

# Contrôle de la porosité : des micro- aux mésoporeux

François Fajula et Francesco Di Renzo

## Summary

### Control of porosity: from micro to mesopores

At the beginning of the nineties, the field of materials with pores of uniform size was limited to the microporous molecular sieves of the zeolite family. In the synthesis of zeolites, silicate ions polymerize and form a framework around a template, typically a cluster of hydrated cations or an organic molecule. The porosity available after removal of the template is defined by the structural type which is imposed by the synthesis conditions. The discovery and application of the templating properties of micelles of surfactants has allowed to prepare solids with pores of constant tunable size in the range 2 to 20 nm with an unprecedented level of precision. The field of micelle templating for the preparation of inorganic oxides is continuously expanding, at the frontier of several disciplines.

## Mots-clés

### Key-words

**Tamis moléculaires, micropores, mésopores, tensioactifs, structurants.**

**Molecular sieves, micropores, mesopores, surfactants, templates.**

## Zéolithes à très grands pores

Parmi les solides poreux utilisés en catalyse et en adsorption, les zéolithes se différencient par leur porosité très régulière et la dimension de leurs canaux et cavités (0,5-1 nm) correspondant à celles des molécules d'intérêt les plus usuelles. Des progrès dans le génie de ces tamis moléculaires sont régulièrement enregistrés, avec l'incorporation de nombreux éléments dans les charpentes tridimensionnelles, la synthèse de nouveaux types, ou la modification de la polarité des surfaces, de l'hydrophilie jusqu'à l'hydrophobie. A ce jour – et en dépit du domaine restreint d'ouvertures de pores offert – il n'est de champ d'application, du raffinage pétrolier à la chimie fine, qui ne fasse appel aux catalyseurs zéolithiques.

Parmi les efforts déployés au cours des vingt dernières années, de nombreux travaux ont été orientés vers la synthèse de solides présentant des caractéristiques structurales, texturales et physico-chimiques similaires à celles des zéolithes traditionnelles, mais couvrant une gamme d'ouvertures de pores plus large. Sur le plan de la cristallographie, rien ne s'oppose à l'existence de telles structures et plusieurs réseaux hypothétiques, ayant des

pores délimités par des cycles à 18, 20 ou 24 tétraèdres, ont été proposés par Barrer en 1969 [1]. La synthèse hydrothermale de structures cristallines tridimensionnelles ayant des ouvertures de pores délimitées par des cycles à plus de 12 tétraèdres, communément définies comme des zéolithes à très grands pores, constitue toutefois un réel défi, et seuls quelques exemples limités de synthèses de zéolithes à très grands pores ont été rapportés jusqu'ici.

La stratégie suivie par les chercheurs a été essentiellement basée sur l'emploi de structurants spécifiques encombrés et/ou de conditions de synthèse particulières, comme l'utilisation de milieux fluorures à la place de milieux alcalins ou de solvants non aqueux. Les caractéristiques principales et les conditions typiques de synthèse des six types de réseaux (sur plus de 135 connus à ce jour ! [2]) répondant au critère énoncé ci-avant (pores à plus de 12 tétraèdres) sont rassemblées dans le *tableau I*. Notons que seuls les types CFI et DON, obtenus très récemment, correspondent à des zéolithes traditionnelles, c'est-à-dire de type aluminosilicate. Leur synthèse met en jeu des structurants encombrés de type alkylammonium tétracyclique (CFI) ou un complexe organométallique (DON) dont la taille peut justifier la cristallisation de structures très ouvertes. Par contre, dans tous les

Tableau I - Zéolithes à très grands pores [2] (le terme « très grands » pores définit les réseaux dont l'ouverture des pores est délimité par des cycles à plus de 12 tétraèdres).

Dénomination	Code réseau	Nbre de tétraèdres des pores	Taille des pores min. x max. (nm) <sup>2</sup>	Éléments de charpente	Structurant	Année
Clovérite	CLO	20	0,4 x 1,32	Ga, P	Quinuclidine/F <sup>-</sup>	1991
VPI-5	VFI	18	1,27 x 1,27	Al, P	Tétrabutylammonium, n-dipropylamine	1988
AIPO-8	AET	14	0,79 x 0,87	Al, P	Dipropylamine	1982
CIT-5	CFI	14	0,72 x 0,75	Si	Ammonium quaternaire (N(16)-méthylsparteinium)	1998
UTD-1	DON	14	0,81 x 0,82	Si	[(Cp*) <sub>2</sub> Co]OH/Glycol	1996
OBS-1	OSO	14	0,53 x 0,73	Be, Si	K (?)	2000

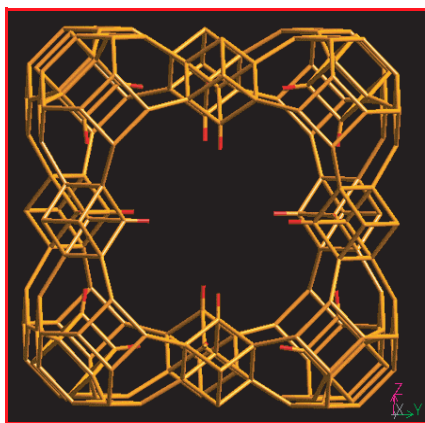


Figure 1 - Représentation du réseau de la clovélite [3]. Seules les positions des atomes T (T = Ga ou P) sont représentées. Les ponts T-O-T sont schématisés par des traits. La clovélite doit son nom à la forme particulière des ouvertures des pores (clover = trèfle en anglais).

réseau de type VFI délimite des pores cylindriques d'un diamètre de 1,27 nm. Hélas, cette ouverture de pore se limite à 0,8 nm après déshydratation, en raison d'une recristallisation du VPI-5 en AIPO-8. Le gallophosphate clovélite représente le réseau le plus ouvert connu à ce jour. Toutefois, l'accès et la diffusion des molécules au sein des grandes cavités de la porosité sont sévèrement limités par la forme particulière des pores (figure 1). Le réseau de ce zéotype est discontinu et les groupements hydroxyles pointant vers l'ouverture des pores en réduisent le diamètre libre.

En dépit d'avancées indéniables nées de l'exploration de nouveaux milieux de synthèse et qui se sont traduites par la découverte de nombreuses structures et compositions originales, la moisson de zéolithes à très grands pores s'avère, à ce jour, relativement modeste. Les ouvertures de pores, utiles en adsorption, couvertes par les nouveaux matériaux, correspondent en fait à celles des zéolithes à grands pores usuelles, comme la faujasite. De plus, la nature des agents structurants utilisés pour produire les aluminosilicates à très grands pores et la faible stabilité des zéotypes font peser de sérieux doutes quant aux possibilités d'application de ces solides en catalyse, du moins dans un futur proche.

## Matériaux mésoporeux aux tensioactifs structurants

Au début des années 90, simultanément à la publication des premiers travaux sur la clovélite, trois équipes révélaient des voies d'accès originales à des silicates mésoporeux, caractérisés par des distributions très étroites de tailles de pores. Chacune de ces approches est basée sur l'utilisation d'agrégats supramoléculaires de molécules polaires autour desquels la phase inorganique est condensée. L'élimination de la phase organique du matériau hybride libère une porosité dont l'architecture correspond à celle de l'empreinte structurante.

Dans un brevet publié en 1991 [4], les chercheurs de Enitecologie revendiquent un aluminosilicate particulier, apparaissant transitoirement lors de synthèses de ZSM-5 réalisées en présence d'hydroxyde de tétrapropylammomium

autres cas, la texture des solides obtenus ne peut pas s'expliquer par un remplissage des pores et un effet d'empreinte induit par l'agent structurant dans la mesure où le volume occupé par celui-ci est très inférieur à celui des cavités finales. Le cas extrême est rencontré avec l'alumino-phosphate VPI-5 qui ne contient aucun agent organique occlus dans la structure à l'issue de la synthèse. En fait, le matériau cristallise autour d'agrégats de molécules d'eau organisées en une triple hélice qui remplit totalement la porosité.

En ce qui concerne les ouvertures de pores, le

(TPA), possédant une répartition unique de pores de 4 nm de diamètre. La caractérisation de ce solide suggère une encapsulation de clusters de TPA lors de la gélification du milieu de synthèse. Ce solide ne présente aucun ordre à longue et courte distance et s'avère actif en oligomérisation du propène et alkylation du benzène. Un premier rapport sur la préparation de matériaux présentant des répartitions ordonnées de mésopores a été publié par un groupe de chercheurs japonais de Toyota et de l'université de Waseda en 1990 [5]. Ces chercheurs décrivent l'intercalation d'alkylammoniums quaternaires à longues chaînes (typiquement en  $C_{16}$ ) dans de la kanemite, un silicate lamellaire, suivie d'une calcination à 700 °C pour décomposer l'organique. A l'issue de ce traitement, les feuillets de kanemite se condensent pour donner une structure tridimensionnelle avec une distribution étroite et uniforme de mésopores centrée à 3 nm. Un traitement post-synthèse en présence d'une source d'aluminium conduit à la génération de sites acides, de nature et de force comparables à celles des silices aluminées amorphes traditionnelles.

En dépit des potentialités offertes par ces deux types de matériaux, ces travaux n'ont suscité que peu d'intérêt de la part de la communauté scientifique. On peut avancer plusieurs raisons à cet état de fait, la plus probable étant que ces résultats ont été perçus comme des cas particuliers, sans généralisation directe et immédiate en termes de méthodologie pour l'élaboration de matériaux mésostructurés.

Tel ne fut pas le cas, bien au contraire, lors de l'annonce par les chercheurs de Mobil d'une technique de préparation de matériaux mésoporeux ordonnés, avec des tailles de pores ajustables entre 2 et 10 nm et des surfaces spécifiques de plusieurs centaines de  $m^2$ , basée sur l'assemblage coopératif d'une phase inorganique et d'une phase organique constituée de micelles de tensioactifs [6-7]. Ces travaux ont immédiatement connu un retentissement extraordinaire et ont suscité un formidable engouement de la part de nombreuses communautés scientifiques. Le transfert de paradigmes de la physico-chimie des milieux micellaires à l'élaboration de matériaux poreux a en effet permis, en moins de dix ans, d'accéder à une étonnante variété de matériaux et à un degré de précision sans précédent dans la maîtrise de leurs propriétés texturales.

### Quelques définitions

- Le terme **tamis moléculaire** est utilisé pour décrire des solides capables de séparer des molécules sur la seule base de leur taille.
- Selon l'IUPAC, les matériaux **mésoporeux** se définissent par des diamètres de pores inférieurs à 2 nm, alors que les solides poreux dont les ouvertures de pores sont comprises entre 2 et 50 nm sont classés comme **mésoporeux**.
- La commission structure de l'International Zeolite Association définit les **zéolithes** comme des solides cristallins formés par un réseau de tétraèdres dont la densité est inférieure à 21 tétraèdres par  $nm^3$ . Le terme zéolithe identifiait initialement les seuls aluminosilicates. Il est désormais étendu aux matériaux présentant les mêmes caractéristiques structurales, soit composés uniquement de silice (zéosils), soit appartenant aux familles des aluminophosphates, des gallophosphates, des oxydes et sulfures de germanium... (zéotypes).

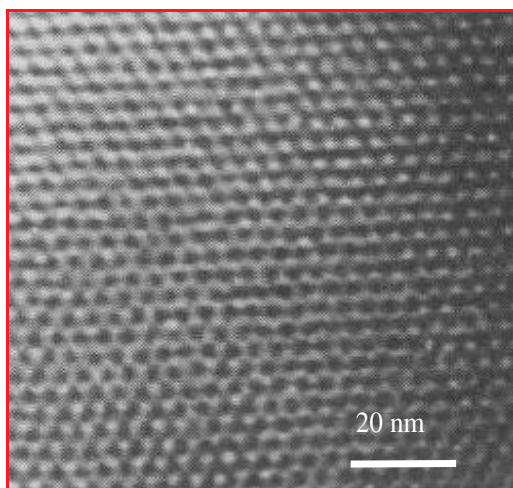


Figure 2 - Image caractéristique en microscopie électronique à transmission d'un matériau mésoporeux de symétrie hexagonale, de type MCM-41, avec un diamètre de pores de 4 nm.

### Principe et diversité des synthèses en présence de tensioactifs

Les premiers solides poreux mésostructurés, tels que décrits par le groupe de Mobil, ont été préparés en utilisant des solutions alcalines d'alkylammoniums quaternaires et d'aluminosilicates. Les nanomatériaux hybrides résultants s'apparentent aux phases lyotropiques (cristaux liquides, macro assemblages de micelles) correspondantes. Après élimination du tensioactif, la phase inorganique possède le diagramme de diffraction des rayons-X de la phase lyotropique et sa porosité correspond, en quelque sorte, au négatif de celle-ci (figure 2). Cette voie de synthèse a produit plusieurs familles de structures comprenant des phases hexagonales (MCM-41, MCM pour Mobil Composition of Matter), cubiques (MCM-48) ou lamellaires.

Parmi celles-ci, la famille des MCM-41 (M41S) a été la plus étudiée du fait de la facilité de mise en œuvre des synthèses, de la variété et de la stabilité des solides correspondants. La formation de la phase hybride organique/inorganique est basée sur l'existence d'interactions électrostatiques entre les têtes hydrophiles chargées positivement du tensioactif et les anions silicates. Les MCM-41 sont obtenus dans un vaste domaine de concentration en tensioactif (de  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup> jusqu'aux concentrations permettant la formation de cristaux liquides) rendant peu probable, dans la majorité des cas, l'intervention d'objets préformés en solution. Plusieurs mécanismes de réaction ont été avancés, mais le débat demeure cependant très ouvert [8]. L'un de ces mécanismes est schématisé figure 3 [9] pour une synthèse réalisée à 50 °C dans une solution diluée (ca 0,25 mol.L<sup>-1</sup>) de bromure de céthyltriméthylammonium. A cette concentration en tensioactif, en l'absence de silicates, seules des micelles sphériques coexistent avec le monomère. L'évolution du système est cohérente avec le modèle proposé par Israelachvili *et al.* pour les systèmes binaires eau/tensioactif [10]. La forme d'une micelle est imposée par le facteur géométrique défini par  $g = V/a_0 l_c$ , où  $V$  est le volume occupé par la chaîne hydrophobe,  $a_0$  la surface moyenne de la tête polaire et  $l_c$  la longueur maximale de la chaîne hydrocarbonée. Les micelles sphériques sont stables pour des valeurs de  $g < 0,33$ . Au-delà de cette valeur, des micelles cylindriques se forment. La transition dans la forme des mésophases peut ainsi être attribuée à une diminution de  $a_0$  due à une augmentation de densité de charge à l'interface. La forme hexagonale des pores dans le solide final correspond à l'agencement conduisant au minimum d'énergie.

Comme la taille des micelles de tensioactifs cationiques dépend peu de la température, les M41S sont préparés dans des conditions hydrothermiques assez larges, entre l'ambiante et 150 °C. L'ajustement de la taille des pores entre 2 et 4 nm s'effectue en utilisant des tensioactifs de longueur de chaîne variable comme indiqué dans la figure 4. Les tensioactifs à chaîne hydrocarbonée plus courte ne permettent

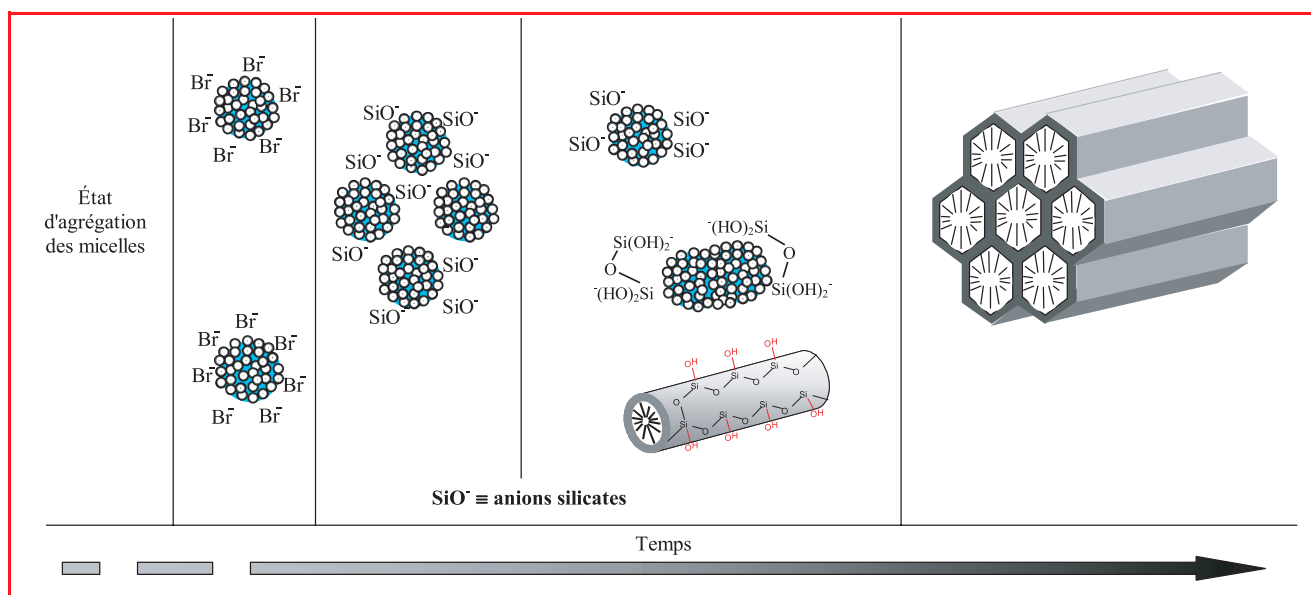


Figure 3 - Proposition de mécanisme d'autoassemblage de tensioactifs (de type alkylammonium quaternaire à longue chaîne) et d'ions silicates conduisant à un matériau de type MCM-41. L'échange des contre-ions du tensioactif par des silicates en solution induit une meilleure compensation de charge qui est le moteur de la transition micelle sphérique/micelle cylindrique. L'association des micelles et leur organisation en mésophase hexagonale est contrôlée par la cinétique de condensation des espèces silicates [9].

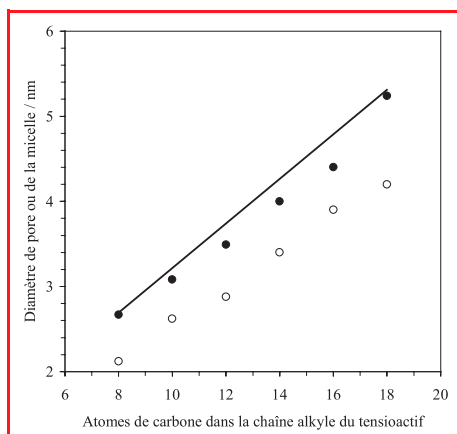


Figure 4 - Taille des micelles et des pores de silices mésoporeuses en fonction de la longueur de la chaîne hydrocarbonée du cation alkyammonium utilisé dans la préparation. Diamètre calculé de la micelle libre (trait plein), diamètre de la micelle déterminé expérimentalement dans le matériau hybride (●) et diamètre final du pore après décomposition thermique du structurant (○).

pas des interactions hydrophobes suffisantes pour former des micelles alors que les chaînes supérieures aux  $C_{18}$  sont difficilement solubles. Pour accéder à des tailles de pores supérieures, on emploie un agent auxiliaire, généralement un hydrocarbure, qui provoque un gonflement de la micelle. Parmi ces auxiliaires, le triméthylbenzène s'avère particulièrement efficace pour étendre la taille des pores jusqu'à 8 nm.

Le principe de la structuration de phases inorganiques par des micelles de tensioactifs a été rapidement étendu à toute une série de systèmes dont la nature

et la chronologie sont résumées dans la figure 5 et le tableau II. L'utilisation de tensioactifs neutres ou non ioniques présente un certain nombre d'avantages, comme une élimination plus aisée du structurant par simple extraction, l'accès à des tailles de pores élevées (jusqu'à 30 nm), la possibilité d'opérer à des pH neutres voire acides et, dans le cas des HMS (hexagonal mesoporous silica) et du SBA-15 (SBA pour Santa Barbara), des épaisseurs de parois supérieures à celles des solides produits à plus haute alcalinité en présence de tensioactifs cationiques. Toutefois, la déshydratation progressive des têtes hydrophiles des tensioactifs non ioniques avec l'élévation de température rend les synthèses – et les caractéristiques des produits obtenus – très sensibles aux conditions opératoires.

### Stabilité et mise en œuvre

Les performances en catalyse et adsorption des solides mésoporeux préparés par la voie micellaire dépendent directement de leurs caractéristiques texturales, taille des pores, volume poreux, surface spécifique, qui sont définies par les conditions de synthèse comme nous venons de le voir. Leur mise en œuvre (formulation en grains, films, extrudés...), voire un simple pastillage pour des études de caractérisation, impliquent généralement l'application de traitements thermiques, hydrothermiques et mécaniques dont l'impact sur les propriétés d'usage peut être dramatique. Bien que réunis sous une appellation unique, les MCM-41 par exemple, regroupent des familles de matériaux très différents selon les conditions de synthèse employées. L'épaisseur des parois et le degré de condensation des silicates

constituent des paramètres déterminants pour la stabilité thermique [18]. Les synthèses à haute alcalinité produisent des matériaux dont l'épaisseur des parois peut être aussi faible que 0,5 nm, ce qui correspond à une bicouche de silice. Après élimination du structurant, le matériau expose une surface très réactive qui aura tendance à se réarranger vers une configuration plus stable par migration et re-condensation de silicates. Ce réarrangement, qui entraîne une diminution de surface spécifique et un élargissement de la distribution des tailles de pores, est exalté par l'augmentation de la température et la présence de vapeur d'eau. Une configuration raisonnablement stable est atteinte lorsqu'environ la moitié seulement des tétraèdres sont exposés à la surface, ce qui correspond à une épaisseur de parois voisine de 1 nm.

L'épaisseur des parois peut-être contrôlée en agissant sur les cinétiques relatives de condensation des silicates et d'agrégation des micelles hybrides au travers du pH du milieu et des quantités relatives de silice et de tensioactif engagées dans la synthèse [19]. Dans les cas où la formation des mésostructures intervient dans un domaine de synthèse restreint, des procédures post-synthèse de stabilisation ont été appliquées. Ainsi, la stabilité thermique d'un MCM-48 peut être améliorée par des traitements hydrothermiques post-synthèse [20] : après précipitation de la mésophase hybride (à pH = 11,5), le solide est autoclavé à 130 °C deux fois en solution aqueuse à pH = 10,1 puis 8,4, ce qui entraîne une meilleure réticulation de la silice.

En ce qui concerne la résistance mécanique, le mécanisme d'écrasement des MCM-41 soumis à une pression uniaxiale est en tous points similaire à celui des structures macroscopiques en nid d'abeilles [18]. Dans le cas de solides bien structurés, avec des épaisseurs de parois supérieures à 1 nm, la limite d'élasticité des MCM-41 – qui varie avec le carré du rapport entre l'épaisseur des parois et la taille des pores – correspond à celle des alliages usuels. Une telle stabilité mécanique est remarquable, surtout pour des matériaux dont la densité est équivalente à celle du bois.

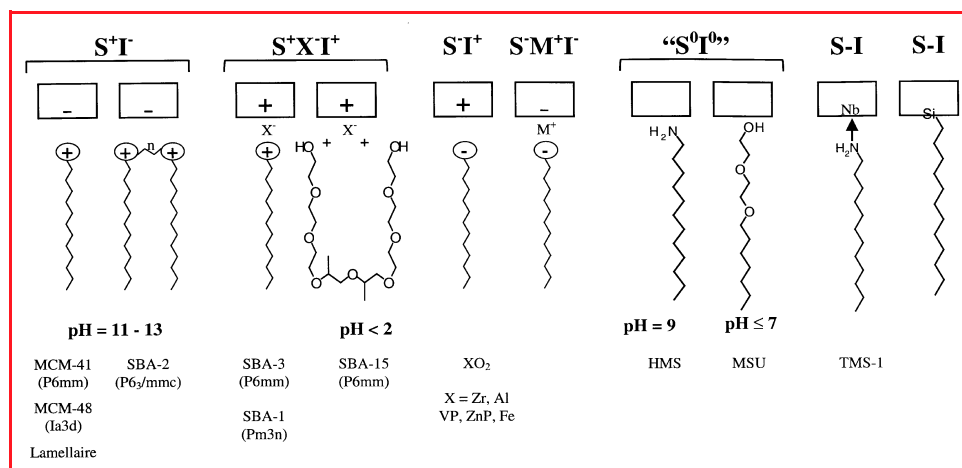


Figure 5 - Différents types d'interactions à l'interface tensioactif (S) phase oxyde (I) et conditions de pH mises en jeu dans l'élaboration de matériaux hybrides mésostructurés. **Électrostatique** : tensioactif et phase inorganique sous forme ionique de charge opposée ( $S^+I^-$ ,  $S^-I^+$ ), ou de même charge avec intercalation du contre-ion du tensioactif ( $S^+XI^+$ ) ou de l'oxyde ( $S^-M^+I^-$ ) dans le solide final. **Liaison hydrogène** : amine à longue chaîne neutre ou tensioactif non ionique et précurseur inorganique sous forme alkoxyde ( $S^0I^0$ ). **Liaison covalente ou dative** : chaîne organique hydrophobe associée au précurseur inorganique avant polymérisation (S-I).

Tableau II - Chronologie des solides poreux mésostructurés.

- 1971** Une silice de faible densité est préparée par réaction de tétraéthylortosilicate en présence de tensioactifs de type alkylammonium quaternaires [11]. Le solide n'est pas caractérisé en termes de porosité et diffraction des rayons-X. La portée de ce travail est totalement ignorée. Le brevet est exhumé en 1997 [12] révélant un précurseur oublié des MCM-41.
- 1990** Un solide mésoporeux ordonné est obtenu par l'action de solutions d'alkylammoniums sur la kanémite, un silicate lamellaire [5]. L'importance de la découverte n'est pas réellement perçue en raison en fait du caractère particulier du matériau de départ.
- 1991** La synthèse d'aluminosilicates mésostructurés de symétrie hexagonale et cubique en présence de tensioactifs cationiques est décrite par les chercheurs de Mobil [6]. Les solides sont bien caractérisés et la portée de l'approche est pleinement perçue par la communauté scientifique. Ces travaux constituent le vrai point de départ des études sur l'effet structurant des micelles.
- 1994** Synthèse de silices mésostructurées en milieu acide [13] et préparation de silices mésoporeuses en présence d'amines grasses [14].
- 1995** Synthèse de silices mésoporeuses en présence de tensioactifs non ioniques [15-16].
- 1999** Répliques carbone de silices mésoporeuses conduisant à des distributions de pores étroites, jamais atteintes jusqu'ici pour des charbons actifs [17].

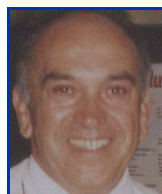
## Conclusions

Dix ans après les premières publications sur le sujet, l'intérêt des chercheurs et des techniciens pour les matériaux mésostructurés ne cesse de croître comme en attestent les 400 articles scientifiques parus au cours de la seule année 2000 ! Les mécanismes de formation semblent bien établis dans leur principe, du moins pour les silicates et les aluminosilicates. Des avancées significatives sont attendues avec la généralisation à d'autres familles de molécules structurantes et à d'autres phases inorganiques des concepts développés jusqu'ici. Cependant, la principale force motrice de la recherche dans le domaine demeure la quête d'applications. A notre connaissance, il n'y a pas à ce jour d'application commerciale de matériaux mésostructurés en catalyse et en adsorption. Les caractéristiques uniques de ces solides ouvrent toutefois des perspectives qui dépassent le seul cadre des applications traditionnelles des matériaux poreux. De nombreuses équipes appartenant à des domaines variés se sont rapprochées des chimistes, faisant émerger des thématiques nouvelles comme la séparation et l'encapsulation de molécules biologiquement actives, la conception de capteurs et d'objets pour l'électronique ou l'optique. Il est certain que la nature hybride

des solides, la composition de leurs milieux de synthèse et les applications envisagées contribueront à abaisser encore les frontières entre disciplines, tout en laissant aux chimistes la mission primordiale de produire des matériaux dont les caractéristiques structurales et texturales sont parfaitement maîtrisées.

## Références

- [1] Barrer R.M., Villiger H., *Z. Kristallogr.*, **1969**, *128*, p. 352.
- [2] *Atlas of Zeolite Framework Types*, C. Barlocher, W.M. Meier, D.H. Olson (éds), 5<sup>e</sup> édition, Elsevier, **2001**.
- [3] Estermann M., McKusker L.B., Baerlocher C., Merrouche A., Kessler H., *Nature*, **1991**, *352*, p. 320.
- [4] Bellussi G., Clerici M.G., Carati A., Cavani F., brevet US 5 049 526, **1991**.
- [5] Yanagisawa Y., Shimizu T., Kuroda K., Kato C., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1990**, *63*, p. 680.
- [6] Beck J.S., Chu C.T., Johnson I.D., Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., brevet PCT, WO 91/11390, **1991**.
- [7] Kresge C.T., Leonowicz M.E., Roth W.J., Vartuli J.C., Beck J.S., *Nature*, **1992**, *359*, p. 603.
- [8] Ciesla U., Schüth F., *Microporous Mesoporous Mater.*, **1999**, *27*, p. 131.
- [9] Galarneau A., Di Renzo F., Fajula F., Mollo L., Fubini B., Ottaviani M.F., *J. Colloid Interface Sci.*, **1998**, *201*, p. 105.
- [10] Israelachvili J.N., Mitchell D.J., Ninham B.W., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **1976**, *72*, p. 1525.
- [11] Chiola V., Ritsko J.E., Vanderpool C.D., brevet US 3 556 725, **1971**.
- [12] Di Renzo F., Cambon H., Dutartre R., *Microporous Mater.*, **1997**, *10*, p. 283.
- [13] Huo Q., Margolese D., Ciesla U., Feng P., Gier T.E., Sieger P., Leon R., Petroff P., Schüth F., Stucky G.D., *Nature*, **1994**, *368*, p. 317.
- [14] Tanev P.T., Pinnavaia T.J., *Science*, **1995**, *267*, p. 865.
- [15] Bagshaw S.A., Prozet E., Pinnavaia T.J., *Science*, **1995**, *269*, p. 1242.
- [16] Attard G.S., Glyde J.C., Göltner C.G., *Nature*, **1995**, *378*, p. 366.
- [17] Ryou R., Jee S.H., Jun S., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 7743.
- [18] Galarneau A., Desplandier-Giscard D., Di Renzo F., Fajula F., *Catalysis Today*, **2001**, *68*, p. 191.
- [19] Coustel N., Di Renzo F., Fajula F., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, p. 967.
- [20] Chen L., Horiuchi T., Mori T., Maeda K., *J. Phys. Chem. B*, **1999**, *103*, p. 1216.



F. Fajula

**François Fajula et Francesco Di Renzo** sont directeurs de recherche CNRS à l'École Nationale Supérieure de Chimie de Montpellier\*.



F. Di Renzo

\* Laboratoire de matériaux catalytiques et catalyse en chimie organique, UMR CNRS 5618, École Nationale Supérieure de Chimie, 8 rue de l'École Normale, 34296 Montpellier Cedex 5.

Tél. : 04 67 14 43 91. Fax : 04 67 14 43 49.

E-mail : fajula@cit.enscm.fr

<http://www.enscm.fr>