

**UNIVERSITE MONTPELLIER II  
SCIENCES ET TECHNIQUES DU LANGUEDOC**

TH. A.  
S. F.

**THESE**

pour obtenir le grade de

**DOCTEUR DE L'UNIVERSITE MONTPELLIER 2**

**Discipline : Chimie et Physicochimie des Matériaux**

**Ecole Doctorale : Sciences Chimiques & Physiques**

Présentée et soutenue publiquement :

Le 14 septembre 2009

par

**Nadia FEKKAR-NEMMICHE**

---

**Caractérisations physicochimiques de silices mésoporeuses  
fonctionnalisées du type SBA-15.  
Etude thermodynamique et dynamique du confinement de l'eau,  
du 1-pentanol et du n-heptane dans ces silices.**

---

**COMPOSITION DU JURY**

<b>Catherine Réyé</b>	Professeur, Université Montpellier II	<b>Présidente</b>
<b>Odile Bohnké</b>	DR CNRS Université du Maine, Le Mans	<b>Rapporteur</b>
<b>Philip Llewellyn</b>	DR CNRS, Université de Provence, Marseille	<b>Rapporteur</b>
<b>Laurent Delevoye</b>	Chargé de Recherche CNRS, ENSC, Lille	<b>Examineur</b>
<b>Olivier Diat</b>	Chargé de Recherche au CEA, ICS, Marcoule	<b>Examineur</b>
<b>Sabine Devautour-Vinot</b>	Maître de Conférences, Université Montpellier 2	<b>Directeur de thèse</b>

**Membres Invités :**

<b>François Henn</b>	Professeur, Université Montpellier 2	<b>Directeur de thèse</b>
<b>Gilles Silly</b>	Professeur, Université Montpellier 2	

## Remerciements

*La plus grande partie de ce travail (2004-2007) a été effectuée au Laboratoire de Physicochimie de la Matière Condensée dirigé par le Professeur J.C. Tedenac, avant la restructuration des équipes de recherche au sein de l'Institut Charles Gerhardt de l'Université Montpellier 2. Je tiens donc à remercier Mr J.C. Tedenac pour la confiance qu'il m'a accordée.*

*Je remercie le Dr. Odile Bohnké (Directeur de recherche CNRS Université du Maine, Le Mans) et le Dr. Philippe Llewelyn (Directeur de recherche CNRS, Université de Provence, Marseille) qui ont bien voulu se soustraire à leurs nombreuses occupations, consacrer le temps nécessaire à l'examen approfondi de ce travail et à la rédaction des rapports écrits.*

*Je voudrais également remercier Dr. Olivier DIAT Chargé de recherche à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) ainsi que le Pr. Laurent Delevoye (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Lille) d'avoir bien voulu examiner ce travail.*

*Madame le Pr Catherine Réyé, qui a suivi ce travail depuis son lancement a bien volontiers accepté de participer au jury de ma thèse en tant qu'examinateur. Qu'elle en soit très sincèrement remerciée.*

*Je remercie également le Pr Corriu pour l'intérêt qu'il a manifesté pour ce travail.*

*J'exprime mes profonds remerciements à mes directeurs de thèse, Pr. François Henn et Dr. Sabine Devautour-Vinot qui m'ont toujours prodigué d'excellents conseils.*

*Mes remerciements s'adressent au Pr. Gilles Silly dont le sérieux et la rigueur m'ont permis de traiter convenablement la partie RMN. Les manipulations RMN n'ont pu être réalisées qu'avec ces nombreux et judicieux conseils scientifiques et techniques. Au Pr. Ahmad Mehdi qui a toujours été à mon écoute, qui a manifesté une grande disponibilité tout au long de ce travail et dont les discussions ont grandement contribué à l'avancement de mes recherches, un grand merci lui est particulièrement adressé.*

*Pour toutes les personnes dont les noms ne sont pas cités et qui se reconnaîtront, je leur adresse un hommage particulier pour tous les encouragements qu'ils n'ont eu cesse de me prodiguer.*

*Ce travail de thèse a été réalisé dans des conditions atypiques et exceptionnelles. Partagée entre différentes obligations, professionnelles et personnelles, toutes aussi importantes les unes que les autres, je n'ai pu arriver au terme de ces résultats qu'avec le soutien et les encouragements de mes parents, de mon époux et de toute ma famille. Il me plaît de préciser que cette thèse est aussi la leur. Une pensée intime va vers mes deux enfants.*

<b><u>Introduction</u></b> .....	1
----------------------------------	---

## **Première partie : Rappels Bibliographiques**

### **Chapitre I : Généralités sur la synthèse et la fonctionnalisation des silices mésoporeuses structurées**

<b>I.1) Synthèse des silices mésoporeuses</b> .....	6
<b>I.2) Fonctionnalisation des silices mésoporeuses et synthèse de matériaux hybrides organiques -inorganiques organisés</b> .....	8
<b>I.2.1) <u>Fonctionnalisation des pores</u></b> .....	8
I.2.1.1) Greffage post synthèse.....	9
I.2.1.2) Synthèse directe (co-condensation).....	10
<b>I.2.2) <u>Fonctionnalisation des murs de silices</u></b> .....	11
<b>I.3) Conclusion</b> .....	12
<b>Références bibliographiques</b> .....	13

### **Chapitre II : Aperçu sur la thermodynamique des phénomènes d'adsorption et de condensation capillaire**

<b>II.1) Introduction</b> .....	16
<b>II.2) Généralités</b> .....	16
<b>II.3) Thermodynamique de l'adsorption physique</b> .....	17
<b>II.4) Modélisation de la thermodynamique de l'adsorption</b> .....	18
II.4.1) <u>Modèle de Langmuir</u> .....	19
II.4.2) <u>Théorie de Frenkel- Halsey- Hill</u> .....	20
II.4.3) <u>Modèle Brunauer Emmett Teller (B.E.T)</u> .....	20

II.4.3.1) Détermination de la surface spécifique.....	22
<b>II.5) Condensation capillaire dans les matériaux mésoporeux.....</b>	<b>22</b>
II.5.1) <u>Modèle de Cohan</u> .....	22
II.5.2) <u>Théorie de Saam et Cole</u> .....	24
II.5.3) <u>Théorie moléculaire</u> .....	24
<b>II.6) Les isothermes d'adsorption de l'azote sur les matériaux mésoporeux.....</b>	<b>25</b>
II.6.1) <u>Estimation de la taille des pores par la méthode de Barret –Joyner –Hallenda</u> .....	26
<b>II.7) Conclusion.....</b>	<b>27</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>28</b>

### **Chapitre III : Méthodologies et protocoles expérimentaux utilisés dans ce travail**

<b>III.1) Introduction.....</b>	<b>30</b>
<b>III.2) Analyses structurales et texturales.....</b>	<b>30</b>
III.2.1) <u>Analyse structurale du réseau poreux par DRX</u> .....	31
III.2.2) <u>Analyse du réseau poreux par adsorption d'azote</u> .....	32
III.2.3) <u>Analyse de la structure silicatée et des fonctions de surface par Résonance Magnétique Nucléaire</u> .....	32
III.2.3.1) Aperçu sur l'analyse par résonance magnétique.....	33
a) Effet Zeeman.....	33
b) Mouvement de précession.....	34
c) Principe des expériences de RMN.....	35
d) RMN Haute résolution dans les solides.....	37
e) Technique de polarisation croisée (CP).....	38
f) Technique du découplage haute puissance ( HPDec).....	38
III.2.3.2) Les expériences RMN réalisées au cours de cette thèse.....	38
a) Analyse par RMN du $^1\text{H}$ .....	39
b) Analyse par RMN du $^{29}\text{Si}$ .....	39
c) Analyse par RMN du $^{13}\text{C}$ .....	40
d) Analyse par RMN du $^{31}\text{P}$ .....	41
III.2.3.3) Exploitation des spectres de RMN.....	41
<b>III.3) Analyse des propriétés de confinement et de conduction.....</b>	<b>41</b>

III.3.1) <u>Analyses Thermiques</u> .....	42
III.3.1.1) Analyse Thermogravimétrique (ATG).....	42
a) Principe de la mesure.....	42
b) Protocole opératoire .....	42
III.3.1.2) Analyse par calorimétrie différentielle à balayage (DSC).....	42
a) Principe de la mesure.....	42
b) Protocole opératoire.....	43
III.3.2) <u>Analyse des propriétés de conduction par Spectroscopie d'Impédance Complexe</u> .....	43
III.3.2.1) Rappel sur la théorie phénoménologique de la conductivité.....	43
III.3.2.2) Phénomène de Polarisation ou propriétés diélectriques.....	45
a) Généralités.....	45
b) Représentation microscopique du phénomène de polarisation d'orientation.....	47
c) Modèle physique.....	49
III.3.2.3) Le phénomène de conduction dc (ou de diffusion).....	51
a) Généralités.....	51
b) Représentation microscopique du phénomène de conduction : modèle de Nernst-Einstein.....	53
III.3.2.4) Relation entre phénomène de polarisation et conductivité en courant continu.....	55
III.3.2.5) Principe de la Spectroscopie d'Impédance Complexe.....	56
a) Généralités.....	56
b) Mise en forme de l'échantillon.....	58
c) Analyse des données.....	58
<b>III.4) Conclusion</b> .....	64
<b>Références bibliographiques</b> .....	66

## Deuxième partie : Résultats expérimentaux et interprétations

### Chapitre IV : Synthèse et Préparation des différentes SBA-15 fonctionnalisées

IV.1) Introduction.....	69
IV.2) Synthèse des différentes SBA-15.....	73

IV.2.1) <u>Synthèse des échantillons de référence SBA-15#0 et SBA-15#0S</u> .....	74
IV.2.1.1) Cas de l'échantillon SBA-15#0.....	74
IV.2.1.2) Cas de l'échantillon SBA-15#0S.....	74
IV.2.2) <u>Synthèse des échantillons du groupe 1</u> .....	75
IV.2.2.1) Echantillon SBA-15#1_9 .....	75
IV.2.2.2) Echantillon SBA-15#2(Et)_9 .....	75
IV.2.2.3) Echantillon SBA-15#2(H)_9 .....	75
IV.2.2.4) Echantillon SBA-15#2(Li)_9 .....	76
IV.2.3) <u>Synthèse des échantillons du groupe 2</u> .....	76
IV.2.3) <u>Synthèse des échantillons du groupe 3</u> .....	77
<b>IV.3) Préparation des échantillons SBA-15 contenant les phases confinées</b> .....	78
IV.3.1) <u>Caractéristiques des fluides étudiés</u> .....	78
IV.3.2) <u>Confinement des liquides dans les SBA-15 fonctionnalisées</u> .....	79
<b>Références bibliographiques</b> .....	80

**Chapitre V : Caractérisations par Diffraction des Rayons-X, isothermes d'adsorption / désorption de diazote et spectroscopie RMN des différentes SBA-15 fonctionnalisées déshydratées**

<b>V.1) Groupe 0 : Echantillons de référence SBA-15#0 et SBA-15#0S</b> .....	82
V.1.1) <u>Analyse par Diffraction des Rayons-X</u> .....	82
V.1.2) <u>Analyse par volumétrie d'adsorption/désorption de diazote</u> .....	83
V.1.3) <u>Analyse par RMN</u> .....	85
V.1.3.1) Cas de la SBA-15#0.....	85
a) RMN <sup>29</sup> Si (CPMAS et HPDec).....	85
b) MAS RMN <sup>1</sup> H.....	87
V.1.3.2) Cas de la SBA-15#0S.....	89
a) RMN <sup>29</sup> Si (CPMAS et HPDec).....	89
b) RMN <sup>13</sup> C.....	91
c) RMN <sup>1</sup> H.....	92
V.1.4) <u>Conclusion</u> .....	93
<b>V.2) Echantillons du groupe 1</b> .....	93
V.2.1) <u>Analyse par Diffraction des Rayons-X</u> .....	93

V.2.2) <u>Analyse par volumétrie d'adsorption/désorption de diazote</u> .....	95
V.2.3) <u>Analyse par RMN</u> .....	97
V.2.3.1) RMN $^{29}\text{Si}$ .....	97
V.2.3.2) RMN CPMAS $^{13}\text{C}$ .....	101
V.2.3.3) RMN HPdec $^{31}\text{P}$ .....	103
V.2.3.4) RMN $^1\text{H}$ .....	108
V.2.4) <u>Conclusion</u> .....	111
<b>V.3) Echantillons du groupe 2</b> .....	112
V.3.1) <u>Analyse structurales par Diffraction des Rayons-X</u> .....	112
V.3.2) <u>Analyse par volumétrie d'adsorption/désorption de diazote</u> .....	113
V.3.3) <u>Analyse par RMN</u> .....	114
V.3.3.1) RMN $^{29}\text{Si}$ (CPMAS et HPDec).....	114
V.3.3.2) Analyse par RMN $^{13}\text{C}$ .....	117
V.3.3.3) RMN HPDec $^{31}\text{P}$ .....	120
V.3.3.4) RMN $^1\text{H}$ .....	124
V.3.4) <u>Conclusion</u> .....	128
<b>V.4) Echantillons du groupe 3</b> .....	128
V.4. 1) <u>Analyses structurales</u> .....	128
V.4.2) <u>Analyses texturales</u> .....	130
<b>V.5) Discussion générale</b> .....	133
<b>Références bibliographiques</b> .....	136

**Chapitre VI : Caractérisations par analyses thermiques et spectroscopie RMN des SBA-15 fonctionnalisées soumises à des atmosphères saturées d'eau, de 1-pentanol et de n-heptane**

<b>VI.1) Etude du confinement de l'eau</b> .....	140
VI.1.1) <u>Echantillon du Groupe 0 de référence</u> .....	140
VI.1.1.1) Analyse thermogravimétrique.....	140
VI.1.1.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage .....	142
VI.1.1.3) Analyse par RMN .....	145
a) Cas de l'échantillon SBA-15#0.....	146
b) Cas de l'échantillon SBA-15#0S.....	149

VI.1.2) <u>Groupe 1 de SBA-15 fonctionnalisées</u> .....	152
VI.1.2.1) Analyse thermogravimétrique .....	152
VI.1.2.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage.....	154
VI.1.2.3) Analyse par RMN .....	156
VI.1.2.4) Conclusion.....	167
VI.1.3) <u>Echantillon du Groupe 2</u> .....	167
VI.1.3.1) Analyses thermogravimétriques.....	167
VI.1.3.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage .....	169
VI.1.3.3) Analyse par RMN.....	171
VI.1.4) <u>Echantillons du Groupe 3</u> .....	182
VI.1.4.1) Analyse thermogravimétrique.....	182
VI.1.4.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage.....	183
VI.1.5) <u>Conclusion</u> .....	186
<b>VI.2) Etude de l'adsorption du 1-pentanol</b> .....	187
VI.2.1) <u>Echantillons du Groupe 0</u> .....	187
VI.2.1.1) Analyse thermogravimétrique.....	187
VI.2.1.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage .....	189
VI.2.2) <u>Echantillons du Groupe 1</u> .....	190
VI.2.2.1) Analyse thermogravimétrique.....	190
VI.2.2.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage.....	191
VI.2.3) <u>Echantillons du Groupe 2</u> .....	191
VI.2.3.1) Analyse thermogravimétrique.....	191
VI.2.3.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage .....	192
VI.2.4) <u>Echantillons du Groupe 3</u> .....	193
VI.2.4.1) Analyse thermogravimétrique.....	193
VI.2.4.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage .....	194
VI.2.5) <u>Conclusion</u> .....	195
<b>VI.3) Etude de l'adsorption du n-heptane</b> .....	195
VI.3.1) <u>Echantillons du Groupe 0</u> .....	195
VI.3.1.1) Analyse thermogravimétrique.....	195
VI.3.1.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage .....	197
VI.3.2) <u>Echantillons du Groupe 1</u> .....	198
VI.3.2.1) Analyse thermogravimétrique.....	198
VI.3.2.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage .....	199

VI.3.3) <u>Echantillons du Groupe 2</u> .....	200
VI.3.3.1) Analyse thermogravimétrique.....	200
VI.3.3.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage.....	201
VI.3.4) <u>Echantillons du Groupe 3</u> .....	203
VI.3.4.1) Analyse thermogravimétrique.....	203
VI.3.4.2) Analyse par Calorimétrie différentielle à balayage .....	204
<b>VI.4) Conclusion</b> .....	206
<b>Références bibliographiques</b> .....	208

**Chapitre VII : Conductivité des silices SBA-15 fonctionnalisées : avant et après adsorption d'eau, de 1-pentanol et de n-heptane**

<b>VII.1) Mise en forme et préparation des échantillons</b> .....	211
<b>VII.2) Etude par SIC de la conductivité ionique des différentes SBA-15 à l'état sec</b> .....	213
<b>VII.3) Etude par SIC de la conductivité de des SBA-15 fonctionnalisées soumises à des atmosphères saturées d'eau, de pentanol et de n-heptane</b> .....	215
VII.3.1) <u>Cas de l'adsorption d'eau</u> .....	215
VII.3.1.1) cas de la silice SBA-15#0 .....	215
VII.3.1.2) SBA-15 du Groupe 1.....	220
VII.3.1.3) SBA-15 du Groupe 2.....	225
VII.3.1.4) SBA-15 du Groupe 3.....	226
VII.3.2) <u>Cas de l'adsorption du 1-Pentanol</u> .....	232
VII.3.2.1) SBA-15 de référence (SBA-15#0) et du groupe 1.....	232
VII.3.2.2) SBA-15 du Groupe 2.....	235
VII.3.2.3) SBA-15 du Groupe 3 .....	235
VII.3.3) <u>Cas du confinement du n-heptane</u> .....	236
VII.3.3.1) SBA-15#0 de référence et SBA-15 du Groupe 1.....	236
VII.3.3.2) SBA-15 du Groupe 2.....	238
VII.3.3.3) SBA-15 du Groupe 3.....	239
<b>VII.4) Conclusion</b> .....	239
<b>Références bibliographiques</b> .....	242

**Conclusion générale et Perspectives** ..... 245