

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique



Université 08 mai 1945 Guelma  
Faculté des Sciences et de l'Ingénierie  
Département de Chimie Industrielle

## MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de

**MAGISTER**

---

# ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE XEROGELS SIMPLES ET COMPOSITES A BASE D'ALCOXYDE DE SILICIUM VIA LE PROCÉDÉ SOL-GEL

---

Chimie Industrielle  
Option : Physicochimie des Matériaux et Interfaces  
Année 2006

Par

**Melle BENGOURNA Nadjette**

**Directeur de mémoire:**

**Pr. H.SATHA**

**Devant le Jury :**

<b>R.OUMEDDOUR</b>	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Président</b>
<b>H.SATHA</b>	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Rapporteur</b>
<b>M.KADRI</b>	Professeur Univ. 08 Mai 1945 Guelma	<b>Examinateur</b>
<b>R.DELIMI</b>	Professeur Univ. Badji Mokhtar-Annaba	<b>Examinateur</b>

*A la mémoire d'une personne très chère Nassira*

*A mes parents*

*A mes sœurs et frères*

*A mes belles sœurs et beaux frères*

*A mes neveux et nièces*

*En témoignage de ma profonde affection et de reconnaissance pour leurs soutien sans limite.*

*A tous ceux qui me sont chers et surtout Anis et Aya*

### Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de recherches d'analyses industrielles et génie des matériaux de Guelma

Je tiens à exprimer ma grande gratitude à Monsieur Hamid SATHA professeur à l'université de Guelma pour avoir dirigé ce travail. Je le suis reconnaissante pour la confiance qu'il m'a portée et pour la disponibilité dont il a fait preuve tout au long de ces deux années. Ses qualités humaines, ses conseils et sa gentillesse m'ont été d'un soutien inestimable pour mener à bien ce travail.

Je suis sensible à l'honneur que m'a fait Monsieur Rabah OUMMEDOUR. Professeur à l'université de Guelma et directeur du laboratoire, d'avoir accepté de présider le jury d'une part et pour son aide très précieuse concernant la spectroscopie infrarouge d'autre part qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance.

J'exprime mes sincères remerciements à Monsieur Mekki KADRI professeur à l'université de Guelma pour avoir accepté d'être l'examinateur de ce travail.

Que Monsieur Rachid DELIMI, professeur à l'université de Annaba trouve ici l'expression de ma profonde gratitude pour avoir bien voulu siéger parmi les membres de ce jury en tant qu'examinateur.

Je voudrais remercier l'enseignants qui ont participés à notre formation durant l'année théorique: Mr R.MERDES, Mr A.M AFFOUNE, Mr H. BENHAMZA, Mr LEGHSEIR, Mr LEMZADMI et Mr BOUMAHRA.

Un grand merci à Monsieur et Madame FRIHI de l'institut de Mécanique, Mr R.KSOURI Madame S.AOUISSI de l'université de Skikda, Madame F.BRAHIMI de l'université de Boumerdes qui ont su prouver leurs disponibilités en cas de besoin, Qu'ils trouvent dans ce travail le témoignage de mon affection.

Je tiens à remercier particulièrement Monsieur K.BENAYED, ami pour toujours Mr A.NEMOUCHI et Mr A.GUENDOUZ pour son aide concernant les traitements thermiques.

Un grand merci à tous les membres du laboratoire, sans lesquels les années passées n'auraient pas été aussi agréables, et plus particulièrement Abida, N.Mouna, Mouna, Radia, Samira, Sabrina, Lilia et Soraya.

Enfin, je voudrais exprimer à toute ma famille, et plus particulièrement mes parents, ma reconnaissance pour le soutien qu'ils m'ont apporté en toute circonstance.

Figures	Pages
<b>Figure 1:</b> Rayon critique de nucléation .....	8
<b>Figure 2:</b> Représentation de l'interface oxyde / solution (distribution des espèces chargées et variation du potentiel en fonction de la distance à la surface). .....	13
<b>Figure 3:</b> Variation des énergies potentielles en fonction de la distance interparticulaire.....	14
<b>Figure 4:</b> Gel physique. ....	16
<b>Figure 5:</b> Gel chimique.....	17
<b>Figure 6:</b> Partie latérale et liaison linéaire des particules.....	18
<b>Figure 7:</b> Réactions d'hydrolyse et de condensation pour les silicates. ....	22
<b>Figure 8:</b> Profil du taux de pH pour l'hydrolyse dans une solution aqueuse .....	23
<b>Figure 9:</b> Hydrolyse en présence d'un catalyseur acide.....	24
<b>Figure 10:</b> Hydrolyse en présence d'un catalyseur basique.....	25
<b>Figure 11:</b> Temps de gel en fonction du Rapport R H <sub>2</sub> O: TEOS,.....	26
<b>Figure 12:</b> Attaque nucléophile pour former le lien de siloxane .....	28
<b>Figure 13:</b> Formation d'un xérogel par évaporation de l'eau contenu dans un gel. ....	29
<b>Figure 14:</b> Représentation schématique du passage d'un gel à un Aerogel .....	30
<b>Figure 15:</b> Structure multi-échelle des silices de pyrohydrolyse .....	39
<b>Figure 16:</b> Les groupements silanols présents à la surface de la silice .....	42
<b>Figure 17:</b> Groupement siloxane .....	43
<b>Figure 18:</b> Réactions de déshydroxylation et de déshydratation .....	43
<b>Figure 19:</b> Déshydroxylation thermique d'une silice.....	49
<b>Figure 20:</b> (a) Courbe obtenue par ATG sur un gel de silice et (b) thermogrammes pour une silice S-79 sous différentes conditions expérimentales .....	49
<b>Figure 21:</b> Pic ATD d'une réaction endothermique.....	51
<b>Figure 22:</b> Appareil d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, couplées de type shumadzu DTG 60.....	53
<b>Figure 23:</b> Four de la TGA 60 et emplacement des creusets.....	54
<b>Figure 24:</b> Modes vibrationnels.....	55
<b>Figure 25:</b> Spectre infrarouge d'une surface de silice de pyrohydrolyse .....	56
<b>Figure 26:</b> Appareil pour spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier .....	57
<b>Figure 27:</b> Etapes suivies pour obtenir un matériau dense par le procédé sol-gel .....	58
<b>Figure 28:</b> variation des dimensions des gels avant et après gélification et séchage (A) : gel acide, (B) : gel basique, (C) : gel neutre.....	61

<b>Figure 29:</b> Aspect des gels après séchage (a): gel acides, (b): gel basique, (c): gel neutre.....	62
<b>Figure 30:</b> Programme utilisé au cours des traitements thermiques permettant la transformation d'un xérogel en matériaux dense.....	63
<b>Figure 31:</b> Gels présentant le phénomène de bloating .....	63
<b>Figure 32:</b> Spectre infrarouge a transformée de Fourier des xérogels A: catalyseur basique, B:: catalyseur acide, C: milieu neutre et après traitement thermique à 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1100°C.....	67
<b>Figure 33:</b> Thermogramme des xerogels simples.....	69
<b>Figure 34:</b> Aspect des xérogels monolithiques obtenus avec différentes concentrations d'Aérosil: a-5 %, b - 20 %, c - 35 %, d - 50 %.....	72
<b>Figure 35:</b> spectres infrarouges des xérogels composites .....	73
<b>Figure 36:</b> Thermogrammes des xérogels composites.....	76

Tableaux	Pages
<b>Tableau 1:</b> Réactions se produisant lors du procédé sol-gel .....	1
<b>Tableau 2:</b> Point de charge nul (PCN) de quelques oxydes .....	10
<b>Tableau 3:</b> données physico-chimiques spéciales concernant l'Aérosil. ....	42
<b>Tableau.4:</b> Quantités de réactifs utilisés pour la préparation des gels acides, basiques et neutres .....	63
<b>Tableau.5:</b> Compositions des gels selon les concentrations massiques en Aérosil OX 50 et TEOS .....	72

---

*SOMMAIRE*

---

---

Liste des figures .....	i
Liste des tableaux .....	iii

## Introduction Générale

Introduction Générale.....	1
----------------------------	---

## Chapitre I: Etudes bibliographique

I.1. Procédé sol-gel .....	3
I.1.1. Généralités.....	3
I.1.2. Elaboration des gels .....	4
I.1.2.1. Dcstabilisation des solutions colloïdales (DSC) .....	4
I.1.2.2. Polymerisation d'espèces moléculaires (PEM).....	5
I.2. Les sols .....	7
I.2.1. Nucléation et croissance des particules.....	7
I.2. 2. Stabilité des particules: .....	9
I.2.2.1. La Double Couche électrique.....	9
I.2.2.1.1. L'origine de la charge superficielle .....	9
I.2.2.1.2. Description de l'interface oxyde / solution.....	11
I.2.3. Théorie DLVO .....	13
I.2.4. Le potentiel zéta .....	15
I.3. Les gels .....	15
I.3.1. Les différents systèmes .....	16
I.3.1.1. Gels physiques, thixotropie et réversibilité.....	16
I.3.1.2. Gels chimiques .....	17
I.4 Gélification.....	17
I.4.1 Mécanismes de déstabilisation favorables à la gélification. ....	18
I.4.2 Temps de gélification.....	19
I.4.3 Influence de quelques paramètres sur le temps de gélification.....	20
I.5 Les gels issus de précurseurs organométalliques .....	21
I.5.1 Hydrolyse et condensation des alcoxydes de silicium .....	21
I.5 .1 Hydrolyse .....	23
I.5.1.1 Influence du pH.....	23
I.5.1.2. Nature et concentration du catalyseur .....	23

---

I.5.1.3 Mécanisme pour un catalyseur acide .....	24
I.5.1.4 Mécanisme pour un catalyseur basique.....	24
I.5.1.5 Rapport Molaire H <sub>2</sub> O/Si (R) .....	25
I.5.2. Condensation.....	26
I.5.2.1. Influence du pH.....	26
I.5.2.2 Nature et concentration du catalyseur .....	27
I.5.2.3. Mécanisme pour un catalyseur acide .....	27
I.5.2.4 Mécanisme pour un catalyseur basique.....	28
I.6 Séchage des gels .....	28
I.6.1 Le séchage courant et les xérogels .....	28
I.6.2 Les séchages particuliers et les aérogels .....	30
I.6.3 Rétrécissement: .....	30
I.6.4 Fissuration .....	31
I.6.5 Itinéraire Pour évité les fissuration .....	33
I.7 Densification des gels.....	36
I.7.1 Recuit .....	36
I.7.1.1. Transformations de Phase .....	36
I.7.1.2 Recuit à basse température des hydroxydes métalliques. ....	36
I.8 Evolution des pores.....	37
Conclusion .....	38

## **Chapitre II: Précurseurs utilisés**

II. Précurseurs utilisés .....	39
II.1 Aerosil OX 50 .....	39
II.1.1 dimension des particules et structure .....	40
II.2.2 Les données physico-chimiques spéciales. ....	41
II.1.2.1 Solubilité.....	42
II.1.3 Pureté.....	42
II.1.4 Surface et chimie de surface des silices.....	42
II.1.4.1 Groupement chimique de surface des silices .....	42
II.1.4.2 Déshydratation et déhydroxylation .....	43
II.1.4.3 Détermination des groupements Silanols .....	44
II.1.5 Mécanisme d'épaisseissement.....	46
II.1.6 L'humidité et la perte au feu. .....	46
II.1.7 Modification de la surface spécifique de l'Aérosil.....	46

---

II.2 Tetraethoxisilane .....	47
II.3 Tetramethoxisilane.....	47
Conclusion.....	47

### **Chapitre III: Techniques expérimentale**

III.1. Analyse thermique .....	48
III.1.1. Analyse thermogravimétrique.....	48
III.1.2. L'analyse Thermique Différentielle .....	50
III.1.3 Instrumentation .....	53
III.2 Spectroscopique infrarouge.....	54
III.2.1 Instrumentation.....	56
Conclusion.....	57

### **Chapitre IV: Elaboration et caractérisation des xérogels**

IV.1. Elaboration et caractérisation des xérogels simples.....	58
IV.1.1. Elaboration.....	60
IV.1.1.1 Gels basiques .....	60
IV.1.1.2 Gels acides .....	60
IV.1.1.3 Gels neutres.....	61
IV.1.2 Traitement des xérogels .....	62
IV.1.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	64
IV.1.4 Caractérisation par analyse thermique differentielle et thermogravimétrie.....	68
IV.2. Elaboration et caractérisation des xérogels composites .....	71
IV.2. 1. Elaboration.....	71
IV.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	72
IV.2.2 Caractérisation par analyse thermique.....	74
IV.3 Conclusion .....	74
Conclusion générale .....	79
Perspectives .....	81
Références bibliographiques .....	82
Annexes	
Résumés	

---

# *INTRODUCTION*

---

## Introduction Générale

La technique sol-gel est un procédé permettant la synthèse des verres, des céramiques, des composites et des nanomatériaux. à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue dans des conditions dites de “ **chimie douce** ”, à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Ces conditions offrent également la possibilité d'associer des espèces organiques et minérales pour former de nouvelles familles de composés hybrides organo-minéraux, possédant des propriétés inédites.

Les deux principales voies possibles pour la synthèse sol gel sont la déstabilisation d'une solution colloïdale et la polymérisation d'espèces moléculaires.

La **déstabilisation d'une solution colloïdale** fait appel à la chimie des systèmes colloïdaux : le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est très faiblement soluble. Ces systèmes divisés sont obtenus par dispersion d'une phase solide massive par action mécanique de broyage et chimique de peptisation ou par synthèse à partir d'une solution. La stabilité de ces dispersions dépend de l'aptitude des particules à s'agglomérer et donc de leurs charges de surface. Lorsque les charges de surface sont élevées, le sol est stable. Si on déstabilise le sol ou si on augmente la concentration par évaporation des solvants, il y a alors agrégation. Lorsque sous l'effet des forces attractives les particules se collent de telle façon qu'elles forment un réseau solide qui remplit le volume complet du sol, il y a gélification [1]. Dans le cas contraire, il y a formation de masses plus compactes qui précipitent. Les gels colloïdaux ou physiques peuvent être réversibles. Souvent les liaisons, de type Van der Waals, peuvent être rompues par agitation.

Lors de la **polymérisation d'espèces moléculaires**, les précurseurs les plus couramment utilisés sont des alcoolates (ou alcoxydes).

**Tableau 1:** Réactions se produisant lors du procédé sol-gel

$M(OR)_n + x H_2O \rightarrow M(OH)_x(OR)_{n-x} + x ROH$	(1)
$-M-OH + HO-M- \rightarrow -M-O-M- + H_2O$	(2)
$-M-OH + RO-M- \rightarrow -M-O-M- + ROH$	(3)
$O-M-OR + RO-M- \rightarrow -M-O-M- + ROR$	(4)

Leur formule générale simplifiée peut s'écrire  $M(OR)_n$ , indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH. Les réactions chimiques qui se produisent lors de ce procédé sont des réactions d'hydrolyse (1) et de polymérisation-

condensation par déshydratation (2), dé-alcoolisation (3) ou éventuellement dé-étheration (4), voir tableau 1.

Selon les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation, ils se forment des sols, des gels polymériques, des gels colloïdaux ou des précipités [2]

Les précurseurs utilisés dans ce travail sont l'Aérosil OX 50 fournit par Degussa ayant une surface spécifique faible ( $50 \text{ m}^2/\text{g}$ ) et présentant une distribution large de diamètre des particules entre 10 et 100 nm. Ces particules sont sphériques de surfaces lisse et sans pore, à leurs surfaces se trouvent des groupements silanols et siloxanes, ces derniers étant en quantité majoritaire et ils sont à l'origine du caractère très inerte de cette silice synthétique et les silanols confèrent des propriétés hydrophiliques à l'Aérosil.

Le second précurseur utilisé pour synthétiser des gels de silice et le tétraethoxysilane  $\text{Si(OR)}_4$ , ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_3$ ) dans le cas des gels composites et le tétramethoxysilane  $\text{Si(OCH}_3)_4$  dans le cas des gels simples.

Les Chapitres I et II de ce mémoire sont dédiés à l'étude bibliographique. Le premier chapitre décrit le procédé sol-gel en général puis se focalise sur l'obtention des gels de silice. Les paramètres les plus influents dans la formation des xérogels, de même que la structure de chaque type de gels. Le deuxième chapitre présente les matériaux utilisés à savoir le tétraetoxysilane, le tétrametoxysilane et l'Aérosil OX 50

Le Chapitre III présente une description des appareils et des techniques de caractérisation des xérogels. Afin d'obtenir le maximum d'informations, il a été nécessaire de comparer les résultats obtenus grâce à de nombreuses techniques (Spectroscopie FTIR, Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG)).

Le chapitre IV de ce mémoire se focalise sur l'élaboration et la caractérisation des xérogels simples et composites ainsi que la discussion des résultats obtenue.

Enfin ce mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et développe quelques perspectives sur la préparation des xerogels.

---

*CHAPITRE I*

*ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE*

---

## I.1. Procédé sol-gel

### I.1.1. Généralités

L'originalité du précédent sol-gel réside dans l'obtention, à basse température, d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau solide par traitement thermique ultérieur [3].

L'idée de base de ce procédé consiste à gélifier un sol (suspension, dans un liquide, de particules de taille inférieure à 0,1 µm, ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique) et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxyde par une étape d'hydrolyse suivie d'une étape de polymérisation ou condensation de précurseurs. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel: un « quasi-solide » qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique comme la gélatine. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau solide [4].

Cette technique a été largement utilisée, d'abord pour fabriquer des combustibles nucléaires dans les années 60, puis pour élaborer des catalyseurs, des verres ordinaires mais surtout hybrides, des céramiques (composites ou non), des dépôts en couche mince, des fibres, etc. [3].

Cette nouvelle voie de synthèse par procédé sol-gel a été souvent utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir par rapport à la voie traditionnelle des poudres (précédés classiques de fusion nécessitent des températures élevées, de l'ordre de 1400°C) [5]:

- Faible coût énergétique : les gels secs peuvent être vitrifiés et frittés à plus basse température que celle utilisée dans l'industrie pour les matières premières conventionnelles,
- Mise en œuvre simplifiée: la viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres, poudres fines et matériaux massifs,
- Des matériaux sur mesure: Le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée,
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

Le précédent sol-gel permet surtout d'élaborer des verres de plusieurs variétés qui peuvent ainsi s'adapter aux domaines d'applications envisagés. Il est aussi utilisé pour préparer des matériaux organiques ou minéraux [5].

Il est évident que la structure du composé dépend principalement des mécanismes et des cinétiques des réactions mises en jeu. La structure et la morphologie du matériau obtenu dépendent fortement de la contribution relative de chacune des réactions. Cette contribution peut

être optimisée par un contrôle minutieux des conditions expérimentales relatives aux paramètres propres :

- Aux molécules, autrement dit, la nature a la fois de l'atome et des groupements et la structure du précurseur moléculaire ;
- Aux conditions de synthèse telles que la concentration en eau par rapport au composé, la nature du catalyseur. Le pH du milieu, la nature du solvant et la température de réaction.

Les caractéristiques du matériau peuvent par conséquent varier selon les cas. Dans ce qui suit, nous allons discuter les mécanismes réactionnels mis en jeu.

### I.1.2 Elaboration des gels

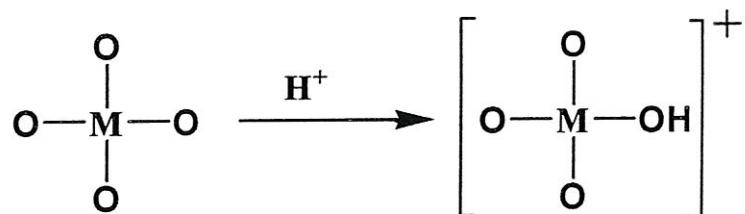
La préparation des gels fait intervenir des réactions de polymérisation inorganiques. Deux voies sont utilisées.

#### I.1.2.1 Déstabilisation des solutions colloïdal (D.S.C)

##### (Voie inorganique)

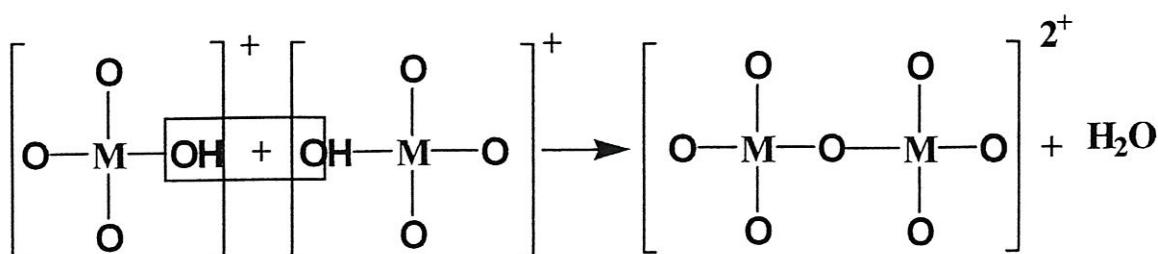
Cette voie utilise des solutions aqueuses de sels minéraux (chlorures, nitrates ....). La réaction fait intervenir deux étapes :

1- Acidification de la solution aqueuse qui conduit à la formation d'espèces protonées



Où M est un métal (Si, Al, Ti, etc )

2- Polycondensation avec élimination des molécules d'eau



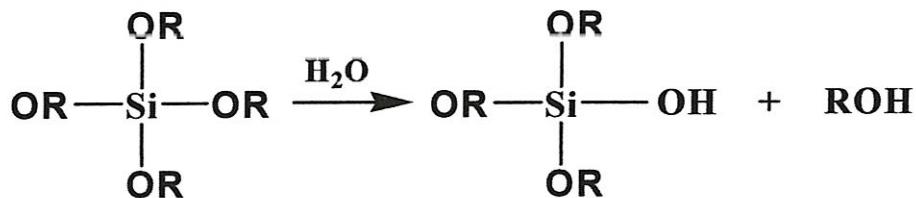
On obtient ainsi un réseau d'oxydes polymériques qui forment le gel. Cette voie est utilisée dans les procédés de fabrication industrielle des poudres, mais le contrôle des nombreux paramètres qui les régissent est souvent délicat, surtout dans un milieu concentré.

### I.1.2.2. polymérisation des espèces moléculaires (P.E.M)

#### (Voie organo-métallique)

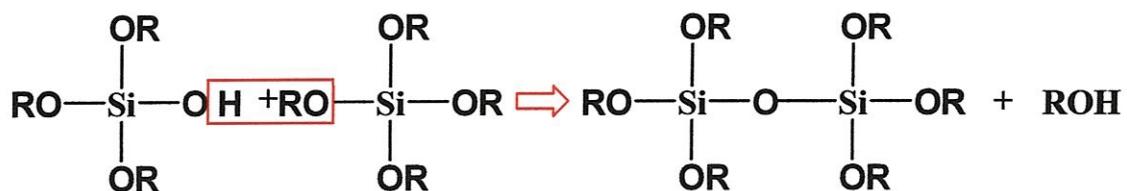
Cette voie utilise des précurseurs tels que les alcoxydes  $M(OR)_n$  où M est un métal, R un radical organique (de type méthyle, éthyle, etc.) et n le degré de valence du métal. Deux étapes interviennent dans la réaction :

- 1- hydrolyse de l'alcoxyde (exemple avec M=Si)

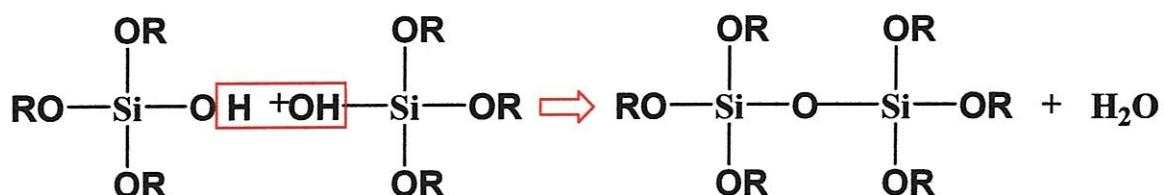


- 2 - condensation avec élimination de molécules d'alcool ou de molécule d'eau

a- Alcoxolation qui correspond à une substitution nucléophile et sera donc gouverné par les mêmes principes que l'hydrolyse [6]



b- Oxolation est très semblable à l'alcoxolation, mais le groupement partant est une molécule d'eau [6]



Cette condensation se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements OH ou OR au profit des pontages métal - oxygène - métal et conduit à une structure continue

tridimensionnelle comportant encore des groupements hydroxyles terminaux. Les gels obtenus par cette voie permettent la préparation de nouveaux matériaux amorphes ou cristallins, avec une large diversité dans la mise en forme, une meilleure pureté et une grande homogénéité [3,4].

Quand la coordination du métal n'est pas satisfaite sous sa forme alcoxyde ( $n-z$  différent de 0, où  $n$  est le nombre maximum de coordination de l'atome métallique dans l'oxyde et  $z$  son état d'oxydation). Dans ce cas et à condition que l'encombrement stérique dû aux ligands le permette, un pont M-OX-M peut être formé. Là aussi, deux mécanismes entre en concurrence: l'alcoolation et l'olation. [7]

Il s'agit d'une simple addition nucléophile entre un groupement OR (alcoolation) ou OH (olation) chargé négativement et un centre métallique chargé positivement.

c) Alcoolation :

Elle ne nécessite pas de d'hydrolyse pour se faire .



Certains ligands OR terminaux (liés à un seul centre métallique) peuvent servir de pont entre les centres métalliques.



C'est l'alcoolation qui induit la complexité moléculaire des espèces au cours de la polymérisation par formation d'oligomères avant ajout d'eau. Avant que ne commence l'étape d'hydrolyse, il est en général difficile de former des molécules de fortes masses, cette réaction étant fortement sensible à l'encombrement stérique du système.

d) Olation :

L'olation est très proche de l'alcoolation mais elle nécessite une hydrolyse préalable d'un alcoxyde métallique :



Elle suit le même mécanisme que l'alcoolation sauf que le pont former est un pont hydroxyle [7].



## I.2. Les sols

Un sol est une suspension de particules colloïdales dans un liquide; les particules ont typiquement un diamètre de 1 à 100 nm : [8].

### I.2.1. Nucléation et croissance des particules.

Des molécules d'hydroxyde métallique dans l'eau sont liées entre elle par des forces de van der Waals. A l'aide du mouvement thermique aléatoire, les molécules entrent en contact ~~entre elles, puis se lient chimiquement aux formes cristallines~~ [9]

L'énergie libre totale pour former une particule solide d'un matériau particulier dépend de la taille des particules. Assumant pour la simplicité une particule sphérique de rayon  $r$ , l'énergie libre est:[10]

$$\Delta G_r = \Delta G_s + \Delta G_i \quad (1)$$

Où  $\Delta G_s$  quantité d'énergie par unité d'aire, et  $\Delta G_i$  est l'énergie due à la transformation de phase à l'intérieur de la particule.  $\Delta G_s$  et  $\Delta G_i$  peuvent être exprimés comme suit:[10]

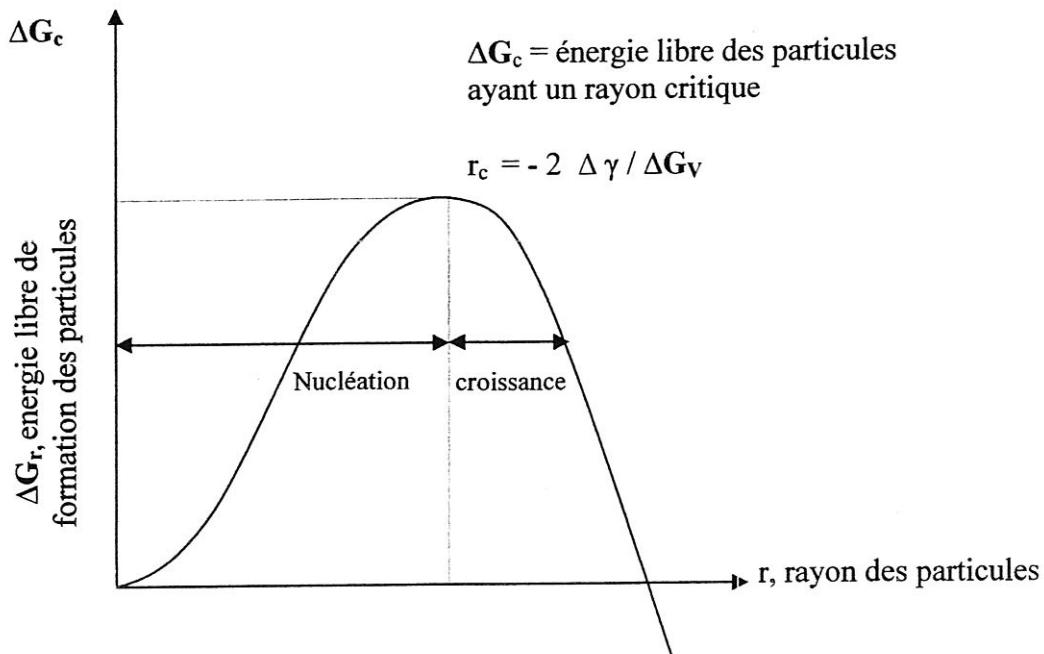
$$\Delta G_s = 4\pi r^2 \Delta \gamma > 0 \quad (2)$$

$$\Delta G_i = (4/3) \pi r^3 \Delta G_v < 0 \quad (3)$$

$\Delta \gamma$  est l'énergie extérieure et  $\Delta G_v$  est la différence de l'énergie libre par unité de volume de la phase finale et de la phase initial. Pour des valeurs très petites de  $r$ , la contribution positive de la surface est dominante, conduisant à une valeur positive de  $\Delta G_r$ . Puisque le changement de l'énergie libre  $\Delta G_r$  doit être négatif pour que n'importe quel processus se produit spontanément, l'existence des particules très petites (ayant pour résultat  $\Delta G_r$  positive) est thermodynamiquement défavorable.

Il existe un rayon critique,  $r_c$ , tels que les particules d'un plus petit rayon se dissolvent et ceux d'un plus grand rayon croissent (voir fig. 1). En dépit de leur instabilité thermodynamique, les petites particules doivent naturellement former, des particules stables avant qu'elles puissent devenir plus grandes. Le mouvement thermique aléatoire continu des molécules de soluté les

fera entrer en contact entre elles pour former des agrégats à des rayons inférieurs au rayon critique. La plupart de ces agrégats, nommés embryons (embryos), se dissoudront mais le mouvement brownien assure une probabilité finie tel que certains de ses particules survivront assez longtemps pour se heurter à d'autres embryons et former des particules de rayon  $r > r_c$  [11]. Ces particules, appelées noyaux, sont d'environ 1 nm et croîtront par le dépôt des molécules de corps dissous sur leurs surfaces [10].



**Figure 1:** Rayon critique de nucléation

La formation d'un sol, suspension des particules colloïdales solides dans un liquide, est primordiale dans le procédé sol-gel. Les particules colloïdales ont des tailles comprises entre 2 nm et 0,2 µm, [10]. Les plus petites particules ont tendance à se dissoudre après leur formation, alors que de plus grandes particules se trouvent hors de la suspension (gênant la gélification) quand les forces de la gravité surmontent les forces dispersives.

On s'attend à ce que les plus petites particules se forment à des concentrations très hautes ou très basses des réactifs. Aux concentrations intermédiaires, il y a formation de grosses particules. Dans les solutions diluées, les molécules de corps dissous sont lointaines les unes des autres et des noyaux croissants, donc les noyaux croissent lentement. L'abondance du temps est disponible pour que de nouveaux noyaux se forment avant que les anciens noyaux classent toutes les molécules disponibles du corps dissous pour leur propre croissance. Ceci limite la taille finale réalisée par les anciens noyaux. Après que toutes les molécules aient été déposées sur des

particules, la croissance est stoppée. Le résultat est un échantillon polydispersé de particules très petites.

Aux concentrations élevées, les molécules de corps dissous sont proches de sorte que beaucoup de noyaux se forment rapidement et presque simultanément. La majeure partie des corps dissous contribue à la formation de ces noyaux. Un échantillon de petites particules monodispersé est le résultat.

## I.2. 2 Stabilité des particules:

### I.2.2.1 La Double Couche électrique.

#### I.2.2.1.1 L'origine de la charge superficielle.

Elle est multiple et engendre une hétérogénéité superficielle : défauts de valence ou de stœchiométrie dans le réseau cristallin, coordinances libres des atomes de surface, groupements ionisables. Il est donc nécessaire d'établir pour les objets étudiés une description fine de la cristallochimie (ou de la structure moléculaire), mais aussi de la morphologie qui détermine la répartition spatiale des différents types de charge sur les faces cristallines.

Considérons un oxyde  $M_xO_y$ . Le principal mécanisme à l'origine des charges de surface des particules de l'oxyde est la réaction des groupements hydroxyles M-OH présents à la surface. Leur caractère amphotère permet, selon le pH, de libérer ou de capter des protons. Les réactions d'échanges à la surface hydratée de l'oxyde sont à l'origine de l'établissement de la charge électrique superficielle, négative ou positive en fonction du pH du milieu. Ces réactions de protonation et de déprotonation se caractérisent par des constantes d'équilibre :

$$K_+^0 = \frac{[M-OH][H_s^+]}{[M-OH_2^+]}$$

$$K_-^0 = \frac{[M-OH^-][H_s^+]}{[M-OH]}$$

Ces constantes font intervenir  $[H_s^+]$ , la concentration locale de protons soumis au potentiel électrique  $\Psi_0$  à la surface. D'après la relation de Maxwell-Boltzmann :

$$[H_s^+] = [H^+] \exp(-e\Psi_0/RT)$$

Où  $[H_s^+]$  est la concentration de protons dans la solution.

La densité totale de sites de surface est égale à:  $N_s = [M-OH_2^+] + [M-OH] + [M-O]$ .

Un point caractéristique de l'oxyde est le pH pour lequel la charge électrique s'annule, appelé point de charge nulle (PCN). Il constitue un paramètre important pour l'étude de la stabilité des

suspensions. La valeur du PCN est liée à la nature de l'oxyde et à sa structure cristalline. Elle dépend de la polarisation du groupement -OH par le cation de l'oxyde M. Un cation de charge élevée et de petite taille conduira à une surface acide et à une valeur faible du PCN. Il peut être calculé selon la relation :  $PCN = \frac{1}{2} (pK^0_+ + pK^0_-)$ . Des valeurs du PCN pour plusieurs oxydes sont indiquées dans le tableau 2

**Tableau 2:** Point de charge nul (PCN) de quelques oxydes

Gammes Typiques <sup>a</sup>	
Type d'oxyde	PCN
M <sub>2</sub> O	11,5 < pH
MO	8,5 < pH < 12,5
M <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6,5 < pH < 10,5
MO <sub>2</sub>	0 < pH < 7,5
M <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , MO <sub>3</sub>	pH < 0,5

Exemples <sup>b</sup>	
Oxyde	PCN
MgO	12
FeOOH	6,5
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,6
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9,0
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	8,4
SiO <sub>2</sub>	2,5
SnO <sub>2</sub>	4,5
TiO <sub>2</sub>	6,0

<sup>a</sup> parks [12].

<sup>b</sup>Hunter [13].

Un autre paramètre important est la valeur de  $\Delta pK = pK^0_- - pK^0_+$ , qui caractérise la pente de la variation de charge et de potentiel en fonction du pH de part et d'autre du PCN. Plus la valeur de  $\Delta pK$  est faible, plus cette variation est rapide et plus la concentration de sites ionisés augmente rapidement. Pour des oxydes tels que l'alumine ou le titane, la valeur, comprise entre 3

et 4, est considérée comme faible. Les traitements physico-chimiques et thermiques influent également sur la valeur du PCN [14].

### I.2.2.1.2. Description de l'interface oxyde / solution

L'ionisation de la surface des particules d'oxydes dans l'eau modifie la distribution des ions dans le liquide. Pour décrire précisément l'interface oxyde / solution, le modèle le plus efficace reste celui de la double couche qui prend en compte l'influence de la force ionique sur la charge électrique de surface des particules (figure 2) [15].

Les groupements  $M-OH_2^+$  et  $M-O^-$  sont localisés dans un plan moyen noté 0, assimilé à la surface de la particule, où ils développent une charge moyenne  $\sigma_0$ . Certains ions présentent une affinité particulière pour la surface et développent des interactions spécifiques avec les groupements hydroxyles. Cette adsorption spécifique des ions va affecter la charge de surface de l'oxyde. Selon la force de l'interaction entre l'espèce adsorbée et la surface, il se forme des complexes à sphère externe ou interne et ces espèces sont dites physi- ou chimisorbées respectivement [16].

Des constantes d'équilibre sont associées à ces réactions de complexation et rendent compte de leur rôle dans le mécanisme de génération de la charge électrique  $\sigma_0$  :

$$K_+ = \frac{[M-OH][H_s^+][A_s^-]}{[M-OH_2^+ A^-]} \quad K_- = \frac{[M-O^- C^+][H_s^+]}{[M-OH][C_s^+]}$$

Les ions spécifiquement adsorbés sont localisés dans une première couche compacte qui constitue une zone du solvant très fortement structurée (couche de Stern). Il leur est assigné un plan moyen  $\beta$ , identifié comme le plan interne de Helmholtz (IHP), porteur de la densité de charge  $\sigma_\beta$ . La distance entre le plan IHP et le plan 0 est de l'ordre du rayon ionique des ions adsorbés. Les charges  $\sigma_0$  et  $\sigma_\beta$  sont exprimées par les relations suivantes :

$$\sigma_0 = \frac{F}{A} \left( [M-OH_2^+] + [M-OH_2^+ A^-] - [M-O^-] - [M-O-C^+] \right)$$

$$\sigma_\beta = \frac{F}{A} \left( [M-O^- C^+] - [M-OH_2^+ A^-] \right)$$

Où F est la constante de Faraday et A, l'aire totale des particules ( $m^2 \cdot l^{-1}$ ).

La neutralité est assurée par une seconde couche (couche diffuse de Gouy et Chapman), constituée d'ions du solvant distribués sous l'action combinée des interactions électrostatiques et

de l'agitation thermique [17]. Le plan dit externe de Helmholtz (OHP), de potentiel  $\Psi_d$ , constitue la limite de la zone structurée du solvant. La charge de la couche diffuse s'écrit :

$$\sigma_d = \frac{F}{A} ([M - O^-] - [M - OH_2^+])$$

Le bilan de l'électroneutralité s'écrit alors :  $\sigma_o + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$

Les potentiels  $\Psi_o$ ,  $\Psi_\beta$  et  $\Psi_d$  sont reliés aux charges  $\sigma_o$  et  $\sigma_d$  par des capacités interfaciales. En effet, dans la partie compacte de la double couche (couche de Stern), les ions sont supposés résider sur des plans distincts, les décroissances du potentiel entre la surface et l'IHP, et entre l'IHP et l'OHP sont donc linéaires comme à l'intérieur d'un condensateur de capacité respectivement égale à  $C_1$  et  $C_2$  :

$$\Psi_o - \Psi_\beta = \sigma_o / C_1$$

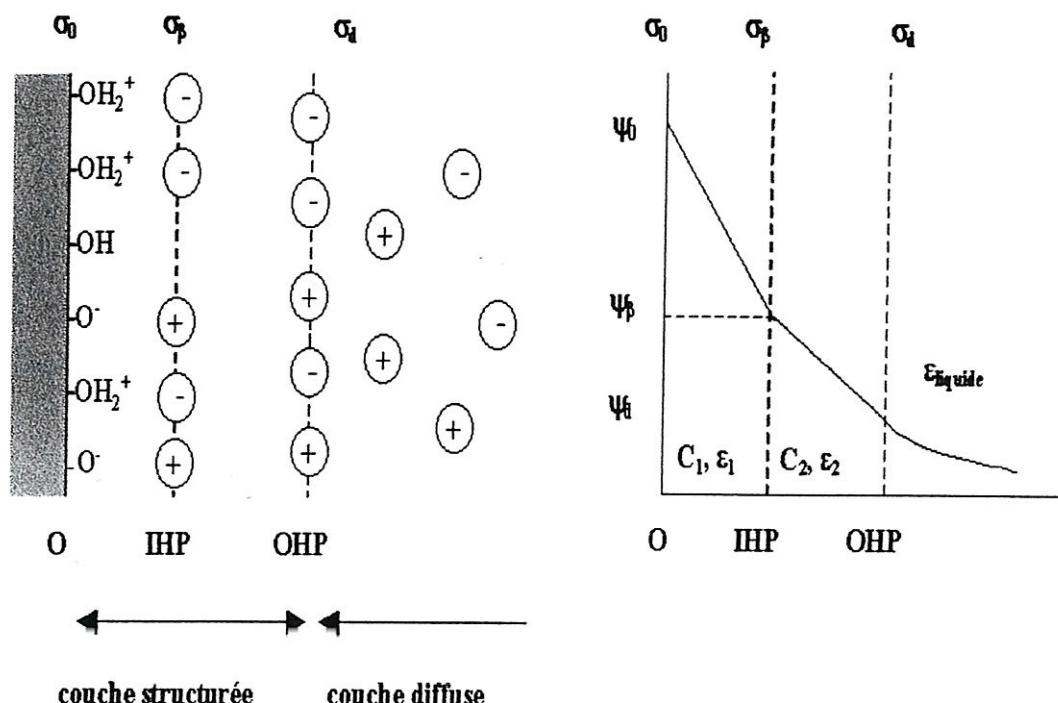
$$\Psi_d - \Psi_\beta = \sigma_d / C_2$$

$\Psi_d$  est le potentiel au niveau de l'OHP. A partir de ce plan, les ions obéissent à une loi de distribution de type Boltzman et le potentiel décroît exponentiellement avec la distance à la surface dans la couche diffuse. Dans le cas d'un électrolyte symétrique, l'expression de  $\sigma_d$  en fonction de  $\Psi_d$  est égale à :

$$\sigma_d = -\sqrt{(8\epsilon kT N_s C)} \cdot \sinh(z e \Psi_d / 2kT)$$

Où  $C$  est la concentration en électrolyte,  $z$  la charge de l'électrolyte,  $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu.

La zone électriquement perturbée s'étend sur une dizaine de nm. Son épaisseur dépend fortement de la concentration et de la charge des ions de l'électrolyte. Plus la charge et la concentration sont élevées, plus la couche diffuse est comprimée. L'épaisseur de la couche de Stern est appelée longueur de Debye-Hückel ( $k^{-1}$ ) [18]. Elle s'exprime par la relation suivante :  $\kappa = [2e^2 N_A I / \epsilon kT]^{1/2}$  avec  $I$  la force ionique,  $N_A$  le nombre d'Avogadro. Son ordre de grandeur est égal à quelques nm.



**Figure 2:** Représentation de l'interface oxyde / solution (distribution des espèces chargées et variation du potentiel en fonction de la distance à la surface).

### I.2.3 Théorie DLVO

La stabilité des suspensions colloïdales vis-à-vis de l'agglomération, la coagulation ou la floculation est décrite par la théorie DLVO (Derjaguin, Landau, Verwey, Overbeek) [19,20]. Elle établit le bilan des forces agissant sur les particules. Elles sont de deux types. Les forces de Van Der Waals sont attractives et résultent d'interactions dipolaires au niveau moléculaire. L'énergie potentielle d'attraction dépend de la nature du matériau et du milieu de dispersion, de la taille des particules et de la distance interparticulaire. Pour des particules sphériques identiques de rayon  $a$ , dont les surfaces sont distantes de  $D$ , l'expression de Hamaker donne une estimation de ces forces attractives :

$$V_a = -\frac{A}{6} \left( \frac{2a^2}{R^2 - 4a^2} + \frac{2a^2}{R^2} + \ln \frac{R^2 - 4a^2}{R^2} \right)$$

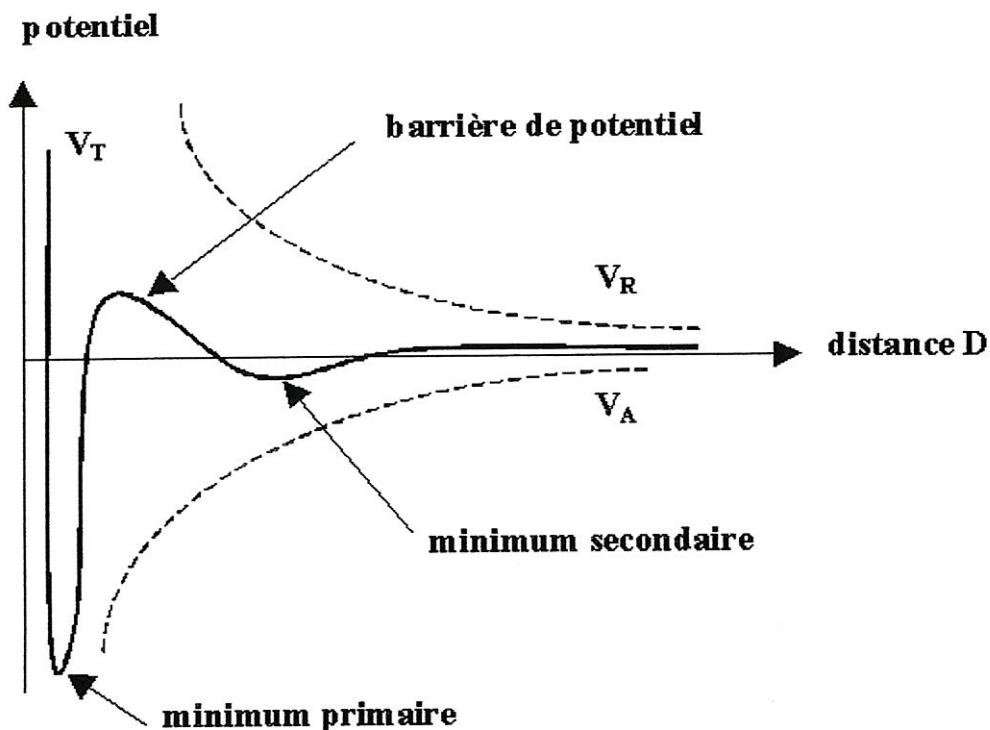
Avec  $R = D + 2a$  et  $A$ , la constante effective de Hamaker.

Les forces électrostatiques résultent de l'interaction des doubles couches électriques à la surface des particules. Elles sont répulsives entre des particules de même charge. Une expression exacte n'est pas envisageable et la formule suivante traduit le mieux l'énergie de répulsion électrostatique pour de faibles potentiels de surface :

$$V_R = 2\pi\epsilon a \Psi_d^2 \ln[1 + \exp(-KD)]$$

Avec  $\epsilon$  la constante diélectrique du milieu,  $K^{-1}$  la longueur de Debye,  $\Psi_d$  le potentiel au niveau des couches de Stern qui peut être assimilé au potentiel électrocinétique  $\zeta$ .

L'énergie totale d'interaction est la somme des énergies d'attraction et de répulsion ( $V_T = V_A + V_R$ ). Elle présente en général un maximum et deux minima (Figure.3).



**Figure 3:** Variation des énergies potentielles en fonction de la distance interparticulaire.

Si la barrière d'énergie correspondant au maximum est assez élevée, les collisions entre particules ne peuvent pas fournir une énergie suffisante pour la vaincre et la suspension est alors stable. Pour des surfaces fortement chargées en présence d'électrolyte concentré, la variation de l'énergie totale présente, avant la barrière, un minimum de faible profondeur, appelé minimum secondaire. Une coagulation faible et réversible peut alors apparaître (Figure 3).

Pour une taille donnée de particules, la hauteur de la barrière dépend essentiellement des facteurs suivants :

- La concentration et la charge des ions de l'électrolyte. Leur augmentation provoque l'abaissement de  $V_R$  par diminution de la longueur de Debye  $K^{-1}$ .

- La constante diélectrique du milieu. L'utilisation d'un liquide à plus faible constante diélectrique va abaisser  $V_R$ .
- Le potentiel électrique  $\Psi_d$  et la charge de surface. Une valeur élevée du potentiel électrique augmente  $V_R$  sans modifier  $V_A$ . Le pH du milieu, la concentration et la charge des ions adsorbés sont donc parmi les facteurs les plus influents.

La théorie DLVO a ses limites car pour certains systèmes, d'autres types d'interaction sont à considérer. Un facteur important dont elle ne tient pas compte est le phénomène d'adsorption, à la surface des particules, de longues chaînes polymériques. L'adsorption d'un polymère non ionique ou d'un polyélectrolyte à la surface du solide peut non seulement entraîner une modification du potentiel zêta, mais aussi donner lieu à une situation pour laquelle la valeur du potentiel zêta ne reflète plus l'état de dispersion. La répulsion stérique est associée à l'effet d'encombrement de ces polymères qui sont susceptibles de former une couche d'épaisseur suffisante pour empêcher les particules de s'approcher dans la distance où des forces attractives de Van Der Waals sont prédominantes. L'adsorption de polymères chargés (polyélectrolytes) conduit à un mécanisme mixte dit électrostérique. L'expression de l'énergie potentielle totale devient alors :  $V_T = V_A + V_R + V_{RS}$  où  $V_{RS}$  est le potentiel d'interaction stérique. L'énergie potentielle totale ne présente plus que le second minimum. La contribution stérique évite le contact entre particules à courte distance (ordre de quelques nm), tandis que l'existence d'une barrière de potentiel, due à la double couche, est efficace à des distances plus élevées [21,22].

#### I.2.4 Le potentiel zêta

Le potentiel zêta est défini comme le potentiel au niveau du plan de glissement quand une particule chargée est en mouvement par rapport au liquide suspensif. Le plan de glissement correspond à l'endroit où un cisaillement apparaît dans le fluide adjacent au solide quand le fluide et le solide sont en mouvement relatif. En raison de la couche d'ions adsorbés, le potentiel zêta est différent de  $\Psi_0$  et  $\Psi_\beta$ , il est souvent assimilé à  $\Psi_d$ , potentiel de la couche externe de Helmholtz. Indépendant de la force ionique, le PIE correspond au pH pour lequel le potentiel zêta s'annule c'est-à-dire lorsque la particule d'oxyde avec des espèces adsorbées n'est pas affectée par un champ électrique externe [23].

#### I.3 Les gels

Les gels sont des matériaux poreux correspondant à un mélange solide liquide dans lequel les phases constitutantes forment des domaines de dimension si faible que l'ensemble se comporte comme les solides non cristallins. L'exemple le plus classique est celui des suspension

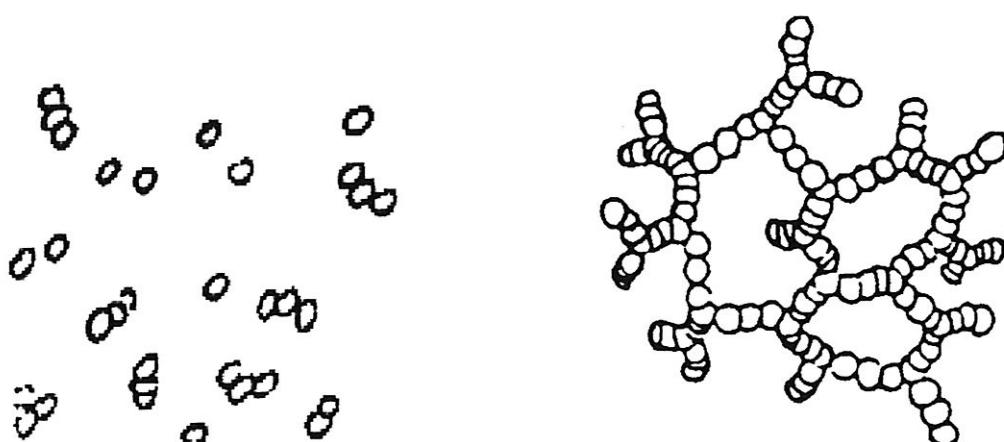
colloïdales où les particules, d'une taille inférieur à 100 nm, sont liées les unes aux autres tout en retenant la phase liquide dans les pores formés entre les particules une telle « ossature » solide pouvant retenir le liquide, peut être formée soit de macromolécules linéaires soit d'un solide à réseau tridimensionnel de liaison [24].

### I.3.1. Les différents systèmes

On peut distinguer les gels temporaires des gels permanents. Les premiers proviennent de l'enchevêtrement topologique de polymères à concentration élevée, et peuvent être gonflés à l'aide de solvant. Pour ceux-ci, une structure de type solide n'est définie qu'aux échelles de temps inférieures à la durée de vie moyenne d'un enchevêtrement. A l'inverse, de véritables liaisons sont à l'origine des gels permanents, lesquels sont classés selon la force de cette liaison. On qualifie de gels physiques ceux qui sont réversibles du fait d'une énergie de liaison proche de l'énergie thermique (dipôle-dipôle, Van der Waals ou liaison H,...) et de gels chimiques ceux que des liaisons covalentes rendent irréversibles. Il est à noter que les liaisons des gels physiques s'organisent souvent en zones (barreaux, hélices, domaines microcristallins, ...) alors que les jonctions des gels chimiques sont en général réalisées de façon décorrélée [25].

#### I.3.1.1. Gels physiques, thixotropie et réversibilité.

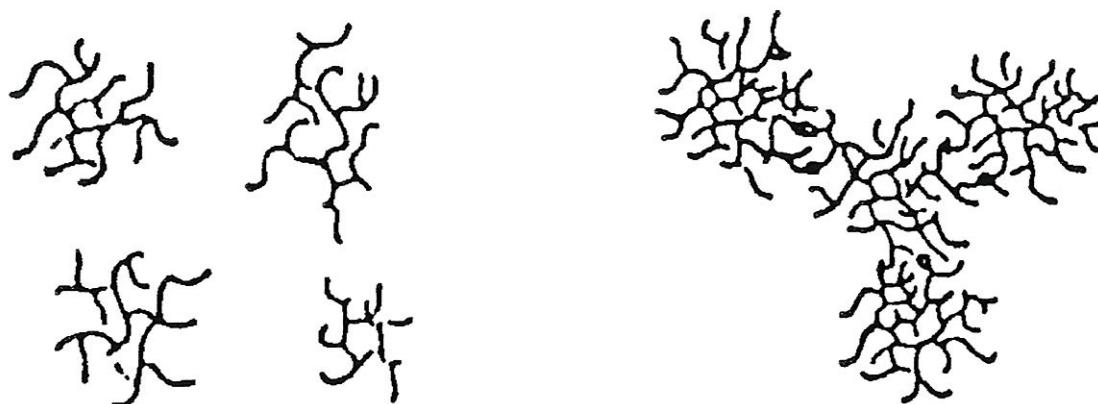
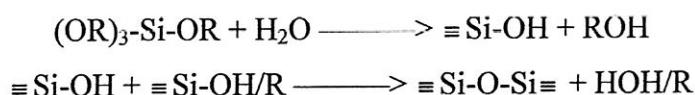
Les gels issus de la déstabilisation des sols colloïdaux sont appelés gels physiques figure.4 puisque la prise en gel résulte le plus généralement de phénomènes physiques de déstabilisation. Les gels physiques sont généralement thixotropes : sous l'effet de contraintes, par agitation, ils peuvent repasser à un état de sol à faible viscosité puis se restructurer. Ceci implique donc la réversibilité du phénomène de gélification [25].



**Figure 4:** Gel physique.

### I.3.1.2. Gels chimiques

Ces gels résultent de l'agrégation par condensation de monomères polyfonctionnels figure.5. Des gels faiblement réticulés résulteront d'un mélange de monomères di-fonctionnels générant des chaînes linéaires et de monomères tri- ou tétra-fonctionnels en beaucoup plus faible quantité assurant les liaisons entre ces chaînes. C'est le cas par exemple des polydiméthylsiloxanes (PDMS : ...-O-Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-O...) et des polyacrylamides. La diminution ou la suppression des précurseurs di-fonctionnels conduit à des gels fortement branchés, jusqu'à un point de réticulation potentiel par monomère, soit une distance entre ces points de quelques unités atomiques. Les systèmes de ce type les plus développés sont les résines époxy, les polyuréthanes et les gels de silice. Ces derniers sont par exemple obtenus à partir de tétra-alkoxydes de silicium, les deux réactions de base étant les suivantes :



**Figure 5:** Gel chimique

Un intérêt majeur de ces gels réside dans le fait que leur synthèse offre de multiples degrés de liberté, permettant de réaliser une large classe de matériaux à la structure et aux propriétés variées.

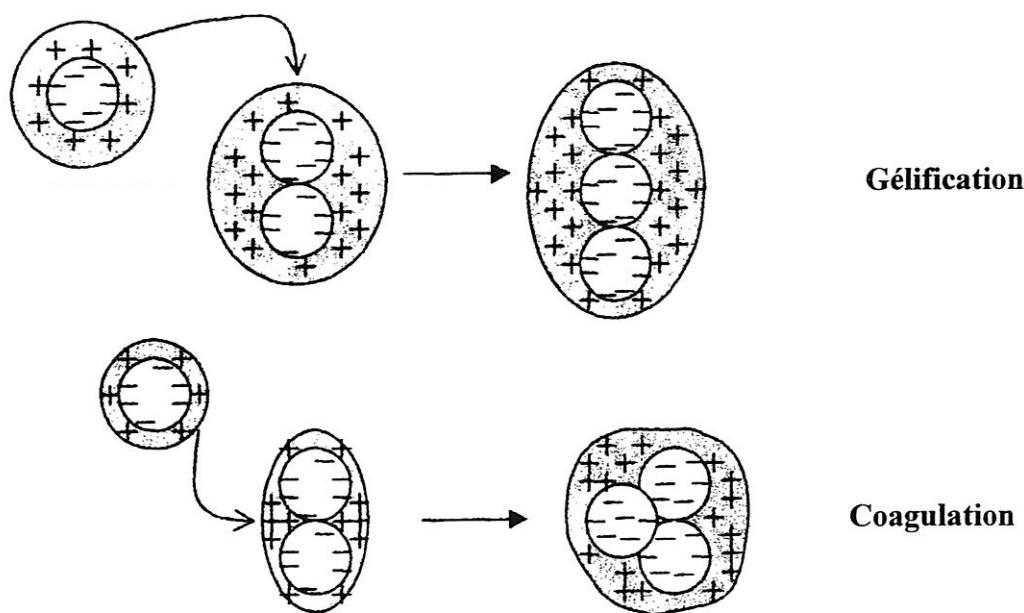
### I.4 Géification

La géification est un événement spectaculaire, quand une solution perd soudainement sa fluidité et prend l'aspect d'un solide élastique. L'oeil est trompé, cependant, par ce qui semble être un processus " de géification ". Le point de gel représente le moment où le dernier lien est formé dans la chaîne des liaisons qui constitue le faisceau en rotation (spinner). Le réseau retient

l'écoulement du liquide des pores, et l'évolution chimique du système est pratiquement inchangée [13].

Les suspensions d'hydroxydes métalliques sont rarement indéfiniment stables. En raison de leur mouvement brownien, les particules s'approchent assez étroitement pour tomber dans le minimum secondaire (figure. 3. énergie potentielle entre deux particules) de sorte que des floculations soient formées. En suite, les flocs se joignent les unes aux autres formant un réseau tridimensionnel dans tout le liquide. Ce processus, appelé gélification, est caractérisé par une augmentation de la viscosité du mélange solide-liquide. La gélification tient compte de la formation des pores, et de la structure ouverte parce que les particules se relient préférentiellement.

Quand deux particules se relient, la manière dont la double couche électrique se configue crée une plus grande répulsion électrostatique pour les liaisons latérales que pour les liaisons linéaires de la troisième particule [10]. Selon la théorie de DLVO, la répulsion pour l'approche latérale est plus grande que pour l'approche linéaire par un facteur de l'ordre de la racine carrée de 2 [10]. Par conséquent les chaînes linéaires des particules se développent avec les ponts latéraux occasionnels, ayant pour résultat des structures ouvertes. Près du P.C.N, où la répulsion électrique de la double couche est légère, la répulsion pour l'approche latérale est ainsi diminuée que les agrégats denses se forment et la coagulation est imminente figure 6.



**Figure 6:** Partie latérale et liaison linéaire des particules [9].

#### I.4.1 Mécanismes de déstabilisation favorables à la gélification.

Pour former un réseau solide, il convient de provoquer l'agrégation des particules colloïdales présentes dans le sol.

La déstabilisation du sol peut être obtenue :

- **par une voie chimique** : l'ajout d'une base, d'un acide ou d'un électrolyte neutre, en modifiant la double couche des particules, peut abaisser le maximum d'énergie potentielle interparticulaire.

- **par une voie thermique** : l'augmentation de la température accroît l'agitation thermique.

L'évaporation de la phase liquide provoque le rapprochement des particules. Dans ce dernier cas, l'état de stabilité du sol initial détermine le volume de prise en gel. Celui-ci définit l'arrangement plus ou moins dense des particules colloïdales lors de la réticulation. Le volume de prise en gel sera d'autant plus faible que le sol initial sera plus stable.

Ce type de comportement est également rencontré dans les suspensions des poudres. Les particules sont d'autant mieux arrangeées dans le sédiment que la dispersion est mieux stabilisée. Il faut noter que la viscosité minimale de la dispersion correspond à la valeur maximale pour le potentiel zéta.

#### I.4.2 Temps de gélification

Ille [26] le définit comme étant le temps pour lequel le ménisque reste horizontal après retournement du tube. En fait, cette expérience correspond à l'application d'une contrainte sur la solution ou le gel, et à l'observation d'un écoulement ou non de celui-ci. Les expériences étudiant les phénomènes d'écoulement à contraintes ou déformations imposées correspondent au domaine de la rhéologie (*rhéos* vient du grec écoulement). Ce retournement du tube applique une contrainte au matériau qui n'est pas toujours constante suivant l'expérimentateur. Pour éviter cette anomalie, les spécialistes de la rhéologie ont longtemps débattu afin de déterminer un point caractéristique sur les courbes rhéologiques correspondant au temps de gélification. Ils ont alors défini ce temps comme étant le temps pour lequel les modules visqueux et élastiques sont parallèles lors d'un balayage en fréquence. Ce temps correspond au moment où un agrégat infini se forme dans le système, c'est-à-dire, qu'il existe un chemin continu à travers cet agrégat d'un bord à l'autre du récipient. La détermination de ce temps rhéologique caractéristique est un peu lourde à mettre en œuvre, c'est pourquoi nous avons préféré dans un premier temps mesurer le temps de gélification en utilisant la méthode dite de retournement du tube. Cette démarche a été validée par une publication de Argen et al [27] qui ont comparé la détermination des temps de gélification par la méthode visuelle de retournement et la détermination des points caractéristiques rhéologiques. Leurs résultats montraient des différences de valeurs mais pas de différence d'évolution [26].

#### I.4.3 Influence de quelques paramètres sur le temps de gélification

Le temps de gélification dépend de plusieurs paramètres :

- La composition du sol : on peut noter l'influence des quantités relatives d'eau, de solvant, d'alcoxyde, et la nature de ces composants. Il est par exemple difficile de séparer les effets du groupe alcoxy de ceux du solvant, mais on peut dire que le temps de gélification augmente avec la taille des molécules de solvant et du groupe alcoxy. Par ailleurs, plus la concentration en alcoxyde est élevée, plus  $t_{gel}$  est petit, et plus  $\eta$  augmente. L'influence de la quantité d'eau est plus complexe : en milieu acide, lorsque le rapport molaire eau/alcoxyde est inférieur à 4,  $t_{gel}$  diminue et  $\eta$  augmente si l'on augmente la quantité d'eau ; on observe le comportement inverse si le rapport initial eau/alcoxyde est supérieur à 4, valeur critique dans le processus de gélification des alcoxydes de silicium. Des études ont également permis de voir l'influence des différents rapports sur les caractéristiques des échantillons obtenus (densité, porosité dans le cas de monolithes [28]).

- Le pH du sol est un paramètre quelquefois difficile à cerner, car son influence est trop souvent liée à la nature de l'alcoxyde et aux rapports des concentrations des composants du sol. Il se dégage néanmoins un comportement général : plus le pH est élevé, plus le vieillissement est rapide. En effet, si le sol possède un caractère basique, qui favorise donc les réactions de (poly) condensation, les amas polymériques grossissent assez vite, et la viscosité augmente rapidement ; au contraire, un pH acide ne privilégie pas la condensation, et la viscosité évolue alors plus lentement. On peut également remarquer que, pour les mêmes raisons de taille d'amas, les échantillons obtenus à partir d'un sol basique ont des pores plus gros que ceux obtenus à partir d'un sol acide [28].

- Les conditions de vieillissement du sol, en particulier la température, mais également l'humidité. Les réactions de polymérisation sont généralement thermiquement activées ; le processus de gélification devient donc plus rapide quand la température augmente. Par ailleurs, un sol conservé dans un récipient ouvert absorbe l'humidité de l'air ambiant, et cette eau contribue à accélérer les réactions (hydrolyse) : le sol vieillit alors plus rapidement.

En résumé, on peut dire que généralement, le temps de gélification diminue grâce aux facteurs qui augmentent le taux de condensation : pH et température élevés, concentration en alcoxyde importante, petite taille des groupes alcoxy, ...[28].

## I.5 Les gels issus de précurseurs organométalliques

### I.5.1 Hydrolyse et condensation des alcoxydes de silicium

Au niveau du groupement fonctionnel, trois réactions sont généralement employées pour décrire le procédé sol-gel: hydrolyse, condensation d'alcool, et condensation d'eau. Le schéma général des réactions peut être vu sur la figure 7. Les alcoxydes métalliques sont les plus utilisés parce qu'ils réagissent aisément avec l'eau. Les alcoxydes métalliques les plus utilisés sont les alcoxysilanes, tels que le tetraméthoxysilane (TMOS) et tetraéthoxysilane (TEOS). Pour la synthèse d'un verre de silice, on utilise un alcoxyde de silicium Si-(OR)<sub>4</sub>.

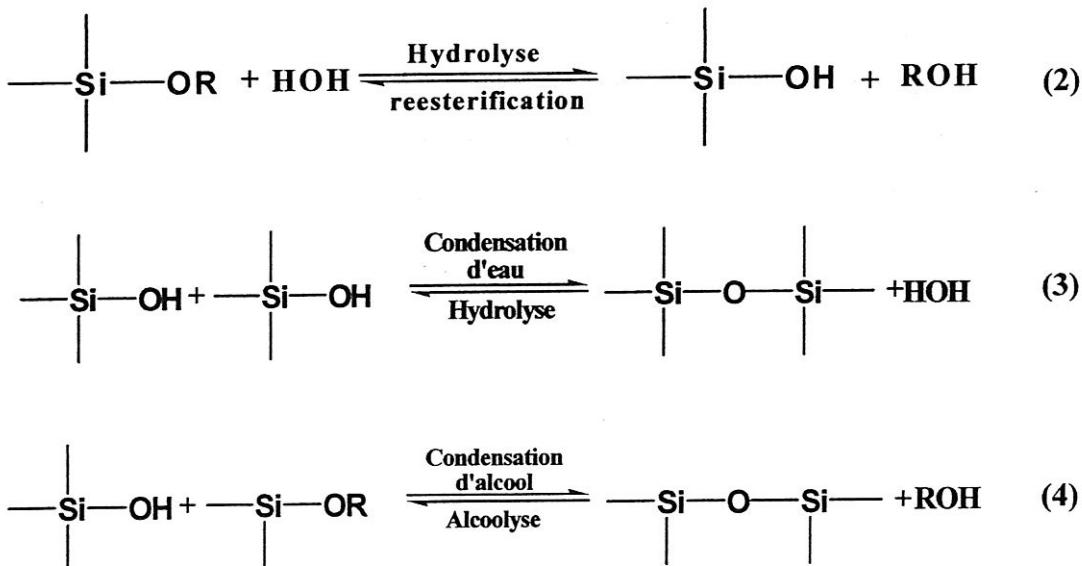
Cependant, les caractéristiques et les propriétés d'un réseau inorganique sol-gel particulier sont liées à un certain nombre de facteurs qui peuvent affecter le taux des réactions d'hydrolyse et de condensation, tels que: pH, température et temps de réaction, concentrations de réactif, nature et concentration de catalyseur, rapport molaire de H<sub>2</sub>O/Si (R), temps et température de vieillissement, et séchage [29-30]. Des facteurs énumérés ci-dessus, le pH, la nature et la concentration du catalyseur, le rapport molaire de H<sub>2</sub>O/Si (R), et la température ont été identifiés comme étant plus importants. Ainsi, en contrôlant ces facteurs, il est possible de changer la structure et les propriétés du réseau inorganique dérivé du procédé sol-gel. Par exemple, Sakka et al ont observé que l'hydrolyse du TEOS utilisant des valeurs de R comprise entre 1-2 et HCl 0,01 M comme catalyseur rapporte une solution visqueuse et sphéroïdale. Ces solutions ont aussi montré une forte dépendance de concentration à l'égard de la viscosité intrinsèque et une dépendance de la viscosité réduite à l'égard du poids moléculaire moyen en nombre:

$$[\eta] = k(Mn)^a \quad (1)$$

Pour des valeurs de a comprise entre 0.5 à 1.0, indique une chaîne moléculaire linéaire ou légèrement ramifiée.

En revanche, quand les valeurs de R sont supérieures à deux (2) et/ou des catalyseurs basiques ont été utilisés, le résultat est une solution qui n'était pas spinnables aux viscosités équivalentes [31,32]. Si les valeurs de a dans Eq. 1 se sont étendues de 0.1 à 0.5, il y a formation de particules en forme sphériques ou disques. Plusieurs chercheurs ont aussi prouvés qu'avec l'hydrolyse dans les conditions de base et la valeur de R comprise entre sept (7) et vingt-cinq (25), les particules sphériques et monodispersées pourraient être produites.

Le schéma général des réactions d'hydrolyse et de condensation pour les silicates peut être vu comme suit : (figure 7)



**Figure 7:** Réactions d'hydrolyse et de condensation pour les silicates.

D'une manière générale, la réaction d'hydrolyse (Eq. 2), par addition d'eau remplace le groupement alcoxyde (OR) par le groupement hydroxyle (OH). Les réactions de condensation suivantes (Eqs. 3 et 4) implique les groupements silanols (Si-OH) pour produire les liaisons (Si-O-Si) plus les sous-produits eau ou alcool. Dans la plupart des conditions, la condensation débute avant que l'hydrolyse ne soit complète. Cependant, les conditions comme, le pH, le rapport molaire de H<sub>2</sub>O/Si (R), et le catalyseur peuvent forcer l'accomplissement de l'hydrolyse avant que la condensation commence. En plus, parce que l'eau et les alcoxydes sont non-miscibles, un solvant mutuel tel qu'un alcool est utilisé. Avec la présence de cet agent d'homogénéisation, l'alcool, l'hydrolyse est facilitée [29]. Comme le nombre de liaisons entre les siloxanes augmente, les différentes molécules se lient les unes au autres, en formant un agrégat dans le sol. Quand l'agrégat de particules de sol, se multiplie dans un réseau, un gel est formé. Lors du séchage, les composés volatils emprisonnés (l'eau, alcool, etc...) sont éliminés et le réseau se retrécit pendant que davantage de condensation peut se produire. On devrait souligner, cependant, que l'addition des solvants et de certains états de réaction peut favoriser des réactions d'estérification et de dépolymérisation selon l'inverse des équations (2), (3), et (4). [30]

Dans les sections suivantes, des facteurs spécifiques qui influencent les réactions d'hydrolyse et de condensation du procédé sol-gel seront discutées. Il a été établi que certains paramètres de réaction sont plus importants que d'autres. Donc nous nous concentrerons principalement sur les influences suivantes: pH, nature et concentration de catalyseur, et de rapport molaire de H<sub>2</sub>O/Si (R).

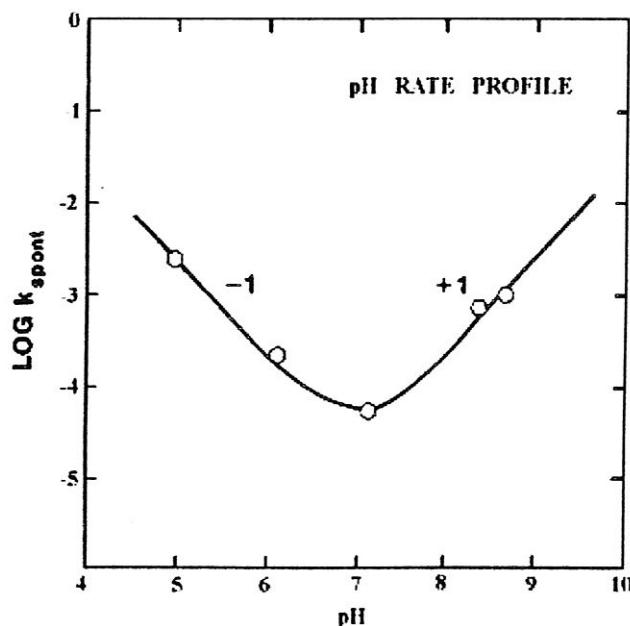
### I.5 .1 Hydrolyse

#### I.5.1.1 Influence du PH

Iler [33] divise ce procédé de polymérisation en trois domaines de pH: pH < 2, pH compris entre 2-7, et pH > 7. Cependant et indépendamment du pH, l'hydrolyse se produit par l'attaque nucléophile de l'oxygène contenu dans l'eau sur l'atome de silicium comme démontré par la réaction de l'eau de façon isotopique marquée avec TEOS qui produit seulement l'alcool non étiqueté dans les systèmes utilisant un catalyseur acide ou basique. [30]



On peut voir sur la figure 8 comment le pH affecte le taux d'hydrolyse.



**Figure 8:** Profil du taux de pH pour l'hydrolyse dans une solution aqueuse

#### I.5.1.2 Nature et concentration du catalyseur

Bien que l'hydrolyse puisse se produire sans addition d'un catalyseur externe, elle est la plus rapide et complète quand ils sont utilisés. Les acides minéraux (HCl) et l'ammoniaque sont généralement employés, cependant, d'autres catalyseurs sont aussi utilisés tel que l'acide acétique, KOH, amines, KF, en plus il a été prouvé [34] que le taux et l'ampleur de la réaction d'hydrolyse est plus influencé par la force et la concentration du catalyseur acide ou base.

Aelion [34] a constaté que tous les acides forts se comportent pareillement, tandis que des

acides plus faibles exigent un temps de réaction plus long pour réaliser la même ampleur de la réaction. A partir d'une fraction de logarithme du taux d'hydrolyse constant par rapport à la concentration acide, une pente égale à un a été obtenue. Il a conclu que la réaction était de premier ordre dans la concentration acide.

Dans des conditions de base, la réaction d'hydrolyse s'est avérée de premier ordre aux concentrations basses. Cependant, à mesure que la concentration de TEOS était augmentée la réaction a déviée d'un premier ordre simple à une réaction de second ordre plus compliquée. Avec des bases plus faibles comme, l'hydroxyde d'ammonium et la pyridine, des vitesses mesurables de la réaction ont été produites seulement si les grandes concentrations étaient présentes. Donc, comparé aux conditions acides, la cinétique d'hydrolyse avec un catalyseur basique est plus affectée par la nature du solvant [34].

#### 1.5.1.3 Mécanisme pour un catalyseur acide

Dans des conditions acides, il est probable qu'un groupe d'alcoxyde soit protoné dans une première étape rapide. La densité d'électron est retirée de l'atome de silicium, le rendant plus électrophile et ainsi plus susceptible de l'attaque par l'eau. Ceci résulte en formation d'un état de transition avec le caractère significatif de type SN2 [13]. L'état de transition se dégrade par déplacement d'un alcool et d'une inversion du tétraèdre de silicium, comme il est montré sur la figure 9.

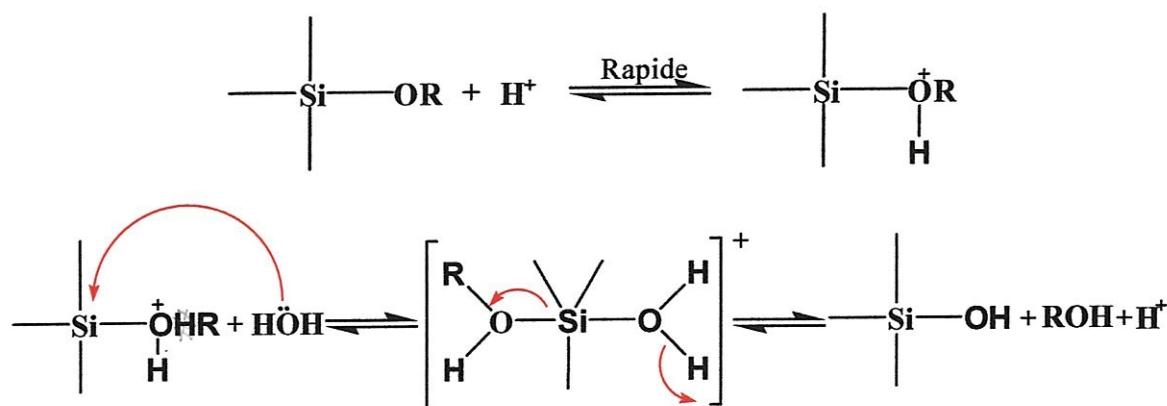


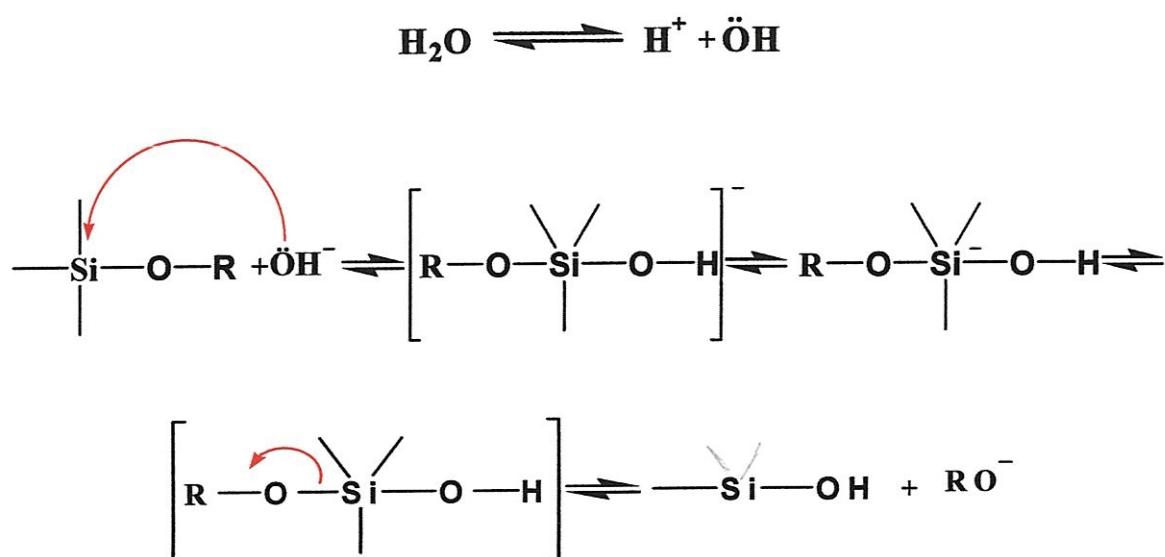
Figure 9: Hydrolyse en présence d'un catalyseur acide

#### 1.5.1.4 Mécanisme pour un catalyseur basique

L'hydrolyse utilisant un catalyseur basique pour des alcoxydes de silicium procède beaucoup plus lentement que l'hydrolyse avec un catalyseur acide à une concentration équivalente en catalyseur, les oxygènes de base d'alcoxyde tendent à repousser le nucléophile,

OH cependant, une fois qu'une première hydrolyse s'est produite, des réactions suivantes se poursuivent par étapes, par chaque groupe suivant d'alcoxyde plus facilement enlevé du monomère ainsi de suite [35]. En plus, l'hydrolyse du polymère de formation stérique est générée plus que l'hydrolyse d'un monomère. Bien que l'hydrolyse dans les environnements alcalins soit lente, elle tend toujours à être complète et irréversible.

Ainsi, dans des conditions de base, il est probable que l'eau se dissocie pour produire des anions d'hydroxyle dans une première étape rapide. L'anion d'hydroxyle attaque alors l'atome de silicium. Encore, il a été proposé un mécanisme de type SN2 dans lequel -OH déplace -OR avec l'inversion du tétraèdre de silicium. Ceci est montré sur la figure 10.



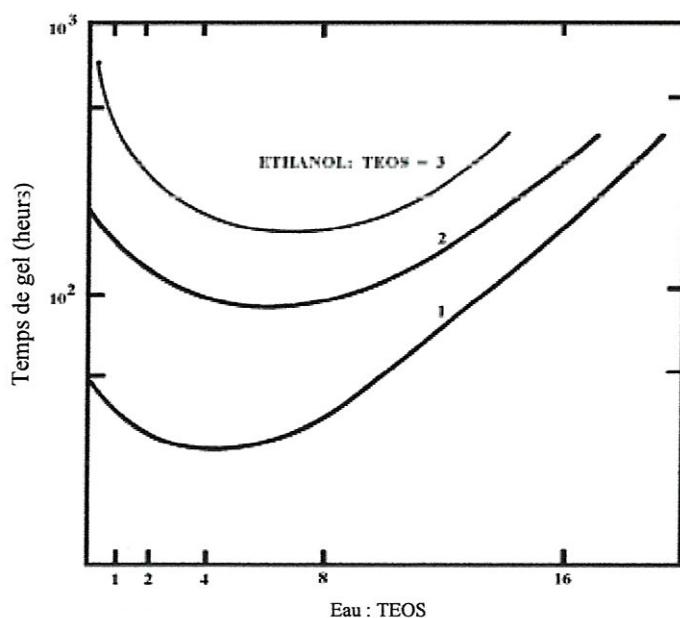
**Figure 10:** Hydrolyse en présence d'un catalyseur basique

### I.5.1.5 Rapport Molaire H<sub>2</sub>O/Si (R)

De l'équation 2 (figure 7), on s'attend à ce qu'une plus grande valeur de R favorise la réaction d'hydrolyse. Aelion et Al ont trouvé que l'hydrolyse du TEOS en présence d'un catalyseur acide peu être de premier ordre dans la concentration en eau; cependant, ils ont observé une dépendance apparente d'ordre zéro de la concentration en eau dans des conditions de base [34]. Ceci est probablement dû à la production des monomères par des réactions d'hydrolyse et de redistribution de lien de siloxane (c.-à-d., réactions inversées de 3 et 4). Néanmoins, l'effet le plus évident de la plus grande valeur de R est l'accélération de la réaction d'hydrolyse. Les amples différences de l'hydrolyse de monomère devraient affecter les taux relatifs des réactions de condensation produisant de l'eau et de l'alcool. D'une façon générale, avec additions d'eau ( $R << 2$ ), le mécanisme de condensation produisant de l'alcool est favorisé, tandis que, la réaction condensation d'eau est favorisée quand  $R^3 = 2,28$ .

L'augmentation des valeurs de R favorise généralement l'hydrolyse, quand R est augmenté tout en maintenant constant le rapport solvant/silicate, la concentration de silicate est réduite. Ceci réduit alternativement les taux d'hydrolyse et de condensation, ayant pour résultat de plus longs temps de gel. Cet effet est évident sur la figure 11 qui montre des temps de gel pour les systèmes de TEOS en présence d'un catalyseur acide en fonction de R et du rapport molaire initial alcool/TEOS [36].

En conclusion, puisque l'eau est le sous-produit de la réaction de condensation (Eq 3), de grandes valeurs de R favorisent l'hydrolyse du siloxane (inverse de l'Eq 3).



**Figure 11:** Temps de gel en fonction du Rapport R  $\text{H}_2\text{O}$ : TEOS,

## I.5.2 Condensation

### I.5.2.1 Influence du PH

La formation des liens siloxanes par polymérisation se produit par une réaction de condensation produisant de l'alcool ou de l'eau. Engelhardt [27] a montré qu'un ordre typique des produits de condensation est: monomère, dimère, trimère linéaire, trimère cyclique, tétramère cyclique, et anneaux d'ordre supérieur. Cet ordre de condensation exige la dépolymérisation (ouverture d'anneau) et la disponibilité des monomères qui sont en équilibre de solution avec l'espèce oligomère et/ou sont produits par la dépolymérisation (inverse des Eqs. 3 et 4) [13].

Le taux de cette dernière polymérisation d'ouverture d'anneau et les réactions d'addition de monomère dépendent du pH environnemental. Dans les polymérisations au-dessous du pH=2, les taux de condensation sont proportionnels à la concentration  $[\text{H}^+]$ . Puisque la solubilité de la silice est tout à fait basse au-dessous d'un pH=2, la formation et l'agrégation des particules primaires de silice se produisent ensemble et la maturation (c.-à-d., croissance d'un réseau)

contribue peu à la croissance après que les particules excèdent 2 nm de diamètre. Ainsi, des réseaux de gel qui se développent se composent de particules primaires excessivement petites [13].

Il convient généralement qu'entre un pH=2 et un pH=6 les taux de condensation sont proportionnels aux concentrations de  $[OH^-]$ . La condensation se produit préférentiellement entre l'espèce plus fortement condensée et ceux moins fortement condensées et légèrement neutres. Ceci suggère que le taux de dimérisation soit bas, cependant, une fois que les dimères se forment, ils réagissent préférentiellement avec des formes monomères pour former des trimères, qui réagissent à leur tour avec des monomères pour former des tétramères. La cyclisation se produit en raison de la proximité des extrémités des chaînes et de l'épuisement substantiel de la population de monomère. La croissance se produit davantage par l'addition de l'espèce de poids moléculaire inférieure aux espèces fortement condensées et à l'agrégation de l'espèce condensée pour former des chaînes et des réseaux. La solubilité de la silice dans cette gamme de pH est encore la plus basse et la croissance des particules s'arrête quand les particules atteignent 2-4 nm de diamètre.

Au-dessus d'un pH=7, la polymérisation se produit de la même façon que dans la gamme de pH=2 à pH=6. Cependant, dans cette gamme de pH, des espèces condensées sont ionisées et donc, mutuellement répulsive. La croissance se produit principalement par l'addition des monomères aux particules les plus fortement condensées plutôt que par l'agrégation de particules. En raison de la grande solubilité de la silice et de la grande dépendance de taille et de la solubilité au-dessus du pH=7, les particules croient en volume et diminuent en nombre de sorte que les petites particules fortement solubles se dissolvent et se reprécipitent sur de plus grandes, moins solubles. La croissance s'arrête quand la différence dans la solubilité entre les plus petites et les plus grandes particules devient indistinguables. La taille des particules dépend principalement de la température, de sorte que les températures plus élevées produisent de plus grandes particules. En plus, dans cette gamme de pH, le taux de croissance dépend de la distribution de grandeurs de particules [13].

### I.5.2.2 Nature et concentration du catalyseur

Comme l'hydrolyse, la condensation peut procéder sans catalyseur, cependant, leur utilisation dans les organosiloxanes est fortement utile.

Il a montré que dans des conditions plus fondamentales, on observe une augmentation du temps de gelification [33]. Les réactions de condensation continuent à procéder, cependant, la gélification ne se produit pas.

### I.5.2.3 Mécanisme pour un catalyseur acide

Généralement le mécanisme de la condensation avec un catalyseur acide implique des silanols d'espèce protoné. Le silanol protoné rend le silicium plus électrophile et ainsi susceptible de l'attaque nucléophile. Les espèces de silanol les plus fondamentales (silanols contenus dans un

monomères ou oligomères faiblement liés) sont les plus susceptibles d'être protoné. Donc, les réactions de condensation peuvent se produire préférentiellement entre l'espèce neutre et protoné et des silanols situés sur des monomères, des groupes d'extrémité de chaînes, etc [13].

#### I.5.2.4 Mécanisme pour un catalyseur basique.

Le mécanisme le plus largement admis pour la réaction de condensation avec un catalyseur basique comporte l'attaque d'un nucléophile sur un acide silicique neutre [33] :



**Figure 12:** Attaque nucléophile pour former le lien de siloxane

En outre, le mécanisme de condensation avec un catalyseur basique implique des siliciums intermédiaires penta ou hexa-coordonnés ou des états de transition, semblable à celle d'un mécanisme de type SN2 [13].

#### I.6 Séchage des gels

L'eau et l'alcool qui se trouvent dans les pores du gel ne font pas partie du gel lui-même. Ils sont nécessaires à son élaboration. Une fois le gel obtenu, les solvants doivent être évaporés. On agit généralement sur la température pour atteindre ce but, mais il faut prendre des précautions lors du séchage surtout lorsqu'il s'agit du méthanol de manière à éviter l'oxydation des radicaux organiques liés au silicium qui n'auraient pas réagi lors de la réaction d'hydrolyse. L'oxydation des radicaux organiques résiduels doit être menée à température modérée pour éviter la carbonisation du gel. Un gel carbonisé sera difficilement converti en verre transparent.

Ces éléments mettent en évidence que le passage du gel humide au gel sec est une étape très importante du procédé sol-gel pour l'obtention de matériaux denses. Les méthodes les plus utilisées pour effectuer le séchage sont le séchage conventionnel et le séchage en conditions hypercritiques ou supercritique [37].

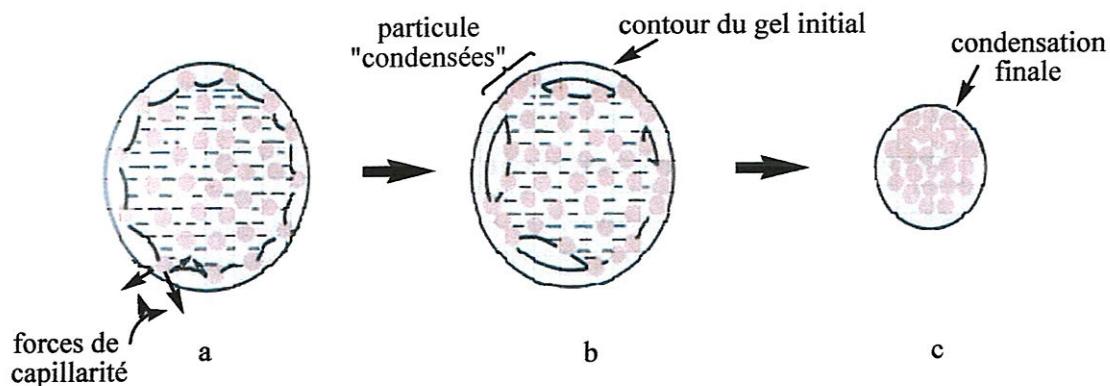
##### I.6.1 Le séchage courant et les xérogels

Ce type de séchage peut être réalisé dans une étuve classique à des températures comprises entre 100 et 200 °C ; il s'accompagne de transformations physico-chimiques et physico-mécaniques qui peuvent modifier profondément la charpente du gel [38].

Au moment du séchage, les particules constitutives du gel sont soumises à des tensions

capillaires très importantes qui décroissent lorsque le diamètre des pores augmente , ces forces de tension capillaires tendent à rapprocher les particules les unes des autres, tandis qu'à l'opposé les liaisons chimiques qui lient entre elles les diverses particules et éventuellement les répulsions électrostatiques dues aux charges résiduelles tendent à maintenir la charpente du solide dans son état primitif. Généralement, les forces de tension capillaires l'emportent surtout pour les micelles portant des pores de faible diamètre et le séchage s'accompagne d'une contraction du gel d'autant plus importante que le diamètre des pores est plus faible [38].

Le produit obtenu à l'issue de ce séchage banal s'appelle un xérogel. Le volume des particules, en absence de transformation hydrothermique, reste constant si bien que la surface n'évolue que très peu au cours de l'opération de séchage; par contre le volume poreux diminue : la diminution du volume poreux et la densité du xérogel obtenu seront d'autant plus élevées que la dimension des pores de l'hydrogel ou du floculat sera plus faible. La figure 13 schématisse les étapes de la formation d'un xérogel (ou gel sec) [38].



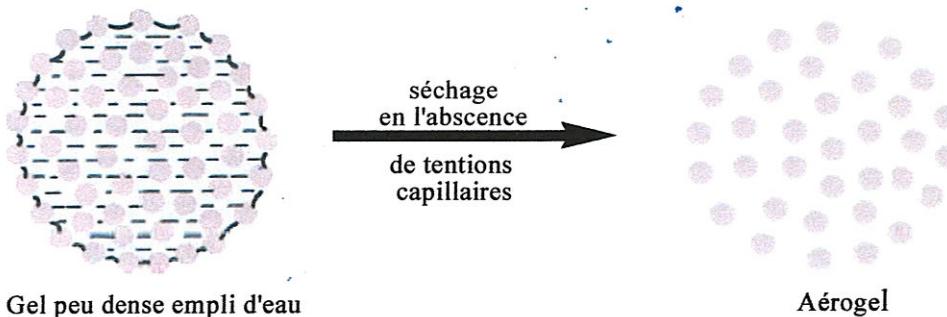
**Figure 13:** Formation d'un xérogel par évaporation de l'eau contenu dans un gel [39].

Il est possible de réduire les forces de tension capillaire et ainsi d'amenuiser les modifications de texture observées durant la formation d'un xérogel; l'augmentation de la taille des particules de l'hydrogel par mûrissement ou le remplacement de l'eau par un liquide moins tensioactif (alcool) permettent d'augmenter le volume poreux du xérogel.

Signalons enfin que dans certains cas, les forces de répulsion (liaisons chimiques, charges électrostatiques) pourront l'emporter sur les forces de tension superficielle : c'est ainsi que pour certains gels de silice-alumine on constate au cours du séchage un accroissement du volume poreux.

### I.6.2 Les séchages particuliers et les aérogels

Ils consistent à éliminer les forces de tension capillaire soit en opérant à température supérieure à la température critique de l'eau, soit en utilisant la technique de cryodessiccation qui consiste à sublimé l'eau sous vide à des températures très basses (- 50 °C à - 5 °C). La charpente solide ne subit que très peu de modifications ainsi que le schématise la figure 14 et le produit obtenu, très poreux, très aéré, est appelé **aérogel**.



**Figure 14:** Représentation schématique du passage d'un gel à un aerogel [39].  
Les liaisons interparticulaires n'ont pas été représentées

Rappelons enfin que les températures appliquées au cours des opérations de séchage sont propices aux transformations hydrothermiques dont il faudra tenir compte dans les opérations réelles; elles tendront généralement, à accroître la taille des particules [38].

### I.6.3 Rétrécissement:

D'après Kistler [40] le séchage à l'air d'un gel humide cause un rétrécissement dramatique, déformation, et fissuration des monolithes. La raison est que dès que le liquide commence à s'évaporer du gel des tensions superficielles autour de l'ensemble du gel créent des ménisques concave dans les pores du gel. Le ménisque est la forme concave du contour formé sur la surface d'un liquide contenu dans un pore ou un tube. Pendant l'évaporation, le ménisque retraite dans le corps du gel, et les forces de compression s'accumulent autour de son périphérie. En conséquence on a une contraction du gel [40]. Pour empêcher le rétrécissement le gel doit être séché à des températures et des pressions élevées dans un autoclave [41]. Quand la température et la pression dans les pores sont augmentées au-dessus d'un seuil critique le liquide devient supercritiques [42].

Les forces capillaires qui se développent pendant l'étape de séchage peuvent faire rétrécir les gels par un facteur de 5 à 10. L'énergie associée à l'interface solide-vapeur est plus grande que celle de l'interface liquide-solide. Ainsi, pendant que le liquide s'évapore de la surface

externe du gel, ce dernier se contracte dans un effort d'éviter l'exposition de la phase solide à l'air. Pendant que le gel se rétrécit, tous les pores tendent à rester saturés avec le liquide, de sorte que la diminution du volume de gel soit égale au volume du liquide évaporé [9].

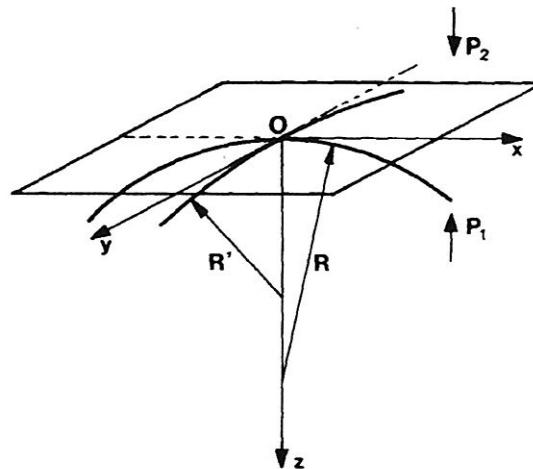
Le rétrécissement sous les efforts capillaires est possible parce que le réseau du gel humide est très fragile, avec de longues chaînes des particules et des pores énormes. Les chaînes des particules peuvent se plier et des ponts additionnels entre elles peuvent être construits. Cette restructuration du réseau dérive d'un regroupement plus dense des particules, de la réduction de la taille des pores, et d'une certaine diminution de la surface (bien que la surface spécifique du gel sec est toujours extrêmement haute, de 100 à 1000 m<sup>2</sup>/g) [10]. A un certain point, les particules se serrent, faisant des remises en ordre additionnel. Le réseau se contracte (raidi), de sorte que le gel devienne assez fort pour résister aux efforts capillaires et le rétrécissement cesse.

Quand le gel ne peut plus se rétrécir, l'interface solide-vapeur recule au-dessous de l'extérieur du gel et les pores deviennent insaturés, contenant du liquide et de la vapeur [9].

#### I.6.4 Fissuration

D'abord, il est important de noter que fendre est toujours lié à l'établissement des forces capillaires, qui apparaissent quand la partie solide du gel contacte la vapeur. Le changement de pression contre le rayon du ménisque est donné par la loi de Laplace, qui précise que la variation de pression est liée à la courbure moyenne du ménisque à un point donné [43].

$$x = \frac{1}{R} + \frac{1}{R'}$$



Dans la relation suivante :

$$\Delta P = \gamma_{LV} \left( \frac{1}{R} + \frac{1}{R'} \right)$$

$\gamma_{LV}$  est l'énergie à l'interface liquide/vapeur.  $\Delta P$  est positif si on passe par la surface incurvée du côté convexe. Il est remarquable que la courbure moyenne  $x$  puisse être évaluée à condition que le rayon  $R$  et  $R'$  soient orthogonaux.

Cet effet, qui s'applique à la texture à une échelle microscopique, induit une évolution macroscopique du réseau. Au début du séchage, la surface du liquide est plate. La courbure augmente lors de l'évaporation des liquides. Cet effet fait rétrécir le réseau de gel. Le rétrécissement continu aussi longtemps que le réseau solide n'est pas assez raide pour résister à l'effort de compression [43].

Pendant ce rétrécissement, la perméabilité du gel diminue. Tandis que le rétrécissement continu, la quantité du liquide évaporé est équilibrée par l'écoulement du liquide à la surface. La loi de Darcy donne le flux du liquide  $J$  dû au gradient  $\nabla P$  de pression:

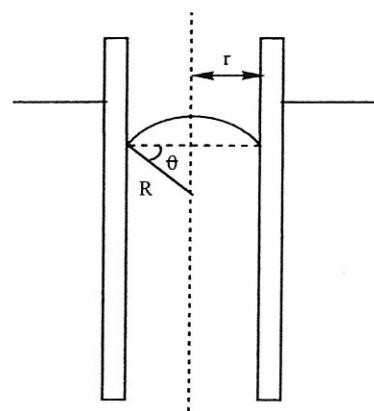
$$J = \frac{D}{\eta_L} \nabla P$$

Ce flux dépend évidemment de la perméabilité  $D$  et de la viscosité du liquide  $\eta_L$ . Pour que le ménisque reste sur la surface du réseau, le taux d'évaporation  $E_v$  doit égaler le flux  $J$  du liquide sur la surface, qui est donnée par loi de Darcy

$$\nabla P_{\text{surface}} = \frac{E_v \cdot \eta_L}{D}$$

puisque c'est le gradient de pression qui cause la contrainte différentielle et les fissurations, il est évident que l'évaporation rapide et la basse perméabilité soient nuisibles. Les fissures apparaissent habituellement à la fin du rétrécissement et le ménisque recule dans le pore. En ce moment, le rayon du ménisque est minimal et dépend du rayon  $r$  du pore et de l'angle  $\theta$  de contact [43]:

$$x = \frac{2 \cos \theta}{r}$$



Les efforts capillaires atteignent alors une valeur maximale.

Il s'avère que des fissures peuvent être évitées si le l'évaporation est lente. C'était la première manière de réaliser des gels monolithiques, mais il est évident que ce processus de séchage soit très long (des mois). D'ailleurs, le gel sec (xerogels) montre une perméabilité très basse, qui peut présenter beaucoup d'inconvénients.

Une manière commode d'éviter les forces capillaires est d'exécuter le séchage supercritique.

Le liquide est sous tension à l'instant où il est tiré de l'intérieur du gel à la surface externe. Les efforts compressifs dans le solide apparaissent pour équilibrer la tension et le gel se rétrécit.

La diminution de la taille des pores quand le gel se rétrécit abaisse la perméabilité, rendant l'évacuation du liquide de plus en plus difficile. Les gradients de pression se développent tels que la tension dans le liquide est plus grande dans les régions extérieures qu'à l'intérieur. La surface se contracte plus rapidement que l'intérieur du gel, induisant la fissuration [9].

La perméabilité est habituellement assez grande dans les céramiques ordinaires pour réduire les gradients de pression de sorte qu'on élimine la fissuration, mais avec des gels il est difficile de l'éviter. Quand le gel est employé pour une certaine application, telle qu'un film ou un enduit, éviter les fissurations est capital. Le séchage supercritique, à une température et à une pression critiques éliminant des efforts capillaires, produit les gels qui ne se rétrécissent pas ou ne fendent pas. Les gels qui dérivent du séchage supercritique s'appellent les aérogels, alors que des gels obtenus à partir de l'évaporation normale s'appellent les xérogels. Si par exemple les produits finaux sont des poudres d'oxydes métalliques, fendre n'est pas un souci et seulement des xérogels sont produits.

### I.6.5 Itinéraire Pour éviter les fissurations

Un taux lent d'évaporation ou un processus de séchage supercritique de toute façon peut mener aux échantillons monolithiques cependant, il est possible de modifier quelques paramètres pour augmenter la capacités d'un gel pour maintenir sa monolithicité d'abord comme exprimé par loi de Laplace la pression est abaissée quand  $\gamma_{LV}$  diminue [43].

L'addition des agents tensio-actif [44] en petite quantité peut être employée. L'alcool ou l'acétone ont une tension de surface plus basse que celle de l'eau ( $\gamma_{LV} = 73 \text{ erg/cm}^2$ ). Cependant, leur pression de vapeur est haute et ces liquides s'évaporent rapidement. Des liquides plus avantageux sont le Formamide ou le Diméthylformamide (DMF). Ces liquides s'évaporent bien après l'eau, laissant la surface du gel couverte par un liquide avec  $\gamma_{LV}$  inférieur à celle de l'eau. Quand un tel gel est traité au-dessus de la température de décomposition du formamide ou du DMF et puis refroidi à la température ambiante, l'eau est évacuée et le gel se fissure très rapidement.

En fait, l'abaissement de  $\gamma_{LV}$  diminue au maximum la tension du liquide à la surface du gel. L'effort total sur le gel résulte du gradient de pression, cependant, qui dépend principalement de  $E_V$  et de  $\eta_L$ . En ce qui concerne ce dernier paramètre, le formamide est un mauvais solvant si le séchage n'est pas effectué à températures élevées pour réduire  $\eta_L$ .

La diminution de  $\gamma_{LV}$  peut être effectué par un échange de solvant, mais en raison de la basse perméabilité du gel ce traitement a besoin d'un long temps pour être réalisé efficacement.

La loi de Laplace indique que n'importe quel traitement qui induit une augmentation de la taille des pores est bénéfique pour la monolithicité. Plusieurs méthodes sont disponibles pour agrandir la taille des pores. Des phénomènes de dissolution et de redéposition sont actuellement employés pour atteindre ce but. La dissolution des aspérités convexes est équilibrée par le dépôt sur des régions concaves, le résultat net est une augmentation de la taille du col entre les particules élémentaires et les aspérités lisse. Les plus petits pores disparaissent d'abord. Plusieurs paramètres peuvent être employé pour augmenter le phénomène de dissolution. A la température ambiante la silice amorphe est insoluble (5 ppm) dans l'alcool, sa solubilité est autour 70 ppm dans l'eau [45]. Sous des conditions basiques la solubilité de la silice augmente. La température est un paramètre qui peut être employé pour augmenter la solubilité de la silice et ces expériences sont avantageusement exécutées sous pression dans un autoclave. Cependant la température doit être assez basse ( $<180^\circ\text{C}$ ) pour éviter la transformation silice-quartz.

Du point de vue chimique, il est probablement possible de créer l'acide silicique dans le liquide des pores. Dans ce cas la quantité de silice dans le liquide reste constante, un dépôt dans des crevasses se produit et la dissolution est empêché.

Séchage contrôlé par ajout d'additifs chimique (drying control chemical additives: DCCA) tel que le formamide, l'acide oxalique et glycérol [46] sont souvent suggéré pour l'augmentation de la monolithicité parce que la taille des pores du xérogel est plus grande que celle du xérogel habituel. En outre La distribution de grandeurs de pore est plus étroite. En fait pour soutenir cette prétention, la mesure de la taille des pores doit être faite sur des gels humides (au moyen de la thermoporometrie) [47].

L'uniformité rapportée à la distribution de grandeurs de pore peut provenir de la chimie de DCCA, qui modifie le processus d'agrégation. D'autre part, pendant le séchage et parce que l'alcool est éliminé d'abord ces composés peuvent coller à la surface de la silice. Par conséquent ils augmentent la force de réseau qui gêne le rétrécissement prolongé des gels pendant le séchage. En conséquence, on observe une augmentation de la taille moyenne des pores.

L'augmentation de la taille des pores est habituellement effectuée par le lavage dans un acide (HF) ou dans un milieu basique. Par exemple, la perméabilité est augmentée si de grands

pores sont créés dans la texture du gel. La méthode la plus facile est d'ajouter des remplisseurs au gel. Silice fumée, les particules de silice Stober [48], et le Ludox (une solution colloïdale de silice) sont les remplisseurs le plus souvent utilisés pour des gels de silice. Les remplisseurs diminuent le rétrécissement pendant le séchage et empêchent l'effondrement des pores.

On doit noter que la perméabilité de l'ensemble des particules fines diminue quand un peu de particules grosses est ajouté [49]. La perméabilité augmente encore pour une quantité élevée de remplisseur. La quantité de remplisseur nécessaire pour augmenter la perméabilité devrait être inférieure à 40 % en vol.

Il est important de noter que la taille, la forme, et la distribution de grandeurs des pores jouent un rôle très important dans la perméabilité [50]. D'autre part la perméabilité semble principalement régie par la connectivité des plus grands mesopores, qui est difficile à évaluer.

L'agrandissement de la taille des pores (si réalisé sans lavage) est souvent accompagné d'une augmentation du diamètre du col entre les particules élémentaires. Le vieillissement augmente également la connectivité du gel [51] et mène à la disparition de la microporosité. Tous ces phénomènes augmentent la force du gel et favorise leur monolithicité pendant le séchage.

Changer la mouillabilité du liquide peut également être employé pour diminuer les forces capillaires. Créer une surface hydrofuge est un moyen d'atteindre ce but. Deux genres de liaison, Si-H et Si-F, rendent la surface de silice hydrophobe ou partiellement hydrophobe [43].

En conclusion, il est possible pour diminuer le gradient de pression provoqué par la basse perméabilité du gel par action sur les propriétés rhéologiques du liquide remplissant les pores. Plus la viscosité est faible, plus bas est le gradient de pression. [43].

Les fissures pendant le séchage se produisent par des micros écoulement prévu pour être présents à la surface du gel. Considéré comme une totalité le réseau est sous un effort de compression. Cependant, Scherer [44] a démontré qu'à l'extrémité des bouts des fissures (flaw tips) la partie solide demeure sous tension. Nous devons maintenir dans l'esprit que le volume des pores d'un gel se compose généralement de trois familles des pores: mesopores micropores, et macropores. Si une relation directe entre les forces capillaires et la taille de pore est appliquée, les efforts les plus élevés devraient être associés aux micropores. Cependant, il n'est pas clair que l'échec apparaisse à cet endroit particulier. Les efforts macroscopiques peuvent induire l'échec près des macropores, où la force mécanique du réseau est basse. Pendant le séchage les plus grands pores sont vidé en premier.

Quand des gels secs identiques ont été placés dans des liquides ayant différentes énergies extérieures, ils fendent spontanément. Selon la loi de Laplace, les micropores qui induisent le

plus haut effort, devraient fendre les premières. Des mesures thermoporométrique mènent à la conclusion que fendre n'induit pas un changement des volumes microporeux ou mesoporous. Ce résultat ne dépend pas de la nature du liquide employée pour effectuer la mesure thermoporométrique (l'eau ou decane) [43]. Une explication possible est offerte. Le gel se compose d'un ensemble de faisceaux reliés de telle manière que les macropores les séparent. Des micros et des mesopores sont situés le plus probablement dans les faisceaux, et les efforts induits par les forces capillaires sont plus importants à l'intérieur des faisceaux. Cependant la force mécanique du faisceau doit être assez haute pour résister à la fissuration. Les fissures peuvent se produire au connections entre les faisceaux. En conséquence, on pense que les micropores et les mésopores à proximité des macropores doivent être évités pour augmenter la probabilité d'obtenir un monolithe [43].

## I.7 Densification des gels

### I.7.1 Recuit

#### I.7.1.1 Transformations de phase

Lors de l'augmentation de la température. Le gel passe par plusieurs phases de transition, jusqu'à une certaine température élevée, dépendant de la nature du gel mais souvent autour de 1000°C, l'état le plus thermodynamiquement stable est réalisé. Les transition apparaissent à des températures spécifiques est très sensible aux conditions initiales dans lesquelles le gel a été fait, comme: la température, le PH, et les concentrations des réactifs [9].

#### I.7.1.2 Recuit à basse température des hydroxydes métalliques.

Comme la température d'un gel d'hydroxyde métallique est augmentée au-dessus de la température ambiante, le premier changement à noter est la perte d'eau. L'eau adsorbée ou résiduel est libérée d'abord, en suite l'eau chimique ou structural. Par exemple, pour les cations métalliques  $2^+$  on a:



Le dégagement des eaux résiduelles et structurales mène à une baisse dans la masse. La perte de masse d'un gel due à l'expulsion de l'eau se produit souvent aux températures dans la

gamme de 100-300 °C. Le rapport de l'eau adsorbée structurale dépend habituellement du produit chimique employé dans la préparation du gel [9].

Lors de l'expulsion de l'eau structurale, et la transformation de phase due au dégagement de l'eau chimique, la structure cristallographique ne change pas. Le gel se rétrécit en perdant sa masse, mais la transformation de phase est topotactique, signifiant qu'un monocristal d'hydroxyde reste rudement un monocristal pendant qu'il se transforme en oxyde métallique. Aux basses températures correspondantes au départ de l'eau, les anions de l'oxygène n'ont pas assez d'énergie thermique pour se déplacer de leurs positions initiale, rendant la réorganisation de l'oxygène impossible [9].

### I.8 Evolution des pores.

Au-dessous d'une température critique, qui dépend du gel particulier, mais est généralement entre 500 et 1000 °C, la taille des pores restes assez stables. Dans ce domaine le matériau des surfaces des particules est transporté par diffusion atomique extérieure aux cols. La taille variable des pores exige le mouvement des atomes dans la structure, qui se produit à températures élevées. Le déplacement progressif de la porosité par la diffusion de la structure est un processus appelé agglomération, ou le densification, qui résulte en grande diminution de la surface spécifique due aux changements de taille et au nombre des pores. La surface spécifique peut diminuer par un facteur de 10 pendant le processus d'agglomération. A des températures élevées souvent autour 1000°C il y a tendance, pour que les atomes de la structure diffusent des plus grands pores au plus petits. Les atomes à proximité d'un certain point sur la surface d'un pore sphérique sont sous une tension d'effort mécanique,  $\sigma$

$$\sigma = -2\gamma/r \quad (5)$$

Où  $\sigma$  est la tension de surface du pore et  $r$  le rayon du pore. Un petit rayon correspond à un grand effort, de sorte que le matériau soit transporté par diffusion de plus grands pores au plus petits, entraînant la disparition des petits pores est la croissance des plus grande, afin d'alléger l'effort dans le système. Le résultat est une diminution du nombre total de pores, une augmentation de la taille moyenne de pore, de la diminution de la surface spécifique, et de la diminution de la taille des cristallites [9].

## Conclusion

La technique sol-gel offre de larges possibilités dans le domaine d'élaboration des matériaux inorganiques et des matériaux hybrides. Les principaux avantages de cette méthode sont :

- 1- la pureté extrême inhérente aux produits de départ (précurseurs).
- 2- L'homogénéité parfaites des matériaux obtenus.
- 3- La possibilité d'obtenir des matériaux difficiles à l'élaboration des matériaux difficiles à élaborer par d'autre moyens (pour des raisons de fusibilité, viscosité, faibles réactivité des constituants,...etc.)
- 4- La diminution de la température d'obtention de ces matériaux.

Il est évident que ces avantages ne seraient valorisés, que si l'on obtient, des matériaux denses par simple traitement thermique sans faire appel à des techniques sophistiquées. Ceci n'est possible que dans la mesure où l'on dispose initialement d'un gel sec, monolithique (exempt de fissures). Si cette condition est nécessaire, elle n'est tout de même pas suffisante, car il faudra sauvegarder la monolithicité du gel pendant sa conversion en matériau solide.

Obtenir un gel monolithique a été le but recherché dans le présent travail.

Pour connaître le moyen d'aboutir à des gels monolithiques, il convient tout d'abord d'analyser les causes susceptibles de provoquer les craquelures habituellement observées lors de la déshydratation du matériau. Ces facteurs étant examinés, nous proposons une méthode d'obtention du gel monolithique de silice, puis nous étudions les conditions qui assurent le passage du gel en matériau solide.

Devant la difficulté du problème proposé il nous a paru essentiel de mieux comprendre les diverses étapes qui conduisaient des gels aux matériaux solides. Néanmoins à cet effet débute notre recherche sur les gels simples puis en deuxième lieu sur les gels composites.

---

*CHAPITRE.II*

*PRECURSEURS UTILISES*

---

## II. Précurseurs utilisés

Les précurseurs utilisés dans ce travail sont : l'Aérosil OX50 le tétraéthoxysilane. (Orthosilicate de tetraéthyle ; silicate d'éthyle ; Silicate de tetraéthyle) de formule moléculaire : C<sub>8</sub>H<sub>20</sub>O<sub>4</sub>Si / Si(OCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub> et le tétramethxysilane.

### II.1 Aerosil OX 50

L'Aérosil est une silice Amorphe ultrafine obtenue par hydrolyse dans une flamme d'un Chlorosilane. En contrôlant les paramètres de production, il est possible de fabriquer différentes qualités qui se distinguent par la taille de leurs particules, ainsi que par leur surface spécifique, La grandeur moyenne des particules primaires se situe entre 7 et 40 nm et la surface spécifique correspondante varie entre 50 et 380 m<sup>2</sup>/g. A l'origine, les silices synthétiques sont hydrophiles, en raison de la présence de groupes silanol à la surface de leurs particules

L'échange de ces groupes silanol avec des groupes organiques donne des produits qui sont généralement hydrophobes et se comportent différemment lors de leur utilisation [52].

Le processus d'obtention d'Aérosil, c.-à-d. la synthèse industrielle à grande échelle d'Aérosil, peut être décrit essentiellement comme hydrolyse continue à la flamme du tétrachlorure de silicium (SiCl<sub>4</sub>) voir figure 15.

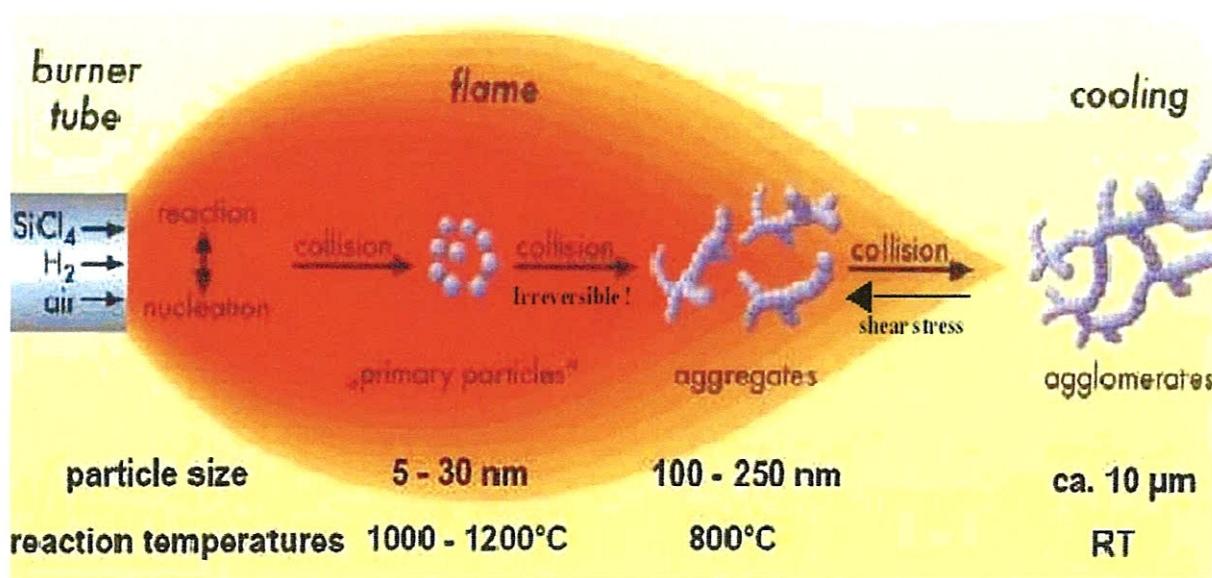
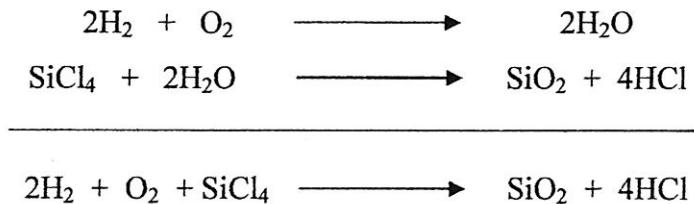


Figure 15: Structure multi-échelle des silices de pyrohydrolyse

Durant ce processus, le  $\text{SiCl}_4$ , est converti en phase gazeuse et puis réagit spontanément et quantitativement dans une flamme oxyhydrique avec de l'eau intermédiaire formé pour produire le dioxyde de silicium désiré [52].



Pendant cette réaction chimique une quantité considérable de chaleur est libérée, puis éliminée dans une ligne de refroidissement. Le seul sous-produit est le chlorure d'hydrogène gazeux qui est séparé de l'Aérosil.

En changeant la concentration des réactifs, la température de la flamme, et le temps de séjour de la silice dans la chambre de combustion, il est possible d'influencer la taille des particules, la distribution de dimension particulaire, la surface spécifique, et les propriétés extérieures des silices dans des limites larges.

Au lieu du tétrachlorure de silicium, des silanes tels que le trichlorosilane méthylique, le trichlorosilane, etc. peuvent être employés seul comme matière première, ou mélangés aux  $\text{SiCl}_4$ .

### II.1.1 Dimension des particules et structure

Les particules primaires d'Aérosil sont extrêmement petite; de l'ordre de quelques nanomètres, et est donc à peine imaginable.

En raison de la finesse des particules, la microscopie électronique est la seule méthode directe pour déterminer la forme et la taille des particules. La microscopie électronique à transmission (TEM) offre une résolution exceptionnelle, mais fournit seulement une impression bidimensionnelle. Les particules sphériques apparaissent donc en tant que disques ronds.

Du point de vue applications techniques, la dispersibilité de l'Aérosil est d'une importance décisive dans la plupart des cas. En raison de l'agrégation ou de l'agglomération plus grande, la dispersibilité est naturellement plus difficile quand de plus petites particules primaires sont présentes. Par exemple, l'Aérosil 130 peut être dispersé plus facilement que Aérosil 200, et ce dernier alternativement plus facilement que l'Aérosil 300. En outre, l'Aérosil hydrophobe offre des avantages distincts par rapport à l'Aérosil hydrophile en ce qui concerne le dispersibilité.

La morphologie des particules dépend largement du temps de séjour dans la flamme: les particules dont la surface est importante correspondent à un temps de résidence très court est à un aspect rude (non lisse). Les particules dont le temps de séjour est important ont une surface lisse et sphérique. Le temps de séjour dans la flamme pour tous les types d'Aérosil correspond à quelques millisecondes [52].

### II.1.2 Les données physico-chimiques spéciales.

La stabilité à hautes températures de l'Aérosil hydrophile (jusqu' à 850°C sous une charge continue) est très importante, par exemple, quand l'Aérosil est employé pour l'isolation thermique. En comparaison avec l'Aérosil hydrophilique, les produits d'Aérosil hydrophobes ont une température de stabilité plus basse en raison de leur contenu de carbone

**Tableau 3:** données physico-chimiques spéciales concernant l'Aérosil [52].

Indice de réfraction	1.46
Hydrosolubilité (PH 7,25°C)	150 mg/l
Poids spécifique	2.2 g/cm <sup>3</sup>
Capacité thermique, C <sub>P</sub> <sup>1</sup> de L'Aérosil 200	10°C: 0.79 J/gK 50°C: 0.85 J/gK
Coefficient d'adsorption molaire pour des groupes de silanol libre (3650 cm <sup>-1</sup> )	(4.4 ± 0.4) x 10 <sup>5</sup> cm <sup>2</sup> /mol
température de Stabilité d'Aérosil hydrophile	850°C
La température d'inflammation d'Aérosil hydrophobe selon DIN 51 7942	Aérosil R972 : 550°C Aérosil R972 : 550°C Aérosil R974 : 530°C Aérosil R805 : 480°C Aérosil R812 : 460°C Aérosil R202 : 440°C
Stabilité	
En ce qui concerne les acides	excellente
En ce qui concerne l'ammoniaque 5%	légère
En ce qui concerne la solution d'hydroxyde de sodium 5%	très légère
En ce qui concerne les agents d'oxydation	excellente
En ce qui concerne les agents réducteurs	excellente

### II.1.2.1 Solubilité.

Bien que le quartz soit considéré comme étant pratiquement insoluble dans l'eau à la température ambiante [53], il se dissout réellement par environ 0,015 % à la température ambiante et à un pH de 7. Ce rapport s'applique également pour tous les types d'Aérosil hydrophiles dans l'état d'équilibre. Cependant, la dynamique du processus de dissolution diffère considérablement: tandis que le quartz atteint seulement la valeur d'équilibre après de longs temps de contact, les types d'Aérosil forment rapidement les solutions sursaturées en raison de leur nature finement divisée et de leur caractère amorphe [53].

### II.1.3 Pureté

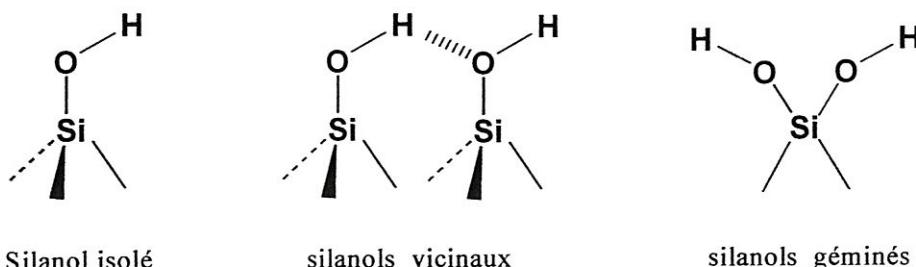
Pendant l'hydrolyse à la flamme, le seul sous-produit qui se développe est le chlorure d'hydrogène gazeux, qui peut être presque entièrement séparé du jet solide de la matrice. Le résultat est un produit de grande pureté. Par exemple, le contenu  $\text{SiO}_2$  dans Aérosil est 99,8 % [52].

### II.1.4 Surface et chimie de surface des silices

Les particules de silice peuvent être considérés comme des polymères d'acide silicique, constitués de tétraèdre de  $\text{SiO}_4$  interconnectés. À la surface plusieurs espèces chimiques sont présentes et jouent un rôle important dans les interactions de la silice avec d'autres composés. L'étude de la surface de la silice consiste à déterminer le type d'espèces présentes en surface et à les quantifier, ainsi qu'à déterminer les quantités d'eau physisorbées.

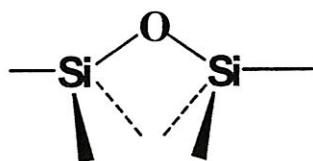
#### II.1.4.1 Groupement chimique de surface des silices

À la surface, la structure de la silice se termine soit par un groupement siloxane  $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$  où l'oxygène est la surface, soit par groupement silanol  $\text{Si}-\text{OH}$ . Il existe trois types de silanole représentés sur la figure 16 [54].



**Figure 16:** Les groupements silanols présents à la surface de la silice

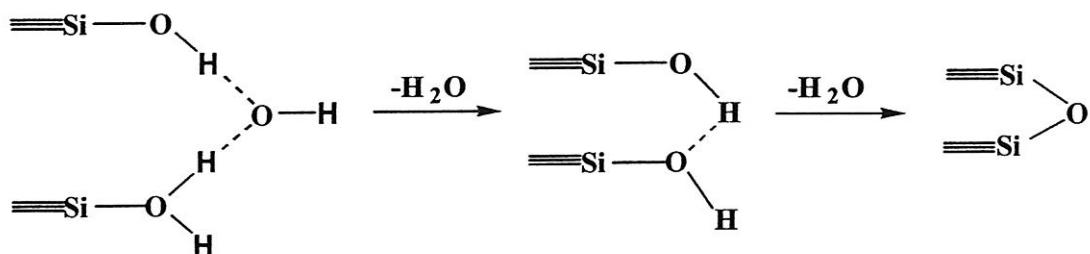
Les groupements siloxanes (Figure 17) ne jouent aucun rôle dans les phénomènes d'adsorption ni dans la réactivité de la surface, par contre en présence d'eau les liaisons siloxanes sont susceptibles de s'hydrolyser pour former des groupements silanols. L'eau qui est toujours présente à la surface de la silice, même après séchage, peut donc non seulement être physisorbée à la surface de la silice, mais également réagir avec les groupements siloxanes de surface, lors du processus de réhydroxylation de la silice [54].



**Figure 17:** Groupement siloxane

#### II.1.4.2 Déshydratation et déshydroxylation

Les termes de déshydratation et de déshydroxylation sont souvent confondus dans la littérature car ces deux processus sont difficiles à dissocier. Lors d'une élévation de température, la déshydroxylation représente la condensation de groupements hydroxyles pour former une liaison siloxane Figure 18



**Figure 18:** réactions de déshydroxylation et de déshydratation [55]

La température à laquelle la déshydratation est complète est difficile à déterminer sans ambiguïté. Celle-ci dépend de la porosité, de la taille et de la morphologie des pores et diffère suivant les auteurs. Iler [56] parvient à la conclusion que les molécules d'eau sont complètement éliminées sous vide à température ambiante ou à 150°C à pression atmosphérique. Pour lui, comme pour Gregg et Sing [57], la meilleure façon est le séchage sous vide à basse température car cela n'affecte pas les groupements hydroxyles de surface. De Boer montre qu'à 120°C sous pression atmosphérique toute l'eau physisorbée est déjà éliminée, mais qu'à 110°C la silice

retient encore de l'eau si l'aire est humide. Pour Okkerse l'élimination de l'eau peut se faire à 120°C que si la silice ne contient pas de micropores, autrement elle peut retenir l'eau jusqu'à 180°C [58] pour des silices non microporeuses on peut donc estimer que la déshydratation est complète entre 120°C et 150°C. Au delà de ses températures commence la déhydroxylation

Le processus de réhydroxylation a lieu en deux étapes. Les molécules d'eau s'adsorbent dans un premier temps sur les silanols, puis cette eau adsorbée va réagir avec un groupement siloxane pour former deux nouveaux groupements silanols. Les silices qui ont été exposées à des températures supérieures à 400°C ne peuvent se réhydroxyler spontanément, il est alors nécessaire de les placer dans l'eau à température ambiante pour qu'elle soient complètement réhydroxylées. Plus la silice a été déhydroxylée, plus le temps nécessaire à la réhydroxylation sera long. Ce temps peut cependant être diminué en utilisant de l'eau à ébullition, mais il faut alors prendre garde aux changements de structure ou de surface spécifique qui peuvent intervenir pour certaines silices sous l'effet d'un tel traitement hydrothermal. Par exemple une silice déhydroxylée à 900°C pendant 10 heures demande plusieurs années pour être complètement réhydroxylée dans de l'eau à température ambiante, mais seulement 60 heures dans de l'eau bouillante [55,56,57]. Le fait que la silice puisse se réhydroxyler sans présence d'eau lorsque le traitement thermique est inférieur à 400°C s'explique par le nombre de silanols restants suffisant à l'adsorption des molécules d'eau

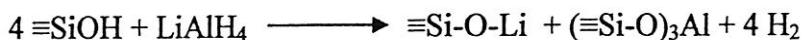
#### II.1.4.3 Détermination des groupements Silanols

En raison de la capacité de réaction des groupements de silanol, ces groupes peuvent être déterminés quantitativement par de diverses méthodes. Dans la littérature, principalement les méthodes suivantes sont décrites pour déterminer la concentration de SiOH: [52]

- Recuit de séchage d'Aérosil
- Chloration de  $\equiv \text{SiOH}$
- Conversion de  $\equiv \text{SiOH}$  avec du phényle de lithium, avec du diazométhane, et avec des halogénures d'alkylmagnesium.
- Conversion de  $\equiv \text{SiOH}$  avec  $\text{B}_2\text{H}_6$ .
- conversion de  $\equiv \text{SiOH}$  avec  $\text{LiAlH}_4$ .
- Spectroscopie infrarouge.

### **II.1.4.3.1 Détermination de la concentration en groupements silanols à la surface de l'Aérosil par LiAlH<sub>4</sub>**

La conversion d'Aérosil sec (1 h, 100°C, < 10<sup>-2</sup> mbar) avec LiAlH<sub>4</sub> est l'une des méthodes les plus exactes et les plus simples pour la détermination de la concentration de SiOH à la surface d'Aérosil:



En mesurant la quantité de l'hydrogène dégagé par la réaction, et comme le montre clairement la réaction; la demi-concentration moléculaire de l'hydrogène dégagé sera la concentration moléculaire des groupements silanols existant à la surface de l'Aérosil.

### **II.1.4.3.2 Détermination de la concentration de Si-OH à la surface de l'Aérosil par échange isotopique des OH par OD**

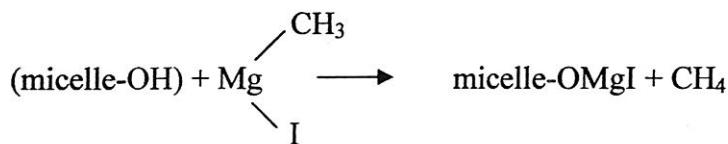
Cette méthode, qui touche tous les groupements OH<sup>-</sup> de la surface, consiste à faire passer de la vapeur d'eau lourde sur la substance dégazée sous vide. Les hydrogènes des hydroxyles sont remplacés par le deutérium OH → OD. On évacue ensuite sous vide à température déterminée, l'excès d'eau lourde est retenu par la substance. On fait ensuite passer de nouveau la vapeur d'eau sur l'échantillon ce qui provoque l'échange isotopique inverse OD → OH et l'eau s'enrichit en eau lourde. De la concentration en deutérium de cette eau on en déduit la quantité des protons échangeables situés à la surface de la substance [59].

### **II.1.4.3.3 Détermination de la concentration de Si-OH dans la surface de l'Aérosil par méthylisation des groupements OH**

On emploie pour cela un agent très actif comme le diazométhane à l'état gazeux. Les hydroxyles sont remplacés par des groupements méthoxyles (-OCH<sub>3</sub>) qu'on dose par la méthode de Zeissel utilisée en chimie organique. Seuls les OH à caractère acide sont méthylisés. L'efficacité de cette méthode est diminuée avec l'élévation du pH [59].

### **II.1.4.3.4 Détermination de la concentration de Si-OH dans la surface de l'Aérosil en dosant les hydroxyles par la réaction de Grignard**

Elle consiste à traiter la substance par un organomagnésien



On mesure le volume du méthane dégagé. Dans le cas des substances naturelles comme les kaolins Fripiat obtient un premier dégagement du méthane à froid. Puis il élève ensuite la température à 80°C environ, où il constate un nouveau dégagement du méthane par action de l'organomagnésien sur les OH de la surface. Seul, ce second dégagement est caractéristique de l'argile étudié. [59]

### II.1.5 Mécanisme d'épaisseur.

L'Aérosil est un excellent thixotrope dans les solvants polaire et semi-polaires, cela est due à la formation des liaisons hydrogène entre les agrégats adjacents.

Cette liaison réversible est facilement rompue avec une simple agitation mécanique et reconstruit si l'agitation cesse. La liaison hydrogène est plus efficace s'il n'existe aucune autre fonction dans le système qui l'interrompre.

Dans les solvants non polaires, les liaisons hydrogènes peuvent avoir lieu [52].

### II.1.6 L'humidité et la perte au feu.

La silice fumée (Aérosil) contient deux sortes d'humidité :

- L'humidité physique : cette humidité est évacuée avec le séchage à 105°C pendant deux (02) heures. La perte due au séchage pour l'Aérosil hydrophile est supérieure à 2,0% et supérieure à 0,5% pour l'Aérosil hydrophobe.
- L'humidité chimique : est évacuée par un traitement thermique à 1000°C pendant deux (02) heures. La perte au feu est supérieure à 2,5% pour l'Aérosil hydrophile. Pour l'Aérosil hydrophobe la perte doit être supérieure. Elle est fonction du traitement de surface spécifique.

### II.1.7 Modification de la surface spécifique de l'Aérosil.

La surface spécifique de la silice fumée peut être modifiée par une réaction des groupements silanols avec les groupements silanes pour produire l'Aérosil de surface spécifique variable [52]

#### II.1.7.1 Aérosil en tant qu'acide

L'Aérosil est un acide très faible. Les données dans la littérature se rapportant à la force acide de SiO<sub>2</sub> pur, changent considérablement, les calculs faits par R. Fahn et ces collaborateurs

sur des dispersion de l'Aérosil donne :  $pK_s = 9,46$ , et avec la prétention que en un litre de dispersion de  $\text{SiO}_2$  150 mg sont dissoutes sous forme  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , une valeur de pH de 6,1 est trouvée

## II.2 Tetraethoxysilane TEOS

Appelé Orthosilicate de tétraéthyle ; silicate d'éthyle ; Silicate de tétraéthyle de formule moléculaire :  $\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$  /  $\text{Si}(\text{OCH}_2\text{CH}_3)_4$  et dont les propriétés physico-chimique sont les suivantes :

- Pression de vapeur à 20 °C : 11.8 mm, 60 °C : 12 mm, 108 °C : 200 mm
- $\Delta H_{\text{vap}} = 11,0 \text{ Kcal/mole}$
- Coefficient de conductivité: 4,0
- Chaleur Spécifique: 0,55 cal/g/degré
- Température critique: 616 °C
- Constante diélectrique: 4,1
- Moment dipolaire: 1,63

## II.3 Tetramethoxysilane TMOS

Appelé aussi tétraéthylorthosilicate de formule moléculaire  $\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Si}$  /  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  et dont les propriétés physico-chimique sont les suivantes :

- $\Delta H_{\text{vap}} = 11,25 \text{ Kcal/mole}$
- $\Delta H_{\text{form}} = 300 \text{ Kcal/mole}$
- $\Delta H_{\text{comb}} = 694 \text{ Kcal/mole}$
- Moment dipolaire: 1,75 debye
- Pression de vapeur, à 25 °C degré : 12 mm

## Conclusion

Les matières de départ (précurseurs) utilisées dans ce travail sont la poudre de silice fine de taille nanométrique (Aérosil OX 50 de taille moyenne des particules 40 nm environ) et les alcoxydes de silice  $\text{M}(\text{OR})_n$  à savoir le tétraethoxysilane (TEOS :  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ ) et le tétramethoxysilane ( $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ ).

La synthèse des gels simples et composites à base de ces précurseurs sera bien détaillée dans le chapitre IV (Elaboration et caractérisation des xérogels)

---

*CHAPITRE III*  
*TECHNIQUES*  
*EXPERIMENTALES*

---

### III.1 Analyse thermique

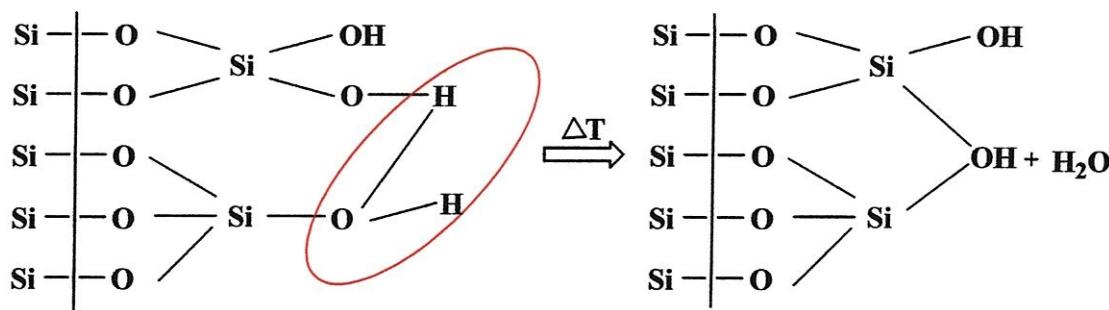
#### III.1.1 Analyse thermogravimétrique

L'analyse thermogravimétrique TGA est une technique dans laquelle la masse d'une substance est contrôlée en fonction de la température ou du temps lorsque l'échantillon est soumis à un programme de température ou de temps dans une atmosphère contrôlée. Au cours d'une expérience de thermogravimétrie, la variation du poids (de la masse) d'un échantillon est mesurée durant un programme de température donné. Un changement de masse se produit lorsque, par suite d'une réaction thermique de l'échantillon, des substances volatiles ont été formées, par exemple de l'eau (sous forme de vapeur), du gaz carbonique et des substances semblables. Selon l'atmosphère, des oxydations peuvent également se produire à côté de décompositions. Les mesures sont effectuées à l'aide d'une thermobalance, chaque accident dans le thermogramme correspond à une réaction donnée et peut être attribué à la formation d'une substance donnée.

La thermogravimétrie est la méthode la plus utilisée pour étudier la cinétique des réactions d'oxydation à haute température. En effet, pour qu'une réaction puisse être étudiée de cette manière, il faut qu'elle s'accompagne d'une variation de masse de l'échantillon. La thermogravimétrie vraie est l'association de la pesée continue de substances participant à une réaction donnée avec une variation linéaire de la température de ces substances en fonction du temps. Dans le cas d'une oxydation, on note une prise de masse de l'échantillon qui fixe de l'oxygène. En outre, ce type d'étude n'est réalisable qu'entre un réactif gazeux et un réactif solide. Les solides étant généralement moins volatils que les liquides, on comprend que la thermogravimétrie soit surtout employée pour étudier les réactions des solides [60].

Plusieurs auteurs ont déterminé le taux d'hydroxyles à la surface des particules de silice par analyse thermogravimétrique (ATG, figure 20 a). En effet, grâce à cette méthode, on peut suivre la perte de masse des particules de silice en fonction de la température. Cette perte de masse est attribuée à deux phénomènes :

- L'évacuation de l'eau adsorbée en surface par augmentation de la température jusqu'à 150 à 200°C.
- La condensation des silanols de surface, donnant lieu au dégagement d'une molécule d'eau pour le départ de deux – OH (Figure 19).

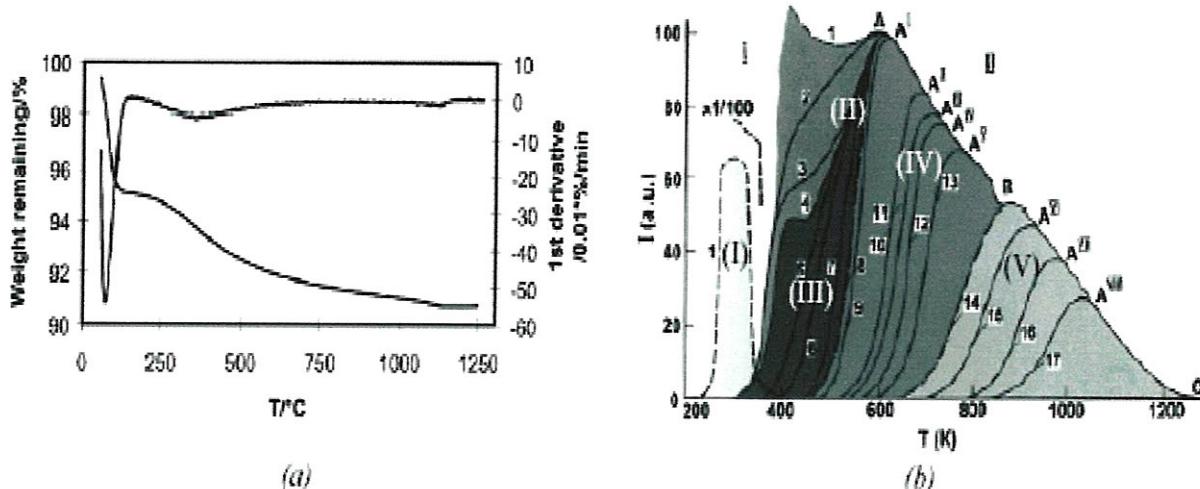


**Figure 19:** Déshydroxylation thermique d'une silice.

Une étude plus systématique a été effectuée par Zhuravlev, pour une même silice, sur les pertes de masses par ATG en fonction du traitement sous-vide préalable à l'essai (Figure 20 b). Il a ainsi pu montrer le départ successif de chaque espèce en fonction de la température :

- \* Zone (I) : départ de l'eau libre,
- Zone (II) : départ de multicouches d'eau adsorbée à la surface de la silice,
- Zone (III) : départ de la monocouche adsorbée à la surface de la silice,
- Zone (IV) : condensation des groupes OH vicinaux,
- Zone (V) : condensation des groupes OH isolés.

La difficulté liée à l'utilisation de cette technique est donc de réussir à distinguer la perte de masse provenant de l'eau adsorbée à la surface de la silice de celle issue de la condensation des silanols.



**Figure 20:** (a) Courbe obtenue par ATG sur un gel de silice et (b) thermogrammes pour une silice S-79 sous différentes conditions expérimentales.

Le nombre de silanols détectés par RMN sur les silices est généralement plus élevé que le nombre déduit par ATG. En effet, par RMN, on détecte tous les silanols, y compris les silanols internes, alors que par ATG, les silanols de surface sont principalement révélés.

### III.1.2 L'Analyse thermique différentielle

L'ATD a été imaginée par **Roberts-Austen** en 1899. Le principe de cette méthode consiste à suivre l'évolution de la différence de température ( $\Delta T$ ) entre l'échantillon étudié et un corps témoin inerte, c'est-à-dire dépourvu d'effets thermiques dans le domaine de température étudié [59].

L'analyse thermique est la première méthode physique qui fut utilisée pour la recherche et la détection des changements de phases au cours de l'évolution d'un système chimique par variation de température. C'est une méthode calorimétrique, puisqu'elle met à profit les effets thermiques, positifs ou négatifs selon les cas, qui accompagnent ces changements.

Pour les mélanges, une détection des constituants n'est pas toujours réalisable car de nombreuses limitations empêchent l'ATD d'être une méthode générale d'analyse quantitative :

- 1) Chevauchement des accidents caractéristiques.
- 2) Réactions chimiques entre constituants solides du mélange.
- 3) Apparition d'une phase liquide qui entraîne une réaction secondaire avec les autres corps.
- 4) Influence de certaines impuretés sur la forme et la position des accidents.

L'intérêt de l'ATD pour l'étude des matériaux silicatés porte sur trois points essentiels :

- La mise en évidence des phénomènes de transition de phases.
- L'identification des phases cristallines mises en jeu après interprétation des phénomènes endothermiques ou exothermiques enregistrés à des températures caractéristiques.
- L'évaluation de la température de cuisson du matériau étudié en fonction des phases apparues.

L'Analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par la matière pendant les transformations physiques ou chimiques. On enregistre la différence de température entre l'échantillon et un corps de référence thermiquement inerte, du moins dans le domaine de température exploré. Tous changements de phases, cristallisations ou réactions chimiques qui consomment ou libèrent de la chaleur au sein de l'échantillon font naître une différence de température entre celui-ci et son environnement. Cette différence atteint son maximum quand la vitesse de production ou de consommation de la chaleur par l'échantillon

cesse d'être supérieure à la vitesse d'échange de chaleur entre l'échantillon et son environnement. Elle diminue ensuite plus au moins lentement, jusqu'à ce que l'équilibre des températures soit de nouveau atteint [61].

En dehors de l'aspect identification des espèces, l'ATD rend des services dans l'étude des comportements des minéraux vis-à-vis de la chaleur. Les changements de structure sont ainsi mis en évidence par recouplement avec les autres méthodes physico-chimiques (notamment la Diffraction de rayons X avant et après ATD).

### III.1.2.1 L'aire du pic en analyse thermique différentielle

Jusqu'aux années 40, il était admis que l'aire du pic d'ATD était à peu de chose près, proportionnelle à l'effet thermique du phénomène étudié. Ce n'est que dans les années 50 que fut établie l'équation de Kerr et Kulp [61]:

$$m\Delta H = gl \int_a^b \Delta T dt \quad (6)$$

Dans cette formule, l'intégrale représente l'aire du pic (figure 21) et  $gl$  une constante de proportionnalité, avec:

$m$  la masse de matière réagissante;

$\Delta H$  la variation d'enthalpie par gramme de la matière réagissante;

$\Delta T$  la différence de température entre échantillon et témoin;

$t$  le temps;  $t_a$  et  $t_b$  correspondent au début et à la fin du pic, respectivement.

Le terme  $gl$  est un coefficient de transfert de chaleur ( $\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ) que l'on peut décomposer en deux paramètres:  $l$  conductivité thermique ( $\text{cal.deg}^{-1}.\text{s}^{-1}.\text{cm}$ ) et  $g$  coefficient de forme géométrique qui a pour dimension une longueur.

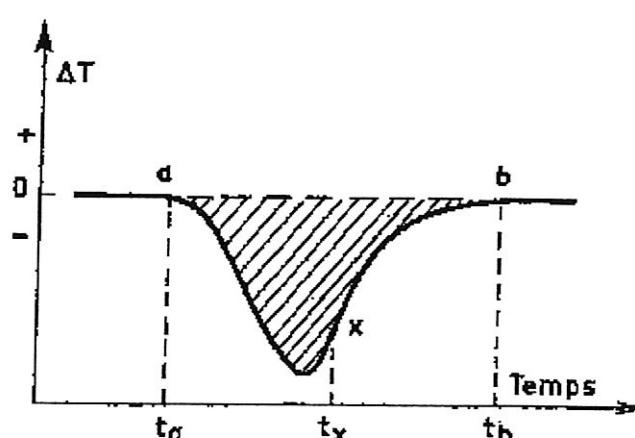


Figure 21: Pic ATD d'une réaction endothermique.

La partie hachurée est la surface qui correspond à l'intégrale de l'équation (6). Au point a l'échantillon et le corps de référence sont supposés être à la même température. Ensuite la réaction endothermique qui a pour siège l'échantillon, se déclenche. Quand elle est terminée, la différence de température diminue progressivement pour devenir nulle en b. Lorsque l'échantillon et le corps de référence sont de même masse on peut alors admettre que leurs chaleurs spécifiques sont voisines et susceptibles d'être confondues (surtout si on utilise le corps de référence pour diluer l'échantillon). De même, en utilisant des creusets identiques, l'échantillon et le corps témoins ont des géométries semblables, et on peut là aussi, admettre que leurs conductibilités thermiques  $l$  sont voisines ainsi que leurs coefficients de transfert de chaleur  $g$ . Dans ces conditions, l'équation (6) peut se mettre sous la forme:

$$m\Delta H = K \int_b^a \Delta T dt \quad (7).$$

$\Delta H$  (endothermique) doit être compté ici négativement, car  $\Delta T$  qui représente  $(T_1 - T_2)$  prend une valeur négative.  $T_1$  et  $T_2$  sont les températures respectives de l'échantillon et du témoin au temps  $t = t_x$ ;  $K$  est le coefficient de transfert de chaleur pour l'échantillon, et il peut être décomposé en les termes  $g$  et  $l$  ci-dessus mentionnés [61].

L'équation (7) indique essentiellement que la surface du pic est proportionnelle à la masse de matière réagissante, pour un phénomène thermique déterminé ( $\Delta H$ ) et un appareillage donné ( $g$ ). Par contre cette proportionnalité changera, si d'un échantillon à l'autre, la conductibilité thermique ( $l$ ) varie.

Toutefois, il faut admettre que des simplifications importantes ont été introduites. La température n'est pas uniforme dans l'échantillon et dans le corps de référence. Les coefficients de transmission  $K$  concernant l'échantillon et le témoin ne peuvent être confondus que si la géométrie des deux cellules, leur remplissage et leurs propriétés thermiques sont rigoureusement identiques. Enfin les chaleurs spécifiques de l'échantillon et du corps témoins sont toujours plus ou moins différentes [61].

Le choix du corps de référence doit être judicieux afin que les valeurs de diffusibilité soient pratiquement les mêmes pour l'échantillon et le témoins. Du reste, cette différence, même petite, évolue avec la température, et il en résulte une dérive de la ligne de base.

### III.1.3 Instrumentation

Les différents échantillons sont caractérisés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées sous balayage d'air.

Les différents phénomènes thermiques et variations de masses sont simultanément mesurés au moyen d'un appareil de type shumadzu DTG 60 (figure 22) les échantillons sont placés dans des petits creusets en platine (figure 23) les expérimentations sont réalisées de 25 à 1000 °C avec une vitesse de chauffe de 10 °C / min.



**Figure 22:** Appareil d'analyse thermique différentielle et thermogravimétrie, couplées de type shumadzu DTG 60

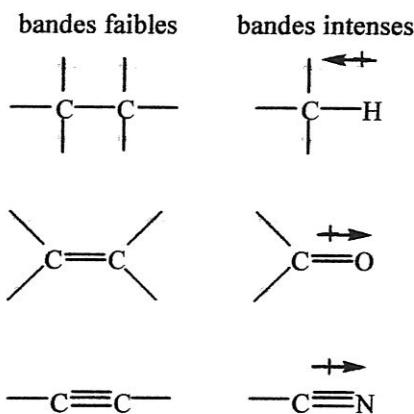


**Figure 23 :** Four de la TGA 60 et emplacement des creusets.

### III.2 Spectroscopique infrarouge

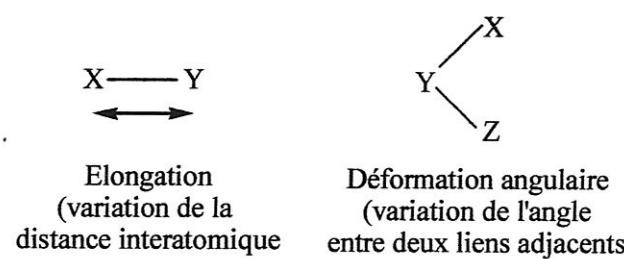
La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (ou FTIR : Fourier transforme infrared spectroscopy) est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

De nombreuses molécules organiques ou inorganiques possèdent des modes de vibrations moléculaires dans le domaine infrarouge allant de  $200\text{ cm}^{-1}$  à  $6000\text{ cm}^{-1}$ . Les modes de vibrations des molécules sont généralement de deux types: vibration d'allongement (symétrique et asymétrique) ou vibration de déformation. Parmi celles-ci, seules sont observées en infrarouge celles qui entraînent des variations périodiques du moment dipolaire de la molécule. Par conséquent, la vibration de liens polarisés donnera lieu à des bandes intenses, alors que les bandes de liens non polarisés seront peu ou pas visibles [62].



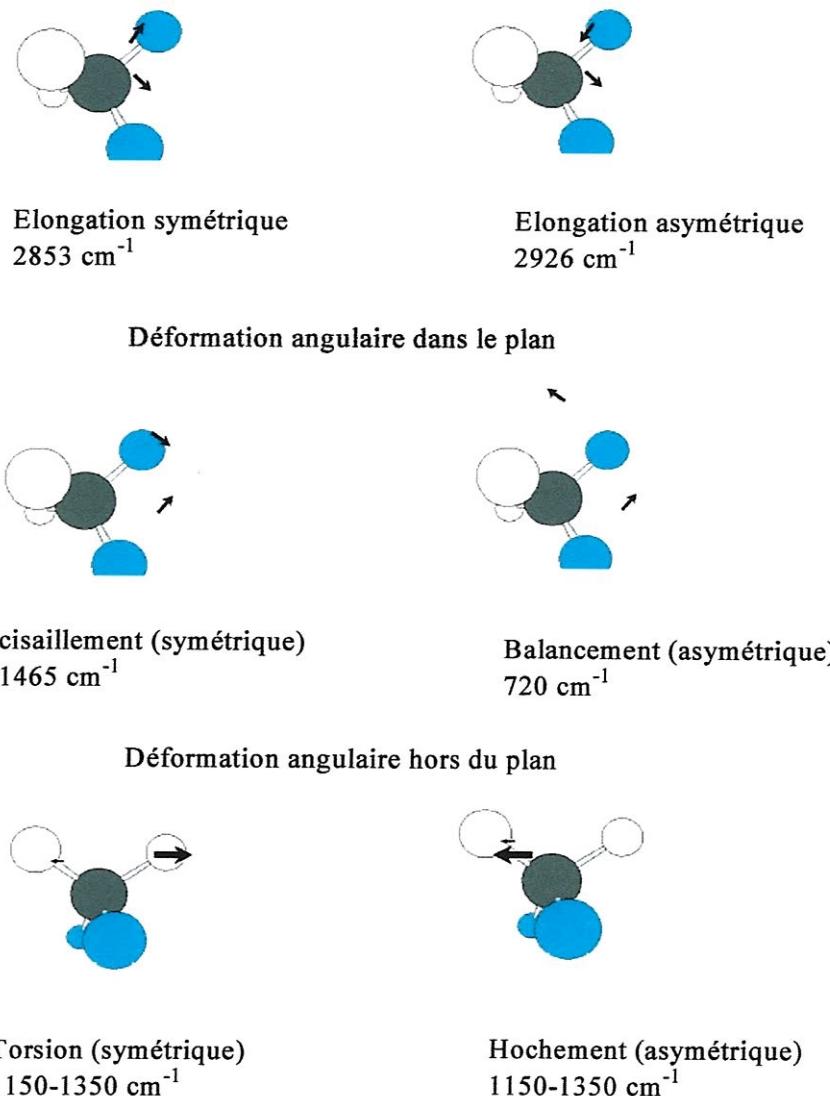
Modes vibrationnels:

Types simples:



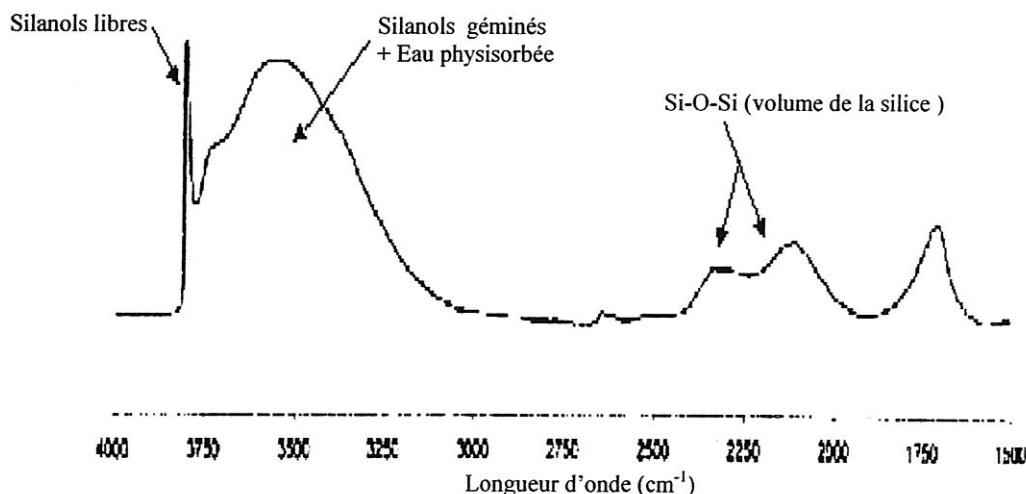
Les groupes d'atomes où au moins deux atomes sont identiques ont deux modes d'elongation et deux modes de déformation angulaire c-à-d symétrique et asymétrique. De plus, les déformations angulaires peuvent être dans le plan ou hors du plan.

**Exemple:** Modes vibrationnels du groupement méthylène ( $\text{CH}_2$ ) [62].



**Figure 24:** Modes vibrationnels

La spectroscopie est la technique la plus couramment utilisée pour analyser les surfaces de silice. Elle peut être employée par exemple pour caractériser les surfaces non modifiées (étude de l'adsorption à la surface de la silice, influence du traitement thermique et de la réhydroxylation ou modifiées par greffage de silanes). La figure 25 présente le spectre infrarouge typique d'une silice de pyrohydrolyse. Les bandes d'adsorption correspondant aux groupements hydroxyles sont toutes comprises entre 3000 et 3750 cm<sup>-1</sup>. Le pic assez étroit aux alentours de 3750 cm<sup>-1</sup> est attribué aux silanols libres (isolés et géminés), tandis que les silanoles vicinaux et l'eau physisorbée se caractérisent par une large bande d'adsorption entre 3000 et 3750 cm<sup>-1</sup>.



**Figure 25:** Spectre infrarouge d'une surface de silice de pyrohydrolyse ( $S = 325 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) [57].

### III.2.1 Instrumentation

Pour observer les bandes d'absorption correspondant aux composés présents dans nos xérogels nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier, de type Perkin Elmer «spectrum one» (figure 26)

Les échantillons sont préparés selon deux méthodes dépendant de leur nature, solide ou liquide :

- Dans le cas des échantillons sous forme de poudre, nous réalisons des pastilles en ajoutant à environ 300 mg de KBr, un prélèvement d'environ 1 mg de l'échantillon ( $\approx 0,3\%$ ). Cette technique peut néanmoins engendrer un phénomène de diffusion plus important pour les valeurs élevées du nombre d'onde si la pastille n'est pas parfaitement transparente.
- Pour les échantillons liquides (TEOS, TMOS, Ethanol, Méthanol), nous prélevons une goutte que nous plaçons entre deux plaques de KBr.



**Figure 26:** Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

### Conclusion

La synthèse d'un gel à partir d'alcoxyde de silicium fait intervenir deux réactions : hydrolyse et condensation.

Leur simultanéité explique les difficultés rencontrées pour décrire les processus mis en jeu au cours de la gélification. Leurs cinétiques dépendent de façon critique de nombreux paramètres réactionnels. Nous avons vu en littérature qu'il y a une corrélation directe entre les vitesses des réactions et les propriétés des matériaux obtenus. Ceci explique l'effort porté depuis quelques années sur la compréhension du processus de polymérisation : effort qui se traduit par la diversité des techniques mises en œuvre pour l'étudier.

Ainsi, deux techniques expérimentales sont proposées dans ce travail, à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (RTIR) et l'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie (TG) afin de suivre l'évolution structurale des gels.

---

*CHAPITRE IV*

*ELABORATION ET*

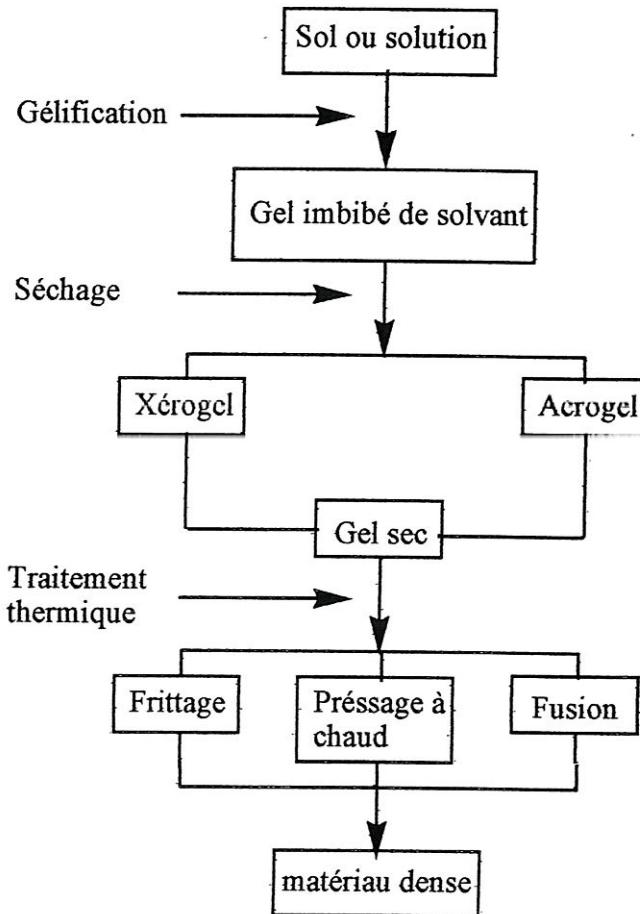
*CARACTÉRISATION DES*

*XÉROGELS*

---

#### IV.1 Elaboration et caractérisation des xérogels simples

Les étapes nécessaires pour préparer un xérogel par le procédé sol-gel sont montrées par la figure 27.

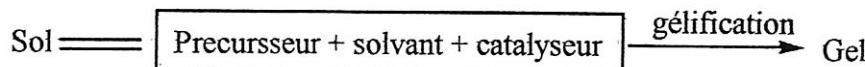


**Figure 27:** Etapes suivies pour obtenir un matériau dense par le procédé sol-gel

Les produits chimiques qui sont à la base du procédé sol-gel peuvent être classés en trois familles principales :

- Précurseurs,
- Solvants,
- Catalyseurs.

Ces composés chimiques sont nécessaires pour permettre d'obtenir le gel à partir du sol, comme schématisé ci-dessous :



Dans notre travail, nous avons utilisé les produits suivants pour élaborer les sols :

- Tétramethoxysilane (TMOS) : comme précurseur, de formule brute  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ . Nous avons utilisé un TMOS produit par la société Merck-Schuchardt avec une pureté > à 98 %. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivants :

- Masse volumique apparente en  $\text{g/cm}^3$  :  $\rho = 1,032$
- Masse molaire en g :  $M_m = 152,22$
- $\text{pH} = 5$

Le TMOS est bien soluble dans l'alcool, parent : le méthanol.

- L'éthanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) : comme solvant : ses propriétés physico-chimiques sont :

- densité apparente en  $\text{g/cm}^3$  :  $\rho = 0,79$
- masse molaire en g/mol :  $M_m = 32,04$
- pression critique en bar :  $P_c = 79,3$
- température critique en °C :  $T_c = 240$

Nous avons utilisé un éthanol produit par la société Bolab GmdH avec une pureté de 99.8 %

- L'ammoniaque ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) : comme catalyseur basique. Nous avons utilisé une solution commerciale d'ammoniaque à 28 % produite par la société Prolabo. Nous avons ensuite dilué cette solution dans l'eau distillée, pour avoir une concentration de 0.01N. Les propriétés physico-chimiques de cette ammoniaque sont :

- densité apparente en  $\text{g/cm}^3$  :  $\rho = 0,892$
- masse molaire en g ( $\text{NH}_3$ ) :  $M_m = 17,03$

- L'acide chlorhydrique (HCl) : comme catalyseur acide, ce dernier a été稀释 dans l'eau distillée, pour atteindre une concentration de 0,01N. Les propriétés physico-chimiques de l'acide chlorhydrique sont les suivantes :

- densité apparente en  $\text{g/cm}^3$  :  $\rho = 1,19$
- masse molaire en g :  $M_m = 36,47$

Avant de détailler la méthode d'élaboration de chaque type de gel, il est important de rappeler les différents paramètres intervenant dans le procédé sol-gel.

En utilisant les produits précédemment mentionnés, les réactions chimiques du procédé sol-gel sont les suivantes :



Le monomère  $\text{Si}(\text{OH})_4$  est instable et se polycondense spontanément :



Au cours de la synthèse des gels plusieurs paramètres influencent la qualité du produit obtenu.

1- le pourcentage volumique en TMOS : le précurseur doit être dilué dans le solvant (l'éthanol) en pourcentage volumique défini comme suit :

$$\% V = \frac{\text{Volume de TMOS pur}}{\text{volume de TMOS} + \text{volume de l'éthanol}} \%$$

Ce pourcentage dépend de la courbe de miscibilité.

2- la quantité d'eau ajoutée : cette quantité dépend du rapport n choisi, ce rapport étant défini par :

$$n = \frac{\text{Nombre de moles d'eau}}{\text{Nombre de moles de TMOS}}$$

3- La concentration du catalyseur : en général, avec une concentration plus forte dans un sol, la gélification est plus rapide. Elle joue aussi sur la densité du gel, les gels obtenus avec des concentrations fortes sont plus poreux que les gels obtenus avec des concentrations faibles [63].

#### **IV.1.1. Elaboration**

##### **IV.1.1.1 Gels basiques**

Les conditions d'élaboration et le mode opératoire pour avoir un xérogel sous forme de monolithe sont les suivantes :

- Pourcentage volumique en TMOS : 50 %
- Quantité d'eau ajoute :  $n = 0$
- Pourcentage volumique en éthanol : 50 %
- Concentration de l'ammoniac dans l'eau :  $10^{-2}$

La gélification a lieu après deux (02) heures à la température ambiante.

##### **IV.1.1.2 Gels acides**

Les conditions d'élaboration et le mode opératoire sont les suivants :

- Pourcentage volumique en TMOS : 50 %
- Pourcentage volumique en éthanol : 50 %
- Quantité d'eau ajoute :  $n = 0$
- Concentration de l'acide chlorhydrique dans l'eau :  $10^{-2}$

La gélification a lieu après un mois à la température ambiante et une semaine dans l'étuve à 50°C.

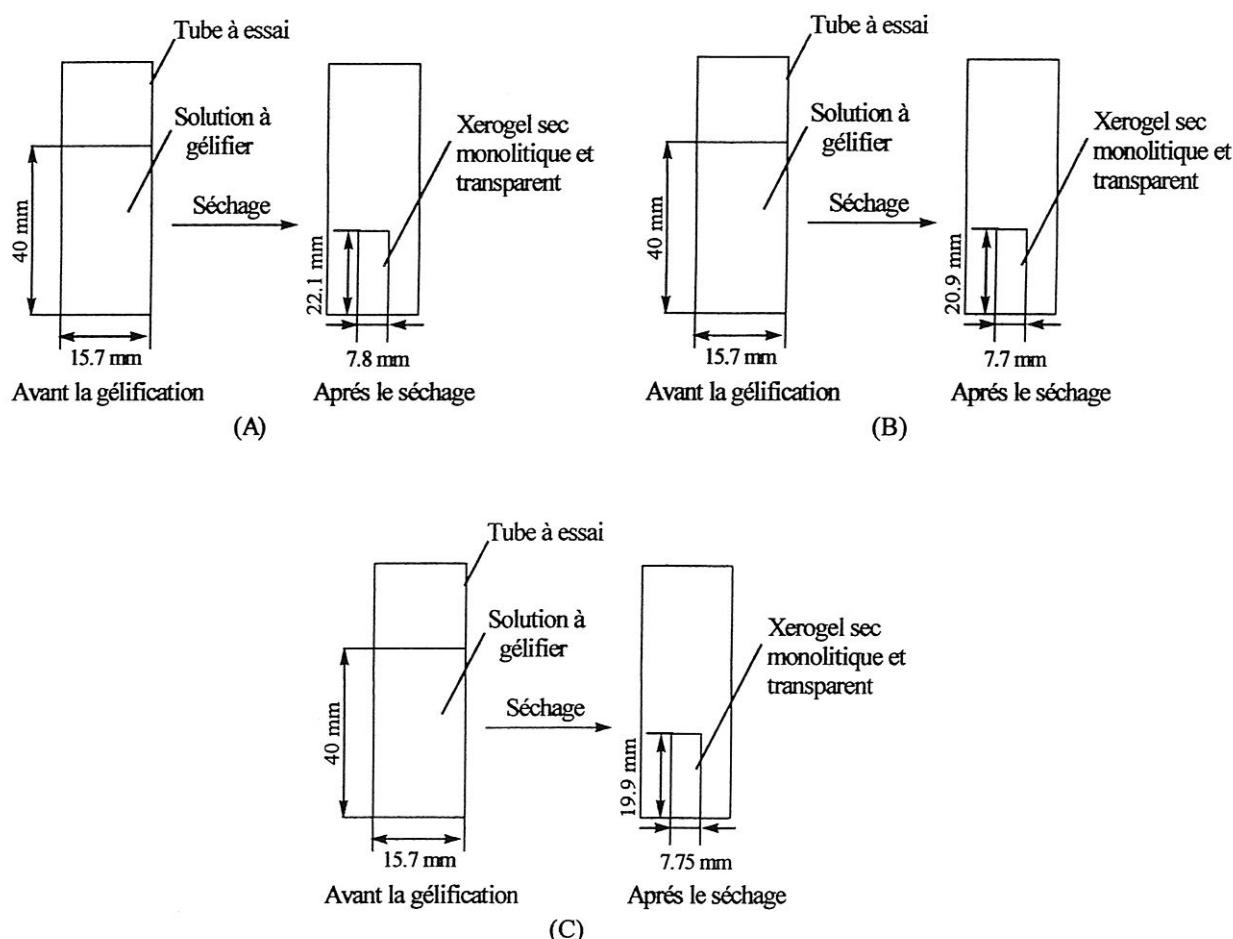
#### IV.1.1.3 Gels neutres

Les conditions d'élaboration et le mode opératoire sont les suivantes :

- Pourcentage volumique en TMOS : 50 %
- Pourcentage volumique en éthanol : 50 %
- Quantité d'eau ajoutée :  $n = 4$
- Concentration de l'acide chlorhydrique dans l'eau :  $10^{-2}$

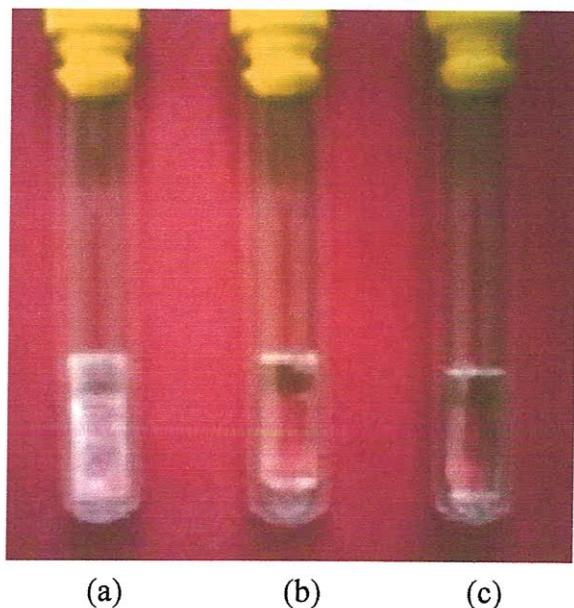
La gélification a lieu après deux jours à la température ambiante

Au cours du séchage, un retrait important survient dans les gels. Pour estimer l'importance de ce retrait, nous avons placé 8 ml de chaque solution dans 3 tubes à essai (diamètre intérieur 15,7 mm). La figure 28 montre la variation des dimensions des gels avant et après l'étape de gélification et de séchage.



**Figure 28:** variation des dimensions des gels avant et après gélification et séchage (A) : gel acide, (B) : gel basique, (C) : gel neutre.

Dans ce type d'élaboration et pour les trois gels, le séchage après la gélification est conventionnel et est effectué à l'air et dans l'étuve à 60 °C les gels obtenus sont représentés sur la figure 29.



**Figure 29:** Aspect des gels après séchage (a) : gel acide, (b) : gel basique, (c) : gel neutre

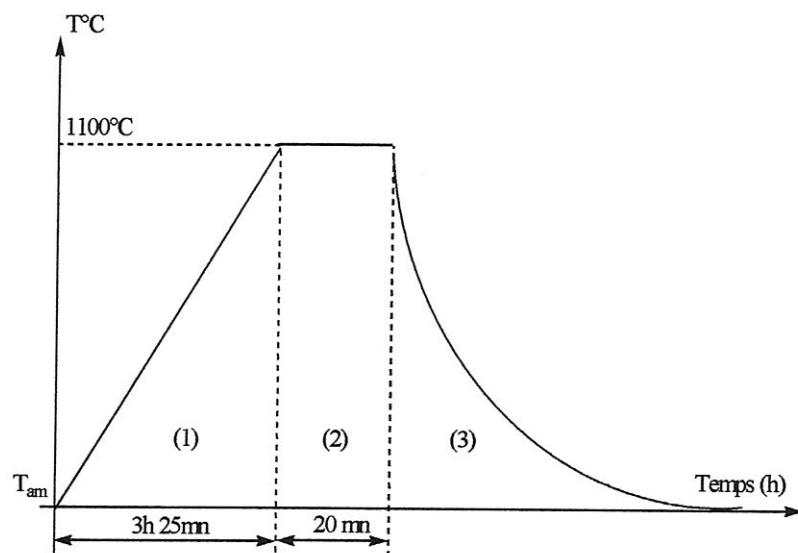
Le tableau ci-dessous regroupe l'ensemble des quantités des réactifs utilisés pour la préparation des trois gels

**Tableau.4.** Quantité de réactifs utilisés pour la préparation des gels acides, basiques et neutres.

Echantillons	TMOS (ml)	Ethanol (ml)	NH <sub>4</sub> OH (ml)(10 <sup>-2</sup> N)	HCL (ml) (10 <sup>-2</sup> N)	Eau Distillée (ml)	Agitation (min)
Gel basique	10	10	5	-	-	10
Gel acide	10	10	-	5	-	10
Gel neutre	10	10	-	-	5	10

#### IV.1.2 Traitement des xérogels

Les traitements thermiques ont été effectués dans un four électrique de traitement thermique de type SCM dans une atmosphère oxydante. Le programme utilisé est indiqué sur la figure 30, il est caractérisé par une faible vitesse de chauffe.



**Figure 30:** Programme utilisé au cours des traitements thermiques permettant la transformation d'un xérogel en matériau dense.

La première partie (1) du programme correspond à l'augmentation de la température jusqu'à  $200^{\circ}\text{C}$  ( $400^{\circ}\text{C}$ ,  $600^{\circ}\text{C}$ ,  $800^{\circ}\text{C}$ ,  $1000^{\circ}\text{C}$  et  $1100^{\circ}\text{C}$ ) ; ensuite dans la deuxième partie (2) la température reste constante pendant 20 mn. La fin du programme (3) consiste en un refroidissement à l'air des échantillons.



**Figure 31:** Gels présentant le phénomène de bloating

La procédure, décrite précédemment, nous a permis d'élaborer des matériaux solides pouvant servir de matrice renforcée. Mais nous n'avons pas pu éliminer les fissures qui apparaissent au fur et à mesure que la température augmente. Les températures élevées ( $\approx 1100^{\circ}\text{C}$ )

provoquent le phénomène de «bloating» : le gel devient comme une mousse et s'opacifie, voire figure 31.

#### IV.1.3 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges sont obtenus au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de type Perkin Elmer « spectrum one ». Les spectres sont enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'onde de  $400 \text{ cm}^{-1}$  à  $4000 \text{ cm}^{-1}$  et avec une résolution de  $4 \text{ cm}^{-1}$  et un nombre de balayage égale 10.

Les échantillons sont préparés selon deux méthodes dépendant de leur nature, solide ou liquide :

- Dans le cas des échantillons sous forme de poudre, nous réalisons des pastilles en ajoutant à environ 300 mg de KBr, un prélèvement d'environ 1 mg de l'échantillon ( $\sim 0,3\%$ ). Cette technique peut néanmoins engendrer un phénomène de diffusion plus important pour les valeurs élevées du nombre d'onde si la pastille n'est pas parfaitement transparente.
- Pour les échantillons liquides (TEOS, TMOS, Ethanol, Méthanol), nous prélevons une goutte que nous plaçons entre deux plaques de KBr.

Les spectres infrarouges sont interprétés en s'appuyant sur les spectres des réactifs seuls.

#### Résultats et discussions

Les spectres des échantillons préparés dans différents milieux et soumis à un traitement thermique à plusieurs températures sont donnés dans la figure 32. Les spectres de gels de silice présentent plusieurs régions de fréquence :

**A.  $4000 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$**  : Dans cet intervalle, les bandes sont principalement dues aux liaisons ou aux combinaisons des vibrations de Si-OH ou H<sub>2</sub>O [64,65,66]. La large bande d'absorption se compose généralement de superposition de modes [64,67,68] de liaisons suivantes :

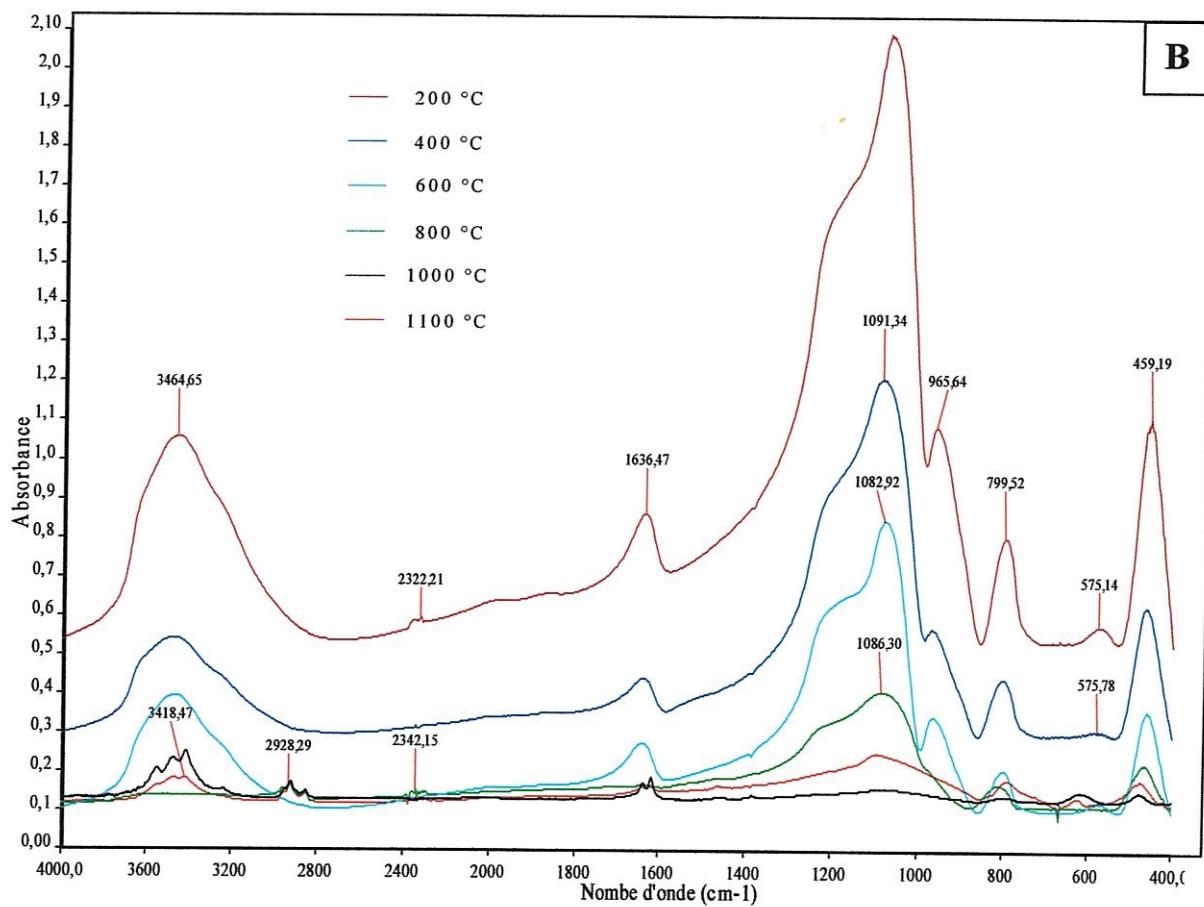
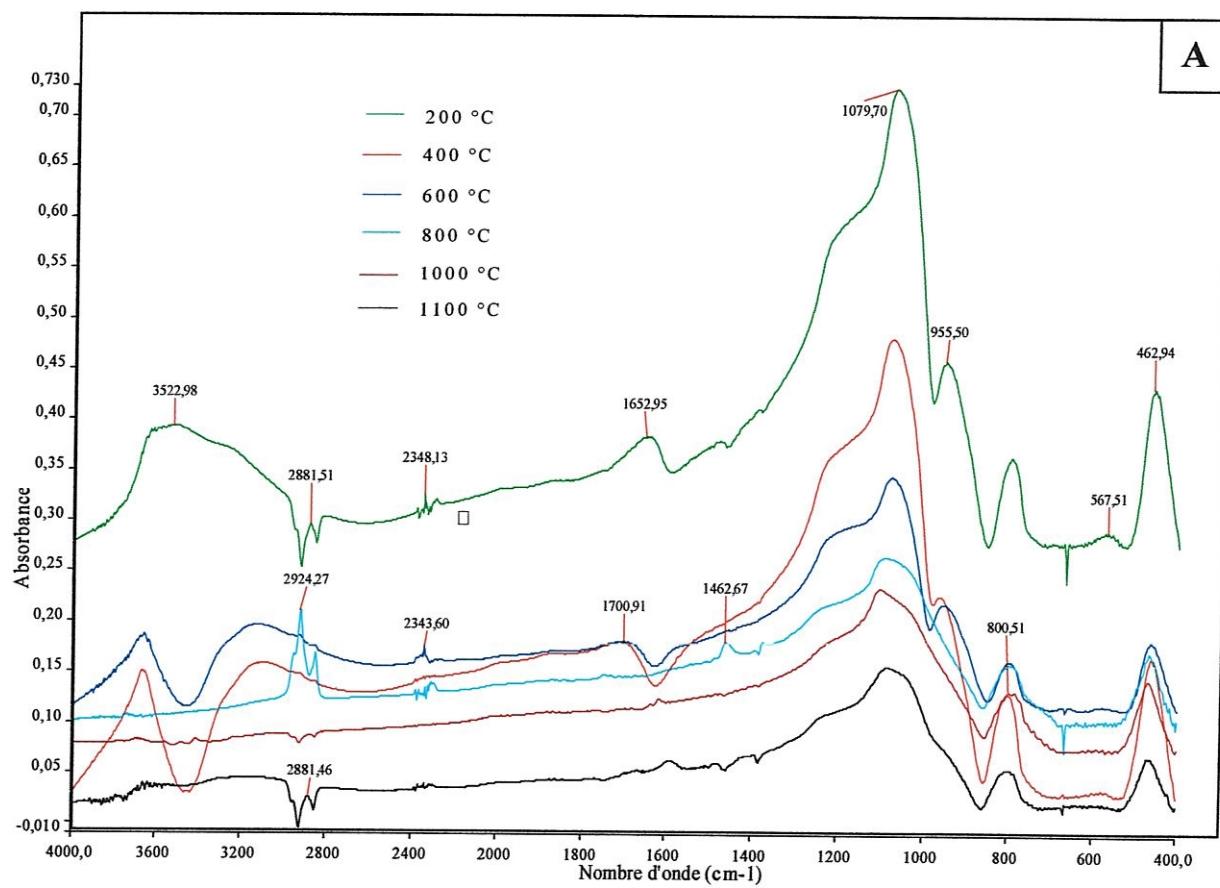
- $3660 \text{ cm}^{-1}$  - correspond à la paire de groupements Si-OH extérieurs mutuellement liés par des liaisons d'hydrogène ou des liaisons Si-OH internes ;
- $3540 \text{ cm}^{-1}$  - assignés aux groupements de silanols lié à une moléculaire d'eau par des liaisons d'hydrogène ;
- $3500 \text{ cm}^{-1} - 3000 \text{ cm}^{-1}$  : correspond au liaisons d'hydrogène de la moléculaire d'eau liées entre elles et aux groupement Si-OH.

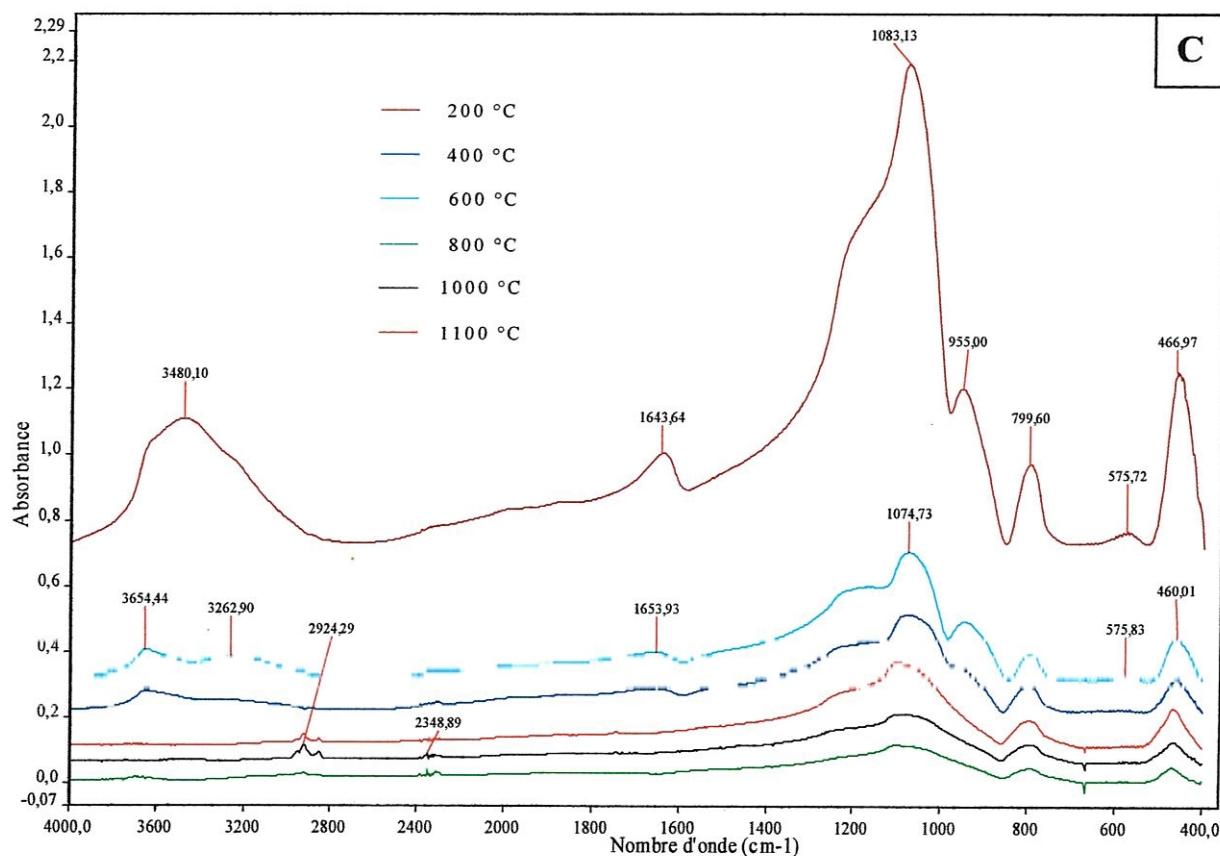
**B.  $3000\text{ cm}^{-1}$  -  $1350\text{ cm}^{-1}$**  : Dans cette gamme, les bandes sont assignées aux liaisons et aux combinaisons des vibrations des résidus organiques, de la moléculaire d'eau et du réseau SiO<sub>2</sub> [64,65-67] :

- $2800\text{ cm}^{-1}$  -  $3000\text{ cm}^{-1}$  correspondent au principe fondamental de vibrations d'allongement symétrique et asymétrique des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> appartenant aux résidus d'alcoxyde et de solvant.
- $2350\text{ cm}^{-1}$  assignés au CO<sub>2</sub> atmosphérique.
- $1700\text{ cm}^{-1}$  correspondent à la combinaison des vibrations du réseau SiO<sub>2</sub>.
- $1620\text{ cm}^{-1}$  -  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspondent aux vibrations de la molécule d'eau.
- $1500\text{ cm}^{-1}$  -  $1350\text{ cm}^{-1}$  assignés aux vibrations des liaisons CH.

**C.  $1300\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$**  : Cette région est associée aux combinaisons des vibrations du réseau de silice [70,69-70] :

- $1260\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  - correspondent aux vibrations d'allongements asymétriques des pont Si-O-Si;
- $900\text{ cm}^{-1}$  -  $980\text{ cm}^{-1}$  - assignés à la vibration d'allongement des groupements silanols libres sur la surface du solide amorphe ;
- $800\text{ cm}^{-1}$  -  $820\text{ cm}^{-1}$  - correspondent aux vibrations d'allongement symétriques des liaisons Si-O-Si appartenant aux structures d'anneau ;
- $450\text{ cm}^{-1}$  -  $460\text{ cm}^{-1}$  liés à la vibration de la liaison Si-O-Si.





**Figure 32:** Spectre infrarouge à transformée de Fourier des xérogels A: catalyseur basique, B:: catalyseur acide, C: milieu neutre et après traitement thermique à 200°C, 400°C, 600°C, 800°C, 1000°C, 1100°C

Il est clair que l'effet de la température soit prononcé pour tous les xérogels étudiés. Lors du chauffage des échantillons à des températures élevées, l'intensité de l'absorption de la bande OH diminue du côté des basses fréquences ( $2800\text{ cm}^{-1}$  -  $3600\text{ cm}^{-1}$ ) et sur la bande  $1620\text{ cm}^{-1}$  -  $1660\text{ cm}^{-1}$ . La bande  $1620\text{ cm}^{-1}$  -  $1660\text{ cm}^{-1}$  ne disparaît jamais complètement dans la plupart des xerogels sec, puisque, une absorption du réseau de silice se produit également dans cette région [68]. La bande associée aux résidus organiques disparaît aux températures plus hautes que 600°C pour tous les échantillons. On peut noté d'après la figure 32 A qu'à une température comprise entre 400°C et 600°C une nouvelle bande apparaît autour de  $1720\text{ cm}^{-1}$ , qui est caractéristique de la liaison C=O appartenant à un ester [64]. C'est probablement dû à l'oxydation de l'alcool résiduel.

La bande à  $1300\text{ cm}^{-1}$  -  $400\text{ cm}^{-1}$  qui correspondent à la combinaison des vibrations du réseau de silice est présente dans tous les spectres et est bien résolue pour la gamme des températures utilisées dans ce travail. En outre, la concentration de  $\text{SiO}_2$  est assez constante pendant le traitement thermique [64].

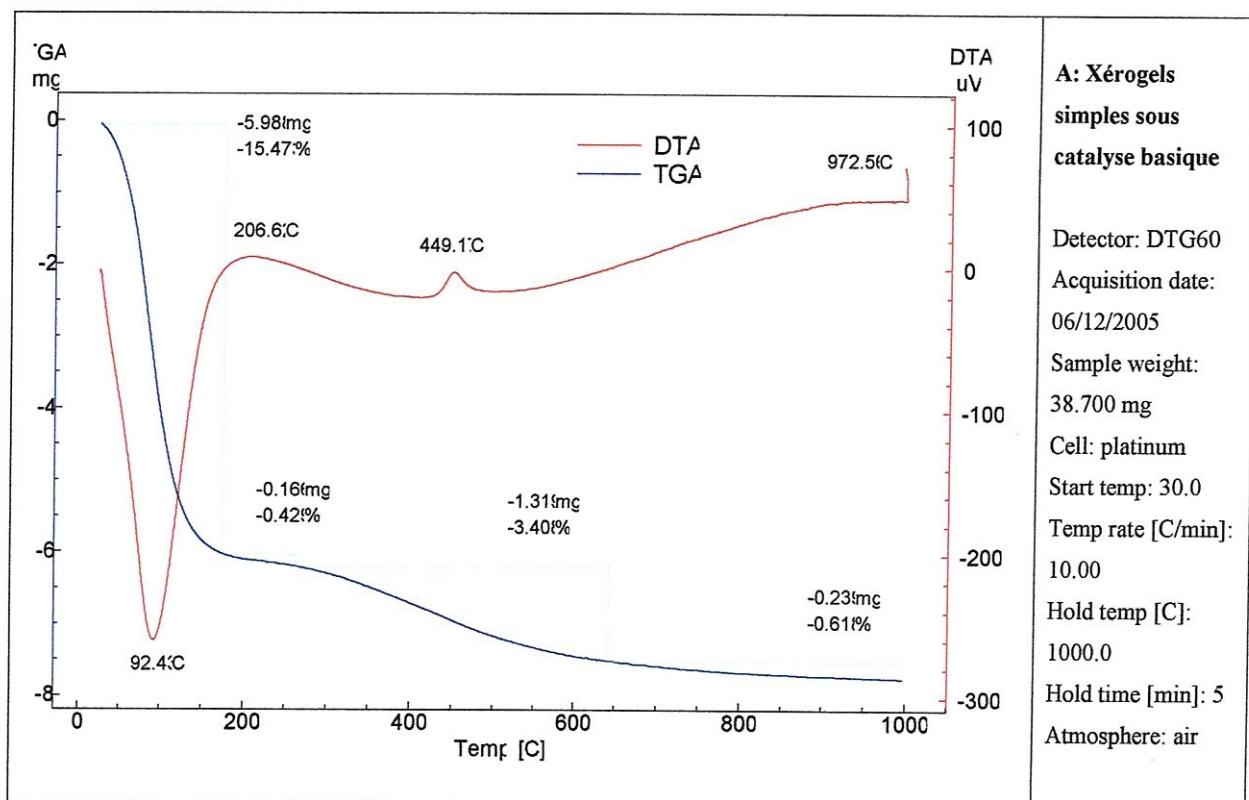
L'ensemble des principales bandes a été clairement assigné aux modes caractéristiques de TMOS ou d'éthanol, à l'exception du pic IR à  $1086\text{ cm}^{-1}$ , qui correspond à C-O vibrations d'allongement de l'éthanol et du TMOS simultanément [64].

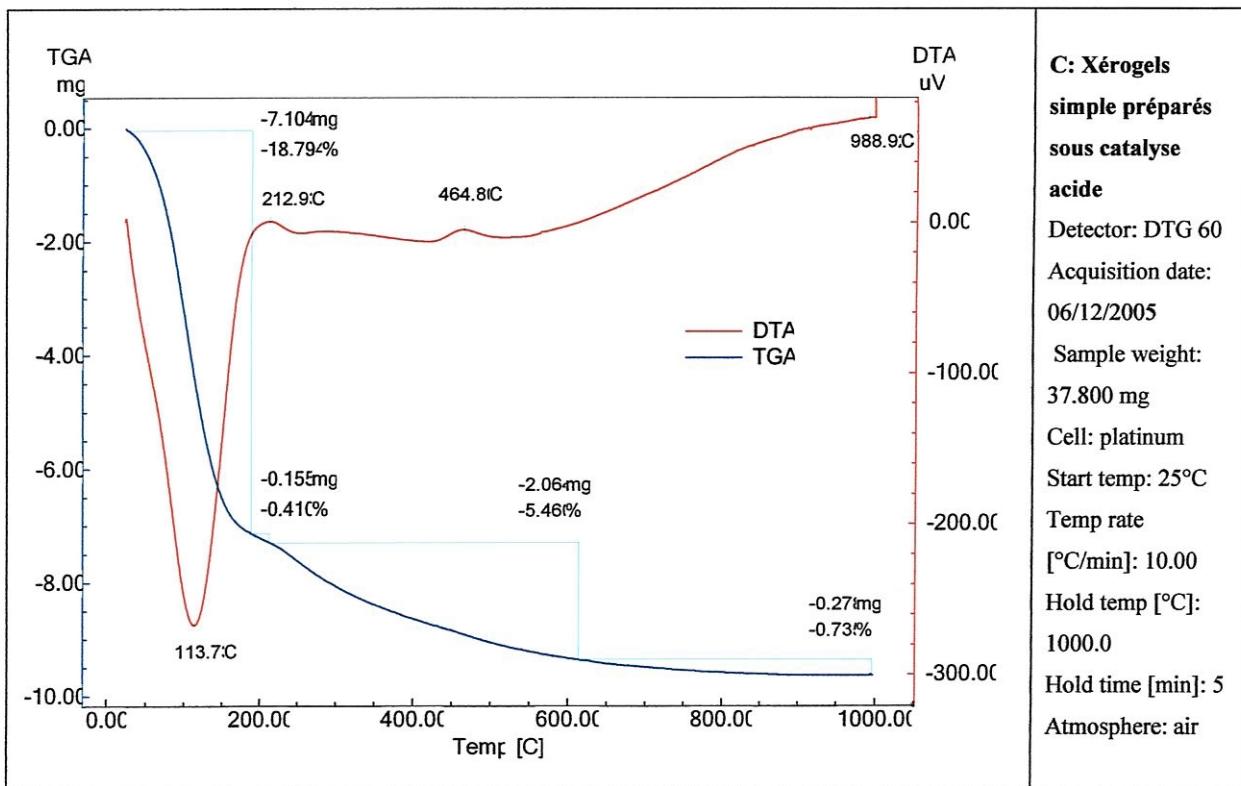
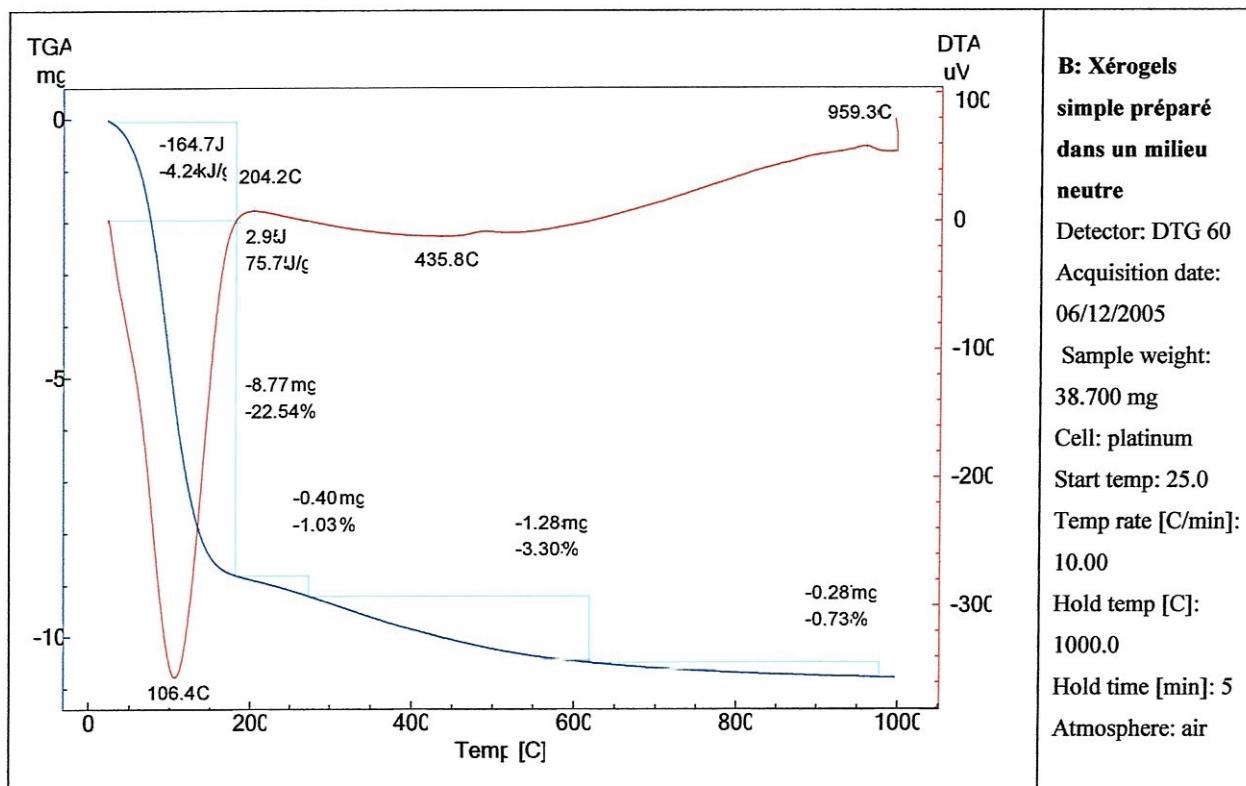
La diminution de l'intensité des bandes de la molécule d'eau est montrée dans figure 32 qui présente les intensités normales des bandes concentrées sur  $3400\text{ cm}^{-1}$ - $3500\text{ cm}^{-1}$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$ - $1660\text{ cm}^{-1}$  en fonction de la température. On peut noter d'après la figure 32 que l'échantillon A contient une quantité d'eau adsorbé et des groupements OH liés à sa surface. D'autre part, les échantillons B et C présentent des bandes plus intenses au voisinage de la bande  $3750\text{ cm}^{-1}$ , comme peut être vu sur la figure 32, indiquant une grande quantité de groupements silanols libres sur sa surface.

#### IV.1.4 Caractérisation par analyse thermique différentielle et thermogravimétrique

Les différents xérogels ont été caractérisés par analyse thermique différentielle et thermogravimétrie couplées, sous air atmosphérique.

Les différents phénomènes thérmiques et les variations de masse sont simultanément mesurées au moyen d'un appareil de type SHIMADZU DTG-60. les échantillons sont placés dans des petits creusets en platine. Les expérimentations sont réalisées entre  $25^\circ\text{C}$  ou  $30^\circ\text{C}$  et  $1000^\circ\text{C}$ , avec une vitesse de chauffe de  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . La référence est de l'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .





**Figure 33:** Thermogrammes des xérogels simples : A catalyse basique, B milieu neutre, C Catalyse acide.

## Résultats et discussions

Les analyses thermiques différentielles couplées à des thermogravimétries, sont effectuées avec une montée en température de 10°C / min sous balayage d'air jusqu'à 1000°C. Les courbes obtenues sont semblables pour tous les xérogels, quelque soit le milieu.

Entre 90 °C et 120 °C (figure 33) les pic endothermiques correspond au départ de l'eau adsorbée.

Nous observons autour de 200 °C un pic exothermique de faible intensité attribuable au départ des groupements organiques et hydroxyles. Ce pic est beaucoup plus marqué pour les gels basiques que pour les gels acides.

Entre 450 et 500 °C la figure montre le pic endothermique lié à la déshydroxylation. Lors de l'augmentation de la température une première perte de masse, d'environ 15,45 % pour les gels basiques, 22,54 % pour les gels neutres et 18,79 % pour les gels acides et associée à un phénomène endothermique, débute vers 100°C et se produit essentiellement entre 100 et 250°C, cette perte est due au départ de l'eau adsorbée.

Une deuxième perte de masse, moins importante et d'un peu plus de 4 % pour les trois xérogels se produit ensuite entre environ 250 et 600°C. Elle peut être attribuée au départ des groupements organiques résiduels.

## IV.2. Elaboration et caractérisation des xérogels composites

Les étapes nécessaires pour préparer les xérogels composites sont les même que celle utilisées pour les gels simples.

Pour la préparation des xérogels composites nous avons utilisé les produits suivants :

- Aérosil OX 50 (silice fumée) : comme premier précurseur, de formule  $\text{SiO}_2$  produit par la société Degussa

- Surface spécifique en  $\text{m}^2/\text{g}$  : 50
- Taille moyenne des particules en nm : 40
- Densité (valeur approximative) g /l: 130
- Pureté %:  $\geq 99,8$

- Tétrraethoxysilane (TEOS) : deuxième précurseur, de formule brute  $\text{Si(OCH}_2\text{CH}_3)_4$ . Nous avons utilisé un TEOS produit par la société Aldrich avec une pureté de 98 %. Ses propriétés physico-chimiques sont les suivantes :

- Masse volumique apparente en g /  $\text{cm}^3$ : 0,9335
- Masse molaire en g :  $M_m = 208,33$

- l'acide chlorhydrique (HCl) : comme catalyseur acide, ce dernier a été dilué dans l'eau distillée, pour atteindre une concentration de 0,01N. Les propriétés physico-chimiques de l'acide chlorhydrique sont les suivantes :

- densité apparente en  $\text{g/cm}^3$  :  $\rho = 1,19$
- masse molaire en g :  $M_m = 36,47$

- L'ammoniaque (NH<sub>4</sub>OH) : comme catalyseur basique. Nous avons utilisé une solution commerciale d'ammoniaque à 28 % produite par la société Prolabo. Nous avons ensuite dilué cette solution dans l'eau distillée, pour avoir une concentration de 0.01N. Les propriétés physico-chimiques de cette ammoniaque sont :

- densité apparente en  $\text{g/cm}^3$  :  $\rho = 0,892$
- masse molaire en g ( $\text{NH}_3$ ) :  $M_m = 17,03$

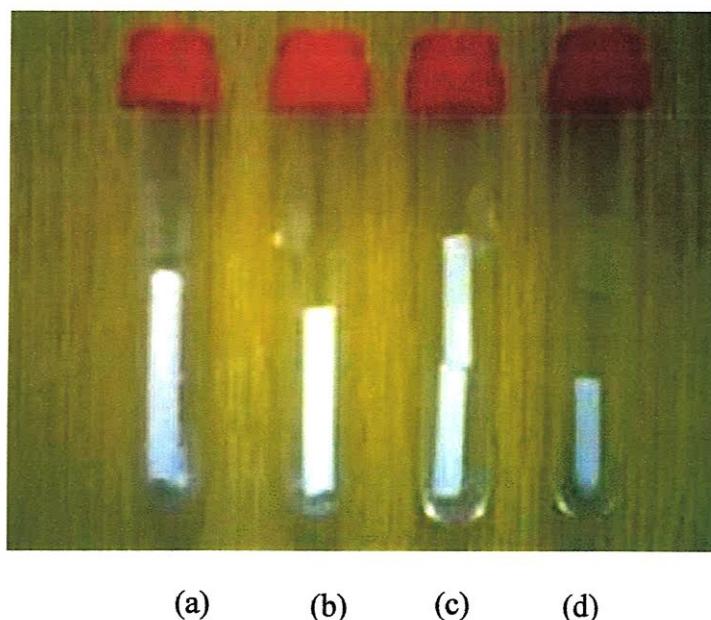
### IV.2. 1. Elaboration

Une solution de départ homogène a été préparée en mélangeant un volume de TEOS et un volume d'HCl 0.01 N. une quantité de NH<sub>3</sub> 0.109 N a été ajoutée à la solution afin de maintenir le pH entre 4 et 5. La solution a été alors chauffée à 70 °C avec agitation vigoureuse et ajout progressif d'Aérosil OX 50 avec différent pourcentage (5 %, 20 %, 35 %, 50%).

**Table.5 :** Compositions des gels selon les concentrations massiques en Aérosil OX 50 et TEOS.

SAMPLES	AEROSIL (%)	(TEOS+HCL) %
1	5	95
2	20	80
3	35	65
4	50	50

La période de gélification des sols peut s'étendre de 30 minutes à plusieurs heures selon le rapport molaire précurseurs/solvant. Pour ce type de gels le séchage se fait à la température ambiante pendant 15 jours puis dans l'étuve à 60°C pendant deux jours et finalement pour obtenir les xérogels monolithiques, ceux-ci étaient plus tard entièrement densifié à 1200°C en utilisant un four électrique selon différentes températures avec une vitesse de chauffage de 5 °C/min. L'aspect des gels obtenus est représenté dans figure 34.



**Figure 34:** Aspect des xérogels monolithiques obtenus avec différentes concentrations d'Aérosil:  
a-5 %, b - 20 %, c - 35 %, d - 50 %

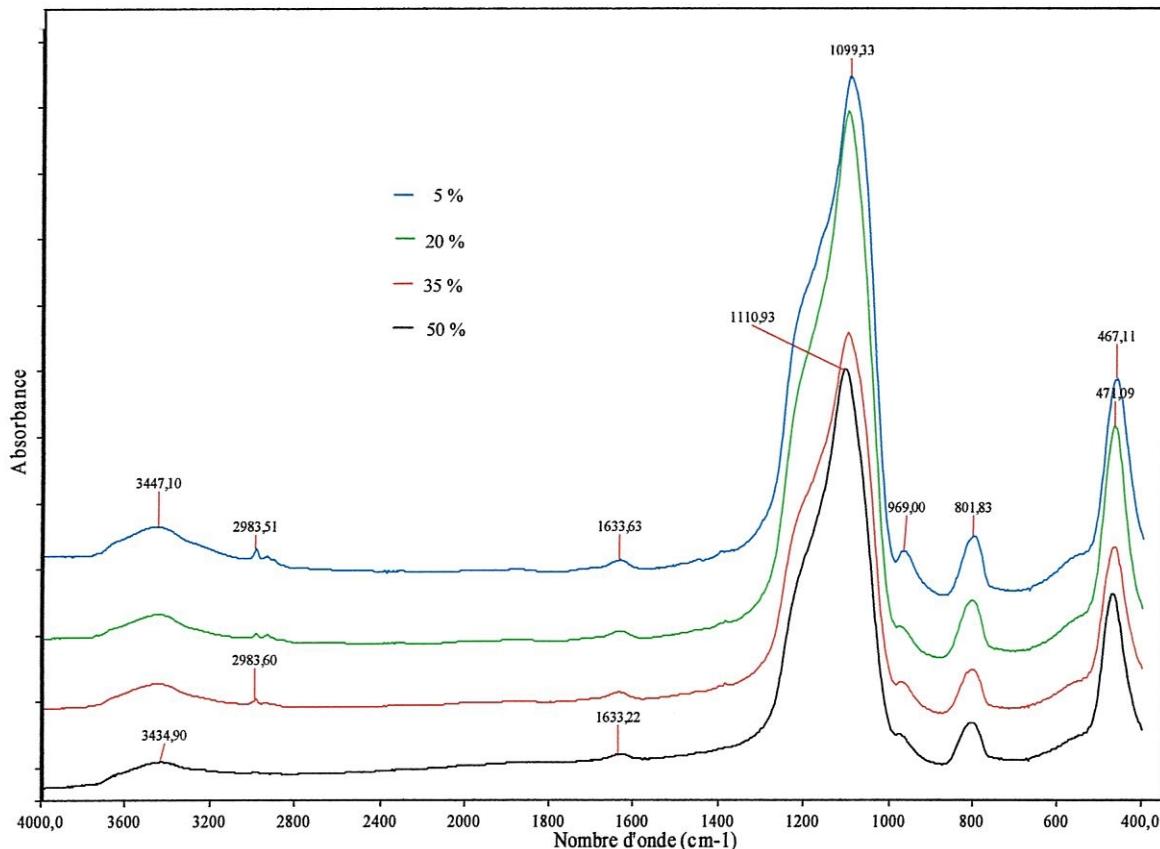
#### IV.2.2 Caractérisation par spectroscopie infrarouge

Les spectres infrarouges sont obtenus au moyen d'un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), de type Perkin Elmer « spectrum one ». Les spectres sont enregistrés en mode transmission dans le domaine des nombres d'onde de  $400\text{cm}^{-1}$  à  $4000\text{ cm}^{-1}$  et avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$ .

Les échantillons sont préparés en réalisons des pastilles en ajoutant à environ 300 mg de KBr, un prélèvement d'environ 1 mg de l'échantillon ( $\approx 0,3\%$ ). Cette technique peut néanmoins engendrer un phénomène de diffusion plus important pour les valeurs élevées du nombre d'onde si la pastille n'est pas parfaitement transparente.

## Résultats et discussions

Les spectres enregistrés après préparation des xérogels composites sont illustrés par la figure 35. Les spectres de xérogels présentent plusieurs régions de fréquence. Ces spectres sont dominés par les empreintes du TEOS, Aérosil OX 50 et l'éthanol dans le domaine  $400 \text{ cm}^{-1}$ - $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Cette région est associée aux combinaisons des vibrations du réseau de silice.



**Figure 35:** spectres infrarouges des xérogels composites

La figure 35 est dominée par une bande à  $1099 \text{ cm}^{-1}$  qui est l'une des caractéristiques principales du spectre IR des xérogels [71]. Cette bande a été assignée au bout droit asymétrique de Si-O-Si, avec les atomes d'oxygène se déplaçant le long d'une direction parallèle à Si-Si, impliquant également une quantité substantielle de mouvement de cation [72]. On peut noter de

la figure 35 qu'une nouvelle bande apparaît autour  $1633,52\text{ cm}^{-1}$ , qui est caractéristiques de la liaison C=O appartenant aux esters [64]. C'est probablement dû à l'oxydation de l'alcool résiduel. Dans la gamme  $2800\text{ cm}^{-1}$ - $3000\text{ cm}^{-1}$ , les bandes correspondent aux vibrations d'elongation symétrique et asymétrique des groupements CH<sub>2</sub> et CH<sub>3</sub> appartenant à l'alcoxyde résiduel et au solvant ce pic est plus marqué pour les xérogels à 50 %, 35 % et 20 %. Pour le xérogel à 5 % ce pic est inexistant. Dans l'intervalle,  $4000\text{ cm}^{-1}$  -  $3000\text{ cm}^{-1}$  les bandes sont principalement dues aux liaisons ou aux combinaisons de Si-OH ou de H<sub>2</sub>O [80]. La large bande d'absorption se compose généralement de superposition des groupements libres Si-OH sur la surface des gels, la paire de groupements extérieurs de Si-OH liés mutuellement par des liaisons d'hydrogène ou des liaisons Si-OH interne ou des groupements silanols liés à la molécule d'eau par des liaisons hydrogène.

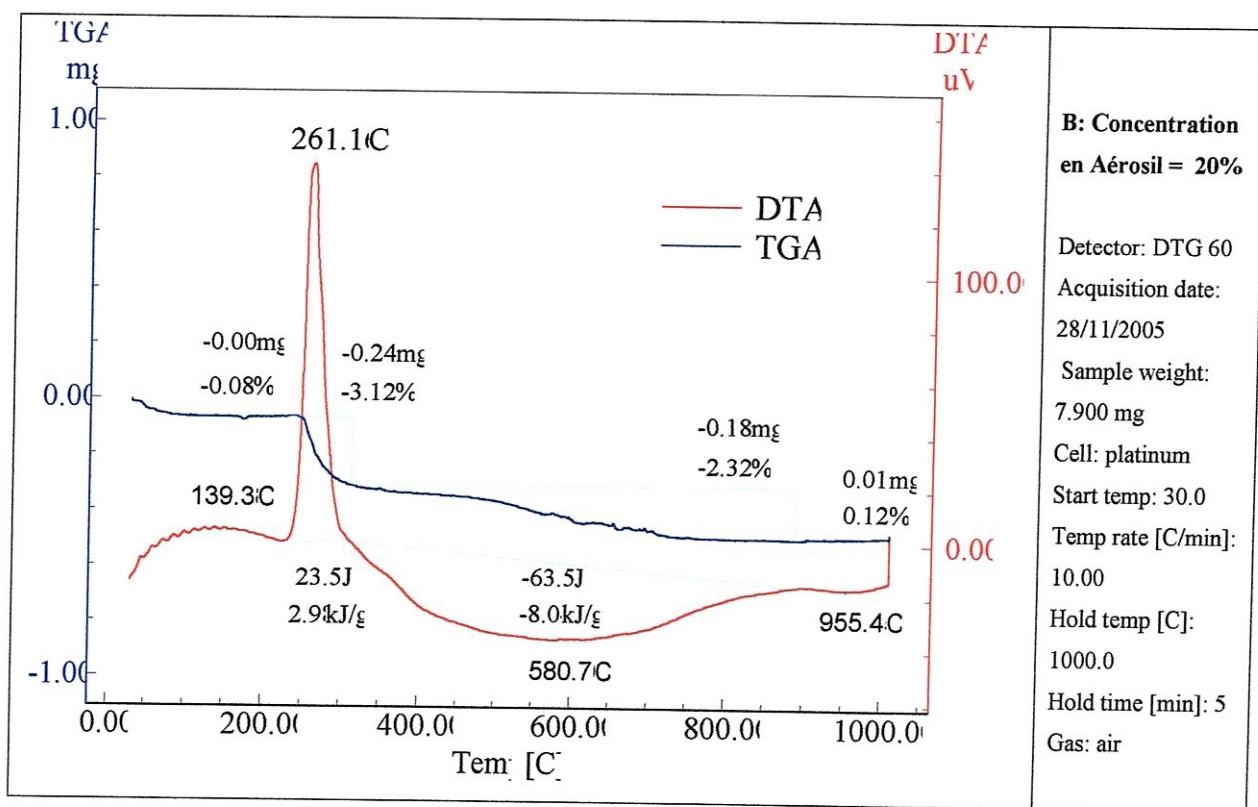
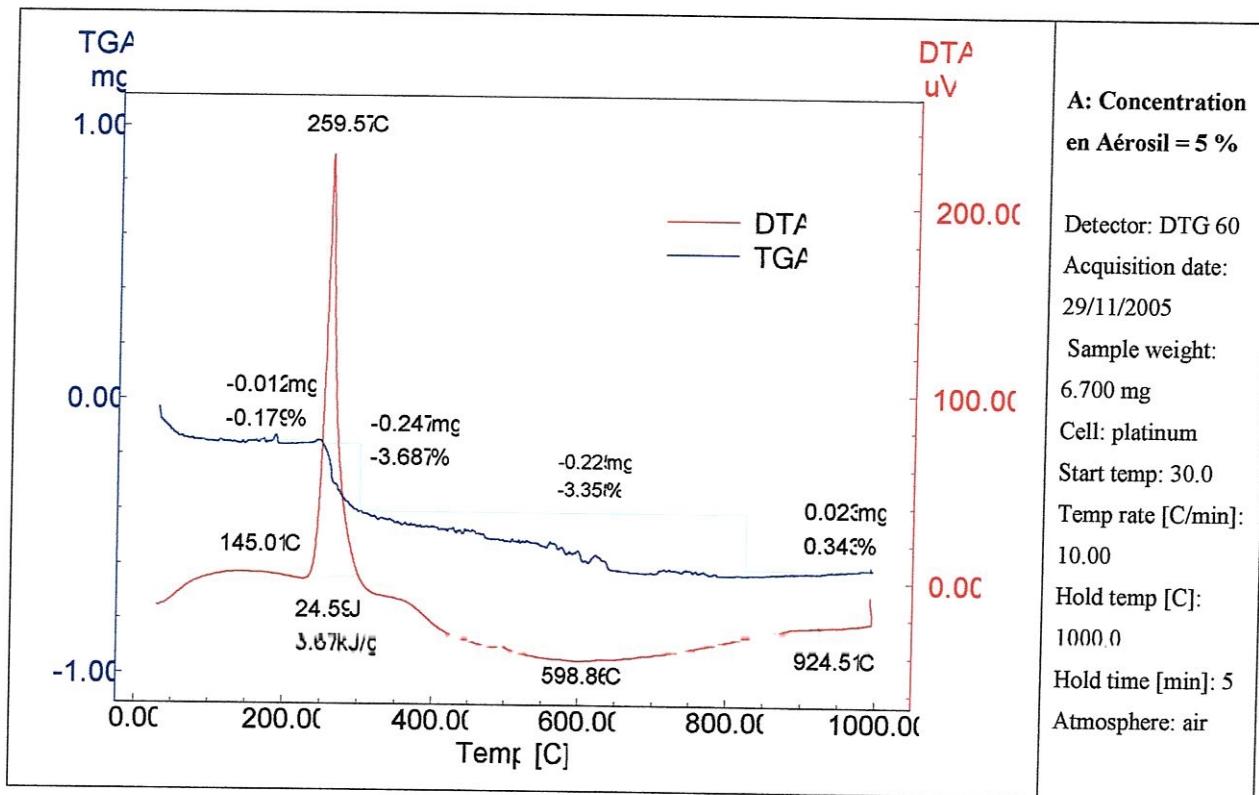
Après le séchage des gels, les liaisons Si-O-Si dominent. L'avancement des réactions d'hydrolyse et de la condensation ramène la présence des groupes d'hydroxyles et organiques résiduels à de très petites quantités

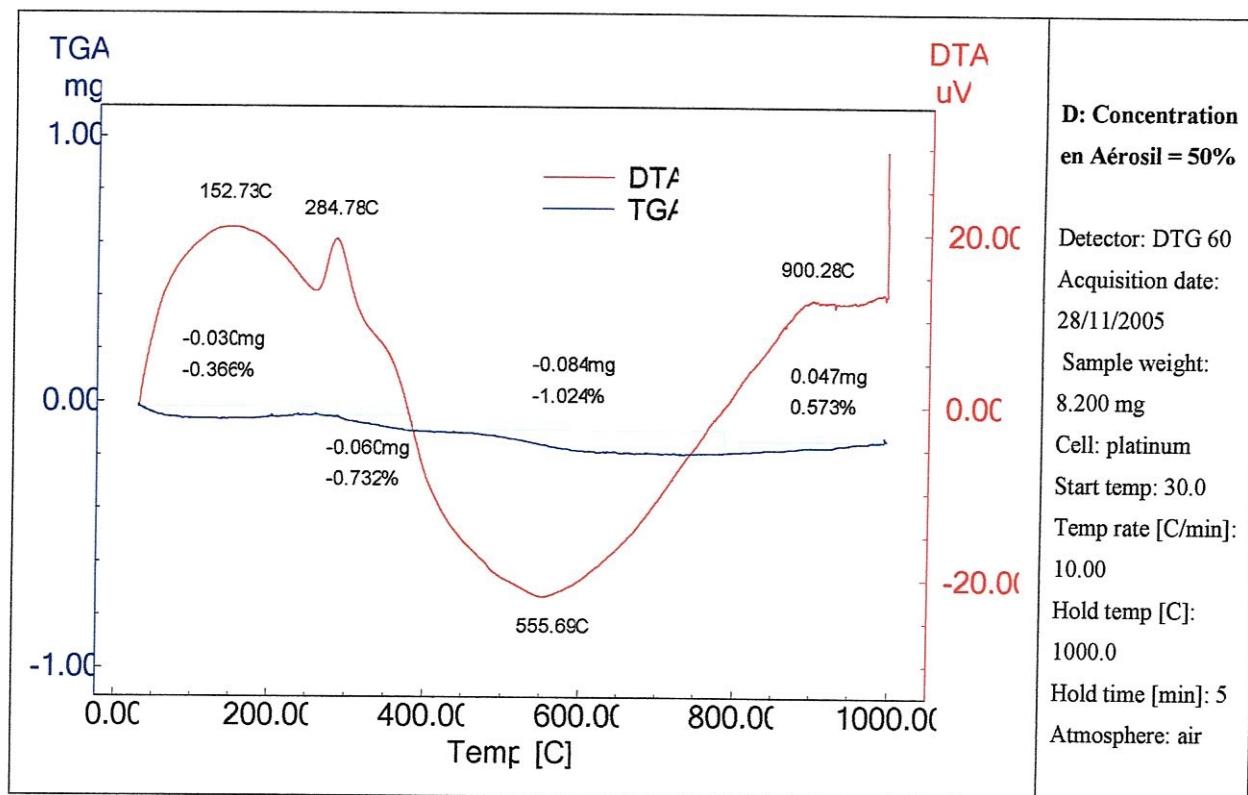
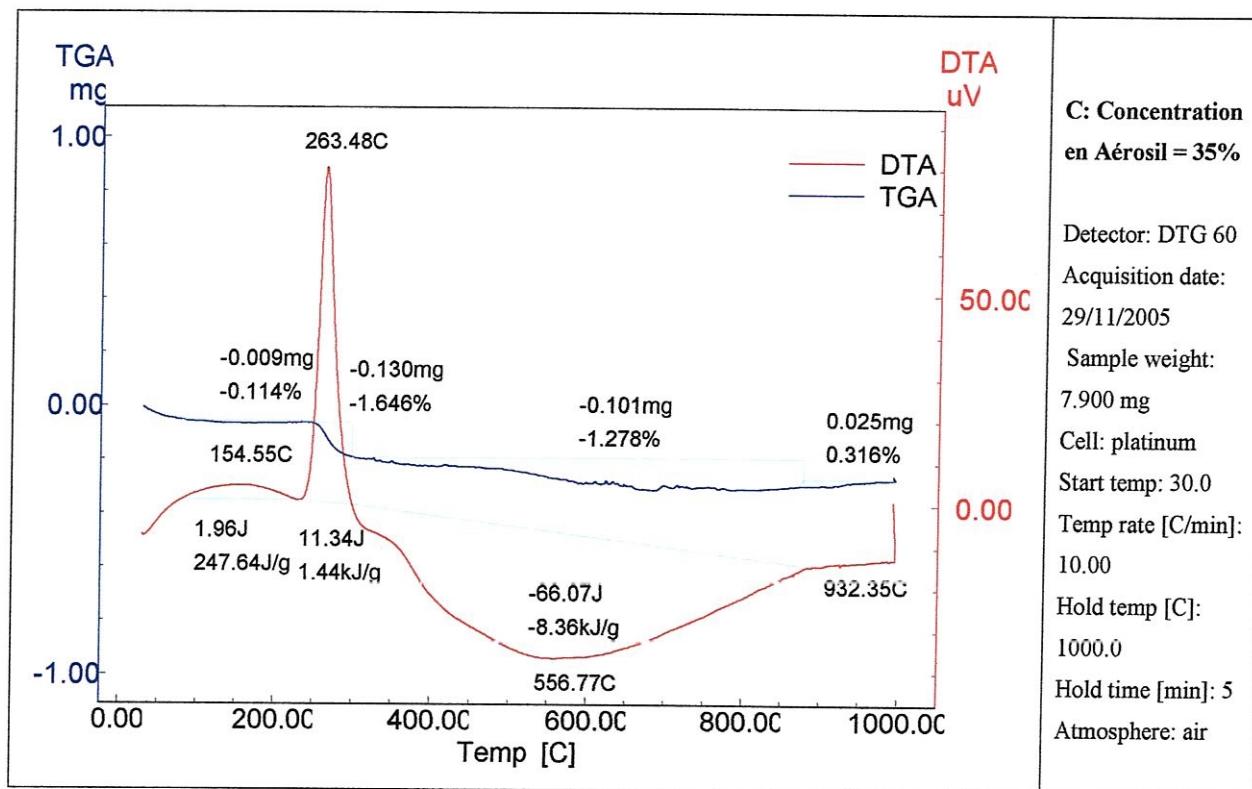
#### IV.2.2 Caractérisation par analyse thermique différentielle et gravimétrie

L'analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie ont été simultanément mesurées au moyen d'un appareil de type DTG-60 SHIMADZU. Les échantillons ont été placés dans de petits creusets en platine avec le Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> comme référence. Les expériences ont été effectuées entre 30 et 1000 °C, avec une vitesse de 10°C/min sous air atmosphérique.

#### Résultats et discussions

Les courbes obtenues sont semblables pour tous les xérogels, quelque soit la concentration en alcoxyde, excepté le xérogel avec une concentration en Aérosil OX 50 égale à 50 % (figure 36). Ce dernier présente des bandes larges dues au pourcentage élevé de silice fumée et une faible perte de poids approximativement égale à 3 % à comparer avec celle des composites dont la concentration en Aérosil est de 5 % et qui présente une perte de masse égale 8,507 %





**Figure 36:** Thermogrammes des xérogels composites

Les courbes d'analyse thermique différentielle (ATD) et de la thermogravimétrie (TG) montrent un premier pic exothermique autour de 150°C sur tous les thermogrammes correspondant à l'évacuation de l'eau adsorbée sur la surface des xérogels. Un deuxième phénomène exothermique autour de 260°C et 280°C sur la figure 36 corrobore avec une perte de poids qui varie de 0,759 % pour les composites préparés avec une concentration en Aérosil OX 50 égale 50 % à 3,759 % pour ceux préparés avec seulement 5 % et cela entre 100 et 400 °C. Ces effets peuvent être associés au départ des groupements organiques et des hydroxyles.

Entre 300 et 800 °C, on observe des variations faibles de poids (0,8 %) assignées à la disparition des derniers groupements organiques et hydroxyles.

Sur l'ensemble des thermogrammes une reprise de poids de l'ordre de 0,1 % à 0,3 % et remarquable entre 900 et 1000°C ce qui est probablement à l'oxydation du silicium.

Les pertes de masses enregistrées au cours des traitements thermiques des xérogels sont très faibles (3-8 %) comparativement à celles généralement observées pour les matériaux synthétisés par le procédé classique ( $\approx 20\%$ ) [74]. Cet écart est attribuable au faible nombre de groupements organiques et hydroxyles résiduels, suite au processus de gélification durant lequel ces groupements sont expulsés.

## Conclusion

Il ressort de la parti élaboration et caractérisation les conclusions suivantes :

### a) Pertes de poids des gels simples

- Perte entre 50 °C – 280 °C : ≈ 0,146 % pour les composites et 22,594 % pour les gels simples
- Perte entre 280 °C – 350 °C : ≈ 0,430 % pour les composites et 1,265 % pour les gels simples
- Perte entre 300 °C – 1000 °C : ≈ 0,58 %, pour les composites et 3,299 % pour les gels simples

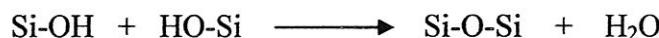
Entre 50 °C et 280 °C le gel perd de manière progressive 0,146 à 22,594 % de son poids.

Cette perte est attribuée à la désorption de l'eau moléculaire physiquement adsorbée à la surface du gel. Cette variation de la capacité d'adsorption du gel est très probablement liée au fait qu'une partie des groupements organiques s'oxydent lentement à l'air ambiant. Leur transformation en groupements silanols qui constituent les vrais sites d'adsorption se traduit par la destruction de l'hydrophobic initialc du matériau.

La perte observée dans le domaine (280 °C-350 °C) est certainement due à l'oxydation des groupements organiques.

Au delà de 300 °C, la perte en poids du gel composite est progressive jusqu'à 450 °C et devient plus prononcée, par la suite.

L'élimination de l'eau par polycondensation thermique :



Est en grande partie responsable de la perte observée entre 400 et 800 °C. La presque totalité (98 %) de la perte en poids des gels est atteinte à 800 °C. Au delà de cette température es jusqu'à 1000 °C, le gel n'accuse qu'une très faible perte.

### b- Evolution structurale (suivie par infrarouge)

L'analyse spectroscopique infrarouge a transformée de Fourier prouve que les gels sec (xérogels) sont constitués essentiellement d'entités au sein desquelles les liaisons Si-O-Si sont prépondérantes et que tout les spectres que ce soit pour les gels simples ou composites sont dominés par l'ensemble des pics dans le domaine  $400 \text{ cm}^{-1}$  -  $1300 \text{ cm}^{-1}$ . Cette région est associée aux combinaisons des vibrations du réseau de silice.

- $1260 \text{ cm}^{-1}$  -  $1000 \text{ cm}^{-1}$  - correspondent aux vibrations d'allongements asymétriques des pont Si-O-Si;
- $900 \text{ cm}^{-1}$  -  $980 \text{ cm}^{-1}$  - assignés à la vibration d'allongement des groupements silanols libres sur la surface du solide amorphe ;
- $800 \text{ cm}^{-1}$  -  $820 \text{ cm}^{-1}$  - correspondent aux vibrations d'allongement symétriques des liaisons Si-O-Si appartenant aux structures d'anneau ;
- $450 \text{ cm}^{-1}$  -  $460 \text{ cm}^{-1}$  liés à la vibration de la liaison Si-O-Si.

---

## *CONCLUSION GENERALE*

---

### Conclusion générale

L'intérêt croissant des matériaux composites et nanocomposites à base d'alcoxydes de silice dans les différents domaines technologiques (les télécommunications, la microélectronique, la catalyse, l'énergie, confinement des déchets nucléaire, encapsulation...etc.). La pureté exigée pour ces matériaux, a fait qu'un certain nombre de nouvelles méthodes de synthèse ont été développées.

Dans ce domaine la technologie des gels (sol-gel), par les possibilités qu'elle offre, occupe une place non négligeable.

Les gels et plus particulièrement ceux de silice en tant que matériaux présentant une surface spécifique élevée, ont fait l'objet de nombreuses études par les chimistes et les physico-chimiques intéressés par les phénomènes de catalyse, domaine privilégié de leur utilisation jusqu'alors.

C'est pourquoi nous avons entrepris une étude de synthèse et caractérisation des gels simples et des gels composites à base d'alcoxydes de silice.

Le but initial de notre travail était donc, l'élaboration des xérogels simples à partir de tétramethoxysilane selon les systèmes suivants:

- Tétramethoxysilane / éthanol / acide chlorhydrique.
- Tétramethoxysilane / éthanol / ammoniaque.
- Tétramethoxysilane / éthanol / eau.

Les sols préparés selon ces trois systèmes et dans les mêmes conditions opératoires, présentent des temps de gélification différent allant de deux heures pour un milieu basique à un mois pour un milieu acide.

Au cours du séchage, un retrait important survient dans les gels, ce retrait est dû principalement au départ des solvants (phénomène de synérèse).

Lors des traitements thermiques des différents xérogels, des pertes de masse sont importantes, jusqu'à 27,72 % pour les xérogels préparés dans un milieu neutre, 25,44 % pour un milieu acide et 19,948 % pour un milieu basique, liées au départ des groupements organiques et hydroxyles, le départ de ces groupements est confirmé par analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier qui prouve que les gels sec (xérogels) sont constitués essentiellement d'entités au sein desquelles les liaisons Si-O-Si sont prépondérantes et se localise dans le domaine  $1400\text{ cm}^{-1}$ - $400\text{ cm}^{-1}$ . Cette région est associée aux combinaisons des vibrations du réseau de silice.

-  $1260\text{ cm}^{-1}$  -  $1000\text{ cm}^{-1}$  - correspondent aux vibrations d'allongements asymétriques des pont Si-O-Si;

- $900 \text{ cm}^{-1}$  -  $980 \text{ cm}^{-1}$  - assignés à la vibration d'allongement des groupements silanols libres sur la surface du solide amorphe ;
- $800 \text{ cm}^{-1}$  -  $820 \text{ cm}^{-1}$  - correspondent aux vibrations d'allongement symétriques des liaisons Si-O-Si appartenant aux structures d'anneau ;
- $450 \text{ cm}^{-1}$  -  $460 \text{ cm}^{-1}$  liés à la vibration de la liaison Si-O-Si.

Notre intérêt s'est focalisé ensuite sur l'obtention des xérogels composites et l'étude du rôle de différent pourcentage d'Aérosil sur la réduction de la perte de masse de ses xérogels. Les pertes de masse enregistrées pendant les traitements thermiques des xérogels composites sont très faibles (1,268 % pour des concentrations en Aérosil élevées et 4,090 % pour les basses concentrations) comparées à ceux généralement observées pour des matériaux synthétisés par le procédé classique ( $\approx 20\%$ ). Cette variation a été assignée au bas nombre de groupements organiques et hydroxyles résiduels.

L'élaboration des xérogels composites semble très prometteuse et devra être continuée en optimisant les conditions de la synthèse.

## Perspective

Comme perspective à ce travail, nous envisageons la poursuite des travaux suivants :

- Synthèse des matériaux (Nanomatériaux) en utilisant des nouveau précurseurs de silicium : les trialcoxysilanes  $\text{HSi(OR)}_3$  et les méthhyltrialcoxysilanes  $\text{CH}_3\text{Si(OR)}_3$ , ( $\text{R} = \text{CH}_3, \text{C}_2\text{H}_5$ ).
- Faire des observations en microscopie électroniques (MEB et MET) afin de mettre en évidence la microstructure de ces nanomatériaux.
- Faire des isothermes d'absorption et désorption d'azote BET (Brunauer-Emmet-Teller) et BJH (Barret-Joyner-Hallenda) pour la détermination des surfaces spécifiques et le volume poreux des nanomatériaux.
- Possibilités d'application industrielles (revêtement des matériaux : dépôt en couches minces,...etc.)

---

*REFERENCES*

*BIBLIOGRAPHIQUES*

---

### Références

- [1] Birnie III D.P., Bendzko N., J. Mat. Chem. Phys, 1999, vol 59, p.26-35.
- [2] Lebrette S., Thèse. Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieux aqueux ; Elaboration de couche céramiques par électrophorèse, novembre 1989
- [3] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science, the physics and chemistry of Sol-Gel processing, Academic press, San diego, 1990, p.908.
- [4] Phalipou J., Une nouvelle voie de synthèse d'oxyde: application aux verres, L'industrie céramique, n°813, n : 2, 1987, p 131 -138,
- [5] Pierre A.C., Introduction aux procédé Sol-Gel, Septima, paris 1992, p199.
- [6] Ribo F., Thèse. Synthèse et caractérisation de sols et gels à base d'oxyde d'yttrium ou de cérium, université paris VI 28 mai 1990.
- [7] Sallard S., thèse. Etude électrochimique des cinétiques de polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels, Ecole normale supérieure de Cachan, 2004, pp13,14.
- [8] Smart L., Moore E., Introduction a la chimie du solide, cours et exercices corrigés, Masson p111.
- [9] Magnone H.J., Master of Science In Physics, Synthesis and Caracterization of metal oxyde nanoparticles, Morgantown West virginia, 2000, pp.5, 7 , 11,15-16
- [10] Pierre, A.C., Introduction to sol-gel processing, Kluwer Academic publishers, Norwell, MA, 1998,pp 2-17, 26,27, 92-95, 140, 141, 182-185, 232-245, 278-287, 300-331
- [11] Vold M.J and Vold R.D., Colloid chemistry: the science of large molecules, small particles, and surfaces, reinhold publishing corp, New York 1964, pp. 1-36.
- [12] Parks G.A., chem.rev, vol 65, 1965, pp.177-198.
- [13] Brinker C.J., Scherer G.W., Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing Academic Press, New York, 1990, pp.106,117,112,113,116,117,123,124,139
- [14]. Jolivet J.P., Henry M., Livage J., De la solution à l'oxyde, Inter Editions, 1994
- [15] Davis J.A., James R.O., Lecki J.O., J. Colloid Interface Sci, vol 63 1978.
- [16] Jolivet J.P., Henry M., Livage J., De la solution à l'oxyde Inter-Editions 1994
- [17] Hunter R.J., Foundations of colloid science, Oxford University Press 1987.
- [18] Reed J.S., Principles of ceramics processing, Wiley Inter science 1995.
- [19] Derjaguin B.V., Landau L.D., Theory of stability of highly charged lyophobic sols and adhesion of highly charged particules in solutions of electrolytes, Acta Physicochim, URSS, 1941, pp.14 633-652
- [20] Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G. Theory of stability of lyophobic colloids Elsevier 1948

- [21] Koelmans H., Overbeek J.T.G., Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media Discuss. Faraday Soc, 1954, vol 18, pp 52-63
- [22] Koelmans H., Suspensions in non-aqueous media Philips Research Reports, 1955, 10 [3] pp. 161-193
- [23] Kosmulsk M., Electric double layer in mixed solvent systems, Colloids and Surface, A : Physicochem. Eng. Aspects, 1995, vol 95, pp.81-100
- [24] Perez Jo., Matériaux non cristallins et science du désordre, presses polytechniques et universitaires romandes, Lauzanne, 2001 p.15.
- [25] Malier L., Service des recherches, DRET/D.G.A la R.M.N ET LES GELS COURS
- [26] Gaboriaud F., thèse. Etude du rôle de l'ion alcalin au cours de la gélification des solutions silico-alcalines destabilisées par addition d'ions calcium, 1999, p21
- [27] Agren P. et Rosenthal J.B., "Phase behavior and structural changes in tetraethylorthosilicate-derived gels in the presence of polyethylene glycol, studied by rheological techniques and visual observations, J. Colloid and Interface Science, 1998 vol 204, p. 45-52.
- [28] Paille F., Thèse, Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS. Elaboration, caractérisation structurale et propriétés optiques, Juin 1997.
- [29] Prassas M., Hench L.L., Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites; John Wiley & Sons, New York, 1984, pp. 100-125.
- [30]. Brinker C.J., J of Non-Crystalline Solids. 1988, vol 100, p.31-50
- [31] Sakka S., Kamiya K., J of Non-Crystalline Solids. 1982, vol 48, p.31.
- [32] Sakka S., Better Ceramics Through Chemistry, eds. C.J. Brinker, D.E. Clark, and D.R. Ullrich, Elsevier-North Holland: New York, 1984 p. 91
- [33] Iler R.K., The Chemistry of Silica, Wiley, New York, 1979
- [34] Aelion R., Loebel A., Eirich F., J.Am. Chem. Soc., 1950, vol72, pp.5705-5712.
- [35] Kelts L.W., Effinger N.J., Melpolder S.M., J. Non-Crystalline Solids. 1986, vol 83, pp.353-374.
- [36] Klein L.C., Ann Rev. Mater. Sci., 1985, vol 15, pp.227-248.
- [37] Engelhardt V.Q et al., Anorg. Allg. Chem., 1977, vol 418, p 43.
- [38] Lepage J.F., Cosyns J., Courty P., Freund E., Franck J.P., Jacquin Y., Jugui B., Marcilly C., Martino G., Miquel J., Montarnal R., Sugier A., Van Landeghem H. Catalyse de contact conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Technip, pp 112,113,114.
- [39] Haensel V. The chemistry of petroleum hydrocarbons catalysis, Rheinolde, 1955, pp 189-219.

- [40] Scherer G.W., Sol-gel science and technology (Aegerter M. A., Jaffelicci Jr., Souza M., D. F. Zanotto, E. D., eds. Eds.), world Scientific, Singapoe, 1988, p.181.
- [41] Henning S., Aerogel, springer proceedings in physics, Vol. 6 (J.Fricke, ed.), Springer-Verlag, Heidelberg, 1986, p.38.
- [42] Fricke J., and Gross J., Aerogel Manufacture, Structure, Propereties, and Applications Phisikalsches Institut der Universität, Am Hubland Wurzburg, Germany] August 1992, pp 314,315
- [43] Phalipou J., Processing of monolithic ceramics via Sol-Gel, université de montpellier II, France pp 272-275
- [44] Zarzycki J., Prassa M., Phalippou J., J. Mater. Sci., 1982, vol 17, p.3371
- [45] Iler R. K., The chemistry of silica, wiley, new york, 1979
- [46] Hench L.L., science of ceramic chemical processing, wiley, new york, 1986, p. 52.
- [47] Dumas J., Quinson J. F., Serughetti J., J. Jon-Cryst, Solids, 1990, vol 125, p.124
- [48] Stoder W., Fink A., Bohn E., j. Colloid Interfc. Sci., 1968, vol 26, p.62
- [49] Ben Haim R., Le Goff p., powder technol, 1971/1972, 5 51
- [50] Wyllie M.R.J., Gregory A.R., Ind. Eng. Chem, 1955, vol 47, p.1379
- [51] Wijnen P.W.J.G., Beelen T.P.M., Rummens K.P.J., Sneijs H.C.P.L., De haan. J.W.J.G., Van de ven, L.J.M., Van Santen L. Colloid Interc. Sci., 1991, vol 145, p.17
- [52] Günther M., Horst F., Basic characteristics of Aérosil, Frankfurt: tech. bull. Pigments N°11, Degussa Corporation Data sheet, 4<sup>th</sup> Edition, 1992, 79p.
- [53] Iler R., Kolloid-Chimie des silicium dioxids und der silikate, Cornell University press Ithaca, New york,1955
- [54] Paquier J.N., Thèse. Etude des propriétés rhéologiques et de l'état de dispersion de suspensions PDMS/Silice, institut national des science appliquée de lyon 2003, pp, 31, 32, 34 36.
- [55] Vansant E.F., Van Der Voort., Vranken K.C., Chracterization and Chemical Modification of the Silica Surface, Amsterdam, Elsevier, 1996, p.556.
- [56] Iler R.K., The chemistry of silica: solubility, polymerization, colloid and surface properties, and biochemistry, John Wiley & Sons, New York, 1979, p.866
- [57] Gregg S.J., Sing K.S.W., Adsorption, surface area, and porosity, Academic press, London, 1967, 371p.
- [58] Zhuravlev L.T., The surface chemistry of amorphous silica, Zhuravlev model, Colloids Surf., 2000, vol 173, pp.1-38
- [59] Jouenne C.A., Traité de céramiques et matériaux minéraux, septima, paris, 1990, p 557

- [60] Bouaziz R., Rollet A.P., L'analyse thermique tome 1: Les changements de phase, Gauthier-Villars, 1972, p.62
- [61] Bouaziz R., Rollet A.P., L'analyse thermique tome 2: L'examen des processus chimiques, Gauthier-Villars, 1972, p.62
- [62] Chavanne M., Jullien A., Beaudou G.J., Flamand E., Chimie organique expérimentale p.358
- [63] Haissem I. M., Thèse. Elaboration de matériaux composites models unifilamentaire à fibre longues SiC et matrice silice sol gel et caractérisation micromécanique de l'interface, Ecole doctorale matériaux de Lyon, Juillet 1997, p.47, 72-74
- [64] Orcel G., Phalippou J., Hench L.L., J. Non-Crystalline Solids, 1986, v. 88, p.114.
- [65] Bartholomeu R.F., Butler B.L., Hoover H.L.; Journal of the American Ceramic Society, 1980, vol 63, p. 481,
- [66] Almeida, R.M., Pantano C.G., J. Applied Physics, 1990, v. 68, p.4225.
- [67] McDonald, R.S. J. American Chemical Society, 1958, vol 62, p.1168.,
- [68] Wood D.L., Rabinovich E.M., Johnson D.W., Mac Chesney J.B., Vogel E.M., J. the American Ceramic Society, 1983, v. 66, p.693.
- [69] Schraml-Marth M., Walther K.L., Wokan A., Handy B.E., Baiker A., J. Non-Crystalline Solids, vol 143, p.93, 1992.
- [70] Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M.A., J. Non-Crystalline Solids, 1982, vol 22, p. 285.
- [71] Bertoluzza A., Fagnano C., Morelli M.A., Gotardi V., Guglielmi M., J. Non-Crystalline Solids, 1982, vol 48, p.117.
- [72] Matos M.C, Ilharco L.M., Almeida R.M., J. Non-Crystalline Solids, 1992, vol 147&148, p. 232-237.
- [73] Lenza R.F.S., Vasconcelos W.L., São Carlos, J. Mat. Res, July 2001. vol.4 no.3 p.3
- [74] Coste S., thèse. Evolution structurale et microstructurale de précurseurs d'oxyde de tellure élaborés par voie sol gel, Université de Limoges, mai 2003, p.9,10.

---

## *ANNEXES*

---

**Annexe I**  
**Propriétés physiques des tétraalcoxysilanes typiques**

Nom	Mm	n <sub>D</sub> (20°)	ρ (20°)	Moment dipolaire	solubilité
 <b>Tetramethoxysilane</b>	152,2	1,3688	1,02	1,71	Alcools
 <b>Tetraethoxysilane</b>	208,3	1,3838	0,93	1,63	Alcools
 <b>Tetra-n-propoxysilane</b>	264,4	1,401	0,916	1,48	Alcools
 <b>Tetra-n-butoxysilane</b>	320,5	1,4126	0,899	1,61	Alcools

Mm : Masse molaire

n<sub>D</sub> : indice de réfraction

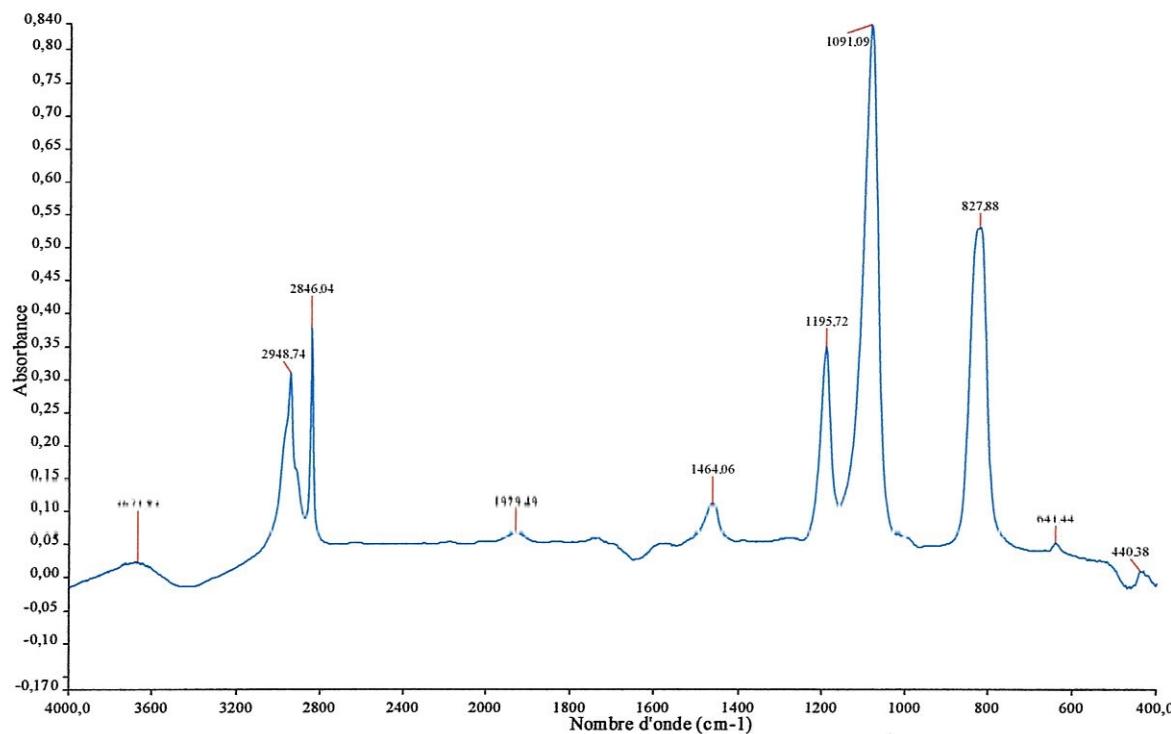
ρ : densité apparente

**Annexe II**

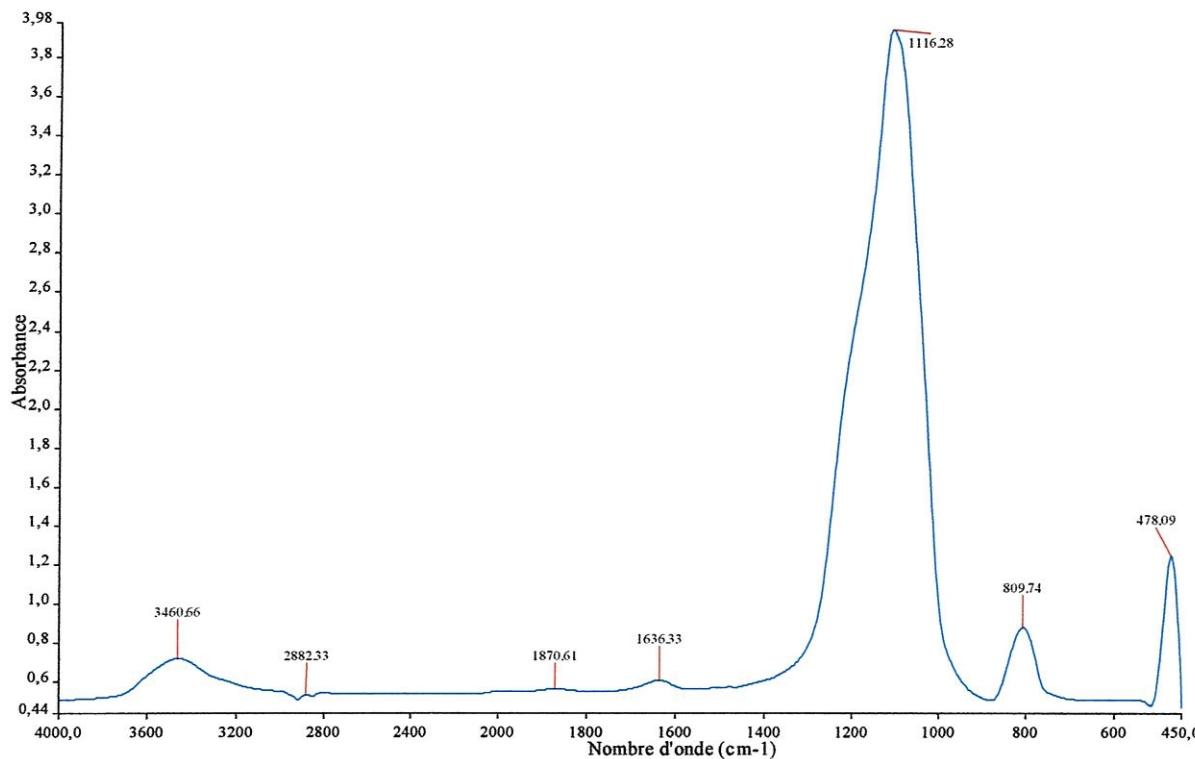
Fréquences de vibrations des principales fonctions rencontrées dans les composés organiques

Composé	Vibrations caractéristiques	Fréquence de vibration ( $\text{cm}^{-1}$ )
Alcane	$\text{CH}_3$ stretching	2950-2850
	$\text{CH}_3$ déformation	1500-1400
Insaturé	$\text{CH}_3$ stretching	3050-3000
	$\text{C}=\text{C}$ stretching	1600-1500
	Aromatique substitué (CH)	1900-1700
	Aromatique bending	800-750
Alcool	$\text{OH}$ stretching	3400 (large)
	$\text{C-O}$ stretching	1050-1250
	$\text{OH}$ déformation	(1 <sup>aire</sup> <2 <sup>aire</sup> <3 <sup>aire</sup> <Phénol)
Cétone	$\text{C=O}$ stretching	1690-1680
Aldhéhyde	$\text{H-C=O}$	2800-2650
	$\text{C=O}$ stretching	1710-1700
Acide	$\text{OH}$ (avec liaison hydrogène)	3200-2500 (large)
	$\text{C=O}$ stretching	1725-1700
	$\text{C-O}$	1440-1395, 1320-1210
	$\text{OH}$ déformation	950-900
Sel de l'acide	$\text{COO}^-$ stretching antisymétrique	1615-1650
	$\text{COO}^-$ stretching symétrique	1400-1300
	$\text{C=O}$	1775-1720
Ester	Aromatique	1250-1100
	$\text{NH}$ stretching	3400-3300 (1 <sup>aire</sup> >2 <sup>aire</sup> )
Amine	$\text{NH}$ déformation	1650-1550 (1 <sup>aire</sup> >2 <sup>aire</sup> >Arom.)
	$\text{C-N}$ stretching	1350-1250 (1 <sup>aire</sup> <2 <sup>aire</sup> <Arom.)
	$\text{NH}$ stretching	3350-3070 (1 <sup>aire</sup> >2 <sup>aire</sup> )
Amide	$\text{C=O}$	1680-1630
	$\text{NH}$ déformation	1650-1515 (1 <sup>aire</sup> >2 <sup>aire</sup> )
	$\text{C-N}$ stretching	1180-1040 (1 <sup>aire</sup> <2 <sup>aire</sup> )
Nitrile	$\text{C}\equiv\text{N}$	2250
Isocyanate	$\text{N=C=O}$	2275
Sulfone	$\text{S=O}$	1100-1000
	$\text{C-S}$ stretching	740-690
	$\text{SO}_2$	1380-1300
Halogénure	$\text{C-F}$	1400-1000
	$\text{C-Cl}$	1175-650
	$\text{C-Br}$	590-510
	$\text{C-I}$	525-485

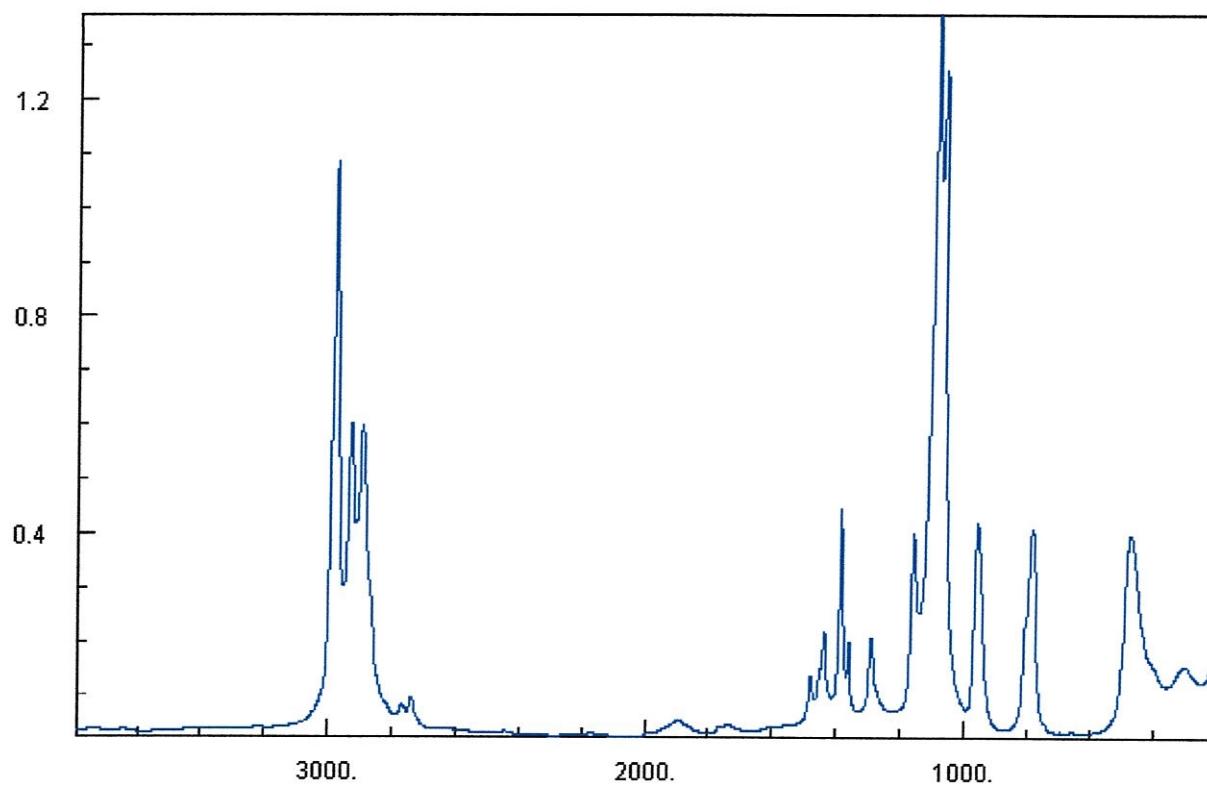
**Annexe III**  
**Spectres et thermogramme des réactifs de base**



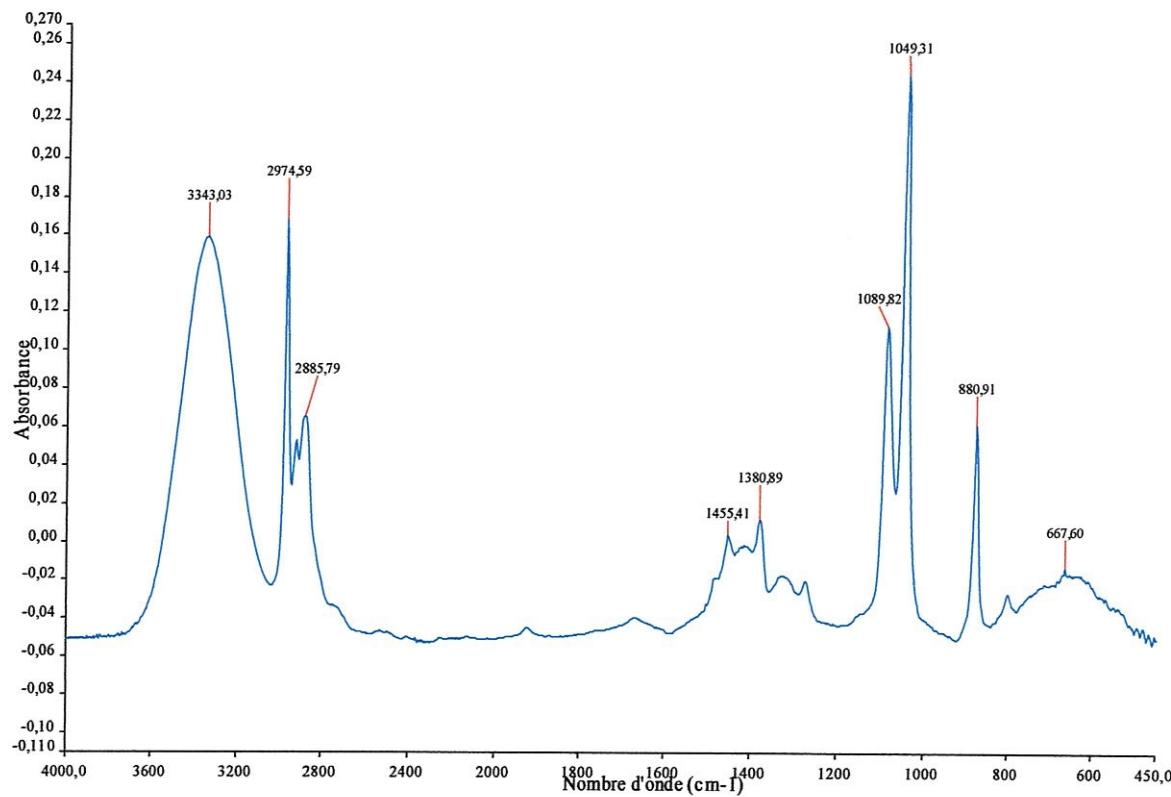
Spectre infrarouge du Tetraethoxysilane TMOS



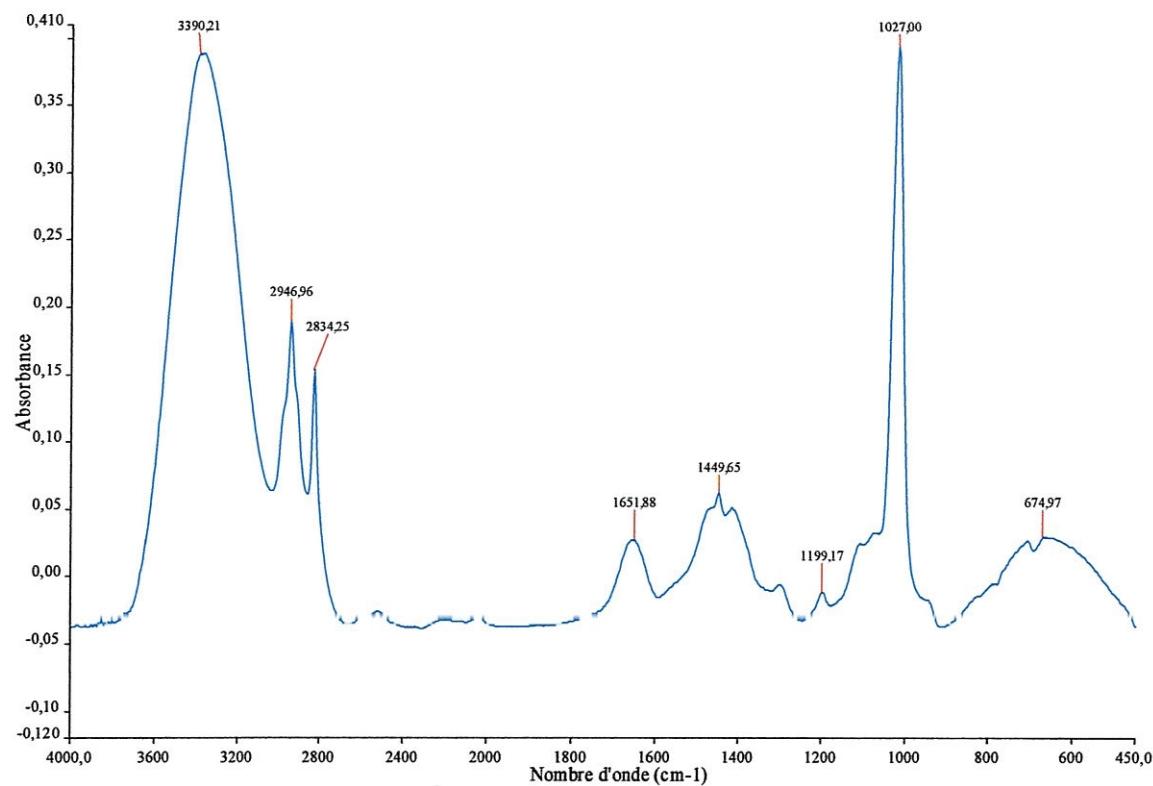
Spectre infrarouge de l'Aerosil OX 50



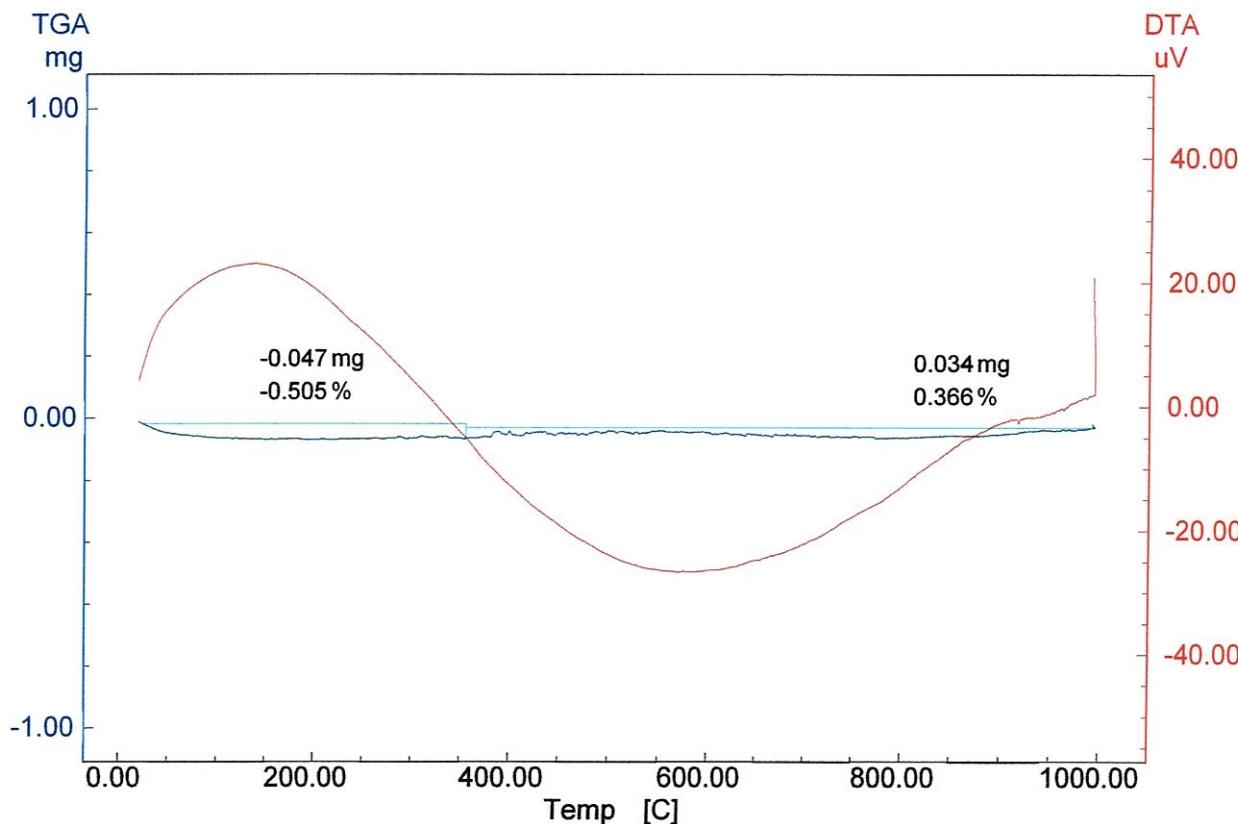
Spectre infrarouge du tetraethoxysilane TEOS  
Source: NIST Chemistry WebBook (<http://webbook.nist.gov/chemistry>)



Spectre infrarouge de l'Ethanol



Spectre infrarouge du Methanol



Analyse thermique différentielle (ATD) et thermogravimétrie de l'Aerosil OX 50

### Résumé

Dans ce travail, différents xérogels simples et composites à base d'alcoxydes de silicium à savoir le tétraethoxysilane  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ , le tétramethoxysilane  $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$  et l'Aérosil OX 50: ont été préparés par la méthode sol-gel.

Les solutions ont été préparées dans différents milieux, acide, basique et neutre.

La gélification de ces solutions est atteinte après 30 minutes pour les xérogels composites alors qu'elle varie entre deux heures et un mois pour les xerogels simples.

Les gels obtenus ont été séchés à l'ambiante, puis dans une étuve à 60 °C et enfin densifiées à différentes températures (200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C, 1100 °C) jusqu'à l'obtention des matériaux solides.

L'évolution microstructurale des différents xérogels simples et composites a été suivie par analyse thermique différentielle (ATD), thermogravimétrie (TG) et analyse spectroscopique infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

**Mots clés :** Sol-Gel, Xérogel, Composite, Analyse thermique, FTIR.

### Abstract

In this work, simple and composite xerogels based on silicon alcoxydes to knowing the tétraethoxysilane (TEOS):  $\text{Si}(\text{CH}_2\text{CH}_3)_4$ , thétramethoxysilane (TMOS):  $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$  and Aerosil OX 50: were prepared by sol-gel processing.

The solutions were prepared in acid, basic and neutral mediums.

The gelation of these solutions is reached after 30 minutes for the composite xerogels whereas it varies between two hours and a month for the simple xerogels.

The gel obtained was dried at ambient temperature, then in a drying oven at 60 °C and finally densified at various temperatures (200°C, 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1000 °C and 1100 °C) until obtaining solid materials.

The microstructural evolution of the simple and composite xerogels was followed by the differential thermal analysis (DTA), thermogravimetric (TG) and by Fourier transforms infrared spectroscopy (FTIR).

**Key words:** Sol-Gel, Xerogels, Composite, Thermal analysis, FTIR.

### ملخص

خلال هذا العمل قمنا بتحضير العديد من أنواع الكزيروجيل البسيطة و المركبة، انطلاقاً من الكوكسيدات السيليسيوم مثل رباعي إيثوكسي سيلان $Si(OC_2H_5)_4$  ، رباعي ميتوكسي سيلان 4 $Si(OCH_3)_4$  والairoزيل OX50 وذلك باستعمال طريقة محلول-جامد.

المحاليل تم تحضيرها في أوساط مختلفة حمضية قاعدية و معتدلة.

تحول هذه المحاليل إلى جامد تم خلال 30 دقيقة من أجل الكزيروجيل المركبة بينما تحدث بين ساعتين وشهر بالنسبة للكزيروجيل البسيطة.

الجoadم المحصل عليها تم تجفيفها تحت درجة حرارة المختبر ثم في فرن تجفيف تحت 60 °م وفي الأخير تمت عملية التكتيف تحت درجات حرارة مختلفة (200-400-600-800-900-1000-1100 °م) حتى الحصول على مواد صلبة.

التطور الميكروبنيري لمختلف الكزيروجيل البسيطة و المركبة تمت متابعته بدالة درجة الحرارة باستعمال طرق التحليل الحراري النفاثي(ATD) ، القياس الوزني الحراري(TG) و التحليل الطيفي للأشعة ما تحت الحمراء (FTIR).

**الكلمات المفتاحية :** محلول-جامد، كزيروجيل، مركب، التحليل الحراري، FTIR.