporosité reste inchangé (zone entourée).

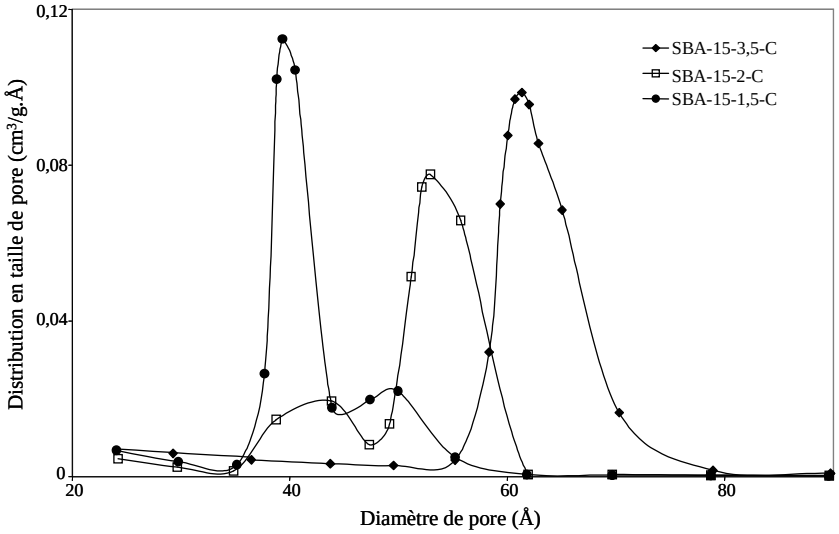


Figure III. 3 : Distribution en taille de pore, de la branche désorption, des SMO de type SBA-15 calcinées et synthétisées avec 3,5 ; 2 ou 1,5 g de P123

La distribution en taille de pore est représentée sur la Figure III.3. L'échantillon SBA-15-3,5-C présente une seule distribution en taille de pore alors que, les échantillons SBA-15-2-C et SBA-15-1,5-C présentent deux populations de pore correspondant aux pores ouverts et bloqués. La distribution en taille de pore est large et différente d'un échantillon à l'autre. Un inversement de la proportion pore ouvert/pore bloqué est observé lorsque la quantité de P123 diminue. De plus, la diminution de la quantité de P123 diminue la taille de pore de l'échantillon.

Tableau III.2 : Caractéristiques texturales des SMO de type SBA-15 calcinées, synthétisées avec 3,5 ; 2 ou 1,5 g de P123

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	t (Å)	a_b (Å)	a_c (Å)
SBA-15-3,5	730	70	57	0,80	0,57	0,23	33	109	99
SBA-15-2	823	62	54/43*	0,74	0,39	0,35	44	111	103
SBA-15-1,5	881	49	50/39*	0,67	0,24	0,43	54	109	101

* La valeur du diamètre de pore ouvert/la valeur du diamètre de pore bloqué

D'après le Tableau III.2, on constate que le diamètre de pore (D) déterminé par la méthode BdB ou BJH à partir de la branche de désorption, le volume poreux total (V_p) et le volume mésoporeux (V_{mes}) diminuent avec la masse du P123. Par contre, la surface spécifique

(S_{BET}), le volume microporeux (V_{mic}) et l'épaisseur des parois (t) augmentent. En effet, ceci est dû à la présence de nanoparticules de silice microporeuses au sein des pores. Les nanoparticules occupent le volume poreux ce qui explique la diminution de V_p et de V_{mes}, mais ces nanoparticules sont microporeuses ce qui engendre l'augmentation du V_{mic} et de S_{BET}.

C- Microscopie Électronique à Balayage et en Transmission

La morphologie des SMO de type SBA-15 synthétisées avec différentes quantités de P123 a été observée par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) et en Transmission (MET). La Figure III.4 représente les clichés MEB et MET obtenus pour les matériaux bruts.

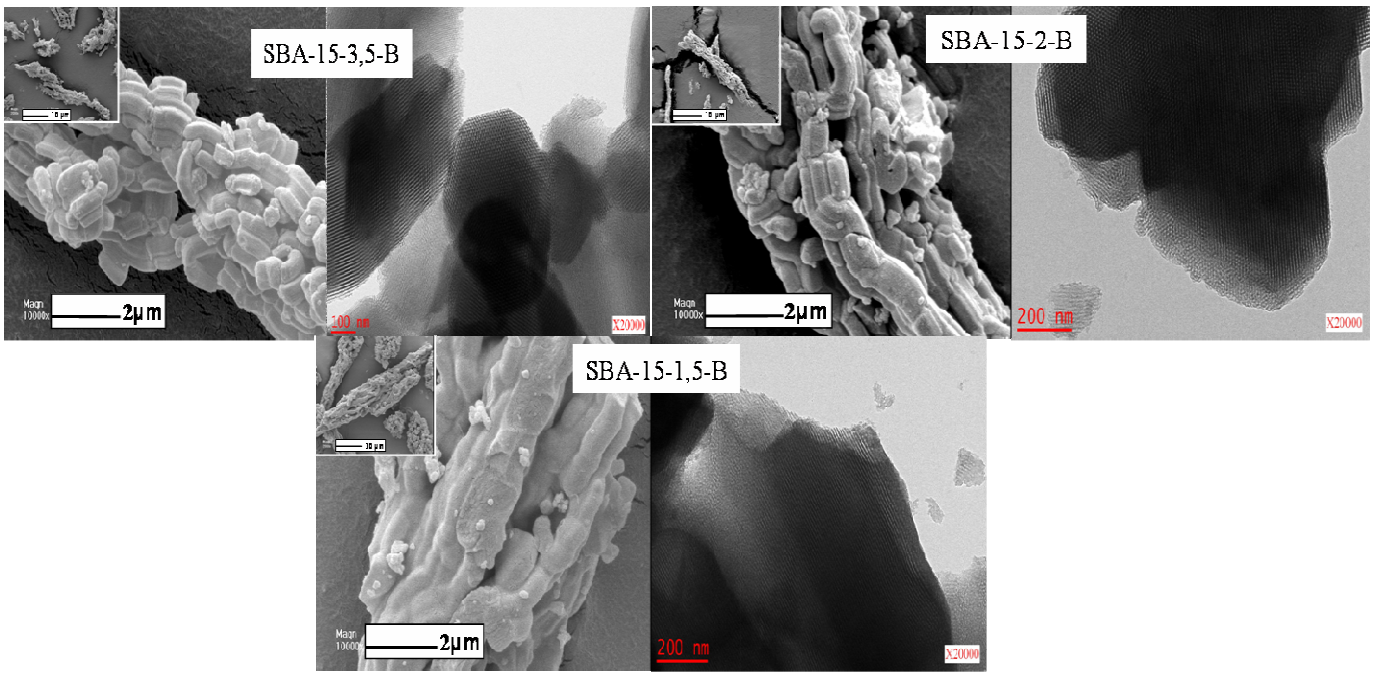


Figure III.4 : Clichés MEB et MET des SMO de type SBA-15 synthétisées avec 3,5 ; 2 ou 1,5 g de P123

Les trois échantillons se présentent sous la forme d'agrégats allongés de 4x25 μm^2 en moyenne. A un fort grossissement la morphologie des particules primaires qui constituent ces agrégats change. Pour la SMO de type SBA-15 classique (synthèse avec 3,5 g de P123) des particules primaires sous forme de bâtonnets (0,5x1,5 µm) ont été obtenues. L'échantillon SBA-15-2-B présente des particules sous forme de bâtonnets mais avec, par endroit, coalescence de certains bâtonnets. Par conséquent, leurs tailles sont variables. L'échantillon SBA-15-1,5-B ne présente plus de particules primaires dû à une coalescence totale des particules. De plus, la diminution de la quantité de P123 (les échantillons SBA-15-2-B et SBA-15-1,5-B) entraîne l'apparition d'impuretés.

D'après Van Bavel et al. la non uniformité de la morphologie est due à l'augmentation de la vitesse de la réaction de polycondensation de la silice engendrée par la présence d'une quantité importante de TEOS [6].

D- Spectroscopie RMN du ^{29}Si à l'état solide

Des analyses RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H ont été effectuées sur les trois SMO de type SBA-15 brutes et calcinées, synthétisées avec 3,5 ; 2 ou 1,5 g de P123, pour quantifier les silanols.

Les spectres de ces échantillons sont similaires quelle que soit la quantité de P123, et sont présentés sur la Figure III. 5.

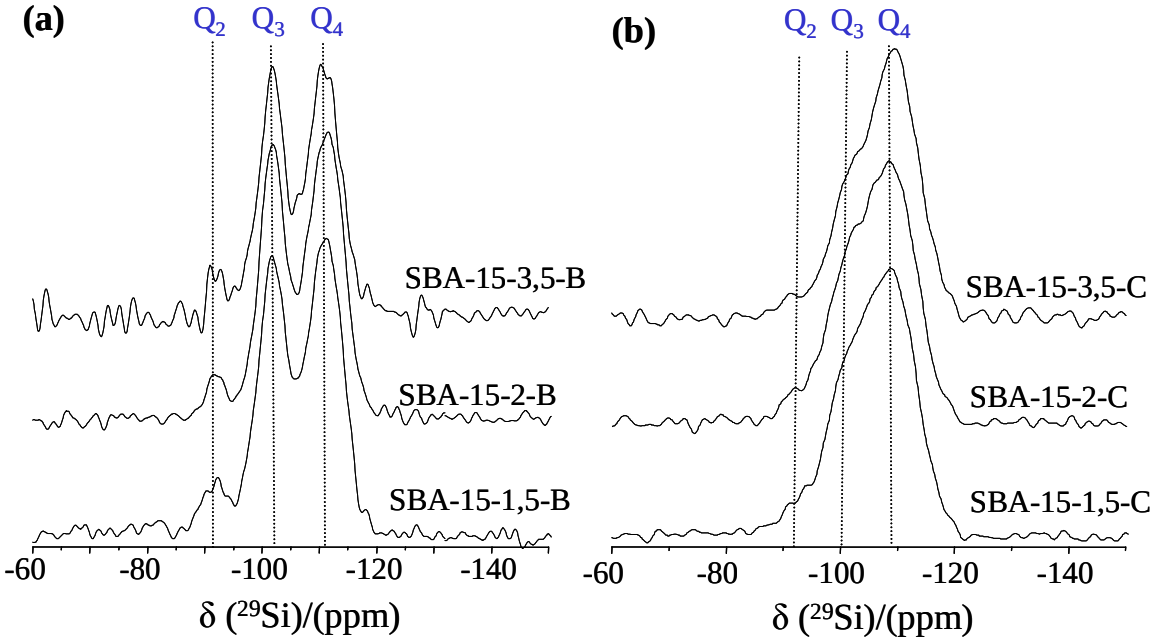


Figure III.5 : Spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des SMO de type SBA-15 synthétisées avec 3,5 ; 2 ou 1,5 g de P123 (a) brutes (b) calcinées

En effet, ils présentent les trois résonances Q_4 (-110 ppm), Q_3 (-100 ppm) et Q_2 (-90 ppm) caractéristiques du réseau silicique. Après calcination, le réseau devient plus condensé ce qui explique la diminution de l'intensité des espèces Q_3 et Q_2 (Figure III.5). Un élargissement significatif de l'ensemble des résonances est à noter indiquant une distribution d'angles Si-O-Si ou de longueurs de liaison Si-O.

Les décompositions des spectres réalisées avec le logiciel Dmfit [45] permettent d'obtenir l'aire de chaque signal et les quantités relatives des unités Q_n avec $2 \leq n \leq 4$.

Le nombre de moles de groupements OH par gramme de silice déshydratée se calcule selon l'équation III.1

$$nOH = \left(\frac{x \times 10^3}{M} + \frac{2y \times 10^3}{M}\right) \text{ (en } 10^{-3} \text{ mol/g)} \qquad \text{Eq III.1}$$

Avec x et y les proportions molaires des atomes de silicium de type Q_3 et Q_2, respectivement et M la masse molaire de la silice déshydratée obtenue en faisant la somme des proportions molaires de chaque espèce multipliée par la masse molaire correspondante. En effet, nous n'avons pas tenu compte de la masse d'eau physisorbée de l'échantillon car elle est variable (selon le taux d'humidité de l'air) et très difficile à contrôler même après une activation (déshydratation de l'échantillon à 100 °C pendant une nuit sous 10^{-2} Torr) car la reprise en eau du matériau est très rapide.

$$M = (\%Q_2 \times M_{Q_2} + \%Q_3 \times M_{Q_3} + \%Q_4 \times M_{Q_4}) \text{ (en g/mol)} \qquad \text{Eq III.2}$$

Avec M_{Q2}= 78 g/mol M_{Q3}=69 g/mol M_{Q4} =60 g/mol

Les résultats des décompositions des spectres ainsi que le nombre de groupements OH (nOH) calculés sont reportés dans le Tableau III. 3.

Tableau III. 3 : Les pourcentages des espèces Q_n ainsi que le nOH calculés pour des SMO de type SBA-15 brutes et calcinées, synthétisées avec 3,5 ; 2 ou 1,5 g de P123

Échantillon	Q_4	Q_3	Q_2	nOH (10^{-3}.mol/g)
SBA-15-3,5-B	49	47	4	8,5*
SBA-15-2-B	54	42	4	7,8*
SBA-15-1,5-B	50	44	6	8,6*
SBA-15-3,5-C	74,2	21,7	4	4,8
SBA-15-2-C	66	30	4	6,0
SBA-15-1,5-C	64,5	29,5	6	6,5

*Le nOH calculés sans tenir compte de la masse du P123 présente dans le matériau

Nous avons constaté à partir des résultats rassemblés dans le Tableau III. 3 que les échantillons bruts ont relativement les mêmes pourcentages des espèces Q_n et un nOH calculé de 8,3 mmol/g en moyenne. Après calcination, le réseau de silice se contracte et devient plus condensé ce qui explique la diminution du pourcentage des espèces Q_3 et l'augmentation des espèces Q_4. En comparant, les trois échantillons calcinés entre eux, nous remarquons que SBA-15-3,5-C est l'échantillon le plus condensé des trois. Les deux autres échantillons sont

moins condensés et présentent des $\%Q_n$ et nOH similaires. Ce résultat est en accord avec le fait que la présence de silice au sein des pores rend le matériau plus stable thermiquement [5] et donc plus résistant à l'effet de la calcination. La diminution de la quantité de P123 permet donc d'obtenir des SMO plus hydrophiles (nOH=6,2 mmol/g).

2- Conclusion

Le rapport molaire TEOS/P123 est un facteur qui gouverne la porosité, la morphologie, la stabilité thermique et le caractère hydrophobe/hydrophile du matériau. Par contre, il modifie la nature de matériau, nous ne pouvons plus parler de SMO de type SBA-15 mais plutôt de PHTS (Plugged Hexagonal Templated Silica, en anglais). La question qui reste posée est : pourquoi la synthèse de SMO de type SBA-15 n'a lieu qu'en présence d'un excès de P123?

III-3-2- Influence de la présence d'un sel inorganique, le fluorure d'ammonium et du rapport molaire F/Si

Le deuxième paramètre chimique étudié au cours de ce travail est l'effet de la présence d'un sel inorganique. Le fluorure d'ammonium (NH_4F) a été choisi car l'étude bibliographique a montré que le fluor induit des modifications significatives du matériau en terme d'organisation mais aussi permet de catalyser la polycondensation des silanols. Par conséquent, l'ajout de ce sel devrait conduire à un matériau plus hydrophobe.

Six échantillons ont été synthétisés à différents rapports molaires NH_4F/TEOS compris entre 0,03 et 0,14, tous les autres paramètres sont ceux des conditions de synthèse classique (24 h du mûrissement à 40 °C sous agitation et 24 h de vieillissement dans une étuve à 90 °C). Les échantillons seront notés comme suit : S-NH_4F-y-C/B avec S : SBA-15, y : le rapport molaire NH_4F/TEOS compris entre 0,03 et 0,14 et C pour calciné et B pour brut.

1- Caractérisation

A- Diffraction de rayons X

La Figure III.6 présente les diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 calcinées et synthétisées en présence de différentes quantités de NH_4F. Seuls les échantillons préparés avec un rapport molaire NH_4F/TEOS≤0,04 sont organisés.

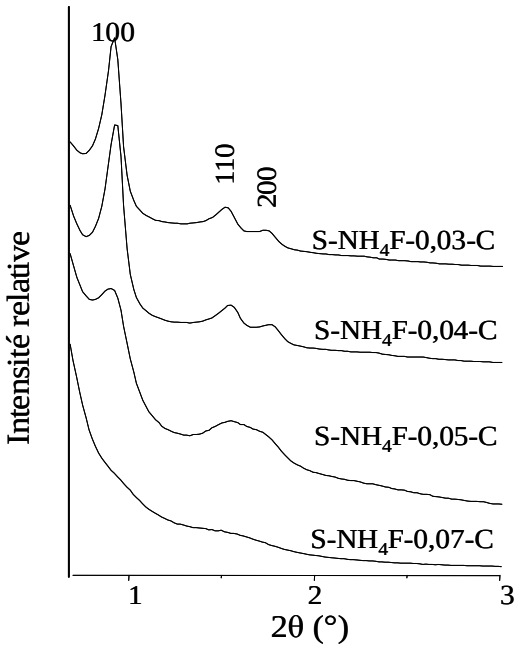


Figure III. 6 : Diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 calcinées synthétisées en présence de NH_4F

Les deux échantillons synthétisés avec un rapport molaire NH_4F/TEOS de 0,03 et de 0,04 présentent 3 réflexions (100), (110) et (200) caractéristiques d'un arrangement 2D-hexagonal. L'échantillon S-NH_4F-0,05-C présente les trois réflexions considérablement élargies indiquant une désorganisation du matériau. L'augmentation du rapport molaire NH_4F/TEOS au-delà de 0,05 engendre une désorganisation totale du matériau, aucun pic de diffraction n'a été observé, l'échantillon S-NH_4F-0,07-C est représenté à titre d'exemple.

B- Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote ainsi que la distributions en taille de pore des SMO de type SBA-15 calcinées et synthétisées avec différentes quantités de NH_4F sont présentées sur la Figure III.7 et III.8. Les caractéristiques structurales et texturales des matériaux déduites des isothermes sont rassemblées dans le Tableau III.4.

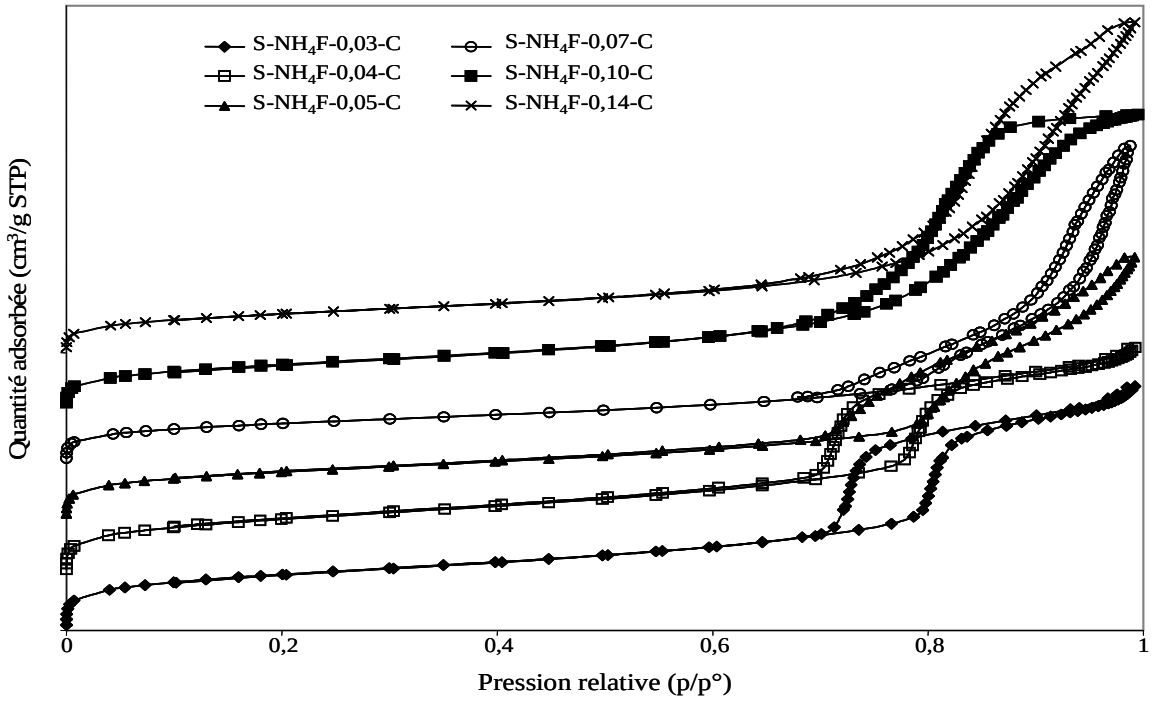


Figure III. 7 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des SMO de type SBA-15 calcinées et synthétisées en présence de différentes quantités de NH_4F

L'augmentation du rapport molaire NH_4F/TEOS modifie l'allure de l'isotherme du matériau. Les échantillons S-NH_4F-0,03-C et S-NH_4F-0,04-C présentent une isotherme de type IV avec des branches d'adsorption/désorption parallèles. En revanche, pour des pressions relatives (p/p°) supérieure à 0,8 aucun plateau n'est observé (comme dans le cas de SMO de type SBA-15 synthétisée sans NH_4F) mais une branche croissante qui indique la présence de grands mésopores et/ou de porosité texturale. Avec un rapport molaire NH_4F/TEOS≥0,05 l'allure de l'isotherme change drastiquement ce qui est corrélé à une désorganisation d'après les résultats DRX. Les hystérèses changent de forme probablement due à une modification anarchique de la morphologie des pores.

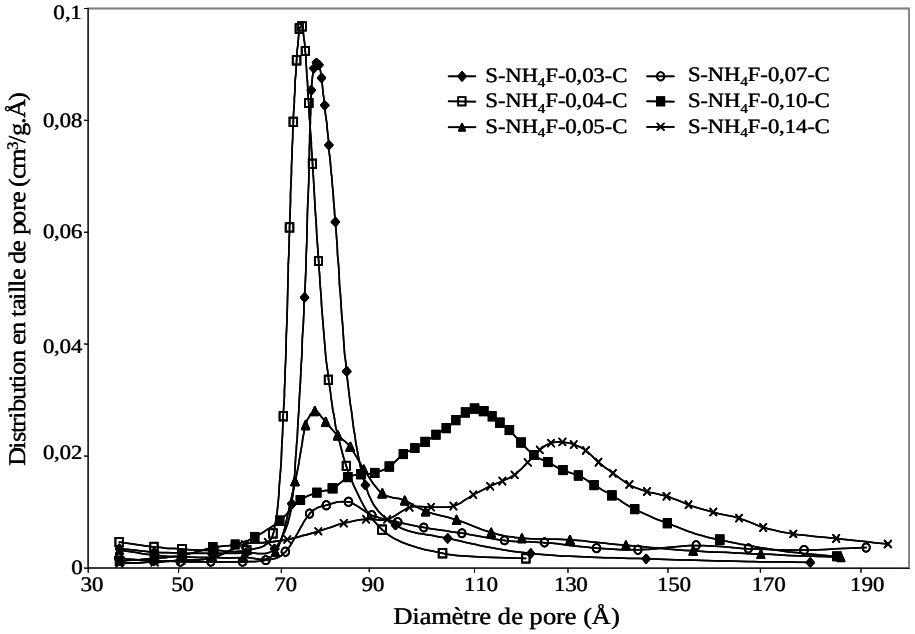


Figure III. 8 : Distributions en taille de pore, de la branche de désorption, des SMO de type SBA-15 calcinées et synthétisées en présence de différentes quantités de NH_4F

A partir de la Figure III. 8, on observe une distribution en taille de pore étroite obtenue pour les deux échantillons S-NH_4F-0,03-C et S-NH_4F-0,04-C. Par contre, en augmentant le rapport molaire NH_4F/TEOS la distribution en taille de pore devient de plus en plus large et le maximum se déplace vers les valeurs les plus élevées en diamètre de pore.

Tableau III.4 : Caractéristiques structurales et texturales des SMO de type SBA-15 calcinées synthétisées en présence de différentes quantités de NH_4F

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	t (Å)	a (Å)
S-C	730	181	70	57	0,80[a]	0,57	0,23	33	99
S-NH_4F-0,03-C	726	133	95	77	1,06[a]	1,04	0,02	19	109
S-NH_4F-0,04-C	725	111	89	73	1,08[a]	0,95	0,13	23	108
S-NH_4F-0,05-C	615	125	-	76	1,43[b]	-	-	-	-
S-NH_4F-0,07-C	522	132	-	83	1,73[b]	-	-	-	-
S-NH_4F-0,10-C	573	87	-	110	1,63[b]	-	-	-	-
S-NH_4F-0,14-C	509	88	-	125	1,80[b]	-	-	-	-

- Les valeurs non mesurables

a Volume poreux total déterminé à partir du t-plot

b Volume poreux total déterminé pour un p/p°=0,98 cm^3/g

D'après le Tableau III.4, en comparant les échantillons S-C (SBA-15 classique sans NH_4F) et le S-NH_4F-0,03-C on remarque que l'ajout de NH_4F au cours de la synthèse de SMO de type SBA-15 permet d'augmenter le diamètre de pore (D) déterminé par la méthode BdB ou BJH à partir de la branche de désorption, le volume poreux total (V_p), le volume mésoporeux (V_{mes}) et le paramètre de maille *a*. Par contre, le paramètre C_{BET} et l'épaisseur des parois (t) diminuent ainsi que le volume microporeux (V_{mic}). L'ajout de NH_4F n'a pas d'influence sur la surface spécifique (S_{BET}). Les deux matériaux organisés S-NH_4F-0,03-C et S-NH_4F-0,04-C présentent des caractéristiques similaires sauf une légère diminution de D, de t et du paramètre C_{BET} lorsque le rapport molaire NH_4F/TEOS augmente.

L'augmentation du rapport molaire NH_4F/TEOS réduit la surface spécifique (S_{BET}) et le paramètre C_{BET} mais augmente le diamètre de pore (D) déterminé par la méthode BJH.

En effet, le NH_4F ajouté au cours d'une synthèse va agir comme si nous augmentions la température de synthèse. Le sel va s'hydrater en consommant l'eau présente dans le milieu réactionnel ce qui va rendre le bloc POE du P123 plus hydrophobe. L'élargissement du domaine hydrophobe est à l'origine de l'augmentation du diamètre de pore et de la diminution du volume microporeux. En outre, le NH_4F est un agent minéralisateur [16] accélérant les réactions d'hydrolyse/condensation, ce qui peut expliquer la détérioration de l'organisation de la structure pour un rapport molaire NH_4F/TEOS$\geq$0,05.

C- Spectroscopie RMN du ^{29}Si et du ^{19}F à l'état solide

Des analyses RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H ont été effectuées sur les deux échantillons organisés (S-NH_4F-0,03 et S-NH_4F-0,04) bruts et calcinés pour quantifier les silanols. Les spectres de la SMO de type SBA-15 classique (sans NH_4F) brut et calciné ont été rajoutés pour comparaison.

Les spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des trois SMO de type SBA-15 brutes et calcinées sont présentés sur la Figure III. 9.

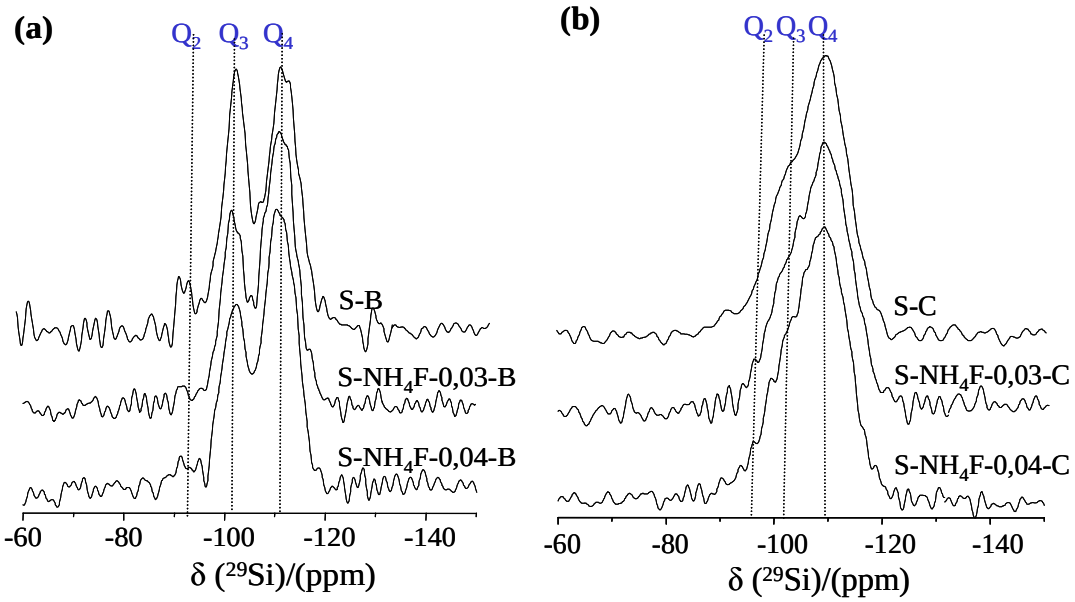


Figure III. 9 : Spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des SMO de type SBA-15 brutes (a) et calcinées (b) de la SBA-15 classique, de S-NH_4F-0,03 et S-NH_4F-0,04

Les spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des trois échantillons présentent les trois résonances Q_4 (-110 ppm), Q_3 (-100 ppm) et Q_2 (-90 ppm) caractéristiques du réseau silicique. En comparant, les spectres des SMO de type SBA-15 brutes synthétisées sans et avec NH_4F on remarque que la présence de sel diminue l'intensité des résonances Q_3 et Q_2. L'augmentation du rapport molaire NH_4F/TEOS de 0,03 à 0,04 n'a presque pas d'influence sur l'intensité des espèces Q_n. Par contre, suite à la calcination les différences entre les échantillons s'effacent.

Les quantités relatives des unités Q_n avec $2 \leq n \leq 4$, ainsi que le nombre de silanols (nOH) calculés sont reportés dans le Tableau III. 5. Les spectres ^{1}H-^{29}Si CPMAS (qui ne sont pas représentés) ont été utilisés pour fixer la position et la largeur de raie et augmenter la fiabilité de la décomposition de chaque spectre. Celle-ci a été réalisée en utilisant le logiciel Dmfit [45] (il convient de repréciser que le pourcentage d'erreur est d'environ 5%).

Tableau III. 5 : Les pourcentages des espèces Q_n ainsi que le nOH calculé pour des SMO de type SBA-15 brutes et calcinées synthétisées avec ou sans NH_4F

Échantillon	Q_4	Q_3	Q_2	nOH (10^{-3}.mol/g)
S-B	49	47	4	8,5
S-NH_4F-0,03-B	67	31	2	5,5
S-NH_4F-0,04-B	65	32	3	6,0
S-C	74,2	21,7	4	4,8
S-NH_4F-0,03-C	74	24	2	4,5
S-NH_4F-0,04-C	70	28	2	5,1

Les résultats rassemblés dans le Tableau III. 4 confirment la diminution du % Q_3, Q_2 et l'augmentation des %Q_4 après l'ajout de NH_4F. Par conséquent une diminution du nombre de silanols est observée. Les deux échantillons bruts synthétisés en présence de NH_4F ont relativement les mêmes pourcentages des espèces Q_n et un nOH calculé de 5,8 mmol/g en moyenne.

Après calcination, le réseau de silice se contracte et devient plus condensé ce qui explique la diminution du pourcentage des espèces Q_3 et/ou Q_2 (l'augmentation des espèces Q_4). Les trois échantillons calcinés présentent relativement le même pourcentage de Q_n et le même nOH qui est en moyenne de 4,8 mmol/g.

Certes, l'ajout de NH_4F rend les matériaux bruts plus condensés, par contre la calcination efface les différences entre les échantillons et donne lieu à des matériaux ayant des taux de condensation similaires.

Étant donné que la SMO de type SBA-15 est synthétisée en présence de NH_4F, des analyses RMN ^{19}F MAS ont été effectuées. Des spectres similaires ont été obtenus quelle que soit la méthode de calcination. Le spectre RMN ^{19}F MAS de S-NH_4F-0,04 est présenté sur la Figure III.10.

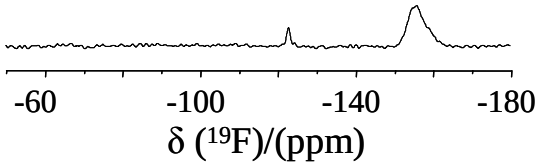


Figure III. 10 : Spectre RMN ^{19}F MAS de SMO de type SBA-15 calcinée la S-NH_4F-0,04

Des résonances à -154 et -122 ppm ont été observées sur le spectre de l'échantillon S-NH_4F-0,04. Ces résonances correspondent, respectivement, à des espèces O_3SiF et NH_4F-SiO_2 [46].

2- Conclusion

L'ajout de NH_4F lors de la synthèse de SMO de type SBA-15 peut être bénéfique en termes de porosité et du contrôle du caractère hydrophobe/hydrophile (pour les matériaux bruts). Cependant, un contrôle de la quantité de ce sel est nécessaire car à un rapport molaire $NH_4F/TEOS \geq 0,05$ l'organisation du matériau est compromise.

III-4-CONCLUSION

Tout d'abord l'étude des paramètres de synthèse séparément (modification d'un seul paramètre au cours d'une synthèse) nous a permis de comprendre l'influence de chaque paramètre étudié. L'augmentation de la température du mûrissement (28, 40 et 55 °C) permet d'augmenter les caractéristiques texturales du matériau et modifie la morphologie des particules. L'absence d'agitation entraîne une augmentation de S_{BET}, V_p et D pour des températures du mûrissement inférieure à 55 °C ainsi qu'une modification de la morphologie des particules de SMO de type SBA-15. Nous avons prouvé, pour la première fois à notre connaissance, qu'une SMO de type SBA-15 avec des propriétés similaires à une SMO de type SBA-15 classique pourra être obtenue après seulement 30 min du mûrissement à 40 °C suivis de 24 h de vieillissement à l'étuve à 90 °C. De même, une SMO de type SBA-15 avec des propriétés texturales supérieures à une SMO de type SBA-15 classique a été obtenue après 2 h du mûrissement à 40 °C suivis de 2 h de vieillissement en chauffage microonde à 90 °C.

Nous avons par la suite essayé de synthétiser des SMO de type SBA-15 en réduisant la quantité de P123 utilisée. Les matériaux obtenus appartiennent à une autre variante de SMO de type SBA-15 appelé PHTS (Plugged Hexagonal Templated Silica). Ce sont des SMO de type SBA-15 avec des nanoparticules de silice microporeuses à l'intérieur des canaux mésoporeux. Cette diminution de la quantité de P123 a entraîné une augmentation du V_{mic} et donc de la S_{BET} et une diminution du D ainsi qu'une coalescence des particules primaires du matériau.

Et enfin, nous avons rajouté différentes quantités de fluorure d'ammonium en suivant le protocole de synthèse classique (24 h mûrissement à 40 °C suivis de 24 h vieillissement à 90

°C dans une étuve). La présence d'une faible quantité de NH_4F ($0,03<F/Si<0,04$) permet d'augmenter V_p, D et le taux de condensation et de réduire considérablement le V_{mic} comparé à une SMO de type SBA-15 typique. Par contre, pour un rapport $F/Si \geq 0,05$ le matériau devient désordonné. De plus, ces résultats montrent, comme précédemment, que, quelles que soient les conditions expérimentales, l'étape de calcination efface toute différence de taux de silanols observée sur les matériaux bruts de synthèse.

Références bibliographiques

[1] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, Science. 1998, 279, 548.

[2] M. Impéror-Clerc, P. Davidson, A. Davidson, J. Am. chem. Soc. 2000, 122, 11925.

[3] P. Feng, X. Bu, D. J. Pine, Langmuir. 2000, 16, 5304.

[4] P. Kipkemboi, A. Fogden, V. Alfredsson, K. Flodström, Langmuir. 2001, 17, 5398.

[5] P. Van Der Voort, P. I. Ravikovitch, K. P. De Jong, M. Benjelloun, E. Van Bavel, A. H. Janssen, A. V. Neimark, B. M. Weckhuysen, E. F. Vansant, J. Phys. Chem. B, 2002, 106, 5873.

[6] E. Van Bavel, P. Cool, K. Arets, E. F. Vansant, J. Porous. Mat, 2005, 12, 65.

[7] E. B. Celer, M. Kruk, Y. Zuzek, M. Jaroniec. J. Mater. Chem. 16, 2006, 2824.

[8] D. Zhao, J. Sun, Q. Li, G. D. Stucky, Chem. Mater. 2000, 12, 275.

[9] P. Schmidt-Winkel, P. Yang, D. I. Margolese, B. F. Chmelka and G. D. Stucky, Adv. Mater. 1999, 11, 303.

[10] A. C. Voegtlin, F. Ruch, J. L. Guth, J. Patarin, L. Huve, Micropor. Mater. 1997, 9, 95.

[11] J. M. Kim, Y-J. Han, F. B. Chmelka and G.C. Stucky, Chem. Commun. 2000, 2437.

[12] H. Zhang, J. Sun, D. Ma, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, G. Weinberg, D. Su, and R. Schlog, J. Am. Chem. Soc, 2004, 126, 7440.

[13] J. Sun, H. Zhang, D. Ma, Y. Chen, X. Bao, A. Klein-Hoffmann, N. Pfander, D. S. Su, Chem. Commun, 2005, 5343.

[14] W-H. Zhang, L. Zhang, J. Xiu, Z. Shen, Y. Li, P. Ying, C. Li, Micropor. Mesopor. Mater. 2006, 89, 179.

[15] S. Y. Chen, S. Cheng, Chem. Mater. 2007, 19, 3041.

[16] A. G. Denkova, E. Mendes, M-O. Coppens, J. Phys. Chem. 2008, 112, 793.

[17] D. Zhao, Q. Huo, J. Feng, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, J. Am. Chem Soc. 1998, 120 6024.

[18] K. Kosuge, T. Sato, N. Kikukawa, M. Takemori, Chem. Mater. 2004, 16, 899.

[19] C. Yu, J. Fan, B.Tian, D. Zhao, Chem. Mater. 2004, 16, 889.

[20] S. Kubo, K. Kosuge, Langmuir. 2007, 23, 11761.

[21] M-C. Chao, C-H. Chang, H-P. Lin, C-Y. Tang, C-Y. Lin, J. Mater. Sci. 2009, 44, 6453.

[22] P. Linton. J-C. Hernandez-Garrido. P. A. Midgley. H. Wennerstom. V. Alfredson, Phys. Chem. Chem. Phys. 2009, 11, 10973.

[23] N. Brodie-Linder, G. Dosseh, C. Alba-Simonesco, F. Audonnet, M. Impéror-

Clerc, Mater. Chem. Phys. 2008, 108, 73-81.

[24] C. Huiyong, W. Jianghong, L. Shaojuan, X. Hongxia, Q. Yu, Adsorpt. Sci. Technol. 2009, 27, 579.

[25] A.S. Aroujo, S. A. Quintella, A.C. Coutinho, Adsorption. 2009, 15, 306.

[26] H.I. Lee, H. J Kim, G. D. Stucky, Y. Shi, C. Pak, J.M. Kim, J. Mater. Chem. 2010, 20, 8483.

[27] M. Kruk. M. Jaroniec, C.H. Ko, R. Ryoo, Chem. Mater. 2000, 12, 1961.

[28] A. Galarneau, H. Cambon, F.D. Renzo, F. Fajula, Langmuir. 2001, 17, 8328.

[29] A. Galarneau, H. Cambon, F.D. Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, New. J. Chem. 2003, 27, 73.

[30] A. Sayari, B-Y. Han, Y. Yang, J. Am. Chem. Soc. 2004,126, 14348.

[31] A. Sayari, Y. Yang, Chem. Mater. 2005, 17, 6108.

[32] P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, J. Colloid. Interf. Sci. 2005, 287, 717.

[33] P. F. Fulvio, S. Pikus, M. Jaroniec, J. Mater. Chem. 2005, 15, 5049.

[34] T. Klimova, A. Esquivel, J. Reyes, M. Rubio, X. Bokhimi, J. Aracil, Micropor. Mesopor. Mater. 2006, 93, 331.

[35] A. Sousa, K. C. Souza, S. C. Reis, R. G. Sousa, D. Windmöller , J. C. Machado, E. M. B. Sousa, J. Non-Crystal. Solids. 2008, 354, 4800.

[36] C. K. Hong, J. Lee, Y. B. Jang, T. H. Kim, J-G. Yeo, Y-S. Ahn, S. J. Chao, J. Nanosci, Nanotechnol. 2008, 8, 5471.

[37] N. Xiao, L. Wang, S. Liu, Y. Zou, C. Wang, Y, Ji, J, Song, F. Li, X, Meng, F-S. Xiao, J. Mater. Chem. 2009, 19, 661.

[38] J.L. Blin, C. Carteret, J. Phys. Chem. C. 2007, 111, 14380.

[39] B.L. Newalkar, S. Komarneni, H. Katsuki, Chem. Commun. 2000, 2389.

[40] B.L. Newalkar, S. Komarneni, Chem. Mater. 2001, 13, 4573.

[41] E. B. Celer, M. Jaroniec, J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 14408.

[42] S-C. Han, N. Jiang, D. R. Burri, K-M. Choi, S-C. Lee, S-E, Park, Stud. Surf. Sci. Catal. 2007, 165, 25.

[43] S. Shen, F. Chen, P. Shan Chow, P. Phanapavudhikul, K. Zhu, R. B. H. Tan, Micropor. Mesopor. Mat. 2006, 92, 300.

[44] L. Omer, S. Ruthstein, D. Goldfarb, Y. Talmon. J. Am. Chem. Soc. 2009, 131 12466.

[45] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. LeCalvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujol, Z. Gan, G. Hoatson, Magn. Reson. Chem, 2002, 40, 70.

[46] G. Hartmeyer, silices de précipitation: traitements hydrothermaux et de fluoration. Thèse présentée à l'Université de Haute Alsace, 2005.

CHAPITRE IV:

ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU TENSIOACTIF OCCLUS DANS LA POROSITÉ DE SMO DE TYPE SBA-15

CHAPITRE IV : ÉTUDE DE L'ÉLIMINATION DU TENSIOACTIF OCCLUS DANS LA POROSITÉ DE SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO) DE TYPE SBA-15

IV-1-ÉTAT DE L'ART 100

IV-1-1-Élimination du tensioactif par extraction chimique 100

IV-1-2-Élimination du tensioactif par extraction chimique suivie d'une calcination 103

IV-1-3-Élimination du tensioactif par calcination 104

IV-2-EXTRACTION CHIMIQUE 107

IV-2-1-Protocoles d'extraction 107

IV-2-2-Caractérisation 109

A-Diffraction de rayons X 109

B-Analyses thermogravimétriques 110

C-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 111

D-Spectroscopie RMN du ^{13}C à l'état solide 115

IV-3-CALCINATION 118

IV-3-1-Résumé de la publication 118

IV-3-2-Publication : Flash induction calcination : a powerful tool for total template removal and fine tuning of the hydrophobic/hydrophilic balance in SBA-15 type silica 119

IV-4-CONCLUSION 130

Références bibliographiques 131

La synthèse de SMO se fait en présence d'un composé organique dont le rôle est de structurer le réseau inorganique de silice. Le matériau brut de synthèse contient donc le structurant organique occlus dans la porosité. Certaines applications nécessitent de libérer la porosité ce qui peut être fait soit par extraction chimique soit par calcination ou en combinant les deux. L'extraction chimique se fait en solution à température ambiante ou à chaud. Selon, la nature de la solution utilisée (solvant, acide, agent oxydant…) le tensioactif va se solubiliser ou se décomposer. De même, la calcination permet la décomposition du tensioactif en le brûlant.

L'objectif de cette étude est de réussir à éliminer totalement le tensioactif (le Pluronic P123 [$POE_{20}POP_{70}POE_{20}$]) de SMO de type SBA-15 tout en préservant une quantité élevée de silanols en vue d'une fonctionnalisation par un greffage post-synthèse.

Dans un premier temps certaines méthodes d'élimination du tensioactif décrites dans la littérature ont été testées. La difficulté de mise en œuvre et surtout les problèmes d'extraction incomplète nous ont conduit à nous intéresser à la calcination puis à développer notre propre méthode de calcination, rapide (15 min) et efficace même à basse température (300 °C).

Ce chapitre présente les protocoles d'élimination du tensioactif suivis ainsi que les caractéristiques physico-chimiques des matériaux obtenus une fois la porosité libérée. Une attention particulière sera portée à la teneur en silanols paramètre capital si l'on souhaite fonctionnaliser la SMO.

IV-1- ÉTAT DE L'ART

Les premières méthodes d'élimination du tensioactif à partir de SMO ont été proposées en 1992 par les chercheurs de Mobil [1]. Ils ont suggéré une méthode de calcination des SMO de type MCM-41 en deux étapes afin d'éviter l'effondrement de la structure. La première étape consiste à laisser le matériau une heure sous un flux d'azote à 540 °C pour décomposer le tensioactif suivie de 6 h de calcination sous air à la même température pour les brûler. Cette procédure multi-étapes a été simplifiée par la suite en réalisant une calcination à 550 °C avec une montée en température relativement lente de 1 à 2 °C/min, puis à la maintenir à 550 °C pendant 4 à 6 h [2]. Cette méthode est certes efficace quant à l'élimination du tensioactif, mais modifie la structure, la texture, le degré de condensation du matériau et donc sa teneur en silanols. De plus, la calcination est inappropriée pour certains matériaux, comme les matériaux fonctionnalisés (puisqu'elle va entraîner la décomposition des groupements organiques fonctionnels) ou les oxydes amorphes organisés (puisqu'elle va engendrer l'effondrement partiel de la structure à base d'oxyde titane à 350 °C [3]). En outre, elle présente l'inconvénient de ne pas permettre le recyclage du structurant organique. Par conséquent, plusieurs auteurs ont essayé d'autres alternatives pour à la fois libérer la porosité, préserver la structure, la texture et la teneur en silanols du matériau et même recycler le tensioactif. L'extraction chimique était la solution idéale car c'est une méthode plus douce comparée à la calcination et qui permet d'enlever le structurant organique tout en préservant les propriétés du matériau [4].

Dans la suite de ce travail, seuls les travaux rapportant l'élimination du tensioactif des SMO synthétisées avec du Pluronic (tensioactif non ionique) et tout particulièrement la SBA-15 seront présentés.

Le paragraphe suivant regroupe les trois méthodes d'élimination du tensioactif généralement utilisées. Premièrement, l'extraction chimique ensuite la combinaison extraction chimique et calcination et enfin la calcination.

IV-1-1- Élimination du tensioactif par extraction chimique

Cette méthode d'élimination du tensioactif se fait avec différentes solutions, à différentes températures. En effet, le processus d'extraction du tensioactif dépend de la nature de la solution utilisée. Les travaux présentés dans cette partie seront classés selon le processus d'extraction.

- **Extraction avec un solvant (avec ou sans acide)**

En 1998, Zhao et al. ont suggéré l'extraction à l'éthanol sous reflux comme une alternative permettant de libérer complètement la porosité de SMO de type SBA-15 [5]. Cependant, aucune précision n'est donnée sur les caractéristiques des matériaux après extraction ni sur le contrôle de l'efficacité de l'extraction. Cette méthode présente l'avantage de préserver le tensioactif qui ne se décompose pas suite à ce traitement ce qui permet de le recycler pour synthétiser des SMO de type SBA-15.

En 2000, Margolese et al. ont utilisé l'extraction à l'éthanol sous reflux pendant 24 h pour éliminer le tensioactif de SMO de type SBA-15 fonctionnalisée par co-condensation avec du mercaptopropyltrimethoxysilane [6]. Ce protocole d'extraction est inspiré de celui proposé par Chen et al. [7] pour l'élimination du tensioactif de SMO de type MCM-41. Cependant, l'emploi d'acide chlorhydrique n'est pas nécessaire car le tensioactif étant non ionique l'interaction tensioactif/charpente n'est pas électrostatique et donc la présence de charge H^+ n'est pas nécessaire pour compenser celle du tensioactif.

En 2003, Grieken et al. ont procédé à l'extraction du tensioactif de SMO de type SBA-15 avec du CO_2 supercritique [8]. Ils ont étudié l'effet de la température (60, 90 et 110 °C) et de la pression (125, 140 et 210 atm) sur l'efficacité de l'extraction. Jusqu'à 79% du tensioactif est éliminé. D'après ces auteurs, cette méthode présente relativement le même % d'efficacité que celui de l'extraction par éthanol sous reflux pendant 24 h. L'élimination du tensioactif a été vérifiée par des analyses thermogravimétriques. L'extraction avec un mélange CO_2 supercritique et éthanol à 90 °C à une pression de 130 atm augmente l'efficacité de l'extraction à 81%. L'extraction avec cette dernière méthode présente un matériau ayant des caractéristiques texturales (surface spécifique de 680 m^2/g, un diamètre de pore de 85 Å et un volume poreux total de 1,10 cm^3/g) et une teneur en silanols (Q_3/Q_4=0,42) plus importante que celles du produit calciné (600 m^2/g, 80 Å, 0,92 cm^3/g et Q_3/Q_4=0,14).

En 2005, Wei et al. ont proposé d'extraire le tensioactif d'une SMO de type SBA-15 fonctionnalisée par du mercaptopropyltrimethoxysilane par la méthode Soxhlet avec l'éthanol durant 24 h [9] (aucune comparaison n'a été faite avec d'autres méthodes d'élimination du tensioactif).

D'autres chercheurs ont proposé l'extraction par digestion microonde comme alternative plus rapide (traitement de quelques minutes) et toujours aussi efficace comparé à l'extraction sous reflux ou avec la méthode Soxhlet dans l'éthanol.

Une digestion microonde en présence d'éthanol et d'hexane pendant une durée très courte de 2 min a été suggérée par Lai et al. [10]. La procédure doit être répétée trois fois afin

d'éliminer complètement le tensioactif de SMO de type SBA-15. La puissance du four microonde est de 100 watt, mais la température n'est pas précisée. L'efficacité de l'extraction a été confirmée par spectroscopie infrarouge. Cette méthode fournit un matériau avec une surface spécifique (1000 m^2/g) et une teneur en silanols (7,8% perte de masse par ATG) plus importante comparée au matériau calciné (560 m^2/g et 4,7%).

- **Extraction par oxydation**

En 2002, Tian et al. ont présenté l'extraction du tensioactif par digestion microonde rapide (deux minutes) en présence d'acide nitrique et d'eau oxygénée à 200 °C [11]. Dans ce cas, le tensioactif va s'oxyder en présence d'acide et d'eau oxygénée à haute température (200 °C) et pression (1,3 MPa). La puissance du four microonde est de 1200 Watt. L'extraction totale du tensioactif a été vérifiée par spectroscopie infrarouge et par analyse élémentaire. La digestion microonde, selon les auteurs, préserve les silanols de surface. Les résultats d'analyse RMN ^{29}Si montrent qu'en effet le rapport Q_3/Q_4 est de 49% après la digestion microonde alors qu'il est de 62% pour le matériau brut et de 18% pour le matériau calciné.

La décomposition par oxydation avec de l'eau oxygénée à 20% à 130 °C pendant 6 h du tensioactif de SMO de type SBA-15 a été effectuée par Yang et al. [12]. Ils ont remarqué que la durée du traitement est un facteur important quant à l'efficacité de l'extraction et a aussi un impact sur les caractéristiques physico-chimiques du matériau. L'élimination totale du tensioactif a été vérifiée par spectroscopie infrarouge. La méthode proposée génère une surface spécifique de 869 m^2/g, un volume microporeux de 0,15 cm^3/g supérieurs aux valeurs obtenues suite à une calcination classique (760 m^2/g et 0,10 cm^3/g) (aucune précision sur la température et la durée de la calcination n'a été faite). De plus, une densité de silanols plus importante que celle obtenue après calcination a été observée après comparaison des intensités relatives des bandes de vibration des silanols obtenues par spectroscopie infrarouge.

- **Extraction par oxydation et décomposition photochimique**

Xiao et al. ont proposé une méthode qui combine le traitement à l'eau oxygénée diluée et l'irradiation à l'Ultraviolet (UV) pour libérer la porosité de SMO de type SBA-15 en 3 à 4 h à température ambiante [13]. La lampe UV avait une puissance de 100 Watt et une longueur d'onde de 254 nm. En effet, l'irradiation UV va couper les liaisons C-C du structurant organique et l'eau oxygénée va oxyder les résidus carbonés. De même, l'efficacité du traitement a été prouvée par spectroscopie infrarouge. Il a été montré que l'élimination du tensioactif sous condition acide est plus complète que sous conditions basique et neutre. Le

pH de la solution d'eau oxygénée joue un rôle important au cours de cette réaction. Un rapport de Q_3/Q_4 de 65, 17 et 45% a été obtenu respectivement pour l'échantillon brut, calciné et traité par UV/H_2O_2. Ce traitement semble efficace et permet de diminuer la durée de l'extraction.

Pour conclure, il est clair que les méthodes d'extraction chimique sont plus difficiles à mettre en œuvre que la calcination car elles se font souvent en plusieurs étapes, après extraction il faut filtrer, laver et sécher le produit. Dans certains cas il est nécessaire de répéter deux ou trois fois l'extraction pour éliminer tout le tensioactif. De plus, l'extraction chimique peut être une opération dangereuse, qui ne respecte pas l'environnement compte tenu de l'utilisation d'acides forts et/ou de solutions oxydantes à haute température et c'est aussi une méthode énergivore (chauffage lors du traitement souvent pour des longues durées et lors du séchage du produit). De plus, la littérature montre que l'extraction chimique ne réussit pas toujours à éliminer complètement le tensioactif [14]. Souvent, seuls les mésopores sont libérés mais les micropores restent obstrués par le tensioactif.

Afin de libérer complètement la porosité de SMO de type SBA-15, la combinaison de l'extraction chimique et de la calcination a été essayée.

IV-1-2- Élimination du tensioactif par extraction chimique suivie d'une calcination

Kruk et al. ont présenté une méthode qui regroupe l'extraction chimique et la calcination pour éliminer complètement le tensioactif de SMO de type SBA-15 [4]. Le matériau brut a été mis en suspension dans un mélange d'éthanol et d'acide chlorhydrique pendant 30 min (aucune précision quant à la température d'extraction). Après filtration et séchage le produit a subi une calcination à 550 °C sous air pendant 4 h. Il semble que le tensioactif en liaison hydrogène et en interaction électrostatique avec la charpente silicique, va plutôt former des liaisons hydrogène avec l'éthanol. De ce fait, le tensioactif va migrer en solution et les pores vont être libérés.

Ensuite, Yang et al. ont proposé une autre alternative pour générer consécutivement les mésopores et les micropores dans une SMO de type SBA-15 [15]. Pour cela, une première extraction avec du H_2SO_4 à 48% sous reflux pendant 24 h va permettre de libérer dans un premier temps les mésopores. L'acide sulfurique va décomposer le tensioactif par un clivage de la liaison éther. Cette étape est suivie par une calcination à 200 °C sous air qui va permettre de libérer les micropores. Cette faible température de calcination a permis d'obtenir des matériaux avec de larges mésopores et de plus grands micropores [16]. Dans une étude précédente, ces auteurs ont traité des SMO de type SBA-15 fonctionnalisées, par co-

condensation avec des groupements cyanoéthyltriethoxysilane, avec de l'acide sulfurique sous reflux pendant 24 h afin de libérer la porosité et oxyder les groupements cyanure pour obtenir des SMO de type SBA-15 fonctionnalisées par des groupements carboxylates [15].

Puis, Grudzein et al. ont étudié la stabilité thermique de SMO de type SBA-16 (synthétisée à partir du Pluronic F127 tensioactif appartenant à la même famille que celle du P123), brut ou ayant subi une extraction, après une calcination entre 350 et 900 °C pendant 4 h. L'extraction a été réalisée avec un mélange d'éthanol à 95% et d'acide chlorhydrique à 36% sous reflux [17]. Ce traitement a été répété trois fois. L'ajout de l'acide chlorhydrique va améliorer la réticulation de la charpente et minimiser l'effet de l'élimination du tensioactif sur la mésostructure [18]. De large pore, un volume poreux élevé et une plus grande stabilité thermique ont été obtenus pour des échantillons ayant subi une extraction préalable à la calcination.

IV-1-3- Élimination du tensioactif par calcination

La calcination initialement réalisée à 500-550 °C pendant plusieurs heures permet une extraction totale du tensioactif mais conduit à des modifications structurales et texturales (contraction du réseau) et à la déshydroxylation partielle (faible taux de silanols). Les conditions du traitement thermique ont été modifiées par plusieurs chercheurs afin de limiter les inconvénients. C'est pourquoi, l'influence de la température, de la vitesse de chauffe et de la durée de la calcination ont été étudiées. Les résultats de ces études sont présentés dans ce paragraphe.

Kleitz et al. ont suivi *in situ* par diffraction de rayons X et thermogravimétrie couplée à un spectromètre de masse l'évolution de différentes SMO synthétisées à partir de différents types de tensioactif en fonction du traitement thermique appliqué [19]. Ils ont remarqué que l'élimination du tensioactif se fait étape par étape. Dans le cas de SMO de type SBA-15, l'élimination du tensioactif se fait à faible température (280 °C) en une simple étape d'oxydation puis les résidus des espèces carbonées et d'eau sont éliminés lors d'un chauffage à des températures comprises entre 300 et 550 °C.

Quelques années plus tard, Bagshaw et al. ont étudié l'effet de la vitesse de chauffage, en la variant de 2 à 100 °C/min (pour atteindre une vitesse de chauffe aussi rapide que 100 °C/min le matériau brut est introduit dans un four préchauffé) pour atteindre une température de calcination de 600 °C, sur les caractéristiques structurales et texturales de différents types de SMO [20]. Leurs travaux montrent, qu'il est possible d'ajuster la structure des mésopores

en contrôlant ce paramètre. En effet, pour les SMO de type SBA-15 et MSU-X la calcination peut être effectuée à faible température. Ils suggèrent, qu'il est possible de calciner des SMO de type SBA-15 à des températures comprises entre 200 et 300 °C pour laisser en retour un grand nombre de silanols.

Bérubé et al. ont étudié l'influence de l'élimination du tensioactif de SMO de type SBA-15 par calcination sous air ou par dégradation sous atmosphère inerte à différentes températures [21]. Ils obtiennent dans le cas où des traces de résidus carbonés sont tolérées une SMO de type SBA-15 avec une surface spécifique de 1120 m^2/g après calcination sous air à 270 °C. Par contre, il est possible d'avoir une SMO de type SBA-15 sans résidus carbonés mais avec une structure qui s'est contractée et une plus faible surface spécifique de 900 m^2/g après une calcination sous air à 575 °C.

Pour conclure quant à la calcination, il s'agit d'une méthode efficace mais coûteuse en énergie car des températures de calcination élevées pour de longues durées de 4 à 6 h sont utilisées. Par ailleurs, il faut trouver un juste milieu entre la température de calcination et la vitesse de chauffe qui permettent d'éliminer le tensioactif sans altérer la structure, la texture ni la teneur en silanols du matériau. Les auteurs montrent que la calcination affecte considérablement les propriétés structurales (contraction du réseau) et texturales (surface spécifique, volume poreux…) mais aussi la teneur en silanols qui sera d'autant plus faible que la température de calcination sera élevée.

Le Tableau IV.1 rassemble les différentes méthodes d'extraction du tensioactif présentées ci-dessus ainsi que les principaux résultats obtenus avec ces méthodes.

Tableau IV.1 : Récapitulatif des différentes méthodes d'extraction du tensioactif utilisées ainsi que les principaux résultats obtenus avec ces méthodes

Méthode d'élimination du tensioactif	Type de solution	Conditions (mode de chauffage, T, pression , initiateur…)	Références	Principaux résultats
Extraction chimique	Éthanol	Reflux (78 °C) pendant 24 h	[5]	Le P123 ne se décompose pas suite à cette extraction.
Extraction chimique	CO_2 supercritique (avec ou sans éthanol)	Extraction avec un fluide supercritique 125≤p≤210 atm et 60≤T≤110 °C, pendant 24 h	[8]	S_{BET}, D et V_p sont supérieurs à ceux obtenus après calcination. Un rapport Q_3/Q_4 trois fois plus important que celui du matériau calciné.
Extraction chimique	Éthanol	Soxhlet, pendant 24 h	[9]	
Extraction chimique	Éthanol et hexane	Chauffage microonde (puissance 100 watt), pendant 2 min. La procédure doit être répétée trois fois	[10]	Après extraction une S_{BET} de 1000 m²/g et une teneur en silanols de 7,8% (déterminée par ATG) ont été obtenus. Alors que, le matériau calciné présente une S_{BET} de 560 m²/g et une teneur en silanols de 4,7%.
Extraction chimique	Acide nitrique et eau oxygénée	Chauffage microonde (température 200 °C, pression 1,3 MPa, puissance 1200 watt), pendant 2 min	[11]	Un rapport Q_3/Q_4 de 49% a été obtenu après extraction alors que, le produit brut avait 62% et le calciné avait 18%.
Extraction chimique	Eau oxygénée	Traitement de 6 h à 130 °C	[12]	S_{BET}, V_{mic} et une teneur en silanols supérieurs à ceux du matériau calciné
Extraction chimique	Eau oxygénée	Irradiation Ultraviolet pendant 3 à 4 h à température ambiante (pH acide)	[13]	Un rapport Q_3/Q_4 de 45% a été obtenu après extraction alors que le produit brut avait 65% et le calciné avait 17%
Extraction chimique + Calcination	Éthanol et acide chlorhydrique	30 min d'extraction calcination sous air à 550 °C pendant 4 h	[4]	Un simple lavage à l'eau permet de rendre les mésopores accessibles.
Extraction chimique + Calcination	Acide sulfurique	Reflux pendant 24 h Calcination sous air à 200 °C	[15,16]	L'extraction par le H_2SO_4 permet de libérer les mésopores et la calcination à 200 °C élimine le tensioactif présent dans les micropores.
Extraction chimique + Calcination	Éthanol et acide chlorhydrique	Extraction répétée trois fois calcination sous air entre 350 et 900 °C pendant 4 h	[17]	Une extraction préalable à la calcination permet de préserver les propriétés texturales et la stabilité thermique du matériau.
Calcination	-	Suivi de l'élimination du tensioactif	[19]	Le P123 est éliminé de SMO de type SBA-15 en une seule étape d'oxydation à 280 °C, alors que les résidus des espèces carbonées et l'eau sont éliminés entre 300 et 550 °C.
Calcination	-	Effet de la vitesse de chauffe	[20]	La structure du matériau peut être contrôlée en ajustant la vitesse de chauffe.
Calcination	-	calcination sous air ou dégradation sous atmosphère inerte à différentes températures	[21]	Une SMO de type SBA-15 avec une S_{BET} de 1120 m²/g mais avec des traces de résidus carbonés a été obtenue après calcination sous air à 270 °C, alors que les résidus carbonés disparaissent totalement à 575 °C avec une diminution de S_{BET} pour atteindre 900 m²/g.

Au cours de cette étude notre but est d'éliminer le tensioactif de SMO de type SBA-15 en préservant la structure, la texture et la teneur en silanols du matériau. Pour cela, dans un premier temps nous avons reproduit certaines méthodes d'extraction chimique qui existent dans la littérature et mentionnées ci-dessus.

IV-2- EXTRACTION CHIMIQUE

Certains protocoles d'extraction chimique du P123 répertoriés dans la littérature ont été essayés sur des SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C pendant 24 h sous agitation puis vieillies à 90 °C pendant 24 h dans une étuve en statique. A la fin de la synthèse, le matériau est filtré, lavé à l'eau distillée et séché à l'étuve à 70 °C pendant 48 h. Après extraction, chaque matériau a été caractérisé par diffraction de rayons X, analyses thermogravimétriques, manométrie d'adsorption/désorption d'azote et spectroscopie RMN ^{13}C à l'état solide. Ce paragraphe présente l'ensemble des résultats obtenus.

IV-2-1- Protocoles d'extraction

1-Le protocole d'extraction avec HCl/éthanol sous reflux a été inspiré par les travaux de Kruk et al [4]: 1 g de SMO de type SBA-15 est dispersé dans un mélange contenant 200 ml d'éthanol à 96% et 4 ml d'acide chlorhydrique à 37%. La solution est maintenue sous agitation à 250 tr/min et sous reflux pendant 7 h. A la fin de la réaction le mélange est filtré sur Buchner, lavé avec 50 ml d'éthanol et séché à l'étuve à 70 °C pendant une nuit.

2-Le protocole d'extraction avec du H_2SO_4 sous reflux a été inspiré par les travaux de Yang et al. [15] : 500 mg de SMO de type SBA-15 sont dispersés dans 50 ml d'acide sulfurique à 60%. La solution est maintenue sous agitation à 250 tr/min et sous reflux pendant 7 h. Le produit est récupéré par centrifugation. En effet, il est impossible de filtrer sur Büchner car l'acide sulfurique attaque le papier filtre. Une poudre de couleur grise a été récupérée après lavage avec 30 ml d'éthanol, et séchage à l'étuve à 70 °C pendant une nuit. Cette couleur inattendue (normalement la poudre est de couleur blanche) est probablement due à des résidus carbonés non éliminés. Afin de compléter l'extraction, le produit a été calciné à 200 °C pendant 2 h avec une faible vitesse de chauffe 1,2 °C/min. Après calcination le produit a toujours une couleur grise.

3-Le protocole d'extraction avec H_2O_2 sous irradiation Ultraviolet (UV) a été inspiré par les travaux de Xiao et al. [13] : 600 mg de SMO de type SBA-15 sont dispersés dans un mélange contenant 56 ml d'eau distillée et 4 ml d'eau oxygénée à 30%. Une goutte de HCl à 37% a été ajoutée au mélange pour ajuster le pH de la solution à 3,5. La solution est transvasée dans un réacteur en quartz, une lampe UV (longueur d'onde 254 nm) a été placée au milieu de ce réacteur et une circulation d'eau a été assurée pour refroidir le montage. Après 6 h d'irradiation le produit est filtré sur Büchner, lavé avec 50 ml d'éthanol et séché à 70 °C pendant une nuit.

4-Le protocole d'extraction avec H_2O_2 en présence d'une solution diluée de HCl sous irradiation Ultraviolet (UV) [13] : 600 mg de SMO de type SBA-15 sont dispersés dans un mélange contenant 56 ml d'eau distillée, 4 ml d'eau oxygénée à 30% et 120 ml d'une solution de HCl de concentration 0,01 M. Le pH du mélange après dispersion du matériau brut est égal à 2. La solution a été transvasée dans un réacteur en quartz, une lampe UV (longueur d'onde 254 nm) a été placée au milieu du réacteur et une circulation d'eau a été assurée pour refroidir le montage. Après 6 h d'irradiation le produit est filtré sur Büchner, lavé avec 50 ml d'éthanol et séché à 70 °C pendant une nuit.

5-Le protocole d'extraction avec H_2O_2/HNO_3 sous irradiation microonde a été inspiré par les travaux de Tian et al. [11] : 600 mg de SMO de type SBA-15 sont dispersés dans un mélange contenant 4 ml d'eau oxygénée à 30% et 6 ml d'acide nitrique à 65%. La solution est répartie dans 4 autoclaves. Le four microonde avait une puissance de 1200 watt, une pression limite de 60 bars et une vitesse de montée en pression de 0,5 bar/s, ce qui correspond à une température de 200 °C. La durée totale du traitement est de 10 min. Pour récupérer le produit, une filtration sur Büchner, suivie d'un lavage avec 20 ml d'eau distillée et d'un séchage à 70 °C pendant une nuit ont été effectués.

6-Le protocole d'extraction avec éthanol/hexane sous irradiation microonde a été inspiré par les travaux de Lia et al. [10]: 400 mg de SMO de type SBA-15 sont dispersés dans un mélange contenant 40 ml d'éthanol à 96% et 40 ml d'hexane. Le mode de chauffage ainsi que le protocole de récupération du solide sont les mêmes que précédemment.

Afin de comparer les performances de ces différentes méthodes d'extraction chimique, les échantillons ont été caractérisés par analyse thermogravimétrique pour vérifier si

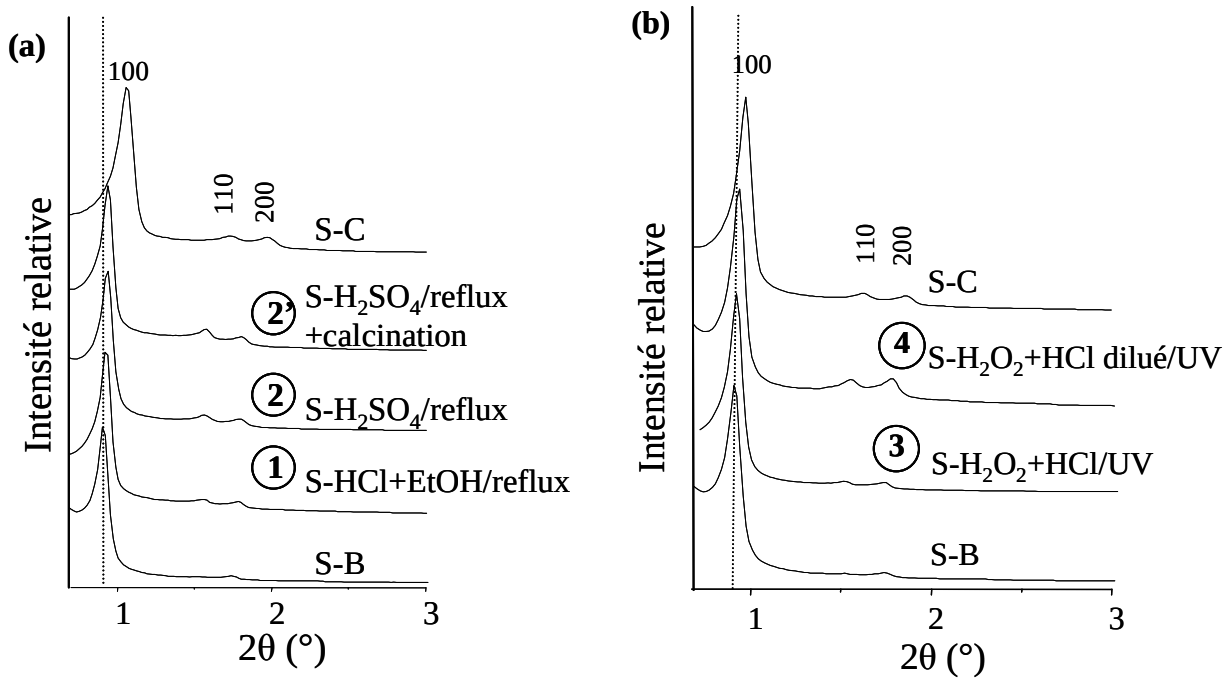
l'élimination du P123 est totale ou partielle. Dans certains cas, la spectroscopie RMN du ^{13}C à l'état solide a été utilisée pour détecter la présence résiduelle du P123 et déterminer la nature des espèces présentes au sein du matériau. De plus, l'influence de la méthode d'extraction sur les propriétés structurales et texturales du matériau a été évaluée par diffraction de rayons X et manométrie d'adsorption/désorption d'azote.

IV-2-2- Caractérisation

A- Diffraction de rayons X

La Figure IV.1 présente les diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 ayant subi une extraction chimique selon les six méthodes exposées au paragraphe IV-2-1.

Les diffractogrammes des échantillons brut et calciné à 500 °C pendant 4 h sont présentés pour comparaison.



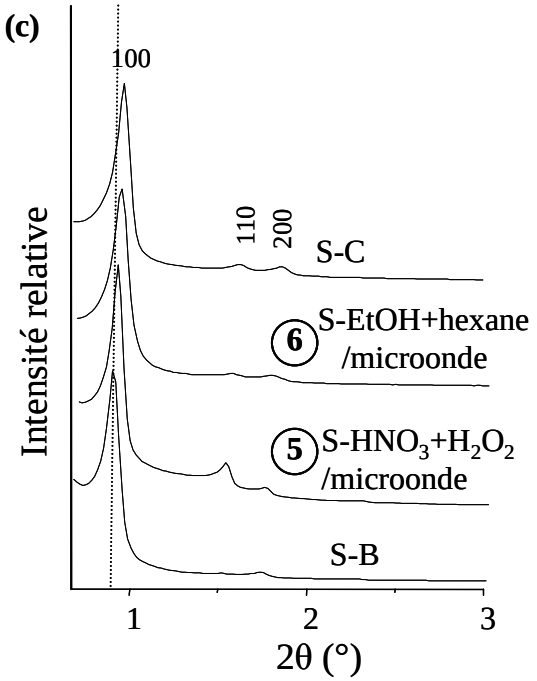


Figure IV.1 : Diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 ayant subi (a) une extraction sous reflux, (b) sous irradiation UV ou (c) par chauffage microonde

Quel que soit le type de traitement, les échantillons présentent trois réflexions (100), (110) et (200) caractéristiques d'un arrangement hexagonal correspondant au groupe d'espace P6mm. Par conséquent, la structure ne s'effondre pas après extraction. Il est clair que l'extraction chimique ne conduit pas à une contraction du réseau aussi importante que celle engendrée par la calcination.

Les valeurs du paramètre de maille *a* sont reportées dans le Tableau IV.2.

Pour confirmer l'extraction totale ou partielle du tensioactif, des analyses thermogravimétriques et RMN du ^{13}C à l'état solide ont été réalisées.

B- Analyses thermogravimétriques

Les valeurs de perte de masse obtenues pour une température supérieure ou égale à 150 °C sont représentées sur le Tableau IV.2. Elles correspondent au phénomène de déshydroxylation auquel s'ajoute la décomposition du tensioactif si l'extraction est incomplète.

A T≥150 °C la perte de masse relative à la décomposition du structurant organique pour un échantillon brut est égale en moyenne à 41%. Pour un échantillon calciné, nous avons observé une perte de masse qui correspond à la déshydroxylation des silanols de 2,8% en moyenne.

Les échantillons ayant subi une extraction chimique révèlent une perte de masse importante allant de 14,7 à 47%. La perte de masse de l'échantillon S-H_2SO_4/reflux est légèrement supérieure à la perte de masse d'un échantillon brut. Cela est dû probablement à la

décomposition, en plus du tensioactif et des résidus carbonés, de sulfates provenant de l'acide sulfurique. Ces pertes de masse élevées indiquent la présence de tensioactif au sein du matériau. Par contre, l'échantillon S-HNO_3+H_2O_2/Microonde présente une très faible perte de masse de 4,1% qui est proche de celle d'un échantillon calciné.

Pour conclure, seule l'extraction avec un mélange de HNO_3 et de H_2O_2 sous chauffage microonde élimine complètement le tensioactif de SMO de type SBA-15, alors que les autres méthodes ont échouées à le faire.

D'une manière générale, les résultats ATG montrent que l'élimination du P123 dépend de la nature de la solution d'extraction et de la méthode de chauffage. Pour mieux comprendre l'effet de ces deux paramètres sur la texture du matériau, nous avons réalisé des mesures de manométrie d'adsorption/désorption d'azote sur les échantillons traités.

C- Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

La Figure IV.2 présente les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des différents échantillons ainsi que celle du matériau calciné pour comparaison. Nous avons choisi de représenter les échantillons ayant la plus faible perte de masse (T≥150 °C) de chacune des méthodes de chauffage (reflux, reflux+calcination, irradiation UV) utilisée. Sauf, dans le cas du chauffage microonde où nous avons présenté le S-EtOH+Hexane/Microonde (l'échantillon qui n'a pas la plus faible perte de masse) car l'échantillon S-HNO_3+H_2O_2/Microonde donne un résultat différent de tous les autres échantillons et donc sera présenté séparément par la suite (pages 114 et 115).

Les caractéristiques texturales, telles que la surface spécifique, le diamètre de pore, le volume poreux total ainsi que le paramètre de maille *a* et la perte de masse déterminée pour T≥150 °C sont rassemblées dans le Tableau IV.2.

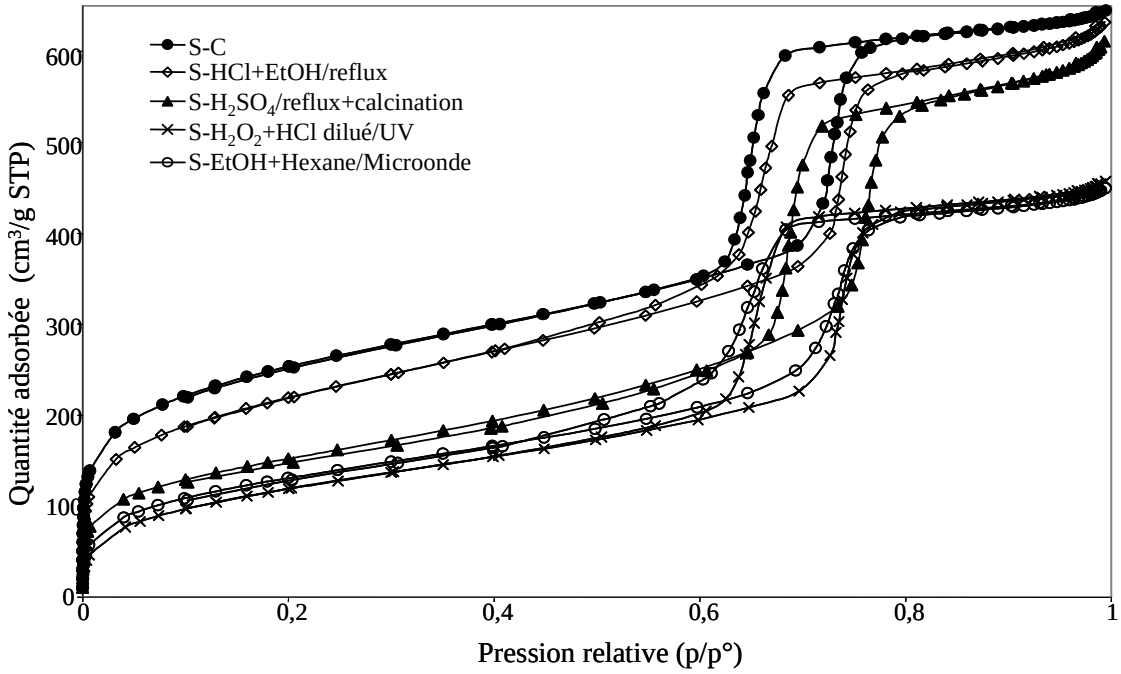


Figure IV.2 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des SMO de type SBA-15 ayant subi une extraction chimique et la SMO de type SBA-15 calcinée

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons sont de type IV avec une hystérèse de type H1. L'extraction chimique conduit à des matériaux qui présentent une quantité adsorbée (comparaison de la hauteur du domaine de pression relative compris entre 0,2 et 0,6 p/p° avant la condensation capillaire) plus faible que le matériau calciné. Les échantillons ayant subi une extraction sous irradiation UV ou chauffage microonde présentent une quantité adsorbée de moitié égale à celle d'un matériau calciné. L'échantillon ayant subi une extraction par HCl+EtOH sous reflux présente des caractéristiques texturales proches de celles de l'échantillon calciné, suivi par l'échantillon qui a subi une extraction par H_2SO_4 sous reflux et une calcination à 200 °C.

Tableau IV.2 : Caractéristiques structurales, texturales et perte de masse des SMO de type SBA-15 ayant subi une extraction chimique et SMO de type SBA-15 calcinée

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	t (Å)	a (Å)	Perte de masse% [c]
S-B[a]									108	42,0
S-HCl+EtOH/reflux	790	119	74	63	0,89	0,60	0,29	36	108	14,7
S-H_2SO_4/reflux	468	71	80	66	0,72	0,60	0,12	31	107	47,0
S-H_2SO_4/reflux +calcination	551	102	80	68	0,84	0,66	0,18	31	107	14,9
S-C[a]	870	130	72	59	0,90	0,72	0,18	26	94	2,0
S-B[b]									111	40,7
S-H_2O_2+HCl/UV	358	37	74	62	0,57	0,40	0,17	43	111	33,5
S-H_2O_2+HCl dilué/UV	442	57	74	62	0,66	0,52	0,14	33	108	26,7
S-HNO_3+H_2O_2/Microonde	490	109	100	82	1,09	1,09	-	13	108	4,1
S-EtOH+Hexane/Microonde	481	72	72	61	0,65	0,45	0,20	39	107	21,6
S-C[b]	908	173	72	60	0,92	0,61	0,31	35	103	3,3

a et b : Deux lots de SMO de type SBA-15 ont été utilisés faute de quantité de matériau brut, ces deux matériaux ont été synthétisés avec les mêmes réactifs en suivant le même protocole.
c : Une perte de masse déterminée pour T≥150 °C.

Ce tableau montre que, d'une manière générale, la méthode d'extraction du tensioactif donne lieu à une surface spécifique (S_{BET}), un volume poreux total (V_p), un volume mésoporeux (V_{mes}) et un paramètre C_{BET} plus faible que ceux de l'échantillon calciné. Alors que, le diamètre (D) déterminé par la méthode BdB ou BJH à partir de la branche de désorption, le volume microporeux (V_{mic}), l'épaisseur des parois (t) et le paramètre de maille *a* sont plus élevés comparé à l'échantillon calciné. Sauf, dans le cas de l'échantillon S-HNO_3+H_2O_2/Microonde, où V_p est plus élevé alors que t est plus faible que ceux de l'échantillon S-C avec disparition des micropores.

Ces faibles caractéristiques texturales sont certainement dues à la présence du tensioactif et/ou des résidus carbonés au sein des pores du matériau.

Influence de l'extraction sous reflux : Nous avons constaté que l'extraction avec l'acide chlorhydrique et l'éthanol permet d'obtenir un matériau avec S_{BET}, C_{BET}, V_p, V_{mic} et t légèrement inférieurs et un D légèrement supérieur à la SMO de type SBA-15 calcinée. L'extraction par l'acide sulfurique n'est pas vraiment efficace. Comparé à l'échantillon calciné la S_{BET} et le C_{BET} ont été divisés par deux, le V_p est réduit d'au moins 20%, le V_{mic} d'au moins 67%. D'autre part, un D plus large est observé ce qui a engendré une diminution de t. La calcination à 200 °C de ce dernier échantillon engendre une légère augmentation du

S_{BET}, C_{BET}, V_p, V_{mic}, mais ces valeurs restent très faibles comparées à celles obtenues après calcination classique.

Influence de l'extraction sous irradiation UV : L'extraction avec l'eau oxygénée en présence d'acide chlorhydrique ne permet pas d'éliminer tout le tensioactif présent dans les pores du matériau. En effet, nous avons noté une baisse d'environ 60% de la $S_{BET,}$ une très faible valeur du paramètre C_{BET}, une baisse du V_p de 35%, et un V_{mic} de moitié plus faible comparé à l'échantillon calciné. Par contre, le D et le t restent inchangés. L'extraction en présence d'acide chlorhydrique dilué permet d'augmenter légèrement la S_{BET}, le C_{BET} et le V_p. Mais, contrairement à ce qui était attendu le V_{mic}, le t et le *a* sont plus faibles que ceux de l'échantillon S-H_2O_2+HCl/UV.

Influence de l'extraction sous radiation microonde : La digestion microonde en présence d'acide nitrique et d'eau oxygénée fournie un matériau avec une S_{BET} d'environ la moitié d'une SMO de type SBA-15 calcinée. Un faible C_{BET} comparé à celui de l'échantillon calciné. A l'inverse, D et V_p sont anormalement élevés, ils sont même plus élevés que ceux de l'échantillon calciné. Ainsi, puisque D est très élevé le t lui est très faible. En revanche, l'extraction à l'aide d'éthanol et d'hexane, présente une S_{BET} et un C_{BET} de moitié plus faible que l'échantillon calciné et environ un tiers en moins de V_p et de V_{mic}. Le D et le t quant à eux sont très proches des valeurs obtenues pour le produit calciné.

Comme nous l'avons précisé précédemment l'échantillon S-HNO_3+H_2O_2/Microonde présente des caractéristiques différentes que celles des autres échantillons ayant subi une extraction chimique. Le S-HNO_3+H_2O_2/Microonde présente des pics de diffraction plus intenses, en particulier les deux pics des réflexions (110) et (200), comparé à l'échantillon calciné (Figure IV.1). Une faible perte de masse ainsi qu'un diamètre de pore et un volume poreux total plus importants que l'échantillon calciné ont été obtenus. Par contre, la surface spécifique est plus faible et reste comparable aux autres échantillons. La superposition des isothermes adsorption/désorption d'azote de S-HNO_3+H_2O_2/Microonde et de S-C sur la Figure IV.3 nous éclaire sur ces changements texturaux.

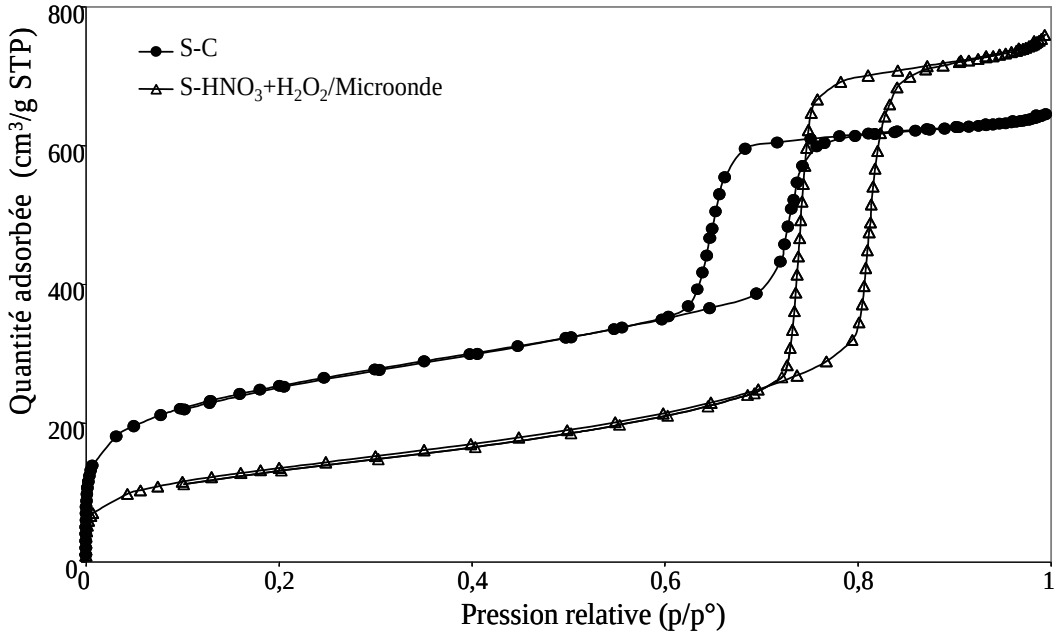


Figure IV. 3 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote de S-HNO_3+H_2O_2/Microonde et de la SMO de type SBA-15 calcinée (S-C)

Effectivement, l'isotherme de S-HNO_3+H_2O_2/Microonde est différent de celui de S-C. Nous avons observé un décalage de l'hystérèse vers les valeurs élevées de pression relative (p/p°) et une diminution de la quantité adsorbée (comparaison de la hauteur du domaine de pression relative compris entre 0,2 et 0,6 p/p° avant la condensation capillaire), ce qui explique l'augmentation de la taille de pore et la diminution de la surface spécifique, respectivement.

L'extraction avec un mélange HNO_3 et H_2O_2 en chauffant avec un four microonde permet d'éliminer complètement le tensioactif de SMO de type SBA-15 (vérifié par analyse RMN ^{13}C) mais change la structure (matériau mieux organisé) et la texture (des pores plus larges, un grand volume poreux et disparition des micropores) du matériau.

Enfin, des analyses par spectroscopie RMN du ^{13}C à l'état solide ont été réalisées pour détecter la présence résiduelle du P123 et déterminer la nature des espèces présentes au sein du matériau.

D- Spectroscopie RMN du ^{13}C à l'état solide

Les matériaux ayant subi une extraction chimique ont été également analysés par RMN du ^{13}C à l'état solide en utilisant la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique, nommée ^{1}H-^{13}C CPMAS, dans le but de confirmer la présence ou non du tensioactif ou de résidus carbonés au sein du matériau.

Les spectres RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS des échantillons brut, calciné et de deux échantillons ayant subi une extraction sous reflux par HCl+EtOH ou par H_2SO_4 sont représentés sur la Figure IV.4.

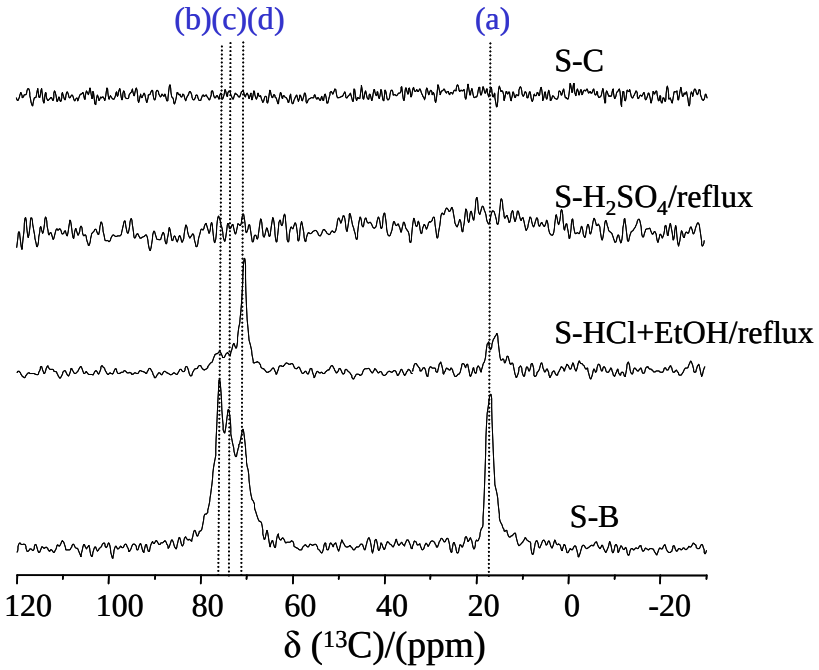


Figure IV.4 : Spectres RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS de SMO de type SBA-15 brute, ayant subi une extraction sous reflux et calcinée

Les résonances caractéristiques de l'agent structurant utilisé lors de la synthèse de SMO de type SBA-15, le Pluronic P123 de formule $[HO(CH_2CH_2O)_{20}(CH_2CH(CH_3)O)_{70}(CH_2CH_2O)_{20}H]$ sont détectées entre 10 et 80 ppm pour l'échantillon brut de synthèse (S-B). Quatre résonances ont été observées et notées a, b, c et d sur la Figure IV.4 ou IV.5. Elles correspondent respectivement aux groupements CH_3, CH_2, CH du bloc poly(oxyde de propylène) (POP) et aux CH_2 du bloc poly(oxyde d'éthylène) (POE). Les blocs POP sont localisés dans les mésopores alors que les blocs POE sont plutôt localisés dans les micropores de SMO de type SBA-15.

L'observation des résonances du carbone sur les spectres RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS des échantillons ayant subi une extraction confirme la présence du tensioactif ou de résidus carbonés au sein du matériau (Figure IV.4 et IV.5).

Le spectre de l'échantillon S-HCl+EtOH/reflux représenté sur la Figure IV.4, présente une résonance à 18 ppm large et peu intense relative aux CH_3 du bloc POP indiquant que l'extraction a permis d'enlever une majorité des groupements POP du tensioactif. Une deuxième résonance à environ 70 ppm fine et intense caractéristique des CH_2 du bloc POE est néanmoins toujours détectée. Elle confirme l'hypothèse qui présente l'extraction chimique

comme une alternative qui permet d'éliminer le tensioactif présent dans les mésopores mais qui ne réussit pas à libérer la microporosité. Par contre, l'échantillon S-H_2SO_4/reflux, ne présente qu'une petite bosse large et peu intense entre 10 et 30 ppm. Pour autant, cet échantillon a présenté une perte de matière organique déterminée par ATG de 47%. L'extraction par H_2SO_4 à chaud décompose le tensioactif par clivage des liaisons C-C ce qui donne lieu à des résidus formés principalement de carbone et d'oxygène. Ceci explique ainsi le changement de la couleur du produit signalé dans le § IV-2-1. La méthode RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS ne détecte que les carbones qui ont des protons au voisinage, c'est pourquoi le spectre ne présente pas de résonance relative au carbone.

La Figure IV.5 représente les spectres des échantillons brut, calciné ainsi que de deux échantillons ayant subi une extraction sous irradiation UV en présence de H_2O_2+HCl ou sous chauffage microonde avec du HNO_3+H_2O_2.

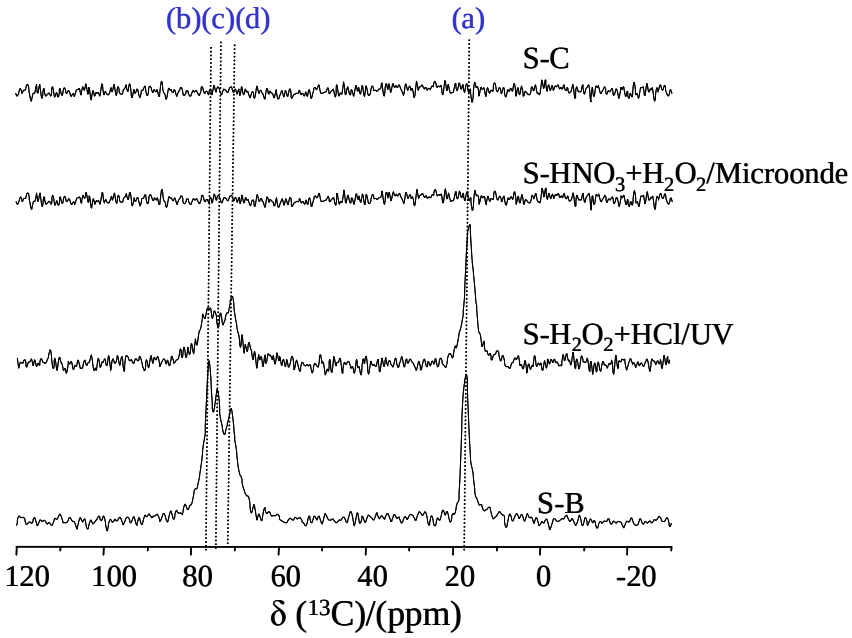


Figure IV.5 : Spectres RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS de SMO de type SBA-15 brute, ayant subi une extraction sous irradiation UV ou chauffage microonde et calinée

Le spectre RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS de l'échantillon S-H_2O_2+HCl/UV présente les mêmes résonances obtenues pour un échantillon brut mais avec un élargissement des raies et une diminution d'intensité dans le domaine entre 90 et 60 ppm. Ce type d'extraction n'est pas complet ce qui est en accord avec les résultats présentés dans le Tableau IV.2. Ensuite, comme attendu le spectre RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS de l'échantillon S-HNO_3+H_2O_2/Microonde ne présente aucune résonance car l'élimination du tensioactif est complète avec cette méthode.

En conclusion, aucune des méthodes d'extraction n'a réussi à éliminer complètement le tensioactif de SMO de type SBA-15. Sauf dans le cas de l'extraction par HNO_3 et H_2O_2 avec un chauffage microonde où l'extraction du tensioactif est totale au détriment d'une modification importante de la structure et la texture du matériau. Cette modification est due à des conditions de traitement relativement dures avec une solution d'extraction qui présente un grand pouvoir oxydant et une vitesse de chauffe très rapide.

C'est pourquoi, une nouvelle méthode qui permet de libérer complètement la porosité en préservant la structure, la texture et la teneur en silanols de SMO de type SBA-15 est désirée.

IV-3- CALCINATION

Ce travail porte sur la mise en œuvre d'une nouvelle méthode de calcination grâce au chauffage par induction, permettant une élimination totale du structurant organique emprisonné dans les pores de SMO de type SBA-15 pour une courte durée.

Au cours de cette étude, nous avons fait varier la température (de 300 à 700 °C), la durée (5, 15 min ou 4 h) et le type de four (four à moufle ou four à induction). Une comparaison avec les résultats obtenus après une calcination classique a été réalisée à chaque fois.

IV-3-1- Résumé de la publication

Cette méthode rapide et efficace a été mise au point pour une élimination complète du tensioactif de SMO de type SBA-15.

Au cours de ce travail nous avons comparé trois méthodes d'élimination du tensioactif. En effet, les calcinations ont été réalisées dans un four à moufle ou dans un four à induction en faisant varier la température (300 à 700 °C) et la durée de calcination (5 min, 15 min ou 4 h). Les matériaux calcinés ont été caractérisés par diffraction de rayons X, manométrie d'adsorption/désorption d'azote, analyse thermogravimétrique et spectroscopie RMN du ^{13}C et du ^{29}Si à l'état solide.

Les résultats DRX montrent que quelle que soit la méthode de calcination, la structure hexagonale du matériau est préservée même après une calcination à haute température. Un élargissement des raies des pics de diffraction des échantillons calcinés à 700 °C en raison de la diminution de l'organisation du matériau a été observé. De plus, on note un déplacement de la raie d_{100} vers les valeurs 2θ (°) les plus élevées en augmentant la température de calcination ce qui correspond à une contraction du réseau suite à la déshydroxylation des silanols.

Nous avons remarqué que la contraction de réseau a lieu pour $T \geq 460$ °C et qu'elle est d'autant plus importante que la durée et la température de calcination sont importantes.

L'élimination complète du tensioactif a été vérifiée par des analyses RMN ^{13}C. La calcination par induction à faible température (300 °C) et pour une courte durée (15 min) fournit un matériau avec des propriétés texturales supérieures à une SMO de type SBA-15 calcinée par la méthode conventionnelle (de 4 h à 500 °C), ainsi qu'une teneur en silanols proche d'une SMO de type SBA-15 brute de synthèse.

Par conséquent, le contrôle du caractère hydrophobe/hydrophile peut être réalisé avec un choix judicieux de la méthode, de la température et de la durée de calcination.

Cette méthode de calcination a été appliquée avec succès sur d'autres SMO de type SBA-16 (calcination dans un four à induction à 400 °C pendant 15 min) et MCM-41 (calcination dans un four à induction à 600 °C pendant 15 min).

IV-3-2- Publication

Microporous and Mesoporous Materials 147 (2012) 334–342

Contents lists available at ScienceDirect

Microporous and Mesoporous Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/micromeso

Flash induction calcination: A powerful tool for total template removal and fine tuning of the hydrophobic/hydrophilic balance in SBA-15 type silica mesoporous materials

Taissire Benamor, Laure Michelin, Bénédicte Lebeau *, Claire Marichal

Equipe Matériaux à Porosité Contrôlée (MPC), Institut de Science des Matériaux de Mulhouse (IS2M), LRC CNRS 7228, Université de Haute Alsace, ENSCMu, 3 rue Alfred Werner, 68093 Mulhouse Cedex, France

ARTICLE INFO

Article history:
Received 12 May 2011
Received in revised form 5 July 2011
Accepted 6 July 2011

Keywords:
Mesoporous silica
SBA-15
Surfactant removal
Induction calcinations
Hydrophobic/hydrophilic balance

ABSTRACT

A new rapid calcination method has been used to completely remove the organic template from SBA-15 ordered mesoporous silica, and to preserve a high number of silanol in these materials. This calcination method provided by an induction furnace was found to considerably reduce the calcination time and therefore the energy consumption associated. Moreover, adjustment of both calcination temperature and duration allowed tuning the hydrophobic/hydrophilic balance of the mesoporous SBA-15 silica materials. For comparison, short and long time conventional muffle furnace calcination was performed. The induction calcination was also successfully applied to different type of mesoporous silica materials such as SBA-16 and MCM-41.

© 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Ordered Mesoporous Silica (OMS) materials are obtained from molecular silica source in solution by a templating route with amphiphilic molecules or polymers [1,2]. Depending on the synthesis conditions well organized array of mesopores is obtained. Their numerous applications in catalysis [3] for example rely on their structural, textural and porosity characteristics such as high specific area (from 500 to 1500 $m^2 g^{-1}$) and a large monodisperse pore size (from 20 to 150 Å), which require to release the porosity filled by surfactant molecules.

Several methods have been suggested in the literature to remove the organic template occluded within the pores such as calcination [4,5] and/or chemical extraction by an organic solvent under reflux [6–10], microwave digestion [11] or ultraviolet radiation [12,13]. Most of them present drawbacks: chemical extraction is often incomplete and calcination modifies the textural and hydrophilic/hydrophobic properties of the OMS since high temperature (typically ⩾500 °C) and long time treatment (⩾4 h) are required for inducing shrinkage and dehydroxylation of the silica network. Moreover, most of these processes are lengthy and energy consuming.

A fast procedure for complete surfactant extraction from silica MCM-41 type materials was suggested by Lang et al. [10]. Performing three successive treatments of 15 min each using ethanolic solution of ammonium nitrate at 60 °C enable surfactant elimination. Filtration and washing with cold ethanol was done between each extraction. Surfactant extraction was checked by Fourier Transformed InfraRed spectroscopy (FT-IR).

A microwave digestion process was suggested by Tian et al. [11] as a rapid method (2 min of microwave treatment) for an almost complete removal of the surfactant. However, ^{13}C CPMAS NMR analysis of samples treated according to this procedure revealed the presence of characteristic resonances of the surfactant (our own work). In addition the use of concentrated acid and H_2O_2 at such elevated temperature could be very hazardous and involves a multistep procedure (filtration, drying…).

As already mentioned by Yang et al. [7] chemical extraction-based methods fail to remove the P123 template completely. For these reasons they developed another step by step method to empty the bimodal pore system of SBA-15 [6]. The mesoporous channels are first vacated by decomposition of the triblock copolymer template via ether cleavage with sulphuric acid. Then the occluded Ethylene Oxide (EO) chains in the pore walls which are not accessible to the acid can be thermally decomposed by calcination at 200 °C for 6 h to generate the microporosity [7]. This multistep strategy is time consuming and consequently other methods for template removal in OMS are highly desirable.

* Corresponding author. Tel.: +33 3 89 33 68 82; fax: +33 3 89 33 68 85.
E-mail address: Benedicte.Lebeau@uha.fr (B. Lebeau).

1387-1811/$ - see front matter © 2011 Elsevier Inc. All rights reserved.
doi:10.1016/j.micromeso.2011.07.004

Bagshaw et al. [14] have recently studied the effect of heating rate (from 2 to 100 °C min^{-1}) by calcining at 600 °C for 4 h different types of silicate materials such as SBA-15, MSU-X and MCM-41 materials. They suggested that rapid calcination at low temperatures around 200–300 °C could be suitable for complete removal of surfactant and thus would leave a highly hydroxylated surface.

In this work a rapid calcination method was performed with an induction furnace. This new process allows a complete removal of the amphiphilic copolymer (Pluronic P123) in the case of SBA-15 type OMS at low temperature (300 °C) and short calcination duration (15 min). Furthermore it was observed that by varying the experimental parameters such as heating duration and/or heating temperature, a fine tuning of the hydrophilic/hydrophobic balance of SBA-15 materials is achievable.

This method is an energy saving process thanks to the induction heating and can also be considered as an environment-friendly process because it avoids the use of solvent.

2. Experimental section

2.1. SBA-15 synthesis

SBA-15 materials were prepared following a typical procedure suggested in the literature by Zhao et al. [2] with the use of Pluronic P123 ($[(EO)_{20}(PO)_{70}(EO)_{20}]$, Aldrich) as a structure directing agent and the tetraethylorthosilicate (TEOS, Aldrich) as a silica source, in an acidic media.

In polypropylene bottle, P123 (3.5 g) was dissolved in 16.5 ml of HCl 12 M (Riedel de Haën 37%wt) and 111.75 ml of H_2O, the solution was heated at 40 °C and maintained under vigorous stirring for 3 h. After complete dissolution, TEOS (7.427 g) was rapidly added to the initial solution, the starting molar ratio was: 1.0 TEOS:0.017 P123:5.6 HCl:174 H_2O. After stirring at the same temperature for 24 h the mixture was transferred to the oven for further condensation at 90 °C in static conditions for 24 h. Finally the product was recovered by filtration, washed with distilled water and dried at 70 °C for 48 h.

2.2. Calcination procedures

To remove the P123 and liberate the porosity of the SBA-15, the as-synthesized samples were subjected to calcination at different temperatures and durations in a muffle furnace (NAGAT furnace, with a Gulton West 2050 temperature regulator) or in an induction furnace (Bead preparation system for X-ray fluorescence named Minifuse 2 from Philips instruments). The power of the induction furnace was varied between 15 and 70 W which corresponds to temperatures that were measured with a thermocouple between 300 °C and 700 °C, respectively.

In both cases, 100 mg of as-synthesized samples were spread in a platinum crucible and calcination was performed in a muffle or induction furnace between 300 °C and 700 °C for two short durations (5 and 15 min). The heating rate of the induction calcination is very fast: 3 °C/s for 300 °C and ~6 °C/s for 700 °C. For the short calcination time in the muffle furnace, the crucible was introduced in a preheated furnace at the desired temperature.

For the conventional calcination, about 250 mg of the as-synthesized sample were placed in a porcelain crucible and put in the muffle furnace. The temperature is raised during 6 h to the desired temperature (300, 460, 500, 600 or 700 °C) with an average heating rate of about 1 °C min^{-1}, then holding at the same temperature for 4 h.

The samples are designated as follow: S-x-*T*-*t* with S sample, x could be AS for as-synthesized samples, M for muffle furnace calcined samples and I for induction furnace calcined samples, *T* (°C) and *t* (min) are temperature and duration of calcination, respectively. For the conventional calcined samples the time is not mentioned since it is not varied ($t = 4$ h).

The induction and the muffle furnace calcination were performed on two different batches of as-synthesized SBA-15 ($S\text{-}AS_a$ and $S\text{-}AS_b$, respectively) which were synthesized in the same conditions with alike reactants.

2.3. Characterization

X-ray diffraction patterns were obtained with Cu anode ($\lambda_{K\alpha} = 0.15418$ nm, $0.5 < 2\theta < 10°$, 0.02/s) at room temperature on an X'Pert PRO diffractometer (PANalytical). Small angle X-ray scattering patterns were conducted at room temperature using MicroMax-007 HF Microfocus instrument (RIGAKU), all measurements were recorded in transmission with 2θ varying between 0.5 and 5°. Nitrogen adsorption/desorption isotherms were performed on an ASAP 2420 (Micromeritics) at −195 °C. Prior to the measurements, the samples were out gassed at 50 °C for one hour then at 100 °C overnight under 1.33 Pa. These degassing conditions allow the removal of both physisorbed and chemisorbed water without dehydroxylation. The specific surface area was calculated using Brunauer–Emmett–Teller (BET) method [15] in the range of relative pressure from 0.03 to 0.2. The average pore diameters were evaluated by the Broekhoff de Boer (BdB) method [16] applied to the desorption branch. Thermogravimetric analyses were performed on a SENSYS evo TG-DSC (SETARAM) apparatus. Approximately 12 mg of sample were heated in flowing air (20 ml/min of N_2 and 5 ml/min of O_2) from 25 °C to 750 °C at a heating rate of 5 °C/min. ^1H–^{13}C solid state CPMAS NMR spectra were recorded on an Avance II-400 WB (Bruker) spectrometer ($B_0 = 9.4$ T) operating at a Larmor frequency of 100.2 MHz with a $\pi/2$ ^1H pulse duration of 5.2 μs, a contact time of 1.5 ms, a recycle delay of 4 s and a spinning frequency of 10 kHz. ^1H decoupled ^{29}Si solid state MAS NMR spectra were recorded on an Avance II-300 WB (Bruker) spectrometer operating at a Larmor frequency of 59.62 MHz with a pulse duration of 2 μs corresponding to a flip angle of $\pi/6$, a recycle delay of 80 s, an acquisition duration of 24 h and a spinning frequency of 4 kHz.

3. Results and discussion

XRD patterns of calcined samples displayed in Fig. 1 exhibit, whatever the calcination method, three peaks consistent with a well ordered 2-D hexagonal pore arrangement characteristic of SBA-15 type materials [2], even at the highest temperature and for the longest calcination duration. However, a significant broadening of the Bragg diffraction peaks reveals a partial framework collapse of the 2-D hexagonal mesostructure. This phenomenon clearly observed on the XRD patterns is more significant when the calcination duration is increased (compare S-I/M-700-5 and S-I/M-700-15). It can be noticed that higher the calcination temperature and longer the calcination duration the more broaden the diffraction peaks are. Since the partial collapse of the structure is due to the dehydroxylation process, which mainly occurs in the 400–600 °C temperature range, it is more important at higher temperatures.The XRD diffractograms also indicate a framework contraction upon calcination. In order to get precise d_{100} reflection position, SAXS experiments were performed (Insets Fig. 1). From these data the unit cell parameter $a = 2d_{100}/\sqrt{3}$ was calculated where d_{100} is the correlation distance corresponding to the (100) reflection. The evolution of the unit cell parameter a as a function of calcination temperature was reported in Fig. 2.

All samples calcined at 300 °C exhibit a decrease of the unit cell parameter a indicating a network contraction, which seems

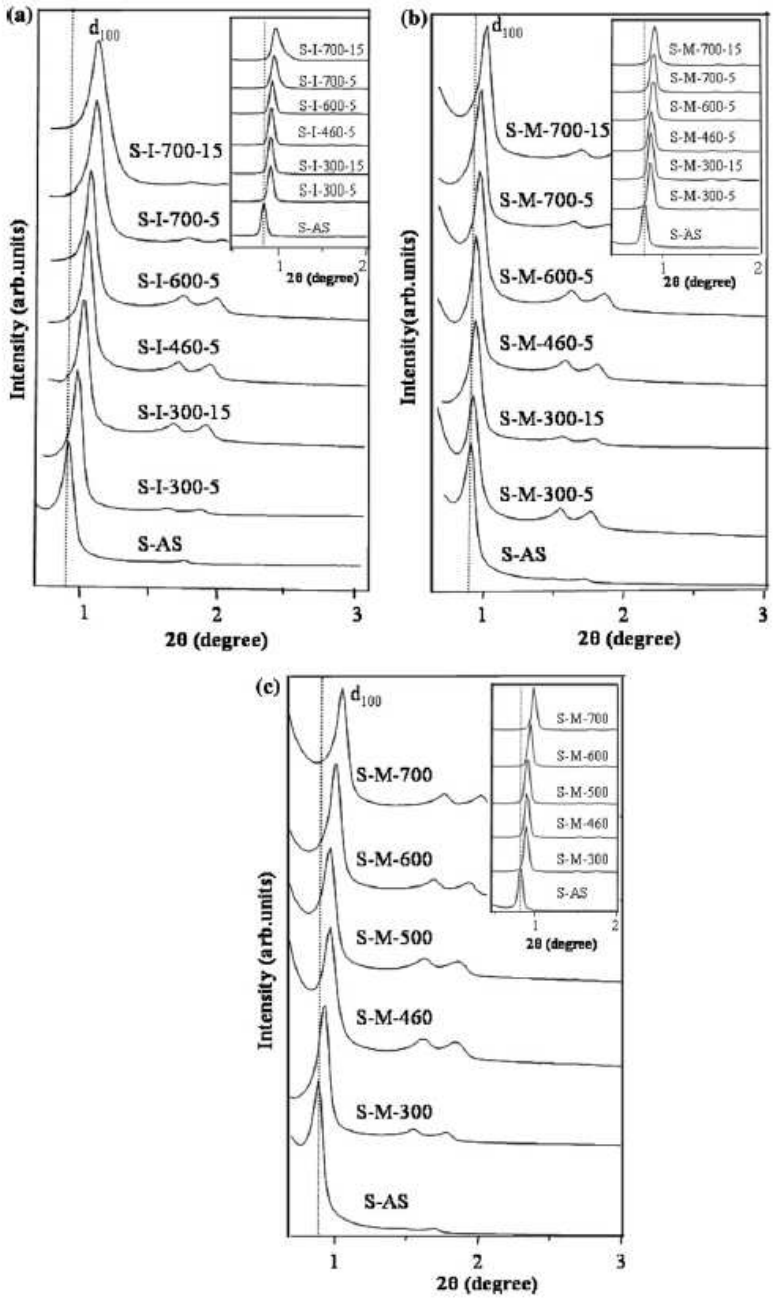


Fig. 1. X-ray diffraction patterns (Inset Small-angle X-ray scattering patterns) of (a) induction calcined samples for short duration, (b) muffle furnace calcined samples for short duration and (c) conventional muffle furnace calcined samples (4 h).

slightly lower in the case of the short time muffle furnace calcined samples. This network contraction is not correlated to the P123 decomposition which occurs from 190 °C [14] and is due to framework condensation associated to the dehydroxylation process as already reported by Bérubé et al. [5]. It is noteworthy that the decrease of the cell parameter a in the 300–700 °C temperature range is more important for induction and conventional muffle furnace (4 h) calcined samples, indicating an important network contraction, compared to the short time muffle furnace calcined samples (see Fig. 2). This structural change can be attributed to the dehydroxylation which is much slower than thermal oxidation of P123.

As it is well known that dehydroxylation induces a network contraction, it can be concluded that the extent of this reaction is important for S-M-T samples, less important for S-I-T-5 samples and weak for S-M-T-5 samples. In the latter case, the low dehydroxylation extent probably results from both the short calcination duration compared to conventional calcination procedure and the different heating method compared to induction heating process. Indeed, the induction heating is effective on conductive materials. Despite the fact that silica is a low conductive material, the P123 is a conductive material when amorphous which is the case when occluded in SBA-15 materials [17].

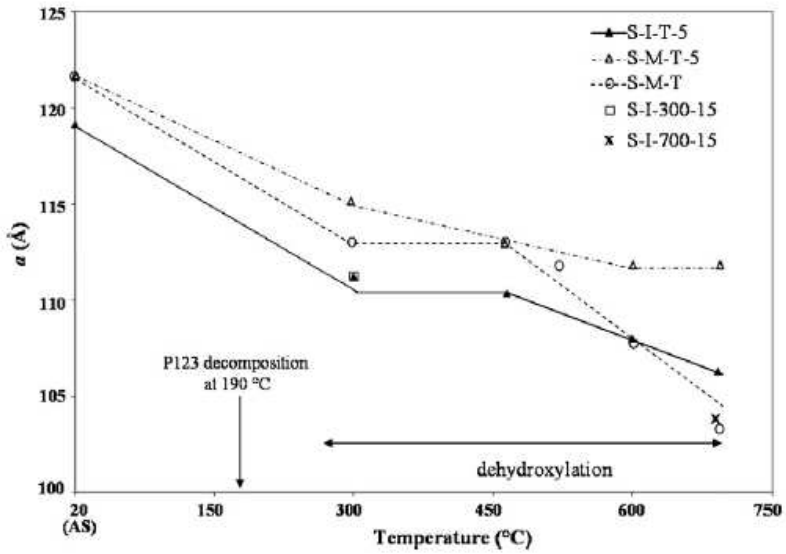


Fig. 2. Evolution of the unit cell parameter a (determined from SAXS patterns) as a function of calcination temperature for as-synthesized, induction and muffle furnace calcined samples at short durations and muffle furnace calcined samples at conventional durations.

Moreover, increasing the induction calcination duration (from 5 to 15 min) at 300 °C does not lead to further network contraction. However, at 700 °C a significant additional decrease of *a* was observed (see Fig. 2). This latter phenomenon has to be related to the partial framework collapse observed by XRD. Such difference is justified by the fact that at 300 °C the dehydroxylation extent is low and becomes more important at 700 °C.

^{1}H–^{13}C CPMAS NMR spectra of as-synthesized and some calcined samples (Fig. 3) inform about the presence of the organic template. Four resonances characteristic of P123 (CH_3 at 18 ppm and CH_2–CHO or CH_2–CH_2O between 70 and 80 ppm) are detected for the as-synthesized materials [18].

Induction calcination at 300 °C for 5 min results in a partial removal of P123 since a broad resonance is still observed at about 70 ppm. More interestingly, increasing the duration of the treatment to only 15 min at this low temperature allows a complete template removal. At higher temperatures (460 °C, 600 °C and 700 °C) a complete template removal is also achieved for only 5-min duration.

When a preheated muffle furnace is used for calcination at 300 °C for 15 min, organic residue (broad resonance observed at 70 ppm, see Fig. 3b) was still observed. Longer calcination durations such as 30 min, 1 h or 2 h at 300 °C do not allow the total elimination of the template. This may be related to the short calcination duration associated to the slow heat diffusion due to the heating method. A SBA-15 material free from organic residues was obtained after calcination at 460 °C for 5 min. Finally, the conventional 4 h calcination process removes the P123 even at 300 °C.

In conclusion this new method of calcination based on induction heating is very fast and efficient already at low temperature (300 °C). The removal of the template at such short time and low temperature is possible thanks to the fast induction heating rate and the rapid heat diffusion within the sample whereas in the case of the muffle furnace heating a slower heat diffusion probably occurs.

Porosity of calcined SBA-15 samples was analysed by nitrogen adsorption/desorption manometry measurements. The obtained isotherms are all of type IV with H1 hysteresis loop as expected for such materials (Fig. 4). The porous characteristics determined from these isotherms are reported in Table 1. As mentioned by Galarneau et al. [19], the BET model is not well adapted for SBA-15 materials.

However, the S_{BET} measured values are indicative of a large porosity characteristic of such materials, which is not very affected by the applied thermal treatments. Total pore volume was deduced from nitrogen adsorbed volume values measured at the beginning of the plateau after capillary condensation step. Mesopore and micropore volumes and thickness of the walls were determined from equations used in reference [20]. Plots of the pore volumes versus the calcination treatment temperature show that, whatever the calcination process, the mesopore and micropore volumes (consequently the total pore volume) decrease with temperature increase. This latter phenomenon is much more pronounced for conventional calcined samples (Fig. 5). A decrease of pore size was also observed with increasing calcination temperature. Modification of these textural characteristics is a consequence of the silica network contraction observed by XRD, which results from the dehydroxylation process.

It is noteworthy that an increase of calcination duration up to 15 min at 700 °C drastically decreases these textural characteristics, which is in agreement with the partial framework collapse already observed by XRD.

Obviously, conventional muffle furnace calcination (4 h) at different temperature always exhibit lower pore diameter, mesopore and micropore volumes compared to other samples. This can be related to the longer calcination duration that allows a higher extent of dehydroxylation.

Although, the BET model is not well adapted for SBA-15 materials [19], it is interesting to note that the C_{BET} parameter, which reflects the hydrophilic/hydrophobic balance of hydroxylated silica surface [21], is decreasing with increasing temperature and duration of calcination whatever the calcination procedure.

In the case of S-I-300-5 and S-M-300-(5–120) samples, a low C_{BET} parameter was measured because of the presence of residual P123. Note that for free-surfactant samples, short duration calcination in a muffle furnace provides highest C_{BET} values, followed by induction heating and conventional calcination at a given temperature.

Considering C_{BET} values and degrees of network contraction (decrease of XRD unit cell parameter *a*) calcined samples follow

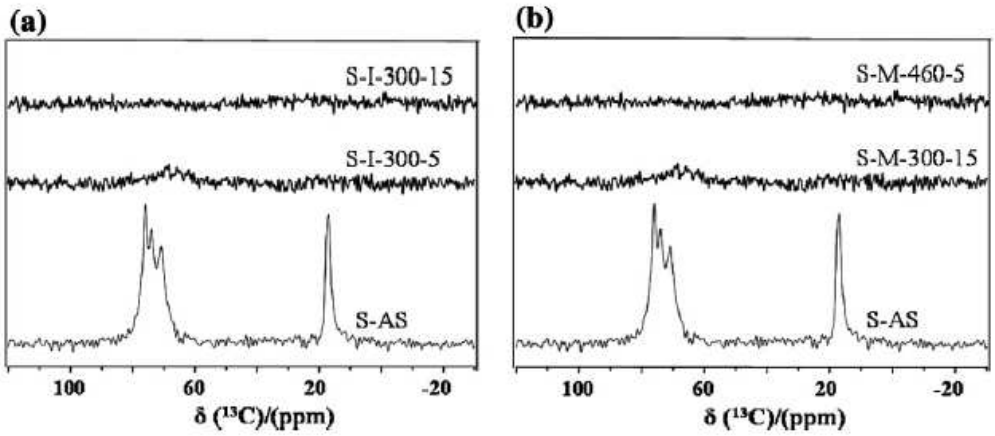


Fig. 3. ^{1}H–^{13}C CPMAS NMR spectra of (a) induction calcined (b) muffle furnace calcined SBA-15 materials.

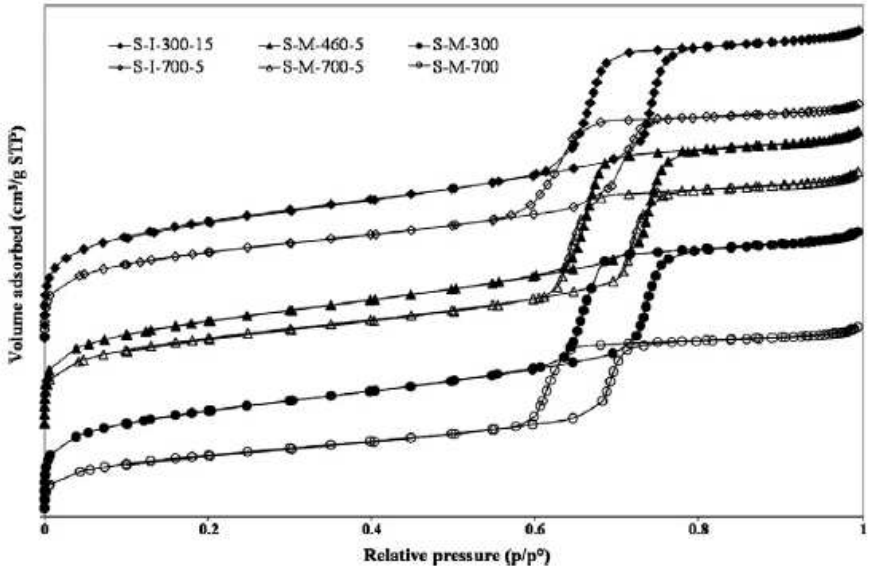


Fig. 4. Nitrogen adsorption/desorption isotherms of samples calcined at 300 and 700 °C in muffle and induction furnace.

the same order: S-M-*T* > S-I-*T*-*t* > S-M-*T*-*t*. Consequently, a more hydrophobic material is obtained at high temperature with long duration muffle furnace calcination in agreement with the consequent dehydroxylation. More interestingly, by carefully choosing the calcination process, temperature and duration it is possible to tune the hydrophilic/hydrophobic balance.

At this stage it is interesting to study the influence of such calcination methods on the silanol content of the samples. ^{1}H decoupled ^{29}Si MAS NMR spectra of S-I-300-15 and S-M-300 samples are very similar to the as-synthesized (S-AS) sample, whereas the spectra of S-I-460-5, S-M-460-5 samples are significantly different (Fig. 6).

Three resonances are observed at −110, −101 and −92 ppm corresponding to Q_4 ($Si(OSi)_4$), Q_3 ($Si(OSi)_3(OH)$) and Q_2 ($Si(OSi)_2(OH)_2$) [22] species, respectively.

Whatever the calcination process, a broadening of the resonances is observed at 300 °C indicating a distribution of Si–O bond lengths and/or Si–O–Si bond angles, whereas the intensity ratio of the resonances looks similar. At 460 °C the broadening of the resonances is even more pronounced, whatever the calcination method (see Fig. 6b). Decomposition of the spectra allows determination of the Q_n contents of each sample that are displayed as a function of the calcination temperature in Fig. 7.

Increasing the calcination temperature also increases the broadness of the resonances (see Fig. 6) leading to a less precise decomposition (see error bars). Nevertheless, the S-AS, and the samples calcined at 300 °C exhibit roughly the same Q_2, Q_3 and Q_4 species distribution, while from 460 °C to 700 °C a concomitant increase of Q_4 and decrease of $Q_3 + Q_2$ species is observed. This indicates that dehydroxylation occurs in the 300–700 °C temperature range.

These results are in agreement with XRD observations and confirm that P123 decomposition occurs in the 190–460 °C temperature range while dehydroxylation occurs in the 300–700 °C temperature range (see Fig. 2). It is noteworthy that with the conventional long time muffle furnace calcination the Q_4 increase and $Q_3 + Q_2$ species decrease is more pronounced even at low

Table 1
Structural and textural properties of as-synthesized and calcined SBA-15 samples at different temperature and duration.

*Samples	S_{BET}[a] (m^2/g)	C_{BET}[b]	D_{BdB}[c] (Å)	V_p[d] (cm^3/g)	V_{mes}[e] (cm^3/g)	V_{mic}[f] (cm^3/g)	t[g] (Å)	a[h] (Å)
S-AS_a	–	–	–	–	–	–	–	119
S-I-300-5*	980	178	74	1.03	0.60	0.43	41	111
S-I-300-15	1000	211	77	1.08	0.67	0.41	38	111
S-I-460-5	950	211	74	0.97	0.58	0.39	40	110
S-I-600-5	920	178	72	0.93	0.56	0.37	40	108
S-I-700-5	800	161	70	0.82	0.50	0.32	40	106
S-I-700-15	630	147	67	0.66	0.42	0.24	40	104
S-M-500	908	173	73	0.94	0.62	0.32	35	104
S-AS_b	–	–	–	–	–	–	–	122
S-M-300-5*	820	152	75	0.96	0.55	0.41	44	115
S-M-300-15*	846	177	77	0.96	0.60	0.36	40	113
S-M-300-30*	897	193	77	0.99	0.61	0.38	40	113
S-M-300-60*	900	200	77	0.99	0.61	0.38	40	113
S-M-300-120*	928	197	76	1.10	0.64	0.46	41	113
S-M-460-5	930	196	77	1.03	0.63	0.40	40	113
S-M-600-5	840	184	74	0.93	0.56	0.37	41	111
S-M-700-5	780	173	72	0.88	0.51	0.37	43	111
S-M-700-15	670	169	70	0.76	0.44	0.32	45	111
S-M-300	887	218	77	0.97	0.60	0.37	40	113
S-M-460	850	165	76	0.94	0.57	0.37	41	113
S-M-500	840	161	74	0.92	0.55	0.37	41	111
S-M-600	670	145	72	0.77	0.49	0.28	40	108
S-M-700	520	118	68	0.63	0.43	0.20	38	103

* Presence of P123 residues.
[a] BET specific surface area.
[b] C_{BET} Parameter of calcined samples.
[c] Pore diameter determined by Broekhoff and de Boer method from the desorption branch.
[d] Total pore volume.
[e] Mesopore volume.
[f] Micropore volume.
[g] Wall thickness ($t = a - 0.95\ D_{BdB}$).
[h] Unit cell parameter.

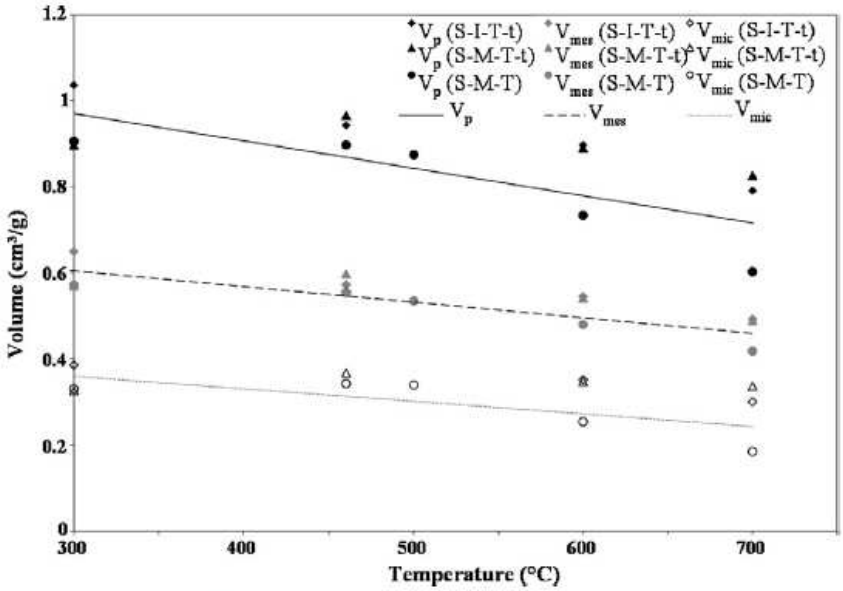


Fig. 5. Evolution of V_p, V_{mes} and V_{mic} as a function of calcination temperature.

temperature. Bérubé et al. [23] have already showed that an SBA-15 calcined under classical conditions at 250 °C (for 2 h) and 550 °C (for 3 h) exhibits a Q_3/Q_4 ratio of 0.70 and 0.44, respectively. In the present study, the SBA-15 material calcined with an induction furnace at 300 °C for 15 min presents a relatively high value of $Q_3/Q_4 = 0.88$ whereas when the sample is calcined at 600 °C for 5 min a Q_3/Q_4 ratio of 0.30 is obtained. Consequently, induction calcination leads to a more hydrophilic material at low temperature and a more hydrophobic material at high temperature in comparison with the classical calcination method. Note that, for calcination

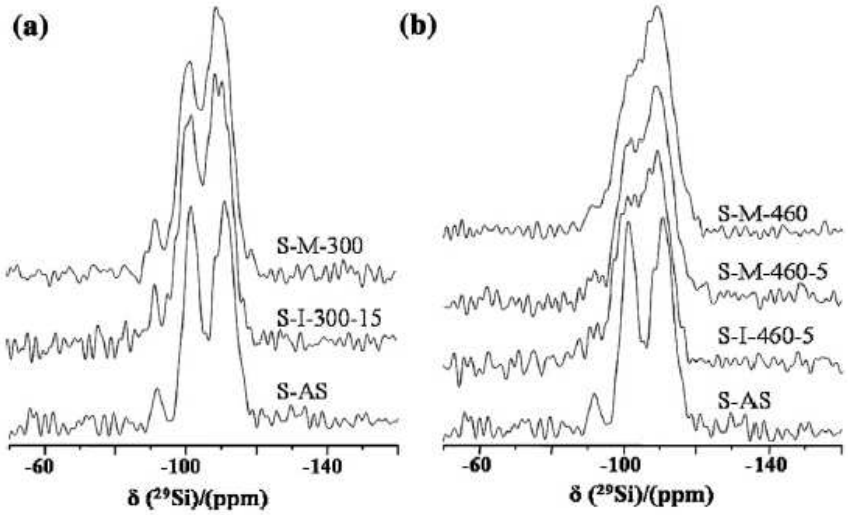


Fig. 6. ^{1}H decoupled ^{29}Si solid state MAS NMR spectra of calcined samples at 300 and 460 °C in a muffle and induction furnace.

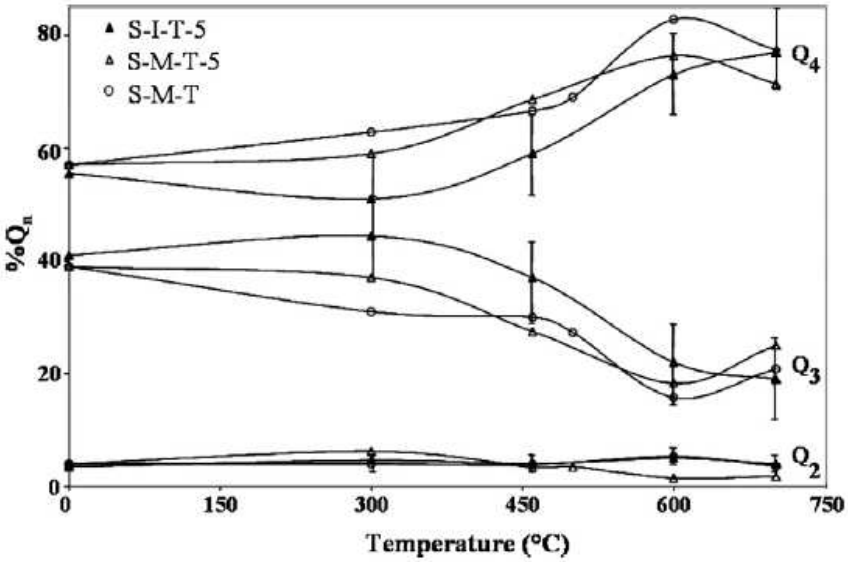


Fig. 7. Q_n% as a function of calcination temperature of as-synthesized, induction and muffle furnace calcined samples at short and conventional duration.

at 300 °C in a muffle furnace a Q_3/Q_4 ratio of 0.55 and 0.49 were obtained for S-M-300-120 and S-M-300, respectively. While, at 600 °C the Q_3/Q_4 was of 0.24 for S-M-600-5 and 0.19 for S-M-600 samples. Thus, dehydroxylation is promoted either by calcination temperature increase or by a significant calcination duration increase.

Although XRD and Nitrogen adsorption/desorption manometry analyses have indicated a low extent of dehydroxylation for S-M-T-5 ($T > 460$ °C) samples, the ^{29}Si MAS NMR results presented on Fig. 7 indicates a behaviour similar to the S-M-T and S-I-T-5 samples. Because of the low resolution of the spectra, ^{29}Si MAS NMR is not very sensitive and has to be used for qualitative observations.

As described by Hartmeyer et al. [24] it is possible to determine the absolute number of OH for each sample from ^{1}H decoupled ^{29}Si MAS NMR and TGA data. Indeed, the weight loss, obtained from TGA experiments, between 200 and 750 °C corresponds to silanol dehydroxylation. Note that the TG Data were normalized taking into account the physisorbed water loss. These results are reported in Table 2. The strong discrepancy between the two techniques for the samples calcined at 300 °C indicated by $*$ (where the $*$ indicates the presence of P123 residues) confirms that the template removal is not complete since it is detected by TGA but not by ^{29}Si MAS NMR. For the other samples the OH numbers determined by both methods are in reasonable agreement. As already mentioned, above 300 °C the number of silanol decreases significantly (from on average 3.8 to $\sim 2.10^{-3}$ mol g^{-1} for 700 °C). A small increase of the calcination duration (5–15 min) has almost no influence on the silanol content.

^{29}Si solid state MAS NMR experiments seem to be less sensitive to the small changes occurring after calcination than the TGA technique because of the similar shape of ^{29}Si spectra of S-I/M-460-5 and S-M-460 samples (see Fig. 6b). Considering that silanol numbers determined from TG analyses are more accurate, for free-surfactant samples after calcination at a given temperature, samples can be ordered as followed: S-M-*T*-*t* > S-I-*T*-*t* > S-M-*T*. These results

Table 2
Experimental proton number obtained from ^{29}Si and TGA data.

Samples	nOH NMR ^{29}Si (10^{-3} mol/g)	nOH TGA (10^{-3} mol/g)
S-I-300-5*	4.13	6.90
S-I-300-15	4.10	4.67
S-I-460-5	3.51	4.00
S-I-600-5	2.54	2.56
S-I-700-5	2.16	2.00
S-I-700-15	2.24	1.90
S-M-300-5*	3.51	8.22
S-M-300-15*	3.56	7.22
S-M-300-30*	3.44	6.33
S-M-300-60*	3.80	6.00
S-M-300-120*	3.40	5.44
S-M-460-5	2.80	4.90
S-M-600-5	2.31	3.67
S-M-700-5	2.56	2.67
S-M-700-15	1.85	2.67
S-M-300	3.40	4.56
S-M-460	2.91	3.11
S-M-500	2.72	2.33
S-M-600	1.52	2.00
S-M-700	1.96	1.11

* Presence of P123 residues.

are in good agreements with XRD and Nitrogen adsorption/desorption manometry data (*a* variations and C_{BET} values) and thus can be related to the dehydroxylation extent that is always more important for the samples calcined for 4 h in a muffle furnace.

In order to check whether this new calcination method can also be applied to other types of OMS, induction calcination was used for surfactant removal from MCM-41 [25] and SBA-16 [26] type materials. In the case of MCM-41 materials, the cetyltrimethylammonium ($CTMA^+$) template decomposes between 150 and 540 °C [4].

Consequently, a temperature of 600 °C was chosen for induction calcination during 5 min. A brown sample was obtained indicating the presence of $CTMA^+$ residues. Increasing the induction calcination duration to only 15 min allows the complete removal of the template from MCM-41 materials.

In the case of SBA-16 materials, the Pluronic F127 [$(EO)_{106}(PO)_{70}(EO)_{106}$] belongs to the same family of surfactant used as template for SBA-15 material synthesis. Consequently the same induction calcination conditions (300 °C, 15 min) were first tried but were not appropriate to completely liberate the porosity. For this material, induction calcination at 400 °C for 15 min was necessary to completely remove the F127. Compared to SBA-15 material, this difference may be related to the pore network geometry. In the case of SBA-16, the presence of large cages connected by small mesopores probably delays the template decomposition.

The TG analyses performed on the as-synthesized SBA-15 and SBA-16 samples confirm this fact (see Fig. S1, supplementary data); P123 decomposition occluded in SBA-15 structure occurs from 160 to 300 °C while F127 decomposition occluded in SBA-16 structure occurs from 150 to 350 °C. For both MCM-41 and SBA-16 type materials, the complete removal of surfactant was confirmed by $^1H-^{13}C$ CPMAS NMR (Fig. S2, supplementary data).

The influence of the calcination process on structural and textural properties of MCM-41 and SBA-16 materials was also studied. XRD and Nitrogen adsorption/desorption manometry analyses (Fig. S3 and S4, supplementary data) indicated that both structures are maintained, Table 3 summarizes the results for those two types of materials.

Lower network contraction has been noticed for SBA-16 after 15 min of induction calcination at 400 °C compared to the conventional calcined SBA-16 sample. Concerning the N_2 adsorption measurements reported in Fig. S4a, the shape of the adsorption branch

Table 3
Structural and textural properties of as-synthesized and calcined SBA-16 and MCM-41 samples.

Samples	S_{BET}[a] (m^2/g)	C_{BET}[b]	D_{BdB}[c] (Å)	V_p[d] (cm^3/g)	a[e] (Å)
SBA-16					
S-AS	–	–	–	–	116
S-M-500	1000	144	47	0.68	104
S-I-400-15	1170	148	47	0.74	109
MCM-41					
S-AS	–	–	–	–	46
S-M-550	970	98	39	0.80	43
S-I-600-15	1240	93	38	0.99	44

[a] BET specific surface area.
[b] C_{BET} Parameter of calcined samples.
[c] Pore diameter determined by Broekhoff and de Boer method from the desorption branch (the same method have been used for the two types of materials to allow comparison).
[d] Total pore volume.
[e] Unit cell parameter.

remains the same, whatever the calcination method indicating that the cavity size has not changed. Although the BdB model is not well adapted for determining pore characteristics [27], it has been applied since the data are only used for comparison purposes. For MCM-41 materials, the pore diameter, the wall thickness and the unit cell contraction are similar after both calcination methods.

Nevertheless, it is worth to note that induction calcination for SBA-16 and MCM-41 provides higher pore volume and surface area, without significant changes on the pore size.

The similar structural and textural changes observed for both SBA-16 and SBA-15 materials upon surfactant removal has to be related to the same nature of the surfactants used whose hydrophilic chains are interpenetrated in the silica network whereas hydrophobic chains are located in the pores.

4. Conclusions

Induction heating is the most suitable calcination process because it provides an SBA-15 material completely free of organic template with a high specific area, pore diameter and pore volume already at low temperature (300 °C) for a very short time (15 min including temperature raise and plateau). Moreover, it was demonstrated that this calcination method can be applied to other OMS such as SBA-16 and MCM-41 materials. Metal oxide mesostructured materials that are often structurally unstable under conventional calcination procedure could be subjected to this type of calcination (study in progress). This method is rapid, easy to perform and ecofriendly since it is a one step and energy saving procedure avoiding the use of solvent. Moreover the hydrophobic/hydrophilic character can be modulated thanks to a judicious choice of temperature and duration of calcination. It was shown that samples with an important silanol content, which can be very attractive for post-synthesis grafting, can be prepared with a low induction calcination temperature, while hydrophobic samples require high induction calcination temperature.

Furthermore, the conventional calcination method at the usual high calcination temperature ($T = 500$ °C) is not necessary since calcination at 300 °C allows a complete removal of the template. Moreover under such mild conditions it is possible to preserve similar structural properties and silanol content as an as-synthesized material.

Acknowledgments

S. Gree (IS2M, Mulhouse, France) is kindly acknowledged for SAXS measurements. The French Ministry of Higher Education and Research is acknowledged for the grant of TB.

Appendix A. Supplementary data

Supplementary data associated with this article can be found, in the online version, at doi:10.1016/j.micromeso.2011.07.004.

References

[1] J.S. Beck, C.J. Vartuli, W.J. Roth, M.E. Leonowicz, C.T. Kresge, K.D. Schmitt, C. T-W. Chu, D.H. Olson, E.W. Sheppard, S.B. McCullen, J.B. Higgins, J.L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 114 (1992) 10834–10843.
[2] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G.H. Fredrickson, B.F. Chmelka, G.D. Stucky, Science 279 (1998) 548–552.
[3] J.Y. Ying, C.P. Mehnert, M.S. Wong, Angew. Chem. Int. Ed. 38 (1999) 56–77.
[4] F. Kleitz, W. Schmidt, F. Schüth, Micropor. Mesopor. Mater. 65 (2003) 1–29.
[5] F. Bérubé, S. Kaliaguine, Micropor. Mesopor. Mater. 115 (2008) 469–479.
[6] C-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, Chem. Mater. 15 (2003) 3739–3741.
[7] C-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, Chem. Mater. 16 (2004) 2918–2925.
[8] R.M. Grudzien, B.E. Grabicka, M. Jaroniec, Appl. Surf. Sci. 253 (2007) 5660–5665.
[9] M. Kurk, M. Jaroniec, H.C. Ko, R. Ryoo, Chem. Mater. 12 (2000) 1961–1968.
[10] N. Lang, A. Tuel, Chem. Mater. 16 (2004) 1961–1966.
[11] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, Chem. Commun. (2002) 1186–1187.
[12] L. Xiao, J. Li, H. Jin, R. Xu, Micropor. Mesopor. Mater. 96 (2006) 413–418.
[13] M.T.J. Keene, R. Denoyel, P.L. Llewellyn, Chem. Commun. (1998) 2203–2204.
[14] S.A. Bagshaw, I.J. Bruce, Micropor. Mesopor. Mater. 109 (2008) 199–209.
[15] S. Brunauer, P.H. Emmett, E.J. Teller, J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) 309–319.
[16] J.C.P. Broekhoff, J.H. de Boer, J. Catal. 10 (1968) 377–390.
[17] J. Xi, X. Tang, Chem. Phys. Lett. 400 (2004) 68–73.
[18] Y.K. Bae, H.O. Han, Micropor. Mesopor. Mater. 106 (2007) 304–307.
[19] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, F. Fajula, Langmuir 17 (2001) 8328–8335.
[20] A. Galarneau, H. Cambon, F. Di Renzo, R. Ryoo, M. Choi, F. Fajula, New. J. Chem. 27 (2003) 73–79.
[21] M.F. Ottaviani, A. Moscatelli, D. Desplantier-Giscard, F. Di Renzo, P.J. Kooyman, B. Alonso, A. Galarneau, J. Phys. Chem. B. 108 (2004) 12123–12129.
[22] G. Engelhardt, D. Michel, High-Resolution Solid State NMR of Silicates and Zeolites, John Wiley & Sons, Chichester, U.K, 1987.
[23] F. Bérubé, A. Khadraoui, M.T. Janicke, F. Kleitz, S. Kaliaguine, Ind. Eng. Chem. Res. 49 (2010) 6977–6985.
[24] G. Hartmeyer, C. Marichal, B. Lebeau, S. Rigolet, P. Caullet, J. Hernandez, J. Phys. Chem. C. 111 (2007) 9066–9071.
[25] A.C. Voegtlin, A. Matijasic, J. Patarin, C. Sauerland, Y. Grillet, L. Huve, Micropor. Mesopor. Mater. 10 (1997) 137–147.
[26] T. Yamada, H. Zhou, I. Honma, K. Asai, Mater. Lett. 56 (2002) 93–96.
[27] C-M. Yang, W. Schmidt, F. Kleitz, J. Mater. Chem. 15 (2005) 5112–5114.

Rectification

Une erreur s'étant glissée dans le calcul du nombre de OH à partir des décompositions des spectres RMN ^{29}Si, le Tableau 2 présente les valeurs nOH corrigées.

Cette rectification ne modifie en aucun cas, ni les tendances ni les conclusions tirées de ce travail.

Table 2: Experimental proton number obtained from ^{29}Si and TGA data

Samples	nOH NMR ^{29}Si (10^{-3} mol/g)	nOH TGA (10^{-3} mol/g)
S-I-300-5*	8.27	6.90
S-I-300-15	8.18	4.67
S-I-460-5	7.03	4.00
S-I-600-5	5.09	2.56
S-I-700-5	4.32	2.00
S-I-700-15	4.48	1.90
S-M-300-5*	7.03	8.22
S-M-300-15*	7.17	7.22
S-M-300-30*	6.88	6.33
S-M-300-60*	6.85	6.00
S-M-300-120*	6.11	5.44
S-M-460-5	5.59	4.90
S-M-600-5	4.62	3.67
S-M-700-5	5.12	2.67
S-M-700-15	3.71	2.67
S-M-300	6.80	4.56
S-M-460	5.81	3.11
S-M-500	5.45	2.33
S-M-600	3.03	2.00
S-M-700	3.92	1.11

Afin d'expliquer les différences en teneur en silanols entre les résultats obtenus par RMN ^{29}Si et par ATG, le résidu obtenu après une ATG a été caractérisé. Le diffractogramme présente trois pics qui montrent que l'échantillon reste bien organisé après une analyse TG dans les conditions utilisées. La présence de mésostructuration reflète la présence de porosité, laquelle indique une déshydroxylation incomplète. Ceci est confirmé par l'analyse RMN ^{1}H réalisée sur le résidu immédiatement après l'analyse TG qui montre des résonances entre 0 et 5 ppm indiquant la présence de silanols.

IV-4- CONCLUSION

Différentes méthodes d'élimination du P123 de SMO de type SBA-15, allant de l'extraction chimique à la combinaison de l'extraction avec la calcination et jusqu'à la mise en œuvre d'une nouvelle méthode de calcination ont été étudiées dans ce chapitre.

Premièrement, l'extraction chimique en utilisant différentes solutions d'extraction et différents modes de chauffage a montré ses limites. D'une manière générale, cette méthode d'extraction du tensioactif n'est pas complète car le tensioactif reste emprisonné dans les micropores du matériau. Avec une exception : l'extraction réalisée avec l'acide nitrique et l'eau oxygénée couplée à un chauffage microonde à 200 °C qui a permis certes de libérer complètement la porosité mais a provoqué aussi un changement structural et textural (des pics de diffractions plus intenses, une diminution drastique de la surface spécifique et du volume microporeux) du matériau. La calcination à faible température (200 °C) après extraction avec de l'acide sulfurique ne permet pas non plus d'extraire complètement le tensioactif.

Pour cela, nous avons choisi d'éliminer le tensioactif par calcination à l'aide d'un four à induction. Cette méthode s'est avérée très efficace, en effet le P123 est éliminé complètement après une calcination à faible température (300 °C) et pendant une courte durée (15 min). Ce qui n'a pu être obtenu dans un four à moufle. En plus, le matériau obtenu présente des propriétés structurales, texturales et une teneur en silanols supérieure à une SMO de type SBA-15 calcinée par la méthode conventionnelle (calcination dans un four à moufle à 500 °C pendant 4 h).

La calcination par induction a également été appliquée avec succès sur différents types de SMO telles que la SBA-16 et la MCM-41.

Références bibliographiques

[1] C. T. Kresge, M. E. Leonowicz, W. J. Roth, J. C. Vartuli, J. S. Beck, Nature, 1992, 359, 710.

[2] F. Q. Zhang, Y. Yan, H. F. Hang, Y. Meng, C. Z. Yu, B. Tu, D. Y. Zhao, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 8723.

[3] D. M. Antonelli, J. Y. Ying, Angew. Chem. Int. Ed. Engl, 1995, 34, 2014

[4] M. Kruk, M. Jaroniec, H.C. Ko, R. Ryoo, Chem. Mater, 2000, 12, 1961.

[5] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky, Science. 1998, 279, 548.

[6] D. Margolese, J. A. Melero, S. C. Christiansen, B. F. Chmelka, G. D. Stucky, Chem. Mater, 2000, 12, 2448.

[7] C-Y. Chen, H-X. Li, M. E. Davis, Micropor. Mater, 1993, 2, 17.

[8] R. van Grieken, G. Calleja, G. D. Stucky, J. A. Melero, R. A. Garcia, J. Iglesias, Langmuir, 2003, 19, 3966.

[9] Q. Wei, Z. Nie, Y. Hao, Z. Chem, J. Zou, W. Wang, Mater. Lett, 2005, 59, 3611.

[10] T-L. Lai, Y-Y. Shu, Y-C. Lin, W-N. Chen, C-B. Wang, Mater. Lett. 2009, 63, 1693.

[11] B. Tian, X. Liu, C. Yu, F. Gao, Q. Luo, S. Xie, B. Tu, D. Zhao, Chem. Commun. 2002, 1186.

[12] L. M. Yang, Y. J. Wang, G. S. Luo, Y. Y. Dai, Micropor. Mesopor. Mater, 2005, 81, 107.

[13] L. Xiao, J. Li, H. Jin and Xu, R, Micropor. Mesopor. Mater. 2006, 96, 413.

[14] Y. Wan, D. Zhao, Chem. Rev, 2007, 107, 2833.

[15] C-M. Yang, B. Zibrowius, F. Schüth, Chem. Commun, 2003, 1772.

[16] C-M. Yang, B. Zibrowius, W. Schmidt, F. Schüth, Chem. Mater, 2003, 15, 3739.

[17] R. M. Grudzien, B. E. Grabicka, M. Jaroniec, Appl. Surf. Sci. 2007, 253, 5660.

[18] S. Inagaki, Y. Sakamoto, Y. Fukushima, O. Terasaki, Chem. Mater, 1996, 8, 2089.

[19] F. Kleitz, W. Schmidt and F. Schüth, Micropor. Mesopor. Mater. 2003, 65, 1.

[20] S. A. Bagshaw, I. J. Bruce, Micropor. Mesopor. Mater. 2008, 109, 199.

[21] F. Bérubé, S. Kaliaguine, Micropor. Mesopor. Mater. 2008, 115, 469.

CHAPITRE V:

FONCTIONNALISATION POST-SYNTHÈSE DE SMO DE TYPE SBA-15 PAR DES GROUPEMENTS FLUORÉS

CHAPITRE V : FONCTIONNALISATION POST-SYNTHÈSE DE SILICES MÉSOPOREUSES ORGANISÉES (SMO) DE TYPE SBA-15 PAR DES GROUPEMENTS FLUORÉS

V-1-INTRODUCTION 132

V-2-ÉTAT DE L'ART 134

V-3-GREFFAGE DE GROUPEMENTS FLUORÉS AU SEIN DE SMO DE TYPE SBA-15 136

V-3-1-Mode opératoire : procédure de greffage..... 137

V-3-2-Choix du greffon..... 138

1-Caractérisation structurale et texturale..... 139

A-Diffraction de rayons X 139

B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 140

C-Analyses thermogravimétriques 142

D-Spectroscopie RMN du ^{29}Si à l'état solide 143

2-Conclusion 148

V-4-INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES INITIALES DE SMO DE TYPE SBA-15 SUR LE GREFFAGE PAR 3,3,3-TRI(FLUOROPROPYL) DIMETHYLCHLOROSILANE (TFS)..... 148

V-4-1-Greffage des SMO de type SBA-15 mûries à différentes températures (28, 40 et 55 °C) 149

V-4-1-1-Effet du double greffage 150

A-Diffraction de rayons X 150

B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 151

C-Analyses thermogravimétriques 153

V-4-1-2-Effet de la texture et de la teneur en silanols du matériau..... 154

1-Caractérisation..... 154

A-Diffraction de rayons X et Manométrie d'adsorption/désorption d'azote . 154

B-Spectroscopie RMN ^{29}Si et ^{19}F à l'état solide..... 156

2-Conclusion 161

V-4-2-Greffage des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F..... 161

V-4-2-1-Effet de la texture et de la teneur en silanols du matériau 162

1-Caractérisation 162

A-Diffraction de rayons X 162

B-Manométrie d'adsorption/désorption d'azote 163

C-Spectroscopie RMN ^{29}Si et ^{19}F à l'état solide 166

2-Conclusion 169

V-4-3-Conclusion 169

V-5-ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES SILICES GREFFÉES HYDROPHOBES PAR INTRUSION-EXTRUSION D'EAU 170

V-5-1-Généralités sur l'intrusion-extrusion d'un liquide non mouillant dans un solide poreux 170

V-5-2-Résultats et discussion 174

V-6-CONCLUSION 182

Références bibliographiques 184

V-1- INTRODUCTION

Les silices mésoporeuses organisées (SMO) sont des supports de choix pour y introduire des groupements organiques fonctionnels, grâce à leur porosité régulière, leur taille de pore, leur surface spécifique élevée et leur grand volume poreux. De plus, le caractère amorphe de la structure offre un grand nombre de silanols qui peuvent réagir avec les groupements organiques condensables. La modification de ces SMO permet d'adapter les propriétés de surface en vue de nombreuses applications telles que la catalyse [1-4], l'élimination des métaux lourds et des composés organiques présents dans les déchets liquides [2], l'utilisation comme phase stationnaire en chromatographie [3] ou comme capteurs [4].

Les espèces organiques incorporées dans la phase inorganique permettent le contrôle des caractéristiques interfaciales et/ou massiques du matériau telles que l'hydrophobicité, les propriétés catalytiques, optiques, électriques, magnétiques et bien d'autres [2,3].

La fonctionnalisation de la surface des SMO par des groupements organiques peut être réalisée suivant deux méthodes [3].

1- la fonctionnalisation post-synthèse réalisée par greffage covalent d'espèces organiques variées au sein du matériau préformé.
2- la fonctionnalisation par co-condensation en incorporant directement des groupements organiques condensables pendant la synthèse du matériau.

Ces deux approches, leurs principes, avantages et inconvénients vont être détaillées dans les paragraphes suivants.

- **Fonctionnalisation post-synthèse**

Cette méthode d'accroche est une réaction de silanisation qui consiste à greffer de façon covalente sur les silanols de surface ≡Si-OH un organosilane dont la formule générale est R'─Si─(R_1)(R_2)(R_3). R' est une chaîne carbonée le plus généralement alkyle (ou fluorée) terminée par un groupement hydrophobe (─CH_3, ─CF_3, ─Ph (Phényl), ─SH…) ou hydrophile (─NH_2). R_n (avec n = 1, 2, 3) est un groupement facilement condensable comme les halogènes (─Cl) ou les groupements alkoxy (─OMe, ─OEt) qui servira à la création de liaisons Si─O─Si utiles au greffage des molécules sur la surface.

Selon le nombre de groupements condensables, nous parlons de molécules tri- (trois groupements condensables), bi- (deux groupements condensables) ou monofonctionnelles (un

seul groupement condensable). La différence entre ces trois groupes d'organosilanes est le nombre de liaisons covalentes possibles entre la molécule et la surface ou entre les molécules entre elles au cours du greffage. On comprend facilement que le greffage sera d'autant plus fort que le nombre de liaisons sera grand. Le nombre, la répartition et l'accessibilité des silanols de surface permettent de contrôler partiellement la concentration et la distribution des entités greffées au sein du matériau. Le taux de greffage lui dépend de la réactivité du greffon et se trouve limité par la diffusion des espèces sensibles aux facteurs stériques. En outre, si les organosilanes réagissent préférentiellement au niveau des ouvertures de pore lors du processus de greffage, la diffusion de nouvelles molécules dans le centre des pores peut être altérée. Il peut en résulter une répartition non homogène des groupes organiques dans les pores. Dans des cas extrêmes (par exemple, avec un greffon très volumineux), cela peut conduire à la fermeture complète des pores (blocage des pores) [3].

- **Fonctionnalisation par co-condensation**

C'est une voie directe de fonctionnalisation des SMO. Les précurseurs siliciques sont co-condensés avec les organosilanes, en présence d'agents structurants. Les groupements organiques sont ainsi ancrés de manière covalente aux parois de silice [5]. Cette technique a été largement décrite dans la littérature [6-8]. C'est une méthode en une seule étape qui permet de surmonter les restrictions du greffage post-synthèse comme la limitation au nombre de silanols réactifs et les problèmes de diffusion du greffon. La fonctionnalisation par co-condensation présente l'avantage d'une répartition plus homogène des groupements organiques au sein du matériau par rapport au greffage post-synthèse et permet d'éviter le problème du blocage des pores. Cependant, elle présente quelques inconvénients, généralement le degré d'ordre mésoscopique des matériaux diminue avec l'augmentation de la concentration des organosilanes dans le mélange réactionnel [3]. De plus, il est impossible d'éliminer l'agent structurant pour libérer la porosité du matériau par calcination car les fonctions greffées sont généralement sensibles à la température.

Dans ce chapitre nous avions deux objectifs : d'une part, dans la continuité des travaux présentés dans les chapitres III et IV, il s'agit d'étudier l'influence des caractéristiques initiales du matériau liées aux paramètres de synthèse ou de calcination sur la fonctionnalisation de SMO de type SBA-15 pour les rendre hydrophobes. C'est la raison pour laquelle le greffage post-synthèse a été choisi. D'autre part, il s'agit d'évaluer le potentiel, en

particulier dans le domaine du stockage d'énergie, de ce type de matériau. Pour ce faire, des mesures d'intrusion-extrusion d'eau ont été réalisées pour déterminer le comportement du matériau vis-à-vis du stockage d'énergie mécanique.

V-2- ÉTAT DE L'ART

Parmi les méthodes les plus utilisées pour modifier les propriétés physiques et chimiques des SMO, l'incorporation de groupements organiques est couramment utilisée. Ceux-ci font partie intégrante des parois de silice ou sont piégés au sein des canaux du matériau. Les premiers travaux dans ce cadre ont été réalisés par les chercheurs de Mobil en 1992 [9]. Ils ont greffé du triméthylchlorosilane (TMS) au sein des pores de SMO de type MCM-41. Quelques années plus tard, Zhao et al. ont réalisé des réactions de silylation sur les SMO de type MCM-41 par du TMS. Ainsi, ils ont réussi à couvrir 85% de la surface du matériau et à augmenter son caractère hydrophobe [10]. Par ailleurs, Tatsumi et al. ont augmenté la stabilité de SMO de type MCM-41 et MCM-48 vis-à-vis de l'humidité et de la compression mécanique en utilisant du TMS [11]. En outre, Anwarder et al. ont utilisé l'hexamethyldisilazane afin de quantifier le nombre de silanols de surface de SMO de type MCM-41, de les passiver et de dépolariser la surface pour l'adsorption sélective [12].

Depuis, plusieurs études ont été réalisées sur d'autres types de SMO en utilisant divers groupements organiques pour des objectifs différents.

Les matériaux utilisés au cours de notre travail sont des SMO de type SBA-15. C'est pourquoi l'étude bibliographique présentée dans le prochain paragraphe s'est concentrée sur la fonctionnalisation de ce type de SMO.

Cette partie permet de faire un bilan des principaux travaux réalisés au cours de la dernière décennie concernant la modification de surface de SMO de type SBA-15 pour les rendre hydrophobes en visant de nombreuses applications.

- **SYNTHÈSES ET APPLICATIONS DE SMO DE TYPE SBA-15 HYDROPHOBE**

Un des objectifs les plus attendus de la fonctionnalisation est la modification de la polarité de surface des matériaux mésoporeux organisés. En particulier, l'hydrophobisation de la surface ouvre de nombreuses perspectives en terme de contrôle de l'adsorption, de l'immobilisation ou de l'encapsulation d'espèces, par exemple d'enzymes [13,14], ou bien encore concernant les propriétés catalytiques du matériau [15].

La fonctionnalisation confère aux matériaux de nouvelles propriétés. Hsueh et al. ont greffé des groupements méthyles à la surface de SMO de type SBA-15 pour la rendre hydrophobe afin de faciliter l'imprégnation avec le $Ti(NMe_2)_4$ et minimiser les réactions qui peuvent avoir lieu entre le précurseur TiN et les groupements hydroxyles qui se trouvent à la surface de SMO de type SBA-15. L'hydrophobisation, dans ce cas, a permis la synthèse d'une SBA-15 avec des nanoparticules de TiN au sein des canaux [16].

Le greffage de fonctionnalités spécifiques, permet aussi de catalyser différentes réactions. Grieken et al. ont modifié la surface des SMO type SBA-15 par co-condensation avec des groupements propyles ou arènes sulfoniques pour la catalyse de la réaction de formation d'alcool benzylique à partir d'éther benzylique [17]. De même, Miao et al. ont fonctionnalisé soit par greffage post-synthèse ou par co-condensation des SMO de type SBA-15 par du propyle sulfonique pour catalyser l'estérification de l'acide acétique avec le méthanol qui représente une réaction modèle pour la stabilisation de l'huile bio [18].

Les SMO de type SBA-15 hydrophobes peuvent être également utilisées pour la préparation de batteries. En effet, Jiang et al. ont proposé une alternative originale pour remplacer l'électrolyte liquide des batteries au lithium par un électrolyte solide à base de polymère. Pour synthétiser ce composite polymère électrolyte à l'état solide, une SMO de type SBA-15 hydrophobe fonctionnalisée par le triméthylchlorosilane a été utilisée pour former un composite avec la matrice polymère poly(oxyde d'éthylène) (POE) en présence d'un sel dopant le $LiClO_4$. La présence de SMO de type SBA-15 hydrophobe va faciliter la dissociation du sel, augmenter la conductivité ionique et améliorer la miscibilité entre le polymère et l'additif (le $LiClO_4$) [19].

L'immobilisation d'enzyme est également réalisable au sein des SMO de type SBA-15 greffées. Park et al. ont étudié l'adsorption de lysozyme par différents matériaux mésoporeux la SMO de type SBA-15 et trois types de PMOs (Periodic Mesoporous Organosilica, en anglais) produits à partir de trois précurseurs différents le bis[(trimethoxysilyl)propyl] amine, le bis-(triethoxysilyl)benzene ou le bis-(triethoxysilyl)biphenyl. Le PMOs bis-(triethoxysilyl)biphenyl est le plus hydrophobe. Il présente une grande capacité d'adsorption du lysozyme à un pH proche du point isoélectrique du précurseur organosilicique car les interactions hydrophobes sont plus importantes que les interactions électrostatiques dans ces conditions [20]. Une immobilisation de lipase au sein de SMO de type SBA-15 rendue hydrophobe par co-condensation ou par greffage post-synthèse par des groupements alkyles a été aussi réalisée [21,22].

Une autre application consiste à utiliser une SMO fonctionnalisée, par co-condensation avec du polyméthylhydrosiloxane pour la rendre hydrophobe. Le matériau obtenu a été utilisé comme phase stationnaire en chromatographie en phase gazeuse pour la séparation d'isomères d'hexène [23].

Récemment, Bernardoni et al. ont comparé trois approches pour rendre la silice mésoporeuse de type SBA-15 hydrophobe en décrivant les caractéristiques d'adsorption et de mouillabilité. Ainsi, la fonctionnalisation post-synthèse a permis d'obtenir une monocouche de $C_nH_{2n+1}Si(CH_3)_2N(CH_3)_2$ liée de façon covalente à la silice (CAMs : Covalently-attached monolayers, en anglais), la deuxième approche de fonctionnalisation post-synthèse a été réalisée cette fois-ci par auto-assemblage de monocouche de $C_nH_{2n+1}Si(OEt)_3$ (SAMs : Self-assembled monolayers, en anglais) et la dernière approche consiste à fonctionnaliser la SMO par co-condensation de $C_nH_{2n+1}Si(OEt)_3$ en présence de TEOS. La SMO de type SBA-15 greffée par liaison covalente d'une monocouche d'alkyldiméthylsilane est la plus hydrophobe avec un angle de contact avec l'eau de l'ordre de 120°/100° et une constante C_{BET} de 15 à 25 [24].

D'après cet aperçu bibliographique, d'une manière générale, pour contrôler le caractère hydrophobe des SMO de type SBA-15 souvent des alkylsilanes, des aminoalkylsilanes ou des acides organosulfoniques avec des chaînes alkyles plus ou moins longues allant du méthyle jusqu'à l'octadécyl peuvent être utilisés.

Au cours de ce travail nous avons choisi de fonctionnaliser la surface des SMO de type SBA-15 par des groupements fluoroalkylsilanes. Ces groupements ont été précédemment utilisés pour fonctionnaliser par greffage post-synthèse des matériaux poreux naturels tels que les aluminosilicates volcaniques ou les argiles [25,26]. Le greffage par un fluoroalkylsilane avait pour but, la mesure du taux de dissolution de ces minéraux causée par les conditions climatiques. La quantification par RMN des groupements fluoroalkylsilanes a été corrélée à la densité de silanols présent à la surface du matériau [25,26]. Récemment, des fluoroalkylsilanes ont été utilisés pour rendre hydrophobe la surface de particules de silice [27]. Mais, à notre connaissance, des silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 n'ont jamais été fonctionnalisées par ce type de greffon.

V-3- GREFFAGE DE GROUPEMENTS FLUORÉS AU SEIN DE SMO DE TYPE SBA-15

L'objectif de ce chapitre est de fonctionnaliser des SMO de type SBA-15 par un greffage post-synthèse de groupements fluorés afin de rendre le matériau hydrophobe.

L'influence de la nature du greffon ainsi que des propriétés structurales, texturales et de la teneur en silanols du matériau de départ sur le caractère hydrophobe/hydrophile du matériau greffé sera étudiée. Ainsi, des SMO de type SBA-15, mûries à différentes températures (28, 40 et 55 °C) et préparées en suivant le protocole classique de synthèse proposé par Zhao et al. [28] et des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de fluorure d'ammonium (rapport molaire F/Si =0,04) ont été utilisées comme matériau de départ.

Comme signalé précédemment, le nombre et la répartition des silanols est un facteur clé dans une réaction de fonctionnalisation post-synthèse. Les travaux présentés dans le chapitre IV ont montré l'importance du choix de la méthode de calcination ainsi que des paramètres de calcination sur la teneur en silanols du matériau. Le greffage a donc été réalisé sur des échantillons de SMO de type SBA-15 ayant subi différentes méthodes de calcination qui permettent de moduler la teneur en silanols du matériau.

V-3-1- Mode opératoire : procédure de greffage

Quelle que soit la nature du matériau de départ ou la méthode de calcination utilisée, la procédure de greffage est toujours la même.

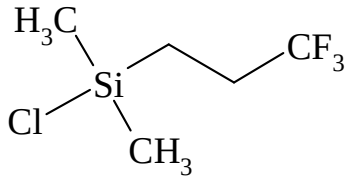
Dans un ballon de 100 mL, surmonté d'un réfrigérant et d'un ballon de baudruche rempli d'argon (avant d'ajouter les réactifs un balayage d'argon dans le montage est nécessaire pour chasser l'air et le remplacer par l'argon pour pouvoir travailler dans une atmosphère inerte), 600 mg de SMO de type SBA-15 calcinées et préalablement activées (dégazage sous 10^{-2} Torr à 100 °C pendant une nuit pour enlever toute trace d'eau et augmenter le nombre de silanols accessible au greffage) ont été introduites avec 50 mL de toluène anhydre et 1 mL de greffon (le greffon est mis en excès : pour une mole de OH il y a deux moles de greffon). Le mélange réactionnel est porté à reflux à 110 °C dans un bain d'huile, sous agitation (250 tr/min) pendant 7 h [25]. Le produit est ensuite filtré sur Büchner et lavé avec 10 mL de toluène anhydre filtré et séché une nuit à l'étuve à 70 °C.

En espérant augmenter le rendement de la réaction, nous avons opté pour un deuxième greffage (par le même greffon) immédiatement après le premier. La procédure reste la même (même quantité de réactif et même durée de réaction), sauf que le matériau ne va pas subir une activation mais va être introduit directement dans le ballon dès sa sortie de l'étuve.

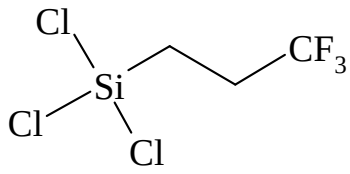
Dans la partie qui suit, les échantillons seront notés comme suit : SBA-15-méthode de calcination-greffon-nombre de réaction de greffage. Ainsi, l'échantillon SBA-15-C-TFS-1 aura été calciné par la méthode de calcination classique (C) à 500 °C pendant 4 h puis greffé une seule fois par le 3,3,3-tri(fluoropropyl)diméthylchlorosilane.

V-3-2- Choix du greffon

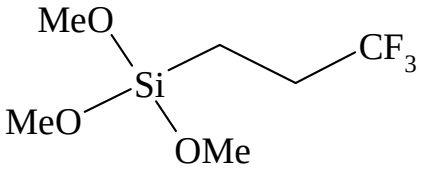
Pour rendre la surface des silices mésoporeuses organisées de type SBA-15 hydrophobe trois greffons ont été choisis : le 3,3,3-tri(fluoropropyl)dimethylchlorosilane ou [TFS], 3,3,3-tri(fluoropropyl)trichlorosilane ou [TFP] 3,3,3-tri(fluoropropyl)trimethoxysilane ou [TFO]. Les formules chimiques de ces trois groupements sont représentées sur le Schéma V.1.



a) 3,3,3-tri(fluoropropyl)dimethylchlorosilane ou [TFS]



b) 3,3,3-tri(fluoropropyl)trichlorosilane ou [TFP]



c) 3,3,3-tri(fluoropropyl)trimethoxysilane ou [TFO]

Schéma V. 1 : Formules chimiques des groupements fluorés utilisés pour le greffage

Ces trois greffons présentent tous la même chaîne alkyle avec un groupement fluoré à l'extrémité de chaîne mais, possèdent des groupements condensables de nature et de nombre différents. Ainsi, l'influence de la nature et du nombre de groupements condensables (chlorosilane ou alkoxysilane) sur le taux de greffage et aussi sur l'aptitude à rendre hydrophobe le matériau greffé pourra être étudiée.

Après fonctionnalisation post-synthèse, en suivant la procédure de greffage décrite au § V-3-1, les matériaux obtenus sont caractérisés par diffraction de rayons X, manométrie d'adsorption/désorption d'azote, ATG et RMN à l'état solide du ^{29}Si et du ^{13}C.

1- Caractérisation structurale et texturale

Dans cette partie, une SMO de type SBA-15 a été synthétisée en suivant le protocole classique de synthèse [28] avec un mûrissement à 40 °C pendant 24 h sous agitation suivi de 24 h de vieillissement en statique à 90 °C dans une étuve. Le matériau synthétisé a été calciné par la méthode conventionnelle (C) c'est-à-dire avec 6 h de montée jusqu'à 500 °C puis un palier de 4 h à la même température dans un four à moufle. Le matériau obtenu est divisé en quatre dont trois seront fonctionnalisés par un unique greffage post-synthèse par les trois greffons choisis (TFS, TFP et TFO).
Les résultats des caractérisations effectuées sont présentés dans la suite de ce chapitre.

A- Diffraction de rayons X

La Figure V.1 présente les diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 calcinées et greffées.

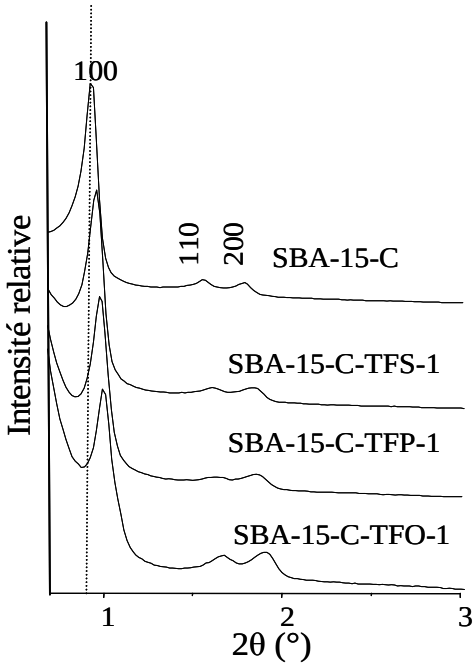


Figure V. 1 : Diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par trois types de greffons TFS, TFP ou TFO

Quel que soit le type de greffon utilisé, le matériau présente trois pics de diffractions (100), (110) et (200) caractéristiques d'un arrangement hexagonal correspondant au groupe d'espace P6mm. Après greffage, la réflexion (100) se décale légèrement vers les valeurs les

plus élevées de 2θ (°) ce qui traduit une diminution de la valeur du paramètre de maille *a*. Normalement, la valeur de ce dernier ne doit pas augmenter après greffage. Nous attribuons ce changement à l'échantillonnage pour faire les mesures par DRX d'autant plus que ce phénomène n'a plus été observé par la suite.

B- Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des quatre SMO de type SBA-15 calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par trois types de greffons (TFS, TFP ou TFO) sont présentées sur la Figure V.2. Les caractéristiques structurales et texturales des matériaux déduites des isothermes sont rassemblées dans le Tableau V.1.

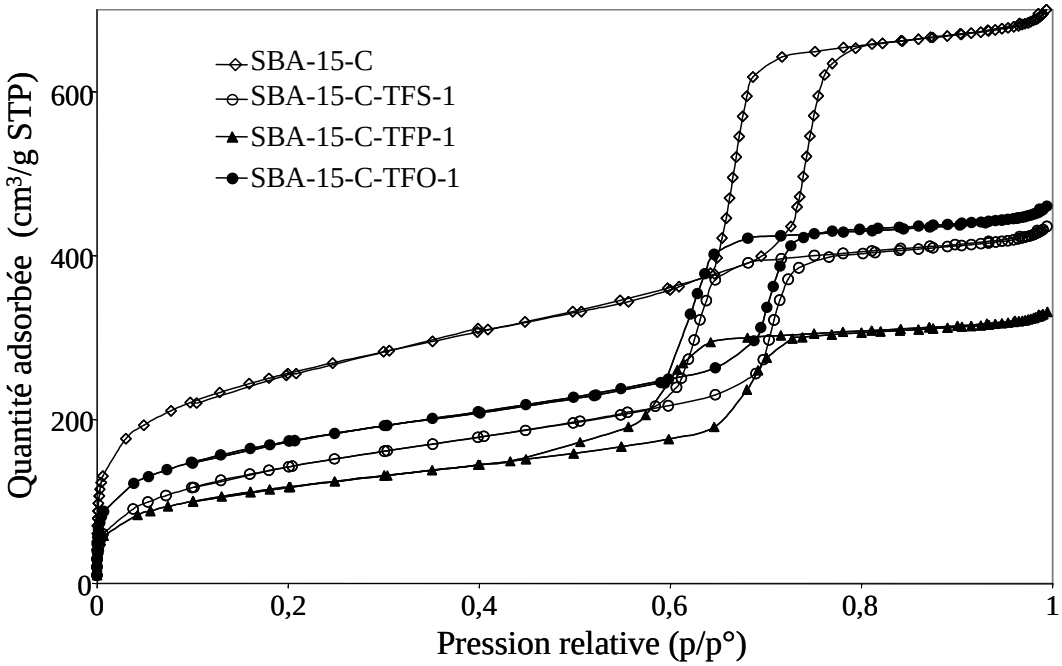


Figure V. 2 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des SMO de type SBA-15 calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par trois types de greffons TFS, TFP ou TFO

D'une manière générale, les échantillons présentent des isothermes de type IV avec une hystérèse de type H1. Les branches d'adsorption/désorption sont parallèles et relativement verticales, sauf pour l'échantillon SBA-15-C-TFP-1 qui lui présente des branches d'adsorption/désorption parallèles mais de pente plus faible que les autres échantillons. Ce changement est probablement dû à une désorganisation de la matrice silicique provoquée par la présence d'un excès de HCl dans le milieu réactionnel provenant de l'hydrolyse du greffon TFP [3,3,3-tri(fluoropropyl)trichlorosilane].

Une diminution de la quantité adsorbée (comparaison de la hauteur du domaine de pression relative compris entre 0,2 et 0,6 p/p° avant la condensation capillaire) et un léger décalage de l'hystérèse vers les faibles valeurs de pression relative (p/p°) a été observée traduisant une diminution de la surface spécifique et de la taille de pore des échantillons greffés par rapport au matériau parent.

Tableau V.1 : Caractéristiques structurales et texturales des SMO de type SBA-15 calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par trois types de greffons TFS, TFP ou TFO

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes}/V_{mic}	t (Å)	*a* (Å)
SBA-15-C	923	136	78	63	0,99	0,68	0,31	2,19	34	108
SBA-15-C-TFS-1	527	62	68	56	0,61	0,40	0,21	1,90	40	105
SBA-15-C-TFP-1	428	98	63	52	0,46	0,31	0,15	2,06	43	103
SBA-15-C-TFO-1	628	107	68	56	0,65	0,45	0,20	2,25	36	101

D'après le Tableau V.1, nous remarquons que la surface spécifique (S_{BET}), le diamètre de pore (D) déterminé par la méthode BdB ou BJH à partir de la branche de désorption, le volume poreux total (V_p), le volume méso- et microporeux (V_{mes} et V_{mic}) des produits greffés ont diminué. Cette diminution est due à l'occupation de la surface interne et externe de SMO de type SBA-15 par les greffons. De même, la valeur du paramètre C_{BET} des échantillons fonctionnalisés est inférieure à celle de l'échantillon non fonctionnalisé. En effet, le paramètre C_{BET} qui représente une constante de mesure de la force d'adsorption de la première couche d'azote adsorbée est directement relié à l'affinité de l'azote pour la surface du matériau [29,30]. Plus la valeur de C_{BET} est faible et moins l'azote a d'affinité avec la surface, révélant la présence de fonctionnalités organiques à la surface du matériau. L'échantillon SBA-15-C-TFS-1 présente la plus faible valeur de C_{BET} suivi par les échantillons SBA-15-C-TFP/TFO. L'épaisseur des parois (t) quant à elle augmente après greffage.

En comparant les propriétés texturales des trois SMO de type SBA-15 fonctionnalisées entre elles, nous constatons que deux des trois SMO de type SBA-15 greffées, les échantillons SBA-15-C-TFS-1 et la SBA-15-C-TFO-1 possèdent plus ou moins le même D, V_p, V_{mes} et V_{mic} alors que l'échantillon SBA-15-C-TFP-1 a des caractéristiques texturales plus faibles. De plus, les rapports V_{mes}/V_{mic} des quatre échantillons sont relativement proches ce qui indique que le greffage se fait dans les deux types de pores (mésopores et micropores) du matériau. Nous avons noté tout de même une légère diminution du rapport V_{mes}/V_{mic} de l'échantillon SBA-15-C-TFS-1 comparé aux autres échantillons probablement dû à un greffage plus

important du TFS au sein des micropores ou à une diminution du taux de greffage au sein des mésopores. La surface spécifique quant à elle est plus importante après greffage par TFO suivi par le TFS et le TFP.

C- Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de déterminer la valeur de la reprise en eau (humidité de l'air) du matériau après greffage, en sachant que les échantillons ont été stockés de la même manière, dans le même endroit, et pour la même durée. Les pertes de masse enregistrées entre la température ambiante et 150 °C correspondent à la perte en eau physisorbée. Alors que, la perte de masse détectée entre 150 et 750 °C correspond à la perte par déshydroxylation et/ou à la décomposition du greffon, les valeurs sont reportées dans le Tableau V.2.

Tableau V.2 : Les pertes de masse déterminées par ATG des SMO de type SBA-15 calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par trois types de greffons TFS, TFP ou TFO

Échantillon	Perte d'eau (%)	Perte par déshydroxylation et/ou perte de greffon (%)
SBA-15-C	13	2,5
SBA-15-C-TFS-1	0,7	14
SBA-15-C-TFP-1	2	21
SBA-15-C-TFO-1	5,2	13,3

Les quatre échantillons présentent deux pertes de masse, la première qui a lieu à T≤150 °C correspond à la perte d'eau physisorbée. Après greffage, la valeur de la perte d'eau diminue considérablement, elle passe de 13 % pour une SMO de type SBA-15 non greffée jusqu'à atteindre 0,7 % pour la SBA-15-C-TFS-1.

La deuxième perte de masse qui a lieu à T≥150 °C, représente la perte par déshydroxylation pour la SMO de type SBA-15 non greffée et la perte par déshydroxylation des silanols résiduels et du greffon organique pour les SMO type SBA-15 greffées. Les deux phénomènes étant concomitant, il est difficile par ATG de déterminer la valeur de chacune des deux pertes séparément. C'est la raison pour laquelle la somme des deux pertes a été donnée dans le Tableau V.2.

A partir de ces premiers résultats de caractérisation une idée sur l'hydrophobie du matériau peut être obtenue. Le greffage par le TFS rend la surface de la SBA-15 plus hydrophobe comparé au greffage par le TFP et le TFO. En effet, l'échantillon greffé par le

TFS présente la plus faible perte d'eau (0,7 %) mais aussi le paramètre C_{BET} le plus faible comparé aux deux autres échantillons.

D'autre part, les matériaux greffés par le TFS et le TFO présentent des caractéristiques texturales ainsi que des pertes de matière organique similaires. Le matériau fonctionnalisé par TFP présente des caractéristiques différentes : des propriétés texturales plus faibles qui pourraient s'expliquer par un taux de greffage plus important (cf. perte de masse de 21% après 150 °C).

Concernant le taux de greffage, la RMN du ^{29}Si peut renseigner sur la nature et la proportion des groupements organiques.

D- Spectroscopie RMN du ^{29}Si à l'état solide

Afin de quantifier les espèces présentes au sein du matériau avant et après greffage, les SMO de type SBA-15 ont été analysées par RMN MAS ^{29}Si à l'état solide. Les spectres obtenus sont représentés sur la Figure V.3.

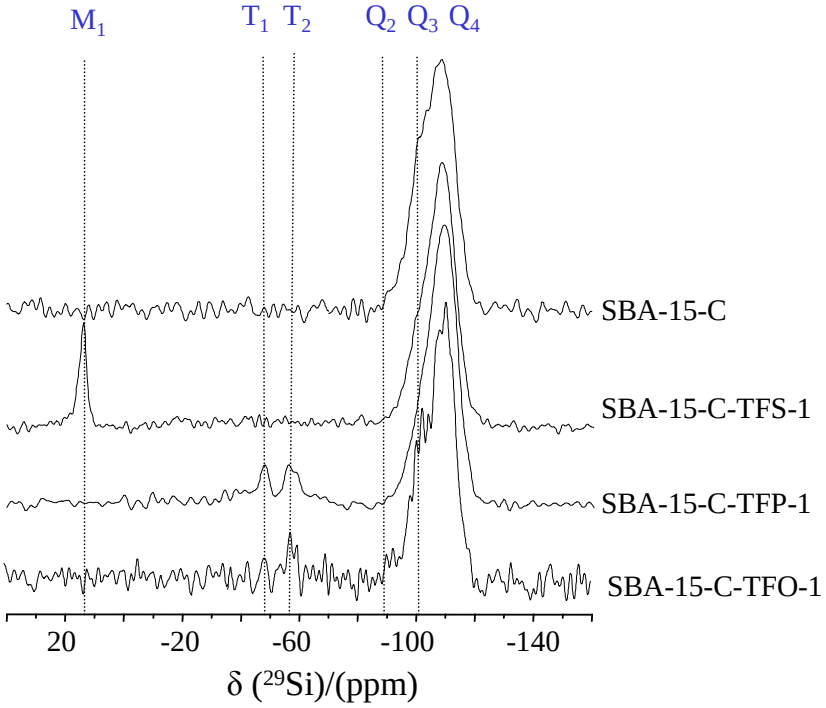


Figure V. 3 : Spectres RMN MAS ^{29}Si de SMO de type SBA-15-C non greffée ainsi que des trois SMO de type SBA-15 calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par trois types de greffons TFS, TFP ou TFO

Trois résonances à environ -109 ppm, -100 ppm et -91 ppm, correspondant respectivement aux unités Q_4 (Si-(OSi)$_4$), Q_3 (Si-(OSi)$_3$(OH)) et Q_2 (Si-(OSi)$_2$(OH)$_2$) [31], sont détectées pour les quatre échantillons. Les résonances caractérisant la présence

d'organosilane sont également observées. Il s'agit d'unités M_1, détectées à 13 ppm et correspondant à des espèces monofonctionnelles [$R_3Si(OR')$] représentée sur le Schéma V.2, ou encore d'unités trifonctionnelles T_n [$RSi(OSi)_n(OH)_{3-n}$, $1 \leq n \leq 3$], (n étant le nombre d'oxygènes pontants liés à l'atome central),détectées vers -70 ppm pour les espèces T_3, vers -60 ppm pour les espèces T_2 et vers -50 ppm pour les espèces T_1 [32] représentées sur le Schéma V.3.

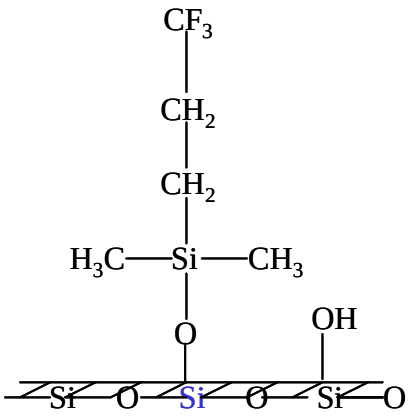


Schéma V. 2 : Espèce monofonctionnelle type M_1

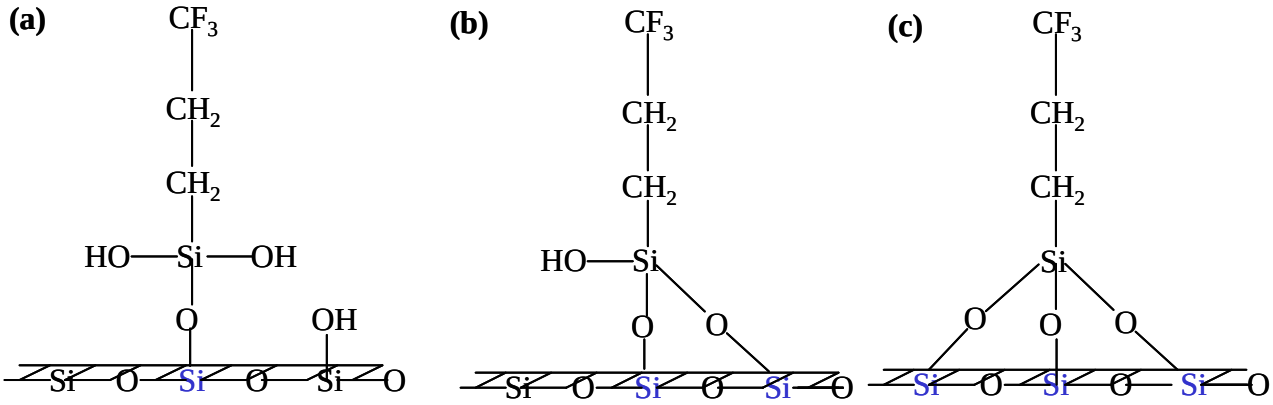


Schéma V. 3 : Espèces trifonctionnelles type T_1 (a), T_2 (b) et T_3 (c)

Les spectres représentés sur la Figure V.3 ont été enregistrés en observant directement le silicium tout en découplant des protons. Ces mesures sont quantitatives dans les conditions d'enregistrement utilisées (Chapitre II). Néanmoins, les résonances correspondant aux unités Q_n détectées entre -120 et -90 ppm sont larges et mal résolues ce qui complique la décomposition. Les spectres RMN ^1H-^{29}Si en utilisant la polarisation croisée avec rotation à l'angle magique, nommée ^1H-^{29}Si CPMAS (chapitre II) (qui ne sont pas représentés) ont donc été utilisés pour fixer la position et la largeur de raie et augmenter la fiabilité de la décomposition de chaque spectre. Celle-ci a été réalisée en utilisant le logiciel Dmfit [33]. Elle permet de déterminer l'aire de chaque signal et donc la proportion de chaque espèce Q_n,

M_n et T_n au sein du matériau (il convient de préciser que le pourcentage d'erreur est d'environ 5%).

Le nombre de moles de groupements OH (nOH) par gramme de silice déshydratée se calcule selon l'Equation V.1, et la densité des groupements OH (dOH) par nm^2 se calcule selon l' Equation V. 3.

$$nOH = \left(\frac{x \times 10^3}{M} + \frac{2y \times 10^3}{M}\right) \text{ (en } 10^{-3} \text{ mol/g)} \qquad \text{Eq V.1}$$

Avec x les proportions molaires des espèces Q_3 et/ou T_2 et y les proportions molaires des espèces Q_2 et/ou T_1, respectivement (les espèces M_1 n'interviennent pas ici car ils ne possèdent pas de silanols). M la masse molaire (en g/mol) de la silice déshydratée est obtenue en faisant la somme des proportions molaires de chaque espèce multipliée par la masse molaire correspondante. Il convient de souligner que nous n'avons pas tenu compte de la masse d'eau physisorbée de l'échantillon car elle est variable (selon le taux d'humidité de l'air) et très difficile à contrôler même après une activation (déshydratation de l'échantillon à 100 °C pendant une nuit sous 10^{-2} Torr) car la reprise en eau du matériau est très rapide.

$$M = (\%Q_2 \times M_{Q_2} + \%Q_3 \times M_{Q_3} + \%Q_4 \times M_{Q_4} + \%M_1 \times M_{M_1} + \%T_2 \times M_{T2} + \%T_1 \times M_{T1}) \quad \text{EqV.2}$$

Avec M_{Q2}=78 g/mol M_{Q3}=69 g/mol M_{Q4} =60 g/mol M_{M1}=163 g/mol M_{T1}=167 g/mol M_{T2}=158 g/mol

$$dOH = \frac{nOH \times 6{,}023 \times 10^{23}}{S_{BET}} \times 10^{-18} \text{ (en } nm^{-2}) \qquad \text{Eq V.3}$$

Les résultats des décompositions des spectres, le nombre et la densité des OH pour chaque SMO de type SBA-15 sont reportés dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Les pourcentages des espèces Q_n^N, M_n et T_n ainsi que le nombre et la densité des OH calculés pour chaque SMO de type SBA-15

Échantillon	Q_4^N	Q_3^N	Q_2^N	M	T	nOH (10^{-3}.mol/g)	dOH (OH/nm^2)
SBA-15-C	66	30	4	-	-	6,0	3,9
SBA-15-C-TFS-1	77,3	20,6	2,1	12,6	-	2,9	3,3
SBA-15-C-TFP-1	82,2	16,2	1,6	-	12,2	3,9	5,4
SBA-15-C-TFO-1	68,5	28,7	2,8	-	4,2	5,7	5,4

[N] afin de pouvoir comparer les matériaux entre eux, une normalisation a été effectuée : la somme des espèces Q_n est ramenée à 100%

Après greffage par le TFS, une résonance à environ 13 ppm apparaît, correspondant à des unités M_1 représentées sur le schéma V.2.

En effet, lors du greffage du TFS seul le Cl est condensable. Lorsque ce greffon est utilisé un taux de greffage important est obtenu (12,6%).

L'échantillon SBA-15-C-TFP-1 présente deux résonances à environ -47 et -57 ppm correspondant respectivement à des entités T_1 et T_2 (Schéma V.3, a et b). La présence de ces deux résonances indique que la condensation du TFP sur la SMO de type SBA-15 n'est pas complète (absence de T_3). Le greffage introduit donc des groupements OH ce qui peut expliquer pourquoi malgré une proportion élevée d'espèces Q_4 et un taux de greffage similaire au matériau SBA-15-C-TFS-1, le paramètre C_{BET}, la reprise en eau déterminée par ATG et le nOH calculé semblent indiquer que le matériau SBA-15-C-TFP-1 est moins hydrophobe que l'échantillon SBA-15-C-TFS-1.

L'échantillon SBA-15-C-TFO-1 présente une résonance très peu intense à -59 ppm correspondant à une entité T_2 représentée sur le Schéma V.3. b. La présence de cette entité a été confirmée par RMN ^{1}H-^{29}Si CPMAS qui exalte les atomes de Si ayant des protons dans leur voisinage. Il est clair, que cet échantillon présente un taux de greffage plus faible (4,2%) comparé aux autres échantillons. En effet, l'introduction des groupements OH (suite au greffage d'entité T_2) et le faible taux de greffage peuvent expliquer pourquoi le matériau SBA-15-C-TFO-1 est le moins hydrophobe des trois échantillons greffés.

Une diminution du pourcentage des espèces Q_3 et/ou Q_2 et donc une augmentation des espèces Q_4, indiquant une diminution de la teneur en silanols, a été observée après fonctionnalisation (Tableau V.3). Ce résultat montre que le greffage se fait sur les deux types de silanols de surface (Q_3 et Q_2).

Le nOH calculé est en accord avec les résultats obtenus précédemment (le paramètre C_{BET} et la perte d'eau physisorbée déterminée par ATG). La dOH calculée, quant à elle, présente pour les échantillons greffés par TFP et TFO des valeurs plus élevées que l'échantillon parent ce qui est dû, comme nous l'avons expliqué précédemment, à un apport de groupements OH suite au greffage des entités T_2 et/ou T_1. Ainsi, comme attendu, la plus faible dOH a été obtenue après un greffage par TFS. Effectivement, l'échantillon SBA-15-C-TFS-1 présente la plus faible teneur en silanols comparé aux deux autres échantillons greffés.

Les échantillons greffés ont également été analysés par RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS, dans le but de confirmer la présence et l'intégrité des espèces organiques. Les Figures V.4 et V.5 montrent le spectre RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS de SMO de type SBA-15 greffées par TFS et les spectres RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS des SMO de type SBA-15 greffées par TFP et TFO,

respectivement. Pour plus de clarté, un numéro a été attribué à chaque atome de carbone du greffon.

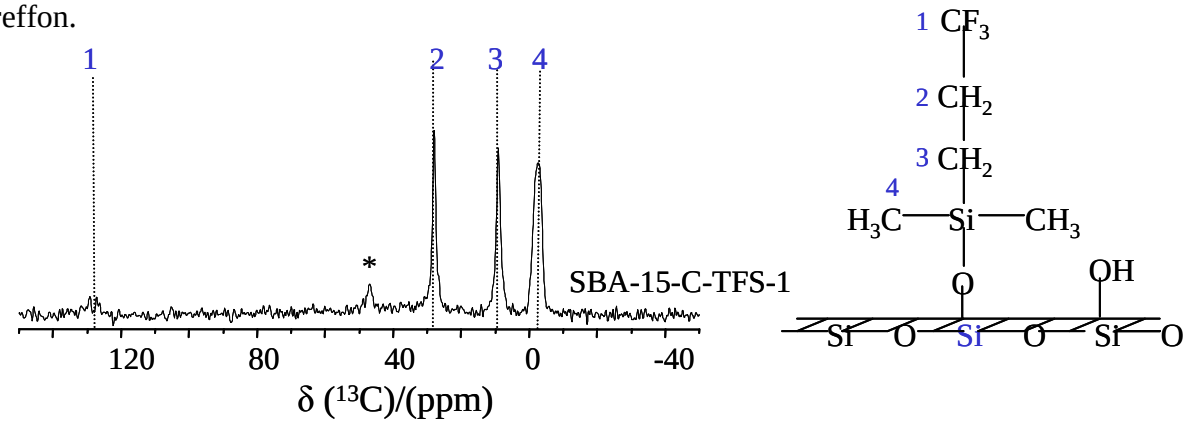


Figure V. 4 : Spectre RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS de SMO de type SBA-15 calcinée et fonctionnalisée par greffage post-synthèse du TFS

Les résonances caractéristiques du greffon TFS sont visibles dans une gamme de déplacements chimiques comprise entre -20 et 130 ppm sur le spectre RMN ^{1}H-^{13}C de l'échantillon SBA-15-C-TFS-1 (Figure V.4). Une résonance supplémentaire (*) a été observée à environ 47 ppm que nous n'avons pas réussi à identifier.

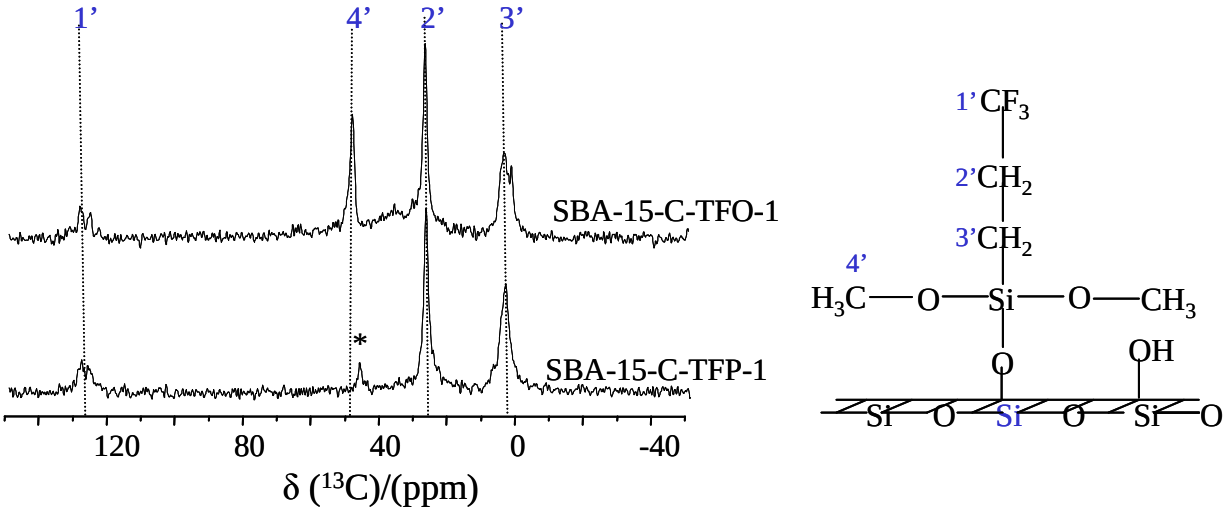


Figure V. 5 : Spectres RMN ^{1}H-^{13}C CPMAS des deux SMO de type SBA-15 calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse du TFP et TFO

Les spectres RMN CPMAS ^{1}H-^{13}C des deux SMO de type SBA-15 greffées par TFP et TFO (Figure V.5) présentent des résonances caractéristiques des greffons TFP et TFP dans une gamme de déplacements chimiques comprise entre 0 et 130 ppm. Comme vu précédemment, ce qui différencie ces deux greffons est la nature des groupements condensables. En effet, le TFP possède trois Cl alors que le TFO présente lui trois méthoxy

(O-CH_3). En comparant, les deux spectres RMN ^{1}H-^{13}C nous constatons qu'en plus des trois résonances des trois types de carbones (1', 2' et 3') présents dans les deux greffons, une résonance fine et relativement intense détectée sur le spectre RMN ^{1}H-^{13}C de l'échantillon SBA-15-C-TFO-1 à 48 ppm relative aux groupes méthoxy non condensés. De ce fait, nous pouvons attribuer le faible taux de greffage obtenu avec le TFO au faible taux de condensation des groupements méthoxy.

2- Conclusion

En conclusion, le greffon qui confère à la SMO le caractère le plus hydrophobe parmi les trois greffons utilisés est le 3,3,3-tri(fluoropropyl)dimethylchlorosilane (TFS). En effet, un calcul du nombre de OH présent dans chaque échantillon en prenant en compte le fait qu'une espèce Q_3 ou T_2 correspond à un groupement OH et une espèce Q_2 ou T_1 à deux groupements OH montre un nOH résiduel de 2,9 mmol/g. Les déconvolutions reportées dans le Tableau V.3 donnent 38% de groupements OH pour l'échantillon SBA-15-C, 21,6% pour l'échantillon SBA-15-C-TFS-1, 28,4% pour l'échantillon SBA-15-C-TFP-1 et 37,1% pour l'échantillon SBA-15-C-TFO-1. Ces résultats sont parfaitement en accord avec les teneurs en eau physisorbée obtenues par ATG et les tendances exprimées par le paramètre C_{BET} obtenu par manométrie d'adsorption/désorption d'azote. De ce fait, il semblerait que dans l'optique de rendre la silice plus hydrophobe il soit plus judicieux d'utiliser un greffon avec une seule fonction condensable.

Par conséquent, dans la suite de ce chapitre le TFS sera le seul greffon utilisé pour la fonctionnalisation post-synthèse des matériaux.

V-4- INFLUENCE DES CARACTÉRISTIQUES INITIALES DE SMO DE TYPE SBA-15 SUR LE GREFFAGE PAR 3,3,3-TRI(FLUOROPROPYL) DIMETHYLCHLOROSILANE (TFS)

Comme vu précédemment (chapitre III et IV), les paramètres de synthèse ainsi que la méthode de calcination permettent de modifier la structure, la texture et la teneur en silanols des matériaux. Comme le greffage se fait sur les silanols, ce dernier paramètre doit avoir une influence sur le taux de greffage. Nous avons donc étudié l'effet du greffage du TFS sur des SMO de type SBA-15 synthétisées en modifiant un des paramètres de synthèse soit la température du mûrissement soit l'ajout d'un sel inorganique, le NH_4F. De plus, avant fonctionnalisation, ces SMO de type SBA-15 ont subi trois calcinations différentes qui seront détaillées dans le paragraphe qui suit.

V-4-1- Greffage des SMO de type SBA-15 mûries à différentes températures (28, 40 et 55 °C)

Des SMO de type SBA-15 ont été synthétisées en suivant le protocole classique de synthèse proposé par Zhao et al. [28] mais en modifiant la température du mûrissement (et de la dissolution du P123) celle-ci a été fixée à 28, 40 et 55 °C. L'influence de la variation de la température du mûrissement ainsi que plusieurs autres paramètres de synthèse a été présentée dans le chapitre III. Ainsi, l'effet de la taille des pores, du volume poreux total, du taux de microporosité et du taux de silanols sur le greffage pourra être étudié.

Trois calcinations ont été appliquées sur ces matériaux:

1. Une calcination classique à 500 °C pendant 4 h dans un four à moufle (C). Cette méthode permet d'avoir une SBA-15 avec une faible teneur en silanols de l'ordre de 5 mmol/g.
2. Une calcination par induction à 300 °C pendant 15 min (I-300-15). Cette méthode permet d'avoir une SBA-15 avec une teneur importante en silanols de l'ordre de 8 mmol/g.
3. Une calcination par induction à 700 °C pendant 5 min (I-700-5). Cette méthode permet d'avoir une SBA-15 avec une très faible teneur en silanols de l'ordre de 4 mmol/g.

De même, l'effet de la teneur en silanols sur le greffage des SMO de type SBA-15 de départ a été lui aussi étudié en utilisant ces différents modes de calcination pour l'élimination du tensioactif le P123 (plus de détails sont présentés dans le chapitre IV).

Les caractéristiques structurales, texturales et le nOH calculés à partir des données de la RMN du ^{29}Si ont été présentées dans le Tableau V. 4.

Les matériaux ainsi préparés ont été fonctionnalisés par un greffage post-synthèse par TFS. La procédure de greffage est la même que celle décrite dans le paragraphe V-3-1. De cette façon, l'effet de la texture, de la taille de pore et de la teneur en silanols pourra être étudié. Par ailleurs, deux greffages successifs ont été réalisés de façon à voir s'il est possible d'augmenter le taux de greffage.

Dans cette partie, les échantillons seront notés comme suit : S-x-y-TFS-z, avec S : pour SBA-15, x : la température du mûrissement utilisée lors de la synthèse du matériau qui est égale à 28, 40 ou 55 °C, y : la méthode de calcination qui peut être C (pour la méthode de calcination classique, 4 h à 500 °C dans un four à moufle), I-300-15 (pour la calcination dans un four à induction à 300 °C pendant 15 min) et I-700-5 (pour la calcination dans un four à induction à 700 °C pendant 5 min), TFS : le nom du greffon utilisé (3,3,3-

tri(fluoropropyl)diméthylchlorosilane) et le z : le nombre de réaction de greffage réalisée qui peut être égal à 1 ou à 2.

Tableau V. 4 : Récapitulatif des caractéristiques structurales, texturales et de la teneur en silanols des échantillons mûris à 28, 40 et 55 °C puis calcinés selon trois méthodes C, I-300-15 et I-700-5

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	t (Å)	*a* (Å)	nOH (10^{-3}.mol/g)
S-28-C	1008	162	66	53	1,03	0,56	0,47	39	102	5,0
S-28-I-300-15	1226	150	66	55	1,25	0,62	0,63	41	104	7,3
S-28-I-700-5	824	232	61	50	0,83	0,46	0,37	40	98	7,2
S-40-C	928	151	76	62	0,97	0,69	0,28	32	104	4,0
S-40-I-300-15	985	156	80	67	1,17	0,82	0,35	31	107	8,4
S-40-I-700-5	807	236	74	60	0,68	0,59	0,27	35	105	7,1
S-55-C	901	150	83	68	0,91	0,74	0,17	29	108	4,5
S-55-I-300-15	1192	157	89	73	1,22	0,99	0,23	25	110	6,2
S-55-I-700-5	808	243	80	67	0,83	0,62	0,21	34	110	7,5

V-4-1-1- Effet du double greffage

Nous allons tout d'abord étudier l'influence du double greffage sur les propriétés structurales, texturales et la teneur en silanols du matériau. La SMO de type SBA-15 synthétisée en suivant le protocole classique de Zhao et al. [28], calcinée dans un four à induction à 300 °C pendant 15 min (notée S-40-I-300-15) sera utilisée comme exemple, en sachant que tous les échantillons ont présenté le même résultat vis-à-vis du double greffage.

A- Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes de l'échantillon S-40-I-300-15 greffé par le TFS par un simple (1) et un double greffage (2) sont présentés dans la Figure V. 6.

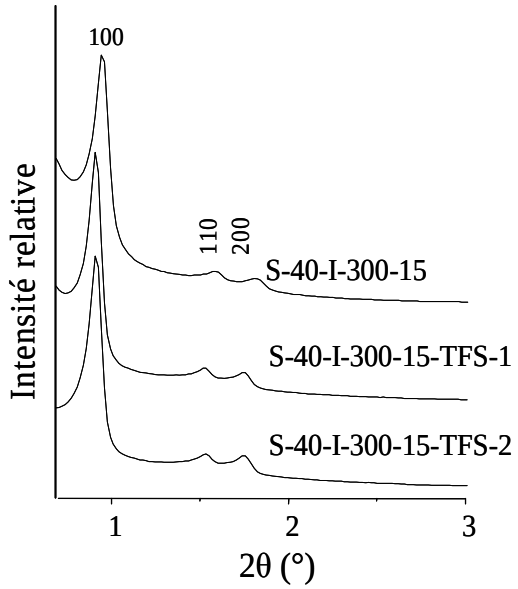


Figure V.6 : Diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C, calcinées par induction à 300 °C pendant 15 min et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par le TFS

Les diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 font apparaître trois réflexions de Bragg qui peuvent être indexées en d_{100}, d_{110} et d_{200}, caractéristiques d'une symétrie hexagonale. Le double greffage ne modifie pas la position des réflexions.

B- Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Les caractéristiques de porosité des SMO ayant subi un simple et un double greffage ont été étudiées par manométrie d'adsorption/désorption d'azote. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons S-40-I-300-15-(TFS-1/2) sont présentées sur la Figure V.7. Les isothermes des trois échantillons sont de type IV avec une hystérèse de type H1.

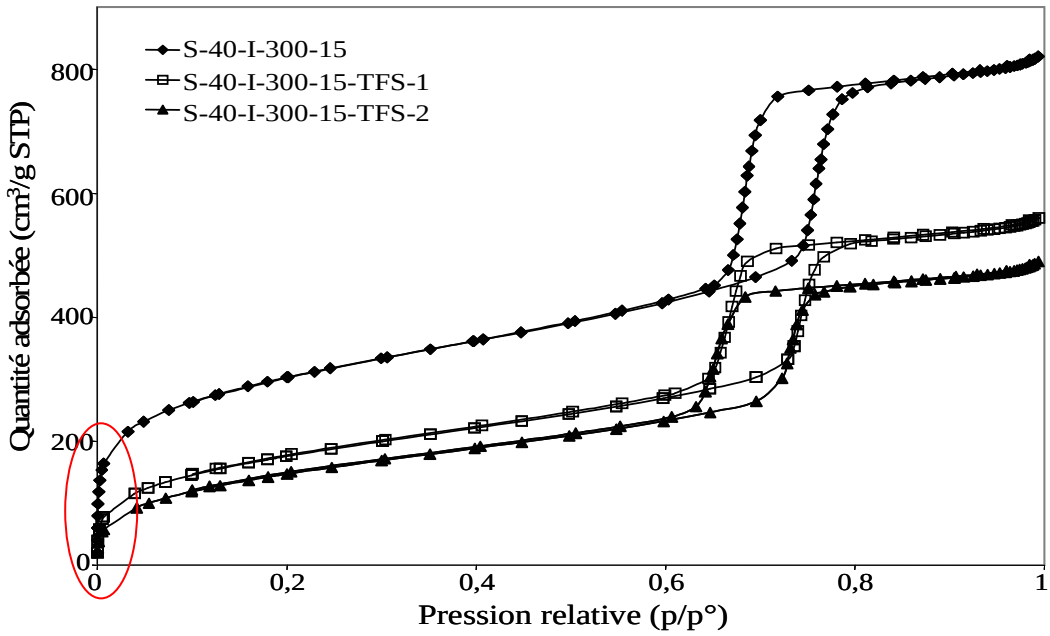


Figure V. 7 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C, calcinées par induction à 300 °C pendant 15 min et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par le TFS.

La quantité d'azote adsorbée diminue considérablement après simple et double greffage (comparaison de la hauteur du domaine de pression relative compris entre 0,2 et 0,6 p/p° avant la condensation capillaire) indiquant une diminution de la surface spécifique et du taux de microporosité du matériau (Zone entourée Figure V.7). La quantité d'azote adsorbée du matériau qui a subi un double greffage est inférieure d'au moins un facteur 2 à celle du matériau non greffé.

Les caractéristiques structurales et texturales des 3 échantillons sont rassemblées dans le Tableau V.5.

Tableau V.5 : Caractéristiques structurales et texturales des SMO type SBA-15 mûries à 40 °C calcinées par induction à 300 °C pendant 15 min et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par le TFS

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	t (Å)	*a* (Å)
S-40-I-300-15	985	156	80	67	1,17	0,82	0,35	31	107
S-40-I-300-15-TFS-1	648	67	78	64	0,76	0,55	0,21	36	111
S-40-I-300-15-TFS-2	551	51	76	61	0,68	0,48	0,20	39	111

En comparant les propriétés texturales de l'échantillon calciné non greffé et de l'échantillon qui a subi un simple greffage on remarque une diminution de presque un tiers de

la S_{BET}, du V_p, de V_{mes} et de V_{mic}. Une diminution de plus que la moitié du paramètre C_{BET}. Par contre, le diamètre de pore D (BdB ou BJH) présente une faible diminution qui engendre une faible augmentation de l'épaisseur des parois (t) (Schéma V.4). Après le double greffage nous constatons que ces paramètres continuent à diminuer. En effet, la S_{BET}, le V_p, le V_{mes} et le V_{mic} atteignent presque la moitié de leurs valeurs initiales (calciné non greffé). Le paramètre C_{BET} atteint le tiers de sa valeur de départ et le D diminue encore un peu plus ce qui a conduit à une augmentation de t. Le paramètre de maille *a* reste constant.

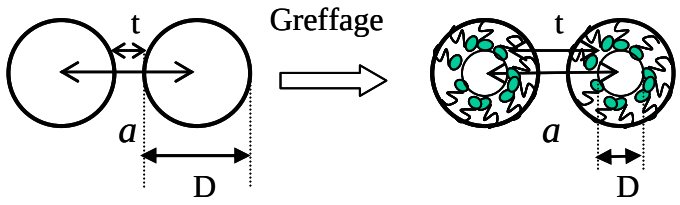


Schéma V. 4 : Représentation schématique de la modification de la taille de pore et de l'épaisseur des parois après greffage

C- Analyses thermogravimétriques

Des analyses thermogravimétriques ont été réalisées afin de déterminer la valeur de la reprise en eau (humidité de l'air) du matériau après greffage en sachant que les échantillons ont été stockés de la même manière dans le même endroit pour la même durée. Les pertes de masse enregistrées entre la température ambiante et 150 °C correspondent à la perte en eau physisorbée alors que la perte de masse détectée entre 150 et 750 °C correspondent à la perte par déshydroxylation et/ou à la décomposition du greffon, les valeurs sont reportées dans le Tableau V. 6.

Tableau V. 6 : Les pertes de masse déterminées par ATG des SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C calcinées par induction à 300 °C pendant 15 min et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par le TFS.

Échantillon	Perte d'eau (%)	Perte par déshydroxylation et/ou perte de greffon (%)
S-40-I-300-15	6,5	5
S-40-I-300-15-TFS-1	2,1	16,5
S-40-I-300-15-TFS-2	1,4	18,5

La perte d'eau physisorbée des échantillons diminue après un simple et un double greffage. De même, la perte de masse relative au greffon augmente suite au double greffage. Ces résultats sont en accord avec les caractéristiques texturales et la valeur du paramètre C_{BET}.

A partir des résultats d'analyses réalisées sur les échantillons avant et après un simple ou un double greffage, nous pouvons conclure que le double greffage augmente le rendement de la réaction de greffage et donc l'hydrophobie du matériau final.

V-4-1-2- Effet de la texture et de la teneur en silanols du matériau

Dans la partie qui suit nous avons étudié l'influence de la structure et la texture du matériau (en greffant des échantillons mûris à différentes température 28, 40 et 55 °C), et de la teneur en silanols (en utilisant trois méthodes de calcination différentes) sur le taux de greffage et le caractère hydrophobe/hydrophile du matériau final.

1- Caractérisation

A- Diffraction de rayons X et Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

Quelles que soient la température du mûrissement (28-55 °C) et la méthode de calcination (C, I-300-15 ou I-700-5), avant et après greffage, les échantillons présentent toujours trois pics de diffractions (100), (110) et (200) caractéristiques d'un arrangement hexagonal de groupe d'espace P6mm comme représenté sur la Figure V.6. De même, les isothermes de manométrie d'adsorption/désorption d'azote des échantillons sont de type IV avec une hystérèse de type H1 comme représenté sur la Figure V.7.

Les caractéristiques structurales et texturales des échantillons greffés par le TFS et calcinés selon les trois méthodes citées précédemment sont rassemblés dans le Tableau V.7 pour la SMO de type SBA-15 mûrie à 28 °C, dans le Tableau V.8 pour la SMO type SBA-15 mûrie à 40 °C et dans le Tableau V.9 pour la SMO type SBA-15 mûrie à 55 °C.

Tableau V. 7 : Caractéristiques structurales et texturales des SMO de type SBA-15 mûries à 28 °C, calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par TFS

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes}/V_{mic}	t (Å)	*a* (Å)
S-28-C	1008	162	66	53	1,03	0,56	0,47	1,19	39	102
S-28-C-TFS-2	616	72	60	48	0,64	0,34	0,30	1,13	45	102
S-28-I-300-15	1226	150	66	55	1,25	0,62	0,63	0,98	41	104
S-28-I-300-15-TFS-2	485	51	60	50	0,55	0,30	0,25	1,20	48	105
S-28-I-700-5	824	232	61	50	0,83	0,46	0,37	1,24	40	98
S-28-I-700-5-TFS-2	530	73	57	46	0,56	0,30	0,26	1,15	46	100

Tableau V. 8 : Caractéristiques structurales et texturales des SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C, calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par TFS

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes}/V_{mic}	t (Å)	*a* (Å)
S-40-C	928	151	76	62	0,97	0,69	0,28	2,46	32	104
S-40-C-TFS-2	582	72	69	56	0,66	0,44	0,22	2,00	38	104
S-40-I-300-15	985	156	80	67	1,17	0,82	0,35	2,34	31	107
S-40-I-300-15-TFS-2	551	51	76	61	0,68	0,48	0,20	2,40	39	111
S-40-I-700-5	807	236	74	60	0,68	0,59	0,27	2,18	35	105
S-40-I-700-5-TFS-2	471	55	68	57	0,55	0,38	0,18	2,11	41	106

Tableau V. 9 : Caractéristiques structurales et texturales des SMO de type SBA-15 mûries à 55 °C, calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par TFS

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	V_{mes}/V_{mic}	t (Å)	*a* (Å)
S-55-C	901	150	83	68	0,91	0,74	0,17	4,35	29	108
S-55-C-TFS-2	571	80	76	65	0,60	0,46	0,14	3,28	38	110
S-55-I-300-15	1192	157	89	73	1,22	0,99	0,23	4,30	25	110
S-55-I-300-15-TFS-2	480	61	82	67	0,58	0,50	0,08	6,25	34	112
S-55-I-700-5	808	243	80	67	0,83	0,62	0,21	2,95	34	110
S-55-I-700-5-TFS-2	383	57	72	58	0,45	0,33	0,12	2,75	45	113

Avant de discuter l'influence du greffage sur la porosité du matériau, un petit rappel sur l'influence de la température du mûrissement (les résultats détaillés figurent dans le chapitre III) et de la méthode de calcination (cf chapitre IV) sur les propriétés du matériau s'impose.

En effet, l'augmentation de la température du mûrissement (de 28 à 55 °C) permet de diminuer la surface spécifique (S_{BET}), le volume poreux total (V_p) et l'épaisseur des parois (t) et d'augmenter le diamètre de pore (D) et le paramètre de maille *a*. Le paramètre C_{BET} reste inchangé. La calcination est un facteur très important quant à la porosité et au caractère hydrophobe/hydrophile du matériau. En effet, plus la température et la durée de calcination sont faibles plus les propriétés texturales et la teneur en silanols (C_{BET}) du matériau restent élevées. Les propriétés structurales, texturales et le paramètre C_{BET} suivent le classement suivant en fonction de la méthode de calcination I-300-15>C>I-700-5 (§ V.4.1).

D'après les valeurs rassemblées dans les trois Tableaux V.7, 8 et 9 quel que soit le matériau de départ, le greffage post-synthèse par TFS diminue la S_{BET}, le V_p, le D et le C_{BET} et augmente t ce qui traduit la présence de fonctionnalité organique au sein du matériau.

Les échantillons mûris à 28, 40 et 55 °C calcinés d'une façon classique (C) ou dans un four à induction à 700 °C pendant 5 min perdent presque le tiers de leurs S_{BET}, V_p, V_{mes}, V_{mic}

après le double greffage. Alors que, l'échantillon mûri à 28 °C, calciné dans un four à induction à 300 °C pendant 15 min, perd plus de la moitié de sa S_{BET}, $V_{p,}$ V_{mes}, V_{mic} après le double greffage. La diminution du diamètre de pore est presque la même et elle est égale à la valeur de l'épaisseur des parois quelle que soit la méthode de calcination. Quant au paramètre $C_{BET,}$ il est presque divisé par deux après le double greffage pour les échantillons S-28-C et S-28-I-700-5 et divisé par trois pour l'échantillon S-28-I-300-15. Comme nous l'avons vu dans le chapitre IV, l'augmentation de la température du mûrissement diminue le V_{mic} et augmente le V_{mes} ce qui explique l'augmentation du rapport V_{mes}/V_{mic} avec la température du mûrissement. Après greffage, le rapport V_{mes}/V_{mic} reste relativement du même ordre ce qui prouve que le greffage se fait dans les deux types de pore (les mésopores et les micropores) sans préférence.

Comme attendu, les échantillons semblent donc plus hydrophobes après greffage. Pour les trois méthodes de calcination le paramètre de maille *a* reste presque inchangé après greffage quelle que soit la température du mûrissement.

Cependant, les échantillons mûris à 28 et 40 °C calcinés par induction à 300 °C pendant 15 min et greffés par le TFS semblent être les plus hydrophobes car ils présentent la plus faible valeur du paramètre C_{BET} qui est égale à 51. Ceci montre que, le greffage est d'autant plus important que le nombre de silanols dans l'échantillon parent est élevé.

Par contre, l'échantillon mûri à 55 °C, calciné par induction à 700 °C puis greffé par TFS est légèrement moins hydrophobe (possède un paramètre C_{BET} de 57) que les deux autres matériaux (S-28/40-I-300-15-TFS-2). Ce résultat inattendu est probablement dû à un problème qui est survenu lors de la calcination par induction ou lors du greffage, une duplication des manipulations doit être faite pour confirmer les résultats obtenus.

B- Spectroscopie RMN ^{29}Si et ^{19}F à l'état solide

Des analyses RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H ont été effectuées pour confirmer la présence du greffon au sein du matériau, déterminer le taux de greffage et quantifier les silanols qui n'ont pas réagi au cours de la réaction de greffage.

Quel que soit le matériau de départ, les spectres RMN ^{29}Si sont similaires, c'est pourquoi seuls ceux de la SMO mûrie à 40 °C sont représentés à titre d'exemple. Les spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C et calcinées par induction à 300 °C pendant 15 min puis fonctionnalisées par le TFS par greffage post-synthèse sont présentés sur la Figure V.8.

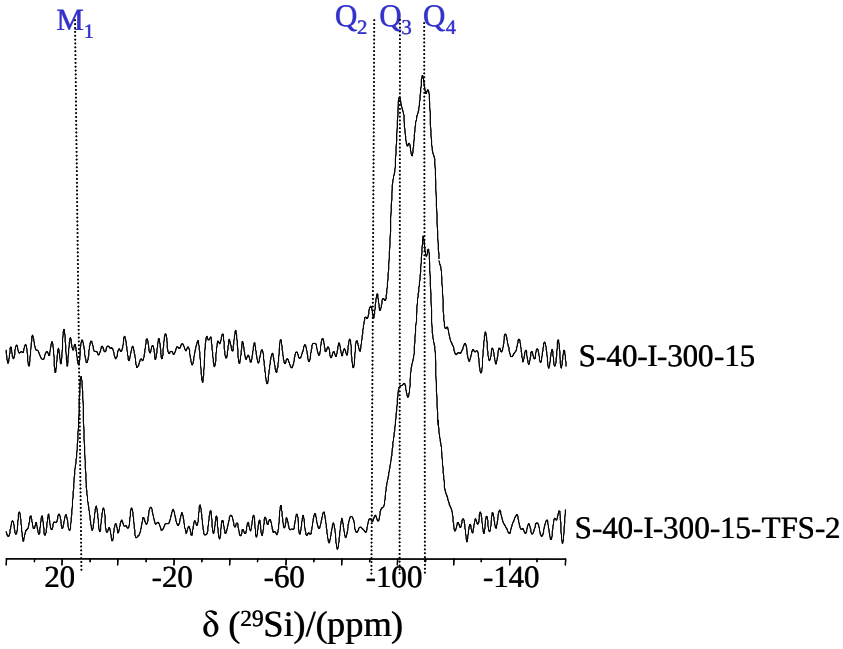


Figure V.8: Spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C et calcinées par induction à 300 °C pendant 15 min et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par le TFS

Les spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des SMO de type SBA-15 présentent en plus des résonances Q_4 (-110 ppm), Q_3 (-100 ppm) et Q_2 (-90 ppm) caractéristiques du réseau silicique, une résonance supplémentaire à 13 ppm relative aux entités M_1 (Schéma V.2) caractérisant la présence du TFS au sein du matériau.

L'apparition de cette résonance à 13 ppm étant concomitante avec une diminution significative de l'intensité des résonances associés aux espèces Q_3 et Q_2 présentes sur la SMO avant greffage, montre que le greffage est effectif et qu'il ne s'agit vraisemblablement pas d'auto-condensation du TFS.

Les résultats des décompositions des spectres ainsi que le nombre de silanols résiduels calculés pour des échantillons ayant subi un double greffage sont reportés dans les Tableaux V.10, 11 et 12 en fonction de la température du mûrissement.

Tableau V. 10 : Les pourcentages des espèces Q_n^N et M_1 ainsi que le nOH résiduels calculés pour des SMO de type SBA-15 mûries à 28 °C calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par TFS

Échantillon	Q_4^N	Q_3^N	Q_2^N	M_1	nOH (10^{-3}.mol/g)
S-28-C	71,2	24,4	4,4	-	5,0
S-28-C-TFS-2	73,7	23	3,3	9,2	3,8
S-28-I-300-15	58	36,8	5,2	-	7,3
S-28-I-300-15-TFS-2	68,7	28,5	2,8	12,2	4,0
S-28-I-700-5	59	36	5	-	7,2
S-28-I-700-5-TFS-2	69	28,7	2,4	6,6	4,5

^{N} normalisation : la somme des espèces Q_n est ramenée à 100%

Tableau V. 11 : Les pourcentages des espèces Q_n^N et M_1 ainsi que le nOH résiduels calculés pour des SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par TFS

Échantillon	Q_4^N	Q_3^N	Q_2^N	M_1	nOH (10^{-3}.mol/g)
S-40-C	76	22,7	1,3	-	4,0
S-40-C-TFS-2	74,7	24	1,3	8	3,5
S-40-I-300-15	50	45,7	4,3	-	8,4
S-40-I-300-15-TFS-2	73,6	25,3	1,1	13	3,2
S-40-I-700-5	59,4	35,8	4,8	-	7,1
S-40-I-700-5-TFS-2	67,8	29,4	2,8	7,4	4,6

^{N} normalisation : la somme des espèces Q_n est ramenée à 100%

Tableau V.12 : Les pourcentages des espèces Q_n^N et M_1 ainsi que le nOH résiduels calculés pour des SMO de type SBA-15 mûries à 55 °C calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par TFS

Échantillon	Q_4^N	Q_3^N	Q_2^N	M_1	nOH (10^{-3}.mol/g)
S-55-C	74,5	24	1,5	-	4,5
S-55-C-TFS-2	80,4	16,5	3,1	9	2,9
S-55-I-300-15	63,3	33,7	3	-	6,2
S-55-I-300-15-TFS-2	69,3	28	2,7	11,5	4,0
S-55-I-700-5	56,5	38,5	5	-	7,5
S-55-I-700-5-TFS-2	78,4	19,2	2,4	9	3,1

^{N} normalisation : la somme des espèces Q_n est ramenée à 100%

D'une façon générale, quelle que soit la température du mûrissement, on remarque une diminution du pourcentage des espèces Q_3 et/ou Q_2 et une augmentation concomitante des espèces Q_4 après greffage. Les échantillons calcinés par induction à 300 °C pendant 15 min possèdent le pourcentage de M_1 le plus élevé (environ 12% en moyenne) comparé aux deux autres méthodes de calcination qui ont des % de M_1 relativement proches (environ 8% en moyenne). Il semble donc que la température de mûrissement ait peu d'influence sur le greffage alors qu'un choix judicieux de la méthode de calcination permet d'augmenter le taux de greffage de l'ordre de 30%. L'influence significative de la méthode de calcination sur l'efficacité du greffage est mise en évidence. En effet, le taux de greffage (%M_1) est d'autant plus important que la quantité de silanols au sein du matériau de départ est importante. Néanmoins, en comparant les échantillons calcinés par I-300-15 ou I-700-5 (quelle que soit la température du mûrissement), on constate qu'ils présentent avant greffage des %Q_n et des nOH relativement proches alors que leur taux de greffage (%M_1) sont différents. De ce fait, on déduit que probablement l'accessibilité des silanols (la gène stérique provoquée par le voisinage) est un facteur tout aussi important quant à l'efficacité du greffage.

Concernant, le nOH calculé, nous remarquons qu'après greffage les échantillons mûris à 28 °C et 40 °C présentent en moyenne 20% en moins de silanols que les échantillons calcinés par la méthode classique, de moitié moins pour les échantillons calcinés par induction à 300 °C pendant 15 min et de 36% en moins pour les échantillons calcinés par induction à 700 °C pendant 5 min. Alors que, les échantillons mûris à 55 °C présentent 35% en moins de silanols

pour les échantillons calcinés avec la méthode classique ou par induction à 300 °C pendant 15 min, mais presque 60% de silanols en moins pour les échantillons calcinés par induction à 700 °C pendant 5 min.

En conclusion, l'échantillon le plus hydrophobe sera celui qui possède le moins de silanols résiduels et le taux de greffage le plus élevé c'est-à-dire l'échantillon S-40-I-300-15-TFS-2. Ces résultats sont en parfait accord avec les résultats obtenus précédemment concernant les propriétés texturales et la valeur du paramètre C_{BET}.

Etant donné que le greffon (TFS) présente des groupements fluorés $-CF_3$ en bout de sa chaîne alkyle, des analyses RMN ^{19}F MAS ont été effectuées.

Les spectres RMN ^{19}F MAS des SMO de type SBA-15 greffées par le TFS présentent plusieurs résonances mal résolues dans la gamme -65 à -75 ppm. Ces résonances ont été obtenues quelles que soient la température du mûrissement et la méthode de calcination. Les spectres RMN ^{19}F MAS des échantillons S-40-C-TFS-2 et S-40-I-300-15-TFS-2 sont présentés sur la Figure V.9. Ces deux échantillons, possèdent un volume microporeux avant greffage différents, afin d'étudier l'influence de ce paramètre sur l'allure des spectres RMN ^{19}F.

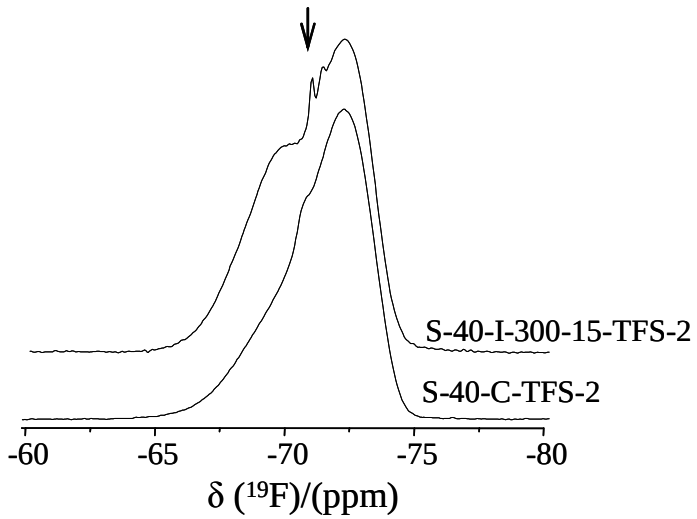


Figure V.9: Spectres RMN ^{19}F MAS des SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C, calcinées par la méthode classique ou par induction à 300 °C pendant 15 min et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par le TFS

Le TFS possède un $-CF_3$ en bout de chaîne, en présence de mouvement (par exemple la rotation), tous les atomes de fluor sont équivalents : une seule résonance fine doit apparaître. En effet, une résonance très fine est observée à -70 ppm. D'autres résonances sont également

observées, elles peuvent traduire l'absence de mouvement pour certains groupes -CF_3. En effet, le greffage a conduit à une diminution du volume meso et microporeux (cf Tableau V.7/8/9). Certaines fonctions TFS, présentes dans les micropores, subissent donc une gêne stérique empêchant la rotation du groupement -CF_3 et conduisant à la détection de plusieurs résonances en ^{19}F. D'autre part, le déplacement chimique de la résonance ^{19}F dépend de l'environnement du fluor et des interactions qu'il est susceptible de faire [34,35]. Dans la littérature, la résonance à -72 ppm est attribuée au fluor incapable de faire d'autres liaisons avec les atomes voisins, alors que la résonance à -69 ppm est attribuée au fluor en interaction avec d'autres atomes voisins ou au fluor présent dans les micropores [35]. Ceci est en accord avec nos résultats puisque l'intensité de la résonance à -69 ppm diminue pour l'échantillon S-40-C-TFS-2 qui présente un volume microporeux plus faible comparé à celui de l'échantillon S-40-I-300-15-TFS-2.

2- Conclusion

En conclusion, des SMO de type SBA-15 hydrophobes avec un C_{BET} d'environ 50 ont été obtenues après un double greffage par le TFS sur des échantillons calcinés à faible température (300 °C) et pour une courte durée (15 min) dans un four à induction. Nous avons remarqué que la porosité de la matrice a peu ou pas d'influence sur le caractère hydrophobe (le paramètre C_{BET} et le nOH résiduel calculé) du matériau. De ce fait, nous avons mis en évidence l'influence drastique de la méthode de calcination sur l'efficacité du greffage.

V-4-2- Greffage des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F

La fonctionnalisation des SMO de type SBA-15 par du TFS a été étudiée pour des échantillons synthétisés en présence de NH_4F en suivant le protocole classique de synthèse proposé par Zhao et al. [28]. La composition molaire initiale du mélange réactionnel est de 1 TEOS : 0,017 P123 : 5,65 HCl : 174,4 H_2O :0,04 NH_4F. Cette composition molaire élevée en NH_4F (F/Si=0,04) permet d'obtenir un échantillon organisé peut être obtenu. L'influence de la quantité de NH_4F et de sa présence a été étudiée dans le paragraphe III-3-2 du troisième chapitre. L'effet de la texture, de la taille de pore et de la teneur en silanols sur le greffage et le caractère hydrophobe/hydrophile du matériau pourra ainsi être étudié. En effet, la présence de NH_4F permet d'augmenter la taille de pore et le degré de condensation du matériau (cf. chapitre III).

De plus, l'effet sur le greffage de la teneur en silanols de la SBA-15 de départ a été lui aussi étudié en utilisant différentes méthodes de calcination pour l'élimination du P123. Les trois méthodes de calcination sont présentées au § V-4-1.

La procédure de greffage est la même que celle décrite au § V-3-1. Tous les échantillons ont subi un double greffage afin d'augmenter le rendement de la réaction.

Dans cette partie, les échantillons seront notés comme suit : S-NH_4F-y-TFS-z, avec S : pour SBA-15, NH_4F : signifie que l'ajout de NH_4F (en sachant que tous les autres paramètres sont ceux des conditions de synthèse classique avec une température du mûrissement de 40 °C) est le paramètre étudié dans ce paragraphe, y : la méthode de calcination, TFS : le nom du greffon utilisé et z : le nombre de réaction de greffage.

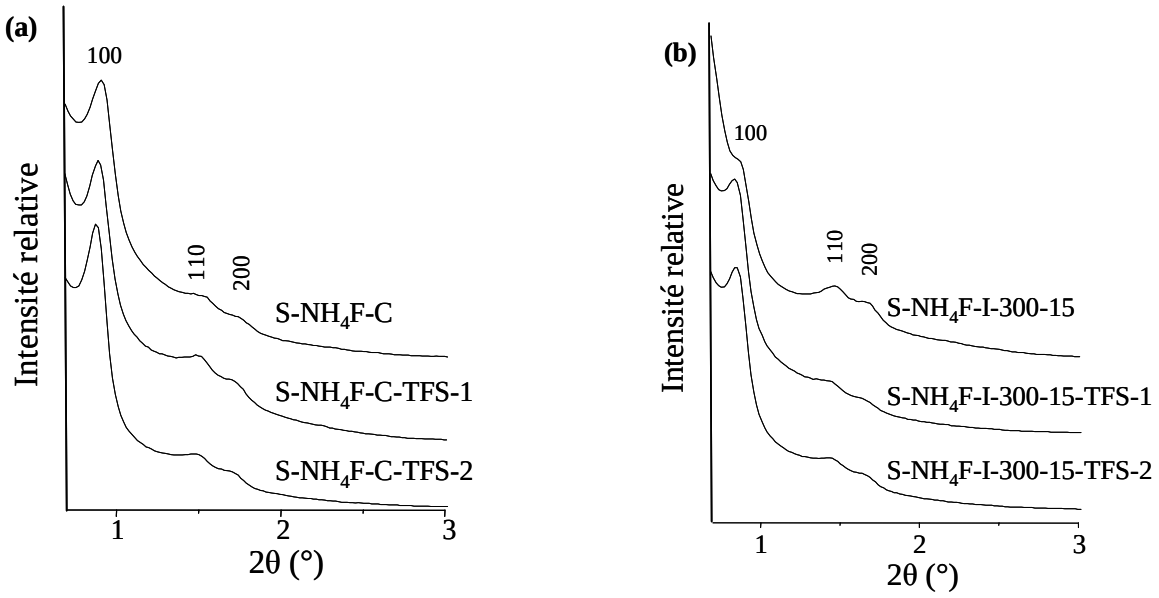
V-4-2-1- Effet de la texture et de la teneur en silanols du matériau

1- Caractérisation

A- Diffraction de rayons X

Les diffractogrammes des SMO de type SBA-15 (noté S) synthétisées en présence de NH_4F, calcinées par les trois méthodes présentées dans le paragraphe V-4-1, puis greffées par le TFS par un simple (1) et un double greffage (2), sont présentés sur la Figure V.10.

Les diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 greffées font apparaître trois réflexions de Bragg qui peuvent être indexées en d_{100}, d_{110} et d_{200}, caractéristiques d'une symétrie hexagonale quelle que soit la méthode de calcination.



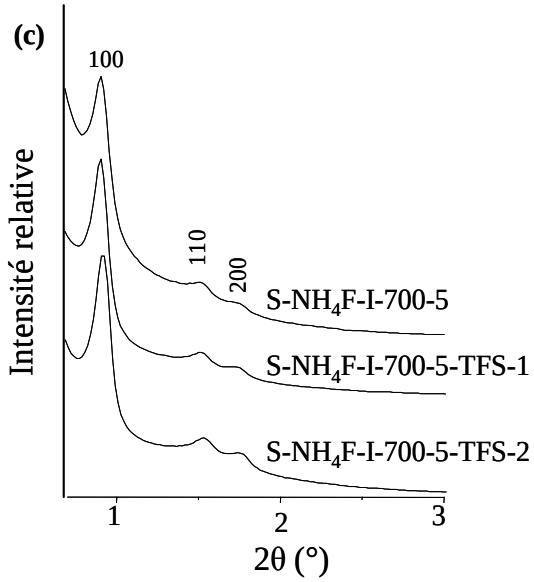
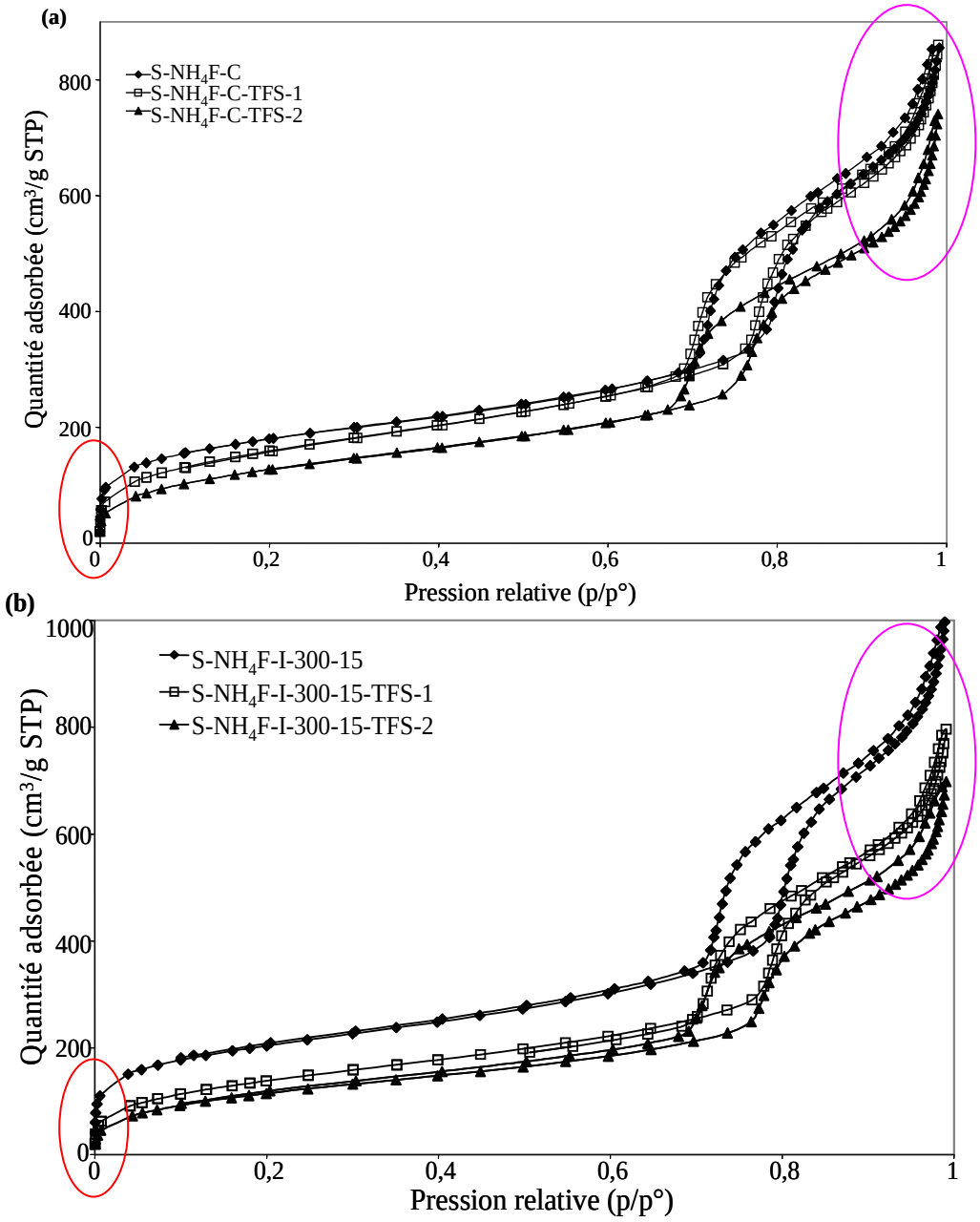


Figure V.10 : Diffractogrammes de rayons X des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F, calcinées et greffées par le TFS

On remarque que les pics de diffraction sont plus larges comparés à ceux des matériaux préparés sans NH_4F. Car comme nous l'avons expliqué dans le chapitre III, la présence de sel certes augmente la porosité mais réduit l'ordre du matériau. Aucune modification de la position des réflexions après greffage n'est relevée, le paramètre de maille *a* reste presque constant quel que soit le mode de calcination employé.

B- Manométrie d'adsorption/désorption d'azote

La porosité des SMO a aussi été étudiée par manométrie d'adsorption/désorption d'azote. Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote des échantillons sont présentées sur la Figure V.11. Les isothermes obtenues sont similaires quels que soit le matériau et le mode de calcination. Elles sont de type IV avec deux branches d'adsorption/désorption parallèles.
Pour le domaine de pressions relatives compris entre 0,8 et 1 (p/p°) contrairement au palier observé sur les isothermes de SMO de type SBA-15 synthétisée sans NH_4F, des branches croissantes ont été obtenues (zone entourée en rose Figure V.11) indiquant la présence de grand mésopores.


(a)
S-NH4F-C
S-NH4F-C-TFS-1
S-NH4F-C-TFS-2
Quantité adsorbée (cm3/g STP)
Pression relative (p/p°)
(b)
S-NH4F-I-300-15
S-NH4F-I-300-15-TFS-1
S-NH4F-I-300-15-TFS-2
Quantité adsorbée (cm3/g STP)
Pression relative (p/p°)

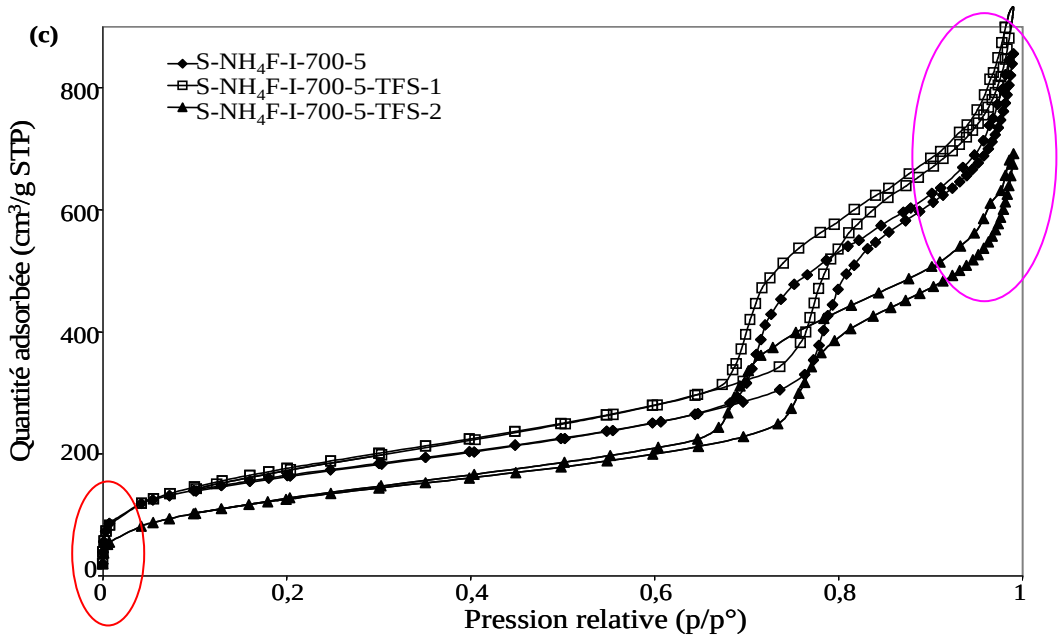


Figure V. 11 : Isothermes d'adsorption/désorption d'azote des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F, calcinées (a) par la méthode classique C, (b) par induction à 300 °C pendant 15 min ou (c) par induction à 700 °C pendant 5 min et greffées par TFS

Après fonctionnalisation, la quantité d'azote adsorbée (comparaison de la hauteur du domaine de pression relative compris entre 0,2 et 0,6 p/p° avant la condensation capillaire) diminue considérablement indiquant une diminution de la surface spécifique et du taux de microporosité (zone entourée en rouge Figure V.11) des échantillons. La surface spécifique du matériau ayant subi un double greffage est inférieure d'au moins un facteur 2 à celle du matériau non greffé.

Les caractéristiques structurales et texturales des échantillons greffés par TFS et calcinés selon les trois méthodes citées précédemment sont rassemblées dans le Tableau V.13.

Tableau V. 13: Caractéristiques structurales et texturales des SMO type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F, calcinées et fonctionnalisées par greffage post-synthèse par TFS

Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	D_{BJH} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	t (Å)	*a* (Å)
S-NH_4F-C	647	130	92	75	0,90	0,81	0,09	26	113
S-NH_4F-C-TFS-1	586	66	89	72	0,75	0,68	0,07	28	113
S-NH_4F-C-TFS-2	478	50	86	71	0,66	0,58	0,08	32	114
S-NH_4F-I-300-15	725	200	95	78	1,00	0,91	0,09	24	115
S-NH_4F-I-300-15-TFS-1	621	60	92	74	0,8	0,72	0,08	29	116
S-NH_4F-I-300-15-TFS-2	431	48	90	73	0,65	0,59	0,06	32	117
S-NH_4F-I-700-5	600	109	92	73	0,86	0,85	0,01	22	109
S-NH_4F-I-700-5-TFS-1	650	70	89	71	0,86	0,78	0,08	25	110
S-NH_4F-I-700-5-TFS-2	460	56	83	68	0,60	0,54	0,06	32	111

D’après les valeurs rassemblées dans le Tableau V.13, le greffage post-synthèse par TFS permet de diminuer la S_{BET}, le V_p, le D et le C_{BET} et augmenter le t ce qui traduit la présence de fonctionnalité organique au sein du matériau (Schéma V.4).

Quelle que soit la méthode de calcination, les échantillons ayant subi un double greffage perdent presque le tiers de leurs S_{BET} et V_p indiquant que des groupements organiques supplémentaires ont bien été greffés. Les valeurs de diminution du diamètre de pore sont proches et elles sont égales à la valeur d’augmentation de l’épaisseur des parois. Quant au paramètre C_{BET} il a au minimum été divisé par deux après double greffage pour les échantillons S-NH_4F-C et S-NH_4F-I-700-5 et divisé par quatre pour l’échantillon S-NH_4F-I-300-15.

L’échantillon S-NH_4F-I-300-15-TFS-2 possède la plus faible valeur du paramètre C_{BET}. Ce résultat indique la présence d’un nombre plus important de fonctionnalités organiques au sein de ce matériau. Ce qui sera confirmé par RMN du ^{29}Si et ^{19}F.

C- Spectroscopie RMN ^{29}Si et ^{19}F à l’état solide

Des analyses RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H ont été effectuées pour confirmer le greffage, déterminer le taux de greffage et quantifier les silanols qui n’ont pas réagi au cours de la réaction de fonctionnalisation.

Les spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F calcinées par induction à 300 °C pendant 15 min puis fonctionnalisées par TFS par un simple et un double greffage post-synthèse sont présentés sur la Figure V.12.

Quel que soit le matériau de départ, les spectres RMN ^{29}Si sont similaires c’est pourquoi seuls ceux de la SMO calcinée par induction à 300 °C pendant 15 min puis fonctionnalisée par TFS seront représentés à titre d’exemple.

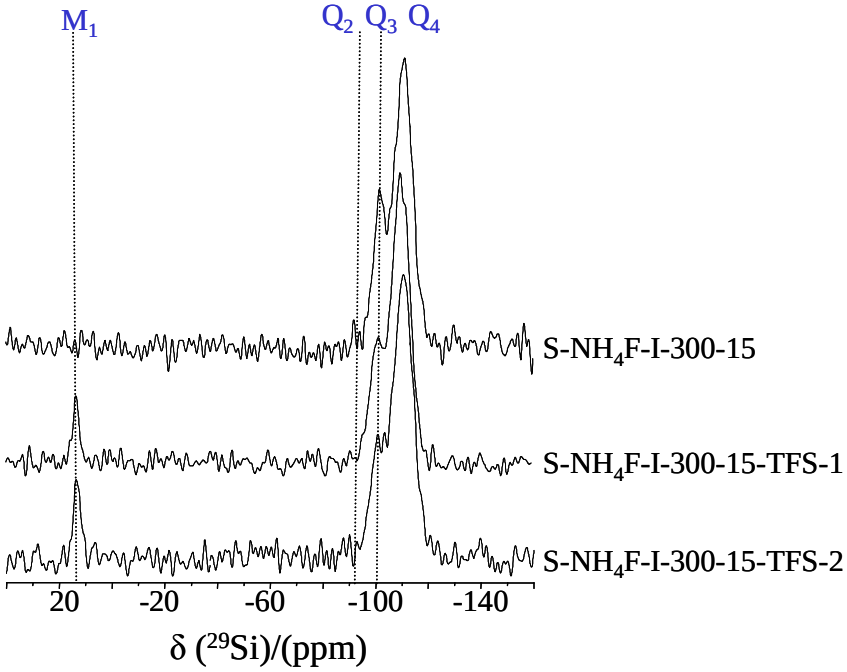


Figure V.12 : Spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F, calcinées par induction à 300 °C pendant 15 min et greffées par le TFS

Les spectres RMN ^{29}Si MAS découplé ^{1}H des SMO de type SBA-15 présentent en plus des résonances Q_4 (-110 ppm), Q_3 (-100 ppm) et Q_2 (-90 ppm) caractéristiques du réseau silicique une résonance supplémentaire à 13 ppm relative à des unités M_1 (Schéma V.2) caractérisant la présence du TFS au sein du matériau. Ces résonances ont été obtenues quelle que soit la méthode de calcination.

Les résultats des décompositions des spectres ainsi que la teneur en silanols calculées des échantillons sont reportés dans le Tableau V.14.

Tableau V.14 : Les pourcentages des espèces Q_n et M_1 ainsi que le nOH résiduels calculés des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F, calcinées et greffées par le TFS

Échantillon	Q_4^N	Q_3^N	Q_2^N	M_1	nOH (10^{-3}.mol/g)
S-NH_4F-C	70	28	2	-	5,0
S-NH_4F-C-TFS-2	75,5	22	2,4	6,9	3,6
S-NH_4F-I-300-15	74	22,7	3,3	-	4,7
S-NH_4F-I-300-15-TFS-2	76,2	23	0,8	8,3	3,2
S-NH_4F-I-700-5	67,3	27	5,7	-	6,1
S-NH_4F-I-700-5-TFS-2	73,5	24,4	2,1	5,6	4,0

^{N} normalisation : la somme des espèces Q_n est ramenée à 100%

Nous avons noté une diminution du pourcentage des espèces Q_3 et/ou Q_2 et une augmentation concomitante des espèces Q_4 après greffage. L'échantillon calciné par induction à 300 °C pendant 15 min possède le pourcentage de M_1 le plus important (environ 8,5%) suivi de l'échantillon calciné par la méthode classique et enfin l'échantillon calciné par induction à 700 °C pendant 5 min. Le nOH calculé diminue de 30% après greffage quelle que soit la méthode de calcination. Le nombre de silanols résiduels est le plus faible pour l'échantillon S-NH_4F-I-300-15-TFS-2.

On constate que le taux de greffage (M_1%) est plus faible que celui des échantillons synthétisés sans NH_4F.

Étant donné que la SMO de type SBA-15 synthétisée en présence de NH_4F ainsi que le greffon (TFS) utilisé lors de la fonctionnalisation post-synthèse présentent des groupements fluorés des analyses RMN ^{19}F MAS ont été effectuées pour étudier l'environnement local du fluor dans ce type de matériau.

Des spectres similaires ont été obtenus quelle que soit la méthode de calcination. Les spectres RMN ^{19}F MAS des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F calcinée par induction à 300 °C pendant 15 min puis fonctionnalisée par TFS par un simple et un double greffage post-synthèse sont présentés sur la Figure V.13.

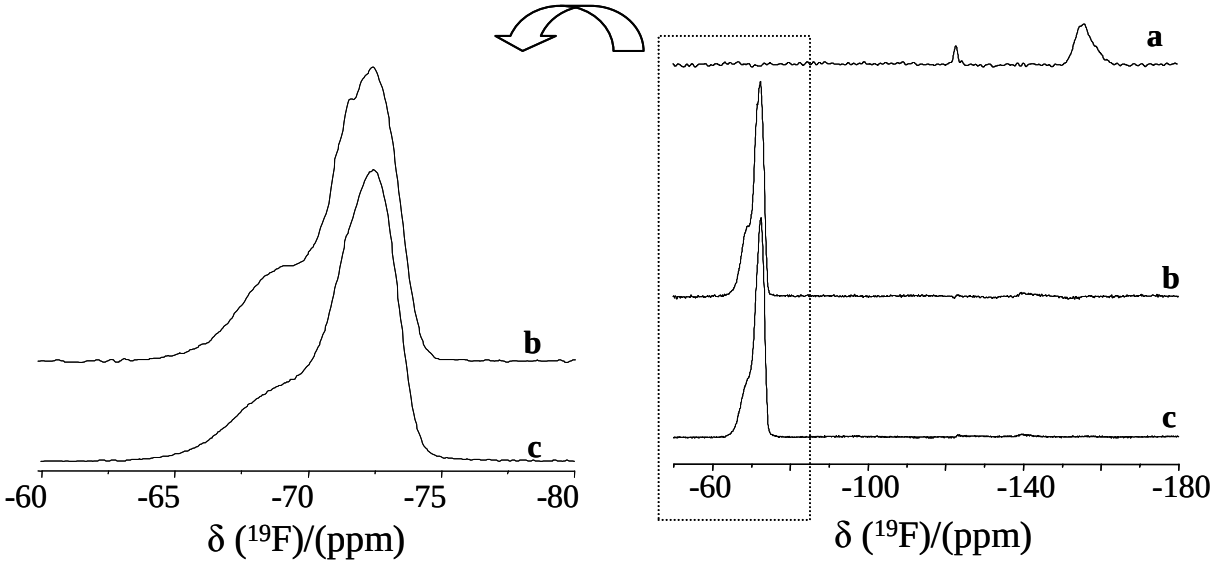


Figure V.13: Spectres RMN ^{19}F MAS des SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F, calcinées par induction à 300 °C pendant 15 min (a) et fonctionnalisées par un simple (b) et un double (c) greffage post-synthèse par le TFS

Compte tenu de la présence du fluor dans le matériau de départ non greffé, puisque ce dernier a été synthétisé en présence de NH_4F, des résonances à -154 et -122 ppm ont été observées sur le spectre de l'échantillon S-NH_4F-I-300-15. Ces résonances correspondent, respectivement, à des espèces O_3SiF et NH_4F-SiO_2 [36].

Après greffage, les deux résonances à -69 et -72 ppm correspondant au fluor des groupements greffés présents dans les micropores et les mésopores, respectivement sont observées sur le spectre. Effectivement, la résonance de l'échantillon S-NH_4F-I-300-15-TFS-2 (c) observé à -69 ppm est moins intense comparé à l'échantillon S-40-I-300-15-TFS-2 (Figure V.9) probablement dû au faible taux de microporosité. Par contre, les pics observés auparavant pour l'échantillon non greffé ont disparu probablement noyés dans le bruit car leur teneur est très faible comparé à la teneur des espèces fluorées du greffon.

En outre, le nOH résiduels (Tableau V.14) est légèrement surestimé puisqu'il y a des espèces O_3SiF mises en évidence par RMN ^{19}F. Cela explique peut être pourquoi le taux de greffage est plus faible en présence de NH_4F, car une partie des Q_3 est en fait des O_3SiF [36] qui ne sont pas hydrolysés lors du greffage post-synthèse et donc ne sont pas disponibles au greffage.

Ces résultats sont en accord avec les résultats obtenus précédemment concernant les propriétés texturales et la valeur du paramètre C_{BET}.

2- Conclusion

Une SMO de type SBA-15 hydrophobe, avec un C_{BET} d'environ 48, a été synthétisée en présence de fluorure d'ammonium, calcinée par induction à faible température (300 °C) et pour une courte durée (15 min) et greffée par le TFS.
L'importance de la calcination est de nouveau confirmée.

V-4-3- Conclusion

Une fonctionnalisation par greffage post-synthèse du 3,3,3-tri(fluoropropyl)dimethylchlorosilane (TFS) a été réalisée sur deux familles de SMO de type SBA-15 ayant différentes propriétés physico-chimiques.

Nous avons constaté que la texture n'a pas ou peu d'influence sur le taux de greffage et l'hydrophobie du matériau. Par contre, la teneur initiale et l'accessibilité des silanols du matériau sont les facteurs clés d'une réaction de greffage. En effet, plus la teneur en silanols du matériau de départ est importante et plus ils sont accessibles plus le taux de greffage sera important. Le nOH calculé restant est compris entre 4,1 ; 3,7 et 3,3 mmol/g en moyenne pour

les SMO de type SBA-15 synthétisées à 28, 40 et 55 °C, et de 3,6 mmol/g en moyenne pour les SMO de type SBA-15 synthétisées en présence de NH_4F. De ce fait, une partie des silanols est inaccessible et ne participent pas à la réaction de greffage.

V-5- ÉTUDE DU COMPORTEMENT DES SILICES GREFFÉES HYDROPHOBES PAR INTRUSION-EXTRUSION D'EAU

Une application intéressante des matériaux hydrophobes est le stockage d'énergie mécanique. Le principe de cette application est simple. Le système eau + matériau hydrophobe est comprimé et maintenu sous pression, lors de la suppression de la contrainte mécanique, l'extrusion a lieu spontanément et de l'énergie est alors fournie. Cette énergie mécanique stockée va être transformée en énergie interfaciale, qui sera transformée de nouveau en énergie mécanique. Selon le comportement du stockage d'énergie (comportement vis-à-vis de l'intrusion-extrusion d'eau dans le matériau), différentes applications peuvent avoir lieu comme par exemple actionneurs de type ressorts moléculaires pour le déploiement de trains d'atterrissage et de panneaux solaires sur des satellites et amortisseur ou pare-chocs de véhicules.

Notre laboratoire a développé une méthode permettant de réaliser des analyses d'intrusion-extrusion d'eau sur un matériau hydrophobe afin de déterminer le comportement du matériau vis-à-vis du stockage de l'énergie mécanique.
Nous avons eu recours à cette technique pour connaître le comportement des SMO de type SBA-15 greffées par du TFS. Les résultats de cette étude sont présentés dans le paragraphe V-4.

V-5-1- Généralités sur l'intrusion-extrusion d'un liquide non mouillant dans un solide poreux

Un liquide est dit non mouillant lorsqu'une goutte de ce liquide posée sur une surface plane forme une sphère (cas extrême) ou lorsque l'angle de contact θe est supérieur à 90°. Une représentation schématique des différents cas de figure de mouillabilité d'une surface sont présentés sur la Figure V.14. Au contact d'un liquide non mouillant, les solides poreux ne voient pas leur porosité spontanément envahie par les molécules de liquide.

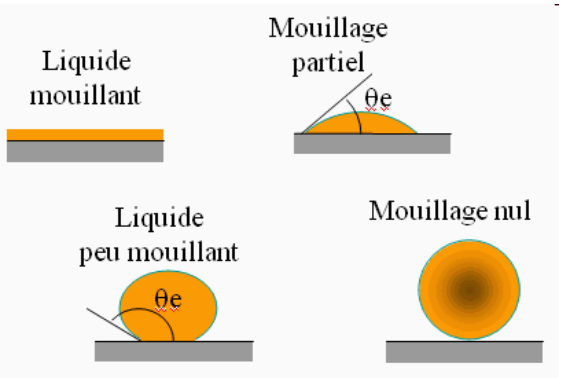


Figure V. 14 : La mouillabilité d'une surface plane [37]

Pour que le phénomène se produise, il est nécessaire d'appliquer une certaine pression, nommée pression d'intrusion (P_{int}). Cette pression est d'autant plus grande que les pores sont petits et que le liquide mouille mal. A la détente, une extrusion spontanée complète ou partielle peut avoir lieu à une pression quasi identique ou nettement plus faible. Cette observation a conduit, en 1921 Washburn à concevoir une méthode permettant la détermination de la distribution poreuse d'un matériau à l'aide d'une technique nommée porosimétrie par intrusion de mercure [38]. Cette technique permet de déterminer la taille de pore (une dizaine de µm) et le comportement énergétique du matériau. D'une manière générale, selon la nature du matériau, on peut noter trois comportements possibles vis-à-vis du liquide non mouillant (mercure). Les trois types de comportement sont présentés sur la Figure V.15. Pour le Type A, l'intrusion et l'extrusion du liquide ont lieu à la même pression, l'énergie mécanique fournie au système est entièrement restituée, ce comportement est de type ressort. Pour le Type B, l'intrusion et l'extrusion ont lieu pour des pressions différentes, l'énergie mécanique est partiellement dissipée, ce comportement est de type amortisseur. Enfin, pour le Type C l'extrusion n'est pas observée lors du retour à la pression initiale, toute l'énergie mécanique est dissipée, ce comportement est de type pare-chocs.

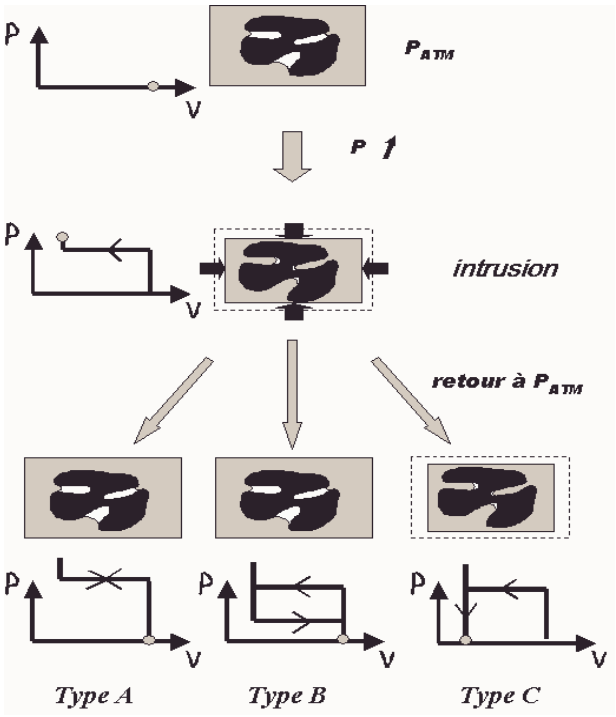


Figure V.15 : Schéma de principe d'intrusion-extrusion d'un liquide non mouillant au sein d'un solide poreux, ainsi que les trois types de comportements obtenus [39]

C'est à partir des années 1980, qu'Eroshenko propose d'utiliser ces propriétés à des fins technologiques dans le domaine de l'énergétique [40-42] pour le stockage ou la dissipation de l'énergie mécanique.

Dans l'objectif d'applications industrielles, des liquides plus "propres" sont recherchés. De ce fait, le mercure qui est un liquide extrêmement nocif pour l'environnement sera remplacé par l'eau.

Dans les années 90, des systèmes constitués d'eau et de matrices nanoporeuses hydrophobes ont été étudiés [43-46]. Bien qu'énergétiquement moins performants que les systèmes constitués par des métaux à l'état liquide, les systèmes utilisant de l'eau ont un avenir très prometteur. Dans ce cas, l'utilisation de l'eau nécessite des matériaux poreux avec un caractère très hydrophobe.

C'est ainsi que les premiers comportements de type B et C avec de l'eau ont été obtenus sur des gels de silice (matériau non organisé) rendus hydrophobes par greffage avec du n-hexadecyldiméthylchlorosilane [43]. Un comportement de type A a été obtenu par la suite sur des zéolithes, purement siliciques dont la structure cristalline hydrophobe présente des pores de dimension moléculaire [47].

A partir des années 2000, plusieurs chercheurs se sont intéressés à l'intrusion-extrusion d'eau dans des solides mésoporeux à porosité organisée et contrôlée. Parmi, les SMO testées nous pouvons citer l'étude de Lefèvre sur les SMO de type MCM-41 [48,49]. La MCM-41 est rendue hydrophobe suite à un greffage par le diméthyloctylchlorosilane, les pressions d'intrusion et d'extrusion sont égales à 55 et 15 MPa, respectivement. La MCM-41 greffée possède un comportement amortisseur. Les résultats d'intrusion et d'extrusion sont reproductibles lors de cycles répétés [48]. De plus, Saugey et al. ont étudié le comportement de SMO de type MCM-48 greffée par le diméthylalkylsilane [39]. Ces matériaux présentent un comportement amortisseur et un volume occupé de 50% plus important qu'une SMO de type MCM-41 [39]. En outre, Helmy et al. se sont intéressés au comportement de la famille des SBA-n greffées par la triméthylsilane vis-à-vis de l'intrusion-extrusion d'eau [50]. Ils ont noté une pression d'intrusion de 20 MPa et l'absence d'extrusion, le matériau avait un comportement pare-chocs [50].

La suite de ce chapitre, sera consacrée à l'étude du comportement des SMO de type SBA-15 rendues hydrophobes après fonctionnalisation par greffage post-synthèse par le TFS.

Les échantillons sélectionnés présentent d'après les caractérisations effectuées, un caractère hydrophobe permettant de réaliser l'intrusion-extrusion d'eau. Le Tableau V.15 regroupe les différentes caractéristiques texturales, le pourcentage du greffon et le nombre de silanols résiduels des échantillons sélectionnés.

Les échantillons sélectionnés présentent un faible nombre de OH ainsi qu'un paramètre C_{BET} compris entre 50 et 62 suggérant que ces matériaux sont hydrophobes.

Tableau V. 15 : Caractéristiques texturales, le paramètre C_{BET}, le $\%M_1$, et nOH des échantillons sélectionnés pour l'intrusion-extrusion d'eau

Échantillon	V_p (cm^3/g)	D_{BdB} (Å)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	C_{BET}	$\%M_1$	nOH (10^{-3}. mol/g)
S-40-C-TFS-1	0,61	68	0,40	0,21	62	12,6	2,9
S-40-I-700-5-TFS-2	0,55	68	0,38	0,17	55	7,4	4,6
S-NH_4F-C-TFS-2	0,66	86	0,58	0,08	50	6,9	3,6
S-NH_4F-I-700-TFS-2	0,60	83	0,54	0,06	56	5,6	4,0

Ces tests d'intrusion-extrusion d'eau sont très demandeurs en temps, la durée totale du test avec échantillonnage et mesure est de 3 jours. Par faute de temps, tous les échantillons

intéressants n'ont pas pu être testés. En particulier les échantillons S-40-I-300-15-TFS-2 et S-NH_4F-I-300-15-TFS-2 devront faire l'objet d'une étude ultérieure.
Les résultats présentés dans ce paragraphe constituent une étude préliminaire (les analyses ont été réalisées une seule fois) afin de décider du potentiel de ce type de matériaux greffés pour des applications dans le domaine du stockage d'énergie mécanique.

V-5-2- Résultats et discussion

Les isothermes d'intrusion-extrusion d'eau obtenues pour les matrices poreuses, possédant des propriétés d'hydrophobie différentes, sont représentées sur les Figures V.16 à V.19. Le Tableau V.16 rassemble les caractéristiques physico-chimiques des quatre échantillons sélectionnés.

D'une manière générale, quelle que soit la nature de l'échantillon mésoporeux étudié les molécules d'eau pénètrent dans les pores du matériau à des pressions inférieures à 10 MPa alors que pour une zéolithe, telle que la silicalite-1 de type structural MFI, la pression d'intrusion est de l'ordre de 100 MPa [51]. Cette différence de P_{int} est reliée à la différence de taille de pore entre ces deux types de matériaux : le diamètre de pore est égal en moyenne à 80 Å pour les SMO de type SBA-15 et inférieur à 20 Å pour les zéolithes. La pression d'intrusion est inversement proportionnelle au diamètre de pore selon la loi de Washburn-Laplace Équation V.4.

$$P_{int} = \frac{-(2\gamma_L \cos\theta)}{r} \qquad \text{Eq V.4}$$

Où γ_L: Energie interfaciale liquide/vapeur

θ : Angle de contact

r : Rayon du pore

L'intrusion se traduit par la mesure d'une variation de volume non négligeable dans un domaine de pression étroit (quelques MPa). Expérimentalement, la variation de volume observée correspond au volume d'eau intrusé. Pour chaque échantillon, deux cycles d'intrusion-extrusion ont été réalisés afin de vérifier si les propriétés énergétiques du matériau observées lors du premier cycle sont conservées. Or comme nous le verrons ci-après les systèmes eau-échantillon testés sont irréversibles c'est-à-dire que les courbes d'intrusion-

extrusion ne sont pas superposables et présentent une hystérèse importante. Par conséquent, ils ne restituent qu'une partie de l'énergie emmagasinée lors de la compression.
Une soustraction de la contribution de la compressibilité de l'eau a été effectuée sur tous les échantillons présentés pour ne laisser que la contribution du produit seul. En revanche, on remarque pour tous les échantillons, que la variation du volume d'eau intrusé en fonction de la pression présente une pente plus au moins importante pour des pressions comprises entre 10 et 60 MPa, probablement due à la compression de la vapeur d'eau qui entoure le greffon et du greffon lui-même.

Les caractéristiques particulières de chaque échantillon vont être maintenant discutées. Nous tenons à repréciser que ces analyses n'ont été réalisées qu'une seule fois. A partir des résultats obtenus de cette étude nous nous sommes rendu compte qu'il y a beaucoup de paramètres à optimiser en particulier au niveau du pastillage du matériau. En effet, afin de réaliser des mesures d'intrusion-extrusion d'eau il est nécessaire de mettre en forme les matériaux à analyser afin d'éviter la perte de produit lors de la préparation de la cellule de mesure (car dans le cas où le produit à analyser est sous forme de poudre moins dense que l'eau il y aura des pertes de produit lors du remplissage de la cellule de mesure), ainsi que pour minimiser le taux de porosité inter-particulaire et l'effet du tassement. Dans notre cas, la SMO de type SBA-15 se présente sous forme de poudre avant de réaliser les analyses d'intrusion-extrusion d'eau, des pastilles de l'échantillon à analyser doivent être préparées.
Cette étape de pastillage est très délicate car ce type de matériau est très sensible à la contrainte, les pastilles s'effondrent facilement et si on applique une pression très importante on tasse beaucoup le matériau (pastille de quelques millimètres) ce qui peut entraîner des changements structuraux et/ou texturaux irréversibles. Par conséquent, le facteur à mettre au point, dans les études à venir, est l'étape de pastillage en contrôlant la pression appliquée et la durée de cette contrainte.

Les isothermes du premier et du deuxième cycle d'intrusion-extrusion de l'échantillon S-40-C-TFS-1 sont représentées sur la Figure V.16. Pour cet échantillon l'intrusion d'eau semble se dérouler en deux étapes. L'isotherme d'intrusion lors du premier cycle présente une première marche ayant une pression d'intrusion (P_{int}) située à 0,6 MPa (zone 1, agrandi sur la Figure V.16) suivie d'une seconde marche avec une pression d'intrusion plus étalée entre 1 et 20 MPa centrée vers 9 MPa. Le volume intrusé total est voisin de 0,8 mL/g, en effet ce volume intrusé total dépasse le volume poreux total du matériau (0,61 cm^3/g) ce qui montre que la variation de volume n'est pas due seulement à l'intrusion d'eau dans les pores du

matériau mais probablement aussi au tassement du produit (un facteur que ne pouvons maîtriser pour l'instant) c'est pourquoi seule la contribution de la zone 2 à une pression supérieure à 1 MPa sera prise en compte. Par conséquent, le volume intrusé de l'échantillon S-40-C-TFS-1 pris en compte est le volume de la zone 2 qui est égal à 0,43 mL/g.

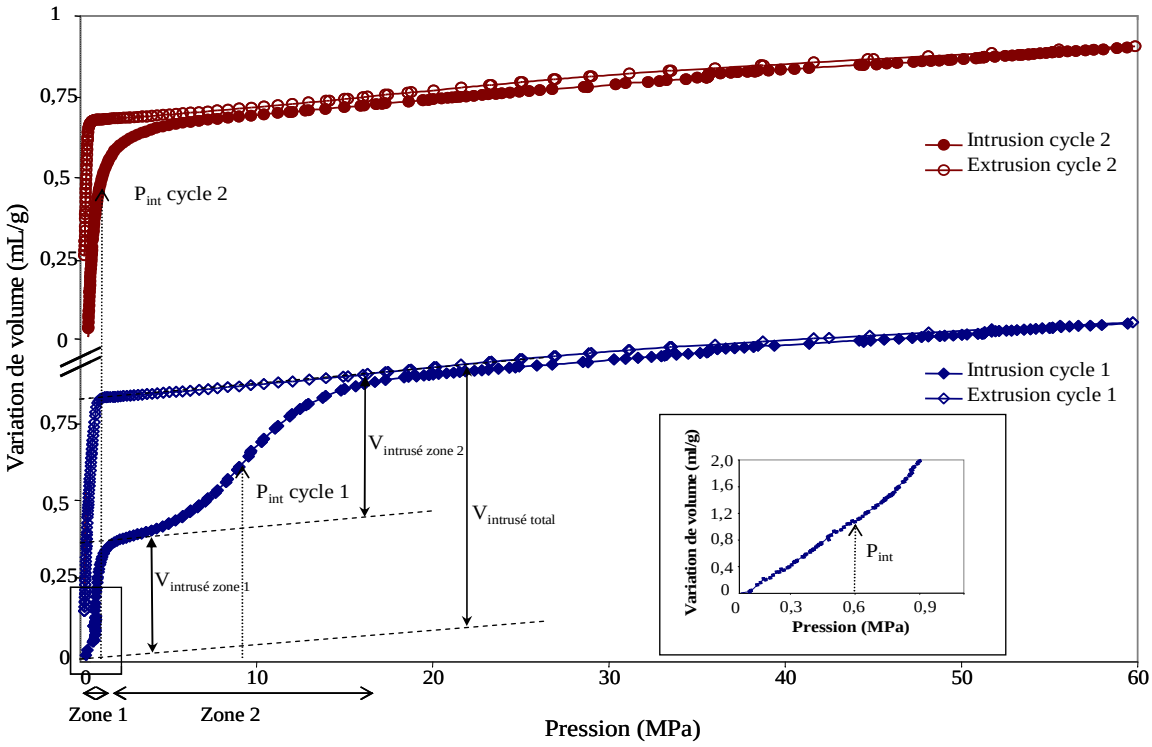


Figure V.16: Isothermes pression-volume de l'échantillon S-40-C-TFS-1

D'après les travaux de Helmy et al. [50] réalisés sur des SMO de type SBA-n fonctionnalisées par des groupements trimethylsilyl (TMS), matériaux similaires aux échantillons analysés au cours de ce travail, la première étape correspond au remplissage de la porosité inter-particulaire (zone 1) et la seconde étape (zone 2) correspond au remplissage des pores du matériau par les molécules d'eau. Par contre, les mesures par manométrie d'adsorption/désorption d'azote réalisées sur nos échantillons ne montrent pas la présence de porosité inter-particulaire. C'est pourquoi, nous proposons une autre interprétation de l'allure de l'isotherme pression-volume. Etant donné que, la SMO de type SBA-15 possède deux types de pores (mésopore et micropore), l'intrusion d'eau va se faire en deux étapes correspondant à l'intrusion d'eau dans les mésopores à faible pression puis à l'intrusion dans les micropores à des pressions plus élevées.

Les courbes d'intrusion (P_{int}=9 MPa) et d'extrusion (P_{ext}=0,6 MPa) ne sont pas superposables. La formation d'une hystérèse est observée indiquant une capacité du système

matériau-eau à restituer une partie de l'énergie emmagasinée à la compression. L'échantillon se comporte donc comme un amortisseur. La courbe du deuxième cycle diffère de celle du premier cycle d'intrusion. En effet, nous n'observons plus de marche mais un large genou entre 0,2 et 8 MPa qui correspond à l'intrusion d'eau dans les pores du matériau. En comparant au 1er cycle, les variations de volume du 2ème cycle restent faibles. Le matériau semble avoir subi des modifications structurales et/ou texturales irréversibles lors du premier cycle d'intrusion. Afin de confirmer cette suggestion, des analyses par diffraction de rayons X, par thermogravimétrie et par manométrie d'adsorption/désorption d'azote ont été réalisées sur les échantillons après le 2ème cycle d'intrusion-extrusion d'eau. Les résultats sont regroupés dans le Tableau V. 17 et seront discutés (page 182).

Les isothermes du premier et du deuxième cycle d'intrusion-extrusion de l'échantillon S-40-I-700-TFS-2 sont représentées sur la Figure V.17.

L'isotherme d'intrusion du premier cycle présente un comportement analogue à l'échantillon S-40-C-TFS-1, mais les deux zones correspondant à l'intrusion dans les mésopores et dans les micropores sont très rapprochées.

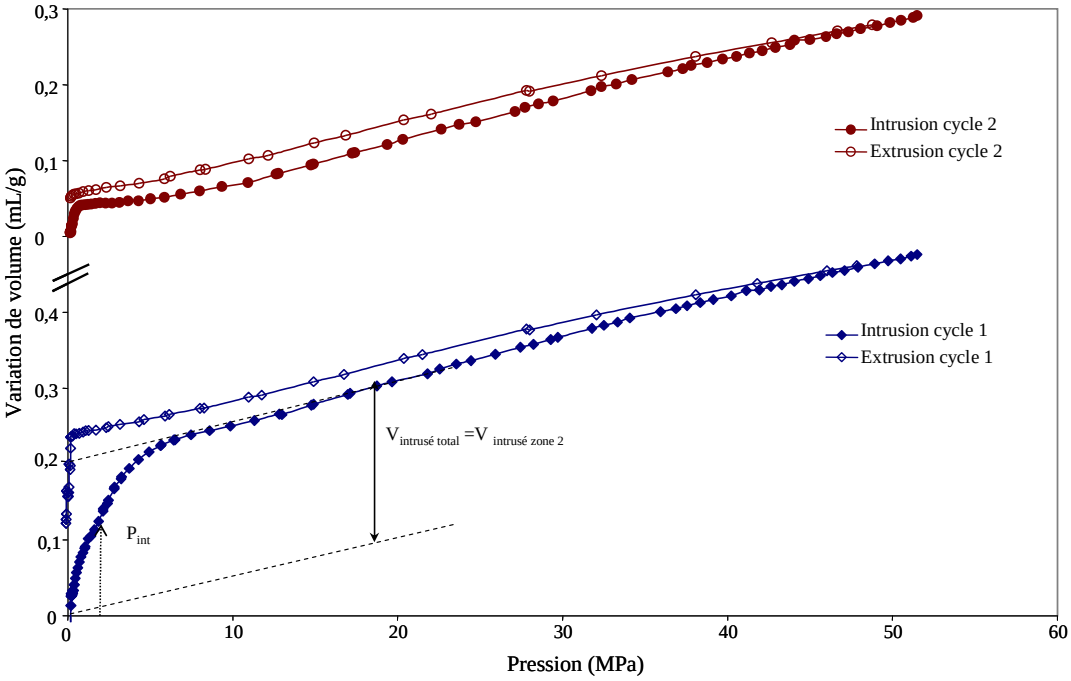


Figure V.17 : Isothermes pression-volume de l'échantillon S-40-I-700-TFS-2

En effet, comme précédemment, une 1ère variation de volume est obtenue aux pressions inférieures à 0,6 MPa (zone difficile à distinguer), alors que la 2ème variation de volume est observée pour une pression d'intrusion (P_{int}) moyenne de 2,5 MPa. L'échantillon S-40-I-700-5-TFS-2 présente un volume total intrusé de 0,20 mL/g que nous avons considéré égal au

volume intrusé dans la zone 2 (la zone 1 présente une contribution infime). A la détente la courbe d'extrusion (P_{ext}=0,13 MPa) n'est pas superposable à la courbe d'intrusion. Il y a formation d'une hystérèse et donc le système restitue une partie de l'énergie emmagasinée à la compression. L'échantillon se comporte aussi comme un amortisseur. De même, la courbe d'intrusion du deuxième cycle n'a pas la même allure que la courbe d'intrusion du premier cycle. Probablement, les modifications irréversibles que l'échantillon a subi lors du premier cycle d'intrusion, le rend nettement moins hydrophobe. Cette hypothèse sera confirmée par des analyses DRX, TG et manométrie d'adsorption/désorption d'azote.

En comparant, les deux SMO de type SBA-15 mûries à 40 °C calcinées et greffées par le TFS, on constate qu'ils ne présentent pas les mêmes caractéristiques physico-chimiques (P_{int}, P_{ext}, $V_{intrusé}$) vis-à-vis de l'intrusion-extrusion d'eau. L'échantillon S-40-C-TFS-1 présente la P_{int} et le $V_{intrusé}$ les plus importants certainement dû au taux de greffage (12,6% M_1) et au V_{mic} (0,21 cm^3/g) élevés et aux faibles nOH résiduels.

La partie suivante s'intéresse à l'étude du comportement des deux échantillons, synthétisés en présence de NH_4F, calcinés et greffés par TFS, vis-à-vis de l'intrusion-extrusion d'eau.

Les isothermes du premier et du deuxième cycle d'intrusion-extrusion de l'échantillon S-NH_4F-C-TFS-2 sont représentées sur la Figure V.18.

L'isotherme d'intrusion du premier cycle présente une intrusion d'eau à une P_{int} de 1,5 MPa. L'intrusion d'eau se fait en une seule étape qui correspond à l'intrusion d'eau dans les mésopores car dans ce type de matériau le taux de microporosité est très faible (V_{mic}= 0,07 $cm^3.g^{-1}$ en moyenne). C'est la raison pour laquelle la zone 2 n'est pas observée.

Le volume intrusé total est voisin de 0,8 mL/g, en effet ce volume intrusé total dépasse le volume poreux total du matériau (0,66 cm^3/g) ce qui montre que dans ce cas aussi la variation de volume n'est pas due que à l'intrusion d'eau dans les pores du matériau mais probablement aussi au tassement du produit. C'est pourquoi seule la contribution de la zone 2 à une pression supérieure à 1 MPa sera prise en compte. Par conséquent, le volume intrusé (volume zone 2) de l'échantillon S-NH_4F-C-TFS-2 est de 0,55 mL/g.

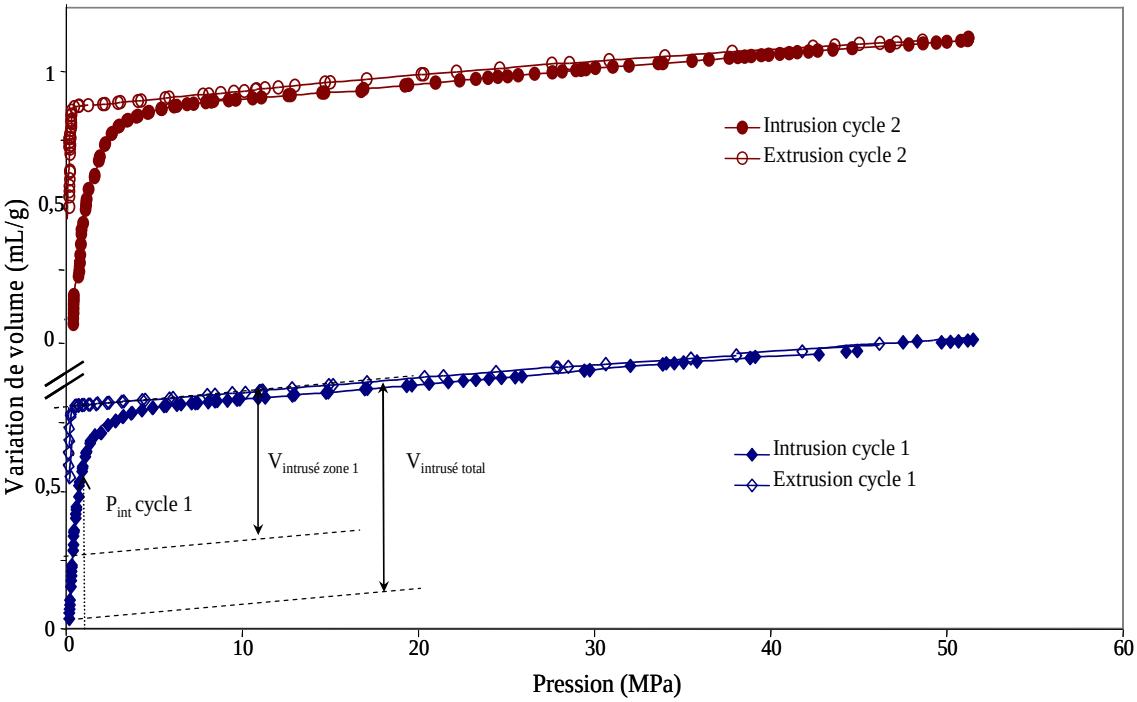


Figure V.18: Isothermes pression-volume de l'échantillon S-NH_4F-C-TFS-2

A la détente la courbe d'extrusion n'est pas superposable à la courbe d'intrusion, P_{ext}=0,12 MPa avec formation d'une hystérèse et le système ne restitue qu'une partie de l'énergie emmagasinée à la compression. L'échantillon se comporte comme un amortisseur.

Pour cet échantillon, le profil des courbes d'intrusion-extrusion du deuxième cycle et du premier cycle est identique. L'intrusion de molécules d'eau dans la porosité du matériau lors du premier cycle ne semble pas avoir conduit à des modifications structurales et/ou texturales du matériau.

Les isothermes pression-volume du l'échantillon S-NH_4F-I-700-5-TFS-2 sont présentées sur la Figure V.19. Le premier cycle d'intrusion de S-NH_4F-I-700-5-TFS-2 montre une intrusion globale d'eau à P_{int}~2 MPa. Le volume total intrusé (égal au volume intrusé dans la zone 1) est de 0,51 mL/g. A la détente, la courbe n'est pas superposable à la courbe de compression et ne montre pas d'extrusion, il y aurait donc une rétention d'eau à l'intérieur des pores (Figure V.19) et dans ce cas aucune énergie n'est susceptible d'être restituée. Cet échantillon se comporte comme un pare-chocs.

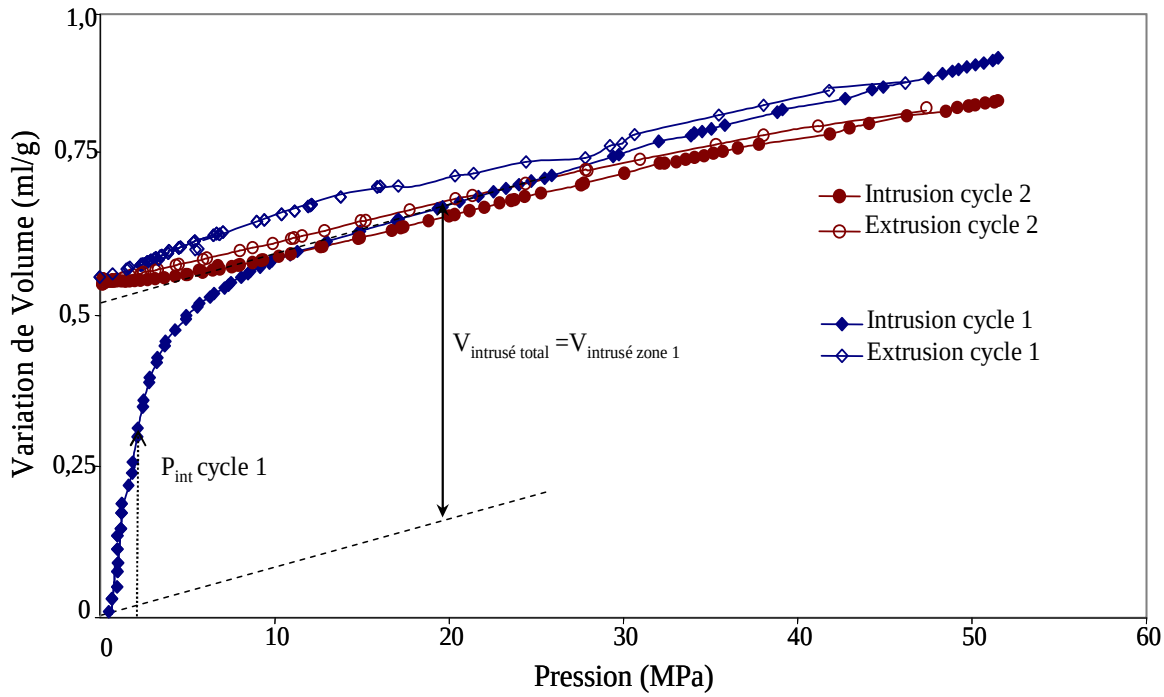


Figure V.18: Isothermes pression-volume de l'échantillon S-NH_4F-I-700-TFS-2

Le deuxième cycle de compression-détente indique qu'aucune intrusion de molécules d'eau supplémentaires ne s'est produite. Le volume poreux accessible étant occupé par les molécules d'eau intrusées lors du premier cycle.

L'ensemble des caractéristiques texturales ainsi que le volume intrusé, les pressions d'intrusion et d'extrusion sont reportées dans le Tableau V.16.

Tableau V.16 : Caractéristiques physico-chimiques et d'intrusion-extrusion d'eau dans les différents échantillons greffés par TFS

Échantillon	V_p [i] (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	D_{BdB} (Å)	P_{int} (MPa)	P_{ext} (MPa)	$V_{intrusé}$ [ii] (mL/g)
S-40-C-TFS-1	0,61	0,40	0,21	68	9,0	0,60	0,43
S-40-I-700-5-TFS-2	0,55	0,38	0,17	68	2,5	0,13	0,18
S-NH_4F-C-TFS-2	0,66	0,58	0,08	86	1,5	0,12	0,55
S-NH_4F-I-700-TFS-2	0,60	0,54	0,06	83	2,0	-	0,51

[i] V_p : volume poreux total de l'échantillon greffé

ii $V_{intrusé}$: volume intrusé dans la zone 2 pour les échantillons synthétisés sans NH_4F et dans la zone 1 pour les échantillons synthétisés avec NH_4F

En comparant les valeurs de P_{int} des échantillons synthétisés avec ou sans NH_4F, on note qu'elle est inversement proportionnelle à la taille de pore des échantillons. De manière générale, quelle que soit la nature du matériau mésoporeux greffé étudié, le volume d'eau (liquide) intrusé est inférieur au volume poreux déterminé par manométrie d'adsorption/désorption d'azote. Cette différence de volume est expliquée par la présence au sein de la porosité d'un film de molécules d'eau à l'état gazeux s'intercalant entre l'eau liquide et la paroi des pores du solide hydrophobe [50].

Pour les échantillons synthétisés en absence de NH_4F et dont les diamètres de pore sont identiques, nous constatons que l'échantillon S-40-C-TFS-1 calciné selon la méthode classique (C) présente une P_{int} et un $V_{intrusé}$ plus élevé que l'échantillon calciné à 700 °C pendant 5 min, dans un four à induction. On note également, que la proportion du volume poreux occupé par l'eau de l'échantillon S-40-C-TFS-1 représente 70% du volume poreux total alors que pour l'échantillon S-40-I-700-5-TFS-2 le volume intrusé ne représente que 36%. Cette différence notable du taux d'occupation du volume poreux peut être reliée au caractère hydrophile du matériau et au taux de microporosité. Quant aux échantillons S-NH_4F-I-700-TFS-2 et S-NH_4F-C-TFS-2, ils présentent le même taux de remplissage qui est égal à 83%.

Comme nous l'avons indiqué précédemment, après le deuxième cycle d'intrusion-extrusion d'eau les quatre échantillons ont été caractérisés par DRX, ATG et manométrie d'adsorption/désorption d'azote pour savoir si le matériau a subi des modifications structurales et/ou texturales suite à l'intrusion-extrusion d'eau. Le Tableau V.17 rassemble les caractéristiques structurales, texturales et la perte d'eau physisorbée mesurée entre 25 et 150 °C des 4 échantillons avant et après le 2ème cycle intrusion-extrusion d'eau.

Tableau V.17 : Caractéristiques structurales, texturales et la perte d'eau (%) des différents échantillons greffés déterminés avant et après le 2ème cycle d'intrusion-extrusion d'eau

	Échantillon	S_{BET} (m^2/g)	C_{BET}	D_{BdB} (Å)	V_p (cm^3/g)	V_{mes} (cm^3/g)	V_{mic} (cm^3/g)	*a* (Å)	Perte d'eau %
Avant intrusion	S-40-C-TFS-1	527	62	68	0,61	0,40	0,21	105	0,7
	S-40-I-700-5-TFS-2	551	55	68	0,55	0,38	0,17	111	-
	S-NH_4F-C-TFS-2	478	50	86	0,66	0,58	0,08	114	2,1
	S-NH_4F-I-700-TFS-2	460	56	83	0,60	0,54	0,06	111	0,5
Après intrusion	S-40-C-TFS-1	473	61	70	0,58	0,43	0,15	104	3,9
	S-40-I-700-5-TFS-2	474	65	68	0,56	0,41	0,15	102	14,8
	S-NH_4F-C-TFS-2	467	56	86	0,66	0,66	0,00	107	5,9
	S-NH_4F-I-700-TFS-2	455	65	83	0,63	0,61	0,02	106	3,6

Après les deux cycles d'intrusion-extrusion l'organisation de la structure est restée intacte. Les quatre échantillons présentent trois pics de diffractions caractéristiques d'un arrangement hexagonal observé pour une SMO de type SBA-15. Les paramètres de maille *a* rapportés dans le Tableau V.17 montrent une légère contraction du réseau pour tous les échantillons exceptés pour l'échantillon S-40-C-TFS-1. De même, l'allure des isothermes adsorption/désorption d'azote ne change pas. D'après le Tableau V.17 on remarque que les valeurs de D, du V_p et du V_{mes} des échantillons avant et après intrusion-extrusion d'eau sont relativement similaires. Par contre, la S_{BET} et le V_{mic} présentent une légère diminution. De plus, les pertes d'eau physisorbée déterminées par ATG entre 25 et 150 °C et le paramètre C_{BET} augmentent après intrusion-extrusion d'eau. Ces résultats confirment la présence d'eau au sein des pores du matériau ce qui est attendu dans le cas du comportement de type amortisseur ou pare-chocs de nos échantillons greffés (car une partie ou la totalité de l'eau intrusée reste au sein des pores du matériau).

A partir de ces résultats, nous attribuons le changement de l'allure du deuxième cycle d'intrusion à l'eau qui reste emprisonnée dans les pores du matériau.

En conclusion, les SMO de type SBA-15 greffées par le TFS semblent présenter des comportements différents des SMO de type SBA-n greffées par le TMS proposé par Helmy et al. [50]. Ces derniers présentent un comportement de type pare-chocs [50] l'extrusion n'est pas observée lors du retour à la pression initiale et toute l'énergie mécanique est dissipée, contrairement aux SBA-15 greffées par TFS qui ont globalement un comportement de type amortisseur, l'intrusion et l'extrusion ont lieu pour des pressions différentes et l'énergie mécanique est partiellement dissipée. Le matériau mésoporeux le plus intéressant de la série étudiée est l'échantillon S-40-C-TFS-1 car il présente une isotherme avec une marche importante (comparé aux autres échantillons) traduisant l'intrusion d'eau dans les pores du matériau.

V-6- CONCLUSION

Dans le cadre d'une fonctionnalisation par un greffage post-synthèse dans l'optique de rendre les SMO de type SBA-15 plus hydrophobes, il est plus judicieux d'utiliser un greffon avec une seule fonction condensable. En effet, les greffons ayant deux ou trois fonctions condensables n'ayant pas toutes réagies lors de la réaction de greffage vont être remplacées par des groupements OH ce qui va augmenter le caractère hydrophile du matériau. Le greffon

qui confère à la SMO de type SBA-15 le caractère le plus hydrophobe parmi les trois greffons utilisés est le 3,3,3-tri(fluoropropyl)dimethylchlorosilane (TFS).

L'étude de l'influence des caractéristiques structurales, texturales et de la teneur en silanols des SMO de type SBA-15 sur le taux de greffage et le caractère hydrophobe du matériau final a montré que :

1. La structure et la texture du matériau n'ont pas ou peu d'influence sur le taux de greffage et l'hydrophobie du matériau.
2. La teneur initiale et l'accessibilité des silanols du matériau sont les facteurs clés pour optimiser la réaction de greffage, en effet plus la teneur en silanols est importante et plus ils sont accessibles plus le taux de greffage sera important.

Concernant le comportement de ce type de matériau vis-à-vis du stockage de l'énergie mécanique. Nous avons constaté que la SMO de type SBA-15 calcinée et greffée par TFS présente un comportement de type amortisseur. Ce résultat est intéressant étant donné que les travaux proposés dans la littérature [50] réalisés sur la même famille de matériaux hydrophobes ont présenté un comportement de type pare-chocs qui est moins intéressant, car toute l'énergie mécanique stockée est dissipée, comparé à un comportement de type amortisseur, qui présente une dissipation partielle de l'énergie mécanique stockée. Pour autant, il faut garder à l'esprit que ce type de matériau même après greffage présente toujours des silanols (des défauts) résiduels et ne sont donc pas parfaitement hydrophobes. Ceci pourrait nous conduire, dans les perspectives de ce travail préliminaire, à réaliser des analyses d'intrusion-extrusion mais avec un autre liquide non mouillant pour éviter les limites du caractère hydrophile de ces matériaux.

Références bibliographiques

[1] T. Maschmeyer, Curr. Opin. Solid. State. Mater. 1998, 3, 71.

[2] A. Stein, B. J. Melde, R. C. Schroden, Adv. Mater. 2000, 12, 1403.

[3] F. Hoffman, M. Cornelius, J. Morell, M. Fröba, Angew. Chem. Int. Ed. 2006, 45, 3216.

[4] Ordered Porous Solids: Recent Advances and Prospects, Edited by V. Valtchev, S. Mintova, M. Tsapatsis. Chapter 11: Organically Modified Orederd Mesoporous Silicious Solids. B. Lebeau. 2009.

[5] A. Taguchi, F. Schuth, Micropor. Mesopor. Mater., 2005, 77, 1.

[6] M. H. Lim, C. F. Blanford, A. Stein, J. Am. Chem. Soc., 1997, 119, 4090.

[7] D. J. Macquarrie, Chem. Commun, 1996, 1961.

[8] S. L. Burkett, S. D. Sims, S. Mann, Chem. Commun, 1996, 1367.

[9] J. S. Beck, C. J. Vartuli, W. J. Roth, M.E. Leonowicz, C. T. Kresge, K. D. Schmitt, C. T-W. Chu, D. H. Olson, E. W. Sheppard, S. B. McCullen, J. B. Higgins, J. L. Schlenker, J. Am. Chem. Soc. 1992, 114, 10834.

[10] X. S. Zhao, G. Q. Lu, J. Phys. Chem. B, 1998,102,1556.

[11] T. Tatsumi, K. A. Koyano, Y. Tanaka, S. Nakata, Stud. Surf. Sci. Catal, 1998, 117, 143.

[12] R. Anwander, C. Palm, J. Stelzer, O, Groeger, G. Engelhardt, Stud. Surf. Sci. Catal, 1998, 117, 135.

[13] H. H. P. Yiu, P. A. Wright, N. P. Botting, J. Mol. Catal. B-Enzym, 2001, 15, 81.

[14] L. Washmon-Kriel, V. L. Jimenez, K. J. Balkus, J. Mol. Catal. B-Enzym, 2000, 10, 453.

[15] A. Corma, M. Domine, J. A. Gaona, J. L. Jorda, M. T. Navarro, F. Rey, J. Perez-Pariente, J. Tsuji, B. McCulloch, L. T. Nemeth, Chem. Commun, 1998, 2211.

[16] H-S. Hsueh, C-T. Yang, J. I. Zink, M. H. Huang, J. Phys. Chem. B, 2005, 109, 4404.

[17] R. V. Grieken, J. A. Melero, G. Morales, J. Mol. Catal A. Chem, 2006, 256, 29.

[18] S. Miao, B. H. Shanks, Appl. Catal. A-Gen, 2009, 359, 113.

[19]Y-X. Jiang, J-M. Xu, Q-C. Zhuang, L-Y. Jin, S-G. Sun, J. Solid. State. Electr, 2008, 12, 353.

[20]M. Park, S. S. Park, M. Selvaraj, D. Zhao, C-S. Ha, Micropor. Mesopor. Mater, 2009, 124, 76.

[21] E. Serra, E. Díez, I. Díaz, R. M. Blanco, Micropor. Mesopor. Mater, 2010, 132, 487.

[22] S. Lu, J. He, X. Guo, Mater. Interf. Electr. phenom, 2010, 56, 506.

[23] Y. Zhao, Y. Xu, D. Wu, W. Wei, Y. Sun, A. S. N. Al-Arifi, T. Aouak, Z. A. Al-Othman, J. Sol-Gel. Sci. Technol, 2010, 56, 93.

[24] F. Bernardoni, A. Y. Fadeev, J. Colloid. Interf. Sci, 2011, 356, 690.

[25]N. M. Washton, S. L. Brantley, K. T. Mueller, Geochim. Cosmochim. Ac. 2008, 72, 5949.

[26] R. L. Sanders, N. M. Washton, K. T. Mueller, J. Phys. Chem. C, 2010, 114, 5491.

[27] R. Campos, A. J. Guenthner, T. S. Haddad, J. M. Mabry, Langmuir, 2011, 27, 10206.

[28] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka, G.D. Stucky. Science. 1998, 279, 548.

[29] D. Brunel, A. Cauvel, F. D. Renzo, F. Fajula, B. Fubini, B. Onida, E. Garrone, New. J. Chem, 2000, 24, 807.

[30] L. Jelinek, E. Kovhts, Langmuir, 1994, 10, 4225.

[31] G. Engelhardt, D. Michel, High-Resolution Solid-State NMR of Silicates and Zeolites, Wiley, Chichester, UK, 1987, p. 77.

[32] G. Engelhardt, H. Jancke, Polym. Bull, 1981, 5, 577.

[33] D. Massiot, F. Fayon, M. Capron, I. King, S. LeCalvé, B. Alonso, J.-O. Durand, B. Bujol, Z. Gan, G. Hoatson, Magn. Reson. Chem, 2002, 40, 70.

[34] A. Saxena, R. Rai, S-Y. Kim, M. Fujiki, M. Naito, K. Okoshi, G. Kwak. J. Polym. Sci. Pol. Chem, 2006, 5060.

[35] R. A. Fry, N. Tsomaia, C. G. Pantano, K. T. Mueller, J Am. Chem. Soc. 2003, 125, 2378.

[36] G. Hartmeyer, silices de précipitation: traitements hydrothermaux et de fluoration. Thèse présentée à l'Université de Haute Alsace, 2005.

[37] http://wwwens.uqac.ca/chimie/Chimie_physique/Chapitres/chap_10.htm

[38] E. W. Washburn, Proc.Nat.Acad.Sci. U.S. 1921,7,115.

[39] A. Saugey, études des systèmes matériaux nanoporeux-liquides non mouillants. Thèse présentée à l'Ecole Central de Lyon, 2004.

[40] V. Eroshenko,C.R. Acad. Sci. Ukraine, Série A, 1990, 10,79.

[41] V. Eroshenko, Brevet SU1333870, 1982.

[42] V. Eroshenko, Brevet SU943444, 1987.

[43] V. Y. Gusev, Langmuir, 1994, 10, 235.

[44] V. Eroshenko, A. Y. Fadeev, Colloid Journal, 1995, 57, 446.

[45] A. Y. Fadeev, V. Eroshenko, Colloid Journal, 1996, 58, 654.

[46] A. Y. Fadeev, V. Eroshenko, Mendel. Chem. J. 1997, 39, 109.

[47] V.A. Eroshenko, R.C. Regis, M. Soulard, J. Patarin, J. Am. Chem. Soc. 2001, 123, 8129.

[48] T. Martin, B. Lefèvre, D. Brunel, A. Galarneau, F. Di Renzo, F. Fajula, P. F. Gobin, J. F.

Quinson, G. Vigier, Chem. Commun, 2002, 24.

[49] B. Lefèvre, A. Saugey, J. L. Barrat, L. Bocquet, E. Charlaix, P. F. Gobin, G. J. Vigier, J. Chem. Phys. 2004, 120, 4927.

[50] R. Helmy, Y. Kazakevich, C. Ni, A. Y. Fadeev, J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 12446.

[51] M. Trzpit, Synthèse et caractérisation de zéosils pour des applications en énergétique. Thèse présenté à l'Université de Haute Alsace, 2008.

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES

Le but de cette thèse est d'identifier les paramètres clés mis en jeu lors de l'élaboration de SMO de type SBA-15, lesquels permettent de contrôler le caractère hydrophobe/hydrophile.

Pour atteindre cet objectif, nous avons étudié l'influence des paramètres expérimentaux intervenant dans les deux étapes principales de l'élaboration de ces matériaux : la synthèse et les traitements post-synthèse.

L'étude des paramètres de synthèse nous a permis de comprendre l'influence de chaque paramètre étudié. En effet, l'augmentation de la température du mûrissement (28, 40 et 55 °C) permet d'augmenter les caractéristiques structurales et texturales et de modifier la morphologie du matériau. L'absence d'agitation entraîne une augmentation de S_{BET}, de V_p et de D pour des températures du mûrissement inférieures à 55 °C, ainsi qu'une modification de la morphologie des particules de SMO de type SBA-15. Nous avons prouvé, pour la première fois à notre connaissance, qu'une SMO de type SBA-15 avec des propriétés similaires à une SMO de type SBA-15 classique pourra être obtenue après seulement 30 min de mûrissement à 40 °C suivies de 24 h de vieillissement à l'étuve à 90 °C. De même, une SMO de type SBA-15 avec des propriétés texturales supérieures à une SMO de type SBA-15 classique, a été obtenue après 2 h de mûrissement à 40 °C suivis de 2 h de vieillissement en chauffage microonde à 90 °C. Nous avons constaté, que le vieillissement à 90 °C favorise la condensation des silanols et efface les différences de teneur en silanols détectées lors du mûrissement entre les échantillons. De même, la calcination conventionnelle (4 h à 500 °C dans un four à moufle) efface les différences de teneur en silanols notables observées sur les échantillons bruts de synthèse. L'étape de séchage favorise probablement elle aussi la condensation des silanols, c'est pourquoi dans les perspectives de ce travail nous jugeons nécessaire d'étudier l'influence de l'étape de lavage et de séchage du matériau.

L'influence de l'ajout de différentes quantités de fluorure d'ammonium lors de la synthèse de SMO de type SBA-15 a été aussi étudiée. La présence d'une faible quantité de NH_4F ($0,03 \leq F/Si \leq 0,04$) permet d'augmenter le V_p, le D et réduire considérablement le V_{mic} comparé à une SMO de type SBA-15 typique. Le taux de condensation de SMO de type SBA-15 brute augmente en présence de NH_4F, en revanche après calcination les différences de taux de condensation entre une SMO de type SBA-15 synthétisée avec ou sans NH_4F sont similaires.

Par contre, si le rapport molaire F/Si est supérieur ou égal à 0,05 le matériau devient désordonné.

Il a été constaté que les eaux mères de la réaction de synthèse de SMO de type SBA-15 contiennent environ 57% du P123 initialement introduit dans le mélange réactionnel. C'est pourquoi, nous avons synthétisé des SMO de type SBA-15 en réduisant la quantité de P123 utilisée. Les matériaux obtenus appartiennent à une autre variante de SMO de type SBA-15 appelé PHTS (Plugged Hexagonal Templated Silica). Ce sont des SMO type SBA-15 avec des nanoparticules de silice microporeuses à l'intérieur des canaux mésoporeux. En effet, la diminution de la quantité de P123 a entraîné une augmentation du V_{mic} et de la S_{BET} et une diminution du D ainsi qu'une coalescence des particules primaires du matériau. Une question qui se pose toujours est de comprendre pourquoi la synthèse de SMO de type SBA-15 n'a lieu qu'en présence d'un excès de P123?

Concernant les traitements post-synthèse, nous avons considéré l'élimination de l'agent structurant et la fonctionnalisation par greffage.

Différentes méthodes d'élimination de l'agent structurant de SMO de type SBA-15 ont été étudiées : l'extraction chimique, la combinaison de l'extraction et de la calcination et la mise en œuvre d'une nouvelle méthode de calcination. Premièrement, l'extraction chimique en utilisant différentes solutions d'extraction et différents modes de chauffage a montré ses limites. D'une manière générale, cette méthode d'extraction du tensioactif n'est pas complète car le tensioactif reste emprisonné dans les micropores du matériau. Avec une exception, l'extraction réalisée avec l'acide nitrique et l'eau oxygénée avec un chauffage microonde à 200 °C qui a permis certes de libérer complètement la porosité mais a provoqué aussi un changement structural et textural (des pics de diffractions plus intenses, une diminution drastique de S_{BET} et du V_{mic}) important du matériau. Pour cela, nous avons choisi d'éliminer le tensioactif par calcination à l'aide d'un four à induction. Cette méthode s'est avérée très efficace, en effet le P123 est éliminé complètement après une calcination à faible température (300 °C) et pendant une courte durée (15 min). Ce qui n'a pu être obtenu dans un four à moufle. De plus, le matériau obtenu présente des propriétés structurales, texturales et une teneur en silanols supérieures à une SMO de type SBA-15 calcinée par la méthode conventionnelle (calcination dans un four à moufle à 500 °C pendant 4 h). La calcination par induction a également été appliquée avec succès sur différents types de SMO telles que la SBA-16 et la MCM-41.

Dans le cadre d'une fonctionnalisation par un greffage post-synthèse dans l'optique de rendre les SMO de type SBA-15 plus hydrophobes, nous avons déduit qu'il est plus judicieux d'utiliser un greffon avec une seule fonction condensable. En effet, les greffons ayant deux ou trois fonctions condensables n'ayant pas tous réagi lors de la réaction de greffage vont être remplacées par des groupements OH ce qui va augmenter le caractère hydrophile du matériau. Le greffon qui confère à la SMO de type SBA-15 le caractère le plus hydrophobe parmi les trois greffons utilisés est le 3,3,3-tri(fluoropropyl)dimethylchlorosilane (TFS).

L'étude de l'influence des caractéristiques structurales, texturales et de la teneur en silanols des SMO de type SBA-15 sur le taux de greffage et le caractère hydrophobe du matériau final a montré que, premièrement, la structure et la texture du matériau n'ont pas ou peu d'influence sur le taux de greffage et l'hydrophobie du matériau. Deuxièmement, il semble que la teneur initiale et probablement l'accessibilité des silanols soient les facteurs clés afin optimiser la réaction de greffage. Dans les perspectives de ce travail, une étude de la spéciation des silanols et de leur rôle lors de la réaction de déshydroxylation et de greffage serait intéressante.

Une étude préliminaire concernant le comportement de ce type de matériau vis-à-vis du stockage de l'énergie mécanique a été faite. Nous avons constaté que la SMO de type SBA-15 calcinée et greffée par TFS présente un comportement de type amortisseur (un comportement qui présente une dissipation partielle de l'énergie mécanique stockée). Ce résultat est intéressant étant donné que les travaux réalisés par Helmy et al. en 2005 sur la même famille de matériaux hydrophobes ont présenté un comportement de type pare-chocs qui est moins intéressant, car toute l'énergie mécanique stockée est dissipée. Il serait également intéressant de comprendre l'origine de ces différences de comportement. Pour autant, il faut garder à l'esprit que ce type de matériau même après greffage présente toujours des silanols (des défauts) résiduels et par conséquent n'est pas parfaitement hydrophobe. Ceci pourrait nous conduire, dans les perspectives de cette étude préliminaire, à réaliser des analyses d'intrusion-extrusion mais en utilisant un autre liquide non mouillant pour éviter les limites du caractère hydrophile de ces matériaux.