

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} Année Master



725

Département : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés
Option : Matériaux et traitements de surfaces



Présenté par :

BOUCHOUK Aissa

MORAKEB Mohammed

Synthèse et caractérisation des Xérogels de silice

Sous la direction de :

M^r. Dr. A. NEMAMCHA

10

Juin 2011

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTÈRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPÉRIEUR ET DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE

Mémoire du Projet de fin d'étude
2^{ème} Année Master



Département : Génie des Procédés
Spécialité : Matériaux et Génie des Procédés
Option : Matériaux et traitements de surfaces

Présenté par :

BOUCHOUK Aissa

MORAKEB Mohammed

Synthèse et caractérisation des Xérogels de silice

Sous la direction de :

M^r. Dr. A. NEMAMCHA

Juin 2011



Remerciements

Remerciements

Avant tous nous remercions Dieu qui a éclairé notre chemin et qui nous a donné la force pour réaliser ce travail.

Toute gratitude à notre encadreur Dr. NEMAMCHA Abdérafik, Maître de conférences à l'université de Guelma pour avoir dirigé ce travail.

Nous remercions également à tous les enseignants qui nous ont beaucoup encouragé et soutenu depuis le début de nos premier et deuxième cycle d'étude jusqu'à la réalisation de ce travail.

En fin, notre sincère gratitude à tous mes amis de la promotion de génie des procédés 2010/2011 et à tous ceux qui nous ont aidé de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

BOUCHOUK Aissa

MORAKEB Mohammed

Liste des figures :

Figure. I.1 : Phénomène de gélification et coagulation.....	4
Figure. I.2 : Gel physique.....	5
Figure. I.3 : Gel chimique.....	5
Figure. I.4 : Schéma de la chimisorption de l'eau sur une surface d'oxyde.....	8
Figure I.5. Représentation schématique de l'absorption de l'eau sur une surface d'oxyde	9
Figure I.6 : Structure d'une micelle.....	10
Figure I.7. Variation du potentiel zêta en fonction de l'épaisseur de la couche diffuse.....	12
Figure I.8. Description schématique du processus de polymérisation.....	15
Figure I.9 . Gel obtenus à partir de tétra-alcoxydes de silicium par catalyse basique.....	17
Figure I.10: Gel obtenus à partir de tétra-alcoxydes de silicium par catalyse acide.....	17
Figure .I.11. Mécanisme d'Hydrolyse en présence d'un catalyseur acide.....	18
Figure I.12. Mécanisme Hydrolyse en présence d'un catalyseur basique.....	19
Figure I.13. Effet de DCCA sur la taille des pores.....	21
Figure I.14 : Formation d'un xérogels par évaporation de l'eau contenue dans un gel.....	25
Figure I.15 : schéma de principe de synthèse des gels par le procédé sol-gel.....	26
Figure II.1. Schéma d'adsorption d'une molécule sonde sur un grain poreux.....	29
Figure II.2.: Image MEB (a) d'une couche de type SiO ₂ micro-méso-macroporeuse et image MET (b) d'un matériau de type SiO ₂	33
Figure II.3: Image MFA (a) d'un matériau poly-Si gravé par une solution d'HF et image STM (b) d'un matériau de type silicium poreux.....	34
Figure III.1 : mono dispersion de particules colloïdale.....	38

Figure IV.1 : Schéma représentatif des conditions d'élaboration des xérogels à base de Ludox SM30.....	49
Figure IV.2. Présentation de la réversibilité des xérogels obtenus.....	52
Figure IV.3 : influence de pH sur le temps de gel.....	53
Figure IV.4 : étapes de transformations.....	54
Figure IV.5 : Valorisation du retrait des gels simples.....	56
Figure IV.6 : valorisation du retrais moyen des xérogels avec DCCA.....	56
Figure IV.7 : appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	58
Figure IV.8: Compartiment à échantillon du Spectrum one.....	58
Figure IV.9. Spectres IR des xérogels obtenus	67
Figure. IV.10. spectres des xérogels avec DCCA (avant et après frittage).....	64
Figure. IV.11. spectres IR des xérogels (1 : xérogels simple, 2 : xérogels avec DCCA)	65

Liste des tableaux

Tableau I.1 : influence du catalyseur et du pH sur le temps de gel.....	17
Tableau I.2. Quelque DCCA utilisés dans le procédé sol-gel.....	21
Tableau III.1: Ludox (mono dispersion).....	39
Tableau III.2 : Propriétés types des silices colloïdales Ludox.....	40
Tableau III.3: Propriétés types des nouvelles silices colloïdales Ludox.....	41
Tableau IV. a : Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels à base de Ludox SM30 pH=5	50
Tableau IV. b : Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels à base de Ludox SM30 pH=2	50
Tableau IV. c : Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels à base de Ludox SM30 pH=5	51
Tableau IV. d : Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels à base de Ludox SM30 pH=2	51
Tableau IV. e : influence de pH sur le temps de gel.....	50
Tableau IV.f : Calcul de la densité des gels obtenus.....	55
Tableau IV.g : Calcul du retrait des gels obtenus.....	55

Glossaire des abréviations et symboles

- **la DSC** : la déstabilisation des dispersions colloïdales.
- **PEM** : la polymérisation à partir d'une solution vraie.
- **M** : Métal (Si, Al, Ti... etc.).
- **M(OR)_n** : alcoxyde métallique
- **R** : radical organique (de type méthyle, éthyle... etc.)
- **n** : Degré de valence du métal.
- **D.L.V.O** : Dejarguim, Landau, et Verwey, Overbeck.
- **Sol (Ludox)**: Suspension dans un liquide, de particules inférieures à 0.01 μm ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique.
- **Ludox SM 30** : solution colloïdale de taille moyenne des particules environ $d=7$ nm
- **IUPAC** : L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée a édité une méthode de nomenclature pour les composés inorganiques.
- **DCCA**: Drying Control Chemical Additives.
- **Z**: Le potentiel électrique (potentiel zêta) pris à une distance e de l'ensemble mobile (H_2O) dispersant.
- **q**: charge électrique de la couche interne (l'ensemble mobile) par unité de surface.
- **D** : constante diélectrique du solvant (eau).
- **K** : constante dépendant du volume de la particule colloïdale.
- **e**: Epaisseur de la couche diffusée.
- **pH** : potentiel d'hydrogène.
- **t_{gel}**: Temps nécessaire à l'obtention du gel.
- **Tg** : température de transition vitreuse.
- **f_p** : fraction pores.
- **V_p** : le volume de pores
- **V** : le volume total du matériau.
- **PSD** : Pore Size Distribution.
- **SS** : Surface spécifique
- **EG** : Ethylène glycol
- **PM** : poids moléculaire
- **X** : Aditif (non divulgué)
- **ρ** : densité apparente en g/cm^3
- **M** : masse molaire en g/mol

Table des matières

Introduction générale

Introduction générale	1
-----------------------------	---

Chapitre I. Généralités sur le procédé sol-gel

I .1. Notions générales sur le procédé sol-gel	3
I.1.1. Généralités	3
I .1.2. Les différents systèmes obtenus	4
I.1.3.1. Les gels temporaires	4
I.1.3.2. Les gels permanents.....	4
a. Gels physique, thixotropie et réversibilité	5
b. Gels chimiques.....	5
I.1.3. Synthèse des gels	6
I .2. Déstabilisation des dispersions colloïdales DSC	6
I.2.1. Les sols	6
I.2.1.1. Les sols lyophobes	7
I.2.1.2. Les sols lyophiles.....	7
I .2.2. Notion de surface d'oxydes	7
I.2.3. Stabilité des solutions colloïdales	8
I.2.4. Equilibre de sédimentation	9
I.2.5. Le potentiel Zêta	11
I.2.6. Mécanisme de déstabilisation favorable à la gélification12	
I.2.6.1. Par une voie chimique.....	12
I.2.6.2. Par une voie thermique	12
I.3. La polymérisation des espèces moléculaires PEM.....	13
I.3.1. Procédé hydrolytiques	13
I.3.2. Procédé non hydrolytiques	15
I.4. Caractéristiques des gels.....	16
a. Point gel.....	16
b. Continuité.....	16
I.5. Paramètres influençant la gélification.....	16

I.5.1. Influence de pH	16
I.5.2. Nature et concentration du catalyseur	16
I.5.2.a. Mécanisme pour un catalyseur acide	18
I.5.2.b. Mécanisme pour un catalyseur basique	18
I.5.3. Influence de la concentration en eau	19
I.6. Effet de la température	19
I.6.1. Vieillessement du gel	19
I.6.2. Le séchage de gel	20
a- la première étape	20
b- Deuxième étape	20
c- Troisième étape	20
d- Matériau final : conséquence du traitement thermique	22
I.6.3. Le frittage.....	22
I.6.3.1. Frittage des xérogels	23
I.7. La transition gel – solides	24
I.7.1. Généralités sur l'étude de la transition gel-solide	24
I.8. Conclusion	27

Chapitre II. Texture poreuse des gels

II.1. texture poreuse des gels	28
II.1.1. Origines de la porosité.....	28
II.1.2. Définition de la porosité	28
II.1.3. Taille de pores et classification	29
II.1.4. Modèles et géométries des pores	30
II.2. Choix de la méthode adaptée.....	31
II.3. Méthodes de caractérisation statique.....	32
II.3.1. Méthodes sotériologique	32
II.3.1.a. Microscopies électroniques à balayage et à transmission.....	33
II.3.1.b. Microscopies à force atomique et à effet tunnel.....	33
II.3.2. Méthodes intrusives conventionnelles.....	34
II.3.2.a. Porosimétrie au Mercure.....	34
II.3.2.b. Physisorption - Adsorption-désorption de gaz (N ₂)	35
II.3.2.c. Limitation des méthodes conventionnelles	36
II.4. conclusion.....	37

Chapitre III. Précurseurs utilisés

III.1. solution colloïdale (Les Ludox)	38
III.1.1. Grades traditionnels de Ludox	38
III.1.2. Description générale	41
III.1.3. Ludox SM-30 (Silice colloïdale).....	42
III.1.4. Propriétés chimiques et physiques	42
III.1.4.1. Stabilité et compatibilité	42
III.1.4.2. Teneur en silice	43
III.1.4.3. Température	43
III.1.4.4. Taille des particules	43
III.1.4.5. Influence du pH.....	43
III.1.4.6. Concentration saline.....	44
III.2. Conclusion	45

Chapitre IV. Résultats et discussions

IV.1. Synthèse des gels (xérogels)	46
IV.1.1. Réactifs utilisés	47
IV.1.2 Acide chlorhydrique HCl	48
IV.2. Elaboration des xérogels	49
IV.2.1. Vieillissement à l'ambiante.....	50
IV.2.2. Vieillissement à 60°C	51
IV.3. Résultat et discussions	51
IV.3.1. Influence de la température.....	52
IV.3.2. Influence de pH	52
IV.4. Spectroscopie infrarouge	57
IV.4.1. Instrumentation	57
IV.4.2. Caractérisation par spectroscopie infrarouge.....	59
IV.4.3. Résultats et discussions	61
IV.5. conclusion	66

Conclusion générale

Conclusion générale.....	68
--------------------------	----

ref bio

Introduction générale

Introduction générale

Depuis d'un siècle, les matériaux synthétisés par procédé sol gel remplacent peu à peu les matériaux traditionnels. L'approfondissement des connaissances tant fondamentales que technologiques permet d'améliorer les propriétés de ces nouveaux matériaux et d'innover sans cesse dans ce domaine.

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Cependant, le commencement de la polymérisation sol-gel date des années 1930 avec l'utilisation pour la première fois, par la firme allemande Schott, d'un procédé sol-gel pour fabriquer des récipients en verre.

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

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

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

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

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

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

Leur formule générale simplifiée peut s'écrire $M(OR)_n$, indiquant qu'ils sont le résultat d'une réaction directe entre un métal M et un alcool ROH. Les réactions chimiques qui se produisent lors de ce procédé sont des réactions d'hydrolyse (Eq.1) et de polymérisation-condensation par déshydratation (Eq.2), dé-alcoolisation (Eq.3) ou éventuellement dé-étheration (Eq.4). Selon les cinétiques des réactions d'hydrolyse et de condensation, ils se forment des sols, des gels polymériques, des gels colloïdaux ou des précipités.

Dans ce contexte s'insère l'objet de notre étude qui consiste à préparer les gels inorganiques à base de silice en utilisant la technique de DSC et en présence de plusieurs additives chimiques et à différentes conditions d'élaboration.

Notre mémoire est structuré comme suit :

Les chapitres I et II sont dédiés à l'étude bibliographique. Le premier chapitre décrit le procédé sol-gel en général puis se focalise sur l'obtention des gels de silice. Les paramètres les plus influents dans la formation des xérogels, de même que la structure de chaque type de gels. Le deuxième chapitre présente la texture des porosités des gels d'après l'IUPAC (L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée).

Les précurseurs (les matériaux premiers) sont présentés dans le troisième chapitre. Le quatrième chapitre se focalise sur les protocoles d'élaboration, les résultats et discussions.

En fin ce mémoire se termine par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus.

Chapitre I :
Généralités sur le
procédé sol-gel

I.1. Notions générales sur le procédé sol-gel :

I.1.1. Généralités :

L'originalité du procédé sol-gel réside dans l'obtention à basse température (chimie douce), d'un matériau ou d'une poudre de structure généralement amorphe qui fournit un matériau solide par traitement thermique ultérieure.

L'idée de base de ce procédé consiste à gélifier un sol (suspension, dans un liquide, de particules de taille inférieure à $0.1\mu\text{m}$, ou liquide constitué d'un précurseur organique ou inorganique) et de créer progressivement un réseau tridimensionnel d'oxydes par une étape d'hydrolyse suivie d'une étape de polymérisation ou de condensation de précurseur. On obtient ainsi des espèces de plus en plus condensées qui forment un gel : « quasi solide » qui peut être rigide (gel de silice) ou élastique comme la gélatine. Un traitement thermique de séchage et de densification de ce gel conduit ensuite au matériau solide.

Cette nouvelle voie de synthèse a été souvent utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir par rapport à la voie traditionnelle :

- **Faible coût énergétique :**

Les gels secs peuvent être vitrifiés à basse et moyenne température, contrairement à la méthode classique qui nécessite des températures très élevées.

- **Mise en œuvre simplifiée :**

La viscosité des sols et des gels permet d'élaborer directement les matériaux sous les formes les plus variées : couches minces, fibres minérales, matériau hybrides organique-inorganique, revêtement et matériau massifs.

- **Les matériaux sur mesure :**

Le contrôle des réactions de condensation permet d'orienter la polymérisation et d'optimiser les caractéristiques du matériau en fonction de l'application envisagée.

- **Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau :**

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

I.1.2. Les différents systèmes obtenus :

L'agrégation de particules colloïdales ne conduit pas forcément à un gel, on peut distinguer les gels, les coagulats, les floculats et les coacervats.

- **La gélification:** les particules sont liées par des ponts forment un réseau qui remplit le volume complet du sol. Il n'y a pas de région macroscopique où il y est 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.

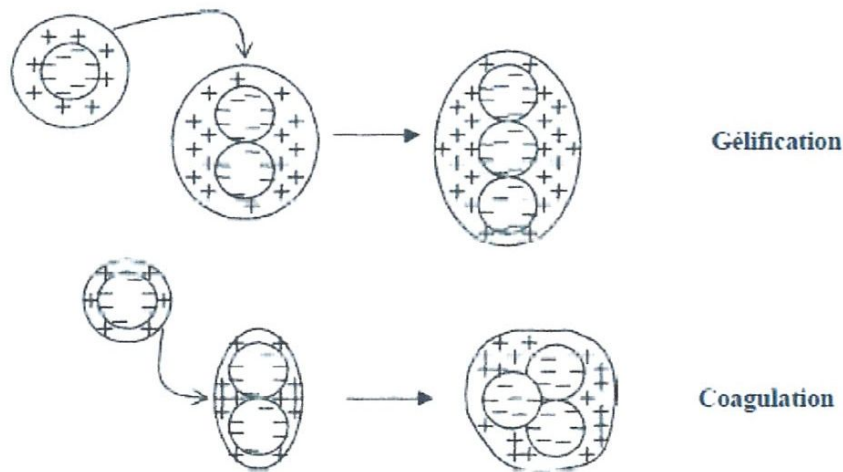


Figure. I.1 : Phénomène de gélification et coagulation.

- **La floculation:** les particules sont liées par des ponts d'agents floculant suffisamment longs pour former des amas lâches et ouvertes le précipité obtenu est volumineux.
- **La formation des coacervats:** les particules colloïdales sont entourées d'une couche absorbée de matériau les rendent complètement lyophobes, il y a séparation de phases sans agglomération des particules.

Pour la gélification on peut distinguer les gels temporaires des gels permanents.

I.1.3.1. Les gels temporaires :

proviennent de l'enchevêtrement topologique de polymères à concentration élevée, et peuvent être gonflés à l'aide de solvant.

I.1.3.2. Les gels permanents : possèdent de véritables liaisons, ils sont classés selon la force de cette liaison :

a. Gels physique, thixotropie et réversibilité :

Les gels issus de la déstabilisation des sols colloïdaux sont appelés gels physiques qui caractérisé par d'une énergie de liaison proche de l'énergie thermique (dipôle-dipôle, Van der Waals ou liaison H,...), la prise en gel résulte 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

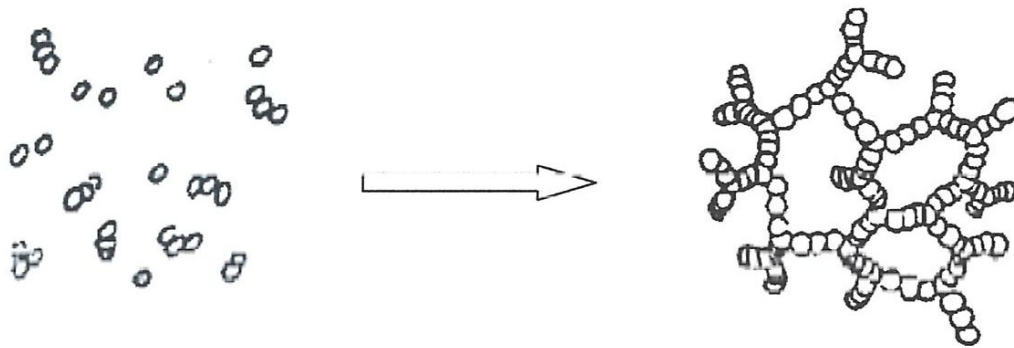


Figure. I.2 : Gel physique

b. Gels chimiques :

Ces gels résultent de l'agréation par condensation de monomères polyfonctionnels. Des gels faiblement réticulés résulteront d'un mélange de monomères di-fonctionnels générant des chaînes linéaires et de monomères tri- ou tétra-fonctionnels en beaucoup plus faible quantité assurant les liaisons entre ces chaînes.

Les gels chimiques sont ceux que se forment par des liaisons chimiques covalentes rendent irréversibles.

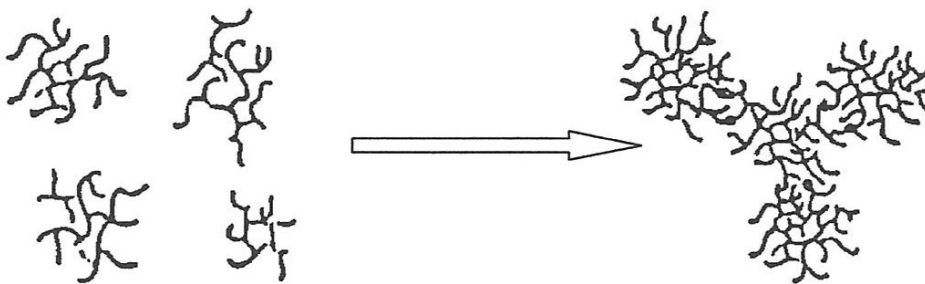


Figure. I.3: Gel chimique

I.1.3. Synthèse des gels:

Un gel est un système colloïdal biphasé constitué d'une phase solide et d'une phase liquide, la phase solide est formée par un réseau tridimensionnel tenu qui confère au gel ses propriétés mécaniques. La texture de la phase solide est poreuse et l'interface solide-liquide est très importante, on distingue deux grandes voies de synthèse pour les gels d'oxydes :

- la DSC (la déstabilisation des dispersions colloïdales) ;
- PEM (la polymérisation à partir d'une solution vraie).

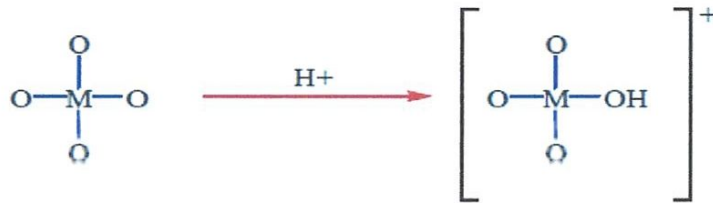
Dans les deux cas, il y a passage d'un fluide visqueux à un solide élastique ou viscoélastique, les gels sont généralement amorphes. Cependant, pour certains gels colloïdaux, une faible cristallinité peut être mise en évidence.

I.2. Déstabilisation des solutions colloïdales DSC :

Cette méthode utilise des solutions aqueuses de sels minéraux (chlorures, nitrates...).

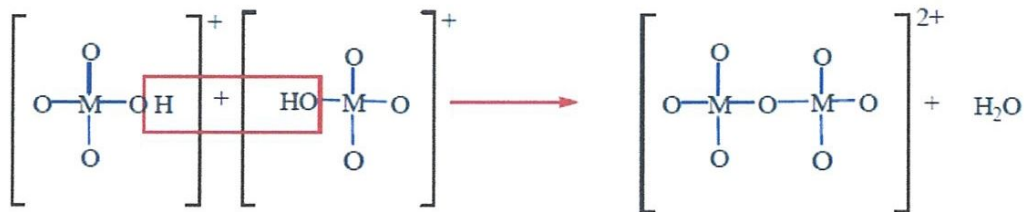
La réaction fait intervenir deux étapes :

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



Où M est un métal (Si, Al, Ti, ...).

2-polycondensation avec élimination des molécules d'eau :



On obtient ainsi un réseau d'oxydes polymériques qui forment le gel. Ces gels sont dits physiques ou thixotropes et issus de la déstabilisation d'une dispersion colloïdale.

I.2.1. Les sols : les sols sont des systèmes colloïdaux. La phase dispersée est constituée de particules solides dont la taille se situe dans l'intervalle 1nm-0,1µm. 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 de contrôler la germination et la croissance de la phase solide et d'assurer la stabilité du système synthétisé.

La principale propriété des dispersions colloïdales est la tendance des particules à s'agglomérer. Les particules se percutent fréquemment dans le milieu liquide sous l'effet de l'agitation thermique. 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 :

I.2.1.1. Les sols lyophobes: ils sont en théorie stabilisés par des répulsions électrostatiques entre les particules chargées. En pratique la solvataion a toujours une certaine influence sur la stabilité. Les hydrosols minéraux sont classés dans la catégorie des soles lyophobes.

I.2.1.2. Les sols lyophiles: les solutions macromoléculaires sont stabilisées par la combinaison des interactions électriques et de la solvataion. Ce type de système est rencontré lors de la polymérisation des alcoxydes.

I.2.2. Notion de surface d'oxydes :

La notion de surface d'oxydes dépend de l'échelle en profondeur que l'on considère. La surface d'un solide peut être considérée comme étant formée de la couche atomique de surface. Dans ce cas, le réseau géométrique de surface est la stricte continuité de volume.

Cependant cette situation n'est pas stable et peut varier suivant le mode de préparation de la surface. Les traitements de surface font appel à une notion plus profonde de cette dernière (quelques dizaines de nanomètres). La surface peut être aussi regardée du côté de son interaction avec le milieu environnant : monocouches adsorbées.

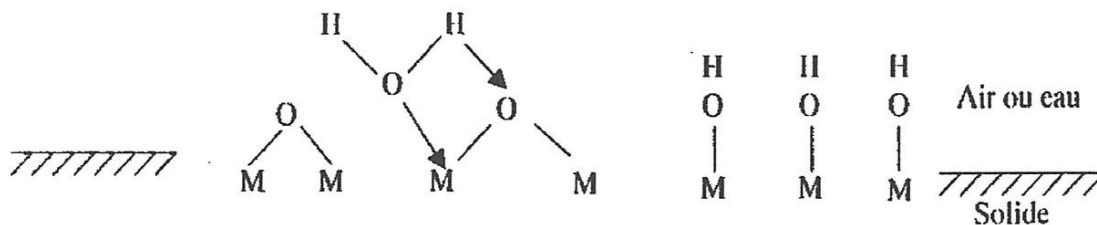


Figure. I.4: Schéma de la chimisorption de l'eau sur une surface d'oxyde.

I.2.3. Stabilité des solutions colloïdales :

Dans tous les systèmes colloïdaux, les particules sont dispersées dans un milieu contenant des espèces chimiques, en solution. Ainsi lorsque des particules colloïdales chargées de différentes tailles, sont immergées dans un électrolyte fort contenant des ions de degrés variés de complexité, le système formé par toutes ces espèces et par les interfaces solide-liquide devient très compliqué.

Les premiers modèles proposés pour essayer d'expliquer la stabilité des hydrosols étaient basés sur la classification 'lyophobic-lyophilic'. Selon une conception très répandue, la solution colloïdale minérale est formée de particules insolubles flottant dans un liquide et portant une charge électrique. Cette définition serait celle d'un sol 'lyophobic'. Le rôle du solvant est limité à celui d'un milieu dispersif, la charge de la particule étant considérée comme la cause principale de la stabilité du sol. Cette structure l'oppose au sol lyophile pour lequel le rôle de l'hydratation est particulièrement important pour la stabilisation du sol.

En fait Duclaux et al ont montré que l'influence de l'hydratation est prépondérante dans la structure de certains colloïdes dite 'lyophobic'. L'eau entre dans la constitution de la particule minérale, on peut aussi faire remarquer que des solutions aqueuses de protéines, très hydrophiles, sont déstabilisées par une modification du pH de la solution.

Il apparaît donc que les deux mécanismes de stabilisation soient liés, on sait qu'un ion est lent à fixer solidement quelques molécules d'eau. Cette distinction entre colloïdes lyophiles ou lyophobic tend à disparaître.

Plusieurs modèles ont été proposés pour expliquer la déstabilisation des sols. La théorie de la double couche électrique D.L.V.O (Dejarguin, Landau, et Verwey, Overbeck) semble actuellement la mieux adaptée pour expliquer la stabilité des solutions colloïdales.

D'une façon générale la déstabilisation d'un sol est le résultat d'une réduction du potentiel Zêta par ajout d'un électrolyte convenable qui annule la charge de la particule.

Dans la théorie 'D.L.V.O' le pouvoir de coagulation des électrolytes est présenté comme dépendant du potentiel électrique de la surface de la particule, de la charge des contre-

ions de l'électrolyte et de l'intensité des forces d'attraction de Vander Waals.

Ce modèle assez complexe ne peut être appliqué qu'à des systèmes simples. Dans le cas des solutions colloïdales de silice, elle ne peut convenir puisque l'on observe un domaine de stabilité maximale pour une valeur de pH égale à 2. Or dans ce domaine de pli la valeur de la charge de la particule colloïdale est nulle.

Certains auteurs attribuent La stabilité des sols minéraux au caractère monovalent des ions compensateurs polyvalents.

Nous devons noter aussi que l'agitation brownienne, propriété commune aux solutions colloïdales, est un facteur important de leur stabilité.

A cause de leur petite taille les particules colloïdales sont constamment agitées en un mouvement désordonné. Ce phénomène élimine les effets de la gravité et empêche les particules de précipiter, en faisant diffuser celles-ci vers les points de plus faible concentration.

Ainsi les particules colloïdales sont en équilibre thermodynamique métastable avec les molécules de la phase dispersante.

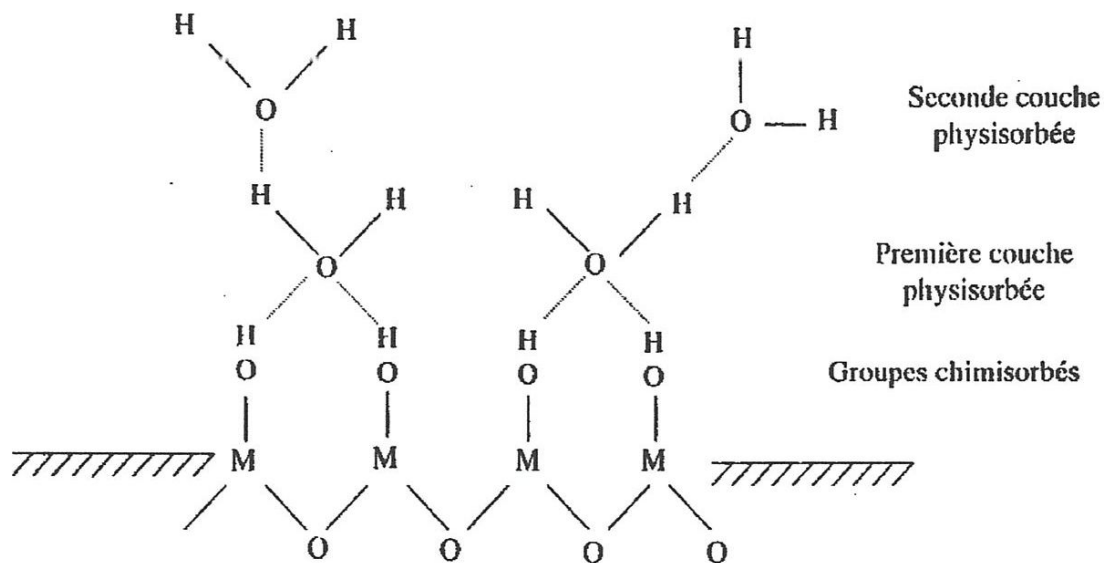


Figure I.5. Représentation schématique de l'absorption de l'eau sur une surface d'oxyde.

I .2.4.Équilibre de sédimentation :

Lorsque de grosses particules en suspension dans un liquide ont une densité supérieure à celle de ce dernier, elles se déposent au fond sous l'influence de la pesanteur. Ce processus est appelé sédimentation. Sa vitesse est en raison directe des dimensions des particules ; plus les particules sont importantes, plus elles se déposent vite. La diffusion qui tend à égaliser les concentrations est un facteur qui s'oppose à la sédimentation.

La diffusion des particules plus fines s'accomplit à une vitesse plus grande ; elle se ralentit à mesure que les dimensions des particules augmentent.

L'influence de la force de pesanteur ne se manifeste que par l'établissement d'un état d'équilibre caractérisé par une décroissance progressive de la concentration du fond du récipient à la couche supérieure de la solution, cet état est dit équilibre de sédimentation.

Les charges des particules colloïdales sont dues aux processus d'adsorption. Une particule colloïdale devient chargée, parce qu'elle adsorbe de préférence (sélectivement) une seule espèce d'ions de la solution, suivant la nature de la substance colloïdale et les conditions de l'expérience.

Ce sont les ions d'une espèce plutôt que d'une autre qui sont adsorbés de façon privilégiée par les particules d'un colloïde donné, nous admettons le fait établi par expérience que ces particules adsorbent de préférence les ions d'une seule espèce parmi tous ceux qui se trouvent en solution et que, par conséquent, une charge de signe déterminé se manifeste. Comme tout ce complexe constitué des particules de la phase dispersée, des ions adsorbés par ces dernières et d'une partie des ions de charges opposées se déplacent dans la solution comme un tout, on l'appelle particule (ou granule), tandis que la partie de celle-ci sur laquelle les ions s'adsorbent est dite noyau de la particule.

Les ions opposés en solution au voisinage de la particule chargée en sont attirés et se concentrent, dans une certaine mesure, autour d'elle. De plus ceux qui sont dans le voisinage immédiat du noyau subissent une attraction plus forte et sont retenus par la particule lorsque cette dernière se déplace dans la solution. La particule et les ions du signe contraire restants constituent la micelle.

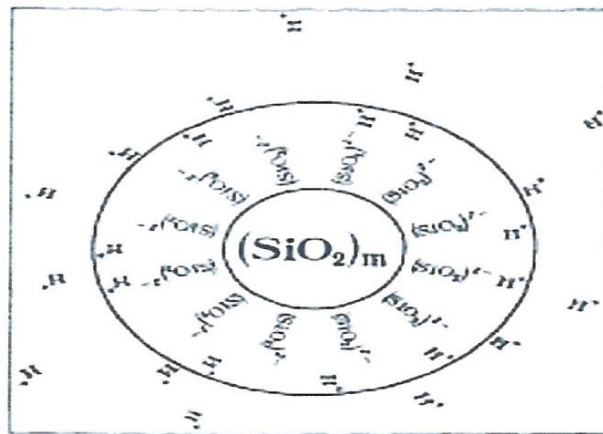


Figure I.6 : Structure d'une micelle.

I.2.5. 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 :

$$Z = (k \cdot e \cdot q) / D$$

Z: Le potentiel électrique (potentiel zêta) pris à une distance e de l'ensemble mobile (H_2O) dispersant.

q: charge électrique de la couche interne (l'ensemble mobile) par unité de surface.

D : constante diélectrique du solvant (eau).

K : constante dépendant du volume de la particule colloïdale.

e: Epaisseur de la couche diffusée.

Au voisinage immédiat de la particule, la charge est fortement négative. Elle s'atténue au fur et à mesure qu'on s'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.

Il faut noter l'existence d'un gradient de potentiel autour de chaque particule qui dépend de la répartition des charges positives et négatives de l'atmosphère tonique.

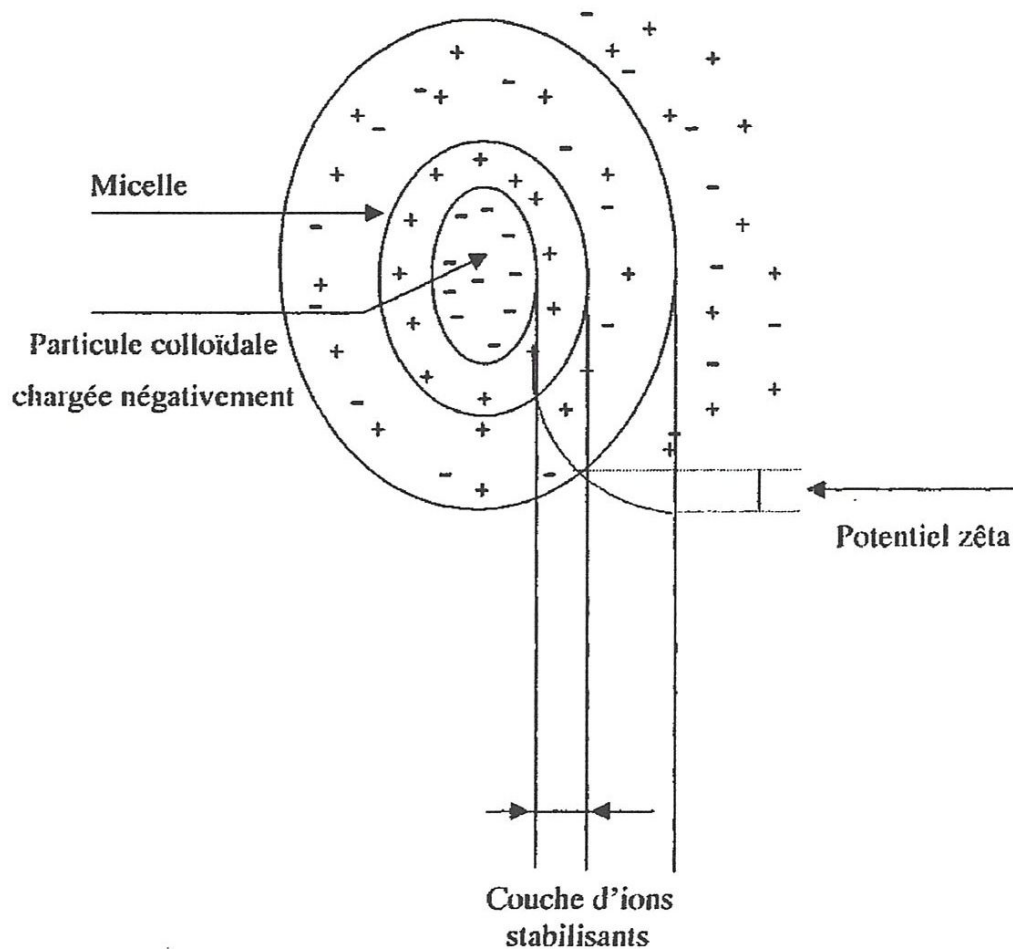


Figure I. 7. Variation du potentiel zêta en fonction de l'épaisseur de la couche diffuse

I.2.6. Mécanisme de déstabilisation favorable à la gélification :

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

I.2.6.1. 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 inter-particulaire.

I.2.6.2. 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 soi initial détermine le volume de prise en gel. Celui-ci définit l'arrangement plus au moins dense des particules colloïdales lors de la réticulation. L'arrangement des particules dans le gel humide sera d'autant plus compact et le gel sec d'autant moins poreux que le sol initial sera plus stable.

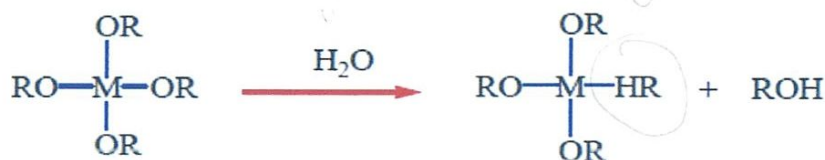
I.3. La polymérisation des espèces moléculaires PEM :

La polymérisation sol-gel peut être « hydrolytique », c'est-à-dire nécessiter l'ajout d'eau et donc inclure une ou plusieurs étapes d'hydrolyse ou, au contraire, être « non hydrolytique » lorsqu'elle est réalisée sans eau. Le cas des gels hydrolytiques est de loin le plus important et le plus répandu.

I.3.1. Procédé hydrolytiques :

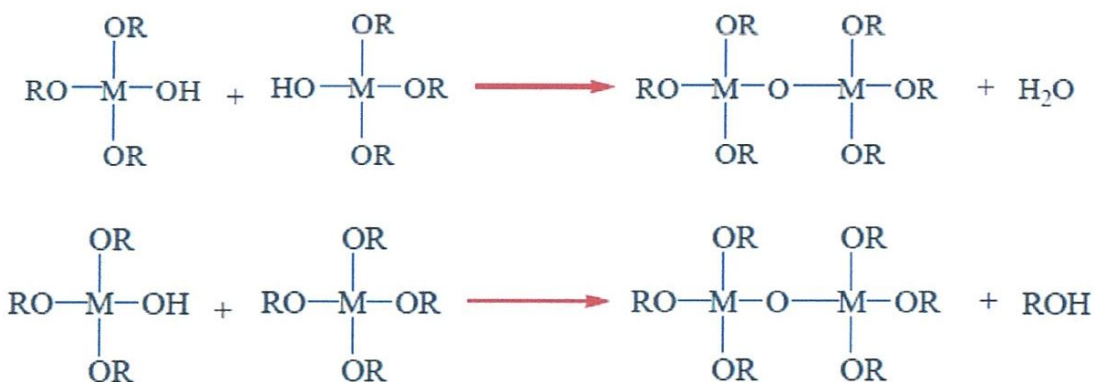
Dans le cas hydrolytique, le procédé sol-gel inclut au moins une étape d'hydrolyse avant la polymérisation. On peut ainsi décrire la réaction en deux étapes :

- Hydrolyse de l'alcoxydes :



Equation (Eq. 1)

- Condensation avec élimination d'une molécule d'eau ou une molécule d'alcool :



Equation (Eq. 2et3)

Cette condensation se poursuit jusqu'à la disparition totale des groupements OH ou OR au profit des pontages métal-oxygène-métal et conduit à une structure continue tridimensionnelle contenant encore des groupements hydroxyles terminaux. Les gels ainsi obtenus sont dits gels chimiques.

Malgré le très grand nombre de précurseurs possibles, la plupart des travaux portent sur les dérivés du silicium

D'une manière générale, la réaction d'hydrolyse (Eq. 1), par addition d'eau remplace le groupement alcoxydes (OR) par le groupement hydroxyle (OH). Les réactions de condensation suivantes (Eq. 2 et 3), implique les groupements silanoles (Si-OH) pour produire les liaisons (Si-O-Si) plus les sous-produits eau ou alcool.

Dans la plupart des conditions, la condensation débute avant que l'hydrolyse ne soit complète. Cependant, les conditions comme, le pH, le rapport molaire de H_2O/Si (R), et le catalyseur peuvent forcer l'accomplissement de l'hydrolyse avant que la condensation commence.

En plus, parce que l'eau et les alcoxydes sont non-miscibles, un solvant mutuel tel qu'un alcool est utilisé. Avec la présence de cet agent d'homogénéisation, l'alcool, l'hydrolyse est facilitée.

Comme le nombre de liaisons entre les siloxanes augmente, les différentes molécules se lient les unes aux autres, en formant un agrégat dans le sol. Quand l'agrégat de particules de sol, se multiplie dans un réseau, un gel est formé.

Lors du séchage, les composés volatils emprisonnés (l'eau, alcool, etc..) sont éliminés et le réseau se rétrécit pendant que davantage de condensation peut se produire.

On devrait souligner, cependant, que l'addition des solvants et de certains états de réaction peut favoriser des réactions d'estérification et de dépolymérisation selon l'inverse des équations (1), (2), et (3).

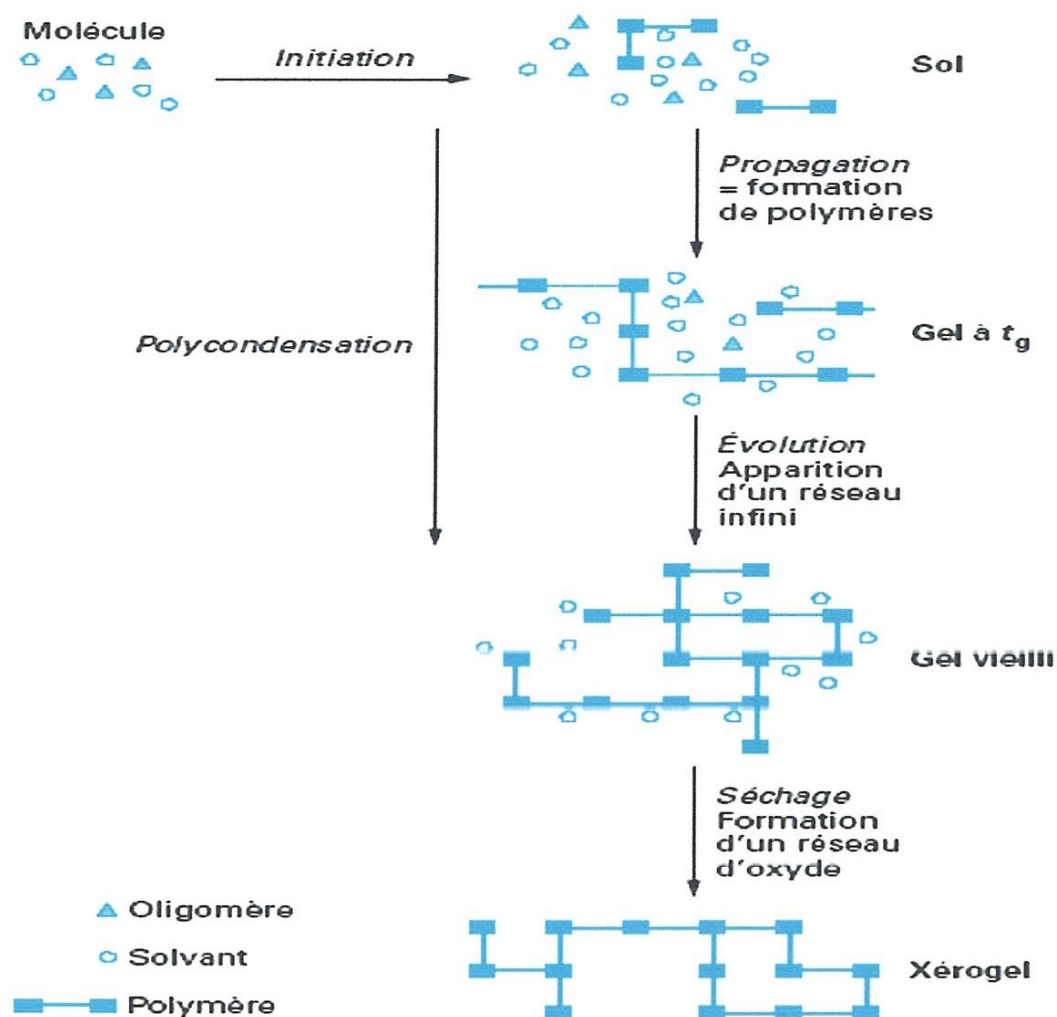


Figure I.8. Description schématique du processus de polymérisation

I.3.2. Procédé non hydrolytiques :

Du fait de leur réactivité élevée, les alcoxydes de métaux de transition peuvent être condensés, en l'absence d'eau, par un processus d'élimination de type alcène. Cependant, ce processus nécessite généralement un chauffage, et l'on obtient directement le xérogel voire, dans quelques cas, l'oxyde. Ainsi, le pinacolate de zirconium, chauffé à 170 °C, donne un xérogel, qui peut être converti en oxyde par un chauffage ultérieur à 260 °C. On peut également condenser des alcoxydes métalliques dans des conditions non hydrolytiques par l'intermédiaire de phosphates, phosphonates et phosphinates, selon la réaction : suivie de l'évaporation de l'alcool pour obtenir le xérogel.

Ces xérogels sont généralement recuits à haute température pour obtenir des couches d'oxydes de très grande porosité.

I.4. Caractéristiques des gels :

Un gel est une substance formée par deux phases : un squelette solide dispersé dans une phase liquide. La continuité des solides confère au gel la propriété d'être élastique. Les caractéristiques d'un gel dépendent de la nature des liaisons chimiques (covalentes, Vander Waals, ...etc.).

a. Point gel :

Est le temps auquel la dernière liaison pour former cette molécule géante est accomplie.

b. Continuité :

Dans un mélange de phase solide et phase liquide continue, on peut traverser la phase solide d'un côté à l'autre sans avoir besoin de passer par la phase liquide. La distance entre deux pores contenus dans la phase liquide ne doit pas dépasser $1\mu\text{m}$.

I.5. Paramètres influençant la gélification :

Dans les sections suivantes, des facteurs spécifiques qui influencent les réactions d'hydrolyse et de condensation du procédé sol-gel seront discutées. Il a été établi que certains paramètres de réaction sont plus importants que d'autres. Donc nous nous concentrerons principalement sur les influences suivantes: pH, nature et concentration de catalyseur, et de rapport molaire de $\text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ (r).

I.5.1. Influence de pH :

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

I.5.2. Nature et concentration du catalyseur :

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

d'hydrolyse est plus influencé par la force et la concentration du catalyseur acide ou base.

Tableau I.1 : influence du catalyseur et du pH sur le temps de gel

catalyseur	pH de la solution	Temps de gel (h)
Aucune	5	1000
HF	1.9	12
HCL	0	92
HNO ₃	0	100
H ₂ SO ₄	0	106
CH ₃ COOH	3.7	72
NH ₄ OH	10	107

L'un des moyens permettant de contrôler l'hydrolyse et la condensation consiste à ajuster le pH de l'eau utilisée pour l'hydrolyse. L'hydrolyse en milieu basique donne un gel formé d'un ensemble de particules sphériques alors que celui préparé en milieu acide donne une structure fibreuse.



Figure I.9 : Gel obtenus à partir de tétra-alcoxydes de silicium par catalyse basique.

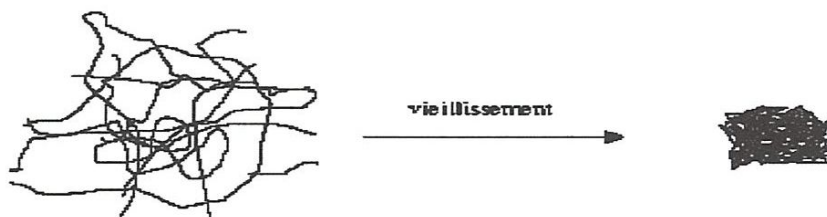


Figure I.10: Gel obtenus à partir de tétra-alcoxydes de silicium par catalyse acide

I.5.2.a. Mécanisme pour un catalyseur acide :

Dans des conditions acides, il est probable qu'un groupe d'alcoxyde soit protoné dans une première étape rapide. La densité d'électron est retirée de l'atome de silicium, le rendant plus électrophile et ainsi plus susceptible de l'attaque par l'eau. Ceci résulte en formation d'un état de transition avec le caractère significatif de type SN2. L'état de transition se dégrade par déplacement d'un alcool et d'une inversion du tétraèdre de silicium, comme il est montré sur la figure I.11.

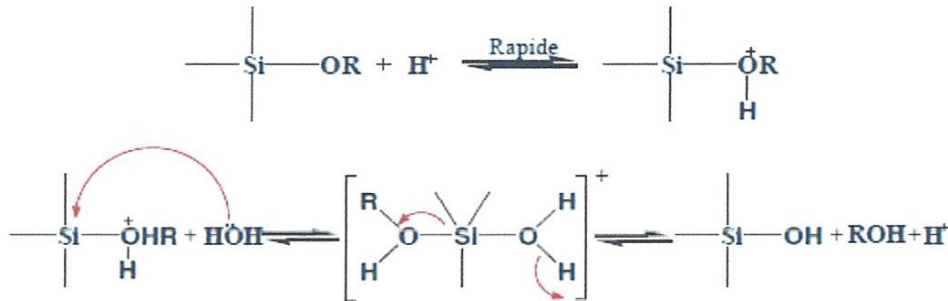


Figure .I.11. Mccanisme d'Hydrolysc en présence d'un catalyseur acide.

I.5.2.b. Mécanisme pour un catalyseur basique :

L'hydrolyse utilisant un catalyseur basique pour des alcoxydes de silicium procède beaucoup plus lentement que l'hydrolyse avec un catalyseur acide à une concentration équivalente en catalyseur, les oxygènes de base d'alcoxydes tendent à repousser le nucléophile, -OH cependant, une fois qu'une première hydrolyse s'est produite, des réactions suivantes se poursuivent par étapes, par chaque groupe suivant d'alcoxydes plus facilement enlevé du monomère ainsi de suite. Donc, les siliciums les plus fortement hydrolyses sont plus enclins pour l'attaquer. En plus, l'hydrolyse du polymère de formation stérique est gênée plus que l'hydrolyse d'un monomère. Bien que l'hydrolyse dans les environnements alcalins soit lente, elle tend toujours à être complète et irréversible.

Ainsi, dans des conditions de base, il est probable que l'eau se dissocie pour produire des anions d'hydroxyle dans une première étape rapide. L'anion d'hydroxyle attaque alors l'atome de silicium. Encore, il a été proposé un mécanisme de type SN2 dans lequel -OH déplace -OR avec l'inversion du tétraèdre de silicium. Ceci est montré sur la figure I.12.

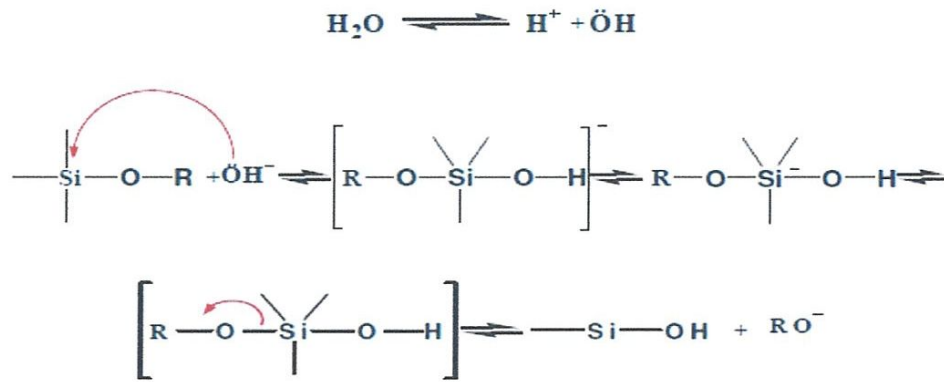


Figure I.12. Mécanisme Hydrolyse en présence d'un catalyseur basique.

I.5.3. Influence de la concentration en eau :

L'un des paramètres externes qui peut influencer la structure du matériau obtenu par voie sol-gel est la concentration en eau. L'effet essentiel produit par l'augmentation ou la diminution de la concentration d'eau (proportion stœchiométrique nécessaire à la réaction) est l'avancement de la réaction d'hydrolyse suivant un sens ou l'autre.

Le rapport $n = \text{H}_2\text{O}/\text{Si}$ (solvant/silice) a une grande influence. L'augmentation du rapport favorise l'hydrolyse dans la plupart des cas en conservant le rapport constant, la concentration de la silice est réduite, ce qui diminue la vitesse de l'hydrolyse et de la condensation et par conséquent augmente le temps de gélification.

I.6. Effet de la température :

Le fait d'augmenter la température accélère les réactions d'hydrolyse et de condensation mais affecte très peu la structure des matériaux formés.

I.6.1. Vieillessement du gel :

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 et la condensation peut se poursuivre encore plusieurs mois à température ambiante.

Cette durée dépend de la température et du pH, 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 la polymérisation, c'est la synérèse où le gel devient moins poreux et plus dur.

I.6.2. Le séchage de gel :

Le séchage s'inscrit dans la continuité du vieillissement, puisqu'il se fait généralement à pression et à température ambiante, le gel sec portant alors le nom le xérogel, il se divise en trois étapes :

a- la première étape :

A vitesse d'évaporation constante, le volume du gel diminue d'une quantité égale au volume du liquide qui s'évapore, c'est pendant cette phase que le gel se contracte le plus, le réseau devient plus dur, donc plus apte à résister à cet effondrement.

b- Deuxième étape :

Au cours du séchage, le rayon du ménisque va diminuer, de plus les pores deviennent plus petits, la tension dans le liquide a augmenté lorsque les rayons des pores et du ménisque sont égaux, le point critique est atteint, la force de capillarité est maximale, le réseau ne peut plus être comprimé c'est le début de la seconde étape de séchage, durant laquelle les pores se vident, le gradient de capillarité induit l'écoulement de 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 le plus externes. Le gradient de pression capillaire diminue progressivement, l'écoulement est plus en plus lent, puis s'arrête.

c- Troisième étape :

Une fois la deuxième étape est terminée, le gel contient encore une faible quantité de liquide. Ce dernier ne peut plus quitter le gel que sous forme gazeuse, avec diffusion de la vapeur vers la surface, on parle alors de la troisième étape du séchage.

C'est au moment du « point critique » ; lorsque le ménisque entre dans les pores que le gel est le plus enclin à se fissurer, car la pression capillaire est maximale, l'explication de la provenance des craquelures est donnée par Zarzycki & Phalippou.

Pour pallier à ce problème, très important dans le cas de monolithes, il existe deux possibilités : l'ajout des surfactants ou les DCCA (Drying Control Chemical Additives) aux solvants pour réduire sa tension superficielle et d'empêcher la fissuration des gels pendant le séchage et la densification. Les gels qui contiennent des DCCA représentant des pores larges et uniformes. C'est pour cet effet que la fissuration se réduit.

L'inconvénient majeur de ces additives, est la difficulté de leur évacuation à l'extérieur du gel par traitement thermique, et par conséquent être la cause d'une fissuration. 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	$C_4H_6O_3$	41,1	242
Formamide	CH ₃ ON	58,2	210
N, N diméthyle formamide	C_3H_6ON	36,8	153
Eau	H_2O	72,75	100

Tableau I.2. Quelques DCCA utilisés dans le procédé sol-gel

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

Ce DCCA produit également des pores larges et uniformes. Les gels préparés par ce DCCA se craquent quand on les expose aux vapeurs d'eau, du formamide, mais pas avec celles du méthanol et le N, N- diméthyle formamide, donc la faible tension superficielle des additifs est importante. L'effet du DCCA sur la porosité d'un gel est représenté comme suit :

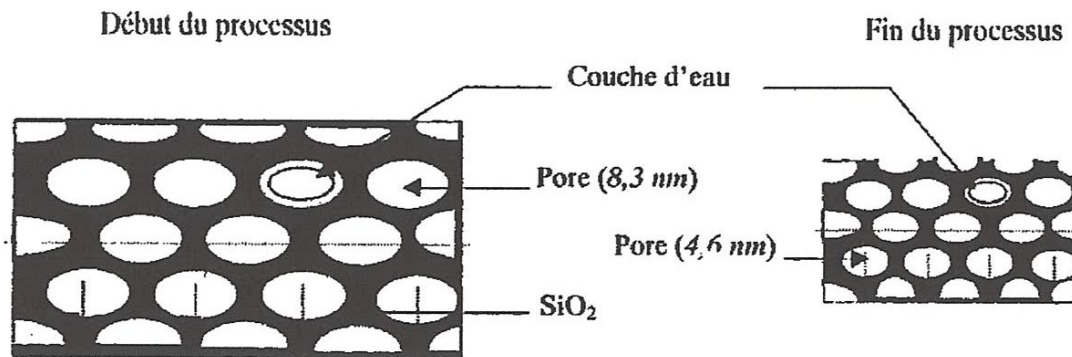


Figure I.13. Effet de DCCA sur la taille des pores

Comme conclusion (Pour éviter les fissurations) on peut contrôler le Séchage par ajout d'additifs chimique (drying control chemical additives: DCCA) tel que le formamide, l'acide oxalique et glycérol sont souvent suggéré pour l'augmentation de la monolithicité parce que la taille des pores du xérogel est plus grande que celle du xérogel habituel. En outre La distribution de grandeurs de pore est plus étroite. En fait pour soutenir cette prétention, la mesure de la taille des pores doit être faite sur des gels humides.

Il y a aussi le séchage du gel dans des conditions hypercritiques, on évacue le liquide en évitant l'apparition de l'interface liquide-vapeur et donc des forces de capillarités responsables des fissures, ceci est réalisable contournant le point critique (T_c , P_c) Car il n'y a plus alors de différence entre phase liquide et gazeuse.

Les gels séchés ainsi sont appelés aérogels. Il n'y a pas d'effondrement de la texture, ils sont très poreux et très peu légers. Le problème majeur de cette méthode est la nécessité de températures et pressions très élevées.

d- Matériau final : conséquence du traitement thermique :

Après un simple séchage, le xérogel poreux contient généralement encore une petite quantité de liquide piégé dans les pores (solvant non évaporé, eau adsorbée), il contient également les divers produits organiques introduits dans le sol et non éliminés durant cette phase. Ces produits disparaissent grâce à un traitement thermique, à plus au moins haute température suivant que l'on désire ou non transformer le gel en matériau dense.

I.6.3. Le frittage :

Le frittage est un procédé de fabrication de pièces consistant à chauffer une poudre sans la mener jusqu'à la fusion. Sous l'effet de la chaleur, les grains se soudent entre eux, ce qui forme la cohésion de la pièce. Le cas le plus connu est celui de la cuisson des poteries.

Au XXI^e siècle, le frittage est utilisé pour obtenir la densification des matériaux :

- Il permet de maîtriser la densité de la matière ; comme on part d'une poudre et que celle-ci ne fond pas, on peut maîtriser la taille des grains de poudre (granulométrie) et la densité du matériau, selon le degré de compactage initial des poudres et/ou l'utilisation de dopants, et/ou l'adjonction de liants...

- Il permet d'obtenir des matériaux durs mais fragiles, à porosité contrôlée, inertes chimiquement (faible réactivité chimique et bonne tenue aux corrosions) et thermiquement.
- Il permet de maîtriser les dimensions des pièces produites : comme il n'y a pas de changement d'état, les variations de volume, de dimensions, sont peu importantes par rapport à la fusion (phénomène de retrait).
- Le frittage est un processus faisant évoluer par traitement thermique un système constitué de particules individuelles (ou un aggloméré poreux), en l'absence de pression externe exercée ou sous l'effet d'une telle pression, de sorte qu'au moins certaines des propriétés du système (sinon toutes) soient modifiées dans le sens d'une réduction de l'énergie libre globale du système. Parallèlement, cette évolution entraîne une diminution importante (sinon complète) de la porosité initiale. Enfin, le processus suppose qu'au moins une phase solide existe constamment pendant tout le traitement thermique, de façon à conserver une certaine stabilité de forme et de dimension au système considéré.
- Le frittage est la consolidation par action de la chaleur d'un agglomérat granulaire plus ou moins compact, avec ou sans fusion d'un ou de plusieurs de ses constituants.

I.6.3.1. Frittage des xérogels :

La structure des xérogels est fortement dépendante des conditions utilisées au cours de l'hydrolyse. Les silicates en présence d'un catalyseur basique produisent des gels d'une texture granulaire et retiennent une faible quantité des matériaux organiques. En milieu acide, elle donne des gels à structures fines, denses et linéaire, ces gels contiennent un très grand nombre de liaisons chimiques des groupes alcoxydes à cause de l'estérification au cours du séchage.

Quand ces gels sont chauffés, les groupes alcoxydes et hydroxyde sont éliminés par les réactions de condensation. Ce qui provoque une diminution importante du poids et la structure devient fin.

Des études ont montré que les gels dérivés des alcoxydes possèdent un large coefficient de dilatation thermique contrairement à celui de la silice vitreuse.

Les réactions de condensation et d'hydrolyse au cours de la densification des xérogels libèrent un volume important des gaz qui peuvent provoquer des pressions élevées à cause de la faible perméabilité des petits pores du réseau.

Dans ce cas les xérogels seront fissurés au cours de chauffage entre la température de l'ambiante et 400°C. (Ce phénomène peut être évité par un faible taux de chauffage ou bien

par étapes de chauffage.

La densité des phases solides obtenues par gélification des alcoxydes est très faible par rapport à celle des verres fondus de même composition. Les phases solides se densifient seulement quand elles sont traitées à une température voisine de leur température de transition vitreuse T_g .

I.7. La transition gel - solide :

I.7.1. Généralités sur l'étude de la transition gel-solide:

Cette recherche fondamentale a été menée sur des gels monolithiques et sous forme de films minces. Notre but était de comprendre l'évolution lors de la transition gel-solide et de comparer la structure vitreuse obtenue par voie sol - gel avec celles obtenues par d'autres techniques d'élaboration.

En ce qui concerne le premier point, le gel s'est avéré plus ordonné (domaines cohésifs plus larges) que le solide classique et constituée de motifs structuraux qui évoluent avec sa densification. En outre, le matériau de silice obtenu par voie sol-gel présente moins de défauts structuraux que les matériaux conventionnels.

La transformation gel-solide se fait par densification (élimination total de la porosité), mais n'est pas indispensable, tout dépend de l'échantillon désiré et de son domaine d'application. C'est pourquoi nous avons choisi de faire ici une distinction entre les notions de simple recuit et de densification qui conduit respectivement à un xérogel ou solide.

➤ Xérogels :

Lors d'un simple recuit, la transformation du gel en solide n'est pas réalisée car la porosité n'est pas totalement éliminée ; le matériau obtenu porte donc toujours le nom de xérogel.

Le traitement thermique se fait à température modéré 500°C sous atmosphère contrôlée (air, oxygène, argon,... selon la nature du matériau) de façon à éliminer le liquide résiduel et éventuellement les produits organiques susceptibles de nuire à la pureté du matériau, les pores ne disparaissent pas totalement car la température n'est pas assez élevée.

Un recuit est bien souvent suffisant pour obtenir un xérogel de bonne qualité poreuse, la porosité reste dans ce cas un paramètre important à prendre en compte.

Les pores sont classés selon leurs rayons moyens en micropores (2nm), méso pores (2-50nm) et macro pores (>50nm).

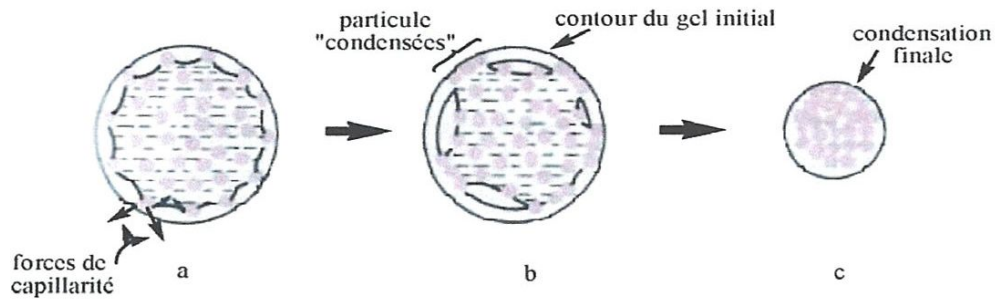


Figure I.14 : Formation d'un xérogel par évaporation de l'eau contenue dans un gel.

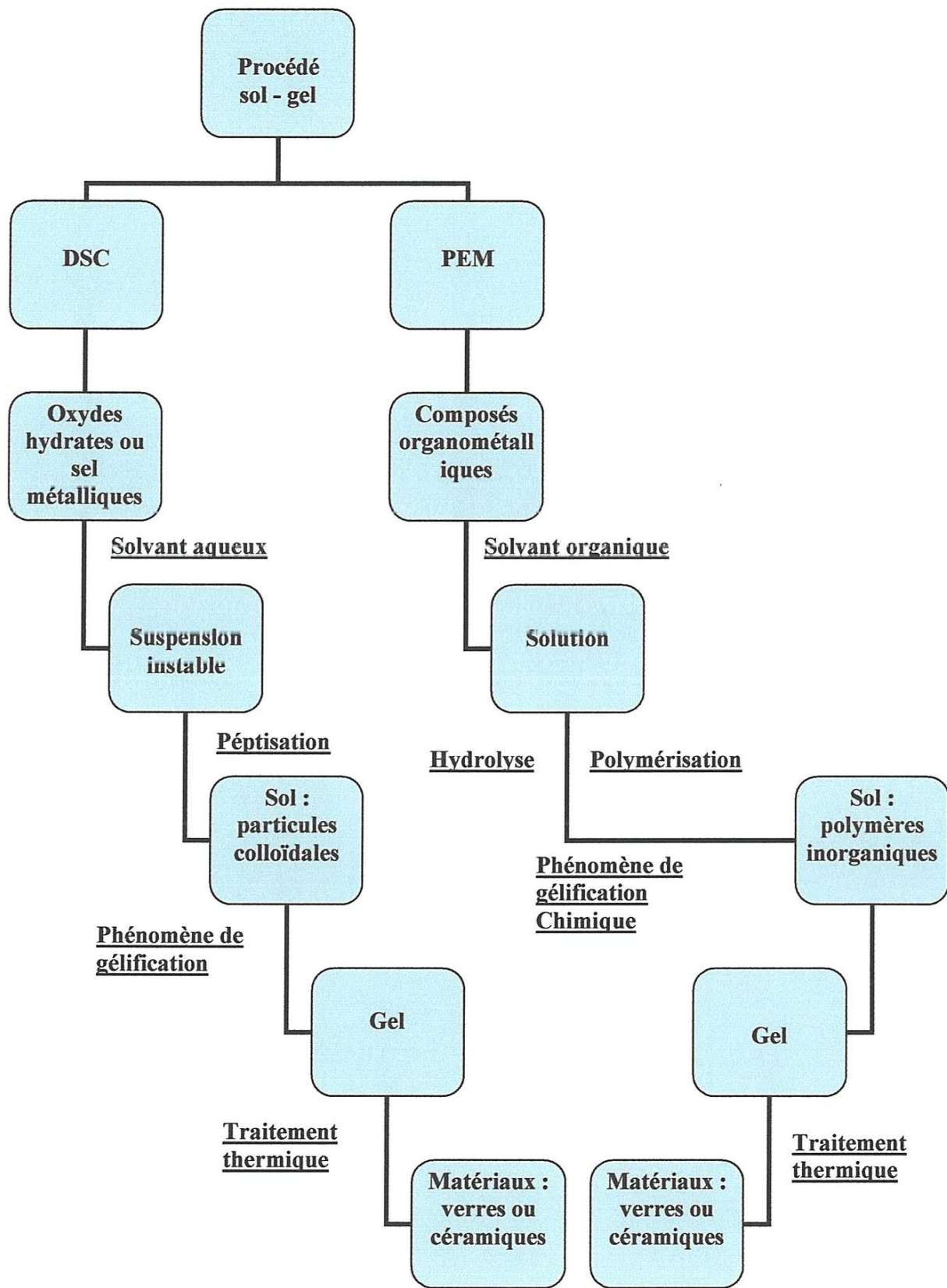


Figure I.15: schéma de principe de synthèse des gels par le procédé sol-gel

I.8. Conclusion :

L'originalité de ce procédé réside dans l'obtention à des basses et moyennes températures (chimie douce), d'un matériau ou d'une poudre, le contrôle cinétique est possible par une bonne connaissance de chacun des mécanismes réactionnels et permet de comprendre la relation cause/effet entre les paramètres du procédé utilisé et les propriétés finales du matériau.

Cette voie de synthèse a été souvent utilisée pour les avantages qu'elle a pu offrir par rapport aux voies classiques:

- Faible coût énergétique.
- Mise en œuvre simplifiée.
- Des matériaux sur mesure.
- Grande pureté et meilleure homogénéité du matériau.

Il est évident que ces avantages ne seraient valorisés, que si l'on obtient, des matériaux denses par simple traitement thermique sans faire appel à des techniques poussées et coûteuses.

Ceci n'est possible que dans la mesure où l'on dispose initialement d'un gel sec, monolithique (exempt de fissures). Si cette condition est nécessaire, elle n'est tout de même pas suffisante, car il faudra sauvegarder la monolithicité du gel pendant sa conversion en matériau solide.

Obtenir un gel monolithique par une dispersion d'une solution colloïdale de silice, et étudier l'influence des additifs sur le séchage ont été les buts recherchés dans le présent travail.

Pour ce la il nous a paru essentiel de mieux comprendre les diverses étapes qui conduisaient des gels aux matériaux solides. Néanmoins à cet effet débute notre recherche sur les gels.

Chapitre II :
Texture poreuse des
gels

II.1. Introduction:**II.1.1. Origines de la porosité :**

La présence de porosité dans un matériau peut avoir plusieurs origines possibles. Il existe différentes voies de synthèse permettant l'élaboration d'un réseau poreux au sein d'un matériau. Nous parlerons ici des trois origines les plus répandues :

➤ La porosité peut être inhérente à la structure cristalline du matériau. Les pores intra cristallins sont généralement de dimensions moléculaires et le réseau poreux est régulier et ordonné, comme dans le cas des zéolites.

➤ Les pores peuvent être formés par un regroupement de petites particules lors de la restructuration du matériau. La structure poreuse finale dépend principalement de l'arrangement initial des agrégats et de leurs tailles. Ce procédé est dit "constitutif" (IUPAC : L'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée a édité une méthode de nomenclature pour les composés inorganiques).

➤ Le réseau poreux d'un matériau peut être révélé par élimination (ou retrait) d'une certaine partie de la structure initiale, introduite dans le matériau lors de la synthèse, c'est le procédé "soustractif" (IUPAC). Certains éléments sont alors retirés sélectivement du matériau pour créer la porosité. Le retrait de radicaux, particules ou d'une phase porogène peut être induit par décomposition, gravure chimique, traitement thermique, traitement UV (Ultra-violet).

II.1.2. Définition de la porosité :

Définissons dans un premier temps, la porosité et quelques notions de base. Nous suivrons toujours les recommandations de l'IUPAC pour la caractérisation des solides poreux.

Les matériaux poreux présentent des cavités et/ou des canaux, appelés pores. La porosité est définie comme étant la fraction f_p du volume total du matériau constitué par les pores et détectée par la méthode utilisée.

$$f_p = V_p/V \dots \dots \dots (II.1)$$

f_p : fraction pores.

V_p : le volume de pores

V : le volume total du matériau.

Cette valeur de porosité obtenue dépend de la méthode utilisée pour déterminer le volume V . Elle dépend surtout, comme nous le verrons en détail plus loin, de la méthode de caractérisation employée pour mesurer le volume de pores V_p . La porosité est constituée par

des pores fermés et/ou ouverts.

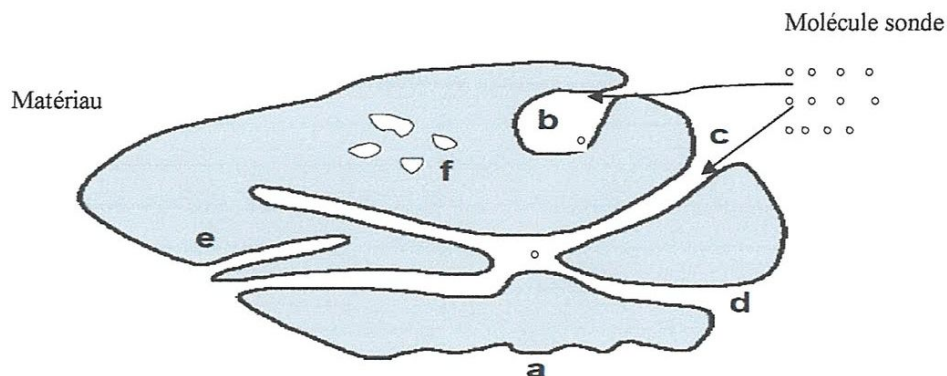


Figure II.1. Schéma d'adsorption d'une molécule sonde sur un grain poreux : contenant des pores ouverts (a, d, c), latents (b, e) et fermés (f)

- Les pores débouchant à la surface du matériau sont dit ouverts (a, d, c) et sont accessibles par la molécule sonde utilisée lors de la caractérisation. Cette fraction de porosité peut être mesurée par des méthodes basées sur l'adsorption de gaz ou de fluide. A noter que les pores de dimensions inférieures à la molécule sonde seront donc inaccessibles et ne pourront pas être mesurés par ces méthodes. Ces pores inaccessibles bien qu'étant ouverts, ne seront pas inclus dans une mesure de porosité ouverte, on les appelle pores latents (b, e).
- Les pores non accessibles par la molécule sonde depuis la surface du matériau, sont dit fermés (f). Des méthodes basées sur la diffusion ou la diffraction d'un rayonnement seront alors employées pour accéder à cette valeur de fraction de pores. La taille de la molécule sonde, ainsi que la méthode de caractérisation utilisée va donc influencer les valeurs de porosités ouverte et fermée d'un matériau.
- On peut ajouter la notion de surface spécifique d'un solide, qui est définie comme étant l'aire de surface accessible du solide par unité de masse de matériau. Cette valeur mesurée dépend également de la méthode de caractérisation et de la taille de la molécule sonde utilisée. L'insertion de porosité dans un matériau entraîne donc une augmentation sa surface spécifique.

II.1.3. Taille de pores et classification :

Les matériaux poreux peuvent être classés suivant la taille de leurs pores, nous discuterons donc de cette notion, ainsi que de la distribution en taille de pores.

La distance entre deux cloisons opposées d'un pore, définit sa taille. Mais comme nous

le verrons plus loin, les formes de pores sont irrégulières et nombreuses, entraînant une large gamme de définitions de la taille des pores. Une classification des pores suivant leur taille a été mise en place et est recommandée par l'IUPAC. Les pores de taille inférieure à 2 nm sont appelés micropores, ceux de taille comprise entre 2 nm et 50 nm sont des mésopores, enfin ceux dont la taille est supérieure à 50 nm se nomment macropores. On peut séparer les micropores en ultra-micropores, dont la taille maximale (0,7 nm) correspond à l'épaisseur d'une double couche de N_2 adsorbée en surface, et en super-micropores de tailles supérieures à 0.7 nm

Tableau II.1 : Classification des matériaux poreux selon leur taille d après l'IUPAC.

Taille des pores	Microporosité		Méso porosité 2 à 50 nm	Macroporosité >50 nm
	Ultra-micropores < 0,7 nm	Super-micropores > 0,7 nm		

Cette définition de taille est directement reliée à la méthode de caractérisation utilisée pour la mesure de la taille des pores et basée sur différents phénomènes d'adsorption physique d'un gaz dans des pores de différentes tailles. Il faut noter que les pores d'un même matériau sont généralement de tailles différentes et sont présent sous forme de distribution de taille (en anglais. Pore Size Distribution : PSD).

II.1.4. Modèles et géométries des pores :

Comme nous l'avons vu, le réseau poreux d'un matériau peut se définir par la taille de ses pores et leur distribution. Mais pour être plus précis, le réseau poreux se définit par d'autres paramètres tels que les modes de connexion entre pores et la forme des pores L'inter-connectivité des pores est un paramètre très important. Les notions de micro connectivité et méso connectivité peuvent être introduites, se référant aux mêmes dimensions pour la connectivité que pour la taille des pores.

La forme des pores est une information très importante mais pas toujours aisée à déterminer. Pour bien comprendre et interpréter les résultats des caractérisations et carrelers la taille des pores aux modèles physiques, il est nécessaire d'établir des hypothèses sur la géométrie des pores pour décrire la forme des pores, les géométries idéales seraient des pores cylindriques, en formes de bouteilles, des fentes ou du volume libre laissé par un assemblage de sphères. Ces formes simples peuvent être supposées proches de la réalité dans certains cas, comme par exemple certaines membranes (cylindres), certaines zéolites (cavités), ou encore certains charbons activés (fentes). Dans le cas d'un assemblage irrégulier de particules, le

volume créé peut ne représenter aucune forme particulière.

Le réseau poreux réel d'un matériau est d'une telle complexité que même la plus simple description entraîne l'introduction d'hypothèses simplificatrices. Il n'existe pas de méthode de caractérisation de référence applicable pour tous les matériaux poreux qui permettrait d'atteindre les paramètres du réseau poreux. Chacune des méthodes de caractérisation donne une valeur caractéristique propre qui dépend de la théorie utilisée et de la molécule sonde utilisée.

II.2. Choix de la méthode adaptée :

Chaque technique de caractérisation de la porosité donne accès à des paramètres expérimentaux qui sont reliés à la structure même du matériau. Ces paramètres sont généralement utilisés pour définir les propriétés des pores en considérant un modèle de structure de pore donné et des principes physiques adaptés pour chaque méthode. Ces aspects seront mis en évidence dans la description des différentes méthodes de caractérisation. On trouve dans la littérature un certain nombre d'ouvrages et publications décrivant les méthodes physiques ayant fait l'objet de différents développements récents pour la caractérisation des couches minces. Comme nous le verrons par la suite, la palette de techniques de caractérisation pour les matériaux minces et d'autres des matériaux est plutôt large, et de ce fait, la sélection d'une méthode de caractérisation plutôt qu'une autre, n'est pas toujours aisée. L'IUPAC a même mis en place les "Recommandations for the Characterization of Porous Solids", dont voici les principales lignes conclusions :

- La sélection d'une technique de caractérisation, doit prendre en compte le matériau lui-même et son utilisation future ;
- La méthode sélectionnée doit évaluer le paramètre relié directement au phénomène impliqué dans l'application pour lequel le matériau sera utilisé ;
- La complexité de la structure poreuse du matériau est telle que, même avec les bases théoriques, les concepts utilisés pour décrire la structure comporte usuellement des hypothèses simples ;
- Aucune méthode expérimentale ne donne la valeur universelle pour un paramètre donné comme la porosité, la taille de pores, etc. Il est nécessaire d'insister sur le fait que chaque méthode de caractérisation donne une valeur pour un paramètre donné qui dépend des principes utilisés et/ou de la molécule sonde ;
- Pour conclure, une parfaite relation entre les paramètres obtenus par différentes méthodes ne peut être totalement établie. Pour la caractérisation de la porosité des

couches minces, il faut bien garder en tête les limitations et spécificités des informations obtenues par chaque méthode de caractérisation.

Le choix d'une technique de caractérisation dépend du matériau à étudier lui-même et des caractéristiques propres de l'échantillon. Ainsi, la nature du matériau, s'il est supporte ou non, sa taille, sa forme, sa résistance mécanique, la taille des pores ... sont autant de facteurs à prendre en considération. La nature destructive ou non de la méthode est également importante dans le choix d'une technique. Enfin, la préparation du matériau par dégazage, nettoyage ou chauffage, est souvent nécessaire pour éliminer les espèces adsorbées et emprisonnées dans la porosité du matériau (molécules d'eau, hydrocarbures...), principalement dans le cas des matériaux microporeux,

Parmi les techniques de caractérisation de la porosité, il est important de distinguer les méthodes de caractérisation dites "statiques", qui mènent aux paramètres liés à la morphologie, et les méthodes dites "dynamiques" dans lesquelles la perméabilité du matériau est impliquée.

II.3. Méthodes de caractérisation statique :

Certaines des caractéristiques des matériaux sont directement liées à leur structure poreuse, l'analyse et l'étude de cette porosité dans ces couches minces est donc indispensable à la compréhension de ces matériaux. Les méthodes de caractérisation statiques utilisées pour caractériser les couches minces sont généralement classées suivant trois principes physiques différents. La stéréologie, l'intrusion et la non-intrusion. Nous discuterons ici des méthodes de caractérisation les plus utilisées pour caractériser les couches minces, et lorsque c'est possible, nous présenterons les applications aux matériaux.

II.3.1. Méthodes stéréologique :

Elles sont basées sur l'observation directe de la porosité d'une coupe transversale de l'échantillon. On peut citer le Microscope Electronique à Balayage, MEB (SEM, Scanning Electron Microscopy), le Microscope Electronique à Transmission, MET (TEM, Transmission Electron Microscopy), le Microscope à Force Atomique, MFA (AFM, Atomic Force Microscopy) et le microscope à effet tunnel (STM, Scanning Tunneling Microscopy). L'analyse de l'image microscopique obtenue donne une information quantitative mais la sensibilité est généralement insuffisante dans le cas de microporosité, développée pour les applications en microélectronique.

II.3.1.a. Microscopies électroniques à balayage et à transmission :

Le microscope de type MEB génère un faisceau d'électrons et crée une image des ions émis comme un résultat de l'interaction entre les électrons bombardés et les atomes de l'échantillon. Une meilleure résolution peut ainsi être obtenue par rapport à la microscopie optique. Le MEB permet d'agrandir jusqu'à plus de 10^5 fois pour une résolution de 5 nm, et le FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscopy) une résolution de 1,5 nm. Dans le cas du MET la préparation de l'échantillon reste très contraignante et l'interprétation est limitée à 10 nm (1 nm de résolution). Le HRTEM (High Résolution Transmission Electron Microscopy) permet d'atteindre une résolution de 0,3 nm seulement.

Ces techniques sont couramment utilisées pour l'étude de la morphologie et de la structure du réseau poreux des couches minces et d'autres matériaux.

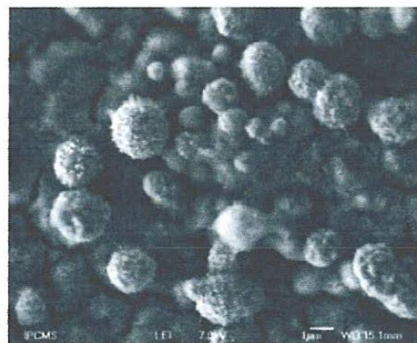
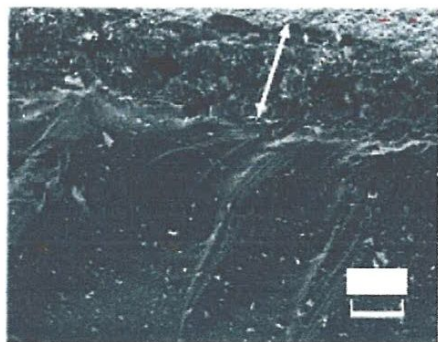


Figure II.2.: Image MEB (a) d'une couche de type SiO₂ micro-méso-macroporeuse et image MET (b) d'un matériau de type SiO₂.

II.3.1.b. Microscopies à force atomique et à effet tunnel :

Les microscopies de types MFA et STM ont révolutionnées l'étude des structures de surface. Ces techniques permettent d'obtenir des images de l'ordre du micron jusqu'à l'Angstrôm. Elles sont non destructives et ne nécessitent qu'une légère préparation de l'échantillon. Le STEM (Scanning Tunneling Electron Microscopy) est basé sur le phénomène d'effet tunnel des électrons dans le vide. Les électrons par effet tunnel, peuvent traverser une barrière de potentiel induite par le vide entre la pointe et la surface de l'échantillon. Les variations d'intensité du courant tunnel en déplaçant la pointe refléteront les variations de la distance séparant la pointe de la surface. Une topographie est établie, et une résolution atomique en surface peut être obtenue. La MFA, développée en 1986, permet une observation directe d'une surface et ne nécessite aucune préparation de l'échantillon. Une

pointe diamant (ou en tungstène, ou quartz), placée au bout d'un levier flexible, applique une force constante (très inférieure aux énergies de liaisons) sur les atomes de la surface étudiée. La surface déplacée sous la pointe, entraîne une variation des forces d'interactions entre la pointe et la surface et induit une déviation du levier. Une image des forces d'interaction est alors obtenue en fonction de la position latérale de la pointe.

La MFA peut être utilisée par exemple pour étudier les modifications de l'état de surface d'un matériau poly-Si gravé par une solution d'HF et le STEM pour déterminer la composition d'un matériau type de silicium poreux.

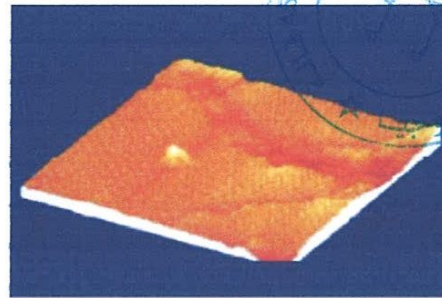
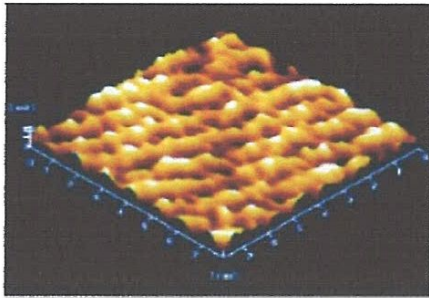


Figure II.3: Image MFA (a) d'un matériau poly Si gravé par une solution d'HF et image STM (b) d'un matériau de type silicium poreux.

Une analyse statistique est nécessaire, la moyenne et la déviation standard de la population seront à considérer afin de caractériser le matériau. L'avantage principal de ces techniques est la possibilité de mesurer à la fois la porosité ouverte et fermée du matériau, la forme des pores, leurs orientations et leurs localisations.

II.3.2. Méthodes intrusives conventionnelles :

Ces méthodes sont basées sur l'adsorption de gaz ou d'un solvant dans le matériau. On peut citer la porosimétrie au mercure, l'adsorption/désorption d'azote ou encore les méthodes calorimétriques. Dans le cas de la porosité à mercure, le mercure est forcé à pénétrer dans la porosité d'un matériau dégazé, et la dimension des pores est calculée à partir de l'équation modifiée de Laplace. Pour les méthodes calorimétriques, les variations d'enthalpie sont mesurées dans le cas d'un matériau (préalablement dégazé) immergé dans un liquide.

II.3.2.a. Porosimétrie au Mercure :

Le mercure, un liquide non mouillant, est introduit dans les pores d'un matériau préalablement séché et dégazé. La pression d'intrusion est progressivement augmentée et le volume de mercure injecté dans les pores du matériau est enregistré. Pour chaque pression appliquée, le volume de mercure introduit sera déterminé très précisément, en mesurant la

variation du niveau de mercure dans une colonne capillaire calibrée et connectée à la cellule de mesure. L'analyse des résultats la plus répandue est basée sur le modèle des pores cylindriques parallèles ayant des rayons différents non interconnectés.

Des pressions d'intrusion très élevées sont nécessaires pour les pores de quelques nanomètres de rayons. Ainsi pour un pore de 1,5 nm de rayon, il faut appliquer une pression d'intrusion de 450MPa, ce qui peut endommager certains matériaux lors de l'analyse. Cette technique est principalement utilisée dans le cas des macropores ou dans le cas des mésopores avec une large distribution.

Depuis Washburn en 1921 qui considérait que la structure d'un solide poreux peut être caractérisée en forçant un liquide non mouillable à rentrer dans les pores, un certain nombre de théories permettant l'analyse des résultats ont été développées, et notamment par Conner et al. La structure poreuse peut être modélisée avec réalisme par un réseau interconnecté tridimensionnel de volume libre créé par le réseau du solide, considérant que des pores sphériques connectés entre eux par des canaux cylindriques. En analysant les courbes d'intrusion et d'extrusion du mercure dans le réseau poreux, on peut atteindre la géométrie des pores, l'inter connectivité et les valeurs de PSD (Pore Size Distribution).

II.3.2.b. Physisorption - Adsorption-désorption de gaz (N₂) :

Les techniques reposant sur le principe d'adsorption (et désorption) de gaz sont les techniques de caractérisation de la porosité les plus utilisées dans le cas des matériaux inorganiques. Cependant les interfaces solide-gaz peuvent se révéler très complexes et peuvent conduire à de multiples hypothèses et plusieurs mécanismes de physisorption sont à considérer, comme la condensation capillaire, le remplissage de la microporosité et l'adsorption de mono- et multicouche. L'interprétation des résultats obtenus peut donc se révéler délicate.

L'analyse de la porosité par physisorption est basée sur l'intrusion de petite molécules sondes dans la porosité ouverte seulement du matériau. Les courbes isothermes d'adsorption-désorption d'un gaz inerte, généralement N₂ à 77 K, sur un matériau préalablement dégazé, sont déterminées en fonction de la pression relative en gaz. La pression relative P/P_0 se définit comme étant le rapport entre la pression appliquée et la pression de vapeur saturante. L'évolution de la quantité de gaz adsorbé dans le matériau est suivie (par méthode gravimétrique ou volumique) en faisant croître puis décroître progressivement la pression relative sur tout l'intervalle [0,1]. L'isotherme complète d'adsorption-désorption peut ainsi être

établie. Dès les plus faibles pressions relatives, les molécules de gaz s'adsorbent sur la surface du solide et les pores les plus petits sont remplis par les molécules de diazote.

II.3.2.c. Limitation des méthodes conventionnelles :

La méthode de mesure d'adsorption d'azote à 77 K conventionnelle, de type volumétrique, permet de déterminer aisément le volume V de gaz adsorbé à partir de la quantité d'azote introduite pour chaque pression relative. Cette méthode est en général bien adaptée pour l'étude des matériaux microporeux et méso poreux, mais ce mode de mesure nécessite quelques m^2 d'échantillon, ce qui est accessible avec un matériau poreux massif ou divisé mais difficilement atteint avec une couche mince supportée. La très basse température utilisée représente aussi une limitation importante. En effet, un tel abaissement de température (température de l'azote liquide sous pression atmosphérique : 77,4 K) indispensable à la physisorption de l'azote à basse pression a une influence non négligeable sur les polymères organiques et les matériaux hybrides de par leur structure souple. Pour ces matériaux, les notions de pores et porosité ouverte sont souvent remplacées par celles de volume libre et de solubilisation moléculaire.

Les limitations de la méthode conventionnelle volumétrique d'adsorption d'azote dans le cas des couches minces ont donc conduit au développement de nouvelles techniques d'analyse permettant une mesure locale d'une grandeur physique pouvant être reliée à la porosité de la couche.

II.4. Conclusion :

La présence de porosité dans un matériau peut avoir plusieurs origines possibles. Il existe différentes voies de synthèse permettant l'élaboration d'un réseau poreux au sein d'un matériau par exemple l'élaboration de xérogel par procédé sol-gel. Nous avons parlé des trois origines les plus répandues.

Les matériaux poreux (Xérogel, Aérogel, Zéolite... etc) peuvent être classés suivant la taille de leurs pores. Une classification des pores suivant leur taille a été mise en place et est recommandée par l'IUPAC.

Les pores de taille inférieure à 2 nm sont appelés micropores, ceux de taille comprise entre 2 nm et 50 nm sont des mésopores, enfin ceux dont la taille est supérieure à 50 nm se nomment macropores. Il existe aussi des différents Modèles et géométries des pores.

Parmi les techniques de caractérisation de la porosité, il est important de distinguer les méthodes de caractérisation dites "statiques" (MEB, MET, AFM...etc), qui mènent aux paramètres liés à la morphologie, et les méthodes dites "dynamiques" dans lesquelles la perméabilité du matériau est impliquée.

Chapitre III :

Précurseurs utilises

La silice ou le dioxyde de silicium, de formule générale SiO_2 , est composée de l'enchaînement de SiO_4 liés entre eux. La structure cristalline implique une structure ordonnée et dense.

III.1. Solution colloïdale (Les Ludox) :

Les Ludox sont des dispersions colloïdales aqueuses, opalescentes ou blanches laiteuse, de particules de silice de taille très réduite. En raison de leur nature colloïdale, ces particules présentent une grande surface spécifique qui explique les propriétés originales et la grande variété d'utilisation des produits.

Le Ludox est constitué de particules en mono dispersion dans une gamme réduite de dimensions (**figure .III.1**).

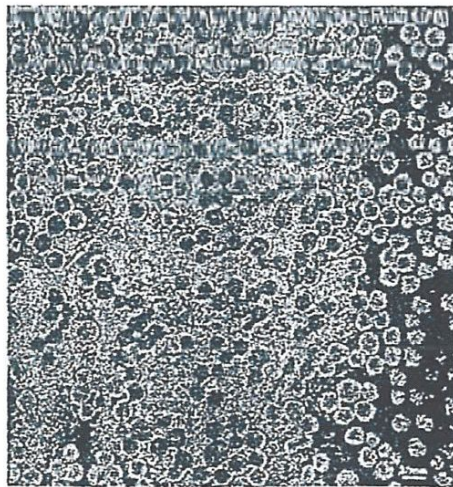


Figure III.1 : mono dispersion de particules colloïdale.

III.1. 1. Grades traditionnels de Ludox :

On distingue huit grades de Ludox, qualifiés de traditionnels, pour les différencier des nouveaux grades commercialisés récemment.

Ces grades traditionnels sont le HS40, le HS30, le TM, le SM, l'AM, TAS, le LS et le CL-X, un grade formulé pour réduire la glissance dans les emballages. Les grades traditionnels de silice colloïdale ne sont Pas de bons filmogènes, contrairement aux liants Ludox SK qui, de ce fait, sont susceptibles d'être utilisés dans les revêtements, en particulier à haute température (céramiques et catalyseurs).

Tableau III.1: Ludox (mono dispersion)

SS taille de particule	Ludox	Pourcentage de SiO ₂	Le type de ludox	Contre ion traitement	Additif	Grade
390-480 extrêmement petite	FM	15%	FM	Na ⁺	Aucun	FM
320-400/très petite	SM	30%	SM30	Na ⁺	Aucun	SM30
198-258 petite		40%	HS40	Na ⁺	Aucun	HS40
					EG	HS40SF
	HS	30%	HS30	Na ⁺	Aucun	HS30
				Na ⁺	EG	HS30FS
				Na ⁺	Alcali	HSHipH
				Na ⁺ /Al	Aucun	AM
					Aucun	
				(NH ₄) ⁺	Aucun	AS30
				Cl/Al	Aucun	CL
				SK	25%	SK
	Polymère	SK-B				
	polymère à PM élevé	SK-R				
	Tensioactif/ polymère à PM élevé	SK-F				
	LS	30%	LS	LS	Na ⁺	Na faible
1te29-155/ intermédiaire	AS	40%	AS40	(NH ₄) ⁺	Aucun	AS40
110-150/ intermédiaire	TM	50%	TM50	Na ⁺	Aucun	TM50
		45%	TM40	Na ⁺	X	CL-X
		40%	TM40	Na ⁺	Aucun	TM40
		34%		Na ⁺		TMA
		30%		Na ⁺	X	PGE

SS = Surface spécifique

EG = Ethylène glycol

PM = poids moléculaire

X = Aditif (non divulgué)

Tableau III.2 : Propriétés types des silices colloïdales Ludox. C : le sol contient 0.16 % NH_3 et 0.0 % de Na_2O .

Ludox	HS40	HS30	TM	SM	AM	AS	LS	CL-X
Contre ion stabilisant	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium	Sodium	Ammonium	Sodium	Sodium
Charge de particule	négative	négative	négative	négative	négative	négative	négative	négative
Surface spécifique (m^2/g)	220	220	140	345	220	135	215	130
Silice (comme SiO_2) poids%	40	30	50	30	30	40	30	46
pH à 25°C	9.7	9.8	9.0	10.0	8.9	9.1	8.2	9.1
Alcalis titrables (comme Na_2O) poids%	0.41	0.32	0.21	0.56	0.24	c	0.10	0.19
$\text{SiO}_2/\text{Na}_2\text{O}$ en poids	95	95	225	50	125	220	270	230
Chlorures (comme NaCl), poids%	0.01	0.01	0.03	0.01	0.007	0.005	0.003	0.03
Sulfates (comme Na_2SO_4)	0.03	0.03	0.08	0.04	0.006	0.007	0.003	0.03
C_p (mPa.s)	16	4	40	5.5	7	11	8	17
Densité à 25°C	1.31	1.21	1.40	1.22	1.21	1.30	1.21	1.37

Tableau III.3: Propriétés types des nouvelles silices colloïdales Ludox.

Ludox	SK	TMA	FM	PGE	CL
Conteur ion stabilisant	*	*	Sodium	Sodium	Chlore
Charge de particules	Négative	Négative	Négative	Négative	Négative
Surface spécifique (m ² /g)	230	140	450	140	230
Silice (comme SiO ₂), poids%	25	3	15	30	30*
pH à 25°C	4-7	4-7	10.1	9	4.5
Alcalis titrables (comme Na ₂), poids%	***	****	0.37	0.15	-

* Sol désionisé, ** SiO₂+Al₂O₃, *** Contient environ 0.5 % de Na₂O (occlus dans les particules).

**** contient environ 0.05 % de NH₃ et 0.05 % de Na₂O (occlus dans les particules).

III.1.2. Description générale :

Les particules de silice de Ludox sont des sphères uniformes discrètes qui n'ont pas de surface interne.

La plupart d'entre elles sont dispersées dans un milieu alcalin qui réagit avec la surface de la silice pour produire une charge négative. De ce fait, les particules se repoussent l'une l'autre, ce qui aboutit à un produit stable. L'alcali stabilisant dans le Ludox HS30, HS40, FM, LS, SM, TM, AM et CL-X est la soude. Dans le Ludox AS, il s'agit de l'ammoniaque. Ces grades sont très stables entre pH 5 et pH 11.

Dans le Ludox SM, une certaine quantité d'atomes de silicium en surface a été remplacée par des atomes d'aluminium. Ceci crée une charge négative fixe indépendante du pH pour donner un produit qui est stable dans la gamme de pH neutre.

Dans la plupart des applications, les effets requis du Ludox sont obtenus après que la solution a été convertie en un solide sec, généralement par gélification. Ces sols peuvent être gélifiés par

- évacuation de l'eau
- modification du pH.
- adjonction d'un sel ou d'un solvant organique miscible à l'eau.

Pendant le séchage, les groupes hydroxyles à la surface des particules se condensent en décomposant l'eau pour former des liaisons siloxanes (Si-O-Si), aboutissant à une fusion et à une interconnexion.

Les particules séchées de silice colloïdale Ludox sont chimiquement inertes et résistantes à la chaleur. Elles développent de forts liens d'adhérence et de cohésion et sont des liants efficaces pour tous les types de matériaux granulaires et fibreux, en particulier à haute température

Sur des surfaces lisses comme, par exemple, un plancher ou du papier, la «surface spécifique élevée» augmente le coefficient de frottement. Le choix du type de Ludox pour une application spécifique nécessite la prise en considération de plusieurs propriétés:

1. la dimension ou la surface spécifique des particules de silice.
2. la concentration en silice.
3. le niveau et le type d'additif stabilisant (soude, ammoniacque ou aluminat de sodium).
4. la compatibilité vis-à-vis des matériaux avec lesquels il sera mélangé.

III.1.3 Solution colloïdale (Ludox SM-30) :

L'emploi de l'aluminat de sodium à la place de la soude caustique dans le Ludox SM confère à ce dernier une plus grande stabilité par rapport aux variations de pH.

III.1.4 Propriétés chimiques et physiques :

III.1.4.1 Stabilité et compatibilité :

La stabilité est un facteur important dans les formulations contenant du Ludox et d'autres composants. Le délai nécessaire pour la gélification sert habituellement de mesure de la stabilité.

Toutefois, pour certaines applications, la gélification est une étape requise dans la mise en oeuvre. La stabilité des systèmes contenant du Ludox dépend de plusieurs variables: la

teneur en solides de silice; la température; la taille ou la surface spécifique des particules de silice; le pH; la charge de particule; la concentration saline; et la compatibilité avec divers additifs (tels que les tensioactifs, les éléments assurant une protection contre le gel, et les solvants organiques).

III.1.4.2. Teneur en silice :

Les tableaux 2 et 3 montrent les propriétés types des différents grades de Ludox. Tous les types sont stables en l'absence d'évaporation ou de congélation. Ces deux phénomènes provoquent une augmentation de la concentration en silice qui peut gélifier ou précipiter la silice. La stabilité des systèmes contenant du Ludox augmente avec la dilution, à condition que les autres paramètres (par exemple la température, le pH et la concentration d'additifs) restent constants.

III.1.4.3. Température :

La plupart des applications du Ludox impliquent l'emploi de sols à température ambiante, ce qui réduit au maximum la concentration par évaporation. Les températures élevées augmentent la perte d'eau par évaporation mais aussi le déplacement des particules colloïdales en suspension et la dissociation des électrolytes présents dans le système. Chacun de ces facteurs contribue à la gélification ou à la formation d'agrégats de silice.

III.1.4.4. Taille des particules :

La relative stabilité des divers grades de Ludox est proportionnelle à la taille des particules, les autres variables demeurant constantes. Aussi à pH 6 pour des sols contenant 30% de silice et ajustés à 0,1 N en chlorure de sodium. Le Ludox SM (environ 7 nm de diamètre) se gélifie en 45 minutes, le Ludox HS (environ 12 nm de diamètre) en 400 minutes et le Ludox TM (environ 22 nm de diamètre) en 100 minutes. Par exemple, à pH 7,5 en présence de 0,01 N de chlorure de sodium, le Ludox TM contenant 30 % de silice se gélifie en 20 jours environ, alors que pour le Ludox HS30 ce délai n'est que d'un jour.

III.1.4.5. Influence du pH :

La tendance du Ludox HS ou TM à se gélifier est la plus grande à pH 5-6. Il en est de même du Ludox LS, SM et AS. A mesure que l'on réduit le pH, ces sols deviennent tous plus stables. Ils peuvent être utilisés efficacement dans les milieux acides où la stabilité temporaire est suffisante. Pour acidifier le Ludox, il convient d'ajouter de l'acide en agitant le mélange de

telle sorte que le pH passe rapidement par la gamme critique de pH 5-6.

La silice colloïdale (Ludox SM) ne présente pas une stabilité minimale par rapport au pH. Aussi est-il préférable d'utiliser le Ludox SM dans les applications à pH 4 - 6.

Au-dessus de pH 10,7, la silice du Ludox devient de plus en plus soluble et le silicate alcalin agit comme tout autre sel soluble en déstabilisant la silice colloïdale restante.

Toutefois, les fortes concentrations de soude entraînent également la coagulation de la silice. Aussi, en ajoutant de la soude au Ludox, il convient de mélanger constamment et vigoureusement pour éviter toute gélification locale même si un pH élevé n'est pas finalement obtenu.

III.1.4.6. Concentration saline :

Dans un sol sans sel, les contre-ions positifs qui compensent la charge négative superficielle sont orientés de manière diffuse autour de la particule. Ainsi, les forces qui repoussent les particules l'une de l'autre restent à une certaine distance de leur surface.

A mesure que l'on ajoute du sel, les contre-ions se rapprochent beaucoup plus de la surface, réduisant ainsi la distance à laquelle les forces répulsives agissent. Cela entraîne une stabilité moindre du sol en augmentant la probabilité d'une collision entre les particules.

Les cations polyvalents sont plus aptes à réduire la couche de diffusion et constituent donc des agents de gélification plus efficaces pour le Ludox.

Cependant, une telle gélification s'obtient le plus souvent par l'ajout de chlorure de sodium ou d'ammonium.

L'électrolyte sélectionné pour induire la gélification du Ludox dépend du système utilisé. Les solutions de chlorure de sodium conviennent le plus souvent. Lorsque la présence du sodium est indésirable (si, par exemple, il provoque un écoulement dans une barbotine de céramique alors que le Ludox fait office de liant), il est possible d'employer du chlorure, de l'acétate ou du nitrate d'ammonium.

III.2. Conclusion :

Les matières de départ (précurseurs) utilisées dans ce travail sont une solution colloïdale de silice fine de taille nanométrique (Ludox SM 30 de taille moyenne des particules environ 7 nm de diamètre).

Remarquant que les gels obtenus par déstabilisation de solution colloïdale de silice permettent d'atteindre des densités maximales bien supérieures à celles issues de la méthode d'hydrolyse et polycondensation des composés organométalliques de silicium

La stabilité est un facteur important dans les formulations contenant du Ludox et d'autres composants, la gélification est une étape requise dans la mise en oeuvre.

La stabilité des systèmes contenant du Ludox dépend de plusieurs variables: la teneur en solides de silice; la température; la taille ou la surface spécifique des particules de silice; le pH; la charge de particule; la concentration saline; et la compatibilité avec divers additifs tels que les solvants organiques ou encor les DCCA.

Chapitre IV :

Résultats et

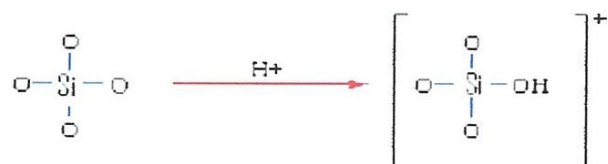
discussions

IV.1. Synthèse des gels (Xérogels) :

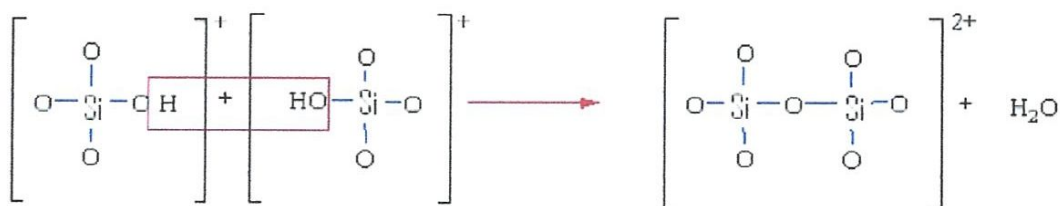
Pour l'élaboration des xérogels à base de silice colloïdale nous avons utilisé la méthode DSC.

La déstabilisation des solutions colloïdales utilise des solutions aqueuses de sels minéraux. Elle fait intervenir deux étapes:

- Acidification de la solution aqueuse qui conduit à la formation d'espèces protonées: dans le cas du silicium



- Polycondensation avec élimination d'eau :



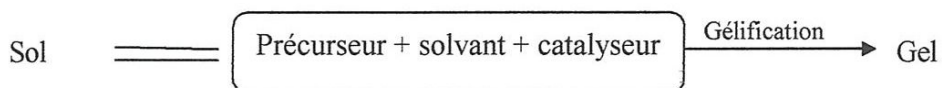
La gélification résulte de la condensation rapide entre groupements silanols appartenant à des particules en contact avec formation des liaisons siloxanes (Si-O-Si) inter particulaires, la formation de cette liaison est catalysée par les ions H^+ en dessous de $\text{pH}=2$ et par les ions OH^- en dessus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

Au dessus de $\text{pH}=6$ le facteur prépondérant n'est plus l'abondance des ions OH^- mais plutôt la charge de la particule. On obtient ainsi un réseau d'oxydes polymériques qui forment le gel, à partir de précurseurs, catalyseurs et solvants.

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

- Précurseurs,
- Solvants,
- Catalyseurs.

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



IV.1.1. Réactifs utilisés :

Pour l'élaboration des xérogels on a utilisé comme précurseur une solution colloïdale de silice, (Ludox SM – 30) dont les caractéristiques sont les suivantes :

Ludox	SM30
Contre ion stabilisant	Sodium
Charge de particule	négative
Surface spécifique (m ² /g)	345
Silice (comme SiO ₂) poids%	30
pH à 25°C	10.0
Alcalis titrables (commNa ₂ O) poids%	0.56
SiO ₂ /Na ₂ O en poids	50
Chlorures (comme NaCl), poids%	0.01
Sulfates (comme Na ₂ SO ₄)	0.04
C _p (mPa.s)	5.5
Densité à 25°C	1.22

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

L'acide chlorhydrique HCl : « cheminova »

- Densité apparente en g/cm³ : ρ = 1,19.
- Masse molaire en g/mol : M = 36,47.

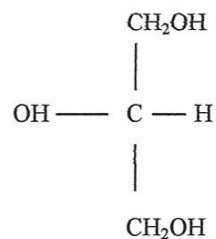
Pour le DCCA nous avons utilisés :

Le N-N diméthyle formamide (C₃H₇NO) :

- Densité apparente en g/cm³ : ρ = 1.13.

Glycérol (C₃H₈O₃) :

- Densité apparente en g/cm³ : $\rho = 1.18$ à 20°C
- pH < 1 (20°C)
- Point d'ébullition : 245°C



L'eau distillée : c'est le solvant.

IV.1.2. Acide chlorhydrique HCl :

Pour préparer une solution de l'acide chlorhydrique HCl (0.01N) comme catalyseur acide nous avons dilué la solution de HCl concentrés dans l'eau distillée, comme suit :

Les propriétés physico-chimiques de l'acide chlorhydrique sont les suivantes :

- Densité apparente en g/cm³ : $\rho = 1.19$
- Masse molaire en g/mol : $M = 36.47$
- Le pourcentage HCl : 36%

$$\left\{ \begin{array}{l} N_1 = (d \cdot \% \cdot 10) / M \\ N_1 V_1 = N_2 V_2 \\ V_1 = N_2 V_2 / N_1 \end{array} \right. \Rightarrow \left\{ \begin{array}{l} N_1 = 0.116 \text{ M} \\ V_1 = 0.86 \text{ ml} \end{array} \right. \text{ pour } V_2 = 1000 \text{ ml}$$

N_1 : La Normalité de HCl concentré (0.116N)

V_1 : Le Volume de HCl concentré (0.86ml).

N_2 : La Normalité de HCl prépara (0.01N).

V_2 : Le Volume de HCl prépara (1000ml).

d : La densité de HCl.

Le pourcentage : HCl%.

M : La masse molaire de HCl (g/mol).

IV.2. Elaboration des Xérogels :

Les séries des Xérogels colloïdaux à base de silice colloïdale (Ludox SM30) sans et avec DCCA a été élaborée en variant quelque paramètres selon le diagramme de synthèse de la figure IV.1.

Puis les sols sont maintenus dans l'étuve à 40°C dans des tubes clos en premier temps pour pouvoir visualiser le phénomène de synérèse qui a pour conséquence un retrait dimensionnel (expulsion du solvant après gélification et rétrécissement de la masse gélifiée).

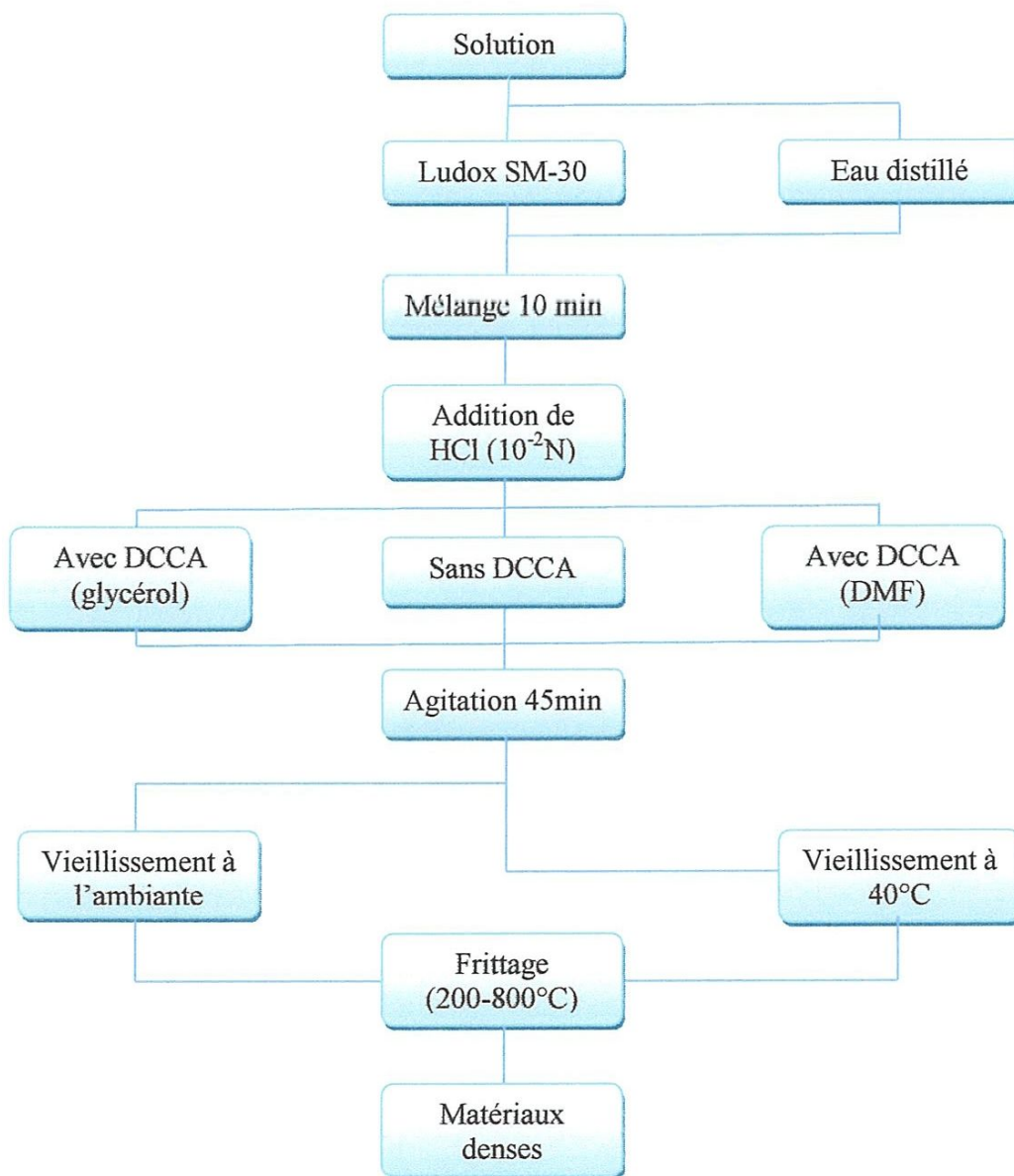


Figure IV.1 : Schéma représentatif des conditions d'élaboration des Xérogels à base de Ludox SM30 et le DCCA (diméthyle –formamide et du glycérol) pour un pH acide.

Dans la plupart des applications, les effets requis du Ludox sont obtenus après que la solution a été convertie en un solide sec, généralement par gélification. Ces sols peuvent être gélifiés par :

- évacuation de l'eau
- modification du pH.
- adjonction d'un sel ou d'un solvant organique miscible à l'eau.

Pour nous Travail la déstabilisation de sol a été provoquée par la modification de pH.

Le maintien du pH été effectué en utilisant un pH mètre de référence HANNA pH211, en introduisant l'électrode dans le récipient du mélange eau-alcoxydes, puis en catalysant avec de l'acide chlorhydrique jusqu'à obtention du pH voulu, un pH=5 Puis pH=2. Les quantités des réactifs utilisés sont mentionnées sur les tableaux

IV.2.1. Vieillessement à l'ambiante :

Tableau IV. a : Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels à base de silice colloïdale (Ludox SM30) pH=5.

N°	Ludox SM30	Eau+HCl (ml)	Diméthyle-formamide	Glycérol (ml)	pH final	Temps de gel (jour)
1	6	16.5	0	0	5	/
2	6	6.6	0	1.5	5	/
3	6	7.5	1.5	0	5	/

Tableau IV. b : Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels à base de silice colloïdale (Ludox SM30) pH=2

N°	Ludox SM30(ml)	Eau+HCl (ml)	Diméthyle-formamide	Glycérol (ml)	pH final	Temps de gel (jour)
1	6	22	0	0	2	/
2	6	10.8	0	1.5	2	/
3	6	12.3	1.5	0	2	/

IV.2.2. Vieillessement à 40°C :**Tableau IV. c :** Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels à base de silice colloïdale (Ludox SM30) pH=5.

N°	Ludox SM30	Eau+HCl (ml)	Diméthyle-formamide	Glycérol (ml)	pH final	Temps de gel (jour)
1	6	16.5	0	0	5	28
2	6	6.6	0	1.5	5	16
3	6	7.5	1.5	0	5	17

Tableau IV. d : Quantités des réactifs utilisés pour la préparation des gels à base de silice colloïdale (Ludox SM30) pH=2 :

N°	Ludox SM30	Eau+HCl (ml)	Diméthyle-formamide	Glycérol (ml)	pH final	Temps de gel (jour)
1	6	22	0	0	2	14
2	6	10.8	0	1.5	2	10
3	6	12.3	1.5	0	2	11.5

Dans le cas des oxydes dispersés dans l'eau pure, le principale mécanisme mis en jeu est l'adsorption d'ion H^+ ou OH^- de la solution sur les groupes hydroxylés de la surface. Les ions H^+ et OH^- sont donc les ions déterminant le potentiel de surface et la charge électrique des particules est directement liée au pH.

IV.3. Résultat et discussions :

On a pu le constaté que: Les gels obtenus sont réversibles, c'est à dire qu'ils redeviennent liquides par agitation, puis laissés au repos, ils gélifient de nouveau, l'opération pouvant être répétée une multitude de fois ;

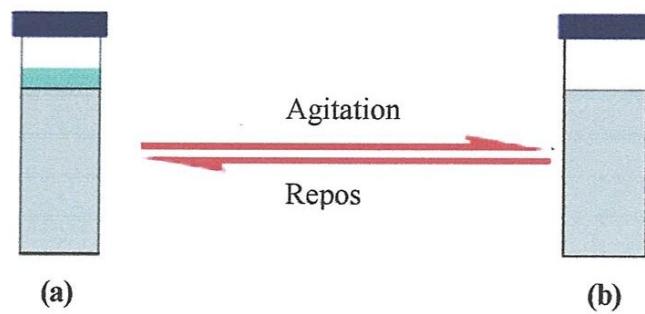


Figure IV.2. Présentation de la réversibilité des gels obtenus.

(a) au repos ; (b) par agitation

IV.3.1. Influence de la température :

C'est en fait une comparaison entre les deux tableaux « a et c ou b et d » en conclure que pour le temps de gel à la température ambiante est très longue (deux mois pas de gélification) que à la température « 40°C » (gélification au max 28 jours). Car Les températures élevées augmentent la perte d'eau par évaporation mais aussi le déplacement des particules colloïdales en suspension et la dissociation des électrolytes présents dans le système. Chacun de ces facteurs contribue à la gélification ou à la formation d'agréats de silice.

IV.3.2. Influence de pH :

Tableau IV. e : influence de pH sur le temps de gel

	le temps de gel E1 (jours)	le temps de gel E2 (jours)	Le temps de gel E3 (jours)
pH=2	14	10	11,5
pH=5	28	16	17

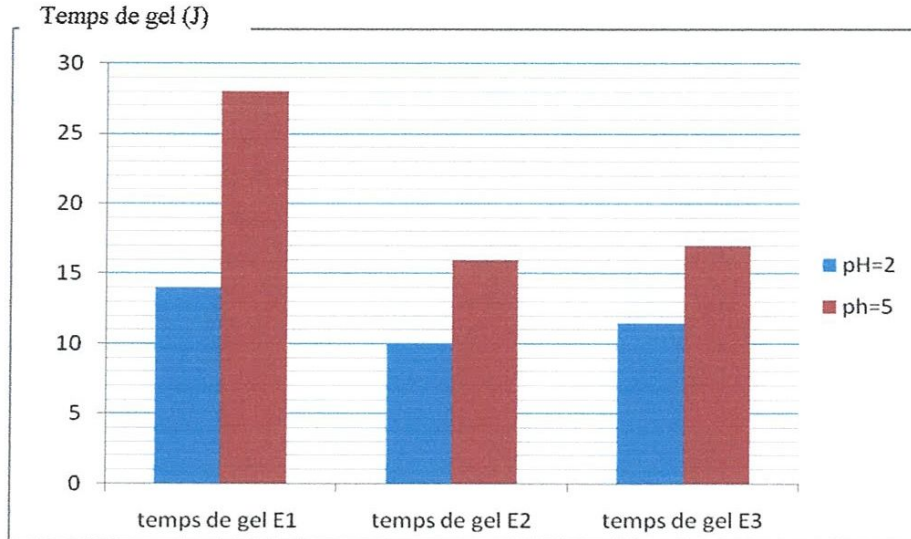


Figure IV.3 : influence de pH sur le temps de gel

D'après la Figure IV.3 Les temps de gélifications des sols au pH=2 sont nettement inférieurs qu'à ceux au pH=5.

En conséquence, la stabilité de la solution colloïdale (Ludox SM-30) s'accroît continuellement à mesure que le pH diminue.

Les sols de silice colloïdale (Ludox) sont protégés contre la gélification en rendant les particules de silice négatives de telle sorte qu'elles se repoussent l'une l'autre. Cela est obtenu en ajoutant de petites quantités l'eau acidulée qui réagissent avec la surface de la silice.

Dans tous les types alcalins de Ludox, les ions hydroxyles ont deux effets importants:

- Ils réagissent avec les groupes de silanols de la surface pour créer des charges négatives de telle sorte que les particules se repoussent l'une l'autre.
- Ils catalysent aussi directement la formation de liaisons de pontage de siloxanes ou la formation de gel. Ainsi, à un pH élevé, le Ludox est stable en raison de la charge de particule importante.

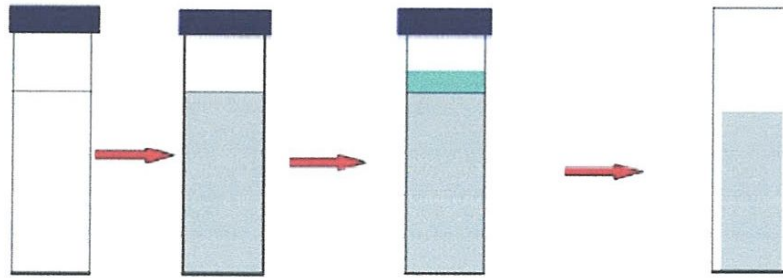
A mesure que le pH diminue, la charge de particule décroît, mais il reste un nombre suffisant d'ions hydroxyles pour catalyser la liaison de pontage, la stabilité atteignant alors un minimum de pH 5-6. A un pH plus faible encore, les ions hydroxyles disparaissent pour la plupart et même si les particules deviennent non chargées, les liaisons entre elles diminuent et le sol devient plus stable.

D'autre part, à mesure que l'on ajoute du sel (Cl^- chlorure ou sel de l'acide chlorhydrique HCl), les contre-ions positifs qui compensent la charge négative superficielle et qui sont orientés d'une manière diffuse, se rapprochent beaucoup plus de la surface, réduisant ainsi la distance à laquelle les forces répulsives agissent.

Cela entraîne une stabilité moindre du sol en augmentant la probabilité d'une collision entre les particules.

A 40°C le phénomène de gélification s'est effectué dans des tubes clos, donc il n'est pas seulement dû à l'évaporation du solvant mais aussi à l'augmentation du déplacement des particules colloïdales en suspension et la dissociation de l'électrolyte présent dans le système sous l'effet de la température relativement élevée.

La transformation des sols en gels est schématisée par la figure ci dessous.



Sol prise du gel synérèse et expulsion du solvant évaporation du solvant et retrait

Figure IV.4 : étapes de transformations.

Les gels ont subi un séchage conventionnel à l'air libre dans une étuve à 40°C , ils sont donc des xérogels.

- Au fur et à mesure de l'évaporation du solvant les gels se détachent des parois des tubes.
- Au cours du séchage, un retrait important survient dans les gels. Pour estimer l'importance de ce retrait, nous avons placé le même volume de chaque solution dans des tubes à essai (diamètre intérieur = 9.4 mm).

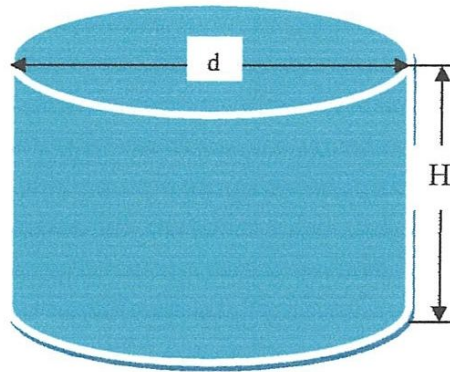
Calcul de la densité et le retrait :

$$V = \pi d^2 / 4 * H$$

V : le volume de gel

D : le diamètre de gel.

H: la hauteur de gel obtenue.



En utilise « pied à coulisse » pour mesurer les diamètres et les hauteurs des gels humide et des xérogels.

$$\rho = m / v$$

ρ : la densité de gel obtenue.

m : la masse de gel.

v : le volume de gel.

E1 : sans DCCA

E2 : avec DCCA

Tableau IV.f : Calcul de la densité des gels obtenus (E1, E2) après frittage :

N°	La hauteur (mm)	Le diamètre (mm)	Le volume (mm ³)	La masse (g)	La densité
E1	8.13	6.3	258.6	0.153	0.592
E2	8	5	157	0.078	0.495

Tableau IV.g : Calcule le retrait des gels obtenus (E1, E2) :

N°	Hauteur initial (mm)	Hauteur final (mm)	Retrait R (mm)	Diamètre initial (mm)	Diamètre final (mm)	Retrait R (mm)
E1	25	8.13	16.87	9.4	6.3	3.1
E2	25	8	17	9.4	5	4.4

La figure IV.5 montre la variation des dimensions des gels simples « sans DCCA » avant et après l'étape de gélification et de séchage.

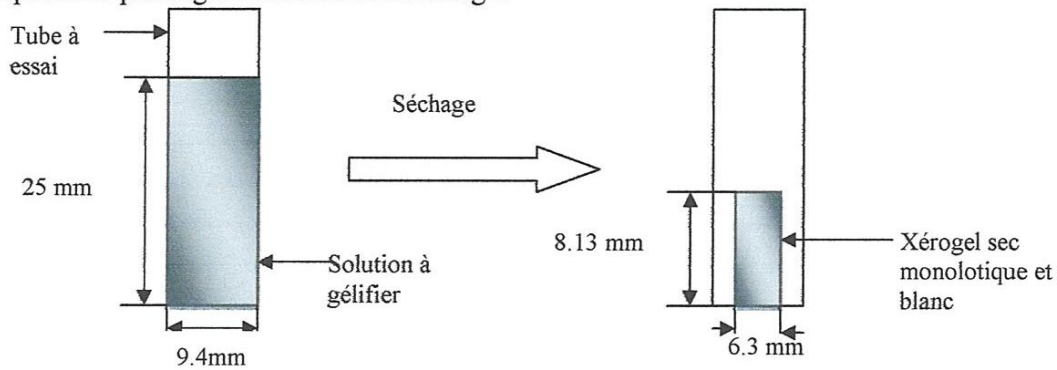


Figure IV.5 : Valorisation du retrait des gels simples.

- On a remarqué un taux élevé de fissuration des gels. Ce qui est dû au développement des forces capillaires et à la vitesse d'évaporation des solvants.

Pour remédier aux phénomènes de fissurations des gels on a pu recourir à utiliser des additifs contre autre que des DCCA (Drying Control Chemical Additifs), entre autre le glycérol et le diméthyle formamide

On a constaté une diminution remarquable pour les temps de gélification et de séchage pour ces xérogels à base de silice colloïdale (Ludox SM-30) plus DCCA.

Le glycérol et le diméthyle formamide, utilisés en substitution d'une partie du solvant et en présence d'un catalyseur acide, ont permis la formation de gels monolithiques sans fissurations plus durs.

La figure IV.6 montre la variation des dimensions des gels avant et après l'étape de gélification et de séchage.

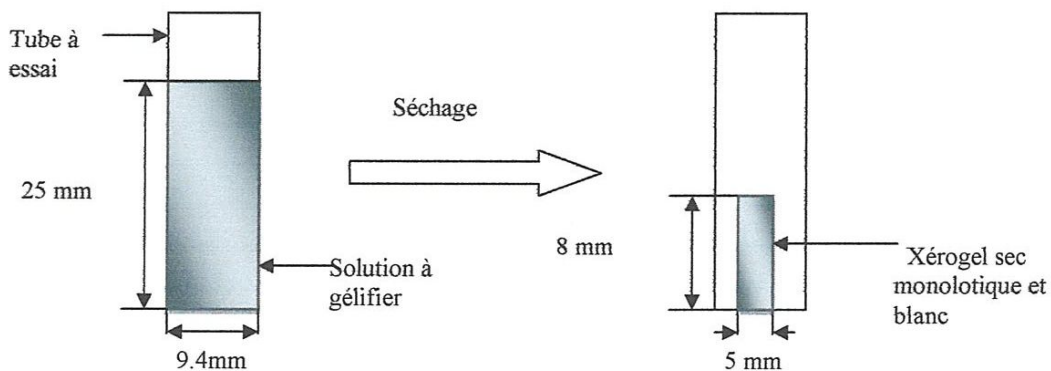


Figure IV.6 : valorisation du retrait moyen des xérogels avec DCCA.

L'importance du retrait des gels, pourrait être expliquée par l'augmentation de la surface d'évaporation, Ainsi que le bon drainage des solvants vers la surface évaporatrice. En combinant cette constatation avec le fait de la monolithicité des gels on pourrait conclure qu'il y'a une augmentation dans la taille ou les dimensions des pores.

En conclue l'objectif d'ajouté d'aditif chimique (Drying Control Chemical Additives: DCCA) est pour éviter les fissurations tel que le formamide et le glycérol sont souvent suggéré pour l'augmentation de la monolithicité parce que la taille des pores du xérogels est plus grande que celle du xérogels habituel.

IV.4. Spectroscopie infrarouge :

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

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

IV.4.1. Instrumentation :

Pour observer les bandes d'absorption correspondant aux composés présents dans nos xérogels nous avons utilisé un spectromètre à transformée de Fourier, de type Perkin Elmer «Spectrum one» (figure IV.8)

Les échantillons sont sous deux formes : sols et quasi-solides :

Dans le cas des échantillons sous forme de poudre, nous réalisons des pastilles en ajoutant à environ 300 mg de KBr, un prélèvement d'environ 1 mg de l'échantillon (« 0,3%»). Cette technique peut néanmoins engendrer un phénomène de diffusion plus important pour les valeurs élevées du nombre d'onde si la pastille n'est pas parfaitement transparente.



Figure IV.7 : Appareil de spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.

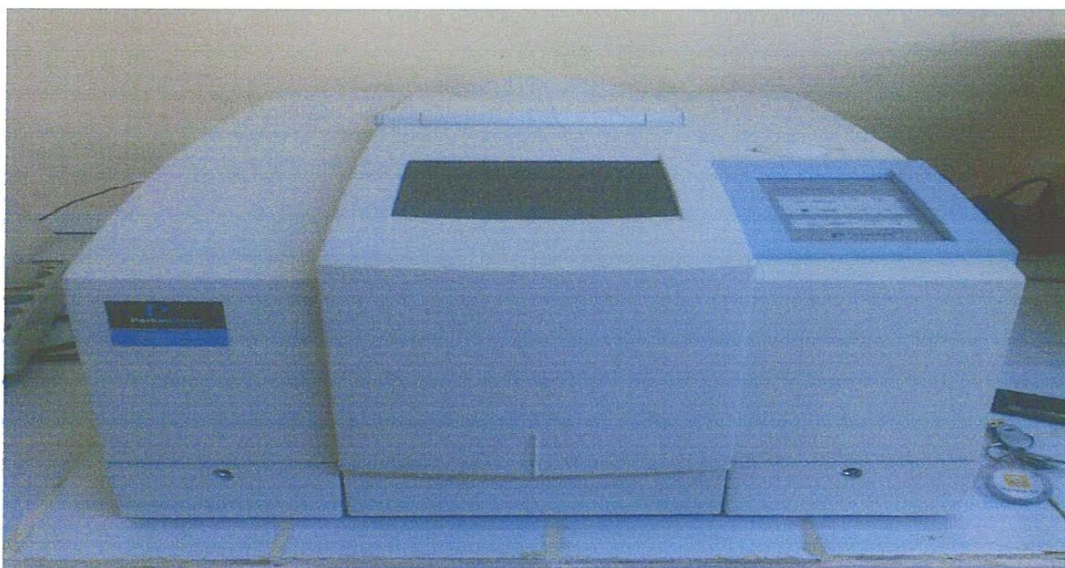


Figure IV.8: Compartiment à échantillon du spectrum one.

IV.4.2. Caractérisation des Xérogels par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier :

L'évolution des sols a été suivie par la spectroscopie IRTF qui a été exécutée en utilisant un IRTF Spectrum one de Perkin Elmer.

Des spectres d'IRTF ont été rassemblés avec une résolution de 4 cm^{-1} . Typiquement, 10 balayages ont été accumulés pour chaque spectre, dans la gamme de fréquence de 4000 cm^{-1} - 450 cm^{-1} .

Des manipulations spectrales telles que lisser, ajustement de ligne de base, normalisation ont été effectuées.

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

Les spectres de gels de silice obtenus présentent plusieurs régions de fréquence :

450 cm^{-1} - 1300 cm^{-1} : Cette région est associée aux combinaisons des vibrations du réseau de silice.

- 450 cm^{-1} - 460 cm^{-1} : liés à la vibration de déformation des liaisons siloxanes Si-O-Si ou O-Si-O.
- 800 cm^{-1} - 820 cm^{-1} : correspondent aux vibrations d'allongement symétriques des liaisons Si-O-Si appartenant aux structures d'anneau ou déformation Si-O₂.
- 900 cm^{-1} - 980 cm^{-1} - assignés à la vibration d'allongement des groupements silanols libres Si-(OH) sur la surface du réseau.
- les bandes entre 1040 cm^{-1} et 1200 cm^{-1} peuvent être attribuées aux vibrations d'allongements asymétriques des liaisons Si-O-Si.
- 1455 - 1500 cm^{-1} assignés aux vibrations de déformation des liaisons Si-OR

1350 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} : Dans cette gamme, les bandes sont assignées aux liaisons et aux combinaisons des vibrations des résidus organiques et du réseau SiO₂.

- 1640 cm^{-1} correspondent à la première harmonique de l'allongement Si-O.

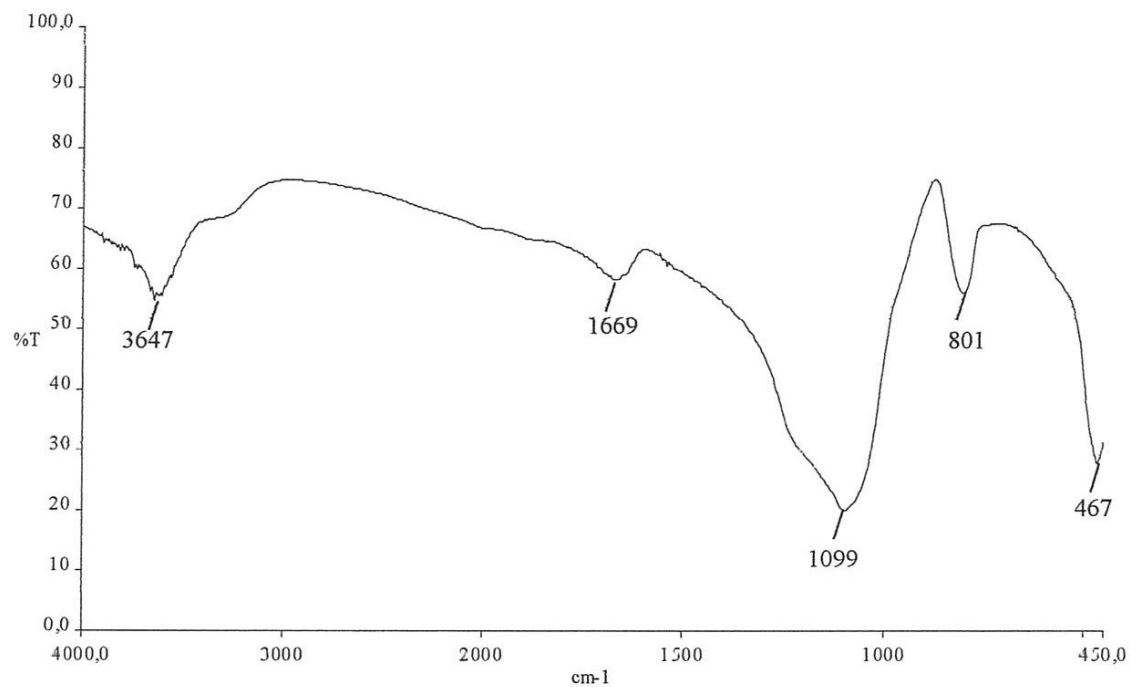
- Autour de 2090 cm^{-1} les bandes d'absorption sont assignées aux combinaisons des vibrations Si-O-Si.
- 2000 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} correspondent au principe fondamental de vibrations d'allongement symétrique et asymétrique des groupements CH_x .

3000 cm^{-1} - 4000 cm^{-1} : Dans cet intervalle, les bandes sont principalement dues aux liaisons ou aux combinaisons des vibrations de Si-OH ou H_2O

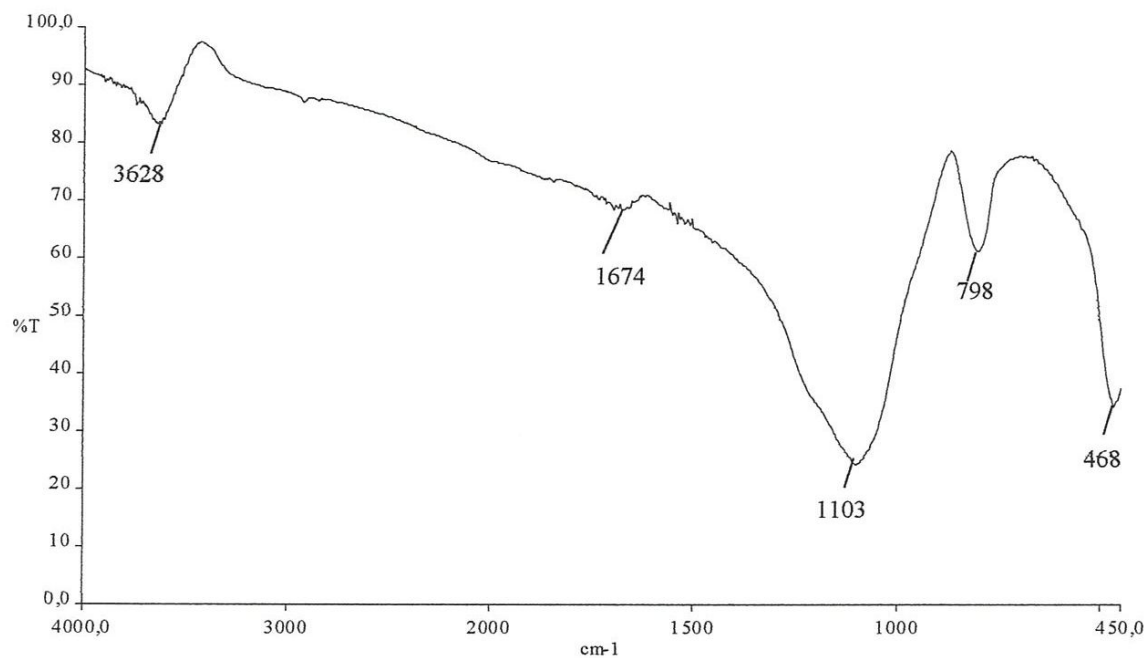
- 3500 cm^{-1} - 3000 cm^{-1} : correspond à la liaison d'hydrogène de la molécule d'eau liée entre elles et aux groupements Si-OH.

IV.4.3. Résultats et discussions :

Echantillon 1 : Xérogels simple (après frittage)



Echantillon 2 : Xérogels avec DCCA (après frittage)



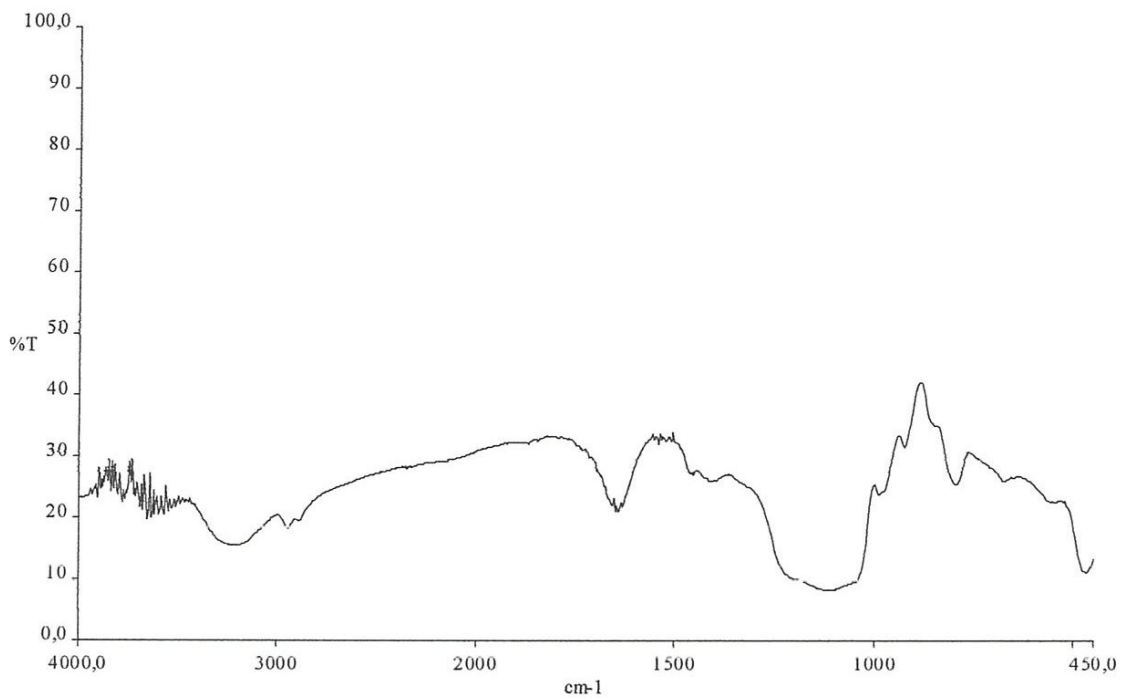
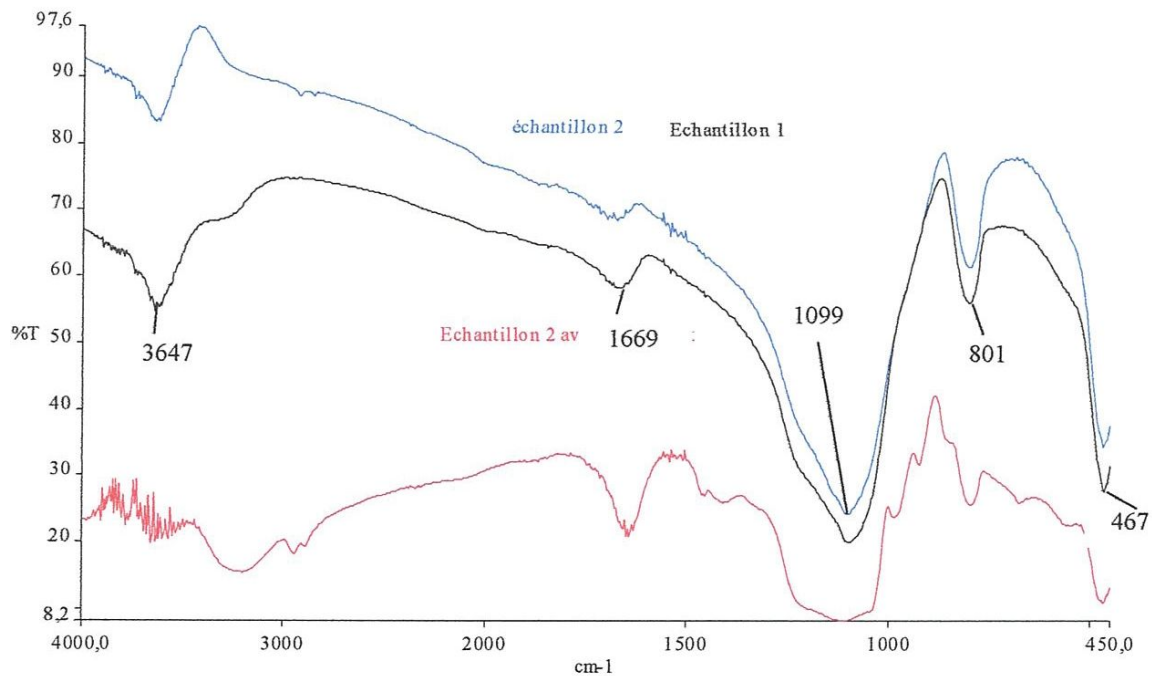
Echantillon 2a : Xérogels avec DCCA (avant frittage)**Echantillon 1 et 2 et 2a :**

Figure IV.9. Spectres IR des Xérogels obtenus ; Echantillon 1 : Xérogels simple (après frittage), Echantillon 2 : Xérogels avec DCCA (après frittage), Echantillon 2a : Xérogels avec DCCA (avant frittage).

D'après les spectres de l'IR précédents nous avons noté que :

- Les spectres de évolution du sol sont marqués par la présence de la bande comprise entre 450 cm^{-1} et 500 cm^{-1} liés à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si ou O-Si-O.
- La bande d'absorption entre 1000 cm^{-1} - 1200 cm^{-1} caractéristique de l'allongement antisymétrique de la liaison Si-O-Si, cette bande s'amplifie au cours de l'évolution donc il y'a de plus en plus formation de ponts Si-O-Si.
- De même pour les pics aux alentours de 1400 cm^{-1} attribués aux vibrations de déformation des liaisons Si-OR.
- Les bandes caractéristiques de la déformation Si-O-Si $450 - 500\text{ cm}^{-1}$
- Les bandes caractéristiques des vibrations de valence de Si-OR et Si-OH et vibrations de déformation de des groupements Si-OH entre $800-950\text{ cm}^{-1}$
Les bandes caractéristiques de l'allongement antisymétrique de la liaison Si-O-Si entre $1000-1200\text{ cm}^{-1}$.
- La bande d'absorption entre 1500 cm^{-1} - 1700 cm^{-1} caractéristique de la déformation de H_2O .
- La bande d'absorption entre 3200 cm^{-1} - 3700 cm^{-1} caractérise OH (stretching).
- 3000 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} : correspond à la liaison d'hydrogène de la molécule d'eau liée entre elles et aux groupements Si-OH.

Echantillon 2 et 2a : Xérogels avec DCCA (après et avant frittage)

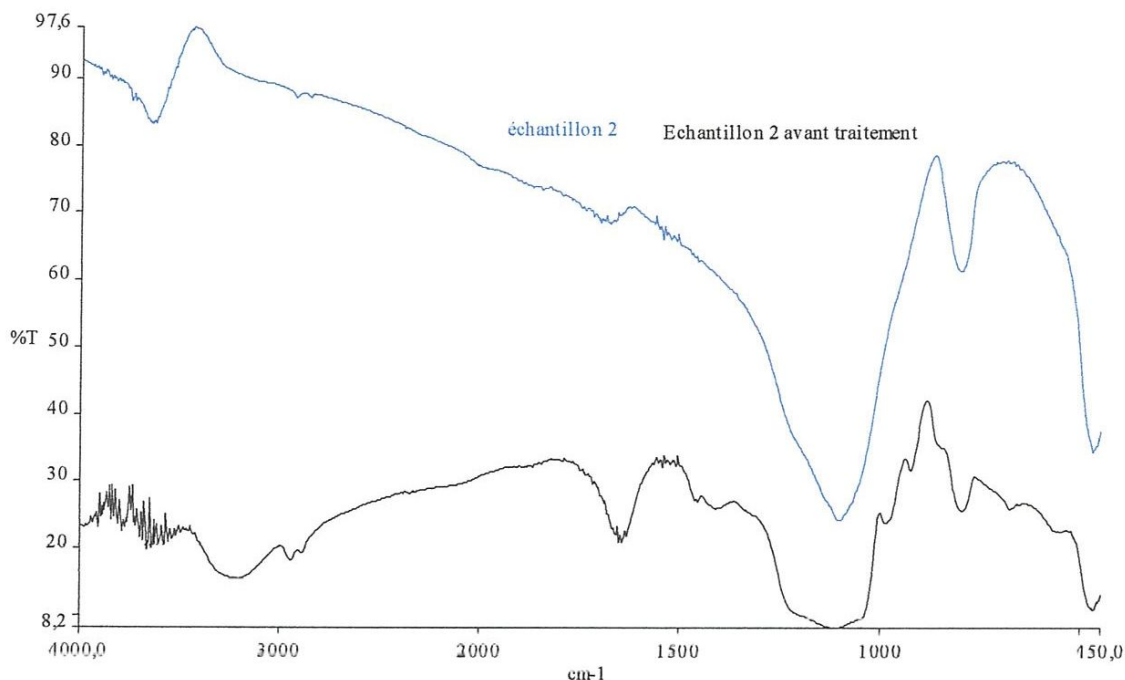


Figure. IV.10. spectres des Xérogels avec DCCA (avant et après frittage)

Il est clair que l'effet de la température soit prononcé pour le xérogel étudié. Lors du chauffage de l'échantillon à des températures élevées, l'intensité de l'absorption de la bande OH diminue du côté des basses fréquences (2800 cm^{-1} - 3600 cm^{-1}) et sur la bande 1620 cm^{-1} - 1660 cm^{-1} . La bande 1620 cm^{-1} - 1660 cm^{-1} ne disparaît jamais complètement dans la plupart des xérogels sec, puisque, une absorption du réseau de silice se produit également dans cette région. La bande associée aux résidus organiques disparaît aux températures plus hautes que 800°C pour l'échantillon.

La bande à 1300 cm^{-1} - 450 cm^{-1} qui correspondent à la combinaison des vibrations du réseau de silice est présente dans tous les spectres et est bien résolue pour la gamme des températures utilisées dans ce travail. En outre, la concentration de SiO_2 est assez constante pendant le traitement thermique.

La diminution de l'intensité des bandes de la molécule d'eau est montrée dans figure qui présente les intensités normales des bandes concentrées sur 3400 cm^{-1} - 3500 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} - 1660 cm^{-1} en fonction de la température. D' autre part, l'échantillon présente des bandes plus intenses au voisinage de la bande 3750 cm^{-1} , comme peut être vu sur la figure, indiquant une grande quantité de groupements silanols libres (Si-OH) sur sa surface. Après le séchage des gels, les liaisons Si-O-Si dominent. L'avancement des réactions

d'hydrolyse et de la condensation ramène la présence des groupes d'hydroxyles et organiques résiduels à de très petites quantités.

Echantillon 1 et 2 : Xérogels sans et avec DCCA (avant frittage)

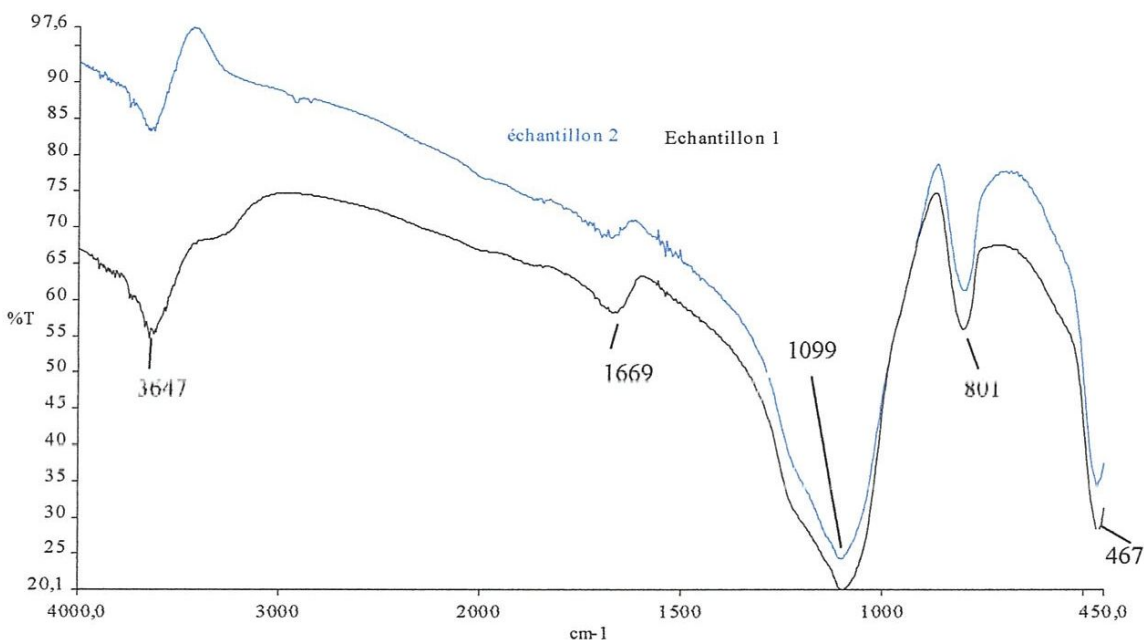


Figure. IV.11. spectres IR des Xérogels (1 : Xérogels simple, 2 : Xérogels avec DCCA)

La figure est dominée par une bande à 1150 cm^{-1} qui est l'une des caractéristiques principales du spectre IR des xérogels liés à la vibration de déformation des liaisons Si-O-Si.

D'une façon générale les spectres IR sont identiques sauf l'intensité de l'absorption de la bande OH diminue du côté des basses fréquences (2800 cm^{-1} - 3600 cm^{-1}) et sur la bande 1620 cm^{-1} - 1660 cm^{-1} . La bande 1620 cm^{-1} - 1660 cm^{-1} ne disparaît jamais complètement dans la plupart des xérogels sec, c'est la mission de DCCA ajout d'aditifs chimique (Drying Control Chemical Additives: DCCA) D'augmentation de la surface d'évaporation, Ainsi que le bon drainage des solvants vers la surface élaboratrice. En combinant cette constatation avec le fait de la monolithicité des gels on pourrait conclure qu'il y'a une augmentation dans la taille ou les dimensions des ports.

IV.5. Conclusion :

L'élaboration des gels par la DSC dépend de plusieurs paramètres concernant la stabilité des sols vis-à-vis du pH, DCCA et la température.

En ce qui concerne la silice colloïdale (Ludox SM 30) simples :

- Les temps de gélifications des sols au pH=2 sont nettement inférieurs qu'à ceux au pH=5.
- Les temps de gels sont plus longs pour les deux valeurs du pH.
- A température ambiante les soles ne gélifié pas par conter à température 40°C il y'a une formation des gels pendant 28 jours au maximum.
- On a remarqué un taux élevé de fissuration des gels. Ce qui est du aux développements des forces capillaire et à la vitesse d'évaporation des solvants.

Pour les gels obtenus par addition des DCCA :

- On a constaté une diminution remarquable pour les temps de gélification et de séchage pour ces xérogels.
- la formation de gels monolithiques sans fissurations plus durs.
- Un retrait important.

Caractérisation par IRTF

Lors de la transition Sol-Gel d'un gel de la solution colloïdale (SM-30) avec DMF (di-méthyle formamide) ou glycérol, on a pu constater l'effet du DCCA en suivant l'évolution des bandes suivantes :

- bande comprise entre 450 cm^{-1} et 500 cm^{-1} .
- La bande d'absorption entre 1080 cm^{-1} 1200 cm^{-1} .
- La bande comprise entre 3400 cm^{-1} -3500 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} – 1660 cm^{-1} .
- l'ampleur de la bande aux alentour de 1700 cm^{-1} .

Ont tendance à s'accroître en intensité et amplitude en fonction de la quantité du DCCA mise en jeux dans la formulation des xérogels.

Conclusion générale

Conclusion générale

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

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

L'originalité de ce procédé réside dans l'obtention à des basses et moyennes températures (chimie douce), d'un matériau ou d'une poudre ainsi que la diversité des utilisations, à savoir les revêtements, l'optique, les lasers et la biologie...etc.

Les alcoxydes de silicium sont parmi les plus stables des alcoxydes métalliques ce qui permet un contrôle de leur réactivité bien plus aisé, ce qui fait qu'à l'heure actuelle les matériaux sol-gels à bases du silicium sont les plus étudiés et les mieux connus.

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

C'est pourquoi nous avons entrepris une étude de synthèse et caractérisation des gels simples et des gels composites a base d'alcoxydes de silice. Le but initial de notre travail était donc, l'élaboration des xérogels monolithique à partir d'une solution colloïdale de silice par la voie DSC et l'étude de l'influence des DCCA sur la structure des gels élaborés.

Différents paramètres influencent la stabilité des sols tel que le pH, la concentration saline et la température et le type même des précurseurs.

Les résultats obtenus ont permis de constater que :

- Les temps de gélifications des sols au pH=2 sont nettement inférieurs qu'a ceux au pH=5.
- Les temps de gels sont plus longs en fonction du taux d'hydrolyse pour les deux valeurs du pH.

- On a remarqué un taux élevé de fissuration des gels. Ce qui est du aux développements des forces capillaire et à la vitesse d'évaporation des solvants.
- Pour remédier aux problèmes de fissurations des gels en l'absence d'un séchage hypercritique il est commode d'utiliser les DCCA.

Par rapport aux gels simples (sans additifs) les gels contenant le glycérol et le DMF ont présenté :

- une diminution remarquable pour les temps de gélification et de séchage pour ces xérogels.
- la formation des gels monolithiques sans fissurations plus durs.
- Un retrait important.

Comme un facteur très important sur la formation d'un gel c'est la température.

Ainsi, une technique expérimentale est proposée dans ce travail, à savoir la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) simultanée afin de suivre l'évolution structurale des gels et la présence de la molécule d'eau au sein de réseau.

Lors de la transition Sol-Gel d'un gels de Ludox SM-30 DCCA on a pu constater :

Les xérogels élaborés ont présentés des spectres analogues à celui d'un gel de silice à l'exception d'une bande caractéristique du groupement C=O provenant du DMF.

L'influence de DCCA sur la transition et la structure des Xérogels.

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

Références bibliographiques :

- ✓ Birnie III D.P., Bendzko N., J. Mat. Chem. Phys, 1999, vol 59, p.26-35.
- ✓ Bouaziz R, Rollet A.P., Analyse thermique tome 1 : Les changements de phase.
- ✓ Brinker C.J., Sherer G.W., Sol-Gel Science, the physics and chemistry of Sol-Gel processing, Académie press, San Diego, 1990, p.908.
- ✓ Brinker CL, J of Non-Crystalline Solids. 1988, vol 100, p.31-50.
- ✓ Davis J.A., James R.O., Lecki J.O., J. Colloïdale Interface Sci, vol 63 1978.
- ✓ Ebelmen M., Ann. Chim. Phys., 145, 15, 319.
- ✓ Engelhardt V.Q et al, Anorg. Allg. Chem, 1977, vol 418, p 43.
- ✓ Fricke J., and Gross I, Aerogel Manufacture, Structure, Propereties, and Applications [Phisikalsches Institut der Universität, Am Hubland Wurzburg, Germany] August 1992, pp 314,315.
- ✓ Haensel V. The chemistry of petroleum hydrocarbons catalysis, Rheinolde, 1955, pp189-219.
- ✓ Iler R. K., The chemistry of silica, Wiley, New York, 1979.
- ✓ Koelmans H, Overbeek J.T.G., Stability and electrophoretic deposition of suspensions in non-aqueous media Discuss. Faraday Soc, 1954, vol 1, pp 52-63.
- ✓ Kosmulsk M., Electric double layer in mixed solvent Systems, Colloids and Surface, a: Physicochem. Eng. Aspects, 1995, vol 95, pp.81-100.
- ✓ Lebrette S., Thèse. Influence de l'éthanol sur la dispersion du rutile en milieux aqueux ; Elaboration de couche céramique par électrophorèse, novembre 1989.
- ✓ Lepage J.F., Cosyns J., Courty P., Freund E., Franck J.P., Jacquiny., Juguin B., Marcilly C, Martino G., Miquel J., Montarnal R, Sugier A., Van Landeghem H. Catalyse de contact conception, préparation et mise en œuvre des catalyseurs industriels, Technip, pp 112,113,114.
- ✓ Livage.J, revue verre, vol, 200, vol 06, n°5.
- ✓ Magnone H.J., Master of Science in Physics, Synthesis and Caracterization of métal oxide nanoparticles, Morgantown West Virginia, 2000, pp.5, 7, 11, 15-16.
- ✓ Malier L., Service des recherches, DRET/D.G.A la R.M.N ET LES GELS COURS.
- ✓ McDonald, RS. J. American Chemical Society, 1958, vol 62, p.H68.
- ✓ Nadale F., Thèse, «comportement collectif d'une assemblée de colloïdes au voisinage

- d'une électrode plane sous champ électrique alternatif» Université Bordeaux I, bordeaux, xxxx, p.17, 21, 50.
- ✓ Ogihara T., Ikemoto T., Mitzunati N., Kato M., Mitarai Y., J. Mater. Scien., 196, vol 21, p2771.
 - ✓ Orcel G., Phalippou L, Hench L.L., J. Non-Crystalline Solids, 1986, v. 88, p.114.
 - ✓ Paille F., Thèse, Xérogels de silice dopés par des nanocristaux de CdS. Elaboration, caractérisation structurale et propriétés optiques, Juin 1997.
 - ✓ Pearse J.F., Olivier T.R.et Newitt D.M., The mechanisms of drying of solids, 1949, voll.
 - ✓ Perez Jo., Matériaux non cristallins et science du désordre, presses polytechniques et universitaires romandes, Lauzanne, 2001 p.15.
 - ✓ Phalipou J., Processing of monolithic ceramics via Sol-Gel, université de montpellier II, France pp 272-275.
 - ✓ Phalipou J., Une nouvelle voie de synthèse d'oxyde: application aux verres, L'industrie Céramique, n°813, n: 2, 1987, p 131-138.
 - ✓ Pierre A.C., Introduction aux procédés Sol-Gel, Septima, paris 1992, p199.
 - ✓ Prassas M., Hench L.L., Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites; John Wiley & Sons, New York, 1984, pp. 100-125.
 - ✓ Rabaste S., Thèse, «Microcavités optiques élaborées par voie sol-gel: Applications aux ions terre rare d'Eu³⁺ et aux nanocristaux semiconducteurs de CdSe» Université Claude- Bernard - Lyon1, 2002, p.36, 41, 42.
 - ✓ Sallard S... Thèse, «Etudes électrochimiques des cinétiques de polycondensation sol-gel Et de la fractalité des xérogels...»Ecole Normale Supérieure de Cachan, Paris, 2004, p.7, 14.
 - ✓ Verwey E.J.W., Overbeek J.T.G. Theory of stability of lyophobic colloids Elsevier 194.
 - ✓ Wood D.L., Rabinovich E.M., Johnson D.W., Mac Chesney J.B., Vogel E.M., J. the American Ceramic Society, 1983, v. 66, p.693.
 - ✓ Yoldas B. E., J. Mater. Scien. 1975, 10, 156.
 - ✓ Zarzycki J., Prassa M., Phalippou J., J. Mater. Sci., 1982, vol 17, p.3371.

