

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université A.MIRA-BEJAIA



Département de PHYSIQUE

Mémoire de Master

Spécialité: Physique des Matériaux & Nano composites

Thème :

Préparation et Caractérisation d'un Xérogel Monolithique de Silice par voie Sol-Gel

Présenté par

M. ABDELFETTAH Riad

Soutenu le: 29/06/2016

Devant le Jury composé de:

M.	MAHTOUT Sofiane	MCA	Président
M.	KEMIHA Mohammed	MCA	Examineur
M.	AKSAS Ali	MCA	Rapporteur

Année universitaire : 2015/2016

Remerciements



Remerciements

En premier lieu, je remercie Dieu le tout puissant de m' avoir accordé, le courage, la santé et la volonté afin de réaliser ce travail.

Je remercie Mr : AKSAS Ali de m' avoir encadré.

Mes remerciements les plus vifs s' adressent également aux membres du jury : M. MAHTOUT Sofiane (président) & M. KEMIHA Mohammed (Examineur), pour m' avoir fait l' honneur d' avoir accepté de juger ce travail.

Mes sincères remerciements s' adressent à toute personne qui m' a aidé de loin ou de près pour réaliser ce travail.

J' exprime également ma gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à ma formation depuis ma première année d' étude jusqu' à la fin de mon cycle universitaire.

En fin, je tiens à adresser mes sincères remerciements à ma famille (parents, frères et sœur) qui m' ont soutenu et surtout supporté tout au long de mes études, particulièrement cette année.

MERCI INFINIMENT



Abdelfettah Riad

Dédicaces

DÉDICACES

*Je dédie ce modeste travail à mes très chers parents, pour leur soutien
et tous les efforts qu'ils ont fournis durant mon long parcours et je
leur souhaite bonne santé et longue vie.*

Je dédie ce travail aussi à mes très chers frères et sœur.

A tous les membres de ma famille.

A Yasmina Benchallal

A Mohand, Soufiane, Zizou, Mamy, Ferhath, Nadjim

A tous mes amis(es).

A toute ma promotion.

A tous ceux et celles qui m'ont aidé de près ou de loin.

Riad Abdelfettah



Liste des tableaux

Tableau	Titre du tableau	Page
<i>I.1.</i>	Polymorphisme de la silice	07
<i>I.2.</i>	Propriétés physiques du Quartz	09
<i>I.3.</i>	Caractérisation physique de la tridymite	12
<i>I.4.</i>	Cristallographie de la cristobalite	13
<i>I.5.</i>	Propriétés chimiques de la silice	18
<i>III.1.</i>	Propriétés physico-chimiques de Tétra Ethyle-Ortho Silicate (TEOS)	32
<i>III.2.</i>	Propriétés des réactifs chimiques lors de la préparation des solutions	33
<i>III.3.</i>	Principales étapes du développement du MEB	37

Liste des figures

Figure	Titre de la Figure	Page
I.1.	<i>La silice</i>	03
I.2.	<i>Motif de base de la silice</i>	05
I.3.	<i>Représentation plane du réseau de la silice cristalline</i>	06
I.4.	<i>Représentation plane du réseau de la silice amorphe</i>	06
I.5.	<i>Quartz</i>	08
I.6.	<i>Cristal de roche</i>	08
I.7.	<i>Différents modèles du quartz</i>	09
I.8.	<i>La structure cristalline du quartz (projection de l'axe c)</i>	10
I.9.	<i>Différents structure du quartz</i>	10
I.10.	<i>La tridymite</i>	11
I.11.	<i>Différentes structures de cristobalite</i>	13
I.12.	<i>Diagramme de bandes du système Si-O₂</i>	17
II.1.	<i>Le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits</i>	21
II.2.	<i>Synthèse Sol-gel des matériaux monolithiques</i>	24
II.3.	<i>Les différentes étapes de formation des gels</i>	26
II.4.	<i>Rétrécissement du gel</i>	26
II.5.	<i>Différents types de séchage</i>	27
II.6.	<i>Structure d'un xérogel</i>	27
II.7.	<i>Structure d'un aérogel</i>	28
III.1.	<i>Xérogel de silice (monolithe)</i>	31
III.2.	<i>Poudre de la silice après broyage</i>	32
III.3.	<i>Diffractomètre de laboratoire</i>	35
III.4.	<i>Schéma représente l'application de la loi de Bragg</i>	36
III.5.	<i>Schéma de base d'un MEB</i>	38
III.6.	<i>Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR)</i>	40
III.7.	<i>Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR</i>	41
III.8.	<i>Génération du spectre FT-IR</i>	41
III.9.	<i>Image d'un spectrophotomètre infrarouge</i>	42

<i>IV.1.</i>	<i>Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la silice monolithique</i>	<i>43</i>
<i>IV.2.</i>	<i>Image MEB de monolithe de silice</i>	<i>44</i>
<i>IV.3.</i>	<i>Spectres Infrarouge de la poudre (xérogel)</i>	<i>45</i>

Liste des abréviations

CPSD: Curved Position Sensitive Detector

DRX : Diffraction des Rayons X

DTGS :(Deuterated Tri-glycine Sulfate)

FH : Fluor Hydrique

FT-IR : Fourier Transform Infra Red

MEB : Microscopie Electronique a Balayage

PH : Potentiel Hydrogène

TEOS: Tétra-Ethyl-Ortho-Silicat

UV: Ultra-violet

µm : Micromètre

Sommaire

Sommaire

<i>Introduction Générale</i>	1
Chapitre I : Généralité sur la silice	
<i>I.1.Introduction</i>	3
<i>I.2.1.Histoire de la silice</i>	3
<i>I.2.2.Définition de la silice</i>	3
<i>I.2.3.Effet de la température sur la silice</i>	4
<i>I.3.Structure de la silice</i>	4
<i>I.3.1.Les différentes formes de la silice</i>	4
<i>I.3.1.1. La forme vitreuse</i>	4
<i>I.3.1.2. La forme cristalline</i>	4
<i>I.3.1.3. La forme amorphe</i>	5
<i>I.3.2.Structure de la silice</i>	5
<i>I.4.Polymorphisme de la silice</i>	6
<i>I.4.1.Le quartz</i>	7
<i>I.4.1.1. La forme du quartz</i>	7
<i>I.4.1.2. Les propriétés du quartz</i>	8
<i>I.4.1.3. Modèles du quartz</i>	8
<i>I.4.1.4. Structure du quartz</i>	9
<i>I.4.2.La tridymite</i>	10
<i>I.4.2.1. Histoire de la tridymite</i>	10
<i>I.4.2.2. Signification de la tridymite</i>	10
<i>I.4.2.3. Structure de la tridymite</i>	10
<i>I.4.2.4. La stabilité de la tridymite</i>	10
<i>I.4.2.5. Caractérisation physique de la tridymite</i>	11
<i>I.4.3.La Cristobalite</i>	11
<i>I.4.3.1. Propriétés de la cristobalite</i>	12
<i>I.5.Propriétés de la silice</i>	12
<i>I.5.1.Propriétés physiques de la silice</i>	13
<i>I.5.2.Propriétés électriques de la silice</i>	14
<i>I.5.3.Propriétés chimiques de la silice</i>	15
<i>I.6.Défauts de la silice</i>	16
<i>I.6.1.Les défauts intra granulaires</i>	16
<i>I.6.2.Les défauts chimiques</i>	17
<i>I.7.Matériaux composites de la silice</i>	17
<i>I.8.Domaines d'application de la silice</i>	17
Chapitre II : Le procédé sol-gel	
<i>II.1.Introduction</i>	21
<i>II.2.Description du procédé:</i>	21
<i>II.3.Histoire de la silice via le procédé sol-gel</i>	22
<i>II.4.Un procédé sol-gel</i>	22
<i>II.5.Principe de la méthode sol-gel</i>	23
<i>II.6.Réactions chimiques dans le procédé sol-gel</i>	23

II.7. Gélification et structure du gel	25
II.8. Paramètre influençant la cinétique des réactions	25
II.9. Vieillessement des gels	26
II.10. Séchage des gels	27
II.11. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel	29

Chapitre III: Procédures expérimentales

III.1. Protocole expérimentale	30
III.2. Matériel utilisé	30
III.3. Produits utilisés	30
III.4. Elaboration de monolithique de la silice	30
III.4.1. Propriétés physico-chimiques de tétra éthyle-ortho silicate (TEOS)	32
III.4.2. Propriétés des réactifs chimiques lors de la préparation des solutions	32
III.5. Méthodes de caractérisation	33
III.5.1. Diffraction des rayons X (DRX)	33
III.5.1.1. Montage pour poudres et massifs	33
III.5.1.2. Définition de la DRX	33
III.5.1.3. Principe de la DRX	33
III.5.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	35
III.5.2.1. Principe du MEB	36
III.5.2.2. Création des Images	37
III.5.2.3. Caractérisation au MEB	37
III.5.3. Spectroscopie infrarouge	37
III.5.3.1. Fonctionnement du spectromètre FT-IR	38
III.5.3.2. Génération du spectre FT-IR	39
III.5.3.3. Avantages de la spectroscopie FT-IR	39
III.5.3.4. Utilisation de micro spectroscopie FT-IR	39

Chapitre IV: Résultats et Discussion

IV.1. Etude des propriétés structurales	42
IV.1.1. Caractérisation de L'échantillons par diffraction des rayons X	42
IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB)	43
IV.3. Analyse des spectres infrarouge (FT-IR)	44
Conclusion.....	Erreur ! Signet non défini.
Conclusion générale.....	45
Références Bibliographiques.....	48

Introduction
Générale

Introduction générale

A l'heure actuelle les nanosciences sont un domaine de recherche en pleine expansion, grâce aux nombreuses applications auxquelles elles peuvent être associées, et en particulier à la course à la miniaturisation des systèmes, ainsi que les nombreuses applications innovantes que laissent entrevoir ses propriétés physiques, chimiques ou biologiques.

L'élaboration de matériaux sous la forme massive, bloc, présente un intérêt majeur dans des domaines d'applications très variés. L'oxyde de silicium SiO_2 est un semi-conducteur ayant des propriétés physico-chimiques intéressantes notamment dues à sa grande stabilité chimique en milieu basique et à son activité photo-catalytique.

La silice est un nanomatériau qui peut être sous quatre différentes formes selon sa dimension : 0D représente les nanoparticules, 1D représente les nano-tiges, nano-fils, 2D représente les couches minces et 3D représente les gels monolithes ou les matériaux massifs.

Il existe de nombreuses matrices permettant d'élaborer des matériaux hybrides, parmi lesquelles on cite les zéolites..., et les matériaux issus de la synthèse sol-gel à partir de différents précurseurs métalliques (Si, Ti, Zn.). La silice a été choisie, dans notre travail, comme matrice pour sa transparence dans un large domaine optique et son caractère amorphe jusqu'à de très hautes températures. La silice, de formule brute SiO_2 amorphe ou cristalline, fait partie des matériaux les plus abondants présents sur terre. On dénombre une dizaine de formes de silice cristalline en fonction des conditions de préparation (température et pression). Parmi celles-ci on peut citer la cristobalite (α et β), la tridymite et bien évidemment le quartz.

La technique sol-gel est apparentée au concept de chimie douce de par l'utilisation de solvants généralement peu toxiques et de températures peu élevées (inférieures à 150°C), le tout à la pression atmosphérique. La première synthèse sol-gel conduisant à un matériau analogue au verre sans passer par la phase de fusion du sable remonte au XIXe siècle. C'est J.J. Ebelmen qui lors d'une séance à l'académie des sciences décrit pour la première fois l'observation suivante :

[Sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide.] J.J. Ebelmen, Académie des Sciences, 25 Août 1845

Ce mémoire comporte quatre chapitres. Le premier chapitre est consacré à l'étude bibliographique. Nous présentons un aperçu général des différentes propriétés de l'oxyde de silicium et les domaines de son application dans l'industrie. Au deuxième chapitre. Nous présentons une analyse sur la méthode sol-gel ainsi que les étapes de formation d'oxyde de silicium monolithique. Ce chapitre s'avère nécessaire, pour préciser les possibilités et les limites de cette technique expérimentale. Les protocoles d'élaboration de nos échantillons, xérogel de silice et les différentes techniques d'investigations sont décrites dans le troisième chapitre. Enfin, le dernier chapitre sera consacré à une discussion portant sur les résultats obtenus lors de cette étude.

Nous allons préparer et élaborer un xérogel monolithique de la silice en utilisant des produit chimique par voie sol-gel.

Chapitre I :
Généralités sur la silice

Dans ce chapitre, nous entamons, dans un premier temps, des données générales sur la silice, et les domaines d'application.

1.1. Introduction :

La silice est le nom d'une famille de silicates minéraux composés de deux éléments très abondants de la croûte terrestre qui sont le silicium et l'oxygène. Généralement elle est présentée sous une composition simple SiO_2 , sous plusieurs formes, la forme majeure est cristalline, mais aussi amorphe due à la précipitation ou fossilisation.

1.2. Généralités sur la silice :

1.2.1. Histoire de la silice :

La Silice, un composé du silicium très abondant dans la nature, est connue depuis l'Antiquité et a un moment été considérée comme un élément. En 1823, Berzelius parvient à isoler le silicium. Henri Sainte-Claire Deville sera le premier à obtenir du silicium cristallin en 1854[1].

1.2.2. Définition de la silice :

La silice est un minéral d'une grande dureté présent en très grande quantité dans l'écorce terrestre. En effet, c'est une composante majeure des roches, des minerais et du sable.

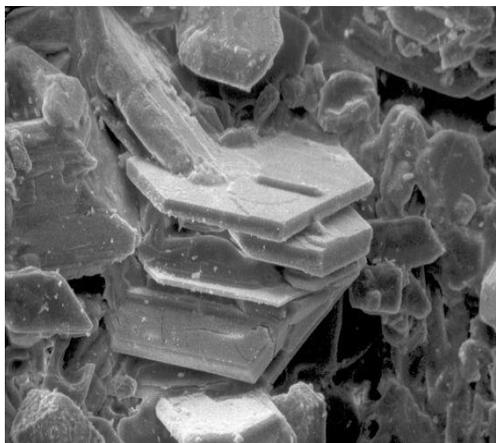


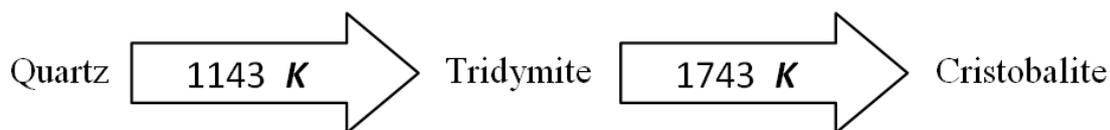
Figure 1.1 la silice

Le nom silice ou dioxyde de silicium comprend une grande classe de produits avec la formule générale (brute) SiO_2 . Elle est constituée de tétraèdres (SiO_4), comme le montre la figure 1.1., liés par les sommets. Elle peut être naturelle ou synthétique, cristalline (quartz, trydimite, cristobalite) ou amorphe. C'est un matériau très largement répandu à l'état naturel dans les minéraux (ex : quartz-sable) et dans les plantes (ex : bambou). Mais pour son usage industriel, la silice à une origine synthétique qui est amorphe[2].

1.2.3. Effet de la température sur la silice :

En fonction de la température, de la pression et du degré d'hydratation plusieurs phases de la silice peuvent exister. Par exemple, la silice cristalline anhydre, à pression atmosphérique et à différentes températures, se présente sous trois phases [3] :

- Le quartz est la forme la plus stable en dessous de 1143 K.
- La tridymite entre 1143 K et 1743 K.
- La cristobalite entre 1743 K et 1973 K. Au dessus de 1973 K la cristobalite se transforme en verre de silice amorphe.



1.3. Structure de la silice :

1.3.1. Les différentes étapes de la silice :

Elle peut se trouver sous trois formes allotropiques : elles auront la même composition chimique avec des arrangements atomiques différents [2]

- La forme cristalline, monocristalline pour les couches massives : ordre cristallographique à longue distance
- La forme vitreuse : ordre à courte distance
- La forme amorphe et poly cristalline pour les couches minces : absence d'ordre

Ces différentes formes se distinguent par l'épaisseur de la couche mais aussi par la taille des grains.

1.3.1.1. La forme vitreuse :

Obtenu par l'oxydation thermique. Par contre en cas d'un mauvais contrôle de la croissance de l'oxyde elle sera sous forme amorphe.

1.3.1.2. La forme cristalline :

La silice cristalline possède une structure dense et ordonnée, et sa surface active permettant des interactions chimiques et physiques qui sont limitées. Seule la surface externe peut participer à ces interactions, la surface spécifique est limitée donc à la surface géométrique.

1.3.1.3. La forme amorphe :

C'est tout à fait le contraire pour les silices amorphes dues à l'arrangement aléatoire des tétraèdres de SiO_4 et de leur porosité. Ainsi, la surface spécifique est plus importante et les propriétés de surface deviennent beaucoup plus intéressantes en termes de réactivité.

1.3.2. Structure de la silice :

La silice est sous la forme structurelle unique, un atome de silicium entouré de quatre atomes d'oxygène constituant les sommets d'un tétraèdre (Figure I.2.).

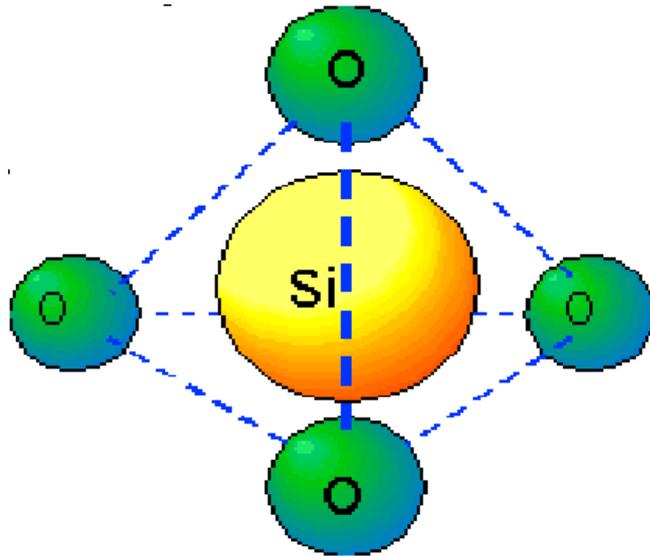


Figure I.2 Motif de base de la silice [3]

Elle est sous forme cristalline dans le quartz comme c'est montré dans la (figure I.3.), la cristobalite et la tridymite, ou sous forme de verre (ou amorphe) comme dans les verres de silice (figure I.4.). La capacité d'un composé comme la silice à exister sous différentes formes ayant des caractéristiques distinctes différentes est appelée polymorphisme.

Ces tétraèdres sont caractérisés par la distance atomique Si-O entre 1,6 Å et 1,63 Å, et par la valeur de l'angle θ entre les liaisons O-Si-O (θ varie de 110° à 180° , avec une valeur moyenne de 144° pour la silice amorphe [4]).

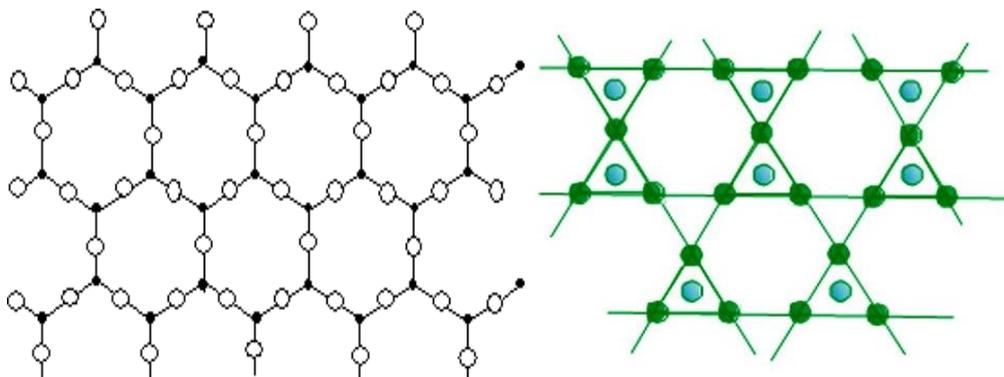


Figure I.3. Représentation plane du réseau de la silice cristalline [4]

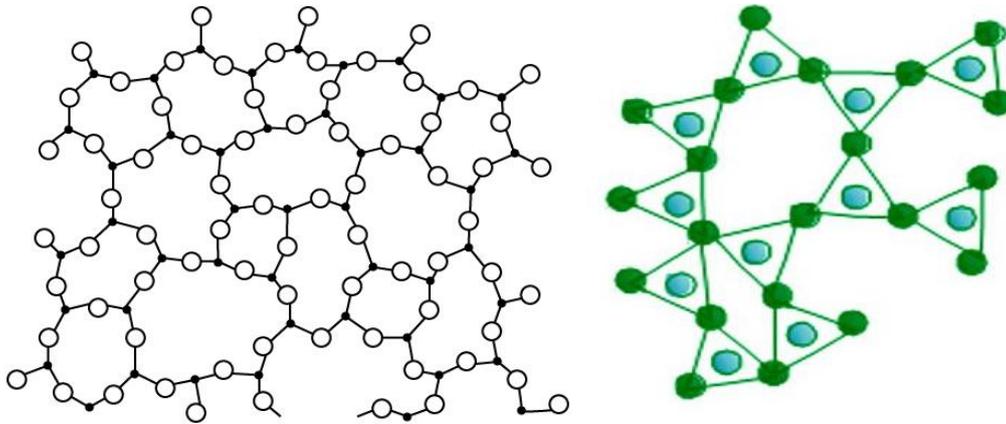


Figure I.4. Représentation plane du réseau de la silice amorphe [4]

I.4. Polymorphisme de la silice :

Le polymorphisme de la silice provient des différentes architectures à base de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$. Dans le tableau (Tableau I.1.) On va résumer les différentes formes et leur systèmes, stabilités, densité ainsi leur types de gisement :

Tableau I.1. Polymorphisme de la silice

Polymorphisme de la silice				
<i>forme</i>	<i>system</i>	<i>T° de stabilité Ou pression</i>	<i>densité</i>	<i>type de gisement</i>
quartz α	rhomboédrique	$< 573^\circ$	2.65	forme usuelle du quartz
quartz β	hexagonale	573° - 870°	2.53	dans certaines pegmatites
tridymite	hexagonale	870° - 1470°	2.27	roches volcaniques siliceuses
crystalite	cubique	1470° - 1723°	2.20	roches volcaniques siliceuses
coésite	Monoclinique	haute pression	3.01	cratères d'impact de météorites
stishovite	quadratique.	haute pression	4.32	cratères d'impact de météorites

Les deux dernières formes sur le tableau I.1. Précédent (coésite et la stishovite) sont stables de haute pression, minéraux extrêmement rares, qui n'existent que dans certains cratères d'impact de météorites géantes où ils ont été formés par l'énorme pression due à l'onde de choc.

1.4.1. Le quartz:

Découlant du sous-groupe des tecto silicates du groupe des silicates, le quartz, une espèce minérale, est l'un des minéraux principaux sur lesquels repose la classification des roches éruptives, Il est aussi un minéral commun des roches métamorphiques.

Le quartz apparaît dans la croûte terrestre comme un des minéraux constitutifs des roches granitiques.

Ce sont de petits grains, généralement informes, grisâtres, translucides, avec un éclat vitreux.



Figure I.5. Quartz



Figure I.6 Cristal de roche,

1.4.1.1. La forme du quartz :

Elle se trouve notamment dans :

- le sable pour le décapage au jet d'abrasif ainsi que dans certains matériaux des surfaces traitées
- les matières premières constituant le béton pour la réalisation d'ouvrages ou pour la fabrication de blocs ou de dalles, la brique ou le mortier
- le granit
- le grès
- la céramique
- les composés à joints pour le gypse

I.4.1.2. Les propriétés du quartz :

Ces propriétés sont détaillées sur le (tableau I.2.), Elles permettent de reconnaître la forme, la dureté, le poids spécifique, la masse volumique, et la formule générale du quartz[5].

Tableau I.2. Propriétés physiques du Quartz

Formule chimique	SiO ₂
Propriétés optiques positives	Uni axial $N_{\omega} = 1,5443$ $N_{\varepsilon} = 1,5538$
formes	Prisme {1010} Pyramides {1011} et {0111}
Dureté	7
indice de réfraction moyen	$N = 1,54$
Poids spécifique	2.65 g/cm ³
Masse volumique	2,67 g / cm ³

I.4.1.3. Modèles du quartz:

On peut distinguer 03 modèles de quartz représentés sur (la figure I.7.)

- Il faut que la température des solutions soit assez élevée pour que le quartz cristallise en beaux cristaux transparents
- Lorsque la température est moyenne, il y a dépôt de quartz blanc laiteux, rarement bien cristallisé, mais qui, le plus souvent, remplit uniformément les fissures, marquant les roches de longues zébrures blanches.
- A plus basse température encore, la silice forme sur les parois des cavités et des fissures des encroûtements de calcédoine, une forme microcristalline de silice, ou d'opale, une variété amorphe.

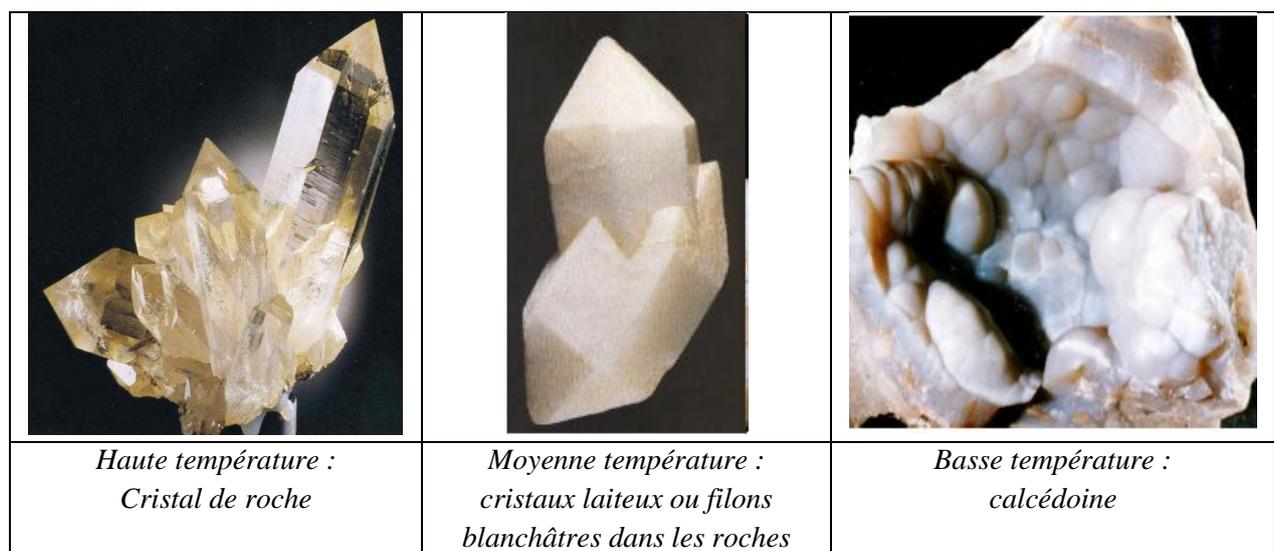


Figure I.7. Différents modèles du quartz

I.4.1.4. Structure du quartz :

Le quartz possède une structure en tétraédriques SiO_4 de sorte que chaque Si est lié à quatre atomes d'oxygène, et chaque oxygène est lié à deux atomes de silicium, formant ainsi un réseau tridimensionnel ouvert, ce qui fait que le quartz est classé comme un cadre tecto silicate ou de silicate.

Le quartz est la forme stable de SiO_2 à la température ordinaire et à la pression atmosphérique. Le quartz est plus dense que la tridymite et la cristobalite, ces deux derniers représentant les formes de températures élevées, mais moins denses que les formes de la température de 573°C , à faible température le quartz trigonal transforme de manière réversible à haute température en quartz hexagonal [6]

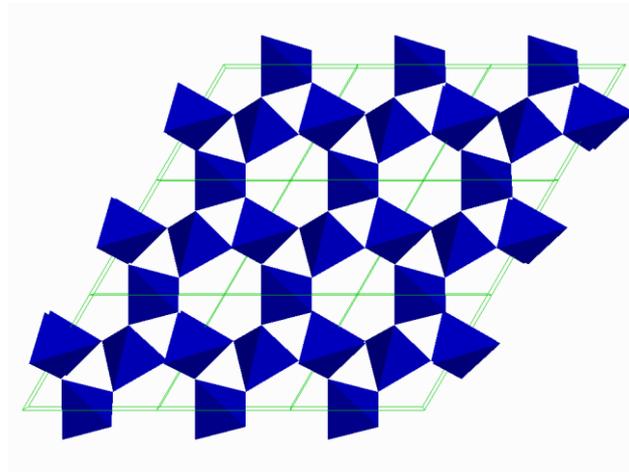
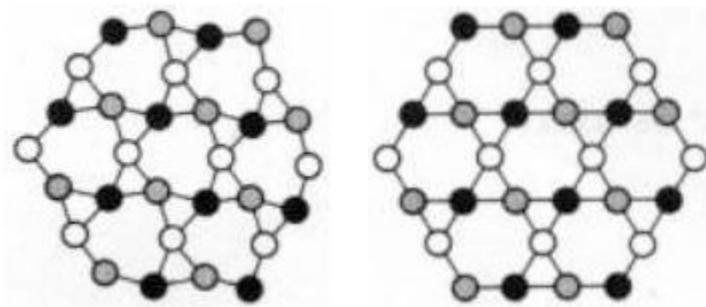


Figure I.8. La structure cristalline du quartz (projection de l'axe c).



Structure rhomboédrique du quartz α

Structure hexagonale du quartz β

Figure I.9. Différents structures du quartz

1.4.2. La tridymite :

1.4.2.1. Histoire de la tridymite :

Décrite par Gerhard vom Rath (1830 - 1888) en 1868, la tridymite est la phase hexagonale de la silice, stable à température intermédiaire entre le quartz et la cristobalite.

La tridymite contient 4 atomes de silicium et 8 atomes d'oxygène par maille, dont les dimensions sont $a = 5,04 \text{ \AA}$ et $c = 8,24 \text{ \AA}$. [8]

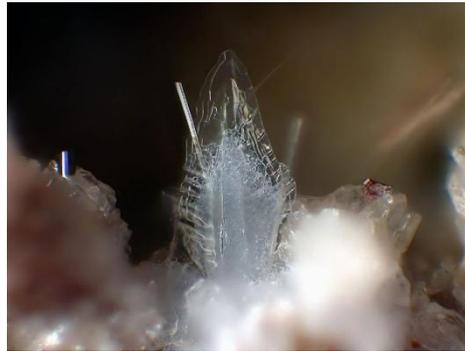


Figure I.10. La tridymite

1.4.2.2. Signification de la tridymite :

La tridymite est un polymorphe du quartz, avec une même composition chimique, SiO_2 , mais une structure différente.

La tridymite a une phase à température supérieure appelée bêta tridymite.

Malgré son abondance et sa grande distribution dans certains types de roches, notamment les volcaniques, la tridymite est difficile à identifier [8].

1.4.2.3. Structure de la tridymite :

Sa structure est constituée de couches de tétraèdres orientées alternativement dans les deux sens de l'axe sénaire. Chaque couche est reliée à deux autres couches, supérieure et inférieure, pour former une structure tridimensionnelle [9].

1.4.2.4. La stabilité de la tridymite :

La tridymite n'est métastable qu'à des températures de surface normales, donc elle peut se transformer lentement à la structure de quartz, ceci dit, c'est un processus lent et compliqué qui peut prendre des milliers d'années car il implique la rupture des liaisons et le réarrangement des atomes.

Sachant que la présence des atomes d'aluminium et de sodium dans la structure favorise la stabilité de tridymite [9].

I.4.2.5. Caractérisation physique de la tridymite :

La tridymite possède des caractéristiques que l'on peut regrouper dans le tableau ci-dessous (Tableau I.3)[9] :

Tableau I.3. Caractérisation physique de la tridymite

La couleur	incolore ou blanc.
Lustration	vitreux
Transparence	Les cristaux sont transparents à translucides.
Système cristallin	<ul style="list-style-type: none"> ➤ monoclinique; $2/a$ ou a (alpha tridymite) ➤ hexagonale; $6/a, 2/a, 2/a$ (bêta tridymite).
La dureté	7
Densité	2.27
indice de réfraction	1.47
Minéraux associés	la cristobalite, amphibole, beta quartz.....

I.4.3. La Cristobalite :

La cristobalite est un minéral, composé de dioxyde de silicium de formule SiO_2 avec des traces : Fe, Ca... La cristobalite est stable seulement au-dessus de $1470^\circ C$, mais elle peut cristalliser et persister dans un état métastable à des températures plus basses. La persistance de la cristobalite en dehors de sa stabilité thermodynamique est rendue possible par les barrières cinétiques qui s'opposent à une transformation de phase reconstructive à travers une réorganisation atomique

La cristobalite est la phase cubique de haute température de la silice. Elle est structurée sous deux formes cristallines différentes : Structure cristalline de l' α -cristobalite et la structure cristalline de la β -cristobalite.

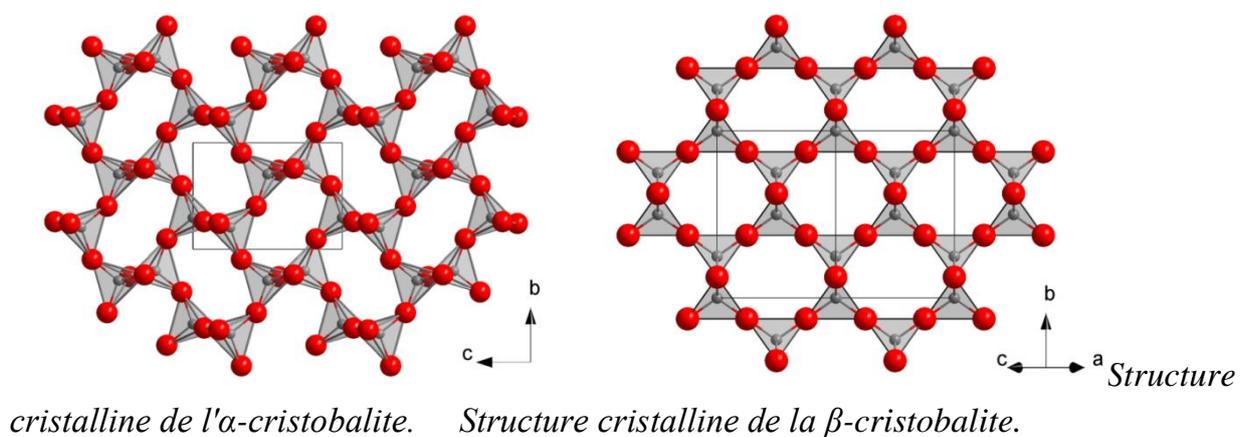


Figure I.11. Différentes structures de cristobalite

1.4.3.1. Propriétés de la cristobalite :

La cristobalite β est cubique ($a = 7,126 \text{ \AA}$), sa structure se rapproche de celle du diamant.

La cristobalite α est quadratique, elle est aussi très proche de celle la cristobalite β , les anneaux di trigonaux se transformant en anneaux ovales distordus (figure I.11)[10].

Les propriétés de la cristobalite son résumer dan le (tableau I.4.) :

Tableau I.4. Cristallographie de la cristobalite.

Nom	α -Cristobalite	β -Cristobalite
Système cristallin	tétragonal	cubique
Classe cristalline	$4\ 2\ 2$	$4/a\ -3\ 2/a$
groupe d'espace	$P\ 41\ 21\ 21$	$F\ 41/d\ -3\ 2/a$
Cellule élémentaire	$a = 497,8 \text{ pm}$ $c = 694,8 \text{ pm}$	$a = 716,6 \text{ pm}$
Nombre de formules chimiques par unité de cellule	4	8

1.5. Propriétés de la silice :

La silice qui est incolore à l'état pure, devient blanche en poudre. Toutes les variétés de quartz qui existent (morion, citrine, améthyste...) sont dues à des impuretés, mais cela ne signifie pas qu'elles sont moins riches en silice, car les impuretés sont de l'ordre de la ppm.

On peut distinguer quatre types principaux de colorations, a savoir :

- le coating (encroutement) : Un autre minéral enrobe le premier
- les inclusions : parfois microscopiques, elles colorent le minéral dans la masse
- les impuretés en trace : il s'agit d'ions présents dans le réseau cristallin de la silice
- La metamictisation : destruction du réseau cristallin par une source de radiation (cas du quartz morion)

Les deux premières peuvent jouer un rôle dans la composition globale, les autres, c'est a peu de chose près SiO_2 . A cela, il faut également ajouter les effets de surface. Une surface poreuse ou avec beaucoup de micro-aspérités peut changer l'aspect visuel de la silice.

La couleur du silicium dépend de sa forme, lorsqu'ils sont cristallisés sous forme cubique, les cristaux de silicium sont gris-noir avec des reflets métalliques bleutés; tandis que le silicium amorphe se présente comme une poudre brun foncé.

1.5.1. Propriétés physiques de la silice :

Les propriétés physiques des silices dépendent essentiellement de leur procédé d'élaboration, qu'en va décrire sur le 2eme chapitre.

- la surface spécifique
- la porosité
- la taille des particules primaires
- la viscosité
- la dureté

La surface spécifique :

La surface spécifique est déterminée grâce à la méthode Brunauer-Emmet-Teller (BET), pour les diverses formes de silice, elle varie de 25 à 1000 m².g⁻¹.

La porosité :

La porosité est indispensable pour la réactivité de la silice, en effet, plus la porosité n'est pas élevée et la distribution homogène, plus les silanols des pores sont accessibles, permettant ainsi d'augmenter le nombre total de silanols de surface [11].

En se basant sur la taille des pores, la silice peut être :

- Microporeuse (diamètre inférieur à 2 nm).
- Méso poreuse (diamètre compris entre 2 et 50 nm).
- Macroporeuse (diamètre supérieur à 50 nm).

La taille des particules primaires :

Les particules primaires ont des tailles qui varient de quelques nanomètres à 500 nm en fonction des types de silice, et ont la capacité de s'agglomérer entre elles de façon à donner des agrégats dont les tailles sont comprises entre 1 et 40 µm, obtenant ainsi des supports présentant des formes variées.

La viscosité :

Lorsque la viscosité d'un fluide augmente, sa capacité à s'écouler diminue. L'introduction de particules colloïdales dans un liquide permet d'augmenter sa viscosité. Par exemple, la silice est mélangée à la peinture ainsi qu'à certains produits pharmaceutiques ou cosmétiques.

La dureté :

La dureté est le facteur qui détermine la capacité d'un matériau à résister à la déformation.

Les gels de silice et les poudres détiennent de leurs grandes duretés et propriétés abrasives, un grand intérêt en tant qu'agent renforçant, augmentant ainsi leurs champs d'application grâce à leurs capacités de résister à l'abrasion, à la rayure ou à la déformation, en particulier dans le domaine de la mécanique.

Selon l'application, ces différentes propriétés physiques doivent être prises en compte avec des priorités variables.

En effet, la surface spécifique et la porosité sont à considérer dans de larges applications telles que la chromatographie faisant appel aux propriétés d'adsorption, alors que la dureté et la viscosité sont mises en valeur pour des applications où les propriétés mécaniques sont importantes.

Du point de vue chimique, la silice est un matériau très stable car elle présente une haute température de fusion (supérieure à 1500°C) et une réactivité oxydoréductrice nulle. La présence de silanols à la surface explique son potentiel à charge nulle égal à deux, et justifient les propriétés d'ionisation et d'hydrophilie de la silice. Ce sont les sites réactifs permettant la fonctionnalisation chimique par des composés organiques ou inorganiques.

1.5.2. Propriétés électriques de la silice:

Wenden H.E a étudié la résistivité du quartz, et a montré que, comme beaucoup d'autres diélectriques, il ne répond pas rigoureusement à la loi d'Ohm ($U=RI$)[12].

La résistivité apparente varie avec l'intensité du champ électrique appliqué, la durée du passage du courant et la température. Elle augmente avec la durée de passage du courant et diminue avec l'augmentation de température.

Wenden H.E s'est également penché sur le lien entre résistivité et orientation cristallographique [12].

M.Caroline et all, affirment souvent que la résistivité équatoriale du quartz est des milliers de fois plus petite que la résistivité axiale (suivant l'axe C). Cependant, cette affirmation est vraie uniquement pour des résistivités axiales mesurées un court instant après l'application du courant. Il s'agit en fait plus de la mesure de la mobilité des impuretés ioniques que de la mesure de la résistivité du quartz. Les faits semblent indiquer que lorsque la mesure est appliquée suffisamment longtemps après l'application du courant, la résistivité axiale augmente avec le même ordre de grandeur que la résistivité équatoriale. L'étude montre que la différence entre les deux résistivités est faible au même titre que les autres propriétés vectorielles du quartz [13].

Diagramme de bandes :

Un diagramme de bandes représente les états d'énergie permis des électrons. La théorie des bandes repose sur celle des orbitales atomiques. Le premier diagramme de bandes du système Si-SiO₂ a été obtenu par Williams à partir de mesures de photoémission [7].

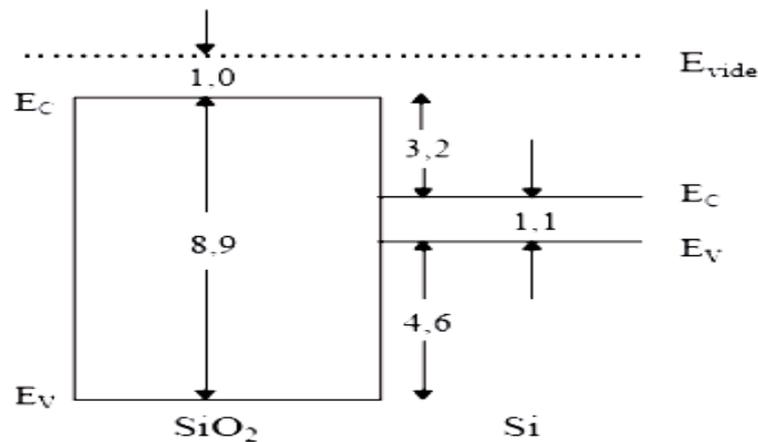


Figure I.12. Diagramme de bandes du système Si-O₂.

A partir de ce diagramme, on arrive à déterminer l'origine du caractère isolant du SiO₂, provenant en effet de l'importante largeur de la bande interdite de l'oxyde (environ 8,9 eV).

Les valeurs des hauteurs de barrière vues par les porteurs sont élevées : 3,2 eV pour les électrons et 4,6 eV pour les trous.

L'oxyde est donc assez bien protégé contre les injections de porteurs, en particulier de celle des trous. C'est ce que confirment les expériences de séparation de porteurs dans le SiO₂[7].

I.5.3. Propriétés chimiques de la silice :

Le quartz α C'est une structure polymorphe de la silice, c'est La forme cristallisée à température ambiante.

Pour considérer la chimie du quartz, il est important de considérer la spéciation des impuretés chimiques dans un cristal. Ces impuretés, isolées ou en association chimique peuvent intégrer trois ensembles distincts : le réseau, les inclusions solides et les inclusions fluides[14].

On peut également les trouver en adsorption dans les imperfections du réseau, sur les surfaces, [14] et bien entendu dans les fractures totales ou partielles.

Le Tableau I.5. Résume les propriétés chimiques de la silice :

Tableau I.5. Propriétés chimiques du silicium.

Numéro atomique	14
Masse atomique	28,0855 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	2,33 g.cm ⁻³ à 20 °C
Température de Fusion	1410 °C
Température d'ébullition	2355 °C
Rayon atomique (Van der Waal)	0,132 nm
Rayon ionique	0,271 (-4) nm 0,041 (+4)
Isotopes naturels	3
Configuration électronique	[Ne] 3s ² 3p ²
Energie de première ionisation	786,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1576,5 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3228,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4354,4 kJ.mol ⁻¹
Découverte	1823

1.6. Défauts de la silice :

La silice présente certain défauts, à savoir :

1.6.1. Les défauts intra granulaires :

Parmi les défauts intra granulaires du silicium, nous distinguons les dislocations, ce sont des défauts linéaires, créées à partir d'un glissement de certains plans atomiques par rapport à d'autres ou de la distorsion de deux régions adjacentes l'une par rapport à l'autre dans la structure cristalline.

Elles sont dues aux chocs thermiques lors de l'élaboration du matériau ou encore à la présence d'impuretés. Ces défauts sont électriquement actifs. Ils augmentent la vitesse de recombinaison des porteurs minoritaires ce qui provoque la réduction de leur longueur de diffusion.

1.6.2. Les défauts chimiques :

Par défauts chimiques, nous entendons les impuretés incorporées dans le silicium poly cristallin soit dans les récipients, soit lors du processus de cristallisation.

1.7. Matériaux composites de la silice :

Un grand nombre de matériaux de construction couramment utilisés sont composés de silice :

- Les abrasifs pour décapage par projection ;
 - La brique et la brique réfractaire ;
 - Le béton, les blocs de béton, le ciment et le mortier ;
 - Le granit, le grès, et l'ardoise ;
 - La roche et la pierre ;
 - Le sable et les matériaux de remblayage ;
- L'asphalte composé entre autres de roche ou de pierre

1.8. Domaine d'application de la silice :

Mise à part l'acide fluorhydrique susceptible d'attaquer la silice, générant une réaction utilisée dans la gravure sur verre et qui empêche d'utiliser du verre de silice pour manipuler le fluor ; la silice est chimiquement stable dans son ensemble.

Le verre de silice est de la silice non cristallisée utilisée dans la fabrication des instruments d'optique, d'appareils de laboratoire et de fibre de verre [15].

La silice se dissout très partiellement dans l'eau pure sous la forme de Si(OH)_4 l'acide silicique (acide faible). La limite de solubilité étant de 0,140 g/l à 25 °C. Cette solubilité augmente très fortement avec le pH (formation d'ion silicate, par la présence d'alcali dans une eau en bouteille), la température et la pression ; ainsi cette solubilité atteint 20 % dans l'eau supercritique à 500 °C et 1000 bars.

Dans l'eau, tel le cas dans l'eau des geysers comme celui de Geysir en Islande, on aperçoit l'apparition d'une opacité due à des suspensions colloïdales formées par l'acide silicique.

Pour une concentration donnée en silice colloïdale, la couleur bleue est d'autant plus intense que l'eau est froide (la solubilité de Si(OH)_4 est alors plus faible).

La silice est également très utilisée sur des circuits électriques de silicium, par la simple oxydation des couches, car la silice est l'un des meilleurs isolants électriques qui existe. [15]

Chapitre II :
Le procédé sol-gel

Les méthodes d'élaboration des matériaux sont très variées, en général, elles sont divisées en deux grandes familles : Les méthodes physiques et les méthodes chimiques, dans cette dernière famille on trouve plusieurs procédés entre autres le procédé SOL-GEL.

La technique sol-gel est un procédé d'élaboration de matériaux permettant la synthèse de verres, de céramiques et de composés hybrides organo-minéraux, à partir de précurseurs en solution. Ce procédé s'effectue à des températures nettement plus basses que celles des voies classiques de synthèse. Cette méthode peut également être exploitée dans différents autres domaines telles que l'encapsulation et l'élaboration de matériaux hyper-poreux, mais c'est dans la réalisation de dépôts en couches minces qu'il trouve ses principales applications.

D'une manière générale, deux voies principales sont possibles pour la synthèse sol-gel :

- la déstabilisation d'une solution colloïdale
- la polymérisation d'espèces moléculaires.

Le procédé sol-gel pour la fabrication de la silice monolithique consiste à hydrolyser et polycondenser en milieu acide un mélange à base d'un précurseur métallique et d'un solvant, de telle sorte à obtenir un gel transparent pour d'éventuelles applications.

II.1. Introduction :

Depuis la fin des années 1970, de nombreux groupes de recherche dans le monde utilisent les procédés sol-gel pour produire des matériaux présentant des propriétés particulières dans le domaine optique, électronique, chimique ou mécanique. L'idée de base de ces méthodes [16] consiste à partir d'un mélange de précurseurs liquides, et donc homogène à l'échelle moléculaire, puis de transformer ce liquide en solide par des réactions chimiques ayant lieu à température ambiante.

La première synthèse "sol- gel" d'un verre de silicium a été décrite par un chimiste français, J.J. EBELMEN en 1845. Selon ses observations, «sous l'action d'une atmosphère humide, un éther silicique se transforme progressivement en une masse solide transparente qui n'est autre que de la silice comparable au cristal de roche le plus limpide» le procédé "sol- gel" était né,

Le principe du procédé sol-gel repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation à la température ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement.

II.2. Description du procédé:

L'appellation sol gel est une contraction des termes « solution-gélification ». Permet la production de matériaux vitreux, éventuellement microporeux à macroporeux par polymérisation (et éventuel retraitement thermique) sans recourir à la fusion [17].

II.3. Histoire de la silice via le procédé sol-gel :

La silice est obtenue facilement par voie sol-gel et c'est historiquement le premier matériau qui a été synthétisé par cette méthode. La première synthèse sol-gel d'un verre de silice a été décrite par un chimiste français J.J. Ebelmen.

Il a cependant fallu attendre près de cent ans pour que cette idée soit reprise industriellement, le premier brevet « sol-gel » ayant été déposé seulement en 1939 en Allemagne par Schott Glaswerke pour la réalisation de rétroviseurs dont la commercialisation est intervenue en 1959 seulement.

Les procédés sol-gel sont de nos jours très largement utilisés industriellement, en particulier pour réaliser des films minces de silice sur de très nombreux supports.

II.4. Le procédé sol-gel :

Mendeleïev proposa l'intervention de multiples phénomènes de condensation pour former des polysiloxanes de fortes masses, mais le début réel des matériaux sol-gels n'eut lieu qu'à partir des années 1930 [18]. Ce lui-ci coïncidant avec la reconnaissance du modèle covalent des polymères, permettant d'établir les bases fondamentales dans la compréhension des mécanismes d'hydrolyse et de condensation. Le procédé sol-gel permet de synthétiser de nombreux matériaux céramiques à base d'oxydes d'aluminium, de silice, de titane, de zirconiumetc. dont la fabrication était impossible avec les méthodes traditionnelles d'élaboration de céramiques. Depuis une vingtaine d'années, il suscite un intérêt croissant car le contrôle des différentes étapes allant du précurseur au matériau, permet d'élaborer des matériaux sur mesure, avec une grande variété de mise en forme, comme illustré sur la (figure II.7.) :

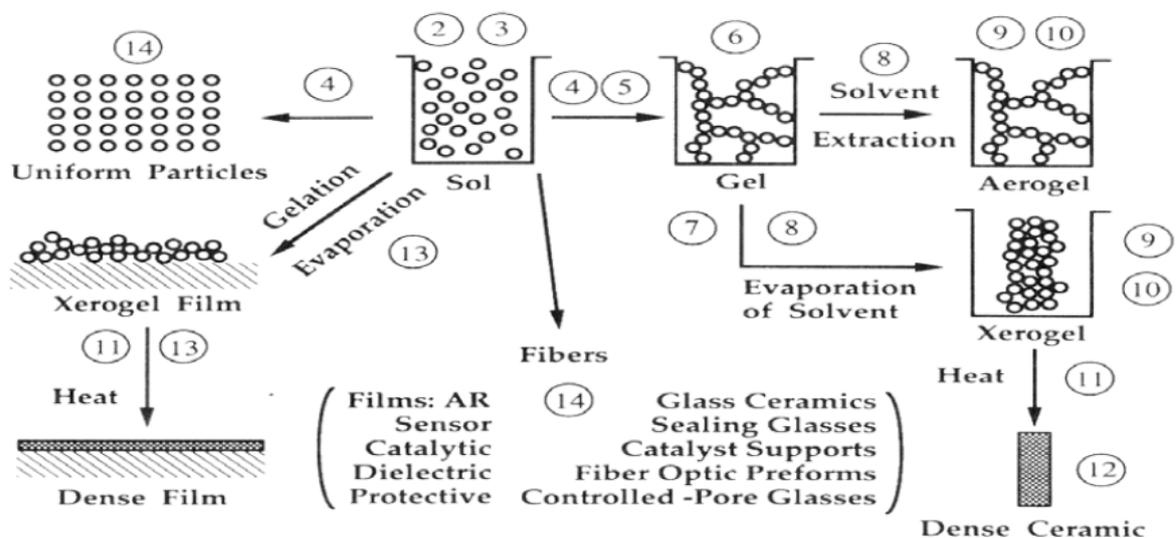


Figure II.1. Le procédé sol-gel, ses technologies et ses produits [16]

II.5. Principe de la méthode sol-gel :

Avant que l'état de gel soit atteint, le système est dans l'état liquide : il est constitué d'un mélange d'oligomères colloïdaux et de petites macromolécules.

Cette dispersion stable de particules colloïdales au sein d'un liquide est appelée "sol".

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable [17].

Le temps nécessaire au "sol" pour se transformer en "gel" est appelé temps de gélification (ou point de gel). Il existe deux voies de synthèse sol-gel, qui sont [17] :

Voie inorganique ou colloïdale :

Obtenue à partir des sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère et est difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

Voie métallo-organique ou polymérique :

Obtenue à partir des alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse, mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie.

II.6. Réactions chimiques dans le procédé sol-gel :

L'élaboration de réseaux d'oxydes par procédé sol-gel se déroule via des réactions de polymérisations inorganiques en solution à partir des précurseurs moléculaires, généralement des alcoxydes métalliques : $M(OR)_n$ ou M est un métal de degré d'oxydation n et OR est un groupement alcoxyde correspondant à un alcool de protons [17].

Les alcoxydes métalliques doivent être d'une grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants. Cette propriété de grande solubilité ne peut généralement être réalisée que dans des solvants organiques [17].

Le mécanisme chimique ou Les réactions prédominantes de formation d'un réseau silice à partir d'un alcoxyde de silicium se décompose en deux étapes :

Réaction d'hydrolyse :

L'hydrolyse est une réaction chimique dans laquelle une liaison covalente est rompue par action d'une molécule d'eau. Cette réaction se répète sur chaque groupement OR de la molécule et conduit à la formation de groupes silanols ($Si-OH$) ainsi qu'au relâchement d'alcool.



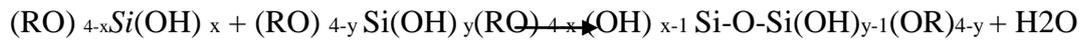
La réaction d'hydrolyse est fortement accélérée par l'ajout d'un catalyseur acide.

La polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes qui commence souvent avant que l'hydrolyse ne soit complètement achevée. Elle se décompose en deux étapes d'alcoxolation et d'oxolation avec le silicium pour former un réseau de ponts siloxanes Si-O-Si.

Alcoxolation: cette réaction se produit entre un groupement alcoxy et un silanol.



Oxolation: ce mécanisme se produit entre deux groupements silanols.



Dans le cas, par exemple, de la synthèse d'un verre de silice, on utilise un alcoxyde de silicium $Si(OR)_4$.

- Hydrolyse : $Si-OR + H_2O \Rightarrow Si-OH + ROH$ (par ex. $Si(OC_2H_5)_4 + 4 H_2O \rightarrow Si(OH)_4 + 4 C_2H_5OH$)
- Condensation : $Si-OH + RO-Si \Rightarrow Si-O-Si + ROH$ ou $Si-OH + HO-Si \Rightarrow Si-O-Si + H_2O$

La condensation est également une substitution nucléophile qui a pour conséquence soit une expulsion d'eau par réaction de deux groupes silanols, soit par le départ d'alcool par réaction entre un groupe silanol et un groupe alcoxy. Cette réaction de condensation permet la formation de ponts siloxanes qui constituent l'unité élémentaire de base du polymère inorganique.

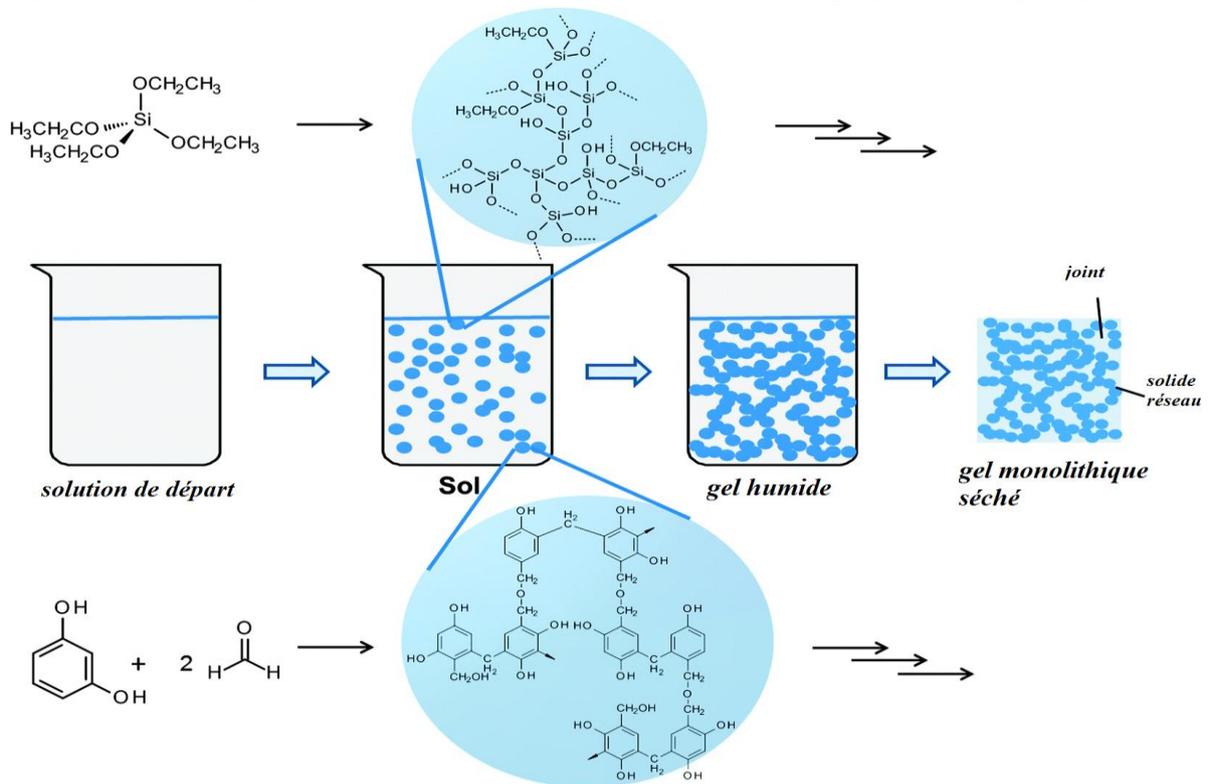


Figure II .2. Synthèse Sol-gel des matériaux monolithiques

II.7. Gélification et structure du gel :

Les réactions permettant l'obtention de ce matériau sont réalisées à température ambiante. Ces réactions conduisent aussi à la gélification et à la formation d'un gel constitué de chaînes M-O-M et dont la viscosité augmente au cours du temps. Ce gel contient encore des solvants et précurseurs qui sont toujours à leurs états initiales [17].

II.8. Paramètres influençant la cinétique des réactions :

Plusieurs paramètres influencent les réactions du procédé sol-gel, soient :

- La température
- Le taux d'hydrolyse
- Le pH

La température :

Intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation en augmentant les cinétiques de réaction, elle influence à la fois la préparation du sol, la formation du gel, et le vieillissement de la solution.

Taux d'hydrolyse :

Est défini par le rapport du nombre de moles d'eau par le nombre de moles du métal. Elle influence la prépondérance de l'une des réactions sur l'autre. Elle permet de choisir le type de produit final désiré : film, massif ou poudre.

Influence du pH :

Un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

- Pour un PH inférieur à 7, un fort taux d'hydrolyse favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.
- Pour un PH supérieur à 7, Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).

II.9. Vieillissement des gels :

La réaction qui entraîne la gélification ne s'arrête pas au point de gel ; elle se poursuit. L'ensemble de ce processus d'évolution du gel au cours du temps est appelé vieillissement.

Le vieillissement du gel se traduit par des modifications physico-chimiques qui ont lieu après la gélification. 3 processus peuvent se produire :

- la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- le mûrissement (processus de dissolution et de précipitation)
- la transformation de phase.

Lors du vieillissement du gel, on a entre autre ce que l'on appelle « synérèse », où le du matériau se rétrécit avec expulsion du solvant, du au phénomène de réticulation.

Outre la synérèse, on peut éventuellement obtenir un réseau plus ou moins dense sans solvant par le séchage du gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques.

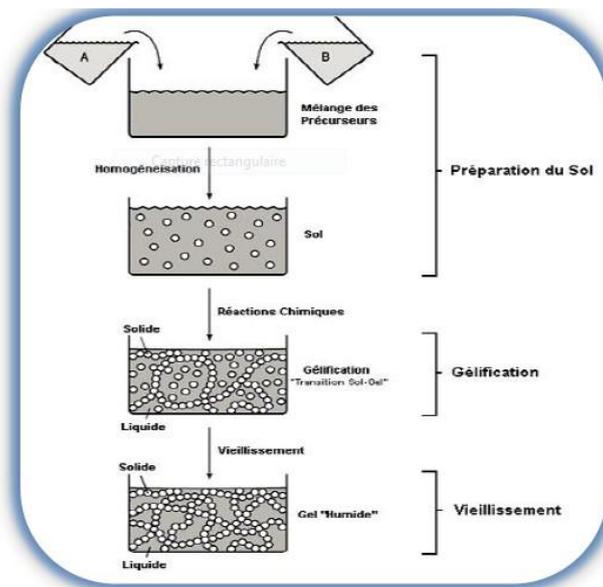


Figure II.3. Les différentes étapes de formation des gels [19].

II.10. Séchage des gels :

Une fois gélifié, le matériau subit le séchage dû aux forces capillaires dans les pores et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.



Figure II.4. Rétrécissement du gel

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

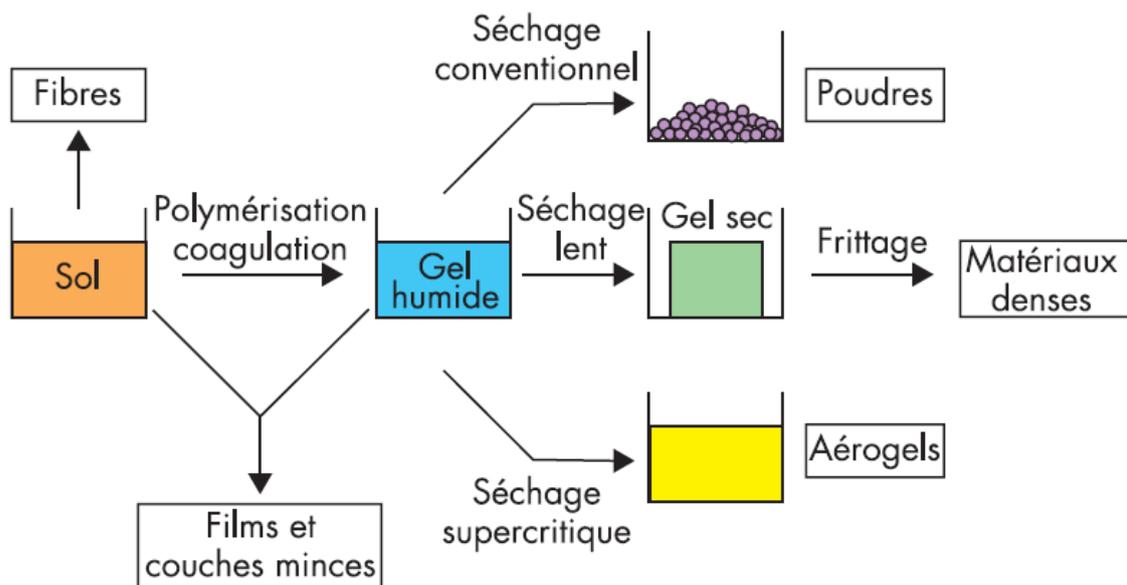


Figure II.5. Différents types de séchage [20]

Xérogels : séchage classique (température ambiante) :

Dans le but de densifier le matériau, on procède à un traitement thermique à température modérée sur « un xérogel », obtenu à partir de l'évaporation du solvant.

Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées.

Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du xérogel, donc la réalisation d'un matériau solide est difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau, c'est pourquoi l'étape de séchage du gel est très délicate.

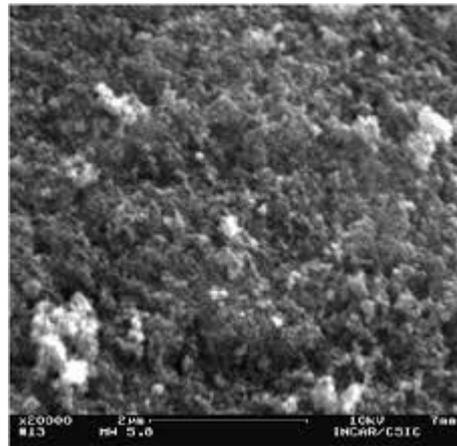


Figure II.6. Structure d'un xérogel

Aérogel : séchage en conditions critiques (utiliser un autoclave) :

L'aérogel, n'ayant subi aucune densification, est formé lors de l'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques.

On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles.

Le passage du « sol » au « gel », dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.



Figure II.7. Structure d'un aérogel

Les xérogels sont généralement plus denses que les aérogels.

À partir d'une même solution et en fonction du mode de séchage du gel, le matériau final prend des formes très différentes : matériaux denses ou massifs (monolithes de verres ou de céramiques), poudres, aérogels (séchage supercritique), fibres, composites, gels poreux ou membranes, et, bien entendu, films ou couches minces.

II.11. Avantages et inconvénients du procédé sol-gel :

Le procédé sol-gel présente plusieurs avantages pour élaborer[21]:

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

Trois phénomènes gênants peuvent être rencontrés lors de la densification d'un gel sec[21]:

1. Coût des précurseurs alcoxydes élevé.
2. Fissuration du gel : elle provient de l'expansion de la vapeur de l'eau (ou du solvant) dans les pores du gel pendant le chauffage.
3. Carbonisation du gel : un chauffage brutal du gel organométallique entraîne un dépôt de carbone à l'intérieur même de celui-ci. Les produits de la combustion de l'alcool et de l'oxydation ménagée des radicaux organiques résiduels (CO₂ et CO), interagissent sous certaines conditions pour donner un dépôt de carbone.
4. Moussage du gel (bloating) : le gel devient comme une mousse et s'opacifie, du fait de la densification de la surface avant celle du cœur. Ceci résulte d'une fermeture prématurée des pores ouverts et par conséquent de l'emprisonnement des gaz à l'intérieur du gel.
5. Manipulation d'une quantité importante de solvants.

Pour éviter ces problèmes et obtenir des verres monolithiques et transparents, le traitement thermique doit être bien contrôlé, notamment la nature de l'atmosphère et la vitesse de chauffe

Chapitre III
PROCÉDURES
EXPÉRIMENTALES

Dans ce chapitre, nous allons décrire les différentes techniques expérimentales utilisées pour cette synthèse. Nous décrirons dans un premier temps le protocole expérimental permettant l'élaboration des xérogels de la silice SiO₂, puis nous détaillerons les différentes techniques d'analyse des poudres de la silice.

III.1. Protocole expérimentale :

Pour éviter toute contamination de nos échantillons, le nettoyage des récipients est nécessaire, pour cela en éliminant toutes les impuretés qui peuvent exister dans les récipients.

Le nettoyage se fait à l'aide des détergents, puis un nettoyage avec un alcool (éthanol), pour terminer un rinçage avec de l'eau distillée.

Après le séchage, les récipients doivent être conservés à l'abri afin d'éviter toute contamination.

III.2. Matériels utilisés :

- Pipettes (10mL, 1mL)
- Bêchers (1 de 80mL et 4 de 20mL)
- Barreau magnétique
- Un agitateur magnétique
- Des récipients bien propres
- Du para films pour éviter le contact avec l'air
- Papier aluminium

III.3. Produits utilisés :

Pendant notre élaboration on a utilisé des composés chimiques chacun avec ces proportions bien précises tels que :

- Un précurseur métallique, 8 ml Tétra éthyle-ortho silicate (TEOS).
- Un solvant, 5.1 mL de l'éthanol (C₂H₅OH).
- Hydrolyse, 3.2 mL d'eau distillée.
- Un catalyseur, 0.8 mL d'acide fluorhydrique (FH).

III.4. Elaboration de monolithique de la silice :

En utilisant une pipette on verse dans un bécher de 25ml, 8 ml du précurseur métallique Tétra éthyle-ortho silicate (TEOS) en ajoutant 5.1 mL de l'éthanol qui est le solvant.

Sous un agitateur magnétique, à vitesse constante, et pendant 10 min de temps, la solution devient homogène.

Sous agitation magnétique, on ajoute 0,8 mL de l'eau distillée dans le but d'amorcer l'hydrolyse.

Enfin La gélification de la silice étant lente, nous nous plaçons en conditions acides par ajout de 0,8mL acide fluorhydrique (FH) afin d'accélérer la condensation, puis onverse rapidement notre solution dans des boîtes pétries en plastique transparentes.

Après quelques minutes on constate des signes de gélification, onlaisse les échantillons en gel se sécher pendant quelques jours.

Après quelques jours de vieillissement de la solution, nous observonsl'apparition des précipitésdans la solution.

Un séchage très lent sert à limiter les contraintes que subit l'échantillon.

La figure III.2. Montre certains de nos échantillons de silice préparés.

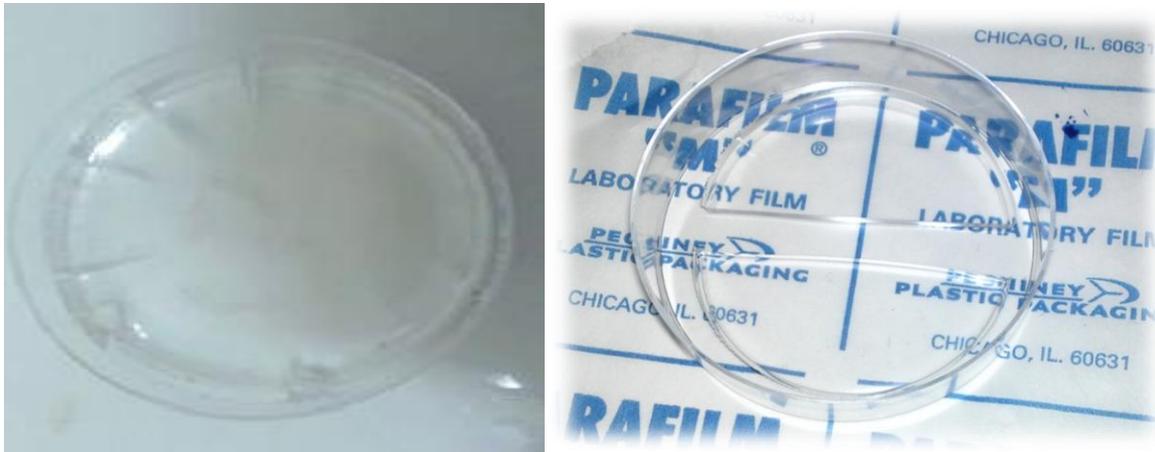


Figure III.1. Xérogel de silice (monolithe)

Pour les caractérisations de nos échantillons, les monolithes obtenus sont broyés à l'aide d'un simple mortier et la poudre obtenue est représentée dans la figure III.3.



Figure III.3 Poudre de la silice après broyage

III.4.1. Propriétés physico-chimiques de tétra éthyle-ortho silicate (TEOS) :

Le précurseur organométallique utilisé dans cette étude est le tétraéthyleorthosilicate (TEOS) vu les résultats obtenus et la qualité des verres élaborés. Le tableau III.1 regroupe les propriétés physico-chimiques de ce précurseur.

Tableau III.1. Propriétés physico-chimiques de Tétra éthyle-ortho silicate (TEOS)

<i>Formule</i>	<i>Si (C₂H₅O)₄</i>
<i>Appellation</i>	<i>Tétra éthyle-ortho silicate</i>
<i>Abréviation</i>	<i>TEOS</i>
<i>Masse molaire</i>	<i>288,33 g/mol</i>
<i>Température d'ébullition</i>	<i>168°C</i>
<i>Densité à 20°C</i>	<i>0.93 g/ml</i>
<i>Indice de réfraction</i>	<i>1,382</i>
<i>La forme</i>	<i>Liquide</i>
<i>La pureté</i>	<i>98.0 %</i>

L'utilisation de réactifs chimiques très purs garantit à son tour la pureté des matériaux synthétisés.

III.4.2. Propriétés des réactifs chimiques lors de la préparation des solutions :

Les réactifs et les produits chimiques utilisés pour la synthèse des monolithes de silice, en plus bien évidemment du précurseur, sont énumérés dans le tableau III.2.

Tableau III .2. Propriétés des réactifs chimiques lors de la préparation des solutions

<i>Réactifs</i>	<i>Formule</i>	<i>Masse molaire M (g/mol)</i>	<i>Température d'ébullition (°C)</i>	<i>Indice de réfraction</i>	<i>Densité à 25°C (g/ml)</i>
<i>Ethanol</i>	<i>C₂H₅OH</i>	<i>46,07</i>	<i>78</i>	<i>1,360</i>	<i>0,789</i>
<i>d'acide fluorhydrique</i>	<i>HF</i>	<i>20,00634</i>	<i>19,5</i>	<i>1,005</i>	<i>1,17-1.18</i>

III.5. Méthodes de caractérisation :

Nous avons vu dans la première partie de ce chapitre toute l'importance des nanomatériaux. La caractérisation précise de leur microstructure, qui influe fortement sur leurs propriétés, est particulièrement importante

Dans cette partie de ce chapitre, un détail des principes de base de différentes techniques d'analyse des poudres utilisées, les différents montages expérimentaux et le traitement des différentes données expérimentales sera exposé.

Les diverses techniques d'analyse des poudres utilisées sont:

- La diffraction des rayons X (DRX), pour la caractérisation structurale
- La microscopie électronique à balayage (MEB), pour la caractérisation morphologique des surfaces des échantillons.
- La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), nous permet de déterminer les groupements fonctionnels (formulaires) qui constituent notre échantillon.

III.5.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

Les propriétés structurales et microstructurales de xérogels, ont été caractérisées par diffraction des rayons X. En plus de la détermination des phases en présence, l'analyse du profil des raies de diffraction permet :

- l'analyse qualitative et quantitative de la matière à l'état condensé.
- Détermination de la taille et la forme des grains cristallisés

Nous allons présenter les montages utilisés respectivement pour l'étude des poudres et massifs.

III.5.1.1. Montage pour poudres et massifs :

Le montage de diffraction employé a été conçu et réalisé au laboratoire. Il est basé sur une géométrie Debye – Scherrer et équipé d'un détecteur courbe à localisation (Inel CPS 120, Curved Position Sensitive Detector) au centre duquel est positionné l'échantillon.

III.5.1.2. Définition de la DRX :

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux solides (aussi cristallins qu'amorphes) grâce à un diffractomètre illustré dans la (figure III.5.).

III.5.1.3. Principe de la DRX :

Le principe simplifié est le suivant: un faisceau de rayons X monochromatique incident est diffracté par l'échantillon à certains angles spécifiques, suivant la loi de Bragg.

L'enregistrement du signal par un détecteur adapté permet de visualiser les angles et intensités des pics de diffraction obtenus. L'indexation de ces pics est réalisée à l'aide de bases de données spécifiques permettant l'identification des composés en présence.



Figure III.3. Diffractomètre de laboratoire

L'utilisation de la technique de caractérisation usuelle de diffraction de rayon X est destinée à déterminer l'arrangement atomique d'une structure cristallisée.

La diffraction des rayons X donne des informations sur la structure cristalline. La longueur d'ondes des rayons X ayant le même ordre de grandeur que les distances, La diffraction a lieu lorsque la relation de Bragg est vérifiée (figure III.6.):

$$2 d_{(hkl)} \sin\theta = n\lambda$$

Avec :

$d_{(hkl)}$: Distance inter-réticulaire, distance séparant les plans d'indices (hkl)

θ : angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié(angle de Bragg).

n : Ordre de la réflexion.

λ : Longueur d'onde de faisceau de rayons X.

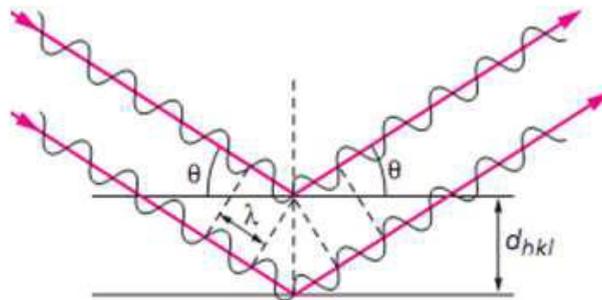


Figure III.4. Schéma représente l'application de la loi de Bragg.

III.5.2. *Microscopie Electronique A Balayage (Meb) :*

❖ *HISTORIQUE :*

La conception du MEB date de 1929, la première réalisation de 1938. Il a fallu attendre le début des années 1960 pour voir la première commercialisation, mais depuis la technique s'est considérablement développée et le MEB est maintenant considéré comme un outil standard en sciences des nanomatériaux. Dans le tableau III.3. On site les étapes du développement du MEB :

Tableau III.3. Principales étapes du développement du MEB

1897	Découverte de l'électron	J. J. Thompson
1924	La théorie de la Particule	L. de Broglie
1926	La lentille électromagnétique	H. Busch
1927	Démonstration de diffraction d'électrons	C. J. Davisson et L. H. Germer
1929	Description théorique de SEM	H. Stintzing
1932	Construction du premier microscope électronique (transmission)	M. Knoll et E. Ruska
1935	Mise en évidence de la théorie balayage au microscope électronique	M. Knoll
1938	Première SEM construit	M. von Ardenne
1939	Premier microscope électronique à transmission commerciale	B. von Borries et E. Ruska
1942	La production de lentille électrostatique SEM	V. K. Zworykin, J. Hillier et R. L. Synder
1956	La production de lentille électromagnétique SEM	K. C. A. Smith
1956	Microsonde à rayons X avec une sonde de balayage	V. E. Cosslett et P. Duncomb
1960	Détecteur d'électrons secondaires améliorés	T. E. Everhart et R. F. M. Thornley
début des années 1960	Première SEM commerciale	Cambridge Instrument Co., Ltd.
1971	La construction d'une tige avec une source d'émission de champ	A. V. Crewe et J. Wall

III.5.2.1. Principe Du MEB :

Le microscope électronique à balayage permet d'obtenir des images de surfaces de pratiquement tous les matériaux solides, à des échelles allant de celle de la loupe (x10) à celle du microscope électronique en transmission (x500.000 ou plus)

Un faisceau très fin d'électrons, monocinétique, balaie la surface d'un échantillon où se produisent des interactions détectées par un capteur qui contrôle la brillance d'un oscilloscope cathodique dont le balayage est synchronisé avec celui du faisceau d'électrons.

Un schéma général du microscope électronique à balayage est représenté sur la (figure III.7.) qui comporte deux parties distinctes : la colonne à gauche du schéma, l'écran cathodique à droite.

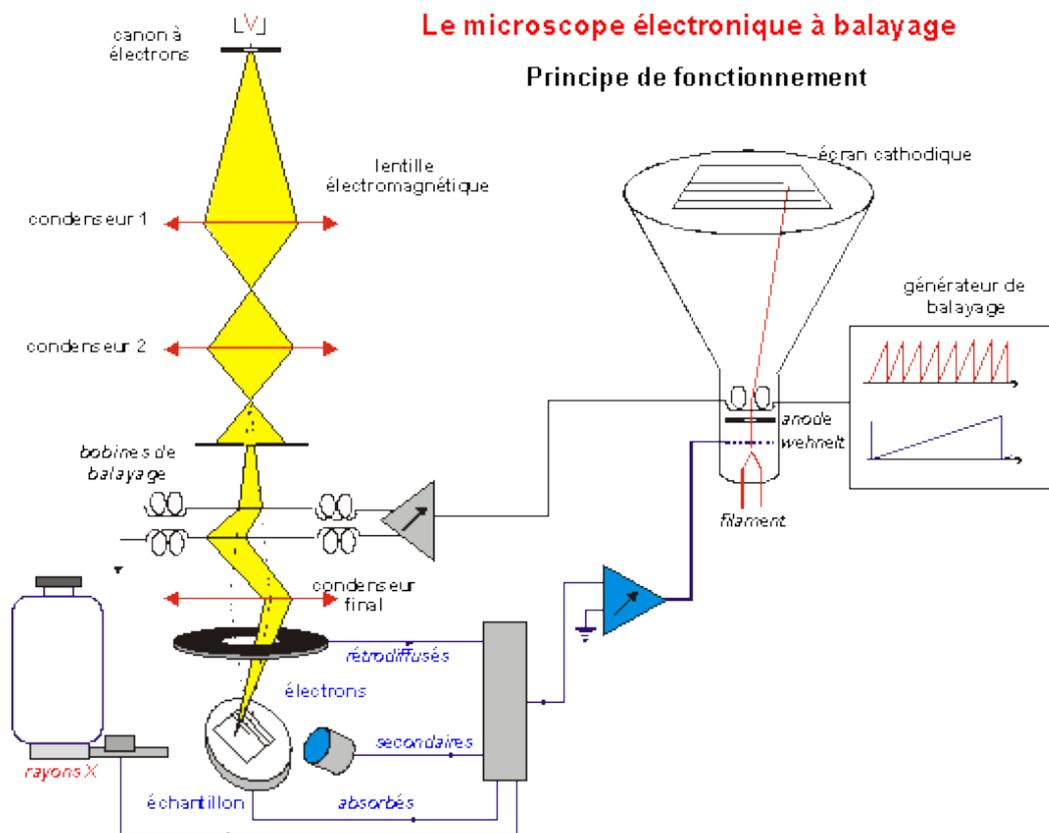


Figure III.5. Schéma de base d'un MEB

III.5.2.2. Création Des Images :

L'image MEB est une image reconstituée : une sonde, le faisceau d'électrons, balaye la surface de l'échantillon, un détecteur récupère de manière synchrone un signal induit par cette sonde pour en former une image, cartographie de l'intensité de ce signal.

Sous l'impact du faisceau d'électrons, il y a essentiellement :

- Les électrons rétrodiffusés, d'énergie comparable à celle des électrons incidents
- Les électrons secondaires, arrachés à la matière par les électrons incidents ou rétrodiffusés, d'énergie beaucoup plus faible.
- Les électrons Auger, de très faible énergie, ne pouvant être étudiés que dans des conditions d'ultravide - les photons visibles (cathodoluminescence) spécifiques de certains matériaux ou impuretés.
- Les photons X, donnant accès à l'analyse.
- Emission de photons UV-visible,
- Ecoulement d'un courant vers la masse

Tous ces signaux peuvent servir à former une image.

III.5.2.3. Caractérisation Du MEB :

- Utilisation simple, peu de contraintes pour la préparation de l'échantillon
- Grande profondeur de champ en comparaison avec le microscope optique (dans la gamme des grossissements où une telle comparaison peut être faite).
- Matériel assez courant malgré un coût relativement élevé.
- Très efficace pour la détection de défauts tels que trous, fissures...

III.5.3. Spectroscopie Infrarouge :

Le rayonnement infrarouge (IR) fut découvert en 1800 par Frederic Wilhelm Herschel. Ces radiations localisées au-delà des longueurs d'onde dans le rouge, sont situées entre la région du spectre visible et des ondes hertziennes. Le domaine infrarouge s'étend de 0,8 μm à 1000 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories :

- le proche infrarouge (0,8 à 2,5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}) ;
- le moyen infrarouge (2,5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) ;
- le lointain infrarouge (25 à 1000 μm soit 400-10 cm^{-1})

III.5.3.1. Fonctionnement Du Spectromètre FT-IR :

Un spectromètre FT-IR comporte essentiellement cinq parties :

- 1) Une source lumineuse
- 2) Un dispositif permettant de générer les interférences : l'interféromètre
- 3) Un compartiment échantillon qui permet d'accueillir plusieurs types d'accessoires (porte-échantillon) dépendant du mode de mesures utilisé (réflexion ou transmission).
- 4) Un détecteur ou capteur photosensible.
- 5) le convertisseur analogique numérique qui interroge le détecteur à des intervalles réguliers et transforme le signal analogique en un signal numérique manipulable par le système informatique.

Remarque : le spectromètre FT-IR peut comporter un ou plusieurs détecteurs, pouvant être de type :

- ❖ pyroélectrique comme les détecteurs DTGS (Deuterated Tri-glycine Sulfate) (figure III.9.)
- ❖ photoélectrique qui sont constitués d'un monocristal en alliage de mercure-cadmium-tellure déposé sur un support inerte (figure III.8.):

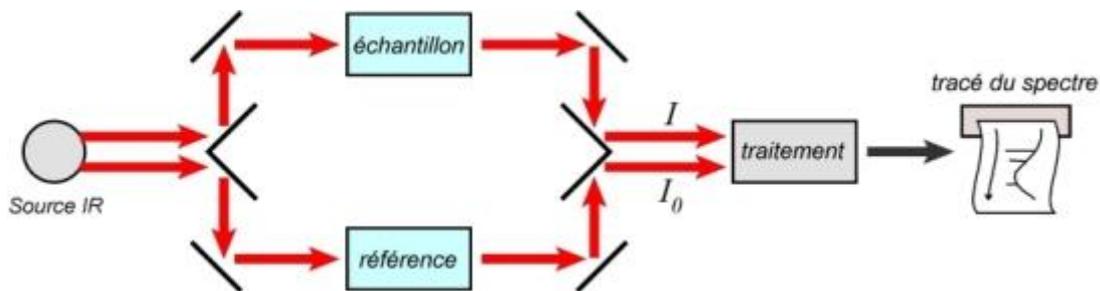


Figure III.6. Spectromètres à transformée de Fourier (FT-IR)

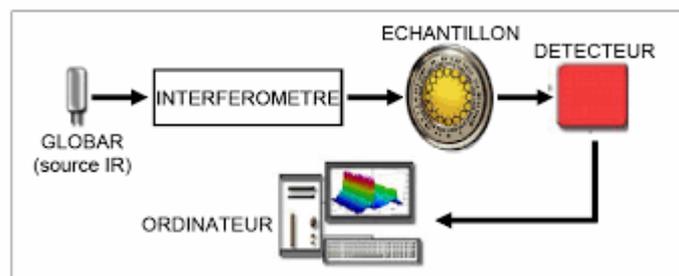


Figure III.7. Schéma de principe d'un spectromètre FT-IR

III.5.3.2. Génération Du Spectre FT-IR:

Le processus de génération du spectre de l'échantillon comporte 4 étapes:

- 1 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de référence sur le support porte échantillon.
- 2 - enregistrement d'un interférogramme simple-faisceau de l'échantillon.
- 3 - transformation de Fourier inverse des interférogrammes et opérations post-Fourier.
- 4 - calcul du spectre d'absorbance (ou de transmittance) à partir des spectres simple faisceau.

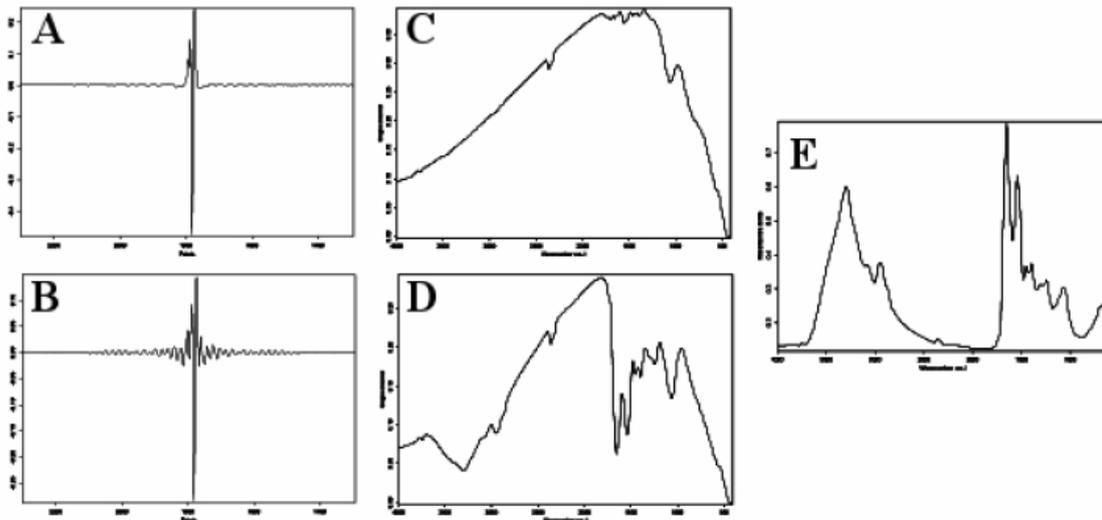


Figure III.8. Génération du spectre FT-IR

(A) Interférogramme de référence; (B) Interférogramme échantillon; (C) Spectre simple faisceau de référence ; (D) Spectre simple faisceau échantillon ;(E) Spectre en absorbance.

III.5.3.3. Avantages De La Spectroscopie FT-IR :

- Rapidité : ces mesures durent quelques secondes
- Reproductibilité et fiabilité
- Haute résolution spectrale
- Simplicité mécanique : la seule partie mobile de l'instrument est le miroir mobile.
- Sensibilité : la sensibilité est très largement améliorée, Il est possible d'effectuer des analyses quantitatives de grande précision avec ce type de spectromètre. (petites quantités)
- Possibilité d'identifier un échantillon aux différentes états (liquide, solide, gazeux)

III.5.3.4. Utilisation De Micro Spectroscopie FT-IR :

L'utilisation de cette technique s'est largement répandue dans un grand nombre d'industries donnant lieu à des applications analytiques très diverses : industrie agroalimentaire, industrie pharmaceutique, **domaines des matériaux** (polymères...), industrie pétrolière, industrie textile...

La micro spectroscopie infrarouge est le couplage entre un spectromètre IR et un microscope.

Cette technique permet d'utiliser les potentialités de la spectroscopie FTIR à l'échelle microscopique pour l'étude de microéchantillons (taille $\approx 10 \mu\text{m}$). Le rôle du microscope est de conduire le rayon IR de l'interféromètre à l'échantillon de manière colinéaire au chemin optique visible, sur une zone quasiment ponctuelle (quelques micromètres).

La (figure III.11.) Représente une image de spectrophotomètre infrarouge



Figure III.9. Image d'un spectrophotomètre infrarouge

Chapitre : IV

Résultats et Discussion

Dans ce chapitre, nous présentons les résultats de notre travail portant sur la caractérisation et l'élaboration d'un xérogel monolithique de la silice par voie sol-gel.

Nous allons commenter les résultats obtenus par les diverses techniques d'investigation présentées dans le chapitre précédent. Nous allons donc déterminer certaines propriétés de la silice monolithique élaborées par le procédé sol-gel toujours.

IV.1. Etude des propriétés structurales :

Iv.1.1. Caractérisation de l'échantillons par diffraction des rayons x :

La figure (figure IV.1.)Montre l'évolution du diagramme de diffraction des rayons X de la silice obtenue à partir de la solution d'alkoxyde de silicium après l'évaporation des composés organiques à la température ambiante [22].

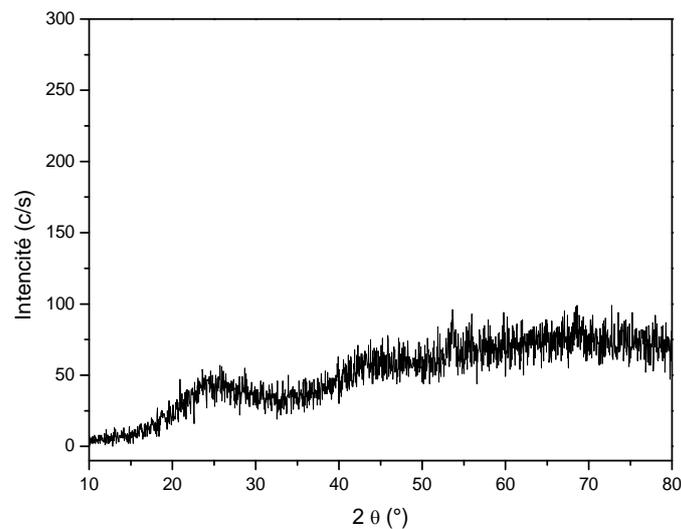


Figure IV.1. Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) de la silice monolithique

On remarque sur le spectre précédent qu'il n'y a aucun pic de diffraction, ce qui veut dire que la silice monolithique est de caractère amorphe. D'après la littérature, la silice monolithique se cristallise à des hautes températures (supérieur à 900 °C) [22].

IV.2. Microscopie électronique à balayage (MEB) :

La Micrographie du monolithique du xérogel de silice obtenue par le MEB, à différentes échelles, est représentée sur (la figure IV.2.) :

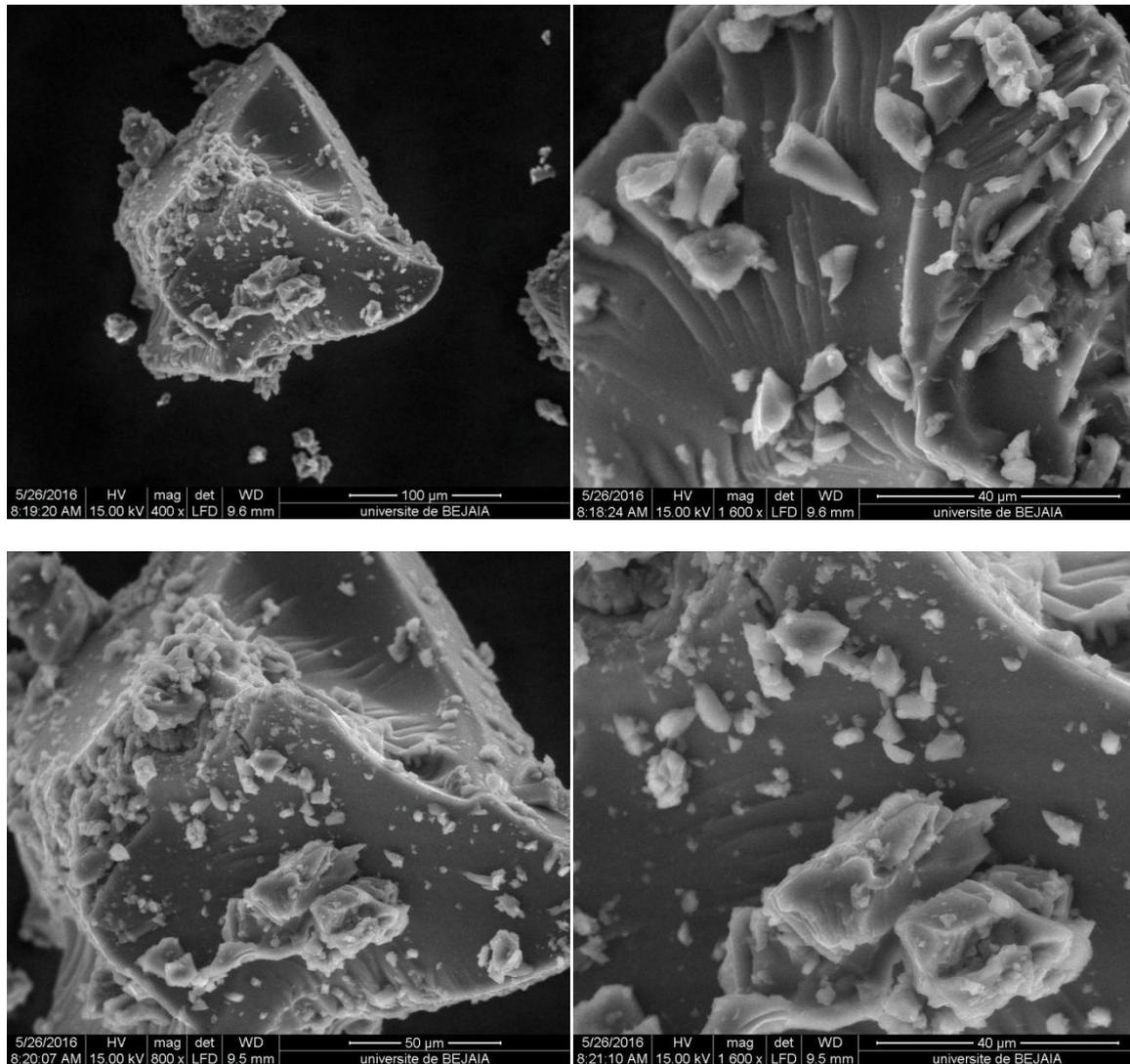


Figure IV.2. Image MEB de monolithe de silice

D'après les résultats du MEB, on constate que l'échantillon ne possède pas de structure bien définie.

Les images MEB montrent que l'échantillon de la silice n'est qu'un bloc monolithique massif.

Les facettes et les brides attachées (poussières) observées sont le résultat du broyage pour la caractérisation. Et les effets électrostatiques sont la cause de l'attachement de cette poussière aux particules macroscopiques [23].

IV.3. Analyse des spectres infrarouge (FT-IR) :

La plus part des fréquences et vibration des liaisons chimiques se trouvent dans le domaine Infra Rouge (IR) du rayonnement électromagnétique. Ainsi si on irradie une molécule par une onde électromagnétique dans ce domaine, il y aura une absorption de l'énergie incidente à chaque fois que la fréquence de celle-ci sera égale à une des fréquences de vibration de la liaison.

Les spectres de transmission pour l'IR sont obtenus par un balayage systématique, et chaque fréquence absorbée caractérise un mode de vibration d'un type de liaison.

Les xérogels élaborés ont été analysés par la spectroscopie infrarouge afin de mettre en évidence les différentes liaisons entre les molécules (voir figure IV.3.).

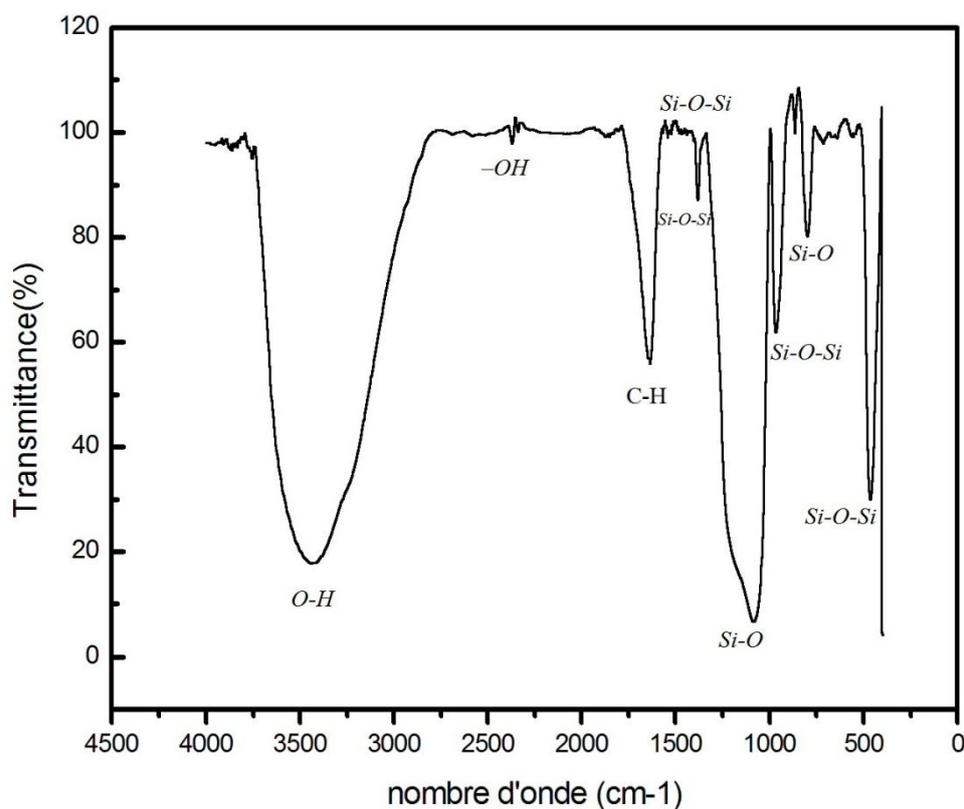


Figure IV.3. Spectres Infrarouge de la poudre (xérogel).

La figure IV-3 présente le spectre IR d'un monolithe de silice SiO_2 broyé. il permet d'observer plusieurs bandes, La première bande située au voisinage de 3440cm^{-1} qui est attribuée a la bande de vibration O-H de la molécule d'eau H_2O [24], La bande 2374cm^{-1} est due a la vibration d'élongation de groupement $-\text{OH}$ [24], celle de 1637cm^{-1} correspondent à la vibration de déformation de C-H [25], la bande qui correspond a la vibration transversal optique et longitudinal optique de Si-O-Si apparait a 1384cm^{-1} [26], Le pic intense à 1083cm^{-1} est assigné à la vibration d'élongation de la liaison Si-O dans un environnement de carbure [26], Le pic à 968cm^{-1} peut être attribuer à la vibration d'élongation asymétrique Si-O-Si du tétraèdre SiO_4 , le pic à 802cm^{-1} correspond à la vibration longitudinale optique de la liaison Si-O, la band 468cm^{-1} correspond au mode de déformation Si-O-Si.

Conclusion générale

Conclusion générale :

Le travail présenté dans ce mémoire a porté sur la préparation, l'élaboration et les caractérisations structurales et optiques de xérogel monolithique de la silice, l'élaboration est réalisée par voie sol-gel, qui est une méthode très simple, moins coûteuse, efficace et opérante à température ambiante, pour le xérogel notre choix a été sur la silice, cette dernière a été préparée en mélangeant le TEOS, l'éthanol et l'eau distillée sous agitation magnétique à une température ambiante. Quelques gouttes d'acides (HF) sont ajoutées pour favoriser la réaction d'hydrolyse. Après séchage à la température ambiante en as eu un bloc transparent.

L'échantillon obtenu a subi une série d'analyses de caractérisation telle que la DRX, le MEB, et le FT-IR.

Les résultats ont été prometteurs

La diffraction des rayons X des xérogels de SiO_2 a montré que notre échantillon est d'une structure amorphe.

La microscopie électronique à balayage (MEB) a confirmé que le bloc a bien été broyé donnant des facettes et des brides attachées (poussières) de 2 μm . Les images du MEB ont montré l'existence de deux particules aux deux échelles macroscopique et microscopique. Elle nous montre aussi l'apparition des charges électrostatiques qui empêchent les brides de s'éloigner de celles du macroscopique.

La spectrophotométrie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a mis en évidence les différents types de vibration propres aux xérogels et monolithes élaborés et a confirmé la réussite de la synthèse et la préparation de SiO_2 .

Cette étude, nous a permis de saisir que l'utilisation de la technique sol-gel permet de préparer de la silice à base des solutions chimiques. Il serait très intéressant à l'avenir de faire des recherches poussées sur l'optimisation des paramètres, les avantages et inconvénients, les coûts, les domaines d'utilisation... etc. Sans oublier de faire des études comparatives entre la méthode conventionnelle (sable) et la méthode sol-gel (solution chimique).

Résumé

Le travail présenté dans cette thèse a porté sur l'élaboration et les caractérisations d'un xérogel monolithique de la silice. L'élaboration est réalisée par voie sol-gel, qui est une méthode très simple, moins coûteuse, efficace et opérante à des températures ambiantes. Le xérogel monolithique de silice a été préparé en mélangeant le TEOS, l'éthanol et l'eau distillée sous agitation magnétique à une température ambiante. Quelques gouttes d'acides (HF) ont été ajoutées pour favoriser les réactions d'hydrolyse. Les échantillons obtenus ont subi une série d'analyses de caractérisation telle que la DRX, la MEB, et le FT-IR.

Cette étude, nous a permis de confirmer la réussite de l'élaboration, par la technique sol-gel, des xérogels monolithiques de silice.

Références
Bibliographiques

Références Bibliographiques

- [1] H. Erhart , itinéraires géochimiques et cycle géologique du silicium, DOIN Editeurs Paris, 1973.
- [2]B. Bolland, G. Barbotin, Defects in silica films, their nature theirproperties tire de instabilities in silicondevices, G.Barbottin et A.Vapaille, Elsevier editions, vol.1, p.104-149, (1986).
- [3]E.F.vansant P. van Der voort K. C. vrancken, Characterization and Chimical modification of the silica surface, studies in surface science and catalysis 93, 3(1995).
- [4] R. L. Mozzi, B. E. Wrrren, the structure of vitreous silica ,J.Appl.cryst. p.164,(1969).
- [5]Jacques Deferne ,, Presque tout sur le quartz, page 10, (2014).
- [6] R. Williams., le tridymite, phys. Rev.A . Vol.56 (9), p.140, (1965).
- [7]Z.A.Weinberg, W.C.Jonson ,M.A. Lampert, Determiation of the sign of the carrier transported across SiO₂ films on Si, Appl.phys.Lett. p.42.43,(1974).
- [8] Grant, R.W. (1967) New data on tridymite. Amer. Mineral., 52, 536{541.Tridymite Mineral Data Publishing, version 1.2, 2001.
- [9] Konnert, J.H. and D.E. Appleman the crystal structure of low tridymite. ActaCryst, 34,391-403 (1978).
- [10] HP. J. Structure and chemistry of the low-pressure silica polymorphs. In Silica: physical behavior, geochemistry and materials applications. Reviews in Mineralogy, N°29, Washington, D.C., p .1 - 40, (1994).
- [11] F. Peditto. "Photo polymerized micro- and nano-Composites: Interface chemistry and its role on interfacialadhesion". Thèse doctorat. Lyon: INSA de Lyon, 2004, 161 p.
- [12]Wenden H.E. Ionic diffusion and the properties of quartz, I. The direct resistivity, Amrican Mineralogist, vol. 42, p. 859- 888, (1957).
- [13] M.Caroline. Journal of Non-CrystallineSolids 279 119±125 (2001).
- [14] UsnarskiG.Caractères et conditions de gisement de deux quartz industriels. Clermont, Université de Clermont: p149, (1974).
- [15]C. Legrand-buscema, c. Malibert and s. Bach, thin solid films, 418,79-84, (2002).
- [16] C. J. Brinker, Sherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego,(1989).

- [17] K. Mouhli, K.Taraft, "élaboration des couches minces de ZnO et de ZnO:Al par le procédé sol-gel", mémoire DEUA, université de Bejaia (2010).
- [18] L. Novoselvo-SS, Svetlichny-,R, Simachev-VYU, The role of ozone in oxidizing reactifs when it interacts with the gases from thermal power stations: thermal-engineering, no. 8, p.442-444, (1988).
- [19] Aoudjit Farid, « synthèse et caractérisation des catalyseurs xérogels et aérogels à base de molybdène et de tungstènes leurs applications dans l'isomérisation des paraffines C5-C6 », thèse magister, Boumerdes 2008.
- [20] Ghazzal Mohamed Nawfal, "développement et validation d'un test pour déterminer les propriétés photo catalytiques de surfaces autonettoyantes : application aux couches minces de TiO₂", thèse doctorat, université Paul Verlaine de Metz (2008).
- [21] A.K. Zak, W.H.A. Majid, M.E. Abrishami, R. Yousefi, Solid State Sciences 251–256, 13.
- [22] D. JesuvathySornalatha, P . Murugakoothan, Characterization of hexagonal ZnO nanostructures prepared by hexamethylenetetramine (HMTA) assisted wet chemical method, Materials Letters 124,219-222, 2014.
- [23]D.D. Johnson Introduction to Engineering Materials ,Kluwer academic publishers, (2006).
- [24]V.S. Gurin, V.B. Prokopenko, A.A. Alexeenko, A.V. Frantskevich, Transformation of porous doped silica xerogels into multicomponent bulk amorphous monoliths with interesting optical properties, *J. Mater. Chem.* 149–152, 11 (2001).
- [25] H. W. Vander Marelet H. Beutelspacher, Atlas Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their Admixtures, Elsevier Scientific Publishing Company, (1976).
- [26] D.V. Tsu, G. Lucovsky, B.N. Davidson, Phys. Rev. B 40 1795 (1998).L.C. Klein, Sol-gel Optics: Processing and applications, Kluwer academic publishers,London (1994).