

**UNIVERSITÉ 08 MAI 1945 GUELMA**  
**INSTITUT DE GÉNIE DES PROCÉDÉS**

173

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES VERRES  
DE SILICE À BASE DES PRÉCURSEURS  
INORGANIQUES PAR LE PROCÉDÉ SOL-GEL**

Thèse présentée pour l'obtention du diplôme de Magister

En : **Génie des Procédés**

Par : **Kamel ATAMNIA**

Sous la direction de : **Hamid SATHA**

Soutenue le      novembre 2001 devant le jury composé de :

A. DOGHMANE	Professeur Université d'Annaba	Président
H. SATHA	M/Conférence Université de Guelma	Directeur de thèse
A. MEDDOUR	Professeur Université de Guelma	Examinateur
R. MERDES	M/Conférence Université de Guelma	Examinateur

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du laboratoire d'Analyse Industrielle et Génie des Matériaux de l'université 8 mai 1945 Guelma, sous la direction de Monsieur **Hamid. SATHA**, maître de conférence.

Monsieur **Hamid SATHA**, responsable de cette thèse, m'a apporté durant la réalisation de celle-ci et pendant sa rédaction une aide déterminante. Je lui exprime ma profonde reconnaissance pour m'avoir « appris » la recherche dans les conditions les plus favorables de part sa compétence scientifique et sa personnalité généreuse. Qu'il me permette aussi de le remercier pour son soutien moral tout au long de cette thèse et pour sa disponibilité amicale.

Monsieur **Abdelaziz DOGHMANE**, professeur à l'université d'Annaba a bien voulu présider le Jury de ma thèse, j'en suis très heureux et le remercie chaleureusement.

Monsieur, **Athmane MEDDOUR**, professeur à l'université de Guelma a bien voulu juger ce travail et participer à mon jury de thèse. J'en suis très touché. Qu'il soit assuré de ma sincère gratitude.

Monsieur **Rachid.MERDES**, maître de conférence à l'université 8 mai 1945 Guelma, qui m'a fait l'honneur de participer à mon jury de thèse, je l'en remercie profondément.

Mes remerciements vont enfin aux techniciens qui m'ont apporté aide et sympathie et à toutes les personnes de l'institut de Génie des procédés ou extérieures à celui-ci pour leur amabilité constante.

## Sommaire

Introduction générale	01
-----------------------	----

### Étude bibliographique

I. Généralités sur les sols et les gels	05
I 1. Les sols.	05
I 2 Les interfaces chargées.	06
I.2.1 Origine de la charge.	6
I.2.2. Distribution de charges sur les particules- modèle de la double couche électrochimique.	07
I.2.3 Approche expérimentale ; le comportement électrocinétique des particules.	12
I.2.4- Stabilité des sols.	15
I.3. Les gels	20
I.3.1 Les gels colloïdaux.	20
I.3.4. Le séchage des gels.	26
I.3.5. La densification des gels.	31
II. Généralités sur le procédé sol-gel	35
II.1. Polymérisation des espèces moléculaires (PEM)	35
II.2. Déstabilisation d'une solution colloïdale (D.S.C.)	37
II.3. Préparation des matériaux de silice à base des précurseurs inorganiques par le procédé sol-gel	39
II.4. Le potentiel zêta	40
II.5. La transition sol-gel	42
II.6. Différents types de gels	44
II.7. Le phénomène de thixotropie.	45

II.8. Traitements thermiques et densification	
II.9. La densification (transformation du gel en verre).	55
II. 10. Facteurs influençant la transformation du gel en verre	59
II.11. Évolution structurale au cours de la densification	60

### **Méthodes de caractérisation**

III- Techniques expérimentales	63
III-1 Spectroscopie infrarouge.	63
III.1.1 Types de vibrations	64
III.1.2 Appareillage	65

### **Matériau étudié**

IV. Matériau étudié	71
IV.1. Matières premières	71
IV.2. Les conditions influençant les propriétés finales des dispersions aqueuses.	71
IV.3 Les caractéristiques physicochimiques.	73
IV.4. mécanisme d'épaississement.	76
IV.5 La taille des particules primaires.	76
IV. 6. L'humidité et la perte au feu.	77
IV. 7. Préparation des sols par la silice fumée.	77
IV. 8. Méthode de préparation des gels	78

### **Résultats et discussions**

V.1. Caractéristiques des gels élaborés et effet du DCCA	81
V.2. Perte de poids et retrait dans les gels	84
V.3. Observations en microscopie électronique à balayage	86

## Résumé

Les procédés « sol-gel » désignent de nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration des matériaux inorganiques à partir des précurseurs moléculaires en solution. Ces précurseurs sont essentiellement des alcoxydes métalliques, dont l'hydrolyse-condensation conduit à la production d'oxydes.

Dans ce travail, les gels de silice ont été élaborés à partir de l'AEROSIL (poudre de silice) par ce procédé. Ces gels ont été séchés à l'ambiante, puis dans une étuve à 40 °C et enfin densifiés jusqu'à l'obtention du verre à 1300°C.

L'étude structurale a été suivie par la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à balayage (MEB).

## Summary

Sol-Gel processes allow the synthesis of inorganic materials from solutions of molecular precursors. These precursors are mainly metal alkoxides. They lead to oxide materials such as glasses and ceramics.

In this work, the silica gels have been elaborated from the AEROSIL (fumed silica) by this process. These gels have been dried at ambient temperature then at 40 °C in oven and finally densified until obtaining glass at 1300°C.

The structural study has been carried out by the infrared spectroscopy and scanning electronic microscopy (SEM).

## ملخص

محلول- جامد يعني طرق جديدة لتخليق و تحضير مواد غير عضوية انطلاقا من مواد اولية جزئية ضمن محلول . هذه المواد الأولية هي في الغالب الكوكسيدات (Alcoxydes) حيث أن (الحمأة - النكثيف) تؤدي الى انتاج الأكاسيد.

في هذا العمل ،حضر الهلام انطلاقا من L'AEROSIL (غبرة السيليس) بهذه الطريقة. تم تجفيف الهلام في درجات الحرارة العادية، ثم في المجفف في درجة حرارة 40 م° و أخيرا خضع لمعالجة حرارية الى غاية الحصول على الزجاج في 1300 م°.

دراسة البنية تمت بواسطة الأشعة تحت الحمراء و امجهر الالكتروني الماسح(MEB).

# **INTRODUCTION GÉNÉRALE**

Depuis des millénaires, les verres et les céramiques sont fabriqués à partir de poudres que l'on fait réagir à haute température, au dessus de 1000 °C, puis que l'on met en forme par fusion au frittage [1/3]. De nouvelles méthodes de synthèse et d'élaboration se sont développées depuis quelques années, connues sous le nom « procédé sol-gel », qui mettent en jeu des réactions d'hydrolyse et de polycondensation à basse et moyenne température. Elles consistent à dissoudre dans un solvant une ou plusieurs espèces réactives, à favoriser les réactions conduisant à la formation d'un gel, à éliminer le solvant afin de rigidifier le gel et, finalement, à densifier le gel en un produit solide. Les matériaux vitreux obtenus de cette manière possèdent des propriétés identiques aux matériaux obtenus par les procédés traditionnels (fusion).

Deux voies conduisent à l'élaboration d'un gel : la première découlant de la chimie des colloïdes, se base sur la déstabilisation d'une dispersion de fine particules (1 à 1000 nm) maintenues en solutions par des mouvements Browniens. La déstabilisation provoque la gélification suite à la formation de liaisons entre particules. La seconde permet l'obtention d'un réseau par la polymérisation d'alcoxydes.

Un alcoxyde est constitué d'un métal relié à un groupement alkyl par l'intermédiaire d'un oxygène. Des réactions d'hydrolyse et de condensation mènent à l'élaboration d'une structure tridimensionnelle. Ces méthodes suscitent actuellement un intérêt grandissant et font l'objet d'un nombre croissant de travaux de recherche, ainsi des matériaux inédits ont été élaborés et des applications diverses dans plusieurs domaines ont été réalisées[4/9].

Le précurseur utilisé dans ce travail est un AEROSIL de type OX 50 et 200 fournit par Degussa ayant une surface spécifique faible (50 et 200 m<sup>2</sup>/g) et présentant une distribution large de diamètres de particules entre 10 et 100 nm.

Ces particules sont sphériques de surface lisse et sans pore, à leurs surfaces se trouvent des groupes 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 premiers confèrent des propriétés hydrophiles à l'AEROSIL [10].

L'objectif de ce travail, consiste à élaborer des gels de silice à partir de ces précurseurs inorganiques (AEROSIL) par le procédé sol-gel et d'étudier leur conversion en verre.

Ce mémoire est structuré en six parties :

- Introduction générale.
- Étude bibliographique
- Méthodes de caractérisation
- Élaboration et résultats
- Discussion des résultats
- Conclusion générale

## **ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

Selon Shaw[11], la science des colloïdes concerne des systèmes dans lesquels un composant (ou plusieurs) a au moins une dimension allant d'environ 1nm ( $10^{-9}$  m) à 1  $\mu$ m ( $10^{-6}$  m), cela concerne principalement les systèmes contenant des grandes molécules et/ou des petites particules. Les sols et les gels d'oxydes ne constituent qu'un sous ensemble du domaine des colloïdes. Ce sous ensemble est néanmoins très vaste et il convient d'énoncer quelques notions générales relatives à ces systèmes et à leur mise en œuvre.

## **I. GENERALITES SUR LES SOLS ET LES GELS**

### **I 1. LES SOLS**

Les sols sont des dispersions colloïdales où la phase dispersée est un solide. Le milieu de dispersion est un liquide dans lequel le solide est très faiblement soluble. Ces systèmes dispersés sont obtenus :

Par dispersion d'une phase solide massive par action mécanique de broyage et chimique de peptisation. Un agent chimique peptisant doit assurer la dispersion du solide mais aussi la stabilisation du système dispersé.

Par synthèse à partir d'une solution : il convient dans ce cas de contrôler la germination et la croissance de la phase solide et d'assurer la stabilité du système synthétisé.

Les principales propriétés des dispersions colloïdales est la tendance des particules de s'agglomérer. Les particules se percutent fréquemment dans le milieu liquide sous l'effet de l'agitation thermique. Le nombre de collisions par secondes est très élevé. La stabilité de la dispersion est déterminée par l'interaction entre les particules pendant ces collisions. Les principales causes d'agrégation sont les forces interparticulaires d'attraction de Van der Waals.

On distingue :

#### **- Les sols lyophobes :**

Ils sont en théorie uniquement stabilisés par des répulsions électrostatiques entre les particules chargées.

En pratique cependant, la solvatation a toujours une certaine influence sur la stabilité. Les hydrosols minéraux sont classés dans la catégorie des sols lyophobes.

#### **- Les sols lyophiles :**

Les solutions macromoléculaires sont stabilisées par la combinaison des interactions électriques et de la solvatation. Ce type de système décrit mieux les systèmes rencontrés lors de la polymérisation des espèces organométalliques.

Il faut noter que les notions développées dans ce paragraphe sont également applicables aux suspensions de poudre céramiques. Pour ces dispersions de particules non colloïdales, l'effet de la pesanteur l'emporte sur le mouvement brownien. Une agitation continue est nécessaire pour éviter la sédimentation.

## **I 2. les interfaces chargées.**

### **I.2.1 origine de la charge.**

L'origine de la charge à la surface des particules peut être classifiée [1] de la façon suivante :

**- L'ionisation des groupements ionisables :** Elle dépend fortement du pH de la solution.

**- L'adsorption d'ions :** Des surfaces chargées par exemple par ionisation adsorbent généralement des ions de charge opposée ce qui peut éventuellement provoquer un reversement de la charge globale de la particule.

**- Les ions dissous :** Des substances ioniques peuvent acquérir une charge de surface du fait d'une dissolution inégale des ions de charges opposées dont ils sont composés. Les ions sont alors appelés ions déterminant le potentiel (IDP) puisque leur concentration détermine le potentiel électrique à la surface des particules.

**- L'adsorption et l'orientation de dipôles :** L'adsorption de molécules dipolaires orientées peut induire une contribution significative à la nature de l'interface solide-liquide.

On peut aussi mentionner [12] les défauts structuraux dans la particule cristalline :

- Déficit ou excès de charge au sein du réseau cristallin
- Charges additionnelles en bordure de cristaux.

Dans le cas des oxydes (et hydroxydes) dispersés dans l'eau pure, le principal mécanisme mis en jeu est l'adsorption d'ions  $H^+$  ou  $OH^-$  de la solution sur les groupes hydroxylés de la surface [13]. Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  sont donc les ions déterminant le potentiel de la surface (IDP) et la charge électrique des particules d'oxydes est directement liée au pH. Il existe une valeur de pH pour laquelle la charge superficielle de la particule est nulle. Cette valeur dépend de la nature de l'oxyde. En fonction des caractéristiques acido-basiques de l'oxyde et de l'existence ou non d'une adsorption d'ions, on définira le point de charge nulle PCN s'il n'y a aucune charge de surface ou le point isoélectrique PIE s'il y a compensation des charges positives par autant de charges négatives.

Pour les oxydes (et les hydroxydes) la charge de la surface peut aussi résulter de l'adsorption de complexes solubles du type  $MO_n(OH)_m^{(z-2n-m)}$ .

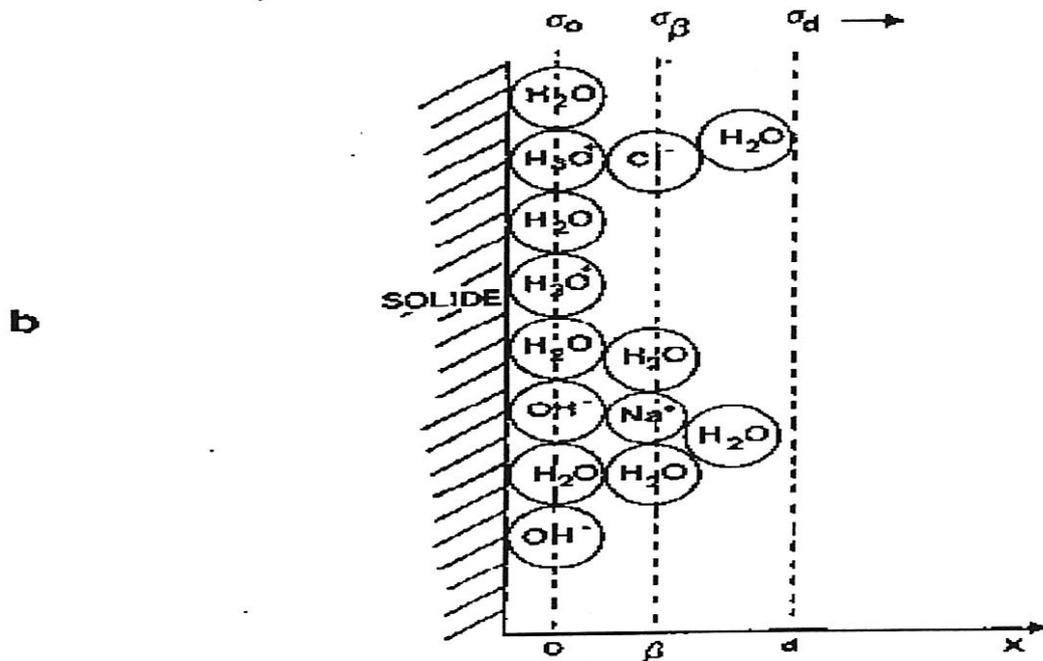
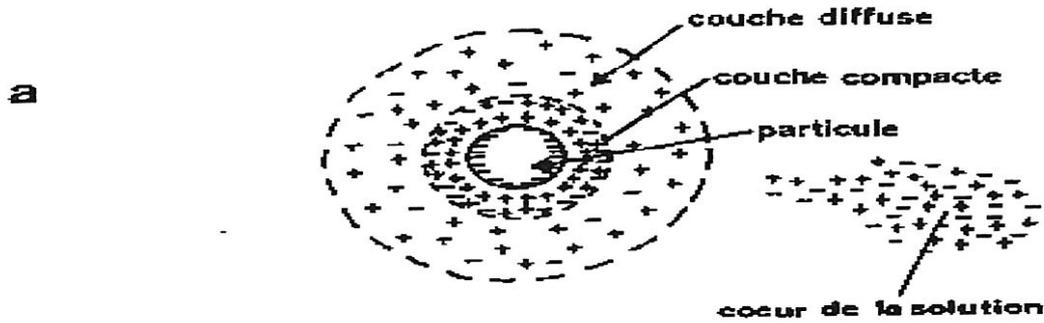
### **I.2.2. Distribution de charges sur les particules- modèle de la double couche électrochimique.**

L'électroneutralité globale de la dispersion colloïdale nécessite une compensation des charges de surface des particules par des charges de signe contraire dans la solution. Le modèle de la double couche permet de rendre compte de la distribution des charges électriques autour des particules.

Nous nous intéresserons au cas le plus courant, celui d'une dispersion en milieu aqueux en présence d'électrolyte (acide, base ou sel).

On suppose le diamètre des particules suffisamment grand par rapport à l'épaisseur de la couche ionique. La surface peut ainsi être modélisée par un plan et l'on peut définir  $x$ , la distance par rapport à la phase solide proprement dite (figure 1).

On distingue une couche interne modélisée par Stern incluant les ions adsorbés et une couche diffuse dans lequel les ions se distribuent en accord avec les forces électriques et l'agitation thermique.



F

Figure 1 : a) concept de la double couche.

b) représentation schématique de l'interface oxyde-solution indiquant les localisations possibles des espèces chargées (d'après [13]).

$\sigma_0 + \sigma_\beta + \sigma_d = 0$ , Avec :

$\sigma_0$  et  $\sigma_\beta$ , les densités de charge par unité de surface pour les plans  $x=0$  et  $x=\beta$ .

$\sigma_d$  la densité de charge par unité de surface dans la couche diffuse.

$$\sigma_d = \int_d^\infty \rho \, dx \text{ où } \rho \text{ est la densité volumique de charge.}$$

### - La couche interne :

Les ions  $H^+$  et  $OH^-$  de surface chimisorbés et désolvatés constituent en fait une partie du solide ; leur énergie de liaison est forte (quelques dizaines de  $KT$ ) et on les considère comme localisés sur un plan moyen à la surface de la particule ( $x=0$ ). Le potentiel électrique sur ce plan est noté  $\Psi_0$ .

Les ions de l'électrolyte peuvent s'adsorber de façon spécifique par des forces électrostatiques ou de Van der Waals assez forte pour résister à l'agitation thermique (énergie de l'ordre de quelques  $KT$ ). Ces ions, hydratés sauf du côté de la surface de la particule (figure 1) sont localisés dans la couche interne compacte fortement structurée. On peut leur assigner un plan moyen à  $x=\beta$  identifié comme le plan interne d'Helmholtz (IHP) correspondant au potentiel électrique  $\Psi_\beta$ . Ces ions ont généralement une charge de signe opposé à la charge globale de la surface (contre-ion) ce qui traduit par une diminution de la charge apparente de la particule (figure 2a) et peut même conduire à une inversion de signe de cette charge apparente (figure 2b), on alors qu'il y a adsorption spécifique superéquivalente.

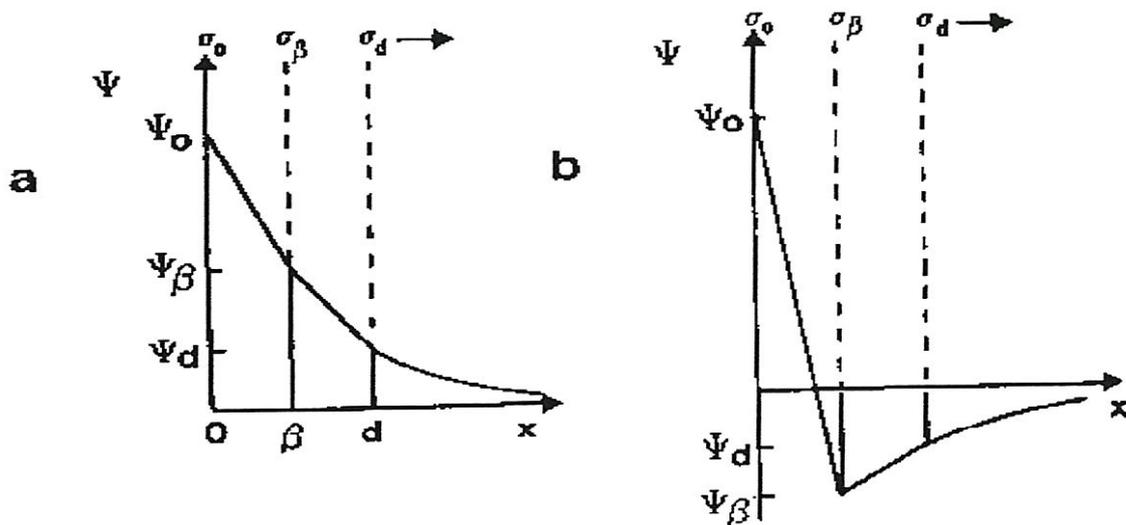


Figure 2 : représentations schématiques de la distribution des charges sur des plans idéalisés et de la croissance du potentiel à partir de la surface.

a)  $\sigma_0 > \sigma_\beta$ . b)  $|\sigma_\beta| > |\sigma_d|$ .

Le plan externe d'Helmutz (OHP) constitue la limite de la couche interne ( $x=d$ ). Les ions de la couche interne étant placés dans des plans définis, les variations de potentiel entre  $x=0$  et  $x=\beta$  ainsi qu'entre  $x=\beta$  et  $x=d$  sont donc linéaires.

**- La couche externe diffuse :**

Les contres-ions et co-ions non adsorbés ne sont liés à la particule que par des forces électrostatiques. La compétition entre attraction électrostatique et agitation thermique induit une distribution de charges dans la couche externe. Si l'on suppose une distribution de type Boltzmann de charges ponctuelles, dans l'approximation des faibles potentiels, on obtient une décroissance exponentielle du potentiel électrique  $\Psi$  (Figure 2)

$$\Psi = \Psi_d \exp[-K(x - d)] \quad (1)$$

Avec  $x$ , la distance par rapport à la phase solide.

$d$ , la limite de la couche interne.

$\Psi_d$ , Le potentiel de Stern ( $\Psi$  à  $x = d$ ).

$$K = \left[ \frac{-2e^2 N_a c Z^2}{\epsilon k T} \right]^{1/2}$$

et  $Z$ , nombre de charge de l'électrolyte.

$C$ , la concentration en électrolyte.

$N_a$ , le nombre d'Avogadro.

$K$ , la constante de Boltzmann.

$\epsilon$ , la permittivité du milieu.

On peut également établir une expression reliant  $\Psi_d$  à la densité de charge par unité de surface dans la couche diffuse  $\sigma_d$ :

$$\sigma_d = -\epsilon k \Psi_d \quad (2)$$

$1/k$  est appelée longueur de Debye-Huckel et parfois « épaisseur » de la couche diffuse (figure 3) ; elle dépend de la composition ionique du milieu.

Si la couche diffuse est compressée,  $K$  augmente et  $\sigma_d$  doit croître et/ou  $\Psi_d$  doit décroître. Selon Shaw [1], dans la plus part des systèmes colloïdaux, la double couche est créée par adsorption d'ions déterminant le potentiel. L'addition d'un électrolyte inerte induit une compression de la couche diffuse et la charge de la surface augmente par adsorption d'IDP, le potentiel reste approximativement constant. Cependant dans le cas d'une surface génératrice d'ions, l'ionisation n'étant pas affectée par l'addition d'un électrolyte inerte la charge de surface reste constante et le potentiel décroît.

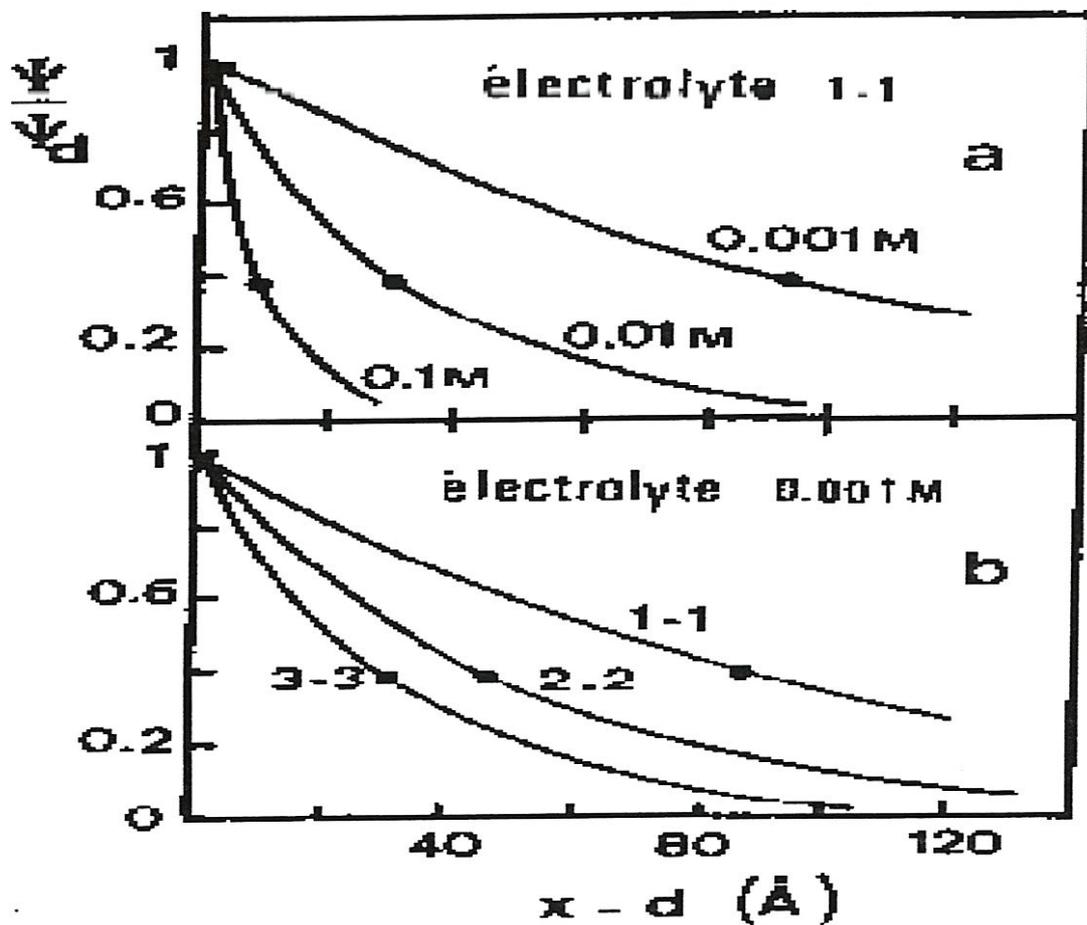


Figure 3 : Variation du potentiel dans la couche diffuse (approximation des faibles potentiels) en fonction de la distance évaluée à partir de l'OHP. Influence de :

- a) la concentration de l'électrolyte (1 :1).
- b) la charge des ions (électrolyte z: z). (d'après [14]).
- représente la position pour  $K^{-1}$  en abscisse.

### **I.2.3. Approche expérimentale ; le comportement électrocinétique des particules.**

#### **- potentiel de Stern $\Psi_d$ et potentiel électrocinétique $\zeta$**

Le potentiel de Stern  $\Psi_d$  peut être évalué à partir de mesures électrocinétiques. En effet, le comportement électrocinétique des particules colloïdales dépend du potentiel au plan de cisaillement entre la surface chargée des particules et la solution. La localisation exacte de ce plan de cisaillement, c'est à dire la région de changement rapide de viscosité n'est pas connue mais l'on peut raisonnablement supposer que ce plan se situe à une très faible distance à l'extérieur du plan de Stern ( $x=d$ ). Ce potentiel électrocinétique ou potentiel zêta  $\zeta$ , expérimentalement mesurable, est ainsi légèrement inférieur à  $\Psi_d$  (en valeur absolue) (Figure 4).

Néanmoins, dans la théorie de la double couche,  $\Psi_d$  et  $\zeta$  sont généralement supposés égaux et l'expérience montre que l'erreur liée à cette approximation est généralement faible surtout pour les surfaces lyophobes. Par contre, en cas d'adsorption de surfactants non ioniques, la distance entre plan de Stern et plan de cisaillement est importante et  $\zeta$  est alors nettement plus faible que  $\Psi_d$ .

#### **- Les phénomènes électrocinétiques et la mesure du potentiel zêta.**

Les phénomènes électrocinétiques sont au nombre de quatre :

- L'électrophorèse correspond au mouvement d'une surface chargée, en particulier de particules chargées, par rapport à une phase liquide stationnaire sous l'action d'un champ électrique.
- Le potentiel de sédimentation est le champ électrique créé par le mouvement de particules chargées dans une phase liquide stationnaire.
- L'électro-osmose correspond au mouvement d'un liquide par rapport à une surface chargée stationnaire sous l'action d'un champ électrique.

- Le potentiel d'écoulement est le champ électrique créé par l'écoulement d'un liquide le long d'une surface chargée stationnaire.

Expérimentalement c'est le phénomène d'électrophorèse qui est généralement exploité. La mobilité électrophorétique  $\mu_e$  est égale au rapport de la vitesse de la particule  $v$  sur-le-champ électrique appliqué  $E$ .

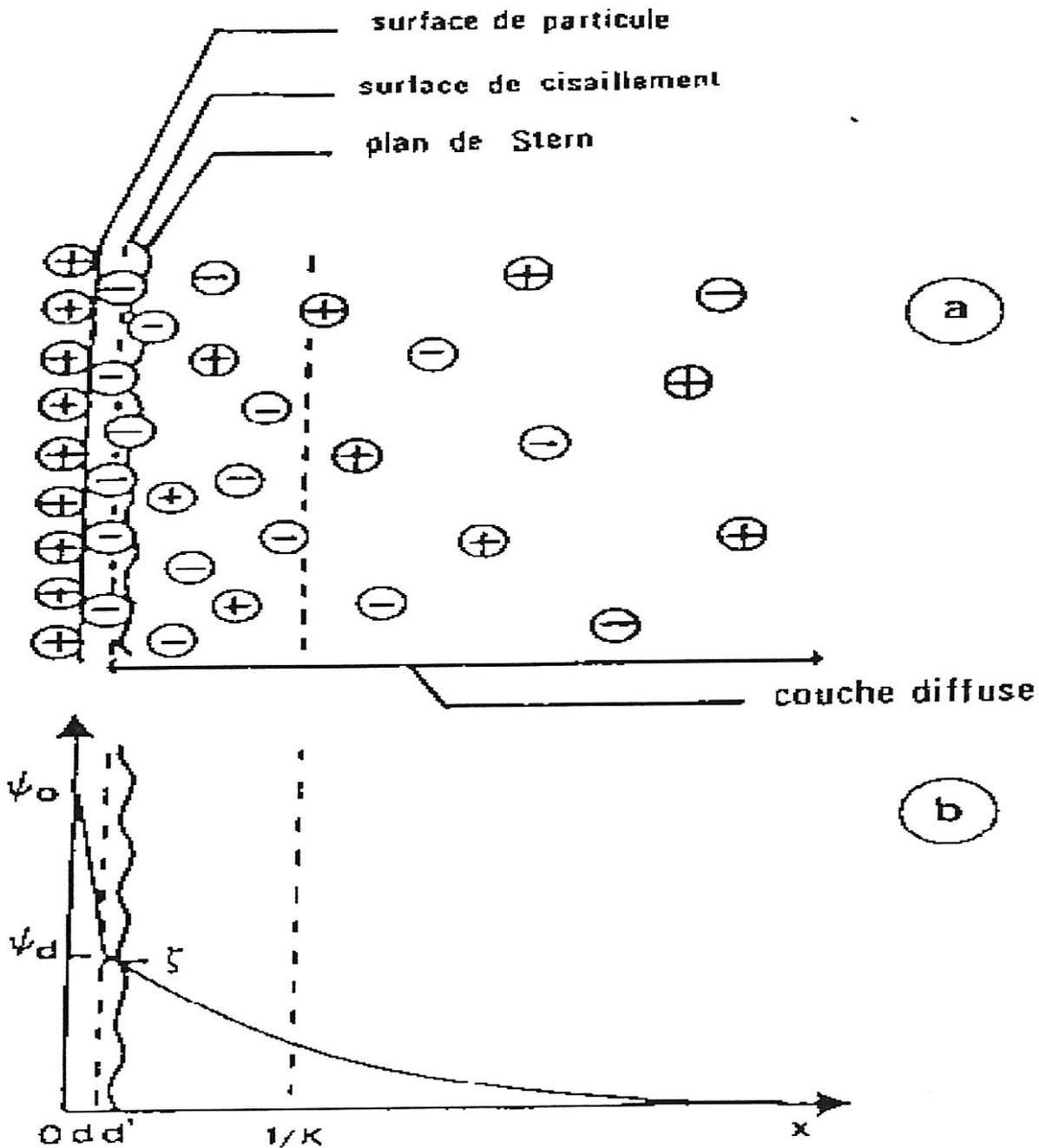


Figure 4 : Représentation schématique de la structure de la double couche.

a) positionnement du plan de Stern ( $x=d$ ) et du plan de cisaillement ( $x_{moyen}=d'$ ).

b)  $\Psi_d$  et  $\mu_e$ .

L'équation d'Henry relie la mobilité électrophorétique  $\mu_e$  au potentiel zêta

$\zeta$ .

$$\mu_e = \frac{V}{E} = \frac{\zeta \varepsilon}{1,5\eta} [1 + \lambda F(ka)].$$

$\eta$ , viscosité du milieu.

$\varepsilon$ , permittivité du milieu.

$a$ , rayon de la particule (couche de Stern comprise).

$1/k$ , longueur de Debye-Huckel.

$$\lambda = (k_0 - k_1) / (2k_0 + k_1)$$

$k_0$  : la conductivité de la solution d'électrolyte.

$k_1$  : la conductivité des particules.

$F(ka)$  varie entre 0 pour les petits  $ka$  et 1 pour les grands  $ka$ .

A partir de la mesure de  $\mu_e$  il est ainsi possible de déterminer  $\zeta$ .

**- Influence de la nature du milieu sur le potentiel électrocinétique  $\zeta$  :**

La figure 5 montre la variation du potentiel  $\zeta$  pour  $TiO_2$  en fonction du pH ( $H^+$  et  $OH^-$  étant des IDP) et de la teneur en électrolyte de la solution.

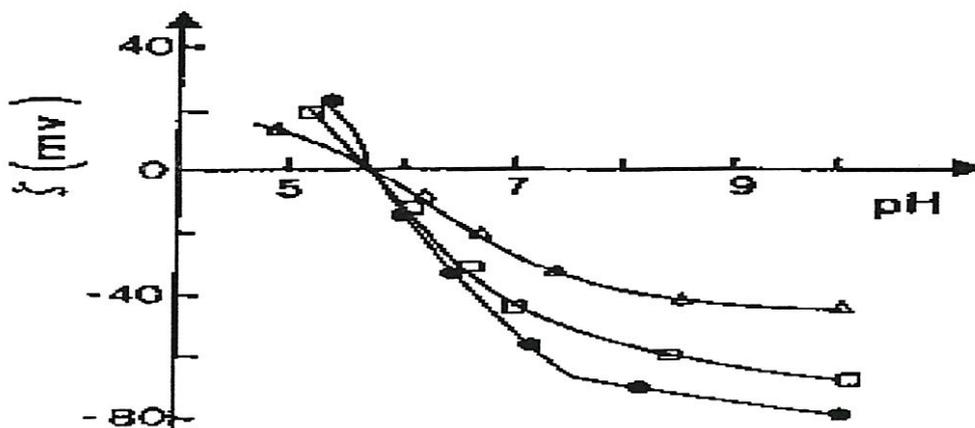


Figure 5 : évolution du potentiel  $\zeta$  de  $TiO_2$  en fonction du pH.

Concentration en  $TiO_2$  : 0,05g/l •  $10^{-4}$  M  $KNO_3$

□  $10^{-3}$  M  $KNO_3$ ,    △  $10^{-2}$  M  $KNO_3$

#### I.2.4- Stabilité des sols.

Nous nous limiterons ici aux problèmes de stabilité cinétique des sols et ne traiterons donc pas l'aspect stabilité thermodynamique des sols (modification de l'état de dispersion par minimisation de l'interface, mûrissement d'Ostwald).

Les hydrosols d'oxydes sont généralement classés parmi les systèmes lyophobes. Dans ces systèmes, la stabilité vis-à-vis à l'agrégation des particules colloïdales est liée à l'interaction répulsive entre double couche électrochimique. Les forces attractives de Van der Waals sont d'autre part la principale cause d'agrégation interparticulaire.

La théorie D.L.V.O. (Dejarguim, Landau, et Verwey, Overbeek) permet de traiter la stabilité cinétique des sols en termes de barrière d'énergie lors du rapprochement de particules.

L'énergie totale d'interaction  $V_T$  peut être écrite comme égale à la somme de l'énergie d'interaction attractive  $V_A$  liée aux forces de Van der Waals et de l'énergie d'interaction répulsive  $V_R$  liée aux interaction électrostatiques.

##### - Énergie d'interaction répulsive entre doubles couches $V_R$ .

L'interaction répulsive résulte du recouvrement des doubles couches : sous l'effet du mouvement brownien, les particules se percutent, il y a donc mise en compression des couches diffuses. Comme nous l'avons vu précédemment ceci peut induire une augmentation de la charge de surface, la charge reste constante. Overbeek admet que la situation réelle est généralement intermédiaire.

Si l'on se place dans le cas simple de l'interaction de 2 sphères de même diamètre  $a$  et de potentiel de surface  $\Psi_d$ , on peut écrire :

$$V_R = 2\pi\epsilon a\psi_d^2 \exp(-KH) \quad (4)$$

avec :  $\epsilon$ , la permittivité du milieu.

$a$ , le rayon de la particule sphérique (couche de Stern comprise).

$1/k$ , la longueur de Debye-Huckel,  $H$ , la distance entre couche de Stern.

**- Énergie d'interaction attractive  $V_A$  – les forces de Van der Waals.**

Les particules colloïdales sont constituées d'entités moléculaires.

On distingue trois types de forces d'attraction intermoléculaires liées à des interactions :

- Dipôle permanent - dipôle permanent
- Dipôle induit - dipôle permanent
- Dipôle induit - dipôle induit (forces de London).

Mis à part les matériaux fortement polaires, les forces de London représentent pratiquement toutes les forces d'attraction de Van der Waals. L'énergie d'attraction entre 2 molécules varie avec  $r$ , la distance intermoléculaire, selon la loi en  $r^{-6}$ .

Pour les particules, l'énergie globale d'interaction peut être calculée comme étant la somme des attractions entre toutes les paires de molécules interparticulaires.

L'énergie d'interaction interparticulaire décroît alors moins rapidement que dans le cas de 2 molécules.

Pour deux sphères de même diamètre  $a$ , on obtient l'expression suivante pour  $V_A$  :

$$V_A = \frac{-A}{12} \left[ \frac{1}{x(x+2)} + \frac{1}{(x+1)^2} + 2 \ln\left(\frac{x(x+2)}{(x+2)^2}\right) \right] \quad (5)$$

avec  $x = H/2a$

$$A = \text{constante d'Hamaker} : A = (A_{\text{particule}}^{1/2} - A_{\text{milieu}}^{1/2})^2.$$

Si on suppose  $H \ll a$ , on obtient :

$$V_A = \frac{-Aa}{12H} \quad (6)$$

**- Courbes d'énergie potentielle.**

L'énergie totale  $V_T$  peut ainsi être exprimée en fonction de la distance entre particules.

$$\text{D'après (4) et (6)} \quad V_T = 2\pi\epsilon a\psi_d^2 \exp(-KH) - \frac{Aa}{12H} \quad (7)$$

Les forces d'attraction prédominent à faible et grande distances, les forces de répulsion aux distances intermédiaires (Fig.6). Le minimum d'énergie d'interaction présent aux grandes distances est généralement peu profond par rapport à l'énergie thermique.

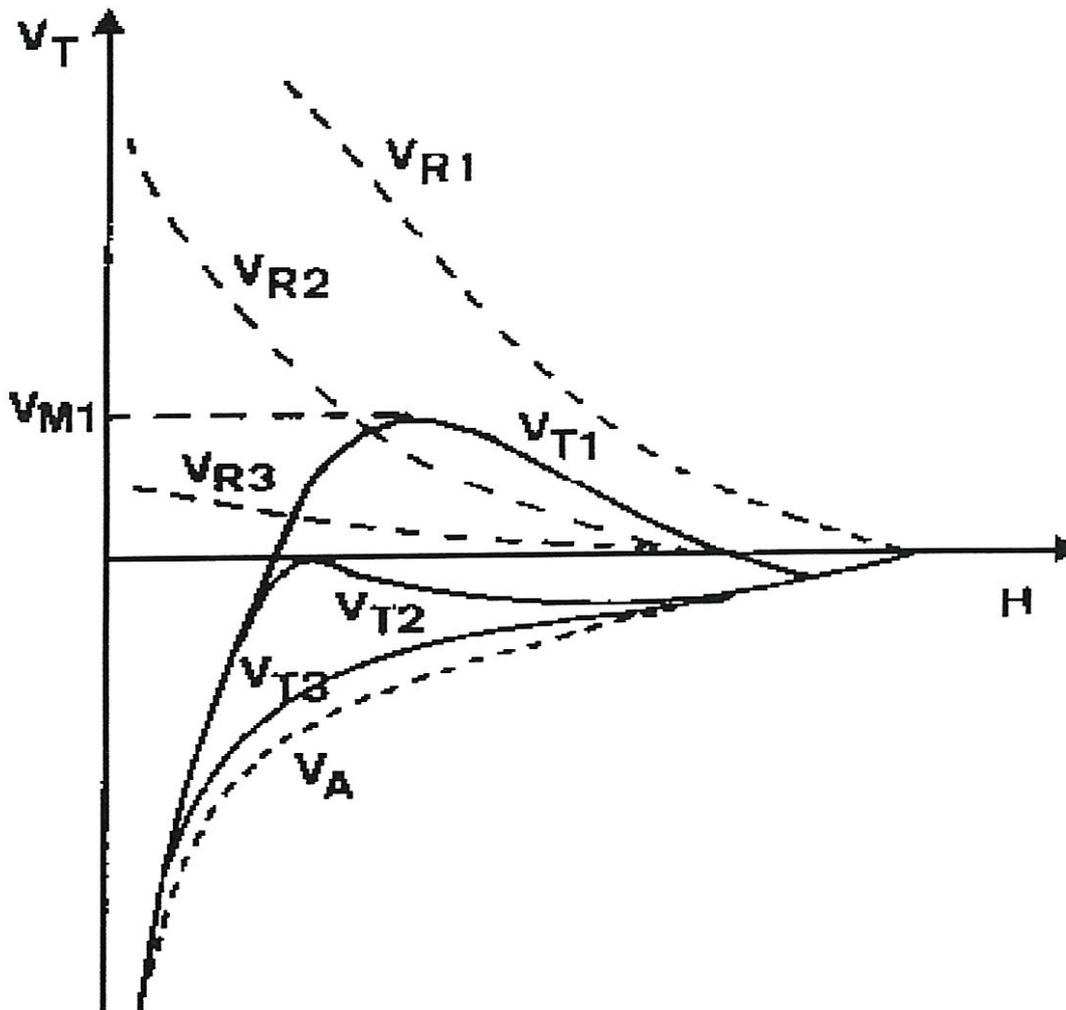


Figure 6 : Digramme d'énergie d'interaction  $V_T = V_A + V_R$  correspondant à un sol stable (1), à l'état critique (2) et à un sol instable (3).

La figure 6 présente 3 types généraux de courbes pour  $V_T$ . Si le maximum d'énergie potentielle  $V_M$  est grande devant l'énergie thermique ( $KT$ ), le système est stable sinon il y a agrégation des particules.

La hauteur de  $V_M$  dépend en particulier de :

- $A$ , constante d'Hamaker (rôle du solvant).
- $K$ , (donc la concentration en électrolyte et de la nature de l'électrolyte) (figure7).

$\Psi_d$ , (donc de la charge de la particule) (figure 8)

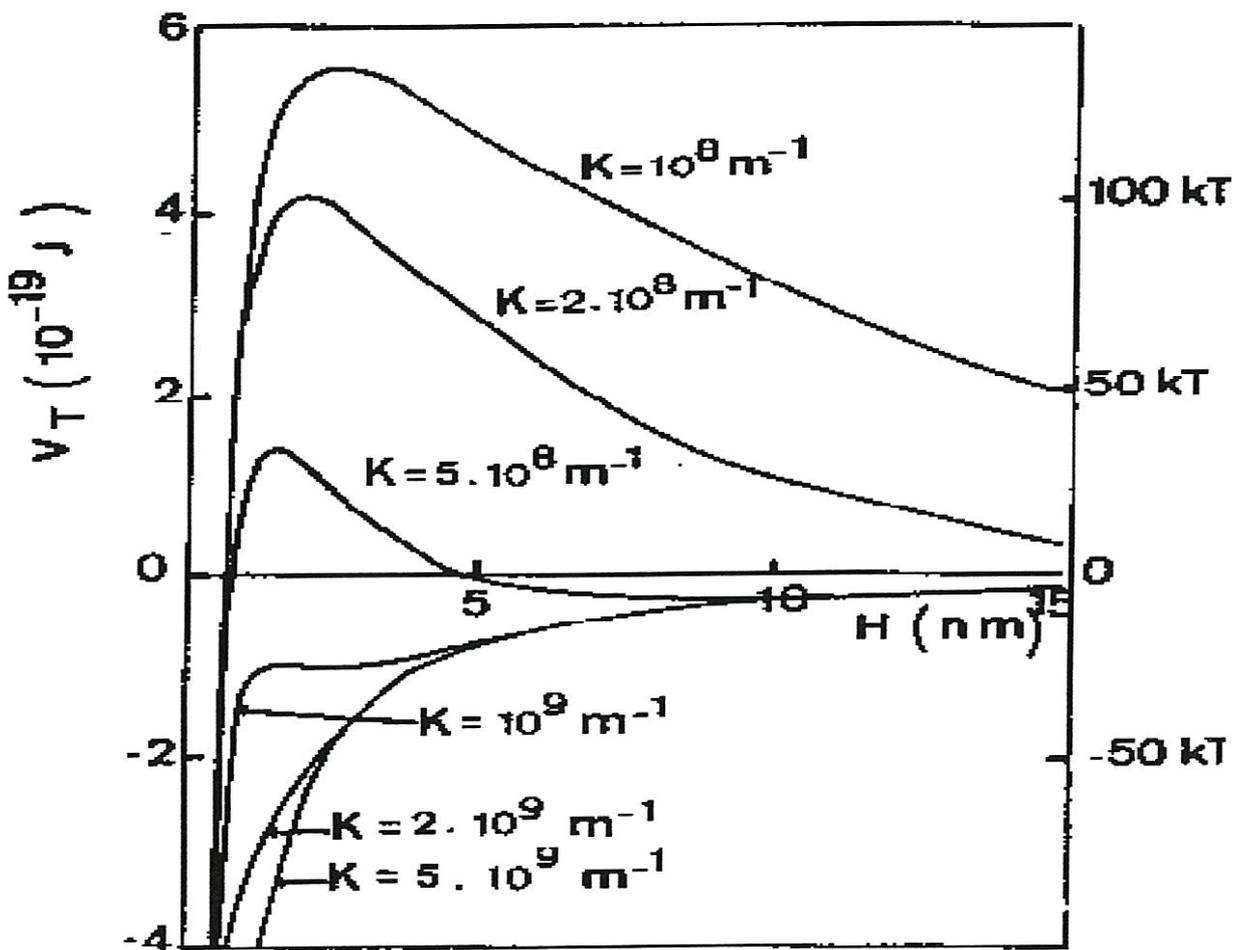


Figure 7 : Influence de la concentration en électrolyte sur  $V_T$  de 2 sphères de diamètre  $a$ .

( $a = 10^{-7} \text{ m}$  ;  $T = 298 \text{ k}$  ;  $z = 1$  ;  $A_{\text{part}} = 2 \cdot 10^{-19}$  ;  $A_{\text{milieu}} = 0,4 \cdot 10^{-19}$  ;  $\epsilon/\epsilon_0 = 78,5$  ;  $\Psi_d = 50 \text{ mV}$ )

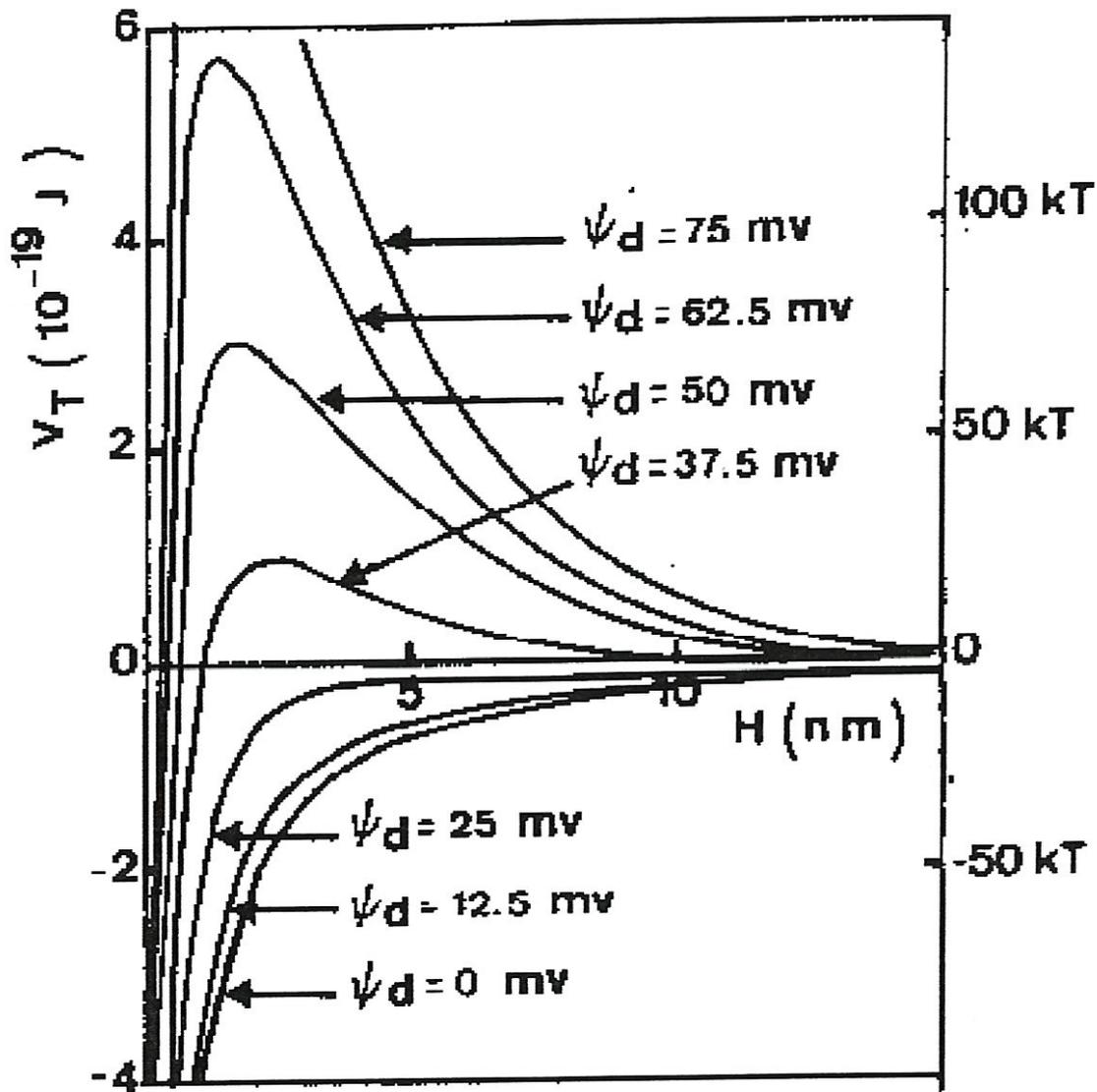


Figure 8 : Influence du potentiel de Stern  $\Psi_d$  sur  $V_T$  de deux sphères de diamètre  $a$ .

( $a = 10^{-7} \text{ m}$  ;  $T = 298 \text{ k}$  ;  $z = 1$  ;  $A_{\text{part}} = 2.10^{-19}$  ;  $A_{\text{milieu}} = 0,4.10^{-19}$  ;  $\epsilon/\epsilon_0 = 78,5$  ;  $k = 3.108 \text{ m}^{-1}$ )

Le modèle D.L.V.O. permet d'expliquer un grand nombre de phénomènes dans les systèmes colloïdaux. Comme nous l'avons dit précédemment, seul le potentiel électrocinétique  $\zeta$  est accessible par des mesures. Si l'on s'en tient à une approche très qualitative, on aboutit au fait que  $\zeta$  doit être supérieur à 25 mV à température ambiante pour qu'un système colloïdal soit stable. Il y a généralement une bonne correspondance entre cette valeur et l'expérience.

### I.3. LES GELS

Le gel est un système colloïdal biphasé avec une phase solide et une phase liquide. La phase solide est constituée par un réseau tridimensionnel ténu qui confère au gel ses propriétés mécaniques. La texture de la phase solide est poreuse et l'interface solide-liquide très importante.

On distingue deux grandes voies de synthèse pour les gels d'oxydes :

- la déstabilisation de dispersions colloïdales.
- la polymérisation à partir d'une solution vraie.

Dans les deux cas il y a passage d'un fluide visqueux à un solide élastique ou viscoélastique selon Scherer [15].

Les gels sont généralement amorphes. Cependant, pour certains gels colloïdaux, un faible cristallinité peut être mis en évidence.

#### I.3.1 Les gels colloïdaux

Les gels colloïdaux sont des gels issus de la déstabilisation d'une dispersion colloïdale.

- **agrégation et gélification** : l'agrégation des particules colloïdales ne conduit pas forcément à un gel. On peut distinguer les gels, les coagulats, les floculats, les coacervats.
- **La gélification** : les particules forment un réseau qui remplit le volume complet du sol. Il n'y a pas de région macroscopique où il y ait augmentation de la densité en solide.
- **La coagulation** : les particules forment des masses relativement compactes avec des zones de plus forte concentration en solide. Le coagulat sédimente en précipité relativement dense.
- **La floculation** : les particules sont liées par des ponts d'agents floculants suffisamment longs pour former des amas lâches et ouverts. Le précipité obtenu est volumineux.

- **La formation de coacervats** : les particules colloïdales sont entourées d'une couche adsorbée de matériau les rendant complètement lyophobes, il y a séparation de phase sans agglomération des particules.

Ces différents états d'agrégation dépendent évidemment des conditions de déstabilisation du sol mais aussi la stabilité du sol initial.

- **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.

Comme on a pu le voir dans le paragraphe I, 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 de poudres. Les particules sont d'autant mieux arrangées 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 zêta [16].

### I.3.3. Gels physiques, thixotropie et réversibilité

Les gels issus de la déstabilisation des sols colloïdaux sont appelés gels physiques 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.

#### - Les gels de silice issus de sols :

La silice est un composé pour lequel la théorie D.L.V.O. ne peut rendre compte du comportement et de la stabilité des sols. Les sols de silice sont formés de particules denses d'oxyde avec, en surface, les groupements hydroxylés, les silanols  $\text{SiOH}$ .

La gélification résulte de la condensation rapide entre groupements silanols appartenant à des particules en contact avec formation de liaisons siloxanes ( $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ ) interparticulaires. La formation de cette liaisons est catalysée par les ions  $\text{H}^+$  en dessous de pH 2 et par les ions  $\text{OH}^-$  en dessus de pH 2 (Figure 9).

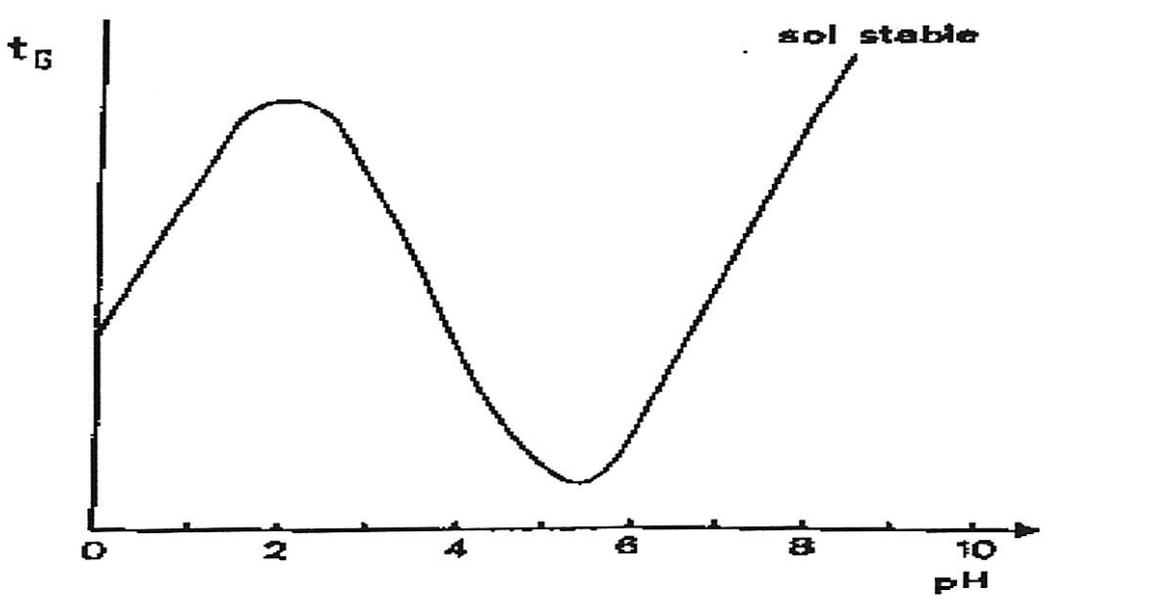


Figure 9 : Temps de gélification d'un sol de silice en fonction du pH.

Au-dessus de pH 6, le facteur prépondérant n'est plus l'abondance des ions OH<sup>-</sup> mais plutôt la charge de la particule.

Au point de charge nulle (pH = 2), les sols de silice présentent un maximum de stabilité.

Les gels de silice issus de la déstabilisation de sols ne peuvent donc être classés parmi les gels physiques.

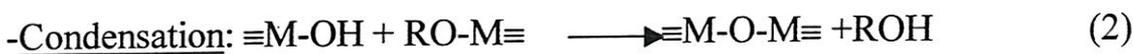
**- Les gels issus de précurseurs organométalliques :**

On aborde ici des mécanismes communs à ceux de la chimie des macromolécules organiques. Dans ce cas, les monomères sont des composés organométalliques, le solvant est généralement un alcool et le polymère obtenu est un oxyde.

Les précurseurs organométalliques sont essentiellement les alcoxydes, c'est-à-dire des composés du type :

$M(OR)_n$  où R est une chaîne alkyl.

La polymérisation et la réticulation interviennent dans la solution à partir des réactions d'hydrolyse et de condensation :



La réaction de l'alcoxyde avec l'eau conduit à la substitution d'un groupement alcoxy OR par un groupement hydroxy OH (1). La condensation entre un groupement OR et un groupement OH (2) ou entre 2 groupements OH (3) entraîne la formation d'un pont M-O-M.

L'augmentation des dimensions des amas polymériques aboutit à la prise en gel de la solution. D'un point de vue macroscopique, ceci se traduit en particulier par une augmentation de la viscosité avec le temps. Le temps de prise en gel  $t_G$  est régi par les cinétiques des réactions chimiques mises en jeu.

Ces gels issus d'une polymérisation sont aussi appelés gels chimiques.

### **- Hydrolyse et condensation-Nature de l'alcoxyde.**

Le comportement de l'alcoxyde  $M(OR)_n$  dépend bien évidemment de la nature de l'élément M. le système jusqu'à présent le plus étudié est celui des alcoxydes de silicium.

### **- Comportement vis-à-vis de l'hydrolyse :**

#### **\* influence de M.**

La vitesse de l'hydrolyse augmente avec l'électropositivité de l'élément M. les alcoxydes de Si sont les moins réactifs des alcoxydes utilisés couramment.

#### **\* Influence du groupement alkyl.**

La vitesse de l'hydrolyse augmente généralement avec la diminution de la longueur de la chaîne alkyl et avec la diminution du branchement des chaînes alkyl. On peut attribuer ce phénomène à des effets stériques et inductifs.

Cependant ces considérations ne sont pas toujours valables. Il faut notamment tenir compte de l'oligomérisation possible des alcoxydes dans la solution qui abaisse leur réactivité.

Pour un élément M donné, on pourra modifier la réactivité de l'alcoxyde par un choix judicieux des groupements R.. On peut également avoir recours à des composés chimiques qui agissent au niveau moléculaire, notamment en réagissant avec l'alcoxyde pour donner un nouveau précurseur.

### **- Comportement vis-à-vis de la condensation.**

L'existence et la cinétique de la réaction de condensation entre groupement OH et OR ou entre groupements OH dépendent essentiellement de la nature de l'élément M. un facteur important est l'électropositivité du métal puisqu'elle gouverne la formation d'un oxyde stable de l'élément [17].

Dans le domaine de pH la solubilité des ions  $M^{n+}$  est réduite en solution aqueuse, il y aura formation d'un oxyde covalent pour  $SiO_2$  et d'un hydroxyde dans le cas d' $Al_2O_3$ .

Ainsi, par hydrolyse des alcoxydes de silicium, on obtient des particules d'oxyde. Pour les alcoxydes d'aluminium, la condensation est favorisée par une élévation de température mais n'est toutefois jamais complète. On ne peut pas obtenir des particules d'oxyde d'aluminium en solution.

**- Hydrolyse et condensation des oxydes de silicium.**

Les alcoxydes  $\text{Si}(\text{OR})_4$  ne sont pas soluble dans l'eau, le solvant est généralement l'alcool correspondant. D'autres solvants peuvent être utilisés parmi lesquels l'acétone et le dioxane [18].

L'hydrolyse est catalysée en milieu acide et milieu basique alors que la condensation est catalysée en milieu basique. En fonction des conditions de réaction, cela conduit donc à une polymérisation différente : en milieu acide, on obtient plutôt des polymères linéaires alors qu'en milieu basique, la formation des particules discrètes est favorisée.

De même, la quantité d'eau ajoutée pour l'hydrolyse affecte la nature des polymères formés (Figure 10). Si  $h$  est le rapport molaire  $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}(\text{OR})_4$ , pour  $h \leq 2$ , les polymères sont linéaires alors que pour  $h > 2$  les polymères sont plus branchés.

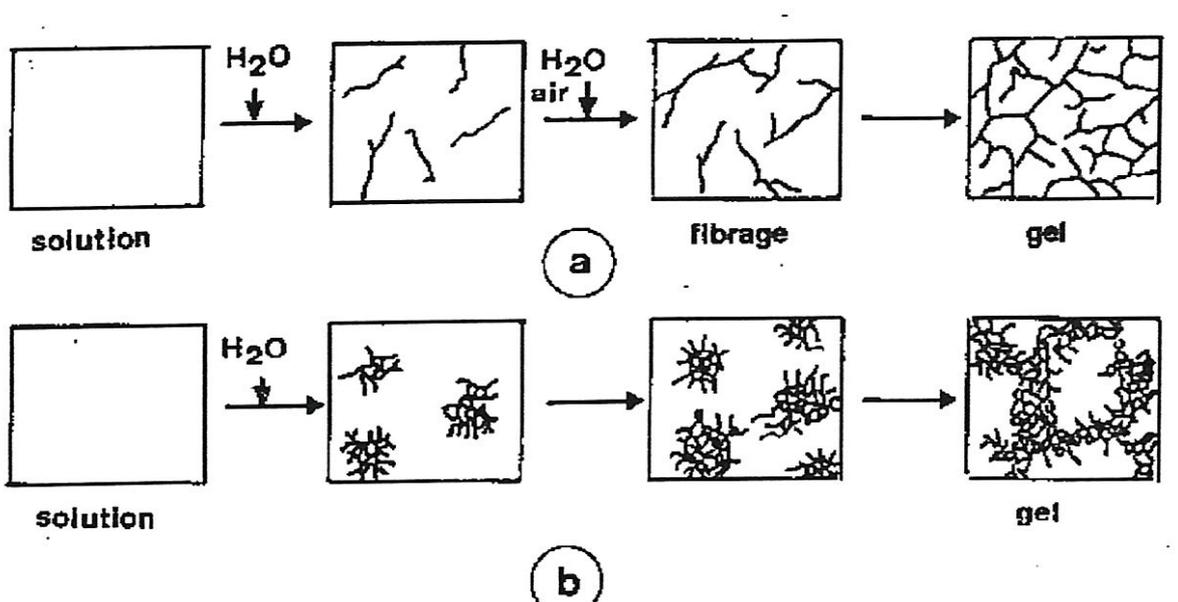


Figure 10 : Croissance des polymères en milieu acide.

a) faible quantité d'eau. b) grande quantité d'eau.

Ces phénomènes peuvent être étudiés par analyse au niveau microscopique.

-Des espèces moléculaires par RMN du  $^{27}\text{Si}$ , spectroscopie Raman [19] ou spectroscopie IR [20].

-De l'organisation polymérique par diffusion centrale des RX [21].

Par analyse au niveau macroscopique.

Étude de la viscosité en fonction du temps [22].

#### **I.3.4. Le séchage des gels.**

Après la synthèse des gels, le séchage constitue la deuxième étape du processus d'élaboration de matériaux par la voie des gels.

Les gels humides présentent une porosité très importante qui contient le solvant mais aussi les produits de la réaction dans le cas des gels chimiques. Le séchage consiste à éliminer la phase liquide des pores et des capillaires du gel.

Avant d'aborder le séchage proprement dit, il importe donc de préciser brièvement quelques grandeurs et paramètres relatifs à la texture poreuse du gel humide et aux effets capillaires créés par l'élimination du liquide.

##### **- La porosité du gel humide.**

Cette porosité dépend de la façon dont la squelette solide du gel est constitué. On peut dire qu'elle est fonction de plusieurs paramètres. Le premier est la nature et la morphologie des entités élémentaires de solide. Dans le cas d'un gel colloïdal, il s'agit de la particule colloïdale. Le deuxième paramètre est la façon dont les particules élémentaires se lient les unes aux autres. Pour les gels issus d'une polymérisation, la formation du squelette solide et donc de la porosité, est plus complexe. Elle dépend notamment des conditions de synthèse comme nous avons pu le souligner précédemment. Le tableau 2 illustre l'évolution de la porosité avec les conditions d'hydrolyse pour des gels polymériques de silice.

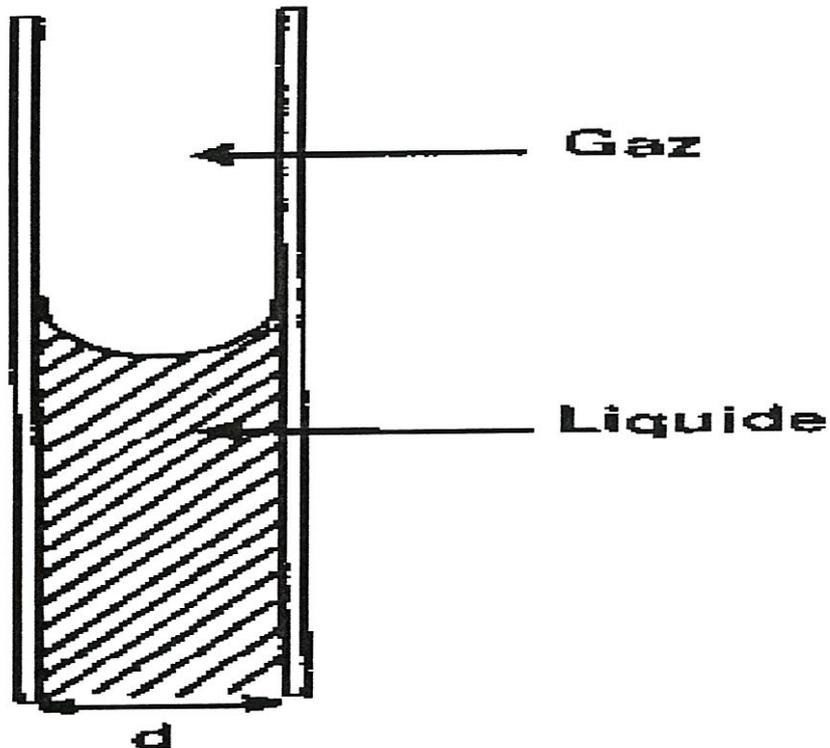
Taux d'hydrolyse h (mole/mole)	Rayon correspondant au maximum de la courbe de distribution. $R_{max}(nm)$		Volume poreux V ( $m^3/g$ )		Surface spécifique S ( $m^2/g$ )	
	gel humide	gel sec	gel humide	gel sec	gel humide	gel sec
4	3,5	3,3	1590	333	1012	296
6	4,5	3,16	1640	334	720	337
10	5,2	2,84	2090	405	812	518
15	5,6	2,54	1560	377	618	452

Tableau 2 : Caractéristiques texturales évaluées par thermoporométrie sur des gels obtenus par hydrolyse de tétraéthoxysilane dans l'éthanol ; h = rapport molaire Eau/TEOS.

### - Contraintes capillaires dues au séchage

Pour un système dispersé dans une phase liquide, le séchage engendre l'agglomération des particules. Dans le cas des gels, les effets capillaires créent des contraintes sur le réseau solide.

Examinons le cas simple d'un ménisque de liquide (interface liquide-gaz) entre 2 plaques :



La contrainte exercée sur les plaques du fait de l'interface liquide-gaz a pour expression :

$$\sigma = \frac{2\sigma_{LG}^2 L}{\rho g d^2}$$

$\rho$ , la densité du liquide.

$\sigma_{LG}$ , la tension interfaciale.

$g$ , la pesanteur.

$d$ , la distance entre plaques.

$L$ , largeur des plaques.

Les pores de faible diamètre ( $d$  petit) présents dans les gels induisent lors du séchage des contraintes généralement supérieures aux contraintes de rupture du réseau solide.

#### - Xérogels et aérogels.

Dans le cas du séchage classique par chauffage, on obtient un gel sec, Appelé xérogel, dont la texture est fortement modifiée par rapport à celle du gel humide (tableau 2). Le retrait du gel est important avec une diminution de la porosité et de la taille des pores. La monolithicité du gel n'est pas généralement préservée, il y a fragmentation du gel.

Si l'on souhaite conserver au séchage la monolithicité du gel, il convient :

- de diminuer la vitesse de séchage :

Les contraintes capillaires ne sont pas seules responsables des craquelures.

Le gradient d'humidité existant dans le matériau crée également des contraintes. Ce gradient d'humidité, lié à la perméabilité de la phase solide, est plus faible lors d'un séchage lent. Le séchage peut par ailleurs être réalisé dans une atmosphère saturée en solvant.

De plus le séchage lent évite l'accumulation des contraintes capillaires sur le squelette solide, permettant ainsi un réarrangement textural

- d'augmenter la résistance mécanique du réseau solide.

Ce renforcement peut être réalisé par différents moyens. On peut par exemple augmenter le taux d'hydrolyse  $h$  (dans le cas des gels polymériques) afin de favoriser une réticulation importante. Pour les gels de silice synthétisés à partir d'alcoxydes, la monolithicité peut être plus facilement conservée au cours du séchage si la solution initiale est élaborée avec une valeur de  $h$  supérieure à 10.

Le vieillissement du gel est un phénomène complexe qui s'accompagne parfois d'une synérèse. Il a été montré, par RMN du  $^1\text{H}$  et  $^{27}\text{Si}$  qu'après la prise en gel, la structure des gels de silice évolue. La réticulation du réseau solide doit donc se poursuivre. Le renforcement des cols interparticulaires s'effectue également, par des mécanismes de dissolution-redéposition.

Un moyen moins utilisé de renforcement d'un gel de silice consiste à ajouter une solution saturée d'acide silicique. Ces espèces en solution viennent alors se condenser sur le réseau solide.

Enfin, le renfort peut être obtenu par ajout dans la solution gélifiante de particules ultrafines. Il s'agit en fait d'un composite et la microstructure n'est plus homogène à l'échelle moléculaire.

- d'agir sur la porosité :

Si l'on réfère à l'expression de la contrainte capillaire donnée plus haut, il apparaît que les contraintes sont d'autant moins importantes que le diamètre des pores est grand. D'autre part, les pores sont identiques, les contraintes développées lors du séchage sont plus homogènes. Certains ajouts dénommés D.C.C.A. (drying control chemical additives) tels que le glycérol, l'acide oxalique ou le formamide semblent favorables à l'obtention de telles caractéristiques pour la porosité.

- de modifier l'interface solide-liquide.

Puisque les contraintes diminuent lorsque  $\sigma_{LG}$  diminue, le séchage engendrera de moindres modifications texturales si le solvant présente une faible tension interfaciale.

Chimiquement, on peut agir sur  $\sigma_{LG}$  par ajout d'agents tensioactifs qui abaisseront  $\sigma_{LG}$ .

Physiquement, l'abaissement de la tension interfaciale peut être obtenu par la technique de la cryodessiccation (lyophilisation). Dans ce cas, on substitue l'interface liquide-gaz par un interface solide-gaz.  $\sigma_{SG}$  est notablement inférieure à  $\sigma_{LG}$ .

Plusieurs de ces possibilités ont été testées, cependant l'obtention d'un monolithe sec est très longue.

- en supprimant l'interface liquide-gaz :

C'est le séchage par évacuation du solvant dans les conditions hypercritiques le principe de ce mode de séchage peut être schématisé sur un diagramme pression-température d'un corps pur (Figure 11). Il consiste à porter le gel humide à des conditions de pression et de température pour lesquelles les états liquide et gazeux ne forment en fait qu'un seul et même état ( $A \longrightarrow B$ ), puis d'évacuer le solvant en effectuant une détente isotherme ( $B \longrightarrow C$ ). Une purge de l'autoclave par un gaz neutre est ensuite réalisée afin d'éviter la condensation du solvant lors du refroidissement ultérieur.

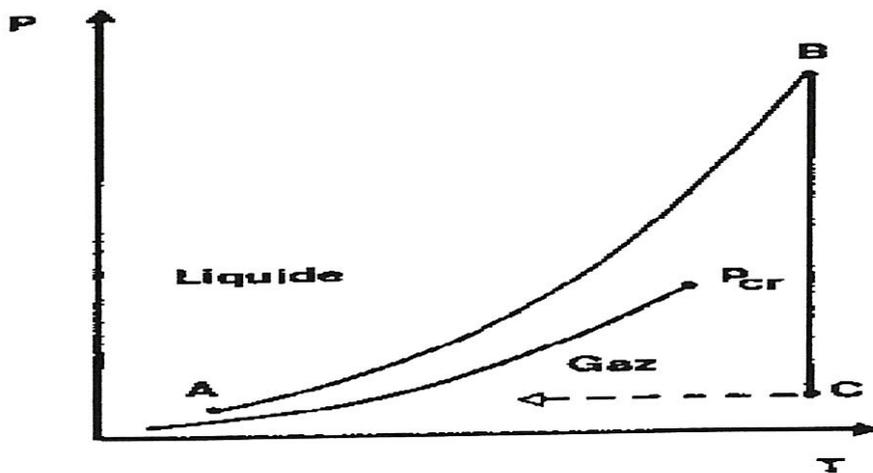


Figure 11 : Diagramme P-T : schématisation de l'évolution de la pression et de la température au cours d'un séchage par évacuation du solvant dans les conditions hypercritiques.

On obtient ainsi un gel sec sans qu'à aucun moment il n'y ait eu dans le gel d'interface liquide-gaz. Les gels ainsi séchés sont appelés aérogels. Le retrait pris lors du séchage est généralement faible et la texture du gel beaucoup moins modifiée par le séchage que dans le cas d'un xérogel. Ce mode de séchage permet d'obtenir, avec un traitement rapide, des gels secs monolithiques [23].

### I.3.5. La densification des gels.

Le xérogel et l'aérogel présentent une grande porosité, il convient donc de les densifier si l'on veut obtenir un matériau présentant des propriétés mécaniques convenables.

#### - Le frittage :

La densification sera obtenue par un traitement thermique en dessous de la température de fusion selon le processus de frittage. Le frittage [24] est « le processus de traitement thermique, avec ou sans application de pression extérieures, au moyen duquel un système de particules individuelles ou un corps poreux modifie quelques unes de ses propriétés dans le sens de l'évolution vers un état de compacité maximale, c'est-à-dire vers un état de porosité nulle ».

Cet ensemble de transformations peut habituellement être schématisé par trois étapes sans séparation nette, le frittage étant un processus continu :

- La formation des ponts entre particules.
- La densification et la croissance des grains.
- L'apparition de la porosité fermée.

Plusieurs mécanismes de transfert de matière peuvent être mis en jeu lors du frittage. A une température donnée, la cinétique du retrait dépend de la taille des particules est du mécanisme mis en jeu (figure 12). Le frittage est d'autre part activé par la température.

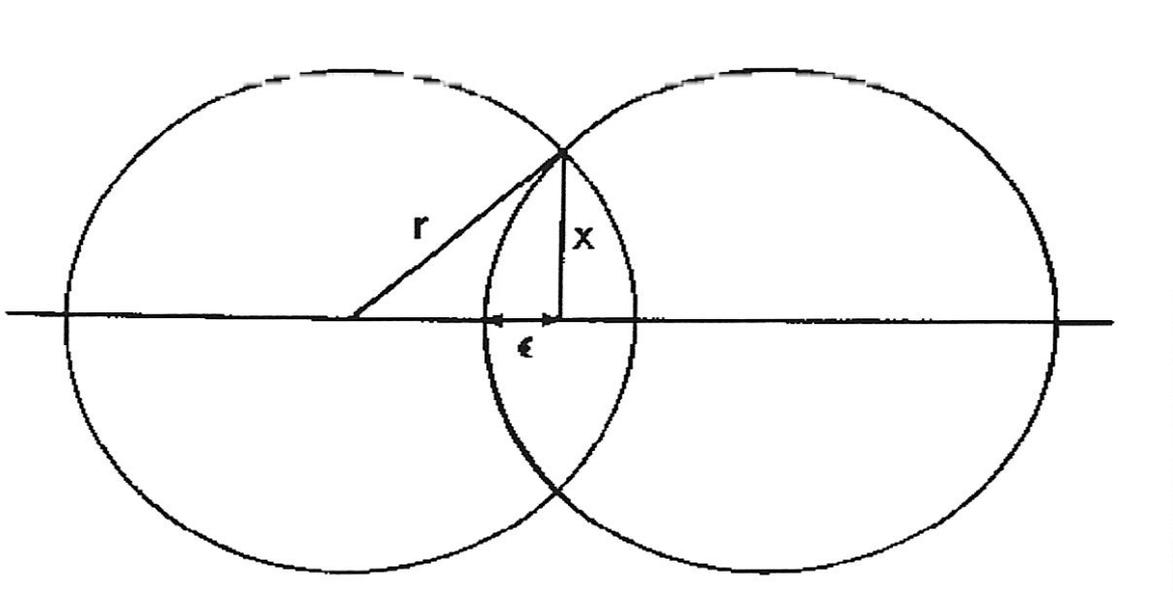


Figure 12 : Mise en évidence du rapprochement des centres de deux grains par formation d'un ménisque de matière commune.

$$\frac{\Delta V}{V} = 3 \frac{\Delta l}{l} = 3 \frac{\varepsilon}{r} = \frac{3x^2}{2r^2}$$

$$\text{Evaporation-condensation : } \frac{3^3}{r} = k_1 t ; \frac{\Delta V}{V} = \frac{3(k_1 t)^{2/3}}{2r^{4/3}}$$

$$\text{Diffusion de lacune : } \frac{x^5}{r^{-2}} = -k_2 t ; \frac{\Delta V}{V} = \frac{3(k_2 t)^{2/5}}{2r^{6/5}}$$

$$\text{Flux visqueux : } \frac{x^2}{r} = k_3 t ; \frac{\Delta V}{V} = \frac{3}{2} \frac{k_3 t}{r}$$

$$\text{Fin de frittage : } \frac{\Delta V}{V} \propto \frac{D\gamma\Omega}{kT} \frac{\Delta t}{t}$$

Avec : t, le temps ; D, le coefficient de diffusion du réseau ;  $\gamma$ , l'énergie de surface ;  $\Omega$ , le volume d'une lacune (volume atomique) ; k, la constante de Boltzmann ; T, la température.

L'excès d'énergie libre superficiel présent dans un système finement divisé est considéré comme étant la force motrice du processus de frittage. Cependant avec l'avancement du frittage, il faut également considérer le rôle joué par l'apparition de surfaces arrondies.

#### - Frittage et densification des gels.

Les gels sont constitués d'entités élémentaires solides très fines leur conférant une grande réactivité lors du frittage. Cependant la porosité initiale très importante doit être éliminée pour obtenir un objet dense

Le frittage conventionnel (sans application de pression) est adapté à la densification des gels secs monolithiques [25].

Cependant le séchage induit généralement une fragmentation des gels. Si cette fragmentation a lieu, l'obtention d'un objet dense nécessite les opérations suivantes : un broyage et une mise en forme par compactations à froid puis un traitement thermique de densification.

L'objet en cru (avant frittage) présente généralement une distribution des pores plus large que celle présente dans le gel. Il y a en effet formation de gros pores inhérents à l'arrangement des fragments de gel. La présence de ces gros pores a pour conséquences une augmentation sensible des températures de frittage permettant d'accéder à un produit dense.

Les gels secs sont le plus souvent amorphes et l'état amorphe est favorable à un frittage rapide par écoulement visqueux. La cristallisation du matériau a tendance à inhiber ce mécanisme. Avec les matériaux compactés à froid, on se trouve le plus souvent dans le cas représenté sur la figure 13-a : la cristallisation débute avant l'élimination complète de la porosité. Il est alors intéressant, surtout dans les procédés d'élaboration de verres ou de vitrocéramiques d'avoir recours à la technique de frittage sous charge. Le pressage à chaud permet d'activer le frittage à basses températures (figure.13-b).

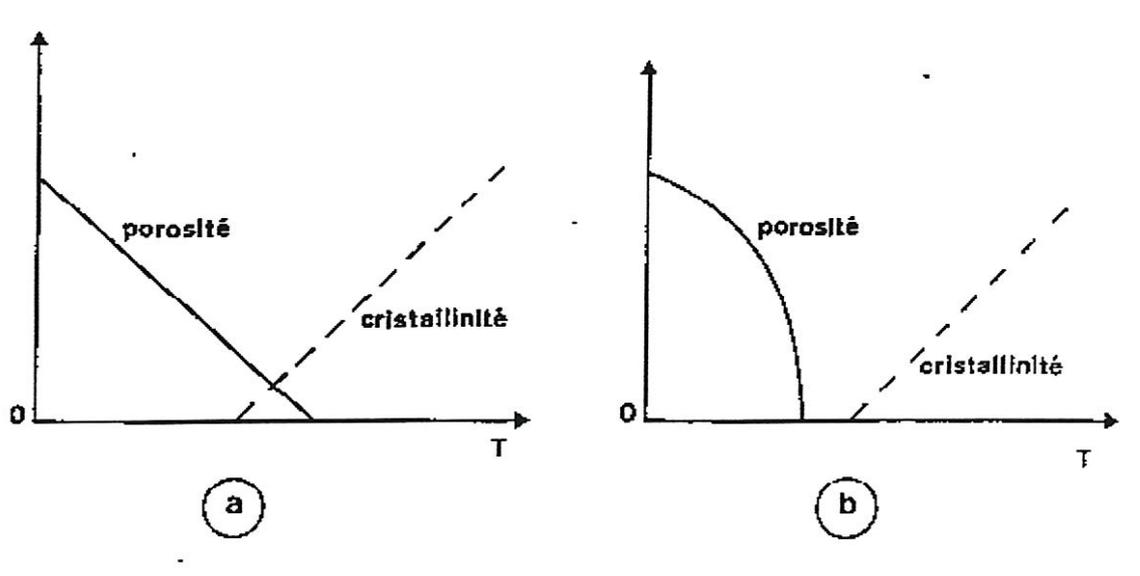


Figure 13 : Évolution de la porosité et de la cristallinité avec la température pour un gel fragmenté.

## II. GENERALITES SUR LE PROCEDE SOL-GEL

Le procédé sol-gel tient son nom de la transformation qu'il opère, le passage du sol au gel. La solution de départ est un mélange de précurseurs appelé sol ; c'est une suspension de particules solides dans un liquide. Par déstabilisation (polymérisation), on obtient une phase solide continue dans une phase liquide. On parle de transition sol-gel lorsque les agrégats solides atteints des dimensions macroscopiques ; on a alors un gel. Ce procédé subdivise en deux voies [26].

### II.1. Polymérisation des espèces moléculaires (PEM)

Les précurseurs souvent utilisés sont les alcoxydes métalliques de formule générale :  $M(OR)_n$ .

M = l'atome métallique.

R = un groupement alkyle.

O = l'atome d'oxygène.

n = la valence de l'atome métallique.

l'hydrolyse s'effectue par une attaque de l'eau sur l'atome métallique



Le composé organo-métallique obtenue n'est pas stable ; il s'élimine par réaction de condensation avec la libération d'eau ou d'alcool.



On réalité il y a deux sortes de polymérisation :

La première fait exclure-théoriquement-les groupement organiques de la structure, c'est le type de polymérisation qui intéresse le procédé sol-gel.

L'autre type de polymérisation c'est celui connu on chimie organique et qui fait une réticulation des chaînes polymériques [27].

On peut représenter ces types de polymérisation par le schéma suivante :

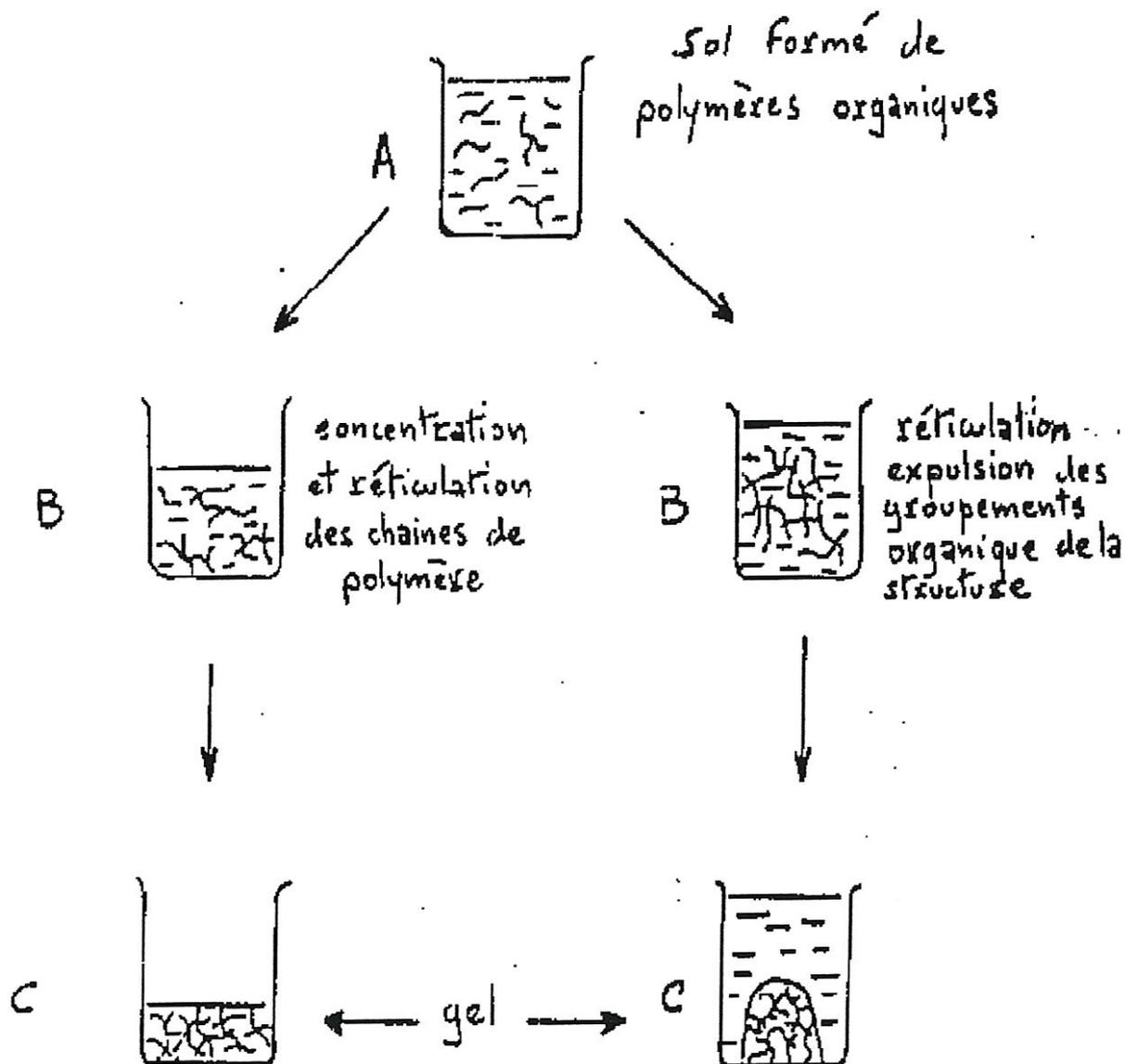


Figure 14 : Représentation schématique des deux types de polymérisation

Seule la branche droite du schéma qui intéresse le procédé sol-gel parce qu'elle donne des réseaux où les groupements organiques n'existent pas dans la structure finale de polymère.

## II.2. Déstabilisation d'une solution colloïdale (D.S.C.)

Les précurseurs utilisés sont des sels minéraux, des oxydes hydratés. Les solutions colloïdales s'obtiennent par la dispersion des particules des précurseurs de taille (1- 1000nm) dans un solvant convenable, on obtient un sol puis un gel qui revient à son état initial (sol) par l'ajout du solvant ou par une agitation mécanique, c'est le gel physique appelé «système thixotrope ».

Les étapes principales de cette voie se présentent comme suite :

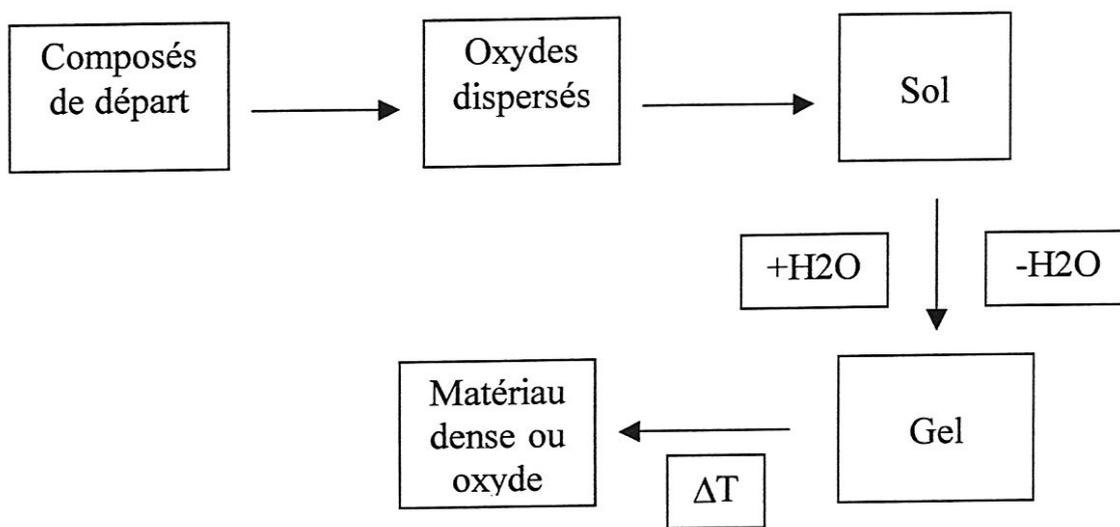


Figure 15 : Principales étapes de la voie D.S.C.

Les précurseurs (composés de départ) de taille colloïdale sont dispersés dans un solvant (l'eau) pour avoir l'état sol, on passe à l'état gel par évaporation du solvant. Après traitement thermique on obtient soit un matériau dense (monolithe) soit un oxyde de particules sphérique.

Le schéma suivant résume le procédé sol-gel dans sa globalité, et montre la différence entre ses deux voies :

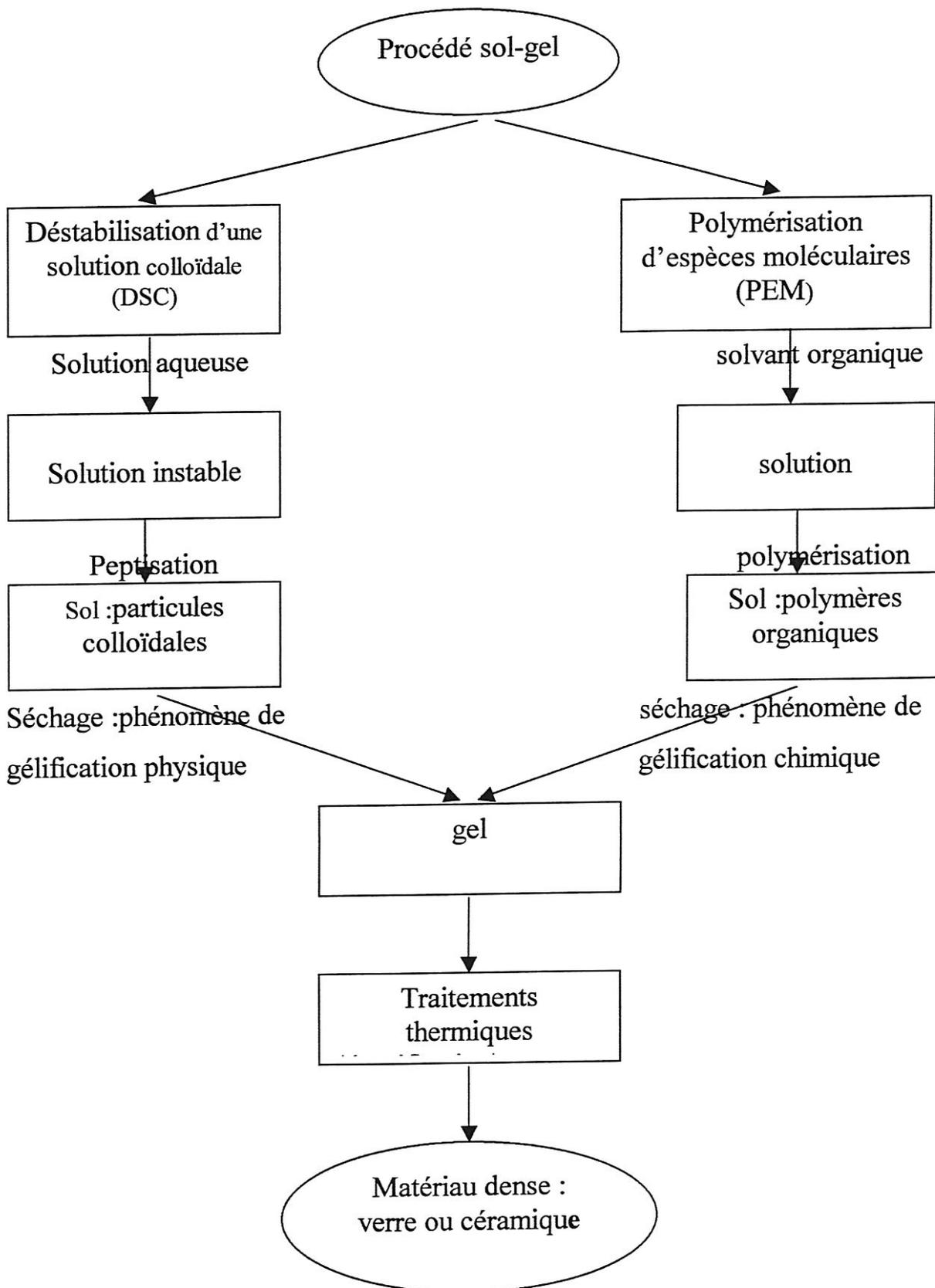


Figure 16 : Schéma de principe des deux voies utilisées dans le procédé sol-gel

## II. 3. Préparation des matériaux de silice à base des précurseurs inorganiques par le procédé sol-gel.

Au cours de leur déplacement les particules colloïdales s'approchent souvent très près l'une de l'autre, il y a choc et s'il n'existait que les forces de cohésion, de chaque choc devrait résulter l'union de deux particules ou plus [28]

Dans le cas des argiles (ou micelle siliceuse), où les seuls ions positifs de l'atmosphère ionique sont les ions hydrogène qui sont des ions monovalents très petits et peu hydratés. Ils peuvent donc se tasser autour de la micelle négative en une atmosphère ionique de faible épaisseur en constituant un nuage extrêmement serré. Ils sont aussi capables de développer un champ

électrostatique élevé donnant un gradient de potentiel abrupt dont l'effet répulsif ne peut se faire sentir qu'à distance très faible, pour laquelle les forces de Van der Waals peuvent devenir prépondérantes. A ce moment là l'union des deux particules ou plus aura lieu [29].

Nous pouvons subdiviser cette opération en trois étapes suivantes :

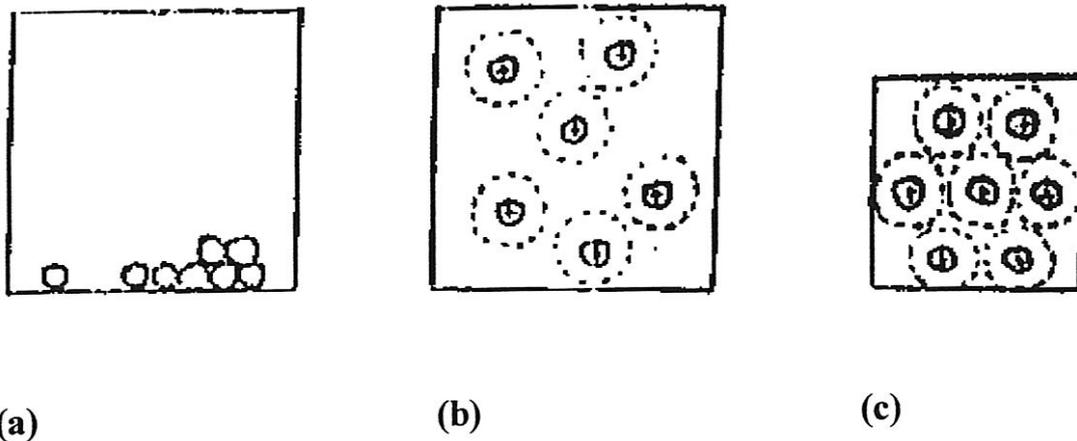


Figure 17. Étapes d'obtention d'un gel par la voie (D.S.C.)

Comme il est représenté sur la figure 17 les particules de la silice (taille colloïdale) et à l'absence du solvant ne montrent aucun effet électrique, elles ne sont pas alors chargées (figure 17 a)

Quand on disperse les particules dans l'eau elles se chargent et la formation des micelles aura lieu, on y alors à la présence d'une solution colloïdale. (figure 17 b)

Si les forces d'attractions deviennent prépondérantes l'union de deux particules ou plus aura lieu, le volume total diminue, c'est l'état gel (figure 17 c)

La déstabilisation d'un sol est largement influencée par le potentiel zêta. Les sols dont le potentiel est de l'ordre de 50 millivolts sont stables, par contre celles qui ont un potentiel inférieur à 20 millivolts sont instables. La déstabilisation aura lieu si on arrive à diminuer la couche diffuse et à augmenter la couche fixe en même temps.

Cela diminue l'influence de la charge due la particule colloïdale. La déstabilisation des systèmes colloïdaux conduit à la formation des particules de plus en plus volumineuses, et augmente ainsi, la vitesse de précipitation.

Pour atteindre ce but, on utilise des électrolytes fortes comme le  $\text{NH}_4\text{F}$  [30].

La déstabilisation aura lieu aussi par l'augmentation de la température qui favorise les chocs entre particules induit leur condensation et la prise en masse de la solution [31].

#### **II.4. Le potentiel zêta**

Le potentiel zêta est défini comme la différence de potentiel entre la couche interne et la couche diffuse qui l'entoure, il peut se calculer suivant la théorie électrostatique.

L'ensemble forme un tout qui peut être considéré comme un condensateur électrique auquel on peut appliquer la formule suivante :

$$Z = \frac{keq}{D}$$

$z$  = le potentiel électrique (potentiel zêta) pris à une distance  $e$  de l'ensemble mobile

$q$  = charge électrique de la couche interne par unité de surface ;

$D$  = constante diélectrique du solvant (eau).

$k$  = constant dépendant du volume de la particule colloïdale.

$e$  = épaisseur de la couche diffuse.

Au voisinage immédiat de la particule, la charge est fortement négative. Elle s'atténue au fur et à mesure qu'on s'en éloigne par suite de la présence des ions  $H^+$ , pour devenir sensiblement constant à une distance  $e$  pour un volume qu'on peut considérer comme définissant l'atmosphère ionique de la particule. L'existence d'un gradient de potentiel autour de chaque particule qui dépend de la répartition des charges positives et négatives de l'atmosphère ionique [32].

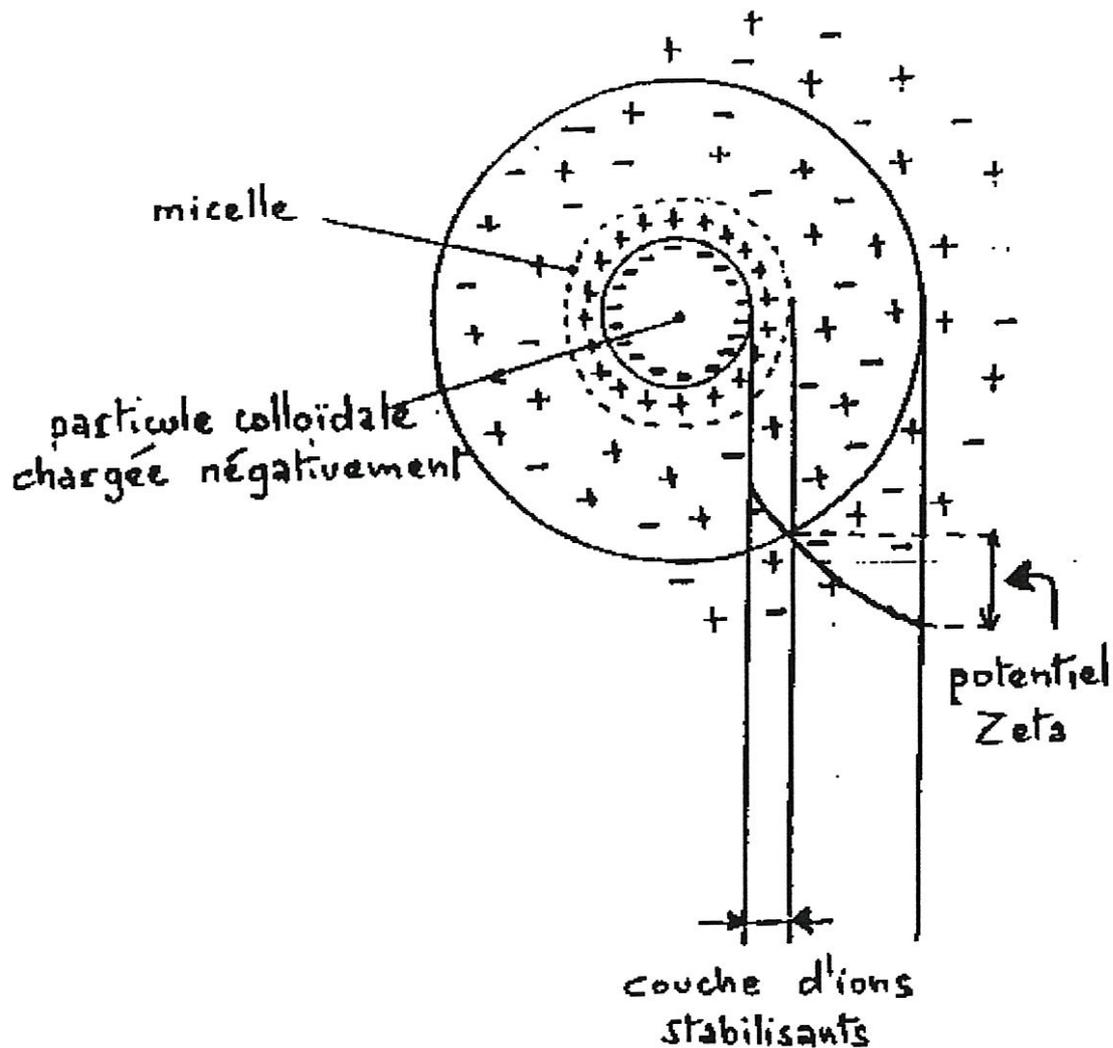


Figure 18. Variation du potentiel zêta en fonction de l'épaisseur de la couche diffuse

## II.5. La transition sol-gel

Ce phénomène est défini comme l'instant où l'une des agrégats micellaires ou chaînes polymériques atteignent une dimension macroscopique, soit généralement la taille du récipient. Le point de gélification se caractérise par une augmentation importante de la viscosité [33].

La figure suivante montre le phénomène de transition sol gel.

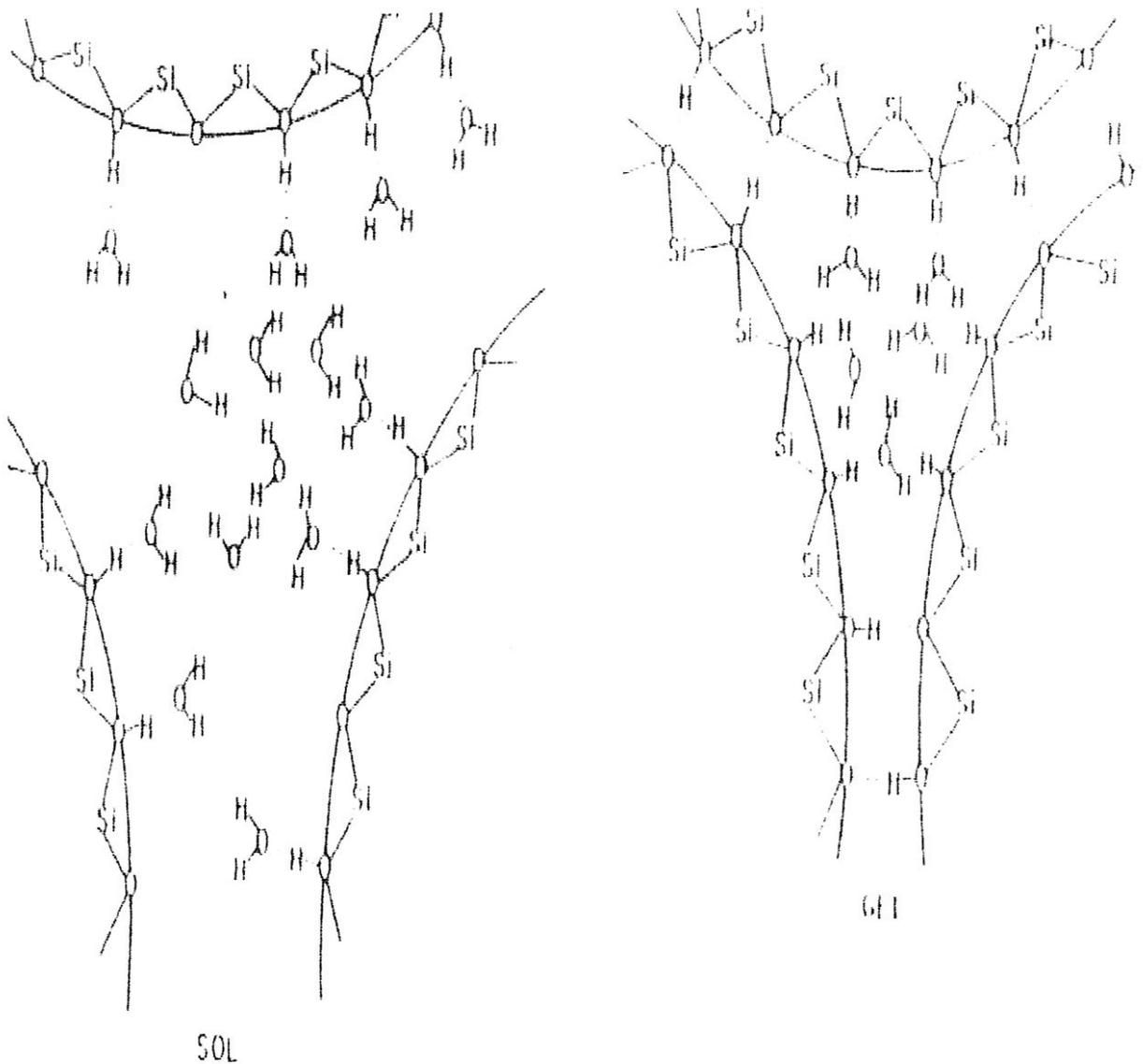


Figure 19. Le phénomène de transition sol-gel

La transition sol-gel est caractérisée par une diminution de volume qui est due à la sortie du solvant à l'extérieur des pores, cela induit le rapprochement des micelles les unes des autres ; les attractions électrostatiques augmentent la formation des liaisons hydrogènes, les pores commencent à diminuer et le mouvement libre des particules devient difficile et même impossible [34]

## II.6. Différents types de gels

On peut distinguer deux types de gels :

### - les gels chimiques

Les liaisons entre monomères sont non réversibles car il se forme des liaisons covalentes entre les atomes [35]. Se sont des solutions de macromolécules dont les précurseurs sont des molécules géantes et qui ont l'aptitude de se polymériser dans un solvant pour donner une polymère tridimensionnelle.

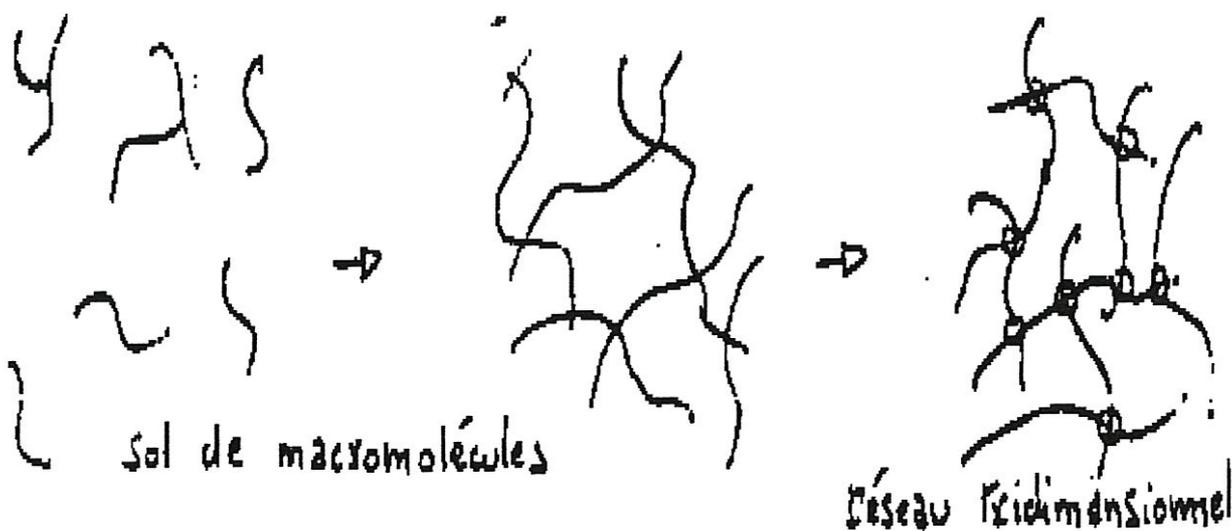


Figure 20 : Représentation schématique d'un gel chimique.

### - Les gels physiques

Les gels issus de la déstabilisation des sols colloïdaux sont appelés gels physiques [36]. La cohésion entre agrégats (atomes) est assurée par des liaisons faibles. Les gels physiques sont généralement thixotropes : sous l'effet d'une simple agitation mécanique ou de l'addition d'une petites quantité du solvant, ils peuvent repasser à un état de sol à faible viscosité puis se restructurer. Ceci implique donc la réversibilité du phénomène de gélification[37].

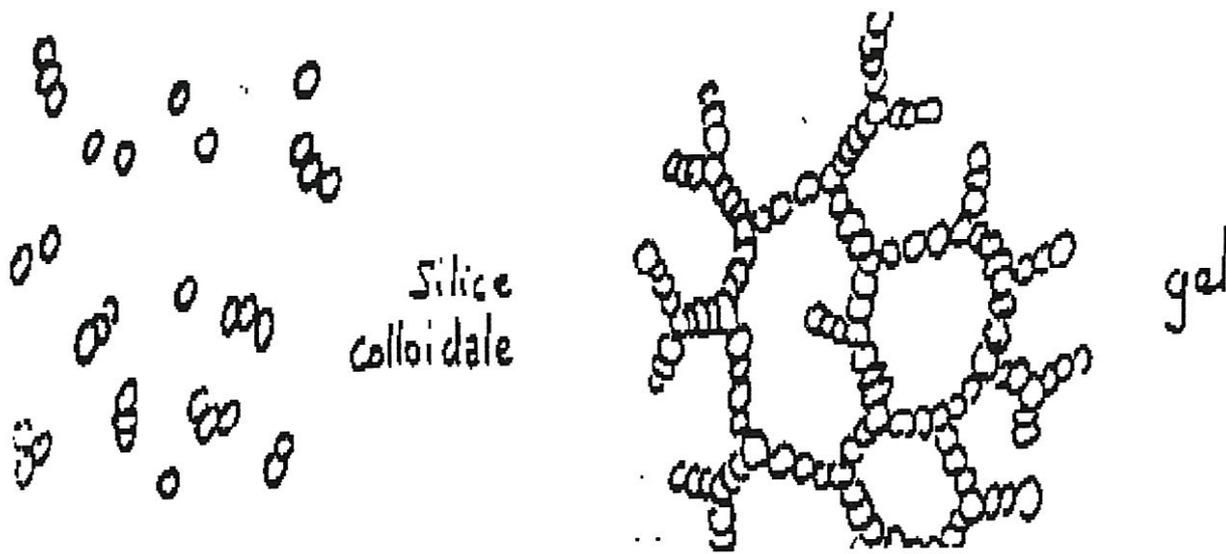


Figure 21. Représentation schématique d'un gel physique

## II.7. Le phénomène de thixotropie.

Les suspensions et les dispersions présentent un comportement d'écoulement dépendant du temps qui provient de la présence des agrégats dans le liquide. Suivant les forces interparticulaires en présence (attraction Van der Waals et répulsions électrostatiques et/ou stériques) la formation des agrégats peut être réversible [38].

L'agitation détruira successivement la structure formée à partir des agrégats. En conséquence, la viscosité de la suspension diminuera avec le temps d'agitation même si la vitesse de cisaillement est maintenue constante.

Quand l'agitation (cisaillement) cesse, la viscosité augmente à nouveau. Ce comportement est connu sous le nom de thixotropie.

La récupération de la structure est obtenue par mouvements Browniens des agrégats et particules et dépendra en tout premier lieu de leur taille. Une réversibilité totale ou une récupération complète après agitation (cisaillement) prendra un temps défini.

Les processus de la thixotropie peuvent être compris qualitativement la destruction et récupération des structures des agrégats suivent des voies réactionnelles différentes. Tandis que la destruction résulte d'une érosion progressive, la récupération résulte d'un simple "recollage" des morceaux (agrégats et particules) restants.

Le phénomène est très important pour la voie D.S.C, de plus, la thixotropie est responsable pour une grande partie de l'instabilité ou de la stabilité des solutions colloïdales [39].

## **II.8. Traitements thermiques et densification**

### **- Le vieillissement**

La croissance et l'agrégation des amas polymériques par condensation conduisent au gel. Après la transition sol-gel, des liaisons continuent de se former, le gel est toujours en évolution. Dans le cas de la silice, la condensation peut se poursuivre encore plusieurs mois à température ambiante. Au fur et à mesure qu'il grandit, le réseau devient plus rigide. Il se contracte, en expulsant le liquide présent à l'intérieur des pores, emprisonné pendant l'agrégation (polymérisation) ; c'est la synérèse. Le gel devient moins poreux, plus dur.

### **- Le séchage des gels.**

#### **- Le séchage simple**

Il s'effectue par évaporation de l'eau (solvant) à pression atmosphérique et à température ambiante, au cours de ce type de séchage le gel présente des fissures qui rendent sa densification inutile.

#### **- Mécanisme de séchage.**

Le séchage se divise en trois étapes. la première est dite « à taux constant » : le volume du gel diminue d'une quantité égale au volume de liquide qui s'évapore.

C'est pendant cette phase que le gel se contracte le plus, le réseau devient plus dur, plus apte à résister à l'effondrement ; le rayon du ménisque va donc diminuer. De plus, les pores devenus plus petits, la tension dans le liquide a donc augmenté.

Lorsque les rayons des pores et de ménisque sont égaux, on a atteint « le point critique » : la force de capillarité est maximale, le réseau ne peut plus être comprimé. Commence alors la seconde étape, durant laquelle les pores se vident ; le gradient de capillarité induit l'écoulement du liquide le long de la paroi des pores, vers la surface où il s'évapore. A l'intérieur, les pores sont encore remplis de liquide, tandis que l'air entre dans les pores les plus externes (ce qui peut causer une opacité du gel car la différence d'indice entre l'air et le solide est plus importante que celle entre le liquide et le solide).

Le gradient de pression capillaire diminue progressivement, l'écoulement est de plus en plus lent, puis s'arrête, le liquide restant ne peut plus alors quitter le gel que sous forme gazeuse, avec diffusion de vapeur vers la surface [40] ; c'est la troisième étape.

Pour lutter contre les problèmes de fissuration ; les chercheurs proposent plusieurs méthodes dont le but est l'obtention d'un gel non craquelé. Parmi ces méthodes il y a :

#### **- Le double procédé**

C'est une méthode proposée par E.M.Rabinovich qui l'appelle « double procédé ». Elle consiste à mélanger la silice fumée et l'eau avec un rapport en poids 40/100 silice/eau, le sol est séché dans un bûcher ouvert à 105°C, il donne des fragments de silice poreuse plus dense que le produit initial, et pratiquement avec une surface spécifique pratiquement constante.

Le matériau est redispersé de la même manière que le matériau initial à un rapport en poids 68/100 silice/eau.

Le nouveau sol est versé dans le moule et démoulé après gélification. Ce gel peut être séché à l'ambiante ou dans des séchoirs de 90 à 110°C pour plus de 10 heures. Cette méthode produit des gels secs non craquelés [41].

Le schéma suivant représente l'état du gel avant la redispersion.

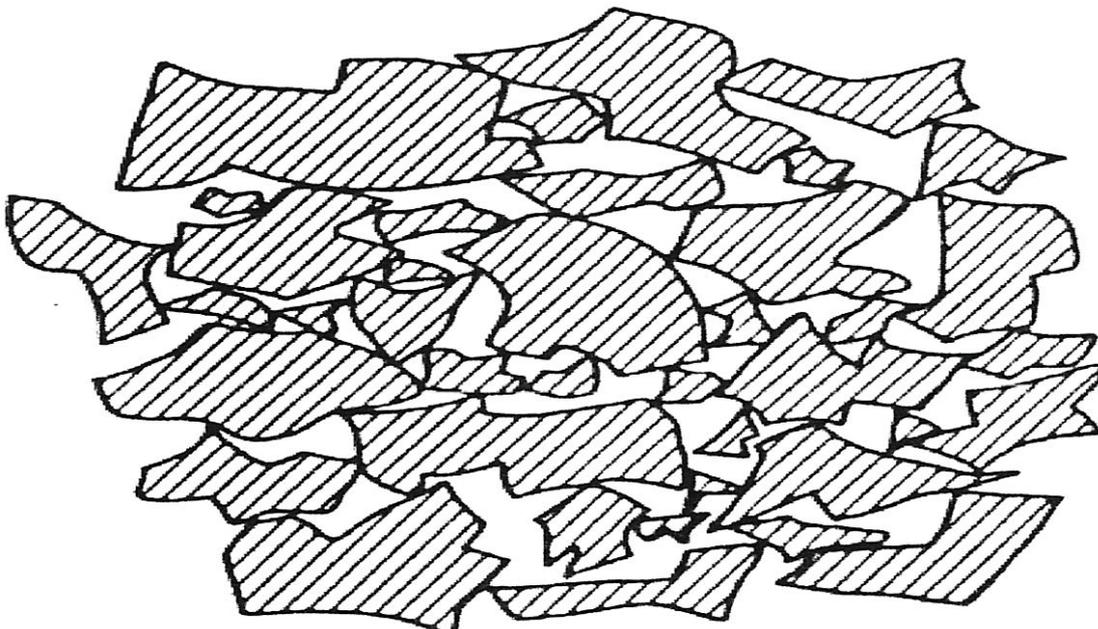


Figure 21.Etat du gel avant la redispersion d'après [16].

#### - Séchage à haute humidité.

Cette opération s'effectue dans des chambres spéciales pour maintenir au-dessus du gel une pression de vapeur du solvant proche de sa pression saturante.

Ce type de séchage a l'avantage de permettre un retrait continu et progressif du gel au cours du séchage. En contrôlant le départ du solvant, ce retrait maintient de façon régulière, une certaine quantité du solvant dans les pores et diminue les effets capillaires [42].

D'autre part ce séchage permet un renforcement de la rigidité du gel [43].

Comme nous avons déjà dit la fissuration des gels au cours du séchage est due aux tensions superficielles créées par une interface liquide-gaz. La tension superficielle se manifeste comme suite :

Au sein de la phase liquide d'un gel séchant, toutes les molécules se trouvent dans le même environnement et les forces d'attractions sont égales dans toutes les directions ; chaque molécule est attirée par ses voisines de façon isotrope. En revanche, les molécules proches de l'interface liquide-vapeur sont moins attirées vers l'interface : quand les molécules sont à l'interface, elles n'ont pas de voisines immédiates, comme il faut dépenser de l'énergie pour déplacer une molécule du liquide de l'intérieur vers l'interface, les molécules de l'interface sont dans un état d'énergie supérieur à celle des molécules du liquide.

Le déséquilibre des forces, au voisinage de l'interface, se manifeste par ce que l'on appelle une tension superficielle [44].

La tension superficielle est décrite par la loi de Kelvin [45]. Pour un liquide (ici l'eau) qui fait un ménisque convexe quand il est versé dans un tube cylindrique.

La loi de Kelvin apparaît de la façon suivante :

$$\ln \frac{p}{p_0} = \frac{2\gamma v_m}{RTx}$$

$p$ , pression critique de l'eau (solvant).

$p_0$ , pression de vapeur si le liquide est limité par un plan.

$\gamma$ , tension superficielle.

$R$ , constante du gaz parfait.

$x$ , le rayon du tube cylindrique qui contient le liquide et le mouille parfaitement [46].

D'après la loi de Kelvin, la tension superficielle s'écrit comme suit :

$$\gamma = \frac{RTx \ln \frac{p}{p_0}}{2v_m} \quad \gamma(\text{Nm}^{-1})$$

La tension superficielle est nulle si  $p = p_0$

La meilleure solution est l'annulation totale des tensions superficielles en éliminant l'interface liquide-vapeur. Cela est possible par un séchage hypercritique.

### **- Séchage hypercritique.**

Dans les diagrammes ( pression - température) un domaine dans lequel l'état gazeux et l'état liquide ne sont plus discernables.

Au-dessus du point critique, le gaz et le liquide ont la même densité et il n'existe plus d'interface.

Le but de séchage aux conditions hypercritiques est l'évacuation de l'eau (solvant) présente dans les pores à des conditions de pression et de température où l'interface liquide - vapeur n'existe pas.

Pour avoir les conditions hypercritique, on élève progressivement la température à volume constant (autoclave) entraînant ainsi l'élévation de la pression. Les conditions hypercritiques atteintes.

L'évacuation de l'eau (solvant) s'effectuera par la diminution contrôlée de la pression de l'autoclave à température constante  $T \geq T_c$  suivi d'un

Refroidissement jusqu'à la température ambiante. Les conditions hypercritiques pour l'eau sont:  $P_c = 22\text{Mpa}$  et  $T_c = 375^\circ\text{C}$ .

Le procédé d'évacuation de l'eau (solvant) dans les conditions hypercritiques arrête pratiquement la condensation des groupements silanols et s'effectue pratiquement sans retrait.

Dans un gel il existe trois types de pores :

- Les macropores dont le rayon est supérieur à 40 nm.
- Les mésopores dont le rayon est entre 1 et 40 nm.
- Les micropores dont le rayon est inférieur à 1 nm.

Après séchage de deux échantillons (préparaient par la voie PEM ) l'un dans les conditions hypercritique, l'autre dans les conditions normales.

Les résultats obtenus se figurent dans le tableau suivant :

	Vmicro (mm <sup>3</sup> /g)	Vméso (mm <sup>3</sup> /g)	Vmacro (mm <sup>3</sup> /g)
Séchage normal	870	572	4510
Séchage hypercritique	0	2551	1850

Tableau 3. Effet de séchage hypercritique sur la porosité du gel.

Dans l'aérogel (gel séché dans les conditions hypercritiques) on observe la disparition totale des micropores, une diminution des macropores et une augmentation des mésopores comparativement aux xérogel (gel séché) à la température ambiante).

L'élimination des micropores est due au phénomène d'hydrolyse et précipitation de la silice par l'eau au voisinage des conditions hypercritiques.

L'augmentation des mésopores vient compenser la diminution des macropores. Pour cette raison le séchage hypercritique [47] s'effectue pratiquement sans retrait et sans craquage.

Par contre dans le cas d'un séchage classique il y a poursuite de la réaction :



Le matériau présente ainsi une forte diminution de son volume initial.

Remarque : pour un volume de liquide trop faible par rapport au volume de l'autoclave, son évaporation avant l'atteinte des conditions hypercritiques pourrait générer la formation d'interface liquide-vapeur dans les pores du gel où se produisaient alors des contraintes capillaires.

Enfin le séchage hypercritique est une solution rapide et efficace qui permet d'obtenir des aérogels, matériaux poreux beaucoup plus proches du gel humide.

### - Déshydratation des gels par chloration

Au voisinage des conditions hypercritiques, l'eau devient un puissant agent solvant de la silice.

Cela, induit la formation d'autres groupements silanols supplémentaires à partir de groupements siloxanes.

La présence des quantités importantes des groupements silanols, dans un gel de silice provoquent -au cours de la densification- un phénomène de moussage, qui se présente par la formation des bulles de vapeur d'eau produites par la création des liens siloxanes, et la cristallisation de la silice en cristobalite aura lieu. Pour éviter ces effets indésirables, on procède à une opération d'halogénéation pour convertir les groupement silanols en siloxanes. Il y a plusieurs composés qui peuvent servir à cette opération comme :

$\text{CCl}_4$ ,  $\text{COCl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{HCl}$ .

Le  $\text{CCl}_4$  est le plus utilisé et montre une efficacité très prononcée. La réaction d'halogénéation a lieu à une température inférieure à  $600^\circ\text{C}$ .



Shimizu et Low [48] proposent le mécanisme suivant :

L'atome d'oxygène du groupement hydroxyle se substitue à deux atomes de chlore. L'un des deux atomes de chlore libérés se fixe sur l'atome de silicium, le second formera une molécule de  $\text{HCl}$ . La teneur en eau varie avec le temps de chloration subi par le gel. Pour un temps de chloration supérieur à 120 minutes, le teneur en OH est  $\approx 1$  ppm..

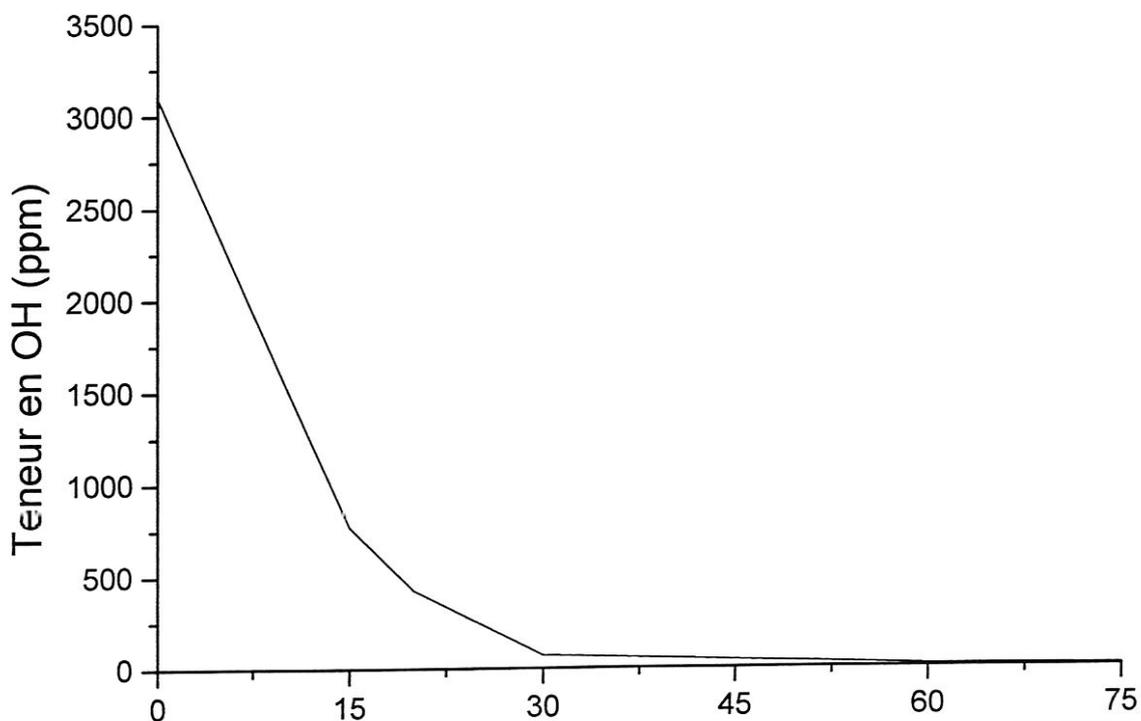


Figure 22. Variation de la teneur en eau (OH) en fonction du temps de chloration.

#### - Séchage par ajout des DCCA (drying control chemical additives)

On ajoute des produits chimiques appelés «drying control chemical additives» (DCCA) [49] aux solvants pour réduire sa tension superficielle et diminuer (éviter) la fissuration des gels pendant le séchage et la densification.

Les gels qui contiennent des DCCA représentent des pores larges et uniformes. C'est pour cet effet que la fissuration se réduit (évitée). L'inconvénient majeur de ces additives, est la difficulté de leur évacuation à l'extérieur du gel par traitement thermique, et peut par conséquent être la cause d'une fissuration.

Pour qu'un produit soit ajouter comme DCCA, il faut qu'il satisfasse aux conditions suivantes :

- avoir une tension superficielle plus basse que possible.

- Une température d'ébullition élevée.
- Une inertie chimique vis avis aux constituants du gel.

Le tableau suivant représente quelques propriétés des DCCA les plus utilisés dans le procédé sol-gel.

DCCA	Formule	Tension superficielle (dyn/cm)	Température d'ébullition (°C)
Carbonate de propylène	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> O <sub>3</sub>	41,1	242
Formamide	CH <sub>3</sub> ON	58,2	210
N,N-diméthylformamide	C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> ON	36,8	153
Eau	H <sub>2</sub> O	72,75	100

Tableau 4. Quelques DCCA utilisés dans le procédé sol-gel.

La première publication pour un séchage rapide des gels, utilise le formamide comme DCCA n'a jamais été reproductible, mais des résultats encourageants sont obtenus avec le N,N-diméthylformamide.

Ce DCCA produit également des pores larges et uniformes. Les gels préparés par cet DCCA se craquent quand on les expose aux vapeurs d'eau, du formamide ; mais pas avec celles du méthanol et le N,N-diméthylformamide, donc la faible tension superficielle de additives est importante.

L'effet du DCCA sur la porosité d'un gel est représenté sur la figure 23.

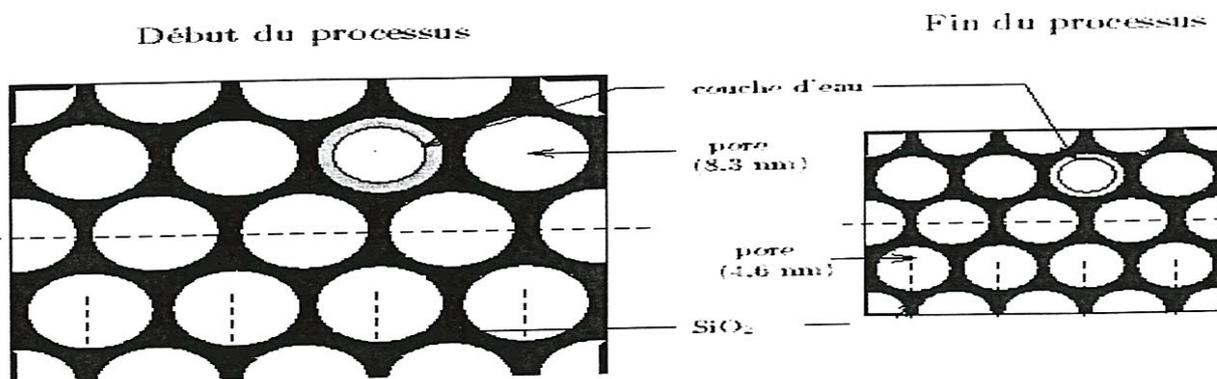


Figure 23. Effet de DCCA sur la taille des pores.

On outre, l'ajout de DCCA a un effet similaire à celui des particules des particules monodispersées (particules qui ont le même diamètre) ; mais à cause de la difficulté pratique de son obtention, on satisfait de faire appel aux DCCA.

## II.9. La densification (transformation du gel en verre).

L'utilisation de la méthode sol-gel pour la fabrication des matériaux vitreux nécessite dans l'étape ultime du procédé, la transformation du gel en verre par un traitement thermique permettant d'atteindre la densité théorique du verre.

Les gels de silice sont des matériaux possédant une forte porosité et qui contiennent soit sous forme structurale, soit sous forme adsorbée, une grande quantité de l'eau.

Les verres de silice sont denses et ne contiennent que des groupement hydroxyles en faible quantité ; le traitement de densification du gel devra donc assurer l'élimination de la porosité et les groupements indésirables.

Le procédé de densification qui est défini comme l'augmentation de la quantité de matière par unité de volume. Elle consiste généralement à chauffer dans un four un échantillon en effectuant des paliers d'isothermes plus ou moins long comme le montre la figure 24.

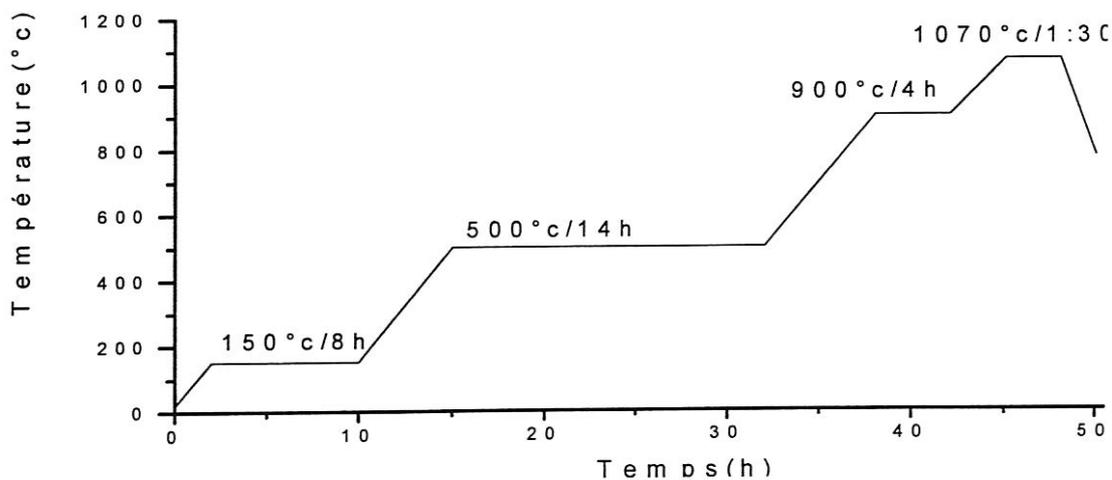


Figure 24. Paliers de densification.

Le premier palier à 150°C, assure l'élimination de l'eau absorbée physiquement par les pores.

Le second palier à 500°C, est pour l'élimination quasi complète des groupements OH<sup>-</sup> résiduels, en introduisant un courant de CCl<sub>4</sub> et de N<sub>2</sub> sec pendant 5 heures.

L'opération est améliorée par un traitement thermique lent à une température supérieure à 900°C accompagné d'un courant d'oxygène pure à pression atmosphérique, mais le matériau obtenu engendre encore certaine porosité.

Le traitement final s'effectue à 1070°C en présence de l'hélium afin de compléter la densification, on obtient ainsi, un verre de silice pure avec un taux de OH<sup>-</sup> de l'ordre de 50 ppm.

En raison de la faible conductivité thermique des gels de silice, la densification de la surface commence avant celle du cœur. Lors de frittage de ce dernier, l'eau produit ne pourra pas s'évacuer vers l'extérieur.

Pour éviter ce problème un traitement thermique de densification avec une vitesse de chauffe lente permet une meilleure homogénéisation du frittage.

Dans le cas où la vitesse d'avancement du chauffe est grande on observe une différence de densité due à un gradient de température entre la surface et le cœur de l'échantillon.

Pour des températures supérieures à 1000°C, la densification s'effectue selon un mécanisme d'écoulement visqueux.

#### **- Mécanisme d'écoulement visqueux**

Toutes les cavités communiquent entre elles, les petites vont se résorber dans les plus grandes à la manière de petites bulles de savon absorbées par des grosses bulles. Au cours de la période d'évaporation-condensation les grandes cavités se transforment progressivement en petites cavités.

La pression dans chacun d'eux résultant de la tension superficielle est donné par la formule de Laplace.

$$p = \frac{2\sigma}{r}$$

avec :  $\sigma$  est la tension superficielle

$r$  est le rayon du pore.

Les pores vont donc diminuer de volume jusqu'à ce que la pression des gaz occlus atteigne cette valeur. L'équilibre est atteint, la densification ne peut se poursuivre plus avant, à moins que les pores ne viennent à éclater en surface.

Dans le cas où les gaz sont solubles dans le matériau ils peuvent s'éliminer par diffusion, et on peut considérer les pores fermés comme vides de gaz. La tension superficielle de chacun d'eux agit sur le matériau incompressible comme pression isostatique. La densification se poursuivra avec une vitesse en fonction de la viscosité du matériau.

Mackenzie [50] a exprimé la vitesse de frittage par l'évolution de la densité relative  $\rho_r$ . Au début de frittage, pour des pores isodiamétrique de rayon  $r$ , la densité relative évolue assez rapidement selon :

$$\frac{d\rho_r}{dt} = \frac{2\sigma}{3r\eta}(1-\rho)$$

Mais aux plus fortes densités, c'est un mécanisme beaucoup plus lent qui intervient et en fait un petit pore isolé ne s'élimine pratiquement pas. Le modèle proposé par Scherer [15] semblait le mieux adapté à décrire la densification sur un large domaine de porosité.

La densification complète permet d'atteindre un verre de silice dont les caractéristiques physiques sont identiques à celles du verre obtenu par les méthodes traditionnelles.

Afin de vérifier la densification complète du matériau synthétisé, on fait appel à la technique de la poussée d'Archimède.

### - Densification des gels obtenus par la voie D.S.C

Dans une étude faite par E.M. Rabinovich [51] sur des échantillons préparés avec la silice fumée par la méthode dite « double procédé », l'auteur étudie l'évolution de la densité en fonction de la température ; il conclut que l'obtention d'un verre dont la densité est proche à celle de la théorie est possible.

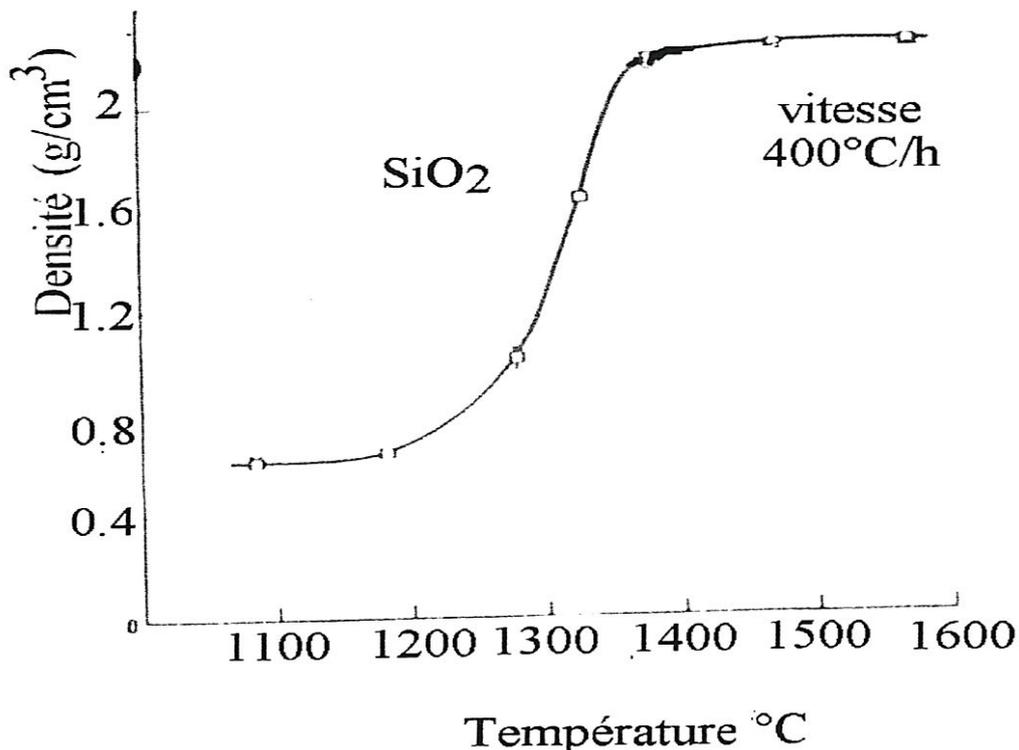


Figure 25. Évolution de la densité en fonction de la température.

La densification la plus importante commence à une température  $\approx 1200^\circ\text{C}$  et se termine pratiquement à  $1400^\circ\text{C}$ , comme le montre la figure 25 ci dessus.

On observe que la densité varie peu aux dessous de  $1200^\circ\text{C}$  puis elle varie rapidement entre  $1200^\circ\text{C}$  et  $1400^\circ\text{C}$ , elle devient constante au de là de cette température.

## **II. 10. Facteurs influençant la transformation du gel en verre**

La densification (transformation du gel en verre) est influencée par plusieurs facteurs dont les principales sont :

### **- Influence de l'eau**

L'eau existante dans le gel de silice influe beaucoup sur la température de densification.

Dans des échantillons ayant des teneurs variables en eau Woignier [47] montre que : la température dans laquelle un gel se transforme en verre est fonction de sa teneur en eau, donc plus la concentration en hydroxyles est faible, plus élevée sera la température de densification. La courbe de la figure 25 se translate à gauche si la teneur en eau est importante (vers les basses températures) et se déplace vers la droite si la teneur en eau est minimale (vers les hautes températures).

### **- Influence de la surface spécifique.**

Il est connu depuis longtemps que les particules (grains) de grandes dimensions sont difficiles à fondre ce qui augmente considérablement la température du traitement thermique. Iler [48] montre que les particules de grande surface spécifique ont une teneur en eau plus importante que celles dont la surface spécifique est faible. En se basant sur cette dernière information, on peut dire que plus la surface spécifique est faible, plus élevée sera la température de densification et plus la surface spécifique est importante, plus faible sera la température de densification.

Ils existent d'autres facteurs comme : la taille des pores et le temps de déshydratation (chloration), mais on satisfait des deux premiers parce que les autres facteurs découlent directement d'eux.

## II.11. Évolution structurale au cours de la densification

Dans une étude sur des échantillons élaborés par la voie P.E.M les auteurs montrent que les échantillons séchés dans les conditions hypercritique ne représentent jamais les micro pores.

Le tableau ci dessous montre l'évolution de deux types de porosité existante en fonction de la densité, qui est elle-même fonction de la température.

Densité (g/cm <sup>3</sup> )	V <sub>méso</sub> (mm <sup>3</sup> /g)	V <sub>macro</sub> (mm <sup>3</sup> /g)	V(méso+macro) (mm <sup>3</sup> /g)
0,18	2940	2110	5050
0,21	2880	1430	4310
0,22	3060	1030	4090
0,28	3040	0	3040
0,29	3000	0	3000
0,43	1930	0	1930
0,69	0990	0	0990
0,84	0750	0	0750

Tableau 5 Évolution de la porosité en fonction de la densité.

Ce tableau montre que le volume des macropores diminue avec l'augmentation de la densité pour s'annuler à une valeur de 0,28 g/cm<sup>3</sup>; ils restent uniquement les mésopores qui diminuent au fur est à mesure que la densité augmente dans tout l'intervalle de température 800 et 1000°C.

Le volume des macropores diminue, il se transforme partiellement en mésopores. En réalité le volume de mésopores reste constant pendant la conversion des macropores en mésopores. Après la disparition totale des macropores, la diminution des mésopores commence.

Cela montre bien que les pores de grandes dimensions disparaissent les premières.

Par contre, L'étude de la distribution des pores selon leur taille avec la porosimétrie à mercure montre que le pic qui l'illustre devient plus important au fur et à mesure que la température du traitement thermique augmente.

Cela, signifie que les diamètres des pores se déplacent vers les plus grandes dimensions au cours de la montée de température de densification.

En d'autres termes : les pores de petites dimensions se densifient les premières.

## **MÉTHODES DE CARACTÉRISATION**

### III. Techniques expérimentales.

Lors du traitement thermique le matériau va subir plusieurs transformations structurales et texturales. Ces phénomènes peuvent être mis en évidence par diverses méthodes de caractérisation, en particulier, la spectroscopie infrarouge et la microscopie électronique à balayage.

Remarque : les observations en microscopie électronique à balayage ont été réalisées au laboratoire des Verres, Montpellier II, France par H. SATHA.

#### III-1 Spectroscopie infrarouge.

Les radiations infrarouges constituent la partie du spectre électromagnétique dont les longueurs d'ondes sont supérieures à celle du visible et inférieures à celle des ondes radio ultracourtes.

Les molécules absorbent l'énergie de ces radiations en modifiant leur énergie de vibration. Le phénomène d'absorption dans le domaine de l'infrarouge est liée aux variations de l'énergie de vibration moléculaire qui obéisse à la loi de Lambert-Beer :

$$\lg_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right) = \varepsilon cl$$

$I_0$  = faisceau incident.

$I$  = faisceau transmit.

$\varepsilon$  = coefficient d'absorption moléculaire ou coefficient d'extinction.

$c$  = concentration molaire de l'échantillon.

$l$  = épaisseur de la cuve.

En première approximation, la vibration d'une molécule peut être considérée comme harmonique et décomposée en un nombre de vibrations simples ( $3n-6$  dans le cas d'une molécule non linéaire de  $n$ -atomes).

Les positions des bandes d'absorptions d'un spectre infrarouge sont repérées, en longueur d'onde ou en fréquence.

Les intensités des bandes d'absorptions sont indiquées par la transmittance T

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Ou par l'absorbance A (densité optique)

$$A = \lg_{10} \left( \frac{I_0}{I} \right)$$

### III-1-1 Types de vibrations.

Il existe deux types de vibrations moléculaires : les vibrations d'allongement et les vibrations de déformation.

Une vibration d'allongement est une vibration au cours de laquelle deux atomes se rapprochent et s'éloignent le long de leur axe commun. Dans une vibration de déformation, ce sont les angles entre les liaisons qui sont modifiées.



Allongement symétrique



Allongement asymétrique

Figure 26. Vibration d'allongement d'un groupe AX<sub>2</sub>.

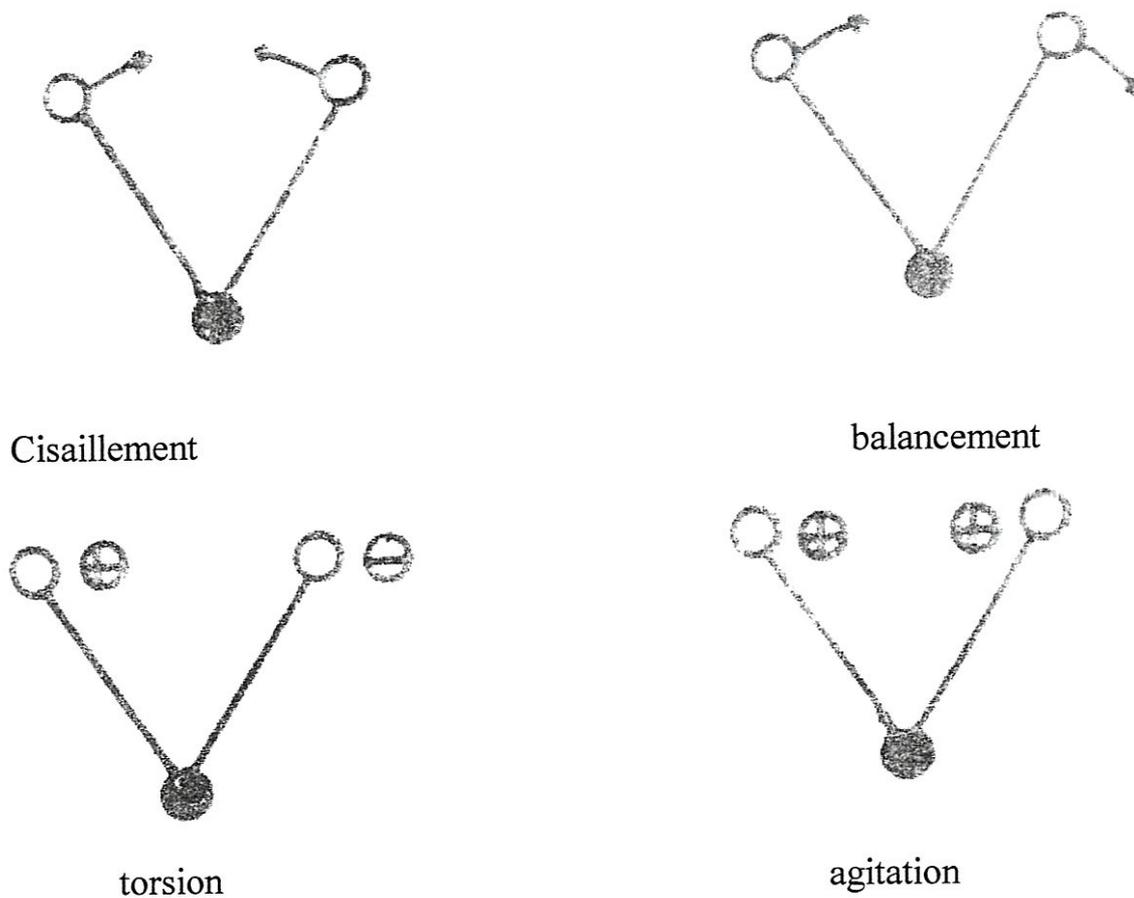


Figure 27. Vibration de déformation d'un groupe AX<sub>2</sub>.

\* les signes + et - représentent des mouvements s'effectuant perpendiculairement au plan de la page [52].

### III.1.2 Appareillage

Un spectromètre infrarouge se compose de quatre parties essentielles : la source du rayonnement, porte échantillons, le système optique et le système de mesure et d'enregistrement.

La figure 28 montre le principe de fonctionnement du spectromètre à doubles faisceaux.

**- La source :**

Est constituée par un fil de Nernst formé par des oxydes de Zirconium, de Thorium et de Cérium, ce fil est bobiné sur une plaque réfractaire.

**- Système optique :**

Est un dispositif Constitué d'un ensemble de miroirs placés d'une manière à ce que le faisceau venant de la source soit focalisée vers l'échantillon et l'échantillon de référence.

Ce système est équipé d'un cristal à surface très fine tournant sur lui-même, faisant ainsi changer l'angle d'incidence du rayonnement, ce qui permet de sélectionner les longueurs d'onde et de tracer les spectres de  $4000 \text{ cm}^{-1}$  jusqu'à  $200 \text{ cm}^{-1}$ .

**- Mesure et enregistrement :**

L'appareil est muni d'un thermocouple : soudure de deux conducteurs différents, placés au point de focalisation du rayonnement. Le thermocouple convertit l'énergie du rayonnement en un signal électrique qui est amplifié par un système. L'amplitude de ce signal proportionnelle à la différence entre l'énergie portée par le faisceau référence et celle portée par le faisceau échantillon.

Lorsque l'échantillon n'absorbe pas, les deux signaux ont des intensités égales et le détecteur ne donne aucun signal. Par contre s'il y a absorption, le signal donné est la différence entre les deux intensités. Le signal électrique est enregistré mécaniquement et on aura la transmission en pourcentage en fonction du nombre d'onde  $\bar{\nu}$  en  $\text{cm}^{-1}$ .

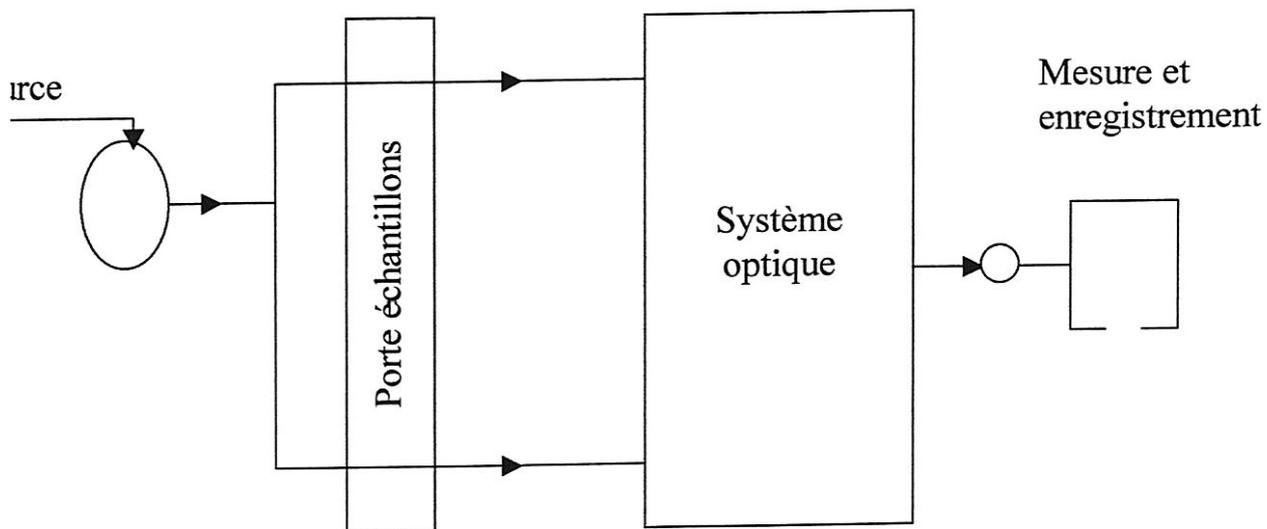


Figure 28. Schéma fonctionnel d'un spectromètre I.R. (Double faisceaux)

#### - Mode opératoire :

On place la pastille, préparée par un mélange de l'échantillon étudié et le KBr sur le porte échantillon, ensuite on envoie la radiation infrarouge sur la pastille. La substance absorbe les ondes dont les énergies sont nécessaires pour vibrer la molécule.

Après une courte période, on reçoit le diagramme intensité transmise en fonction des nombres d'ondes  $\bar{\nu} = \frac{1}{\lambda}$  sélectionnés par le monochromateur. [53]

#### - Caractérisation des gels de silice par spectroscopie infrarouge.

Il y a deux régions de longueur d'onde qui peuvent donner des informations sur Si-OH et H<sub>2</sub>O.

La première région est de longueur d'onde de 2,5 à 15 $\mu\text{m}$  (4000 – 667  $\text{cm}^{-1}$ ): où se trouvent les bandes d'absorption de OH lié à l'atome de Si ou à la molécule d'eau.

Dans le spectre infrarouge d'un gel de silice : le plus important changement est celui de l'intensité d'absorption autour de 3500 $\text{cm}^{-1}$ . Cette absorption représente les groupements OH de l'eau libre et celles liés à l'atome de silicium(Si).

Sakka et ses collaborateurs(1974) [54] montrent que : les absorptions autour de 3500  $\text{cm}^{-1}$  diminuent remarquablement avec l'augmentation du traitement thermique, indiquant ainsi qu'une importante quantité d'eau quitte le gel à une température relativement faible. Une petite quantité d'eau reste retenue après traitement à 1000°C.

Dans un gel de silice traité à des différentes températures, il montre à 300°C une absorption de SiOH à 960 $\text{cm}^{-1}$  apparaît comme un épaulement indiquant ainsi qu'une considérable proportion d'eau est présente. Cette épaulement diminue si la température augmente. Elle apparaît légèrement à 800°C et disparaît à 1000°C. Cela montre que la plus importante quantité d'eau est perdue autour de 800°C.

La variation des proportions d'eau (et de OH) modifier la structure et les propriétés des gels.

L'absorption au voisinage de 1100  $\text{cm}^{-1}$  est attribuée à la vibration de Si-O. Le pic se déplace vers les grandes longueurs d'ondes avec l'augmentation de la température, indiquant ainsi que la structure du gel est renforcée par le traitement thermique.

Les principales bandes appartenant aux spectres et les différentes attributions correspondantes de la deuxième région située entre 10000 et 4000  $\text{cm}^{-1}$ , sont regroupées dans le tableau 5 ci-dessous

fréquence	absorption	attribution
4065 cm <sup>-1</sup>	Faible	Vibration des déformations de la liaison Si-OH en présence d'une liaison hydrogène.
4420 cm <sup>-1</sup>	Intense	Combinaison des vibrations d'allongement et de déformation de la liaison C-H.
4545 cm <sup>-1</sup>	Épaulement	Combinaison des vibrations d'allongement et de déformation de la liaison Si-OH libre.
5235 cm <sup>-1</sup>	Intense	Combinaison des vibrations d'allongement et de déformation de la liaison H-OH libre.
5880 cm <sup>-1</sup>	Massif large intense formé de plusieurs pics.	Combinaison des vibrations symétriques et asymétriques d'allongement de la liaison C-H.
7140 et 7352 cm <sup>-1</sup>	Pics bien résolus et intenses	Harmoniques des différentes modes de vibrations d'allongement de la liaison Si-OH.

Tableau 5. Attribution des bandes d'absorption infrarouge de la deuxième région.

## **MATÉRIAU ÉTUDIÉ**

## IV. MATÉRIAU ÉTUDIÉ

### IV.1. Matières premières

Les précurseurs utilisés dans ce travail sont à base de l'AEROSIL (poudre de silice fumée). L'Aérosil est une poudre de particules sphérique, de diamètre entre (7-100nm) avec un maximum à 40 nm pour l'Aérosil OX 50 (à 20 nm pour l'Aérosil 200).

Ces particules ont une surface lisse non poreuse et caractérisées par la présence des groupes siloxanes (-Si-O-Si-) et silanols (-Si-OH) à leur surface.

Les groupes siloxanes rendent l'Aérosil inerte, par contre les silanols le rendent hydrophile, donc il peut être incorporer dans l'eau.

L'Aérosil préparée par une méthode dite «oxydation à la flamme», qui consiste à réagir le tétrachlorosilane  $\text{SiCl}_4$  dans une chambre de combustion avec un mélange  $\text{H}_2/\text{O}_2$ .

Au cours de cette opération le  $\text{SiCl}_4$  est converti en gaz puis réagit spontanément avec le mélange ( $\text{H}_2/\text{O}_2$ ), à la fin on obtient : l'Aérosil ( $\text{SiO}_2$ ), l'eau et l'acide chlorhydrique.

Les caractéristiques de l'Aérosil dépendent des conditions de réaction, concentration des réactifs, la température de la flamme et le temps de séjour dans la chambre de combustion.

A la sortie de la chambre de combustion l'acide chlorhydrique est évacué, l'Aérosil obtenue a une surface spécifique et un diamètre variable.

### IV.2. Les conditions influençant les propriétés finales des dispersions aqueuses.

La surface spécifique de l'Aérosil est inversement proportionnelle avec le diamètre moyen des particules primaires, cela a une grande influence sur son comportement en solution : si la surface spécifique est importante (les particules sont petites) plus la formation des agrégats est avantageuse et plus elles demeurent suspendue dans la dispersion.

Par contre, dans le cas des surfaces spécifiques faible (le diamètre moyen des particules est important) les particules ont un faible tendance à l'agrégation et peuvent être flocculer d'une manière relativement facile que celles dont la surface spécifique est élevée.

### - Influence du pH

L'Aérosil est un acide très faible, l'équilibre de la figure 30 est déplacé vers la gauche.

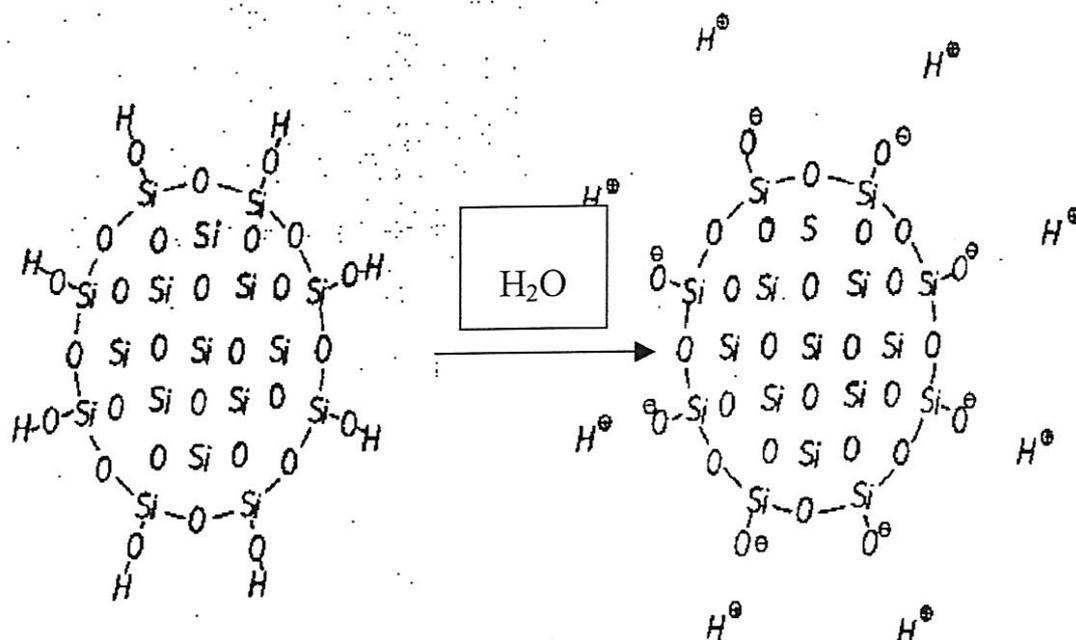


Figure 29. Représentation schématique de la silice acide

Les données de la littérature se rapportent à une affirmation acide pour la silice pure, les calculs de R. Fahn et ces collaborateurs sur des dispersions de l'Aérosil montre qu'elle a un  $PK_s = 9,46$ , la valeur du pH se trouve égale 6,1.

L'addition d'une petite quantité de l'acide chlorhydrique (HCl) modifier largement le pH. Parce qu'elle augmente la concentration des  $H^+$ .

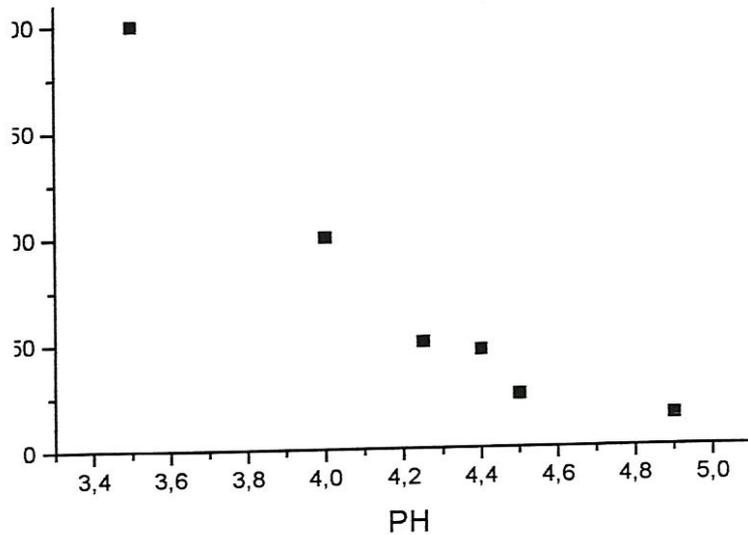


Figure 30. Influence de l'ajout d'un acide sur le pH de l'Aérosil.

On observe que la solution dispersée devient plus acide au fur et à mesure que l'on ajoute de l'acide, l'augmentation de l'acidité est marquée par une augmentation des ions  $\text{Cl}^-$  provenant de la solution  $\text{H}^+ + \text{Cl}^-$ , les ions  $\text{H}^+$  vont construire la couche positive autour des particules siliceuses.

La détermination quantitative des  $\text{Cl}^-$  se fait par l'ajout d'un alcalin comme le sodium (Na) qui réagit avec les  $\text{Cl}^-$  pour donner le NaCl.

### **IV.3 Les caractéristiques physicochimiques.**

#### **- caractéristiques de la surface spécifique.**

L'Aérosil préparée par la société « Dégussa » [57] a une surface spécifique qui s'étale de 50 à 600  $\text{m}^2/\text{g}$ .

L'Aérosil choisie pour cette étude est OX50 et 200 ayant une surface spécifique de l'ordre de 50 $\text{m}^2/\text{g}$  et 200 $\text{m}^2/\text{g}$ . Cette silice n'a pas de surface spécifique interne, elle possède uniquement une surface spécifique externe due à la présence des groupes silanols ( $-\text{Si}-\text{OH}$ ), cette surface est hydrophile, elle absorbe facilement l'eau.

Les groupes silanols peuvent faire des liaisons avec d'autres groupements silanols appartenant à la même particule, ou à une autre provoquant ainsi l'agrégation [58].

#### - Mesure des groupements hydroxyles superficiels

Les ions OH<sup>-</sup> superficiels qui constituent des groupements fonctionnels actifs peuvent être doser par les méthodes suivantes:

#### - Détermination de la concentration de Si-OH dans la surface de l'Aérosil par LiAlH<sub>4</sub>.

Dans cette méthode on traite une quantité connue de l'Aérosil pendant (1h, 100°C, < 10<sup>-2</sup> mbar ) avec LiAlH<sub>4</sub> pour la détermination des groupements Si-OH de l'Aérosil superficielle suivant la réaction :



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.

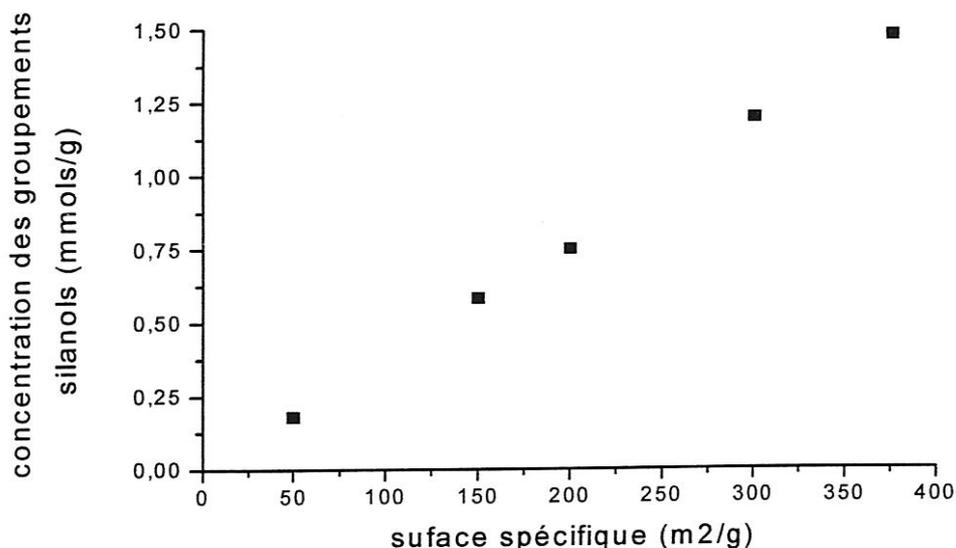


figure 31. Concentration des groupements silanols en fonction de la surface spécifique déterminée par la méthode de LiAlH<sub>4</sub>

**- Détermination de la concentration de Si-OH dans la surface de l'Aérosil par échange isotopique des OH par OD**

Cette méthode, qui touche tous les groupements OH de la surface, consiste à faire passer de l'eau lourde sur la substance dégazée sous vide. Les hydrogènes des hydroxyles sont remplacés par le deutérium  $\text{OH} \longrightarrow \text{OD}$ .

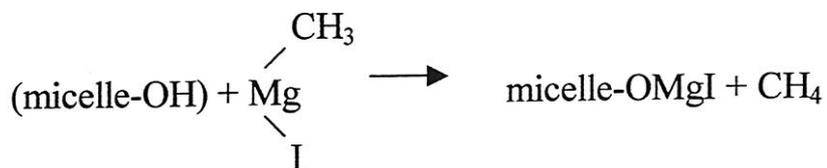
On évacue ensuite sous vide à température déterminée ; un excès de l'eau lourde est retenue par la substance. On fait ensuite passer de nouveau la vapeur d'eau sur l'échantillon ce qui provoque l'échange isotopique inverse  $\text{OD} \longrightarrow \text{OH}$  et l'eau s'enrichit en eau lourde. de la concentration en deutérium de cette eau on déduit la quantité des protons échangeables situés à la surface de la substance.

**- Détermination de la concentration de Si-OH dans la surface de l'Aerosil par méthylation 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 méthoxy ( $-\text{OCH}_3$ ) 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 le pH.

**- 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 de 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.

## **- 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.

### **VI.4 mécanisme d'épaississement.**

L'Aérosil est un excellent thixotrope dans les solvants polaire et semi-polaire, 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'interrompt.

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

### **VI.5 La taille des particules primaires**

L'Aérosil est produit par la méthode dite «oxydation dans la flamme» du  $\text{SiCl}_4$ . La flamme est produit par un mélange de deux gaz ( $\text{O}_2/\text{H}_2$ ) le produit final est des fines particules de taille 7 – 100 nm de diamètre dans le cas général.

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 tout les types d'Aérosil correspond à quelques millisecondes

## VI.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 hydrophilique est supérieure à 2,0% et supérieure à 0,5% pour l'Aérosil hydrophobique.

- **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 hydrophilique. Pour l'Aérosil hydrophobique la perte doit être supérieure. Elle est fonction du traitement de surface spécifique.

## VI.7 Préparation des sols par la silice fumée.

### Dispersion de l'Aérosil dans l'eau.

La dispersion d'une quantité importante de la silice fumée dans l'eau est difficile, l'addition graduelle avec agitation permet une dispersion jusqu'à 68g d'Aérosil dans 100g d'eau sans ajout d'aucun agent peptisant. Les additions importantes empêchent la formation des sols fluides, la fluidité des sols est largement dépendante du pH.

L'addition des acides (HCl, acétique, citrique) augmente largement la fluidité ; il est possible de préparer des sols dits « secs » avec une viscosité minimale en ajoutant de l'acide acétique en petites quantités avec agitation.

L'ajout des quantités importantes de l'acide acétique permet de préparer des sols avec 100/100 silice-eau, mais ces sols sont extrêmement thixotropiques et se gélifient en quelques secondes.

Généralement on utilise des sols avec 68/100g silice/eau à un PH  $\approx$  2,7. Le sol fraîchement préparé est versé dans un moule en verre, après 1 à 2 heures on peut démouler tout en gardant la forme.

## VI.8 Méthodes de préparation des gels

Pour l'élaboration de nos gels, nous avons utilisés matières suivantes :

- **La phase dispersée :**

- **l'Aérosil OX 50** : dont la surface spécifique est  $50\pm 15\text{m}^2/\text{g}$  et une distribution de diamètre large entre 10-100nm avec un maximum à 40nm.

- **L'Aérosil 200** : dont la surface spécifique est  $200\text{m}^2/\text{g}$ .

- **Le milieu de dispersion :**

l'eau distillée comme solvant, elle est préférée vu son abondance et son effet bénéfique sur l'environnement ; malgré cela il représente un inconvénient majeur : c'est sa tension superficielle élevée.

- **Le gélifiant :**

On ajoute ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) pour obtenir la transition sol  $\longrightarrow$  gel pendant un temps raisonnable.

Le temps de gélification est inversement proportionnel à la quantité de gélifiant . Mais dans le cas où la pureté du gel ( et par suite le matériau dense) est importante, l'ajout de gélifiant est limité par cette exigence. à ce stade là, les travaux de R. Clasen [58], étaient pour nous une référence.

- **Les additives chimiques (DCCA) :**

Le but essentiel de leur addition est : obtenir un monolithe, minimiser (ou éviter) la fissuration et avoir un séchage rapide et efficace.

## - Préparation des gels

la méthode de préparation des gels est représentée sur la figure 32.

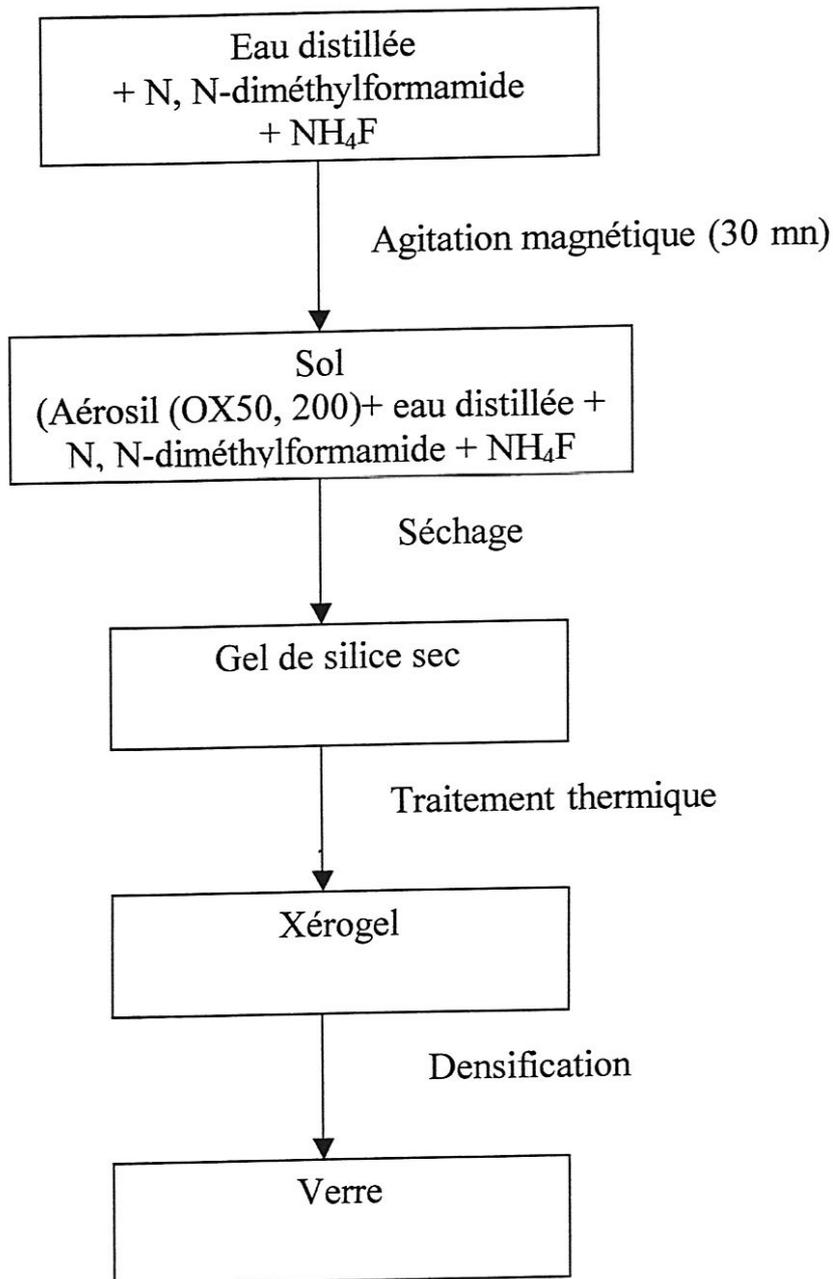


Figure 32. Méthode de préparation d'un verre de silice par la voie DSC.

L'eau distillée, le gélifiant, et le N,N-diméthylformamide (DCCA) sont versés préalablement dans un bêcher avec agitation pour dissoudre le gélifiant et avoir un mélange homogène, ensuite on disperse graduellement l'Aérosil, on maintient l'agitation après que la dispersion sera finie pendant une demi heure.

Les récipients qui contiennent les sols sont ensuite fermés et introduisent dans une étuve (stockage) à 40 °C jusqu'à la séparation complète de différents échantillons pendant 20 jours. Après les récipients sont ouverts dans l'étuve et on augmente la température jusqu'à 100°C, on maintient cette température pendant 6 heures. Ensuite on diminue graduellement la température jusqu'à 20°C. On ferme les récipients dans l'étuve pour éviter la fissuration en contact de l'humidité de l'air et on les retire pour faire les analyses ou les traitements thermiques.

## RESULTATS ET DISCUSSIONS

## V.1. Caractéristiques des gels élaborés et effet du DCCA

En général les gels élaborés sont des monolithes à l'exception de certains qui présentent des fissures et cela est du à l'ajout du DCCA avec des quantités non optimales. Les tableaux 6 et 7 donnent l'effet du DCCA sur les caractéristiques des gels.

<b>Aérosil OX 50 (g)</b>	<b>Gélifiant NH<sub>4</sub>F (g)</b>	<b>Eau (CC)</b>	<b>DCCA (CC)</b>	<b>Etat du gel</b>
1	0,1	5,5	0,1 jusqu'à 0,2	fissuration
1	0,1	5,5	0,3 jusqu'à 0,5	Monolithique + surface de séparation non lisse
1	0,1	5,5	0,6 jusqu'à 1,1	Monolithique + surface de séparation lisse
1	0,1	5,5	1,2	Fissuration

Tableau 6. Influence de la quantité de DCCA sur l'état du gel pour l'Aérosil OX 50

<b>Aérosil 200 (g)</b>	<b>Gélifiant NH<sub>4</sub>F(g)</b>	<b>Eau (CC)</b>	<b>DCCA (CC)</b>	<b>Etat du gel</b>
1	0,1	9,5	0,5 jusqu'à 0,1	fissuration
1	0,1	9,5	0,2 jusqu'à 0,4	Monolithique + surface de séparation non lisse
1	0,1	9,5	0,5 jusqu'à 1,0	Monolithique + surface de séparation lisse
1	0,1	9,5	1,1	Fissuration

Tableau.7 Influence de la quantité de DCCA sur l'état du gel pour l'Aérosil 200

Dans les résultats représentés sur les tableaux 6 et 7, nous avons obtenu 04 types du gel :

Le premier type dans lequel la quantité de DCCA ne dépasse pas 0,2 CC (0.1CC), les gels sont complètement fissurés cela est dû à la quantité insuffisante de DCCA qui n'arrive pas à abaisser la tension de surface du solvant ou rendre les pores larges et uniformes.

Dans le deuxième type la quantité de DCCA varie entre 0,3 et 0,5 CC (0,2 et 0,4 CC), on obtient un gel monolithique, mais la surface de séparation entre le gel et les parois du récipient n'est pas lisse, des traces du matériau restent sur les parois du récipient. Cela est attribué de la façon suivante : le DCCA rend les pores du gel larges et uniformes, mais il n'arrive pas encore à diminuer la tension de surface entre le gel et les parois du récipient, sa quantité est alors, Insuffisante.

Dans le troisième type, la quantité de DCCA varie entre 0,6 et 1,1 CC (0,5 et 1.0 CC) on arrive à élaborer des gels monolithiques avec une surface de séparation parfaitement lisse, cela est attribué aux effets bénéfiques de DCCA : la diminution des tensions superficielles, et les pores larges et uniformes (la tension superficielle faible permet l'obtention d'une surface de séparation lisse), les pores larges et uniformes permettent au gel une contraction continue et uniforme ce qui évite sa fissuration au cours de séchage ou durant la densification.

Le quatrième type est celui dont la quantité de DCCA est supérieure à 1,1 CC (1,0CC). à ce stade là, les effets néfastes de DCCA commencent à persister, la difficulté de son évacuation par traitement thermique parce qu'ils s'intercalent dans le réseau de silice et provoquent sa fissuration [59].

D'après ces résultats, on déduit que l'élaboration des gels sans fissures est possible en ajoutant un taux moyen de DCCA au mélange.

## V.2. Perte de poids et retrait dans les gels

Un complément d'information sur l'élimination de l'eau et sur la déshydroxylation thermique des gels de silice, nous est fourni par l'étude des pertes de poids en fonction de la température par la relation :

$$P (\%) = [(m_0 - m_1)/m_0].100$$

Avec  $m_0$  : masse de l'échantillon brut et  $m_1$  : masse de l'échantillon traité.

Le gel perd de manière progressive de son poids. Cette perte est attribuée à la désorption de l'eau moléculaire physiquement adsorbée à la surface du gel.

Elle varie avec les traitements thermiques pour atteindre 70 % environ à 1300 °C et un retrait des échantillons atteignant 30 % à cette même température comme le montre les figures 33 et 34..

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'hydrophobie initiale du matériau.

### V.3. Observations en microscopie électronique à balayage

Des observations au microscopie électronique à balayage ont été réalisées sur deux échantillons afin de mettre en évidence la porosité des gels.

La figure 35 montre bien les agrégats de la silice fumée et la porosité des gels élaborés. Pour étudier leur évolution en fonction de la température, il faudrait passer différents échantillons au MEB afin de mettre en évidence l'effet des traitements thermiques sur la texture des gels.

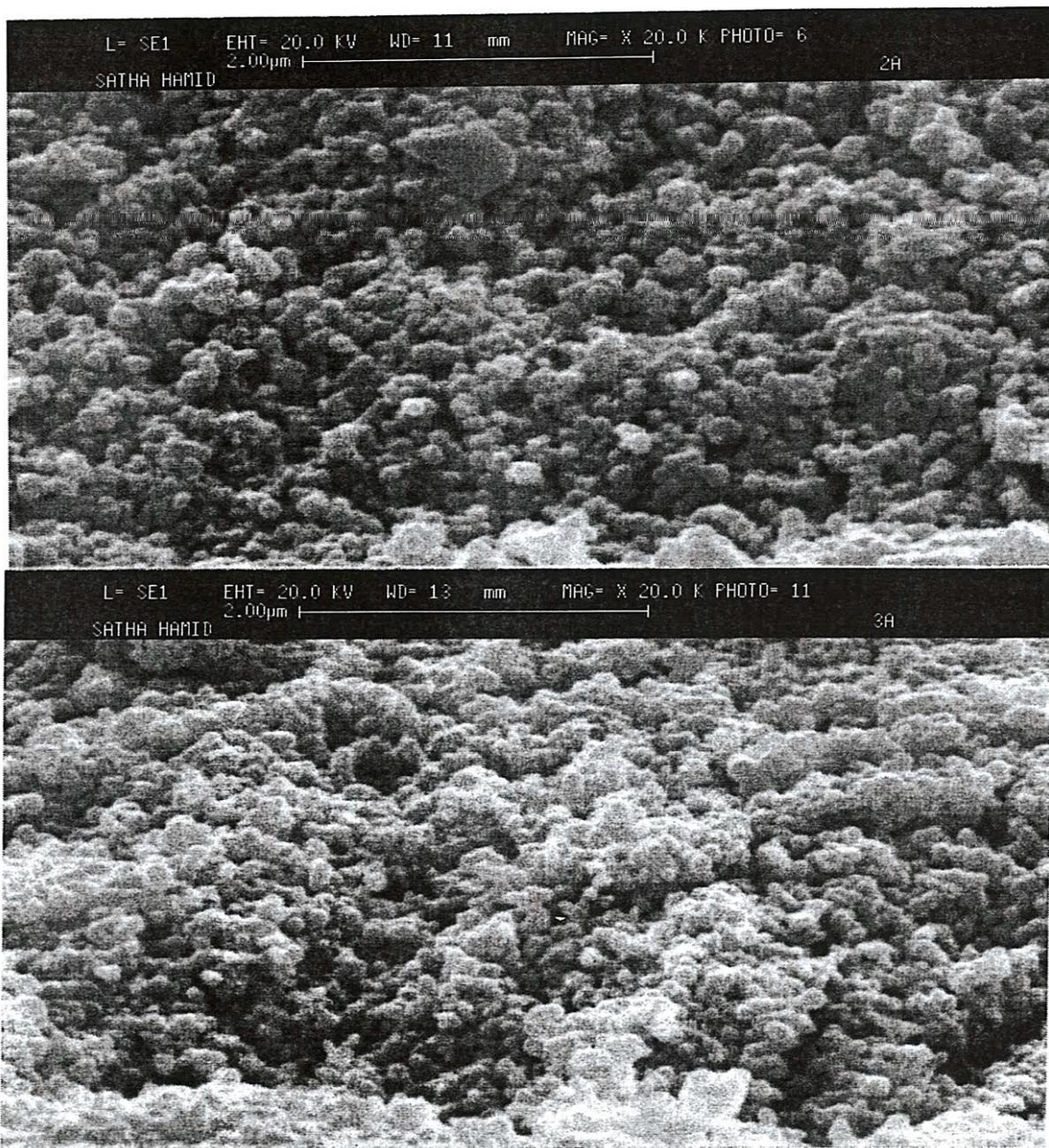


Figure 35. Photographie MEB de deux gels traités à des températures différentes [36].

#### V.4. La spectroscopie infrarouge.

Des spectres infrarouges ont été enregistrés pour les échantillons bruts (Aérosil OX 50 et 200) et pour des gels traités à différentes températures comme le montre les figures 36, 37 et 38.

Sur les trois figures, on note les bandes caractéristiques de la silice.

Nous allons essayer de commenter les spectres de la figure 38 afin de mettre en évidence l'effet de la température sur l'évolution structurale de ces gels.

Aucune modification significative des bandes d'absorption caractéristiques de la silice vitreuse (amorphe) ( $1080$ ,  $800$  et  $455 \text{ cm}^{-1}$ ) n'apparaît sur les spectres jusqu'à la température maximale de traitement [60].

- La bande (1) à  $1080 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'allongement des liaisons Si-O.

- La bande (2) située vers  $800 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée à la structure en anneaux des tétraèdres ( $\text{SiO}_4$ ).

- La bande (3) à  $455 \text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations de déformation des liaisons Si-O-Si et O-Si-O.

Trois autres bandes présentent dans le spectre du gel de silice le différenciant de celui de la silice vitreuse. Elles sont situées à  $3500$ ,  $1620$  et  $950 \text{ cm}^{-1}$ .

- La bande d'absorption à  $3500 \text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations d'allongement des liaisons

O-H [61] et caractéristique de la présence de groupement silanols  $\equiv \text{Si} - \text{OH}$ .

- L'eau moléculaire physiquement adsorbée à la surface du gel, est responsable de la bande d'absorption à  $1620 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la vibration de déformation des liaisons H-O-H.

- Quant à la bande à  $950\text{ cm}^{-1}$ , elle est habituellement attribuée aux vibrations Si – O – dans le cas des verres présentant des oxygènes non pontants [62].

Dans le cas du gel de silice pure, il est préférable de l'attribuer aux vibrations d'allongement des liaisons Si – (OH). Ce qui est conforme à l'évolution de cette bande durant le chauffage du gel. Elle disparaît à haute température [63].

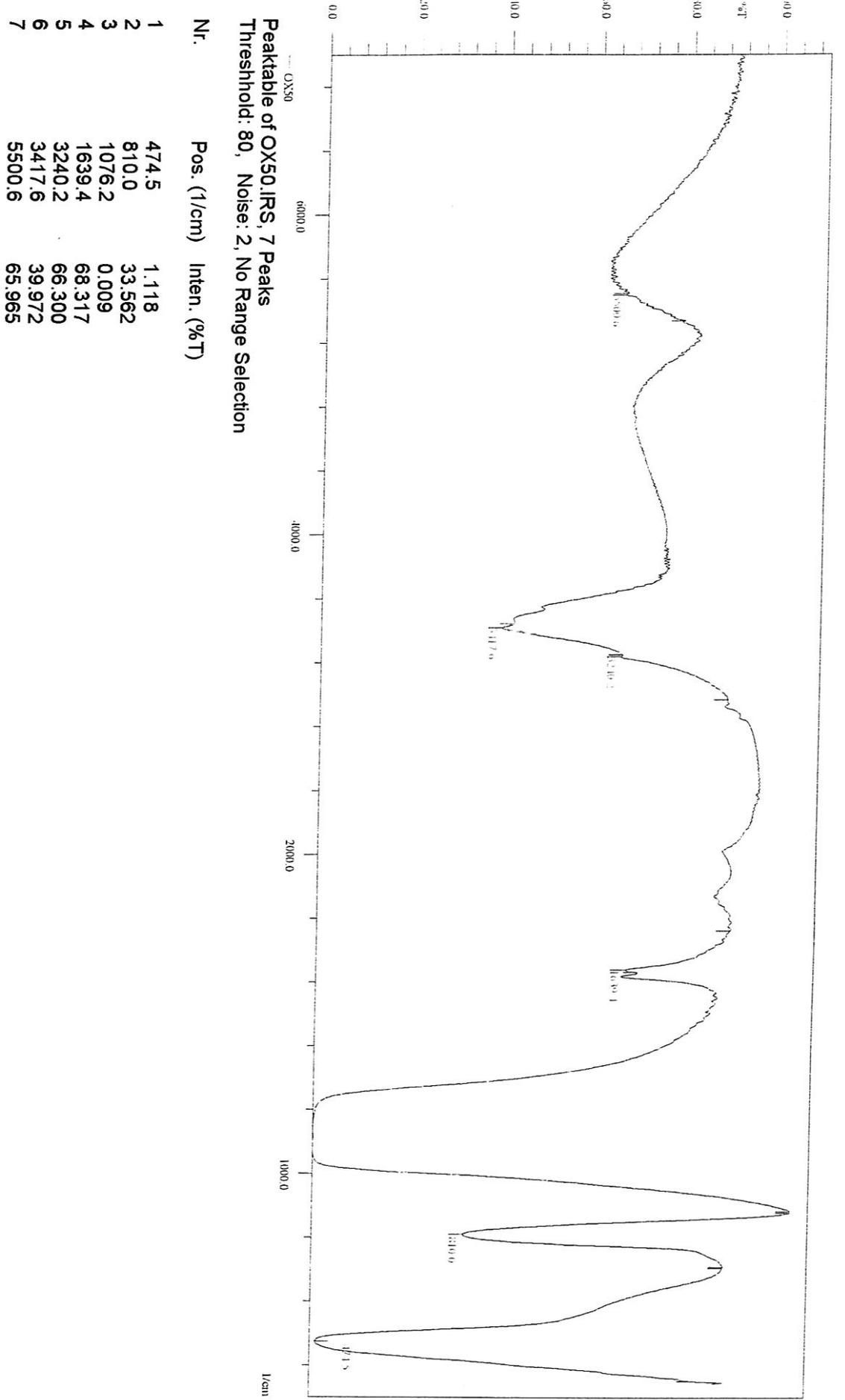


Figure 36. Spectre Infrarouge Aérosil OX 50 (poudre : échantillon brut).

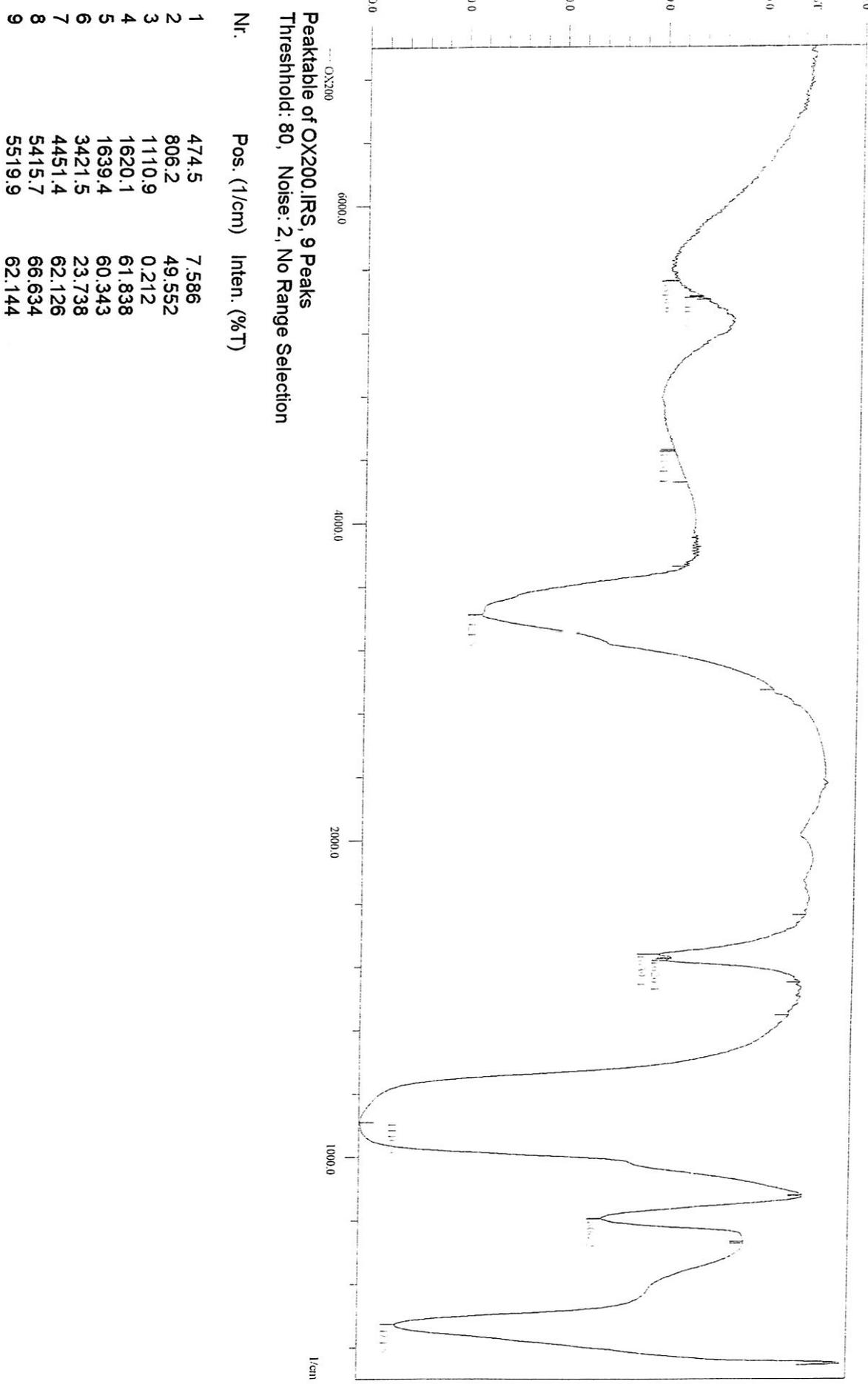


Figure 37. Spectre Infrarouge Aérosil 200 (poudre : échantillon brut).

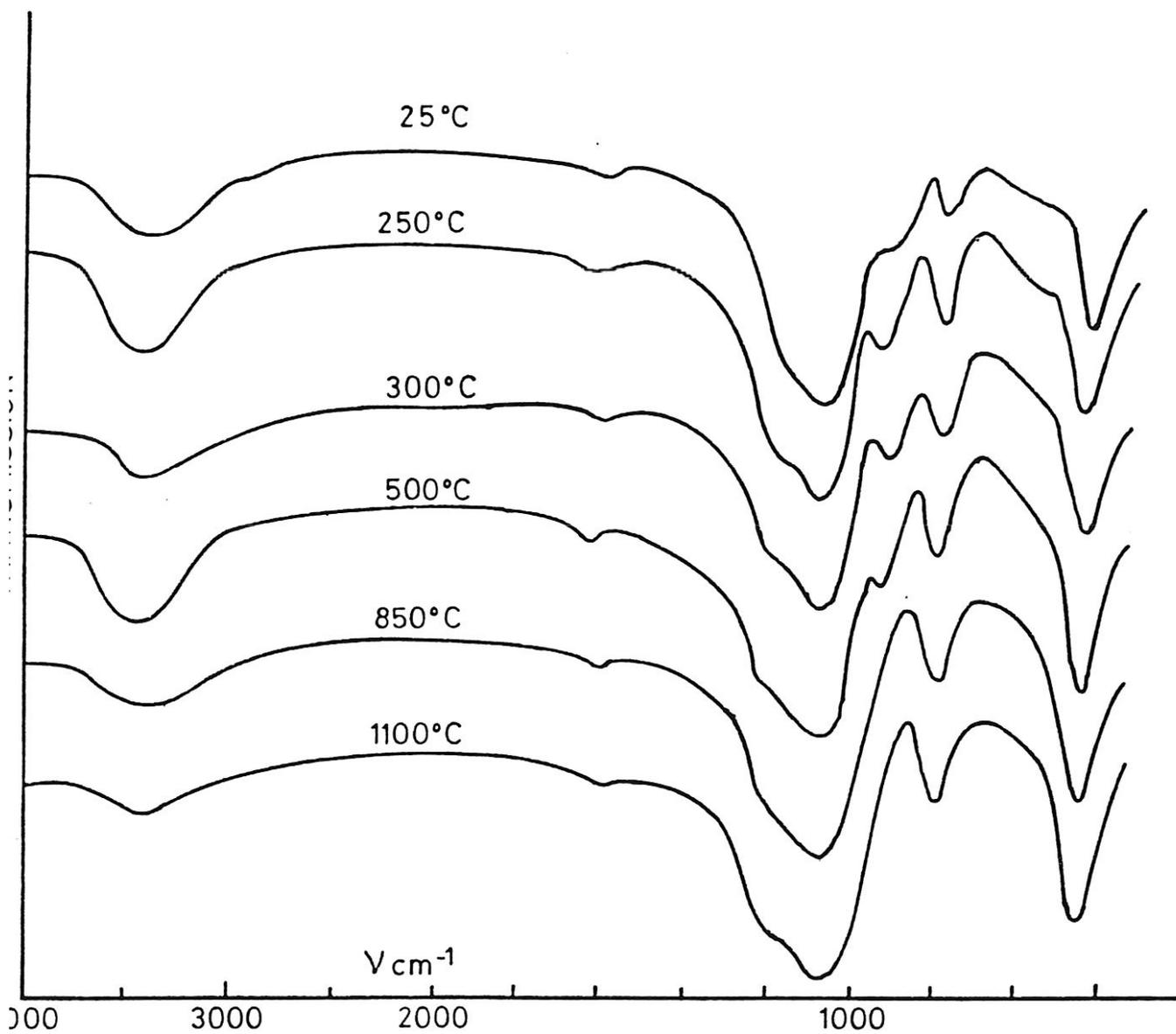


Figure 38. Spectres de transmission des gels en fonction de la température .

Enfin, la densité des gels a été calculée pour l'ensemble des échantillons en fonction de la température suivant la relation :

$$\rho = m/v \text{ avec } m : \text{masse de l'échantillon tubulaire et } v : \text{le volume } (\pi r^2 h).$$

On note une augmentation significative de la densité des gels comme le montre le tableau 2 en fonction du traitement thermique ; elle varie de 0,6 g/cm<sup>3</sup> pour un gel brut jusqu'à la valeur théorique du verre (2,2 g/cm<sup>3</sup>). Cette variation est expliquée par la densification (élimination des pores) et cela est en bon accord avec le retrait et la perte en poids enregistrés précédemment dans ces gels.

Echantillon (T°C)	brut	100	200	300	400	600	800	1000	1200
Densité (g/cm <sup>3</sup> )	0,6	0,75	0,90	1,20	1,54	1,70	1,94	2,10	2,2

Tableau 8 : Evolution de la densité des gels en fonction de la température.

## CONCLUSION GENERALE

## CONCLUSION GENERALE

Des gels à base de l'Aérosil OX 50 et 200 (silice fumée) ont été élaborés par le procédé sol-gel à l'ambiante, puis séchés dans une étuve à 40 °C afin d'avoir des monolithes. Ces monolithes ont été traités à différentes températures, puis densifiés jusqu'à l'obtention du verre à 1300 °C.

Les gels monolithiques de silice sont des solides amorphes aux rayons X (RX). Leurs spectres d'absorption IR montrant les trois bandes caractéristiques de la silice vitreuse situées vers 1080, 800 et 450  $\text{cm}^{-1}$ . D'autres bandes d'absorption ont pu être identifiées sur les échantillons par spectroscopie IR. La bande à 1620  $\text{cm}^{-1}$  de vibration de déformation de l'eau met en évidence la présence de l'eau et la bande harmonique à 950  $\text{cm}^{-1}$  de l'allongement des SiOH.

On note une perte en poids très significative en fonction des traitements thermiques qui atteint les 70 % à 1300 °C et un retrait des échantillons de l'ordre 30 % à cette même température.

La densité des gels évolue en fonction de la température de 0,6  $\text{g}/\text{cm}^3$  (gel brut) jusqu'à la valeur théorique d'un verre de silice pure (2.2  $\text{g}/\text{cm}^3$ ) à 1300 °C.

Les verres de silice obtenus à partir de l'Aérosil par densification jusqu'à 1300 °C sont transparents, et possèdent des propriétés physiques et optiques identiques à celles d'une silice vitreuse élaborée par la méthode traditionnelle.

## **LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX**

## LISTE DES FIGURES

<u>Figure 1</u> concept de la double couche.	8
<u>Figure 2</u> : représentations schématiques de la distribution des charges sur des plans idéalisés et de la croissance du potentiel à partir de la surface.	9
<u>Figure 3</u> : Variation du potentiel dans la couche diffuse (approximation des faibles potentiels) en fonction de la distance évaluée à partir de l'OHP.	11
<u>Figure 4</u> : Représentation schématique de la structure de la double couche.	13
<u>Figure 5</u> : évolution du potentiel $\zeta$ de $\text{TiO}_2$ en fonction du pH.	14
<u>Figure 6</u> : Digramme d'énergie d'interaction $V_T = V_A + V_R$ .	17
<u>Figure 7</u> : Influence de la concentration en électrolyte sur $V_T$ de 2 sphères de diamètre a	18
<u>Figure 8</u> : Influence du potentiel de Stern $\Psi_d$ sur $V_T$ de deux sphères de diamètre a.	19
<u>Figure 9</u> : Temps de gélification d'un sol de silice en fonction du pH.	22
<u>Figure 10</u> : Croissance des polymères en milieu acide.	25
<u>Figure 11</u> : Diagramme P-T : schématisation de l'évolution de la pression et de la température au cours d'un séchage par évacuation du solvant dans les conditions hypercritiques.	31
<u>Figure 12</u> : Mise en évidence du rapprochement des centres de deux grains par formation d'un ménisque de matière commune.	32
<u>Figure 13</u> : Évolution de la porosité et de la cristallinité avec la température pour un gel fragmenté.	34
<u>Figure 14</u> : Représentation schématique des deux types de polymérisation.	36
<u>Figure 15</u> : Principales étapes de la voie D.S.C.	37
<u>Figure 16</u> : Schéma de principe des deux voies utilisées dans le procédé sol-gel.	37
<u>Figure 17</u> . Étapes d'obtention d'un gel par la voie (D.S.C.).	39

<u>Figure 18.</u> Variation du potentiel zêta en fonction de l'épaisseur de la couche diffuse.	42
<u>Figure 19.</u> Le phénomène de transition sol-gel.	43
<u>Figure 20 :</u> Représentation schématique d'un gel chimique.	44
<u>Figure 21.</u> Représentation schématique d'un gel physique.	45
<u>Figure 21.</u> Etat du gel avant la redispersion.	48
<u>Figure 22.</u> Variation de la teneur en eau (OH) en fonction du temps de chloration.	53
<u>Figure 23.</u> Effet de DCCA sur la taille des pores.	54
<u>Figure 24.</u> Paliers de densification.	55
<u>Figure 25.</u> Évolution de la densité en fonction de la température.	58
<u>Figure 26.</u> Vibration d'allongement d'un groupe AX <sub>2</sub> .	64
<u>Figure 27.</u> Vibration de déformation d'un groupe AX <sub>2</sub> .	65
<u>Figure 28.</u> Schéma fonctionnel d'un spectromètre I.R (Double faisceaux).	67
<u>Figure 29.</u> Représentation schématique de la silice acide.	72
<u>Figure 30.</u> Influence de l'ajout d'un acide sur le pH de l'Aérosil.	73
<u>figure 31.</u> Concentration des groupements silanols en fonction de la surface spécifique déterminée par la méthode de LiAlH <sub>4</sub> .	74
<u>Figure 32.</u> Méthode de préparation d'un verre de silice par la voie D.S.C.	79
<u>Figures 33.</u> Courbe de la perte de poids en fonction de la température.	85
<u>Figure 34.</u> Courbe de retrait pour un gel de silice en fonction de la température.	
<u>Figure 35.</u> Photographie MEB de deux gels traités à des températures différentes	
<u>Figure 36.</u> Spectre Infrarouge Aérosil OX 50 (poudre : échantillon brut).	89
<u>Figure 37.</u> Spectre Infrarouge Aérosil 200 (poudre : échantillon brut).	90
<u>Figure 38.</u> Spectres de transmission des gels en fonction de la température.	91

## LISTE DES TABLEAUX

<u>Tableau 1</u> : Caractéristiques texturales évaluées par thermoporométrie sur des gels obtenus par hydrolyse de tétraéthoxysilane.	27
<u>Tableau 2.</u> Effet de séchage hypercritique sur la porosité du gel.	51
Tableau 3. Quelques DCCA utilisés dans le procédé sol-gel.	54
<u>Tableau 4</u> Évolution de la porosité en fonction de la densité.	60
<u>Tableau 5.</u> Attribution des bandes d'absorption infrarouge de la deuxième région	
<u>Tableau 6.</u> Influence de la quantité de DCCA sur l'état du gel pour l'Aérosil OX 50.	82
<u>Tableau.7</u> Influence de la quantité de DCCA sur l'état du gel pour l'Aérosil 200	
<u>Tableau 8</u> : Evolution de la densité des gels en fonction de la température.	92

## **REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES**

## REFERENCES

- [1] **M. Bonnemay** « les colloïdes ». édition presses universitaires de France, Paris 1967.
- [2] **A. Emmerling, W. Lenhard, J. Fricke** “densification behaviour of silica aerogels upon isothermal sintering” *J. Of Sol-Gel Science and Technology*. 8 (1997).
- [3] **F. Ribot** « synthèse et caractérisation de sols et gels à base d'oxyde d'Yttrium ou de Cérium ». Thèse de doctorat, Paris VI 1990.
- [4] **F. Ferreira, L. Baptista** « mullite based compositions prepared by sol-gel techniques », *Journal. Of Sol-Gel Science and Technology*. 8 (1997).
- [5] **A. Bouajaj, M. Ferrari** « crystallization of silica xerogels ; a study by Raman and fluorescence spectroscopy », *Journal Of Sol-Gel Science and Technology*. 8 (1997).
- [6] **A. Montoya, M. Dominguez, and T. Viveros** “Alumina-titania oxides: synthesis and characterisation”, *Journal Of Sol-Gel Science and Technology* 2 (1994).
- [7] **A. Corina, H. Garth spencer** “thermal decomposition and crystallization of aqueous sol-gel derived zirconium acetate gels: effects of the additive anions”, *Journal Of Sol-Gel Science and Technology*. 17 (2000).
- [8] **B. Amundsen, G. R. Burns** “monolithic gels of silica and nonionic surfactant: matrix for dispersion of metal ions” *Journal Of Sol-Gel Science and Technology*. 8 (1997).
- [9] **H. Murata, F. Kirkbir, A. Sarkar** “drying and sintering of bulk silica gels” *Journal Of Sol-Gel Science and Technology*. 8 (1997).
- [10] **J. M. Israelachvili** “forces between surfaces and liquids” *Adv. In Colloid and Interface Science*, 16 (1982).
- [11] **D. Shaw**, *Inst. Phys. Conf. Ser. Journal Of American Ceram. Soc. Vol. 50* (1999).
- [12] **G. Righini, S. Pelli** « sol-gel glass waveguides » *Journal Of Sol-Gel Science and Technology*. 8 (1997).

- [13] **A. Boutaric** « les colloïdes et leurs applications ». Edition presses universitaires de France, Paris 1948.
- [14] **J.P. Pirard, P. Petit, A. Mohsine** « silica-zirconia monoliths from gels » Journal Of Sol-Gel Science and Technology. 2 (1994).
- [15] **G. W. Scherer** “Sol-Gel Science and Technology”.
- [16] **N. Glinka** “chimie générale” édition Mir- Moscou 1987.
- [17] **A. H. Alaoui, T. Woignier, J. Phalippou** “Stress intensity factor in silica alcogels and aerogels” Journal Of Non Crystalline Solids 265 (2000).
- [18] **C. Wang, M. Nogami** “ effect of formamide additives on protonic conduction of  $P_2O_5$ - $SiO_2$  glasses prepared by sol-gel method” Journal Of Materials Letters 42 (2000) .
- [19] **G. Beaucage, J. Hyeon-Lee, D.J. Kohls** “Aero-sol-gel reactor for nano-powder synthesis” Journal Of Nanoparticle Research 1: 379–392, 1999.
- [20] **C. E. Chitour** « Chimie des surfaces, introduction à la catalyse ». édition OPU Alger 1981.
- [21] **J.P. Hsu, Y.T. Chang** “An experimental study of the stability of  $SiO_2$  particles in organic–water mixtures” Journal Of Colloids and Surfaces 161 (2000).
- [22] **Dylan E. Haas, Jorge N. Quijada** “Effect of solvent evaporation rate on “Skin” formation during spin Coating of complex solutions “ Sol-Gel Optics V, B. Dunn, E. Pope, H. K. Schmidt, and M. Yamane, Editors, (2000).
- [23] **J. Phalippou** « sol-gel : a low temperature process for the materials of the new millenium » the sol-gel gateway. May 2000.
- [24] **G. W. Scherer** “sintering of low-density glasses” J. of Am. Cera. Soc. Vol. 60 (1977).
- [25] **R. Clasen** “Preparation of Glass and Ceramics by sintering colloidal particules deposited from the gas phase” Glastech. Ber 6,5, (1988).
- [26] **R. Tleimat-Manzalji, T. Manzalji, G. M. Pajonk** “ aerogels and xerogels for catalytic applications” JournalOf non Crystalline Solids147& 148 (1992).

- [27] **J. Yu, X. Zhao, W. Chen** “preparation, microstructure and photocatalytic activity of the porous TiO<sub>2</sub> anatase by sol-gel processing” *Journal Of Sol-Gel Science and Technology* 59 (2000).
- [28] **U. Haken, O. Humbach, S. Ortner** “Refractive index of silica glass: influence of fective temperature” *Journal Of non Crystalline solids* 265 (2000).
- [29] **R. Shoup** “ultra-low expansion glass from gels” *Journal Of Sol-Gel Science and Technology* 2 (1994).
- [30] **M. Baghi, P. Chiurlo, G. Cogliati** “ fabrication of a large size near net shape componets of silica glass” *Journal Of non Crystalline Solids*130 (1992).
- [31] **M. Gugliemi, P. Colombo, L. Mancinelli** « characterisation of laser-densified sol-gel films for the fabrication of planar and strip optical waveguides” *Journe Of non Crystalline Solids*147& 148 (1992).
- [32] **F. B. Fabes, D. P. Birnie** « porosity and composition effects in sol-gel derived interface filtres” *Journal Of thin solid films* 254 (1995).
- [33] **H. Satha, K. Atamnia** colloque national sur l’élaboration et la caractérisation des matériaux (ELACAM 2000), Biskra, 10 et 11 avril 2001 p58.
- [34] **E.C. Revulo Jr, H. L. Bellinetti, M. A. Aegerter** “silica glass, preparation and characterisation” *Journal Of non Crystalline Solids*121 (1990).
- [35] **G. Dessalces, I. Biay** « study of porous texture of silica-alumina hydrogels using experimental design theory” ” *J.of Non Cryst. Solids*147& 148 (1993).
- [36] **H. Satha, J. Phalippou et T. Woignier** *Proceedings of the 3<sup>rd</sup> International Conference on coatings on Glass, The Netherlands, november 2000, pp 407-417.*
- [37] **T. Woignier, R. Vacher** « aerogel to glass transformation studied by low frequency raman scattrng » *Journal Of non Crystalline Solids*121 (1990).
- [38] **M. Emili** « structural investigations of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glassy and glass-ceramic materials prepared by the sol-gel method » *J. Of Non Cryst. Solids* 74 (1985).
- [39] **J. Heribert, W. Bauer** « Microstructures alimentaires » Université de Lausanne Semestre d'hiver 2000/2001.
- [40] **M.Aizawa** “preparation of TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> glass via sol-gel process containing a large amount of chlorine” *Journal Of Non Crystalline Solids* 66 (1992).

- [41] **T. Woignier, J. Phalippou** « physicochemical transformation of silica gel during hypercritical drying » *J. of Non Cryst. Solids* 145 (1992).
- [42] **REVUE « POUR LA SCIENCE »**, Juillet. 1986 N° 105 page 63.
- [43] **T. Woignier, J. Phalippou** *Journal de physique IV*, volume 2, (1992).
- [44] **G.W. Scherer** “Aging and Drying of gels” Fourth International Workshop of Glasses and Glass Ceramics from Gels KYOTO Japan, July 1987.
- [45] **C. A. Jouenne** « *Traité de céramique et matériaux minéraux* » édition Septima, Paris 1990.
- [46] **A. Azouz** “ physicochimie des tamis moléculaires” O.P.U , 1994.
- [47] **T. Woignier** Thèse de doctorat « Contribution à l’obtention du verre par la voie des gels, Montpellier, 1984.
- [48] **R. K. Iler** « the chemistry of silica » 1979.
- [49] **James K. Ferri, Kathleen J. Stebe** “ which surfactants reduce surface tension faster? A scaling argument for diffusion-controlled adsorption” *advances in colloid and interface science* 85 (2000).
- [50] **J. Mackenzie** *Journal Of non Crystalline Solids* 141 (1994).
- [51] **E. M. Rabinovich, D. W. Johnson** “preparation of high-silica glasses from colloidal gels”*Journal Of Am. Cera. Soc.* Vol. 66 (1983).
- [52] **M. Mitchell, D. Jackson** “preparation and characterization of forsterit ( $Mg_2SiO_4$ ) xerogels” *Journal Of Sol-Gel Science and Technology.* 13 (1998).
- [53] **Z. T. Cherif** « *Méthodes spectroscopiques d’analyses chimiques* ». Edition OPU Alger 1994.
- [54] **S. Sakka** « gel method for making glass ». *Treatise on materials science and technology*, vol. 22 1982.
- [55] **F. Paille** « Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS.. élaboration ; caractérisation structurale et propriétés optiques ». Thèse de doctorat, Montpellier II (Juin 1997).

[56] **S. Lebon** « structure de gels de titane : influence de la cinétique de gélification ». Thèse de doctorat, Montpellier II 1991.

[57] **Dégussa**: basic characteristics of AEROSIL, J. Technical Bulltin Pigments, No 11 (1997).

[58] **R. Clasen** « preparation and sintering of a high-density green bodies to high purity silica glasses » Journal of Non Crystalline Solids (1987).

[59] **C. Wang, M. Nogami** “ effect of formamide additives on protonic conduction of  $P_2O_5$ - $SiO_2$  glasses prepared by sol-gel method” J of Materials Letters 42 (2000).

[60] **W. Eitel**, “Silicate Science“, Academic press, Vol 1 (1964).

[61] **F. Matossi**, J. Ch. Phy.,17 (1949), p. 679.

[62] **R. Hanna**, J. Amer. Ceram. Soc., 48 (1965), p. 595.

[63] **J. Zarzycki**, Naudin F., J. Chim. Phys., 58 (1961), p. 830.