

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

UNIVERSITE de BLIDA 1

Faculté de technologie

Département de Génie de Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : GENIE DES MATERIAUX

**Synthèse et caractérisation des nanoparticules de
silice fonctionnelles à partir de fluide de coupe
par méthode sol-gel**

Présentées par :

Bettou Lamia.

Mohammedi CHafika

Encadrés par :

Dr. M. HECINI

Dr. S. AOUDJ

Année universitaire 2019/2020

Remerciements

On premier lieu, Nous remercions Dieu le tout puissant de nous voir donné le courage, la santé et la volanté de faire ce travail.

Notre profonde gratitude et nos sincères remerciements s'adressent à **Dr Hecini Mouna** pour son encadrement efficace, ses conseils précieux et sa patience. Un grand merci pour son enthousiasme constant, pour son énergie et sa bonne humeur. Merci beaucoup pour son temps surtout dans les semaines de rédaction. Merci d'avoir pris le temps de nos former.

Nos profonds remerciements vont aussi à notre Co-encadreur à l'université **Dr Aoudj Salah Eddine** pour ses conseils, sa gentillesse et son soutien tout au long de ce travail.

Nous remercions également les responsables successifs de l'équipe de centre de recherche scientifique semi conducteur pour l'énergétique.

Nous exprimons également notre gratitude à tout les professeurs et enseignants qui nous ont enseigné de la première année d'étude jusqu'à à la fin de notre cycle universitaire.

Dédicace

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma très chère mère ***Bendoumia Badiia***, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, je t'aime et je te souhaite une longue vie.

Mon cher père ***Mohammedi Yagoub*** paix à son âme

A mes chères sœurs ***Hassiba, Fatma et Saliha***

A mon cher frère ***Mohammed Zakaria***

pour leurs encouragements permanents et leur soutien moral.

A tous les membres de ma famille Mohammedi, Bendoumia, Channane.

A tous mes amis en particulier mes sœurs ***Laribi Nour Elhouda , Tiourguiouine Aldjia.***

A mon binome ***Bettou Lamia*** et sa famille .

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

A toute ma promotion.

Mohammedi Chafika

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

Mes parents :

Ma très chère mère **Berkane Razika**, qui a œuvré pour ma réussite, de par son amour, son soutien, tous les sacrifices consentis et ses précieux conseils, pour toute son assistance et sa présence dans ma vie, je t'aime et je te souhaite une longue vie.

Mon cher père **Rabah** qui n'a pas arrêté de m'encourager et de sacrifier pour que je puisse franchir tout obstacle durant mes années d'études, que dieu me le garde en très bonne santé.

A mes chers frères **Mohammed, Younes**.

A mes chères sœurs **Amel, Assia, Khadija**.

A mon fiancé **Mohamed** et à tout sa famille.

A mon collègue et ma sœur au travail **chafika**.

Les petits, **Ayoub, Wassim, Maysaa, Darin, Meriem, Dayaa, Solayman et Arwa**.

A tous mes amis en particulier mes sœur **Hafsa, Assia, Sadjiya, Dounia, hadjer, zineb et Ines, Manel, Mira, Amina**.

Bettou Lamia

Liste des figures

Figure 1.1 : La chaine de fabrication des modules photovoltaïques a partir du silicium grade solaire.....	03
Figure 1.2 : Gisement de la silice (a)sable , (b)quartz.....	04
Figure 1.3 : Procédé CZ de croissance, recristallisation du silicium en monocristal.....	05
Figure 1.4 : Four HEM de solidification , fabrication de lingot du silicium multi cristallin CRTSE-Alger.....	06
Figure 1.5 : Sciage du lingot du silicium par fil à diamant.....	07
Figure 1.6 : Machine de découpe HCT du CRTSE.....	08
Figure 2.1 : (a) Forme tétraédrique [SiO ₄] et(b) forme cristalline de la silice quartz (à droite).....	10
Figure 2.2 : Voie de synthèse de silice pyrogénée.....	12
Figure 2.3 :Réacteur plasma PECVD du CRTSE-Alger.....	13
Figure 2.4 : Différent voie de synthèse sol-gel.....	15
Figure 2.5 : Différents type de gel de silice.....	16
Figure 2.6 : Mécanisme d'hydrolyse acide proposé par Pohl et Osterholtz.....	19
Figure 2.7 : Hydrolyse baso-catalysée selon le mécanisme SN ₂	20
Figure 2.8 : Intermédiaire pentacoordonné.....	20
Figure 2.9 : Mécanisme faisant intervenir un intermédiaire biomoléculaire pentacoordonné.....	21
Figure 2.10 : Equilibre des silanols profanés en milieu acide.....	21
Figure 2.11 : Proposition de mécanisme de condensation des silanols en milieu basique.	21
Figure 2.12 :Evolution de la viscosité d'un sol, puis du module de cisaillement du gel résultant en fonction du temps au cours de la transition Sol-Ge.....	22
Figure 2.13 : Différent mode de séchage de gel.....	24
Figure 2.14 : Four tubulaire et four à moufle de CRTSE.....	25
Figure 2.15 : Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanols.....	26
Figure 2.16 : Principaux types de groupements silanols :[A]silanol libre ; [B] silanols vicinaux ou pontants avec B1silanol terminal et B2 silanols associés avec des liaisons hydrogène ; [C]autres types de silanol terminale : silanole terminal triblé ;	

[D]silanols géminés ;[E]interaction d'une molécule l'eau avec des silanols : eau physisorbée.....	26
Figure 2.17 : Fonctionnalisation des nanoparticules de silice et leurs applications...	30
Figure 3.1:(a) photo et (b) Schéma de principe d'un spectromètre à transformée de fourier.....	34
Figure 3.2 : Modes de vibration dans spectroscopie FTIR.....	34
Figure 3.3 : Microscopie électronique à balayage(CRTSE).....	35
Figure 3.4 : (a) Image de X'PERT PRO, Philips et (b) principe de Diffractomètre de Rayons-X	36
Figure 3.5 : Microscopie optique « Euromex Oxion OX.3030 » du CRTSE.....	37
Figure 3.6 : (a) Slurry neuf (PEG +SiC), (b) slurry usagé[(PEG+SiC+silicium+fragments métallique)].....	38
Figure 3.7 : Etape de préparation des matériaux de silice par voie sol-gel.....	39
Figure 3.8 : Protocole de dissolution alcaline.....	40
Figure 3.9 : Montage réactionnel de précipitation acide et gélification.....	43
Figure 3.10 : Protocole de préparation de gel de silice par Sol-Gel.....	44
Figure 3.11 : (a) L'étuve (b) le four de microonde utilisée pour le séchage.....	45
Figure 4.1 : Mélange de poudre (SiC + Si + Fer....).....	46
Figure 4.2 : DRX de la poudre (SiC , Si ,SiO ₂ ,fragment métallique).....	47
Figure 4.3 : Microanalyse EDS de la poudre.....	47
Figure 4.4 : filtration sous vide après lavage acide par HCL.....	48
Figure 4.5 : Diagramme pH-potentiel du système Fe-Cl -H ₂ O.....	49
Figure 4.6 : Diagramme DRX après élimination des fragments métalliques.....	49
Figure 4.7 : Imagerie MEB de la poudre (SiC + Si).....	50
Figure 4.8 : Solution de Na ₂ SiO ₃ + SiC avant la filtration.....	51
Figure 4.9 : Formation de gel et précipité de silice (hydrolyse + condensation)...	53
Figure 4.10 : Forme de silice humide à différents pH.....	54
Figure 4.11 : Formation d'hydrogel de silice.....	55
Figure 4.12 : Gel de silice après séchage classique.....	55
Figure 4.13 : Représentation de la formation de ménisque et de la pellicule de liquide à la surface d'un gel soumis à évaporation.....	56
Figure 4.14 : Formation d'un xerogel (pH basique et neutre) et d'un film xérogel (pH acide).....	57

Figure 4.15 : Microscopie optique de gel formé (a) milieu basique (b) neutre et (c) milieu acide.....

Liste des Tableaux

Tableau 2.1 : Propriétés des différentes silices.....	14
Tableau 2.2 : Etudes menées sur la méthode de Stober.....	18
Tableau 2.3 : Propriétés des silices obtenues par voie humide.....	27
Tableau 3.1 : Matériels utilisés.....	32
Tableau 3.2 : Produits chimiques et réactifs	33
Tableau 3.3 : Domaine d'étude de la dissolution alcaline.....	41
Tableau 3.4 : Matrice d'expérience.....	42
Tableau 4.1 : Matrice des réponses.....	52

Liste des Abréviations

AgNO₃ :nitrate d'argent.

BET:Theorie Brunauer Emmett.

CZ : CZockoralski .

CRTSE :Centre de recherche en technologie des semi conducteurs pour l'énergétique .

C:Carbone.

CO₂:dioxyde de carbone .

Cu :Cuivre.

DWS: Diamond Wire saw.

DRX: Diffractomètre de Rayons-X .

EDS: Energy Dispersive X-ray spectrometry.

Fe :Fer.

FTIR : Spectromètre infrarouge à transformée de Fourier.

FeO :Oxyde de Fer .

Fe₂O₃ :Oxyde ferrique .

J :Joule .

h :heure .

H :hydrogène.

HCl :acide chlorhydrique .

HEM :Heat Exchanger Method .

HcT: Procédé de sciage par multi-fils en acier .

H₂O :eau.

H₂: dihydrogène.

ISE : l'institut de recherche allemand Fraunhofer .

MEB : Microscope électronique à balayage .

m: mètre.

min:minute.

m₃: mètre cube.

MPa :Mega Pascal .

NaOH : Soude caustique.

Na₂SiO₄ :silicate de sodium .

O₂ : dioxygène.

PECVD : plasma enhanced chemical vapor deposition.

pH : Potentiel Hydrogène.

PEG: polyéthylène glycol.

sec:seconde.

Si :silicium.

SiC : carbure de silicium .

SiO₂ : Dioxyde de silicium.

SiO₄ :tétraèdre de silicium.

SiO : monoxyde de silicium .

SiN₄ :Nitrure de silicium .

TMOS :tétraméthoxysilane .

TEOS :tétraéthoxysilane.

Zn :Zinc.

ملخص

في صناعة الألواح الكهروضوئية يتم إنتاج كمية كبيرة من نفايات سائل القطع و التي تسمى ايضا الملاط اثناء تقنية قطع سبيكة السيليسيوم الى رقائق رقيقة . يحتوي الملاط المستخدم بعد القطع على كمية 40% من السيليسيوم على شكل كربون السيليسيوم ومتعدد تيلان جليكول كزبوت قطع . تمثل اعادة تدوير الملاط المحتوي على مواد سيليسيوم مكسبا كبيرا من الناحية الاقتصادية .

من اجل هذا تم انجاز عمليات الذوبان القلوي و الترسيب الحمضي لتحضير هلام السيليكات ومسحوق السيليس الدقيق. تم اجراء عملية الذوبان القلوي بواسطة هيدروكسيد الصوديوم لإنتاج محلول سيلييوم الصوديوم و الذي تم ترشيح كربون السيليسيوم منه، بعد ذلك تم تحضير هلام السيليكات و الجسيمات النانوية عن طريق ترسيب الحمض باستخدام حمضكلور الماء. أعتدنا على طريقة تصميم التجربة لتحسين المؤثرات المثلى التي تؤثر على كفاءة الذوبان القلوي وهي النسبة بين كتلة هيدروكسيد الصوديوم و كتلة الملاط ، درجة الحرارة و الوقت .

الطرق الفيزيائية المستعملة: حيود الاشعة السينية و المجهر الماسح الالكتروني والفحص المجهرية .

الكلمات المفتاحية: سبيكة السيليسيوم، كربون سيليسيوم، هلام السيليكات جسيمات السيليسيوم .

Résumé

Dans l'industrie photovoltaïque, une grande quantité de déchets de fluide de coupe appelé également « Slurry » est produite pendant la technique de découpe de lingots du silicium en fines plaquettes. Le slurry usagé après découpe contient environ 40% du silicium sous forme de perte, du carbure de silicium et du polyéthylène glycol comme l'huile de coupe. Le recyclage du slurry contenant des matériaux siliceux représente un gain considérable de point de vue économique.

Dans ce travail, des procédés de dissolution alcaline et de précipitation acide ont été réalisés pour préparer efficacement du xerogel de silice et des nanoparticules de silice (nanopoudre). Le processus de dissolution alcaline a été procédé par de l'hydroxyde de sodium pour produire une solution de silicate de sodium, à partir de laquelle le carbure de silicium a été séparé par filtration. Ensuite, les gels et les nanoparticules de silice ont été préparés par un procédé de précipitation acide utilisant de l'acide chlorhydrique. L'optimisation par la méthode de plan d'expérience a été adoptée pour optimiser les paramètres optimaux affectants l'efficacité de la dissolution alcaline, à savoir le rapport massique NaOH/slurry, la température et le temps. Des caractérisations par DRX, MEB-EDS et microscope optique ont été effectuées

Mots clés : *lingot du silicium, rejet slurry, SiC, silica gel, nanoparticule, sol-gel*

Abstract

In photovoltaic industry, large amount of cutting fluid “slurry” wastes were produced during the wafer slicing process of silicon ingot into wafers. The slurry waste after slicing contains 40% of lost silicon, silicon carbide and polyethylene glycol cutting as oil. Recycling this slurry containing silica materials represents an economical method to manage this waste.

In this study, alkali dissolution and acid precipitation processes were utilized to prepare silica xerogel and silica nanoparticles (nanopowder) effectively. The alkali dissolution process was carried out by sodium hydroxide to produce sodium silicate solution, from which SiC was separated by filtration. Afterward, the silica particles were prepared by acid precipitation method using hydrochloric acid. An experimental design method was used to optimize the process variables affecting the dissolution efficiency, namely mass ratio of NaOH/Slurry, reaction temperature and reaction time, and to determine the optimal conditions. Characterizations by DRX, SEM-EDS and optical microscope were carried out.

Keywords: *silicon ingot; slurry waste; SiC, silica gel, nanoparticle, sol-gel.*

Table des matières

Remerciements	
Dédicace	
Résumé	
Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre 1 : silicium photovoltaïque	
1.1. Energie photovoltaïques.....	3
1.2. De la silice au silicium.....	4
1.3. Recristallisation du silicium cristallin.....	5
1.3.1. Silicium monocristallin.....	5
1.3.2. Silicium multi-cristallin (poly cristallin).....	6
1.4. Méthodes de sciage de lingot du silicium (du lingot aux wafers)	7
1.4.1. Procédé de sciage par multi-fils à diamant (diamond wire saw) (DWS).....	7
1.4.2. Procédé de sciage par multi-fils en acier.....	8
1.5. Impact environnementale du slurry et valorisation du silicium	9
Chapitre 2 : nanoparticule de silice	
2.1. La Silice	10
2.1.1. Les silices naturelles.....	10
2.1.2. Les silice synthétique.....	11
2.2. Voies de synthèse de la silice.....	11
2.2.1. Synthèse par voie thermique.....	11
2.2.1.1. Fumée de silice.....	11
2.2.1.2. Silice pyrogénée ou de pyrohydrolyse.....	12
2.2.1.3. Couche minces de silice.....	12
2.2.2. Synthèse par voie humide.....	13
2.2.2.1. Silices précipitées.....	13
2.2.2.2. Gel de silice (silicagel).....	14
2.2.2.3. Sols de silice (silice collloïdale).....	14
2.3. Synthèse de gel de silice par voie Sol-Gel.....	15
2.4. Composition du mélange initiale.....	16

2.4.1. Choix du précurseur.....	16
2.4.1.1. Précurseurs synthétiques.....	16
2.4.1.2. Précurseurs naturels.....	17
2.4.1.3. Précurseurs à base de déchet industriel.....	17
2.4.2. Choix de catalyseur.....	17
2.5. La synthèse de gel et nanoparticules de silice.....	17
2.5.1. La chimie du silicium Si(IV) en solution aqueuse.....	18
2.5.2. Réaction d'hydrolyse.....	19
2.5.2.1. Hydrolyse « acide ».....	19
2.5.2.2. Hydrolyse « basique ».....	19
2.5.3. Réaction de condensation	20
2.5.3.1. Condensation acido-catalysée	21
2.5.3.2. Condensation des silanols en milieu basique.....	21
2.6. Gélification et croissance de gel.....	22
2.7. Vieillessement de gel.....	23
2.8. Mode de séchage de gel.....	23
2.9. Stabilisation et densification des gels.....	24
2.10. Propriétés de silices.....	25
2.10.1. Les propriétés de surface des silices.....	25
2.10.2. Propriétés physiques de la silice.....	27
2.10.3. Propriétés acido-basiques et stabilité en milieu aqueux.....	28
2.11. Aperçu sur la fonctionnalisation des nanoparticules de silice.....	29

Chapitre 3 : Protocoles expérimentaux

3.1. Matériels et méthodes.....	32
3.1.1. Matériels utilisés.....	32
3.1.2. Produits chimique et réactifs.....	33
3.2. Méthodes et technique de caractérisation	33
3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier.....	33
3.2.2. Microscope électronique à balayage MEB/EDS.....	35
3.2.3. Diffractomètre de rayons-X.....	35
3.2.4. Microscope optique.....	36
3.2.5. Analyse BET de surface.....	37
3.2.6. Photomètre.....	37

3.3. Procédure expérimentale.....	38
3.3.1. Composition du slurry.....	38
3.3.2. Elimination des fragments métalliques.....	38
3.3.3. Préparation de matériau de silice.....	39
3.3.3.1.formation d'un sol : mise en solution des précurseurs Na_2SiO_3	39
3.3.3.2. Gélification	42
3.3.3.3. Mode de séchage.....	45
Chapitre 4 : Résultats & Discussions	
4.1. composition du slurry usagé destinée à la synthèse de Na_2SiO_3	46
4.2. Elimination des fragments métalliques.....	47
4.3. Synthèse de précurseur Na_2SiO_3	51
4.4. Synthèse de gels de silice à partir de solutions de silicate alcalin.....	53
4.5. Séchage de la silice.....	55
Conclusion générale	59
Références bibliographiques	

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Demain, les nanotechnologies feront sûrement partie de notre quotidien et les grands domaines d'applications tels que l'électronique, la médecine, l'environnement et l'optique seront largement concernés par le développement de « nano-objets ». Actuellement, les nanobiotechnologies, spécialement consacrées à la biologie, à la médecine et à la pharmacie connaissent un essor important. Les progrès se situent dans trois domaines : le diagnostic (mieux identifier in vivo et in vitro), les soins (notamment la vectorisation de médicaments) et la compensation des déficits (neuroprothèse, ingénierie tissulaire...) [1].

Plus que jamais, un des challenges du chimiste de synthèse reste de créer de nouveaux nanomatériaux. La silice est un support de choix pour de très nombreuses applications, tant en matériaux de structure qu'en matériaux de fonction. Les propriétés physiques et chimiques de la silice de synthèse, évoluant selon le mode de préparation, en font le polymère inorganique le plus utilisé comme le montre l'ampleur des travaux réalisés sur les silices modifiées. En effet, grâce aux groupements silanols présents à sa surface, la modification chimique de la silice est possible et, à ce jour, maîtrisée [2].

Le silicium est le matériau le plus utilisé dans les industries photovoltaïques et des semi-conducteurs. Le silicium cristallin subit différents processus de purification, recristallisation et découpage pour produire des plaquettes qui sont utilisées dans la production des cellules solaires. En 2017, environ 57% de la production mondiale a été réduite aux déchets de silicium lors de la découpe de lingots de silicium en plaquettes [3,4]. La technique de sciage multi-fils en acier engendre une perte massive en silicium de 45% mélangé avec du polyéthylène glycol (PEG), du carbure de silicium (SiC) et des fragments métalliques issus de l'acier du câble [3,4]. On a constaté que le slurry usagé affectait les performances de coupe et que sa gestion représente une économie potentielle qui récupère environ 40% de matériau silicium non utilisé. L'étape de recyclage du silicium grade solaire s'avère une tâche très difficile et coûteuse. Cependant, une des approches pour gérer les déchets du Si-wafer consiste à utiliser son silicium pur comme matière première pour la synthèse de gel et nanoparticules de silice.

Produire des matériaux à haute valeur ajoutée « les particules de silice fonctionnels » à partir du silicium récupéré suite au recyclage du slurry pour des applications à plus forte valeur ajoutée, étant l'objectif de notre étude.

Les particules de la silice ont été synthétisées par la méthode Sol-Gel selon le principe de Strober. La préparation d'un précurseur Sol-Gel à base d'un sel métallique, le silicate de sodium (Na_2SiO_3) à partir du slurry représente un gain économique. D'autres travaux dans ce sens ont été réalisés à partir des déchets industriels tel que, la balle de riz [5], la cendre de balle de riz [6], la cendre de paille de riz [7], la cendre de bagasse [8], la cendre de schiste bitumineux [9], les déchets de grains d'orge [10] et *Saccharomyces cerevisiae* [11]. Néanmoins, seuls deux travaux ont été réalisés dans ce sens, en 2015 par Ding et al et en 2018 par Shen et al [12,13].

Ce mémoire s'articule sur :

Une partie théorique qui contient :

Un premier chapitre consacré sur des notions bibliographiques, production du silicium photovoltaïque à partir de la silice en mettant l'accent sur l'origine du déchet de découpe qui a été utilisé dans ce travail comme matière première pour la synthèse des particules de silice. Un aperçu sur les techniques industrielles de préparation de lingot du silicium et procédé de sciage ont été citées dans ce chapitre.

Le second chapitre a été consacré à la synthèse de la silice à partir du silicium photovoltaïque, en mettant l'accent sur les types de silice et les différentes méthodes de synthèse, la compréhension de la méthode Sol-Gel : réaction et mécanisme, propriétés de la silice suivi d'un petit aperçu sur la fonctionnalisation de la silice.

Une partie expérimentale dans la quelle on a détaillé tous les protocoles expérimentaux.

Un dernier chapitre comportant l'ensemble de résultats, discussion et interprétations.

Ce travail se termine par une conclusion générale résumant l'essentiel des résultats obtenus.

Chapitre.1

SILICIUM PHOTOVOLTAÏQUE

1.1.Énergie photovoltaïque

L'énergie solaire photovoltaïque est une énergie électrique produite à partir du rayonnement solaire grâce à des panneaux ou des centrales solaires photovoltaïques. Elle est dite renouvelable, car sa source est considérée comme inépuisable à l'échelle du temps. Cette énergie résulte de la conversion directe de la lumière du soleil en énergie électrique par l'intermédiaire d'un matériau semi-conducteur comme le silicium. L'élément de base est la cellule photovoltaïque et le produit commercial s'appelle un module photovoltaïque. Les cellules sont reliées entre elles et constituent le module ou panneau photovoltaïque (Figure 1.1). En fonction de la puissance désirée, les panneaux eux-mêmes peuvent être assemblés pour constituer un "champ photovoltaïque". Relié au récepteur sans autre élément, le panneau solaire fonctionne "au fil du soleil", c'est-à-dire que la puissance électrique fournie au récepteur est fonction de la puissance d'ensoleillement. On peut également stocker l'électricité produite dans des accumulateurs pour pouvoir l'utiliser la nuit.

Le Centre de recherche en technologies des semi-conducteurs pour l'énergétique (CRTSE) réalise toutes les étapes de la fabrication de module photovoltaïques, à partir du silicium grade solaire (silicon feedstock) de haute pureté (99,999999%) jusqu'au produit fini, selon le schéma représenté sur la figure 1.1.

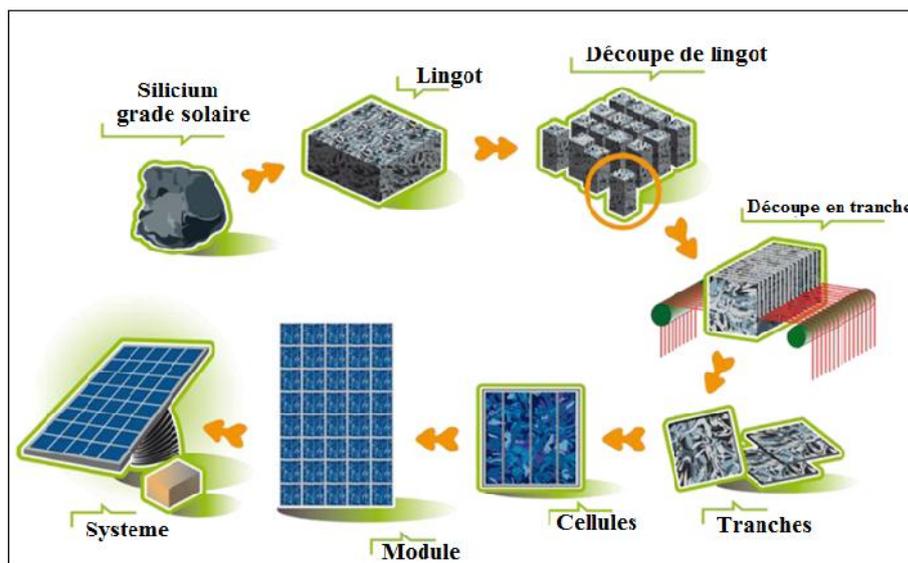


Figure.1.1 : La chaîne de fabrication des modules photovoltaïques à partir du silicium grade solaire.

1.2. De la silice au silicium photovoltaïque

En 2011, environ 87 % des installations photovoltaïques installées dans le monde comportaient du silicium mono ou multi cristallin. Bien qu'étant l'élément chimique le plus abondant sur terre après l'oxygène, le silicium ne peut être trouvé à l'état pur. Il doit donc être extrait de différents minéraux, comme la silice (dioxyde de silicium SiO_2) que l'on trouve notamment dans le sable et le quartz (Figure.1.2 (a ,b)), purifié, mis en forme puis dopé avant d'être utilisé. Toutes ces opérations ont un important coût énergétique.



Figure.1.2 : Gisement de la silice (a) Sable, (b) Quartz

Le raffinage du silicium consiste à séparer ces atomes dans un four, étape fortement consommatrice d'énergie. Elle permet d'obtenir du silicium liquide qualifié de métallurgique. La purification du silicium métallurgique par des procédés principalement chimiques fournit le silicium polycristallin [4,14] composé d'un grand nombre de petits cristaux, c'est-à-dire d'éléments « dont la structure atomique est ordonnée et périodique dans les trois directions de l'espace » [4,14].

Pour son utilisation dans l'industrie photovoltaïque, le silicium doit être davantage purifié. Il est pour cela fondu puis recristallisé en lingot destiné pour fabriquer des cellules photovoltaïques. Le silicium ne devient pur à 99,999999 % qu'après avoir subi différents traitements physiques et chimiques complémentaires. C'est en adaptant l'étape de la recristallisation, que le silicium va devenir soit monocristallin, soit multicristallin.

Différentes cellules photovoltaïques existent de nos jours. Elles sont classées en trois générations :

1. La première génération renferme des structures composées, monocristallin ou multicristallin du silicium, qui se différencie donc par le procédé industriel de fabrication des lingots.

2. La deuxième génération rassemble les cellules dites à couches minces
3. La troisième génération comporte toutes les autres technologies, cellules solaires à pigment photosensible (cellule de Grätzel), cellule à boîte quantiques...

1.3. Recristallisation du silicium cristallin

1.3.1. Silicium monocristallin

- Fabrication de lingot du silicium monocristallin par procédé Czochralski (CZ)

La fabrication du silicium monocristallin est réalisée selon le principe du procédé de Czochralski (Figure 1.3). Il consiste à mettre la matière première en fusion dans un creuset en quartz où elle est maintenue à l'état liquide, mais à la limite de la solidification, par chauffage. L'atmosphère est alors neutralisée grâce à l'injection d'argon, afin d'éviter tout problème d'oxydation. Un germe monocristallin présentant une orientation cristallographique connue est mis en contact avec le liquide, puis progressivement tiré vers le haut (vitesse de 1 mm/sec) et mis en rotation (30 tours/min). Du silicium liquide est alors entraîné à sa suite. Il va rapidement refroidir et donc se solidifier, tout en adoptant l'orientation cristallographique du précurseur. Il se forme ainsi un seul et unique cristal géant de forme cylindrique [4,14] (Figure 1.3).

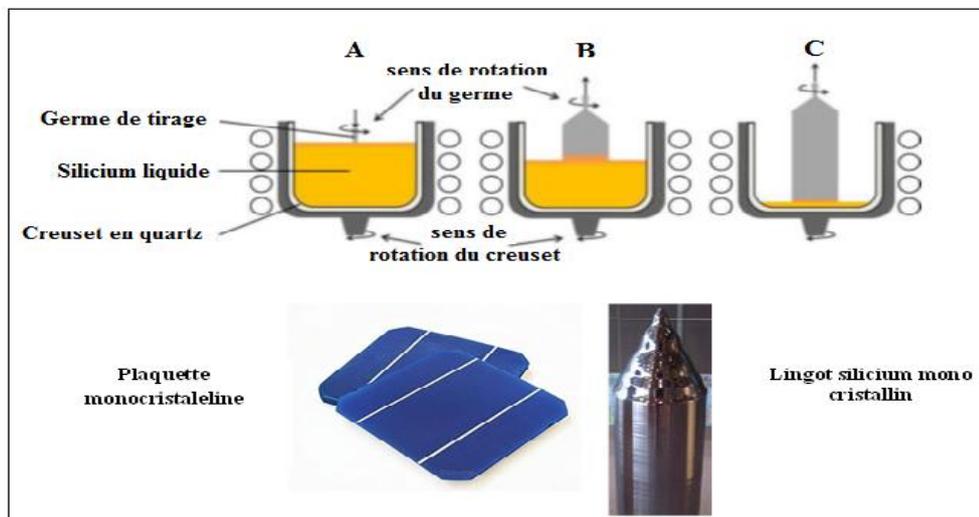


Figure 1.3 : Procédé CZ de croissance, recristallisation du silicium en monocristal.

1.3.2. Silicium multi-cristallin

-Fabrication de lingot du silicium multi-cristallin par solidification (Four HEM)

La fabrication du silicium multicristallin par solidification dirigée c'est la technique que le CRTSE adopte actuellement, son principe consiste à mettre du silicium dans un creuset en quartz recouvert d'une couche de nitrure du silicium (Si_3N_4) de manière à ce que la silice du quartz ne réagisse pas avec le silicium liquide. Il suffit de placer le silicium en fusion dans un creuset en graphite puis de la refroidir par le bas durant plusieurs dizaines d'heures par la méthode d'échangeur de chaleur HEM (Heat Exchanger Method). La solidification se fait donc de bas en haut, tout en causant l'apparition de plusieurs cristaux à gros grains dans la colonne permettant ainsi la formation de cristaux multicristallins de taille et d'orientation différente. Un lingot de forme parallélépipédiques de 75Kg est obtenu (Figure.1.4)

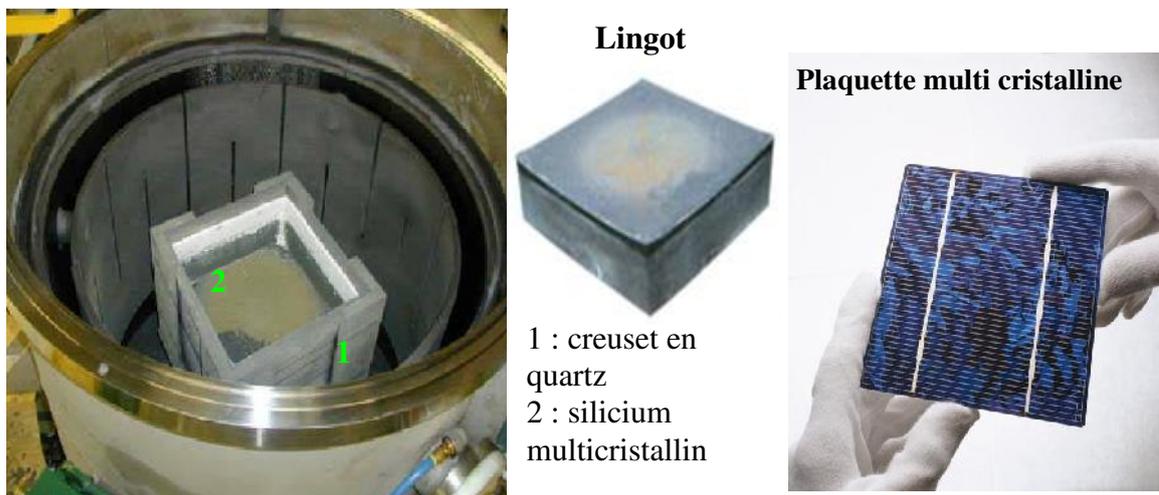


Figure.1.4 : Four HEM de solidification, fabrication de lingot du silicium multicristallin CRTSE-Alger.

Aujourd'hui, à l'échelle industrielle, les meilleurs rendements sont obtenus par des cellules à base de silicium monocristallin avec 26,7% tandis que les cellules à base de silicium polycristallin atteignent environ 15%. En 2017, l'institut de recherche allemand Fraunhofer ISE a battu son propre record et a réussi à atteindre un rendement de 22,3% avec une cellule solaire en silicium polycristallin. Cette réussite a été rendue possible grâce à l'utilisation d'un silicium très pur et à l'optimisation des étapes de cristallisation et de traitement des cellules. Etant donné que cette technologie représente environ 60% du marché mondial, c'est une avancée encourageante.

1.4. Méthodes de sciage de lingot du silicium (du lingot aux wafers)

Les lingots du silicium de forme cylindriques (monocristallin) ou parallélépipédiques (multicristallin) obtenus à l'issue de l'étape de croissance et solidification sont ensuite sciés en fines plaquettes « wafers » de 200-300 μm d'épaisseur. L'étape du sciage représente 10% du cout total du panneau solaire.

Deux méthodes principales de sciage de lingot sont utilisées et développées industriellement. La technique de sciage annulaire, qui est antérieure et en voie de disparition et la technique de sciage a fil multiples (fil à diamant, fil en acier) [15]. La technique de sciage par fil en acier étant la technique adoptée par CRTSE et l'outil de notre étude.

1.4.1. Procédé de sciage par multi-fils à diamant (diamond wire saw) (DWS)

Un «fil diamanté» est un outil utilisé pour découper des lingots de silicium en fines plaquettes. Il s'agit d'un outil de sciage filiforme fabriqué avec une fine corde à piano avec des granules de diamant fermement attachés et est plus fin qu'un cheveu humain (Figure1.5) [16]. Le DWS est une nouvelle génération de sciage, elle offre plusieurs avantages, notamment une perte du silicium moindre, un coût de découpe réduit et un plus grand respect de l'environnement par rapport au procédé par scie à fil en acier [17].

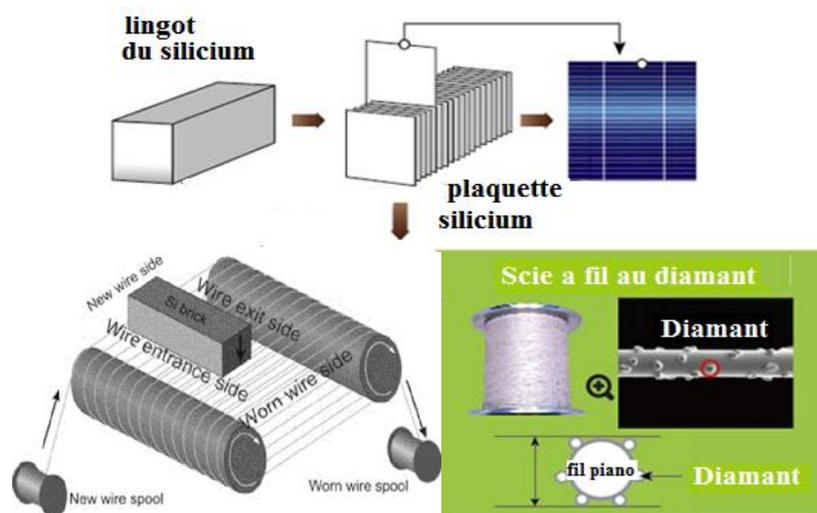


Figure.1.5 : Sciage du lingot du silicium par fil à diamant.

1.4.2. Procédé de sciage par multi-fils en acier

La technologie du silicium multicristallin choisie et développée par le CRTSE produit donc des lingots du silicium parallélépipédiques de 75 kg. La méthode de sciage adoptée actuellement est celle de la scie à par multi-fils en acier (Figure.1.6).

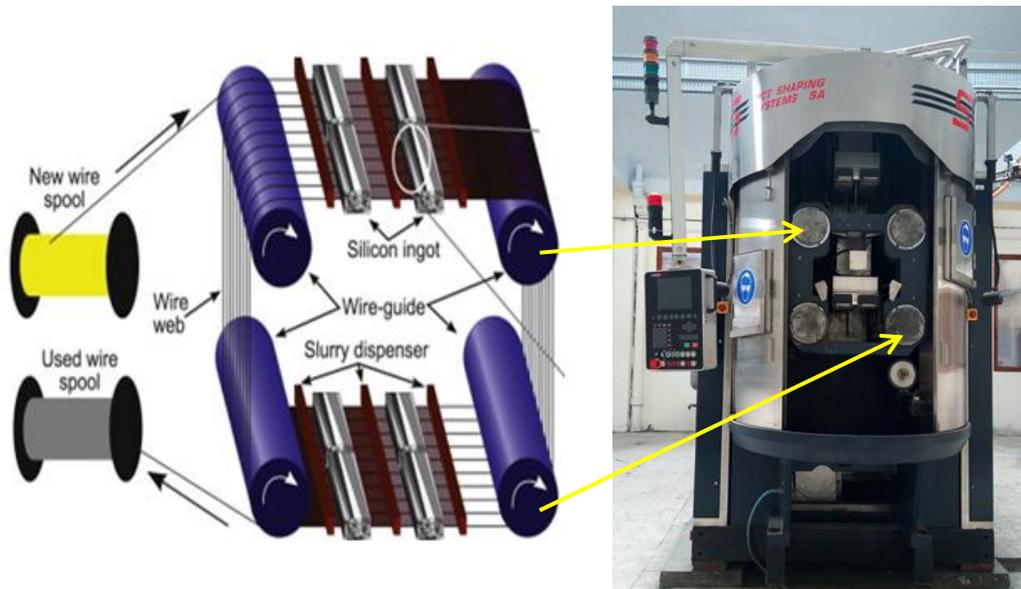


Figure.1.6 : Machine de découpe HCT du CRTSE.

Le principe de cette technique consiste à utiliser un fil d'acier de 0,2 mm de diamètre d'une épaisseur (120 à 140 μm), fourni par une bobine émettrice et réceptrice de fil enroulée plusieurs centaines de fois sur quatre guide-fils formant ainsi une nappe. Ce fil, entraîné à une vitesse d'une 10 m/sec sert de véhicule au mélange « slurry » [32 Kg PEG + 50kg SiC], densité 1.57, déversé sur la nappe de fil en abondance (débit 75 kg/min) par l'intermédiaire de six buses disposées de part et d'autre des assemblages qui coupe et rode le bloc de silicium qui traverse la nappe. Le SiC de grade F500, d'une taille moyenne des particules de l'ordre de 12 μm , sont emprisonnés entre le fil et le bloc de silicium, ils enlèvent ainsi des fragments de matière par divers mécanismes, fragments évacués ensuite par le slurry. La densité du slurry augmente au fur et à mesure de la découpe puisqu'il se charge en débris de silicium de densité 2,33 [3,4,14].

1.5. Impact environnemental du slurry et valorisation du silicium

Une perte massive de matière est obtenue par la technique du sciage par multi-fils en acier. Seulement 60% de la masse du lingot sont transformés en plaquettes, le reste (40)% étant sous forme de fines particules de silicium mélangés avec le slurry usagé difficilement récupérables). Ce qui représente un impact environnemental considérable.

La raison principale qui a motivée cette étude, réside dans le coût du matériau silicium et dans les difficultés d'approvisionnement à venir compte tenu de la forte expansion des secteurs consommateurs (micro-électronique, photovoltaïque, etc.). Il est donc nécessaire d'économiser le silicium soit par son recyclage soit par sa valorisation comme matière première pour produire des matériaux dans des applications à plus forte valeur ajoutée.

Chapitre .2

NANOPARTICULES DE SILICE

Dans cette partie le silicium photovoltaïque issu du procédé du sciage sera utilisé comme matière première pour la synthèse de matériaux de silice fonctionnels (Gel et nanoparticule de silice)

2.1. La silice

La silice un minéral très abondant dans l'écorce terrestre (55% en masse) de formule brute SiO_2 , constitué de tétraèdres $[\text{SiO}_4]$ liés par les sommets (Figure 2.1). La silice existe sous deux formes : naturelle ou synthétique.

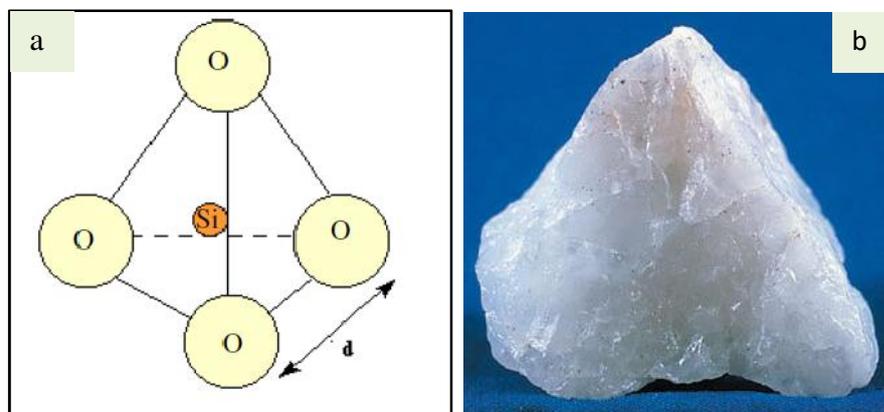


Figure 2.1 : (a) Forme tétraédrique $[\text{SiO}_4]$ et (b) forme cristalline de la silice Quartz (à droite).

2.1.1. Les silices naturelles

Les silices naturelles sont abondamment présentes à l'état naturel dans des minéraux tels que le quartz (sable, grès, granit, roches magmatiques.....), la tridymite ou la cristobalite ou amorphe, dans des plantes comme le bambou et le riz ou les organismes marins, par exemple les éponges et les diatomées. Il a été démontré que la silice soluble, même à l'état de trace, intervient dans le développement des mammifères. Elles existent majoritairement sous forme cristalline et présentent des arrangements différents selon la température et la pression. Dans les silices naturelles, on distingue le quartz (α et β) est la forme cristalline stable en dessous de 870°C , la tridymite est thermodynamiquement stable entre 870 et 1470°C et la cristobalite entre 1470 et 1713°C [18,19].

2.1.2. Les silices synthétiques

Les silices employées dans le cadre d'applications chimiques et physiques sont synthétiques et sont majoritairement produites sous forme amorphe. Leur intérêt majeur réside dans leur porosité, qui permet d'introduire une large surface à l'intérieur des particules. Elles ont ainsi une aire spécifique (de 30 jusqu'à 1500 m²/g) et une surface active beaucoup plus importante que les silices cristallines [18,19].

2.2. Voies de synthèse de la silice

Les propriétés des silices synthétiques dépendent de leur mode de fabrication. On distingue généralement les procédés par voie humide permettant d'obtenir la silice précipitée, le gel et le sol de silice, des procédés par voie thermique permettant d'obtenir la silice pyrogénée, la silice à l'arc et la microsilice. Ces silices, amorphes, ne présentent pas de risque élevé de silicose comme les silices cristallisées [19].

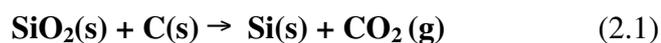
En 2016, la production mondiale de silices synthétiques (précipitées, pyrogénées, gels et sols) est de 3,2 millions de tonne. En 2018, la production de l'Union européenne était de 928 415 tonnes dont 230 587 tonnes en Belgique, 213 771 tonnes en Allemagne, 198 011 tonnes en France, 82 363 tonnes en Espagne, 16 350 tonnes en Italie.

2.2.1. Synthèse par voie thermique

2.2.1.1. Fumée de silice

La fumée de silice est un déchet industriel rejeté lors de la production du silicium ou de ses alliages (et plus particulièrement, le ferrosilicium). On compte environ 500 kg de fumée de silice produite lors de la synthèse d'une tonne de silicium.

Le silicium est produit à partir de la réduction du quartz par le carbone dans des fours électriques à arc (équation 2-1)[20].



Lors de cette synthèse, du monoxyde de silicium SiO gazeux se forme et s'oxyde à la sortie du four, ce qui produit des microbilles de silice de masse volumique faible. Ces microbilles peuvent être ensuite pressées pour obtenir des matériaux plus denses [21].

Utilisation industrielle : dans les bétons hauts performances, à des teneurs d'environ 10 %. Elle augmente la fluidité, la résistance à la compression (qui passe, à 28 jours, de 20-40 MPa à 60-120 MPa) et diminue la perméabilité. Les particules de fumée de silice réagissent avec l'hydroxyde de calcium libéré lors de l'hydratation du ciment en donnant un silicate de calcium hydraté faisant prise comme le ciment.

2.2.1.2. Silice pyrogénée ou de pyrohydrolyse

La silice pyrogénée, ou de pyrohydrolyse est produite dans une flamme de chalumeau oxyhydrique à partir du précurseur SiCl_4 (Figure. 2.2). Cette réaction se fait par des températures supérieures à 1000°C et donne des particules peu denses dont la surface spécifique est de $500\text{-}600\text{ m}^2/\text{g}$. La silice obtenue présente de haute pureté ($> 99,8\%$ en silice) et un faible caractère hydrophile (pas de microporosité).

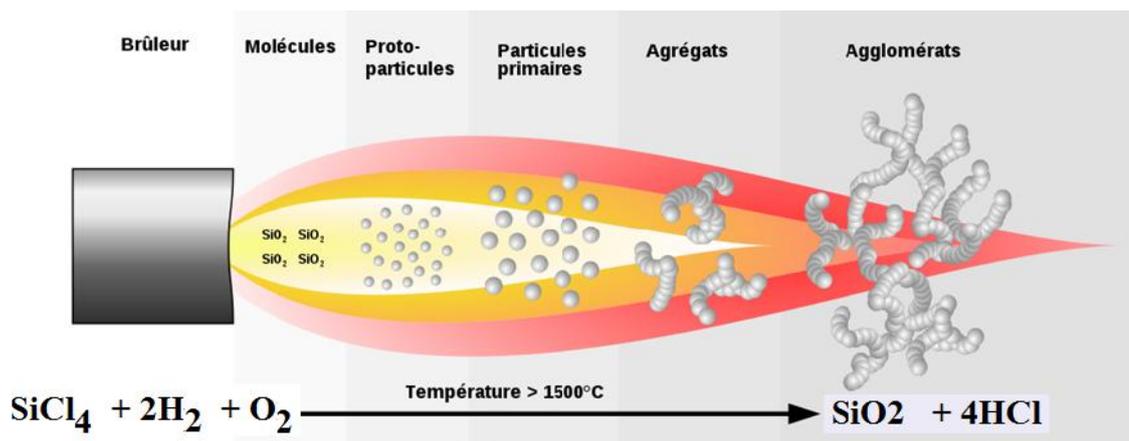


Figure 2.2 : Voie de synthèse de silice pyrogénée [22].

Utilisations industrielle : afin de renforcer les élastomères silicones et les résines PVC ainsi que comme additif dans les encres et les adhésifs. Elles sont également employées dans les industries agroalimentaires (additif E 551) et pharmaceutique pour épaissir les liquides ou faciliter l'écoulement des poudres et empêcher leur prise en masse.

2.2.1.3. Couches minces de silice

Des couches minces de silice sont obtenues par dépôt chimique dans un réacteur Plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition (PECVD)) [23]. Ce procédé permet

de déposer des couches minces de SiO₂ de l'ordre de 100 nm à partir de précurseurs gazeux, des couches homogènes et de haute pureté sont obtenues. (Figure 2.3).

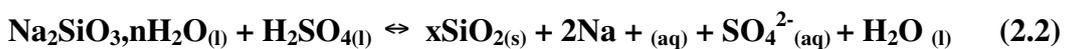


Figure.2.3 : Réacteur Plasma PECVD du CRTSE-Alger.

2.2.2. Synthèse par voie humide

2.2.2.1. Silices précipitées

Les silices précipitées représentent 80 % de la production mondiale de silice amorphes. Elles résultent de la réaction du métasilicate de sodium Na₂SiO₃ et d'un acide (sulfurique H₂SO₄ ou chlorhydrique HCl), selon l'équation (2.2)



Les Silices précipitées représentent, avec 2,3 millions de tonnes, environ 72 % de la production mondiale des silices amorphes synthétiques. Ces silices sont caractérisées par une grande porosité.

Utilisations industrielles : les silices précipitées sont principalement utilisées pour renforcer des élastomères (par exemple les semelles de chaussure ou les pneumatiques), améliorer les propriétés rhéologiques, polissantes et nettoyantes de certains dentifrices, fluidifier certains aliments comme le sel de table, le café et le sucre glace (propriétés anti-humidifiantes) et dans la fabrication de papier.

2.2.2.2. Gel de silice (silicagel)

La silice obtenue par voie de la chimie douce « sol-gel » est la plus étudiée dans la communauté scientifique. En effet, elle permet de synthétiser des silices amorphes aux surfaces spécifiques très élevées donc une surface d'échange plus importante et avec des tailles de particules, forme, structures et densités variables [25].

Utilisations industrielle : les gels de silice sont utilisés comme agent desséchant dans les laboratoires et comme abrasif et épaississant dans l'industrie des dentifrices et des cosmétiques

2.2.2.3. Sols de silice (silice colloïdale)

Ce sont des suspensions stables, dans l'eau, de particules quasi sphériques (de 10 à 100 nm de diamètre), de concentration en SiO_2 en général inférieure à 50 % en masse. Obtenus par passage d'une solution de Na_2SiO_3 sur des résines échangeuses de cations.

Utilisations industrielle : agent de polissage des plaquettes de silicium pour applications en microélectronique. Après coagulation, utilisés comme liant de produits réfractaires, précurseur pour la fabrication de fibres minérales de silice, support de catalyseurs, donnent des propriétés anti salissantes et antistatiques aux revêtements de sols ainsi que dans des textiles, clarifient des boissons et également incorporés comme charges dans les vernis et les peintures.

Dans notre cas on s'intéresse aux silices issues du procédé Sol-Gel (silices précipitée, gel de silice) préparé à partir de Na_2SiO_3 dans un milieu acide. La silice sol-gel permet d'accéder à des surfaces spécifiques plus élevées et donc d'avoir une surface d'échange plus importante pour une fonctionnalisation. Le Tableau 2-1 récapitule certaines données (taille, densité...) de la silice Sol-gel.

Tableau 2. 1 : Propriétés des différentes silices [20].

Type de silice	Surface spécifique	Taille	Masse volumique apparente(g/cm^3)	Hydratation	Porosité
Silices précipités	20-600	5-100nm	Elevée (1,9-2,1)	Hydratée	Poreuse
Silices Sol gel	300-1000	variable	variable	Hydratée	Poreuse

Il existe deux voies de synthèse sol-gel (Figure.2.4):

1- La voie inorganique ou colloïdale réalisée à partir de sels métalliques en solution aqueuse. Des particules colloïdales sont alors formées. La taille et le nombre de ces particules peuvent varier selon le pH de la solution et la présence de sels. Les gels sont ensuite formés par déstabilisation contrôlée de sels colloïdaux.

2- La voie alcoxyde ou polymérique est basée sur l'utilisation d'alcoxydes de silicium dans des solvants organiques. Elle permet le contrôle de la granulométrie, la surface spécifique, et la porosité.

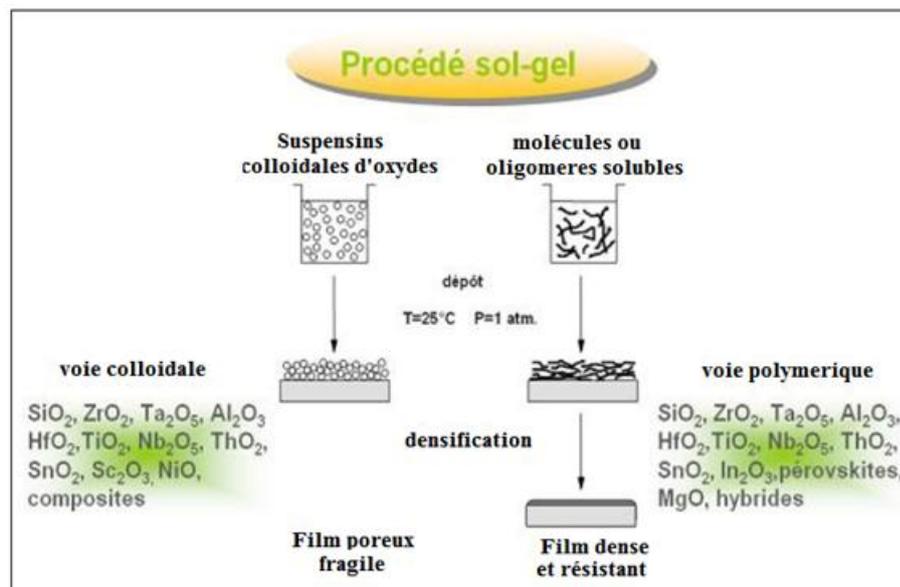


Figure.2.4 : Différentes voies de synthèse sol-gel.

2.3. Synthèse de gel de silice par voie Sol-Gel

Le procédé met en jeu un sol qui évolue vers un gel via un processus de gélification. L. Hench [26] distingue trois grandes voies de synthèse pour l'obtention du gel (Figure.2.5)

1. La première consiste à faire gélifier une solution de poudre colloïdale, on parlera de sol-gels colloïdaux.
2. La seconde comprend l'hydrolyse et la condensation d'un précurseur, étapes suivies d'un séchage hypercritique des gels. On obtient alors un aérogel.

3. La dernière reprend les étapes d'hydrolyse et de condensation, mais les étapes de séchage et de vieillissement sont menées à pression atmosphérique. Le gel obtenu est appelé xerogel .

Ces deux dernières techniques peuvent être regroupées sous le terme générique de sol-gels polymériques.

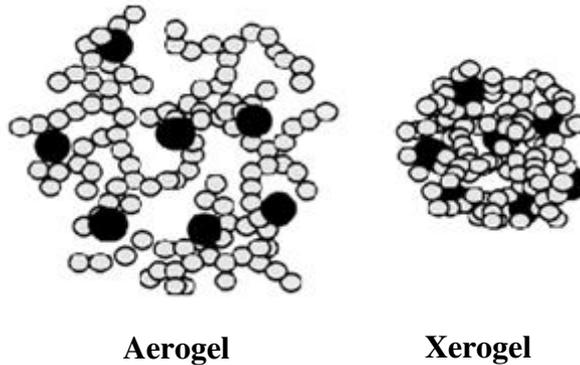


Figure 2.5 : Différents type de gel de silice.

2.4. Composition du mélange initial

Avant d'entamer, le mécanisme réactionnel qui aboutira à un gel de silice en commence par donner la composition initiale du mélange réactionnel. Il est commode et usuel de représenter le domaine d'existence du sol dans un diagramme ternaire eau-solvant-précurseur. D'autres facteurs doivent également être soigneusement ajustés, comme le choix du précurseur, le choix du catalyseur et du solvant.

2.4.1. Choix du précurseur

2.4.1.1. Précurseurs synthétiques

- Des composants phénoliques, essentiellement le résorcinol et le phénol, sont largement étudiés dans la production de gels organiques et de gels de carbone.
- Des composés silico-organiques, les tétraalkoxysilanes sont les plus utilisés, en particulier le tétraméthoxysilane (TMOS) et le tétraéthoxysilane (TEOS) [27]. Néanmoins,

ces produits sont toxiques et onéreux. Leur substitution par des produits naturels aurait un grand intérêt.

2.4.1.2. Précurseurs naturels

L'utilisation de précurseurs naturels pour la production de gels est de plus en plus souvent suggérée dans la littérature.

- Les premiers gels organiques à avoir été synthétisés à partir d'un produit naturel sont les gels de cellulose [28] et gels lignocellulosiques [29].
- La farine soja provenant de graines de soja broyées ainsi que les tanins, ont été utilisés comme matières premières pour la préparation de gels [30]

2.4.1.3. Précurseurs à base de déchet industriel

La préparation d'un précurseur tel que des sels métalliques (Na_2SiO_3) pour la synthèse de particules de silice à partir de différents déchets industriels a été étudiée dans plusieurs études. Les effluents industriels comprennent. Les balles de riz [5], les cendres de balles de riz [6], les cendres de paille de riz [7], les cendres de bagasse [8], les cendres de schiste bitumineux [9], les déchets de grains d'orge [10] et *Saccharomyces cerevisiae* [11]. Dans ce qui suit, et en rapport direct avec le travail effectué dans ce mémoire, un intérêt particulier a été porté aux déchets de découpe de lingot du silicium en plaquette [12,13]

2.4.2. Choix de catalyseur

L'utilisation d'un catalyseur est indispensable dans la mesure où le temps de la gélification sera réduit [31]. Plusieurs composés peuvent catalyser les réactions impliquées dans la gélification : la plupart des acides minéraux (HCl , H_2SO_4 ,.....) l'ammoniaque, mais aussi l'acide acétique, la potasse, les amines, certains oxydes et les alkoxydes de titane ou de vanadium.

2.5. La synthèse de gel et des nanoparticules de silice

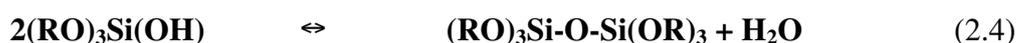
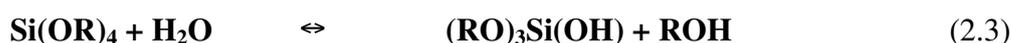
Dès 1968 W. Stöber [32] a décrit le mécanisme qui permet d'obtenir des gels et des particules de silice. Ce mécanisme a été largement repris et amélioré par d'autres chercheurs (tableau 2.2).

Tableau 2.2. Etudes menées sur la méthode de Stöber

Auteur	Année	T	v=Vitesse d'addition (cm ³ .min ⁻¹)	Concentration NH ₃ (mol.L ⁻¹)	Taux d'hydrolyse h	Taille des particules (nm)
W.Stober ³⁷	1968	22	-	0-8	4-750	50-200
H.T.Kim ¹⁸	2002	15-70	0.6-18	0.2-1	25-155	10-350
W.S.Kim ¹⁹	2004	22	3.33	0.2-1.8	1-1125	35-100
I.A.Rahman ²⁰	2006	45	-	0.63-6.3	14	90-250

W. Stöber [32] et ses collaborateurs ont mis au point cette méthode, qui consiste à synthétiser des nanoparticules de silice à partir des réactifs suivants : TEOS, eau, ammoniacque et alcool. Elle est basée sur l'hydrolyse et la condensation d'alkoxysilane (TEOS) dans l'éthanol en présence d'eau et d'ammoniacque comme catalyseur.

Les sols sont issus de l'hydrolyse d'alkoxysilane Si(OR)₄ (R = CH₃, C₂H₅, C₃H₇) ou de sels métalliques Na₂SiO₃ pour obtenir l'acide silicique Si(OH)₄ qui s'hydrolyse suivie de la condensation quasiment simultanée de deux silanols voisins pour aboutir à des groupements siloxanes.



Dans ce qui suit on va présenter quelques mécanismes proposés dans la littérature pour les réactions d'hydrolyse et de condensation. Il s'agit d'introduire quelques notions concernant la réactivité des espèces et les intermédiaires mis en jeu au cours de la gélification.

2.5.1. La chimie du silicium Si(IV) en solution aqueuse

La chimie du silicium et de ses oxydes est gouvernée par son état d'oxydation (+4) et son nombre de coordination (N=4).

L'attaque nucléophile sur le silicium est donc relativement moins favorisée, conduisant à des cinétiques plus lentes. En milieu acide ou neutre, le silicium forme un complexe aquo-

hydroxo $\text{Si}(\text{OH})_3(\text{OH}_2)^+$ [33]. En milieu alcalin, on observe majoritairement la forme basique oxo-hydroxo $\text{SiO}_2(\text{OH})_2^{2-}$. Entre ces deux extrêmes, on peut, selon la concentration en silicium, observer des espèces intermédiaires.

2.5.2. Réaction d'hydrolyse

L'hydrolyse a lieu par attaque nucléophile par l'oxygène de la molécule d'eau sur le silicium et aboutit à un échange de groupements hydroxyle ou à la substitution d'un ligand alkoxyde par une fonction hydroxyle. Le mécanisme a été mis en évidence par Khaskin [34]. La réaction d'hydrolyse est accélérée par l'ajout de catalyseur (acide minéral ou une base type ammoniacque). Dans la suite, on parlera de synthèse (gel) «acide» ou «basique».

2.5.2.1. Hydrolyse «acide»

Dans des conditions acides, la première étape de l'hydrolyse est la protonation de l'oxygène d'un groupement alkoxyde. Le silicium, entouré d'une moindre densité électronique et donc plus électrophile, est alors plus facilement attaqué par l'eau via une substitution nucléophile (S_N). Pohl et Osterholtz [35] proposent, par exemple un mécanisme de type $\text{S}_\text{N}2$ (Figure 2.6).

Lors de l'attaque de l'eau sur le silicium, la charge portée par l'alkoxyde protoné se trouve réduite. L'alcool devient alors un bon groupement partant. Dans ce mécanisme, on assiste à une inversion du tétraèdre.

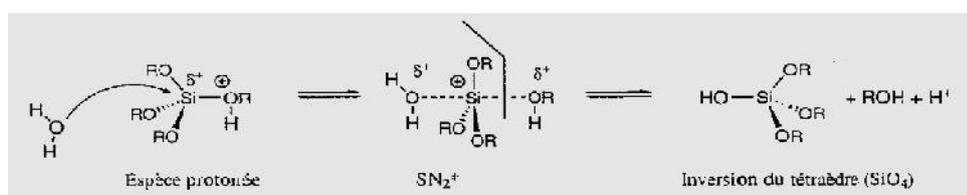


Figure 2.6 : Mécanisme d'hydrolyse acide proposé par Pohl et Osterholtz [35].

2.5.2.2. Hydrolyse «basique»

L'hydrolyse baso-catalysée commence vraisemblablement par la dissociation de la molécule d'eau de façon à produire le nucléophile OH^- . Une des possibilités est un mécanisme de type $\text{S}_\text{N}2$ où le groupement hydroxyle substitue l'alcoolate partant avec inversion de tétraèdre (Figure 2.7)

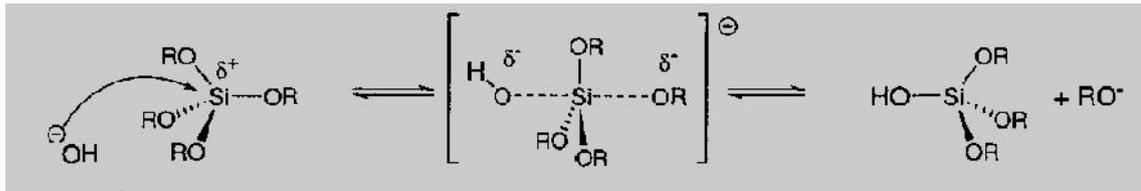


Figure 2.7 : Hydrolyse baso-catalysée selon le mécanisme SN2 [36].

Comme dans le cas de la catalyse acide, ce mécanisme dépend à la fois d'effets inductifs et stériques. Pohl et Osterholtz [35] proposent un mécanisme qui fait intervenir un intermédiaire pentacoordonné (Figure 2.9). En effet, contrairement au carbone, le silicium peut adopter des structures pentavalentes. L'hydrolyse a lieu grâce à un simple déplacement de charges sur l'anion alkoxyde représenté en figure 2.8

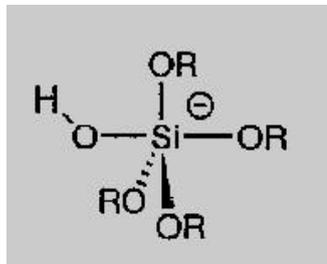


Figure 2.8: Intermédiaire pentacoordonné.

2.5.3. Réaction de condensation

La condensation des silanols implique, tant en catalyse acide que basique, la formation rapide d'un intermédiaire chargé, lequel résulte d'une réaction avec un proton (milieu acide) ou ion hydroxyde (milieu basique).

L'acidité des silanols résiduels est augmentée par la substitution d'un groupement O-H par un groupement O-Si. Cela explique la tendance des gros groupements substitués -agrégats résultant de condensations successives- à réagir avec des espèces plus petites et moins branchées.

Il apparaît ainsi que la vitesse de condensation inter-agrégats, qui est fonction du degré de substitution, sera intimement liée à la cinétique d'hydrolyse. La plupart des travaux sur le sujet font référence à des espèces intermédiaires constituées de composés où le silicium est penta- ou hexacoordonné. Par exemple, Okkerse [37] propose le mécanisme décrit en figure 2.9

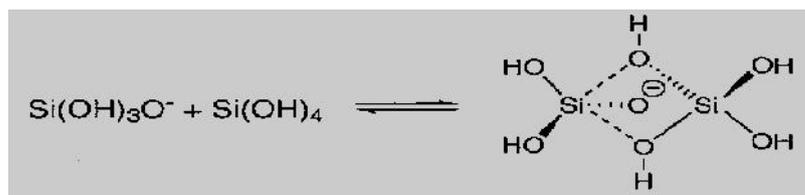


Figure 2.9 : Mécanisme faisant intervenir un intermédiaire bimoléculaire pentacoordiné [37].

Tout comme dans le cas de l'hydrolyse, les mécanismes et les cinétiques de la réaction de condensation sont fortement influencés par la nature acide ou basique du milieu réactionnel. De même, l'ajout d'un catalyseur de type acide de Lewis (métal de transition) est susceptible d'interagir avec les réactifs en présence et peut ainsi accélérer ou ralentir la condensation.

2.5.3.1. Condensation acido-catalysée

En milieu acide, la condensation met en jeu des silanols protonés (Figure 2.10) Dans la forme protonée, le silicium est plus électrophile, et par conséquent susceptible d'être plus facilement l'objet d'une attaque nucléophile. La condensation se fait donc plus favorablement entre espèces neutres et silanols protonés.



Figure 2.10 : Equilibre des silanols protonés en milieu acide.

2.5.3.2. Condensation des silanols en milieu basique

Elle fait intervenir l'anion $\text{Si(OH)}_j(\text{OR})_{3-j}\text{O}^-$. L'établissement de la liaison siloxane Si-O-Si se fait alors par substitution nucléophile (Figure 2.11)

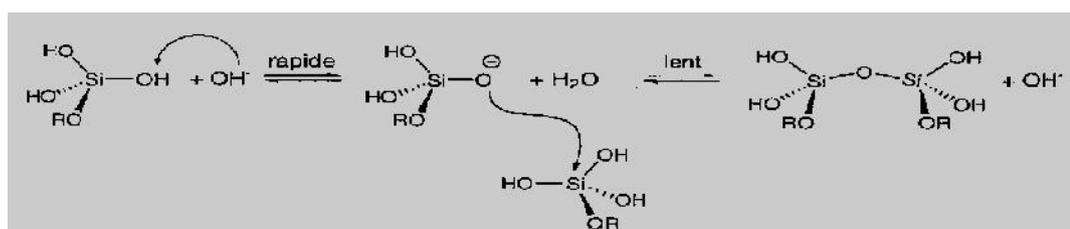


Figure 2.11 : Proposition de mécanisme de condensation des silanols en milieu basique.

Plusieurs travaux ont apporté la preuve expérimentale de l'influence du choix de certains paramètres (la température, la concentration et nature de l'alkoxyde précurseur, rapport d'hydrolyse (r), pH) sur la cinétique de la réaction et la gélification d'un sol [12,13].

- La température intervient dans les réactions d'hydrolyse et de condensation, elle influe à la fois la préparation du sol et le vieillissement de la solution.
- Le pH de la solution une catalyse acide accélère l'hydrolyse tandis qu'une catalyse basique augmente la vitesse de réaction de la condensation.
- Rapport d'hydrolyse (r) : le rapport d'hydrolyse (r) se définit comme le rapport du nombre de moles d'eau introduites dans le sol sur le nombre d'atomes de silicium en présence. Néanmoins, lorsque l'on augmente (r) en conservant un rapport (solvant/Si) constant, la concentration en silicate diminue du fait de cette dilution et la gélification est finalement plus lente. Par ailleurs, comme l'eau devra être éliminée au cours de l'étape de séchage, il convient d'ajuster au mieux son apport.
- La concentration et la nature de précurseur

2.6. Gélification et croissance du gel

Lors de la condensation des silanols, les oligomères produits vont s'aggréger pour former des chaînes plus longues ou plus ramifiées, qui vont elles-mêmes se réticuler pour produire un réseau tridimensionnel. A la fin de ce processus, on obtient un amas unique expansé dans la totalité du milieu réactionnel.

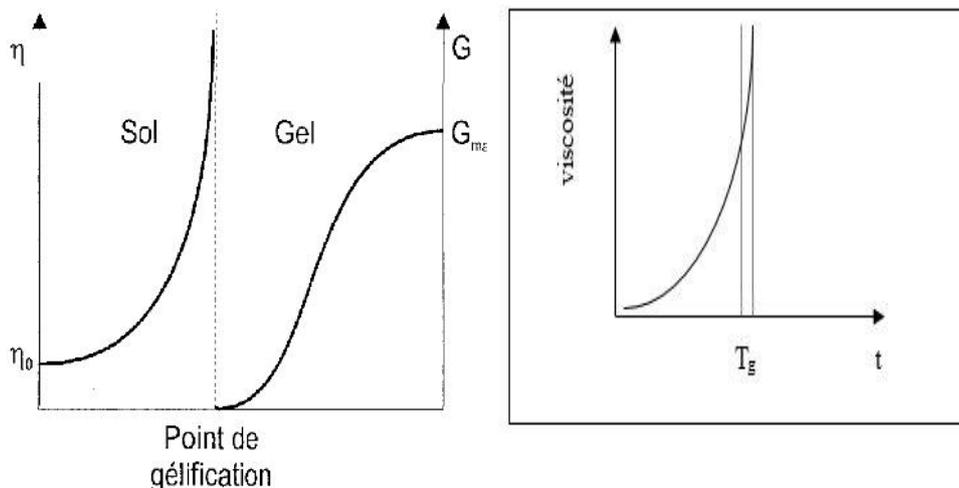


Figure 2.12 : Evolution de la viscosité d'un sol, puis du module de cisaillement du gel résultant en fonction du temps au cours de la transition Sol-Gel (T_g).

Du point de vue macroscopique, le sol, au départ parfaitement liquide, devient de plus en plus visqueux jusqu'à l'approche du point de gel (Figure 2.13), où la viscosité diverge rapidement. La formation du réseau solide provoque une discontinuité mécanique dans l'évolution du gel, et le gel solide se caractérise alors par son module de cisaillement.

2.7. Vieillissement de gel

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 :

- 1) la polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- 2) le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation)
- 3) la transformation de phase ou synérèse

Lorsque le gel vieillit, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant : on parle alors de « synérèse ». Indépendamment de la synérèse, il est possible de sécher le gel, soit en conditions atmosphériques, soit en conditions supercritiques. Dans les deux cas, on obtient un réseau plus ou moins dense sans solvant

2.8. Mode de séchage de gel

Le gel obtenu juste après la transition sol-gel est appelé hydrogel ou aquagel lorsque l'eau est utilisée comme solvant, ou alcogel lorsqu'un alcool est employé à la place de l'eau [38]. Les pores de gel sont saturés d'eau et/ou de solvant, de quelques produits résiduels n'ayant pu réagir, et éventuellement d'autres sous-produits de la polycondensation sol - gel. Ainsi, l'élimination de l'eau ou du solvant et de ces produits ne doit pas se faire immédiatement après la gélification. En effet, les réactions de polycondensation ne sont pas encore terminées, et donc la porosité est encore susceptible d'évoluer, et enfin l'eau à éliminer n'est pas complètement libre, une partie étant sous la forme de groupes $-OH$ [39,40].

Le séchage du gel humide est l'étape finale et la plus critique dans la production de matériaux poreux. Le liquide présent dans les pores doit être remplacé par de l'air, et le défi consiste à éliminer le solvant liquide de l'hydro/alco-gel sans effondrer la

nanostructure délicate et éviter ainsi le retrait ultérieur et la fissuration du gel après séchage [38-40].

Dans ce contexte, trois types de séchages existent (Figure.2.13). Le premier est le séchage « traditionnel » dans des conditions atmosphériques, qui conduisent à la formation de xérogels, le deuxième est la lyophilisation qui produit des cryogels, et le troisième est le séchage supercritique, conduisant aux aérogels. Chaque mode de séchage a un impact différent sur la structure poreuse du matériau final.

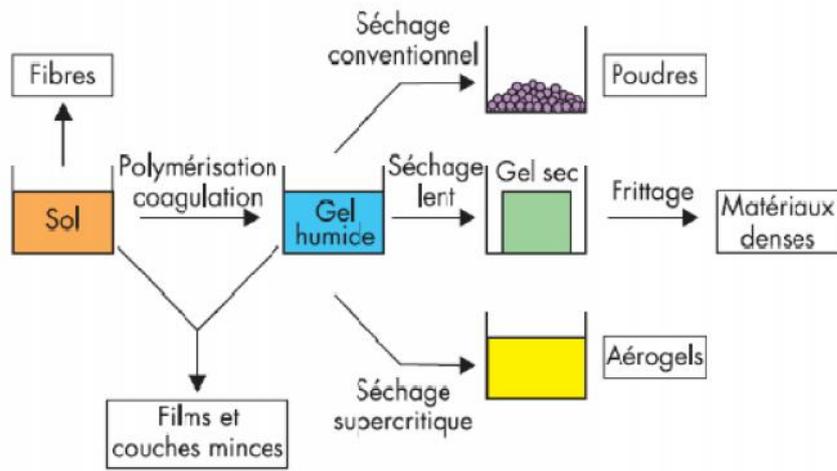


Figure 2.13 : Différents mode de séchage de gel.

L'évaporation peut aussi être dans un four à micro-ondes [41], toutefois la rapidité du séchage peut facilement entraîner des fissures et rendre plus difficile la conservation de l'état monolithique. Dans d'autres travaux, les gels sont séchés sous vide [42,43,44] ou par convection [38,45], qui sont des techniques plus coûteuses.

2.9. Stabilisation et densification des gels

Les gels «secs», sont fragiles et très sensibles à l'humidité ambiante. Il est nécessaire de les stabiliser, aussi bien chimiquement que thermiquement. Cela suppose la poursuite de la déshydratation du gel et l'évacuation irréversible d'une masse critique de groupements hydroxyle [38,40]. La stabilisation consiste à chauffer les gels à une température variable selon la porosité, généralement proche de 850°C dans un four à moufle ou tubulaire (Figure 2.14). On obtient alors un gel poreux stable.



Figure 2.14: Four tubulaire et four à moufle du CRTSE.

La densification désignera, l'étape qui consiste à vitrifier un gel, c'est-à-dire lui conférer les propriétés structurales, mécaniques, optiques et chimiques d'un verre. Cette étape s'effectue à des températures généralement proches de 1000°C pour un gel de silice. L'atmosphère de recuit joue ici une grande importance. Par exemple, un traitement sous gaz chloré permet l'élimination d'une grande partie des groupements hydroxyle (OH) de la matrice.

2.10. Propriétés des silices

2.10.1. Les propriétés de surface des silices

Deux types de sites sont dénombrés à la surface d'une silice : les groupements silanol ($\equiv \text{SiOH}$) provenant de l'adsorption de molécules d'eau et les groupements siloxane ($\equiv \text{Si-O-Si} \equiv$). La réactivité de surface des silices dépend de ces groupements chimiques présents en surface.

a. Les groupements siloxanes

Les groupements siloxanes sont des ponts résultants de la condensation de deux silanols voisins. Ils sont hydrophobes et peu réactifs. Leur formation se fait à haute température lors de la déshydratation de la silice (Figure 2.15).

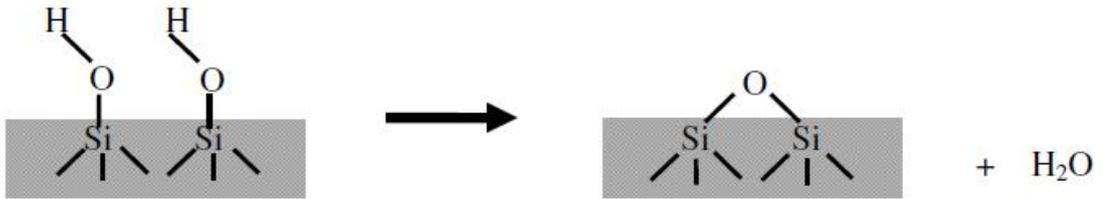


Figure 2.15: Formation d'un pont siloxane par condensation de deux groupements silanols [46].

Ces groupements siloxanes peuvent intervenir dans la rétention de molécules non polaires mais les quantités retenues sont trop faibles pour pouvoir envisager des applications telles que les phases stationnaires, d'où l'intérêt de greffer des chaînes alkyles pour accroître la rétention de molécules apolaires.

b. Les groupements silanols

On distingue trois types de groupements silanols de surface qui possèdent des réactivités différentes [3,29] (Figure 2.16). C'est le nombre et la nature de ces groupements qui conditionnent la réactivité de la silice.

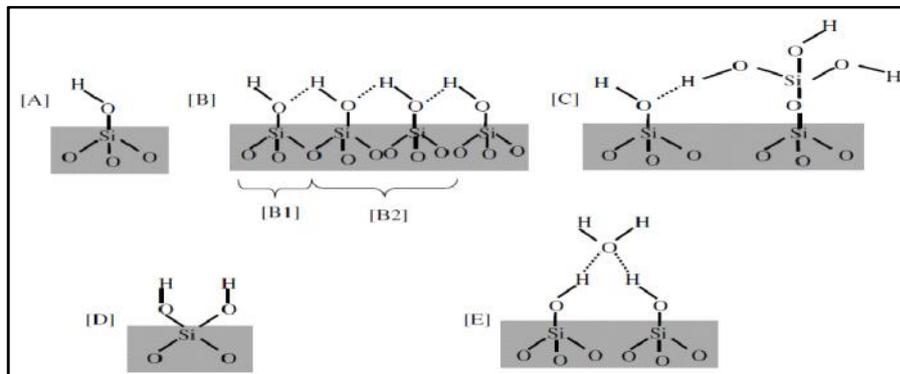


Figure 2.16 : Principaux types de groupements silanols : [A] silanol libre ; [B] silanols vicinaux ou pontants avec B1 silanol terminal et B2 silanols associés avec des liaisons hydrogène ; [C] autres types de silanol terminal : silanol terminal triple ; [D] silanols géminés ; [E] interaction d'une molécule d'eau avec des silanols : eau physisorbée.

- Les groupements silanols isolés ou libres où l'atome de silicium forme trois liaisons covalentes avec des atomes d'oxygène de cœur et une quatrième avec un hydroxyle de surface. [A]

- Les groupements silanols vicinaux ou pontants où deux fonctions hydroxyles liées à des atomes sont suffisamment proches pour interagir par liaison hydrogène. [B, C, E]
- Les groupements silanols géminés, où deux fonctions hydroxyles sont liées à un même atome de silicium, sont alors trop proches pour établir entre eux une liaison hydrogène. Ces silanols sont cependant minoritaires. [D]

D'après les données de la littérature, les groupements silanols isolés (libres et géminés) présents à la surface de la silice sont les plus réactifs [47,48]. Ils peuvent intervenir dans la réactivité de la silice, en particulier en milieux aqueux. Ils peuvent intervenir dans l'adsorption de molécules aminées [48] ou d'espèces métalliques telles que le mercure [49] comme ils peuvent également intervenir dans des réactions de couplages avec des organoalcooxysilanes. Cette chimisorption conduit à la fonctionnalisation de la surface du matériau en lui donnant de nouvelles propriétés de polarité, ou complexantes [50].

2.10.2. Propriétés physiques de la silice

La surface spécifique et la porosité sont des facteurs importants pour la réactivité et la fonctionnalisation de la silice. Le tableau 2.3 récapitule les propriétés physiques des silices obtenues par voie humide.

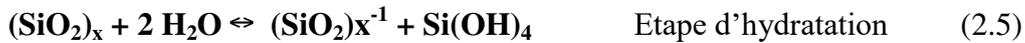
Tableau 2.3: Propriétés des silices obtenues par voie humide.

	Silice précipite	Xérogel	Aérogel
Surface spécifique ($m^2 \cdot g^{-1}$)	30 à 800	250 à 1000	250 à 400
Taille des particule primaire (nm)	3 à 20	3 à 20	3 à 20
Taille de l'agglomérat(um)	1 à 40	1 à 20	1 à 15
Densité	1.9 à 2.1	2,0	2,0
Volume ($cm^3 \cdot 100g^{-1}$)	200 à 2000	100 à 200	800 à 2000
Diamètre moyen des pores (nm)	>30	2 à 20	>25

2.10.3. Propriétés acido-basiques et stabilité en milieu aqueux

La connaissance de la chimie de la silice en milieu acido-basique, notamment du rôle du pH, de la température et de la concentration des espèces, est nécessaire à la compréhension des mécanismes régissant l'évolution des silices au cours du temps.

Le domaine de stabilité de la silice se situe entre pH 2 et 8. L'utilisation de la silice en milieu aqueux est souvent limitée car elle manque de stabilité surtout pour des milieux basiques (pH > 8). Cette instabilité est liée à sa dissolution dans l'eau impliquant une réaction chimique d'hydratation et de déshydratation catalysée par les ions hydroxydes (OH⁻) présents dans le milieu, illustrée par les deux équations ci-dessous :



La chimisorption de l'ion hydroxyde (OH⁻) à la surface de la silice entraîne la libération de l'acide monosilicique (nommé aussi acide orthosilicique) Si(OH)₄ (Eq. 5). Un équilibre se crée entre la désorption et la réadsorption du monomère à la surface de la silice. La réaction de dissolution tend vers un équilibre. La présence en solution d'un excès d'acide orthosilicique conduit à la formation possible de molécule colloïdale (Eq. 6). L'électrolyte en présence de cet excès n'influence pas cette étape.

Dans la zone de pH 2 à 8, la libération du monomère monosilicique n'est pas très rapide. Les teneurs mesurées en silicium dissout sont très différentes car elles dépendent du type de silice utilisé et notamment de la surface spécifique du matériau [36]

Pour un pH > 9, la dissolution de la silice augmente rapidement. Ceci est expliqué par la formation d'ions silicates à partir du monomère Si(OH)₄ (pKa = 9,6) [36] et elle est d'autant plus grande que ces silicates peuvent être complexés en solution déplaçant encore plus l'équilibre de l'équation 6 vers la droite ; c'est-à-dire vers la formation de l'acide monosilicique [36]. La dissolution de la silice est d'autant plus importante qu'elle est catalysée par les ions hydroxydes OH⁻ (Eq. 2-7).



D'autre part, l'acide orthosilicique se trouve en équilibre avec des acides polysiliciques ($\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_5^{3-}$, $\text{Si}_4\text{O}_8(\text{OH})_4^{4-}$...) [36] ce qui déplace d'autant plus l'équilibre de dissolution, surtout pour des valeurs de pH supérieures à 10.

La diminution de la fraction volumique de l'eau permet de limiter la solubilisation de la silice, par exemple lorsque celle-ci est dispersée en milieu organique.

D'une manière générale, la solubilité de la silice à pH basique dépend de la nature de la silice, de la taille, de la forme, de l'état d'hydratation interne des particules.

2.11. Aperçu sur la fonctionnalisation des nanoparticules de silice

La modification chimique des nanoparticules de silice fait essentiellement intervenir des dérivés bifonctionnels comprenant un groupement alcoxysilane et un second site réactionnel. Des applications différentes sont possibles [51], en accord avec la nature de ce second site réactionnel comme illustré sur le schéma représenté sur la Figure 2.17.

- Réaction de polymérisation (métacryloxy, pyrrole, vinyl...) pour la synthèse de nanocomposites
- Réaction de complexation pour l'élaboration de catalyseurs, de nanosondes spectroscopiques et de capteurs
- Réaction de couplage (avec des groupements amino, triourée, isocyanato, mercapto, glycidoxy ou carbonyle) pour la fabrication de nano-objets à visée

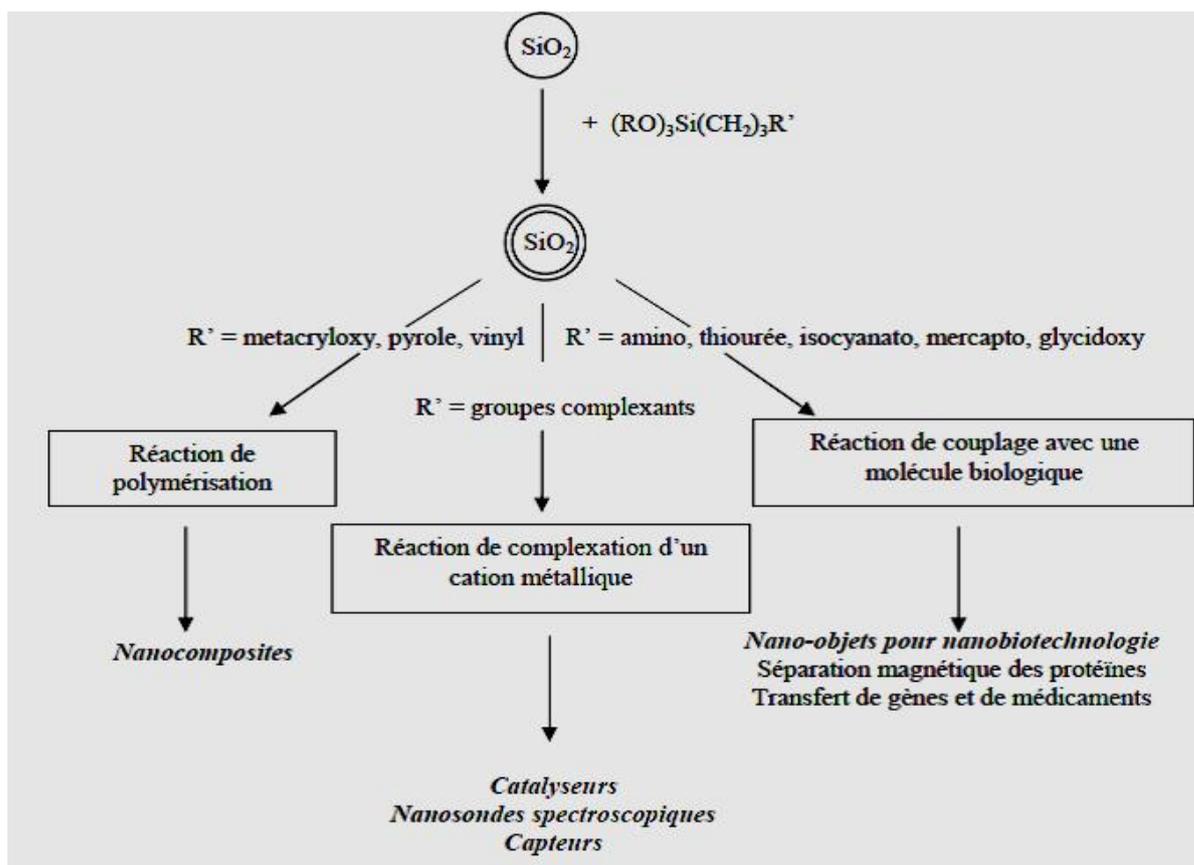


Figure 2.17 : Fonctionnalisation des nanoparticules de silice et leurs applications [51].

Selon les applications choisies, il est important de connaître l'état de surface c'est-à-dire la quantité d'organosilane greffé et l'accessibilité des fonctions R' . Il faut aussi savoir si les nanoparticules sont «engluées» dans un magma organique ou si elles sont recouvertes de façon indépendante d'une couche homogène d'organosilane voire d'une monocouche.

Dans la perspective de ce travail une approche sera envisagée portant la fonctionnalisation chimique des nanoparticules de silice en caractérisant les poudres obtenues sur le plan chimique (conservation de l'intégrité des molécules) et physique (conservation de la taille, de la morphologie...).

En conclusion, les nanotechnologies, rendues possibles par l'évolution d'un ensemble de technologies de pointes, sont liées à l'essor actuel des secteurs de l'innovation et s'avèrent prometteuses dans le secteur médical. En conséquence leur utilisation est en expansion, notamment pour les nanoparticules synthétiques de silice amorphe. Cependant, favoriser leur utilisation nécessite de maîtriser en amont les effets sur l'Homme et l'environnement.

PARTIE
EXPERIMENTALE

Chapitre. 3

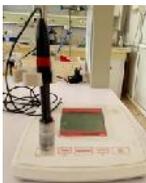
Protocoles expérimentaux

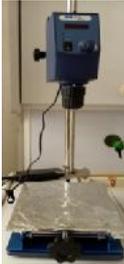
Dans ce chapitre, nous allons décrire dans un premier temps le protocole expérimental de dissolution alcaline permettant l'élaboration des solutions de silicates de sodium (Na_2SiO_4) à partir du silicium contenant dans le slurry usagé issu du procédé du sciage de lingot du silicium. La connaissance de la chimie du silicium en milieu aqueux a été étudiée en fonction de la température, le rapport massique NaOH/slurry et le temps. Dans un deuxième temps, nous allons décrire le protocole expérimental Sol-gel et de précipitation acide conduisant à la synthèse de gel et de particule de silice dans l'acide chlorhydrique (HCl). L'évolution de la silice en fonction du pH a été réalisée, tandis que la température, la concentration en silicium et le mode de séchage n'ont pas pu être effectués.

3.1. Matériels et Méthodes

3.1.1. Matériels utilisés

Tableau 3.1 : Matériels utilisés

Désignation		Marque
Semi-micro Balance		SHIMADZU
Photomètre (multi-paramètre avec DCO)		Hanna
pH mètre		OHAUS Starter 2100
Turbidimètre		Hach
Bain marie		NÜVE

Distillateur d'eau		GFL
Etuve		FN 300 Nüve
Agitateur mécanique		RS LAB -13
Membrane en nitrate de cellulose		
Éprouvettes, Béchers, Fioles, pipettes, thermomètre		
Tubes à essais		

3.1.2. Produits chimiques et réactifs

Tableau 3.2 : Produits chimiques et réactifs

Désignation	Marque
Acide chlorhydrique (HCl, 36.5-38%)	Sigma Aldrich
Soude caustique (NaOH ≥98-100.5%),	Sigma Aldrich
Nitrate d'argent (AgNO ₃ 99.8%)	Sigma Aldrich
Réactifs commerciaux de la silice (moyenne gamme 0-200mg/L)	Hanna

3.2. Méthodes et Techniques de caractérisation

3.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'FTIR est considérée parmi les techniques essentielles pour la caractérisation de la surface de la silice. Elle met en évidence l'existence des silanols libres ou géminés. Elle permet de fournir de nombreuses informations sur la surface de la silice. La région 3660 – 3750 cm⁻¹ est la plus souvent étudiée car elle contient les vibrations d'élongation des silanols. Cette caractérisation a été réalisée par un spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), de type Thermo - Nicolet Nexus 670 du CRTSE-Alger.

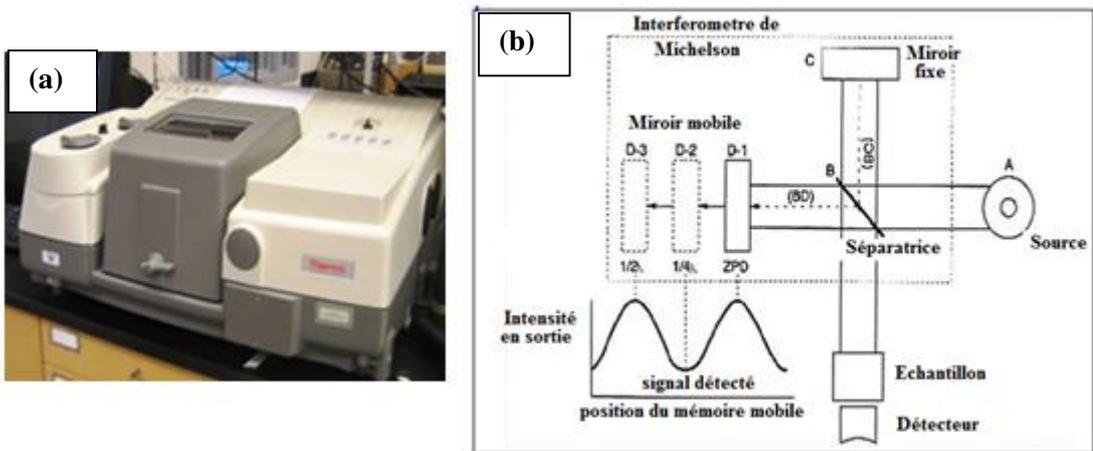


Figure 3.1.(a) Photo et (b) schéma de principe d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le spectromètre FTIR est constitué de deux compartiments interconnectés : le banc optique et le compartiment de l'ordinateur. Le banc optique contient une source qui émet une radiation infrarouge, un interféromètre de Michelson et un détecteur. La figure.3.1, décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier. La transformée de Fourier fournit le spectre infrarouge en fonction du nombre d'onde.

Dans une molécule, on peut avoir différents modes de vibration de liaison (élongation, déformation) et une liaison peut avoir différents modes de vibration selon le schéma représenté sur la figure 3.2).

vibrations d'allongement (stretching)	vibrations de déformation (bending)	
	dans le plan	hors du plan
 symétrique	 bascule (rocking)	 balancement (wagging)
 asymétrique	 cisaillement (scissoring)	 torsion (twisting)

Figure 3.2. Modes de vibration dans la Spectroscopie FTIR.

3.2.2. Microscopie électronique à balayage MEB/EDS

Un microscope électronique à balayage à effet de champ type JEOL JSM-7610F du CRTSE-Alger (Figure 3. 3) a été utilisé pour observer la taille moyenne des pores ainsi que

la morphologie des particules de la silice. Qualifié par un spectromètre à rayons X à dispersion d'énergie de type SDD EDA-X, USA) BRUKER Quanta X Flash 6 / 10.



Figure 3.3. Microscopie électronique à balayage (CRTSE).

La microscopie électronique à balayage est une technique permettant de réaliser des images de la surface d'objets en 3 dimensions avec une très haute résolution de l'ordre du nanomètre. Elle permet également la microanalyse d'un échantillon (EDS) pour identifier et quantifier les éléments chimiques présents à sa surface.

Son principe général consiste à balayer l'échantillon à observer par un faisceau électronique et on vient détecter les électrons secondaires de très faible énergie qui sont produits suite au bombardement de l'échantillon. Ces électrons secondaires sont amplifiés, détectés puis interprétés pour reconstruire une image en fonction de l'intensité du courant électrique produit. Le MEB réalise donc une topographie de l'échantillon à analyser, c'est pourquoi le MEB fournit des images en noir et blanc ou chaque nuance de gris est le résultat de l'intensité du courant détecté.

3.2.3. Diffractomètre de Rayons-X

Un diffractomètre de Rayons-X (DRX) est principalement constitué de 4 éléments : un tube à rayons X, un porte-échantillon, un détecteur de rayons X et un Goniomètre (figure 3.4).

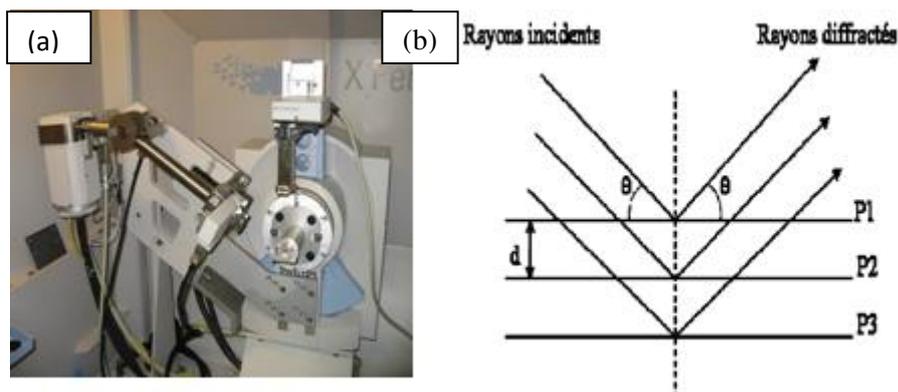


Figure 3.4. (a) Image de X'PERT PRO, Philips et (b) principe de diffractomètre de Rayons-X .

La technique XRD est une méthode d'analyse physico-chimique qualitative et quantitative non destructive. Cette technique permet de déterminer la nature des phases cristallines ou amorphes ainsi que leurs proportions au sein d'un échantillon mais aussi de remonter à la structure du système analysé (paramètres de maille, positions atomique, ...). La DRX est basé sur la diffraction des rayons X par la matière. La méthode générale consiste à bombarder l'échantillon avec des rayons X, et à analyser l'intensité des rayons X qui est diffusée selon l'orientation dans l'espace. Les rayons X diffusés interfèrent entre eux, l'intensité présente donc des maxima dans certaines directions, on parle de phénomène de «diffraction». On enregistre l'intensité détectée en fonction de l'angle de déviation 2θ du faisceau.

3.2.4. Microscope optique

Le microscope optique nous permet d'observer des échantillons invisibles à l'œil humain ou difficilement observables. Il se base sur les lentilles pour obtenir une image agrandie de ces échantillons. Le microscope optique est composé de deux lentilles (figure 3.5) :

L'objectif : l'image est plus grande que l'objet s'il est situé à une distance focale inférieure au double de la distance focale de l'objectif. Cette lentille fonctionne donc comme une lentille convergente.

L'oculaire : il est placé de façon à savoir un meilleur confort visuel.

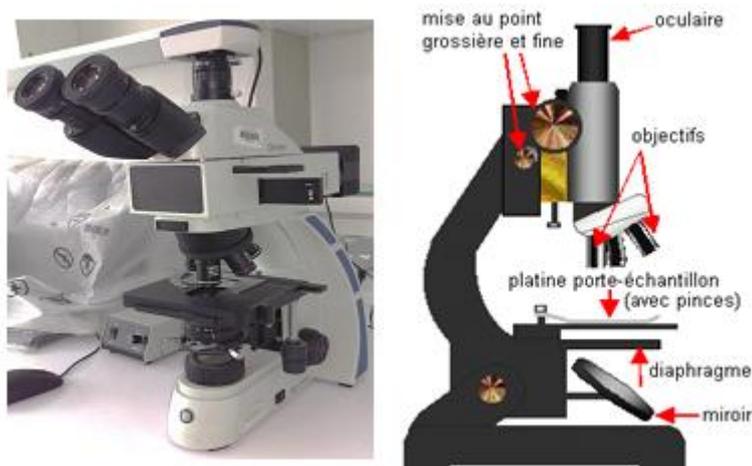


Figure. 3.5 : Microscope optique « Euromex Oxion OX. 3030 » du CRTSE.

3.2.5. Analyse BET de surface

La détermination des surfaces spécifiques BET représente une tâche majeure pour la caractérisation des solides poreux et finement dispersés. L'adsorption de gaz est la méthode la plus appropriée pour mesurer la surface spécifique BET. Si un gaz entre en contact avec un matériau solide, une partie des molécules de gaz dosées est adsorbée sur la surface de ce matériau. La quantité de gaz adsorbé dépend de la pression du gaz, de la température, du type de gaz et de la taille de la surface. Après avoir choisi le gaz de mesure et la température, la surface spécifique d'un matériau solide peut être calculée de manière fiable et comparable à partir de l'isotherme d'adsorption.

3.2.6. Photomètre

Le photomètre multiparamètre HI83399 est un instrument compact et polyvalent avec deux modes de mesure : absorbance et pH/mV. Le mode absorbance comprend la fonction CAL Check et 78 méthodes différentes qui couvrent une grande variété d'applications, ce qui en fait un outil idéal pour les mesures en laboratoire mais également sur le terrain.

3.3. Procédure expérimentale

3.3.1. Composition du slurry

Le slurry neuf avec une densité 1,57 est un mélange de 32 kg PEG et de 50 kg SiC (12 μ m). Après découpe, le slurry usagé est composé de (SiC + PEG + copeaux de silicium + fragments métalliques : Fer, cuivre, zinc.... issus du fil en acier) (Figure.3.6).

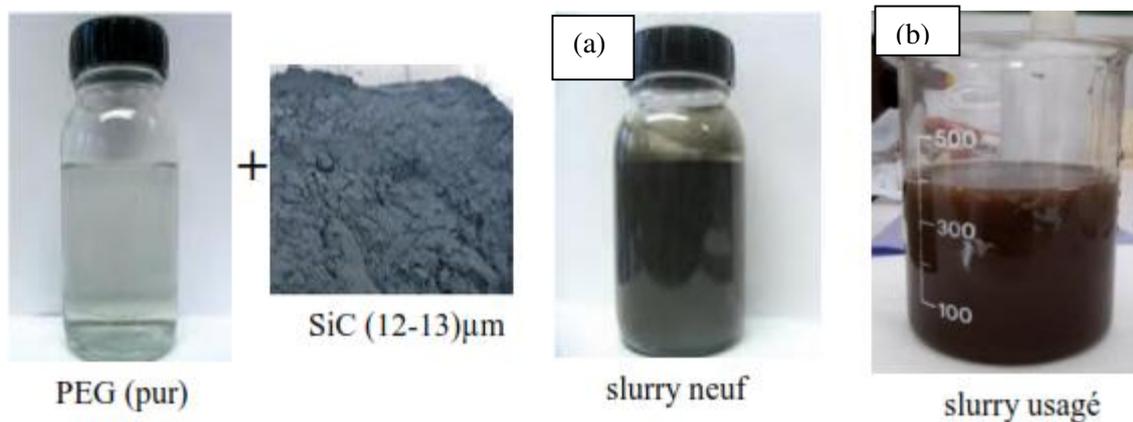


Figure 3.6.(a) Slurry neuf (PEG + SiC), (b) slurry usagé [(PEG + SiC + Silicium + fragments métalliques)].

Dans ce mémoire, on ne s'intéresse qu'au mélange de poudre constituée de (SiC + Silicium + fragments métalliques). Le PEG formant l'huile de coupe a été séparé par extraction liquide-liquide puis régénéré par distillation, et ce dans un travail qui a été réalisé en 2016 par M. Hecini et al [3] au niveau de laboratoire d'environnement traitement des rejets semi-conducteur «processus photovoltaïque» du CRTSE-Alger.

3.3.2. Elimination des fragments métalliques

Un lavage par de l'acide HCl a été réalisé afin d'éliminer l'ensemble des fragments métalliques (Fe, Cu, Zn,...).

Les principaux paramètres affectant l'efficacité des fragments métalliques, en particulier le fer qui se trouve en grande quantité, étant le temps, la température, la concentration en HCl et le rapport « mélange de poudre/liquide ». En basant sur des études réalisées par H. Ding et al [12] et Z. Jiangshan *et al* [52], on a effectué nos expériences à une température optimale de 60°C, un rapport poudre/liquide de 2:1 pendant 180min à 150 rpm/min, pour une concentration en HCl de 10% (v).

3.3.3. Préparation de matériau de silice

La silice a été synthétisée par la méthode Sol-Gel selon le principe de Stöber [32]. Le mécanisme de formation de la silice passe par deux étapes principales : l'hydrolyse et la condensation du précurseur (figure 3.7) :

- 1) Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs de base, hydrolyse puis condensation .
- 2) Gélification : formation de précipité de silice + formation de gel humide .
- 3) Séchage : formation de xerogel sec.

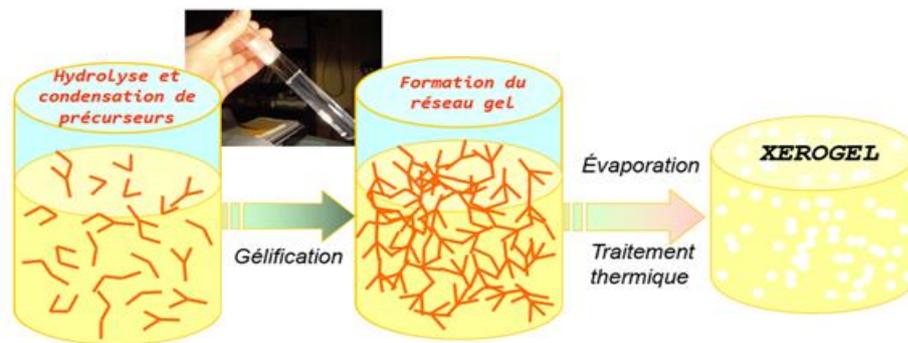


Figure 3.7: Etapes de préparation des matériaux de silice par voie sol-gel.

3.3.3.1. Formation d'un sol : mise en solution des précurseurs Na_2SiO_3

Après élimination des fragments métalliques, les solutions de Na_2SiO_3 ont été synthétisées à partir du mélange de poudre ($\text{SiC} + \text{Si}$) par dissolution alcaline du silicium dans une solution basique de NaOH à chaud. Cette étape nous a permis d'une part, la préparation du précurseur Na_2SiO_3 et simultanément la récupération du SiC recyclé après filtration sous vide.

Dans cette étape de dissolution alcaline, nous avons utilisé la méthode de plans d'expérience pour surface de réponse afin d'avoir une idée claire sur l'effet des paramètres étudiés et les interactions entre eux. Ce qui va nous permettre d'obtenir l'optimum avec le minimum d'expériences et la meilleure précision possible sur la modélisation des résultats. Le plan d'expérience est basé sur des règles mathématiques strictes et il exige une demande rigoureuse de la part de l'expérimentateur [53].

-Optimisation par la méthode de plan d'expérience

- Préparation de plan d'expériences

Les trois facteurs retenus par l'expérimentateur sont :



Facteur 1 : Le rapport massique (NaOH / poudre (SiC+Si)).

Facteur 2 : La température.

Facteur 3 : Le temps.

- **Domaine d'étude :**

Les réactions de dissolution alcaline ont été réalisées selon le protocole schématisé sur la figure 3.8 en dissolvant dans un ballon monocol une quantité de 2,5 g de mélange de poudre dans 100 mL de solution de NaOH. En faisant varier le rapport massique (NaOH / poudre) entre 1,4 et 1,6, la température entre 80 et 110°C et le temps entre 90 et 120 min. Ces différentes limites définissent le domaine d'étude (voir tableau N°3.1). Les expériences ont été réalisées sous agitation fixe à 800rpm/min. [12,13] .

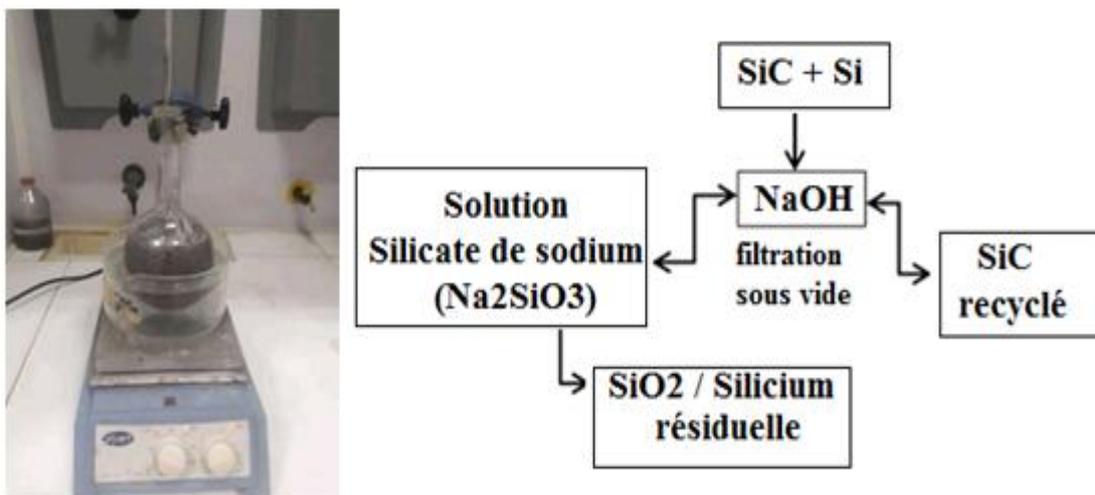


Figure.3.8: Protocole de dissolution alcaline.

Tableau 3.3 : Domaine d'étude de la dissolution alcaline

Variables	Niveau		
	-1	0	1
Rapport massique (NaOH/slurry)	1,4	1,6	1,8
Température (°C)	80	95	110
Temps (min)	90	105	120

➤ Choix de la réponse

La réponse doit être la surface spécifique de la silice, mais selon les conditions de travail. On a opté pour la détermination de la concentration résiduelle de la silice ainsi que celle du silicium en mg/L dans la solution.

Réponse Y : La concentration de la silice en mg/L

La Concentration du silicium en mg/L

La concentration de silice résiduelle et du silicium dans la solution a été mesurée par photomètre-multi paramètre (Hanna HI83399) en utilisant des réactifs commerciaux de silice à 610 nm selon la méthode adaptée ASTM D 859.

➤ Choix du plan expérimental

Il ya 03 facteurs et deux niveaux par facteur. Le plan retenu est un plan factoriel complet 2^3 comprenant les 08 essais définis dans la matrice d'expérience (tableau 3.2) et le domaine expérimental est représenté par un cube.

Présentation géométrique d'un plan 2^3

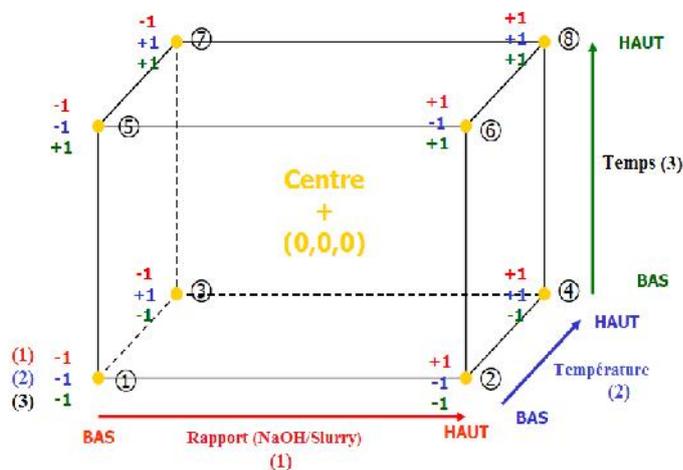


Tableau 3.4 : Matrice d'expérience

N°	a ₀	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Réponse 1 Concentration de Silice résiduel mg/l	Réponse 2 Concentration du silicium mg/l
1	1	-1	-1	-1		
2	1	1	-1	-1		
3	1	-1	1	-1		
4	1	1	1	-1		
5	1	-1	-1	1		
6	1	1	-1	1		
7	1	-1	1	1		
8	1	1	1	1		

Ici, il est nécessaire de calculer les effets et les interactions pour connaître l'influence propre de chacun des facteurs. Nous allons effectuer ce calcul selon la méthode matricielle. Pour ce faire nous partons du modèle mathématique associé aux plans factoriels qui s'écrit sous forme de polynôme qui donne la relation entre la réponse et les facteurs étudiés.

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + a_3x_3 + a_{12}x_1x_2 + a_{13}x_1x_3 + a_{23}x_2x_3 + a_{123}x_1x_2x_3$$

➤ Logiciel de plan d'expérience

Deux logiciels de plans d'expérience sont disponibles : le JMP-Demo et le logiciel Hide pour surface de réponse.

3.3.3.2. Gélification

La solution de Na₂SiO₃ de pH = 12,56 ainsi synthétisée, a été utilisée comme précurseur pour la fabrication des silices précipité et gels de silice. Ces derniers ont été obtenus par précipitation acide, par l'ajout progressif de l'acide HCl [2,5% (v) et 20% (v)] dans une solution de Na₂SiO₃ sous forte agitation.

La forme et la structure de la silice ainsi synthétisées ont été étudiées en fonction du pH du milieu réactionnel dans un intervalle de température compris entre [65-75]°C. L'effet du pH (basique, neutre et acide) a été mesuré en continu à l'aide d'un pH-mètre (Hanna) fonctionnant avec une électrode en verre et une sonde et la température a été maintenue constante dans son intervalle à l'aide d'un régulateur de température. La précipitation acide a été réalisée dans le montage schématisé sur la figure 3.9.

Le protocole de formation de la silice en fonction du pH pour deux concentration en HCl (2.5 et 20%(v)) est schématisé sur la figure 3.10.



1. pH-mètre
2. Agitateur magnétique
3. Régulateur de température
4. Statif et noix de serrage
5. Sonde pH

Figure.3.9: Montage réactionnel de précipitation acide et gélification.

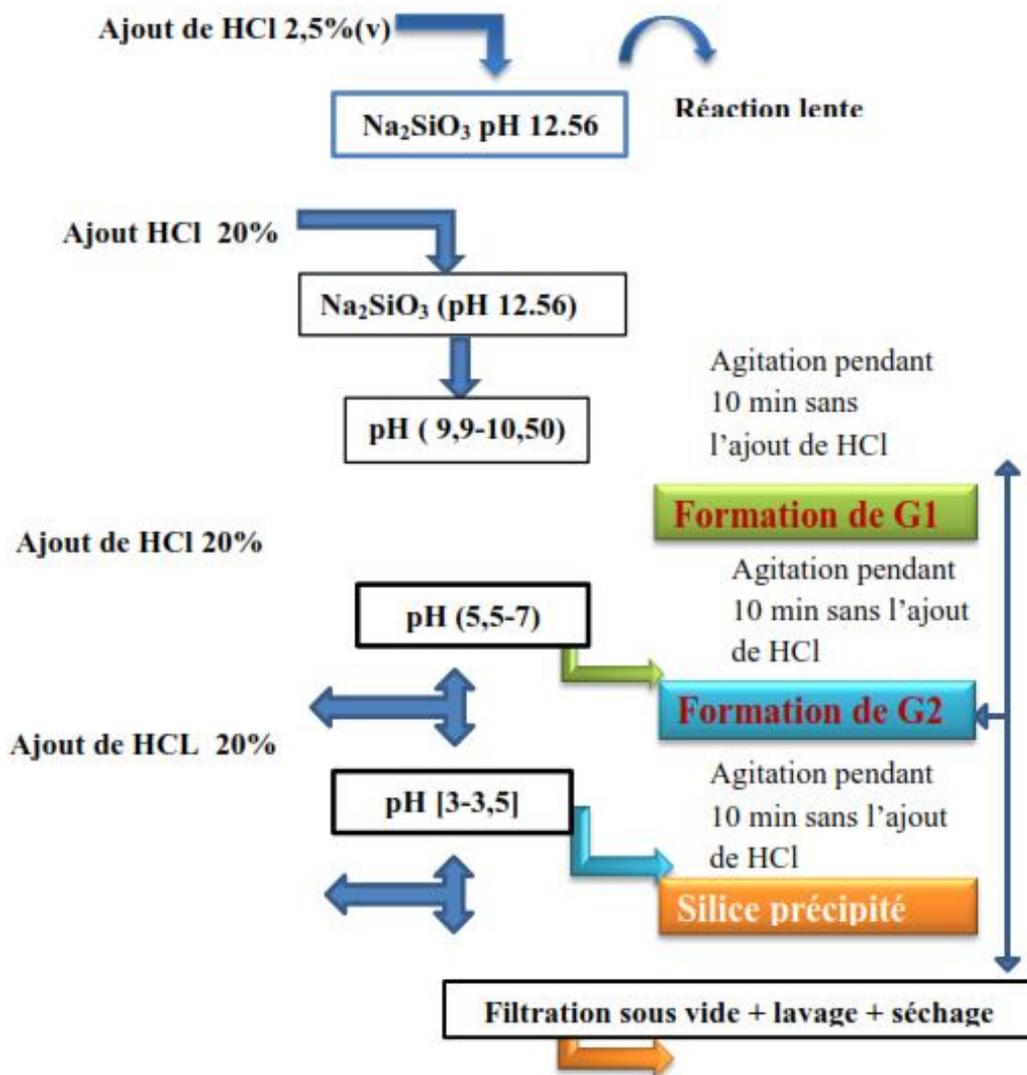


Figure.3.10 : Protocole de préparation de gel de silice par Sol-Gel.

- Dans la 1^{er} étape : une solution d'HCl faible de 2.5%(v) a été ajoutée par titrage afin de contrôler la vitesse et le temps de formation de gel.
- Dans la 2^{ème} étape : une solution d'HCl de 20% (v) a été ajoutée par titrage jusqu'à un pH basique compris entre [9,9-10,50].
- Dans la 3^{ème} étape, une solution d'HCl de 20% (v) a été ajoutée par titrage jusqu'à un pH neutre compris entre [5,5-7] .
- Dans la 4^{ème} étape : ajout du HCl jusqu'à un pH acide compris entre de [3-3,5].

Après chaque étape, après titrage par HCl et avant l'étape de filtration sous vide, on continue l'agitation de la solution pendant 10min sans l'ajout du HCl.

Les solutions colloïdales ont été séparées par filtration sous vide à l'aide d'une membrane en cellulose (0,45µm). Le précipité de gel de silice humide a ensuite été vieilli pendant 24

heures à température ambiante (séchage à l'air ambiant). Après 24h, la suspension a été lavée soigneusement avec de l'eau distillée afin d'éliminer les particules indésirables et jusqu'à ce qu'elle ait une réaction négative avec les ions Cl^- (0,1 N AgNO_3).

La silice propre a été séchée à 60 °C pendant 12 heures et le produit a été stocké dans un dessiccateur sous vide.

3.3.3.3. Mode de séchage

Le séchage du précipité humide est l'étape finale et la plus critique dans la production de matériaux poreux. Le séchage conditionne le type et la nature de la silice obtenue.

Le liquide présent dans les pores doit être remplacé par de l'air, et le défi consiste à éliminer le solvant liquide sans effondrer la nanostructure délicate et éviter ainsi le retrait ultérieur et la fissuration du gel après séchage [39,40].

Dans notre travail, on s'intéresse au séchage traditionnel qui est le plus simple et aussi le plus intéressant en termes de coût. Un des objectifs de cette étude est de synthétiser des xérogels à partir de Na_2SiO_3 par évaporation directe ou assisté avec une micro-onde. Cette méthode se résume à laisser simplement sécher l'échantillon par évaporation, soit à température ambiante, soit dans une étuve (Figure 3.11)

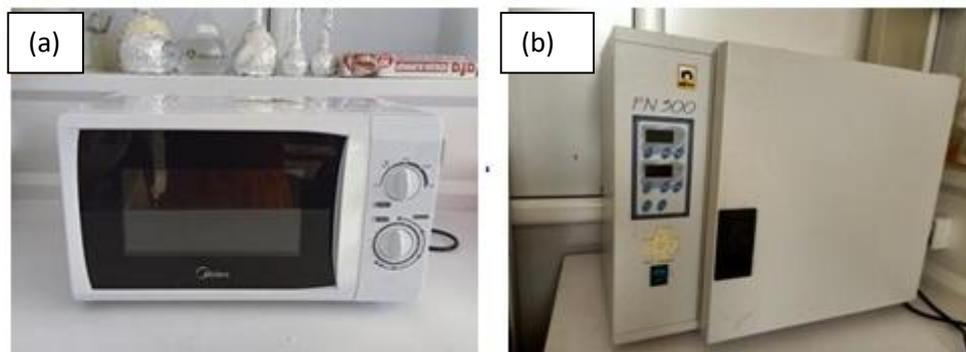


Figure.3.11 : (a) L'étuve et (b) le four micro-onde utilisés pour le séchage.

Chapitre .4

RESULTATS & DISCUSSIONS

4.1. Composition du slurry usagé destinée à la synthèse de Na_2SiO_3

Le mélange de poudre (Figure 4.1) caractérisé par DRX (Figure 4.2), révèle la présence de trois (03) phases cristallines SiC (54,8%), silicium (36%) et des fragments métalliques dont la majorité est composée de fer (9.2%) en présence d'autres traces métalliques tels que Cu, Zn. (Ces traces sont difficilement quantifiables vu la non disponibilité de la technique d'analyse « spectrométrie à plasma à couplage inductif (ICP-MS) »).

La quantité de 36% du silicium représente une source de matière première pour la synthèse du précurseur Na_2SiO_3 .



Figure.4.1 : Mélange de poudre (SiC + Si + Fer).

La composition des phases du mélange de poudre a été calculée par DRX. Le diagramme DRX représenté sur la figure.4.2, montre que les phases cristallines principales dans le mélange de poudre sont constituées du Silicium, SiC et (FeO et Fe_xO_y). Les pics à $28,42^\circ$, $47,32^\circ$, $56,19^\circ$, $69,12^\circ$, $76,41^\circ$ et $88,03^\circ$ peuvent être attribués aux plans cristallins (111), (022), (131), (040), (133) et (242) de silicium cubique, respectivement (fiche PDFN° 01-078-2500). Des profils XRD de SiC sont également observés. Un pic de forte intensité de SiC est situé à $2\theta = 35,62^\circ$ (006) suivi de quatre pics d'intensités moyennes à $34,08^\circ$, $38,14^\circ$, $60,00^\circ$ et $71,82^\circ$ peuvent être attribués au (101), (103), (108) et (116) respectivement. Deux autres pics faibles à $41,40^\circ$, $65,65^\circ$ peuvent être attribués à (104) et (109) (fiche PDF N ° 98-002-4169). Ainsi, on constate également la présence des traces de SiO_2 et (FeO et Fe_xO_y). L'analyse par spectrométrie EDX (Energy Dispersive X-ray spectrometry) (Figure 4.3) nous a permis également d'identifier clairement les éléments présents dans la poudre, comme nous pouvons le voir sur la figure 4.3.

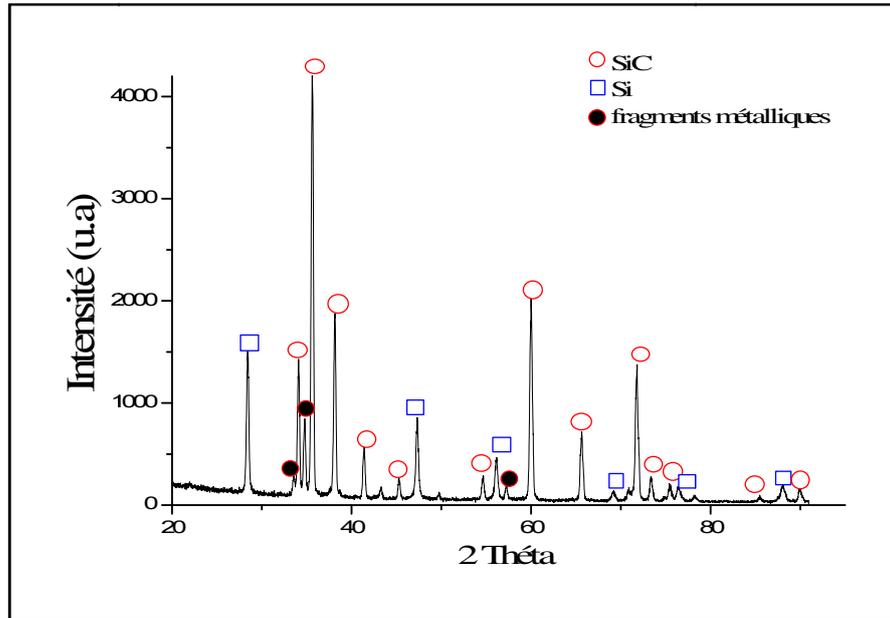


Figure 4.2: DRX de la poudre (SiC, Si, SiO₂, fragment métallique).

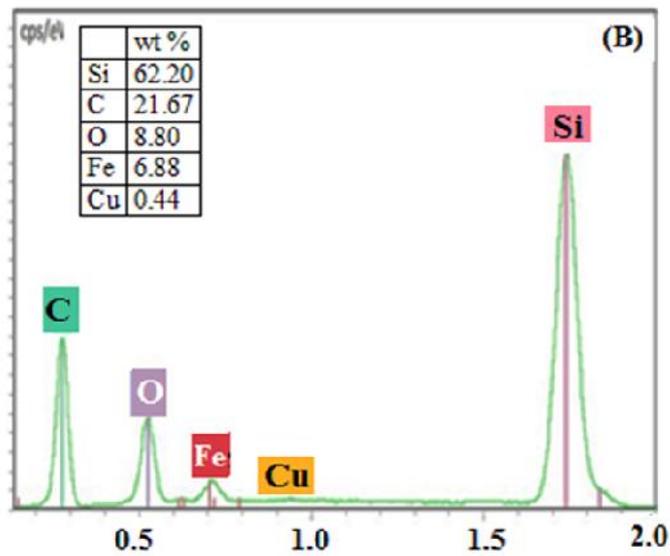


Figure. 4.3 : Microanalyse EDS de la poudre.

4.2. Elimination des fragments métalliques

Après lavage par une solution d'HCl, les fragments métalliques ont été éliminés. Une couleur verte du surnageant, après filtration sous vide a été obtenue (Figure 4.4).

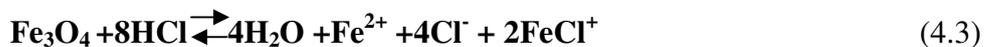
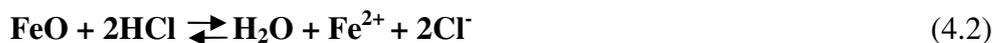


- 1 : fiole à vide
- 2 : pompe à vide à membrane
- 3 : support membrane
- 4 : membrane en cellulose 0,45 μ m
- 5 : pince de serrage

Figure 4.4 : Filtration sous vide après lavage acide par HCl.

L'état et la stabilité des ions métalliques sont largement associés au potentiel et à la valeur du pH dans les solutions aqueuses. Le diagramme de prédominance potentiel-pH est un outil puissant pour analyser les conditions thermodynamiques de lixiviation ou de lavage acide, en hydrométallurgie.

Le diagramme pH-potential du système Fe-Cl-H₂O schématisé sur la figure 4.5, montre que tous les espèces Fe, FeO, Fe₃O₄ et Fe₂O₃ peuvent réagir avec une solution d'HCl. Néanmoins, l'état de l'ion Fe dépend de la teneur relative en Fe et en Fe³⁺. Les principales réactions sont répertoriées comme suit:



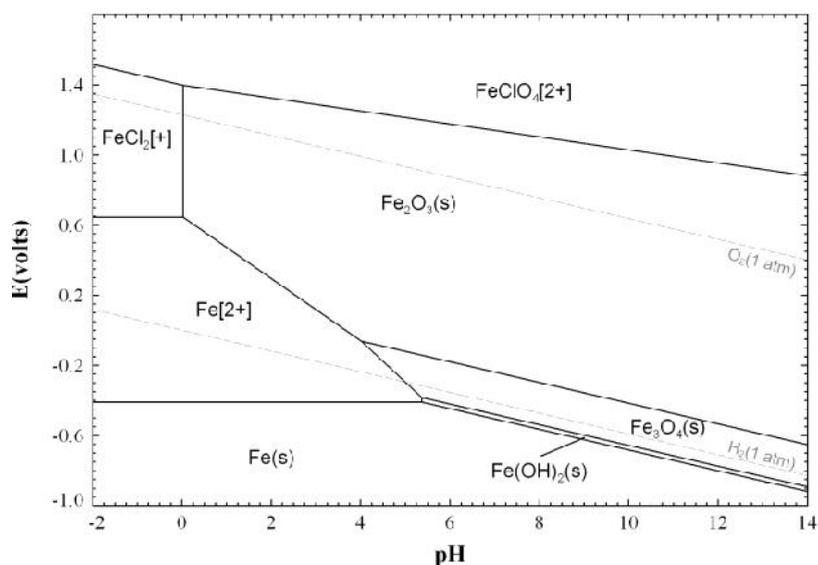


Figure.4.5 : Diagramme pH-potential du système Fe-Cl⁻-H₂O [54].

Une autre analyse par DRX a été effectuée après lavage acide. Le diagramme représenté sur la figure 4.6, montre clairement la disparition des pics correspondants à la phase cristalline dédiée aux fragments métalliques, ce qui confirme leurs dissolutions efficaces par l'HCl.

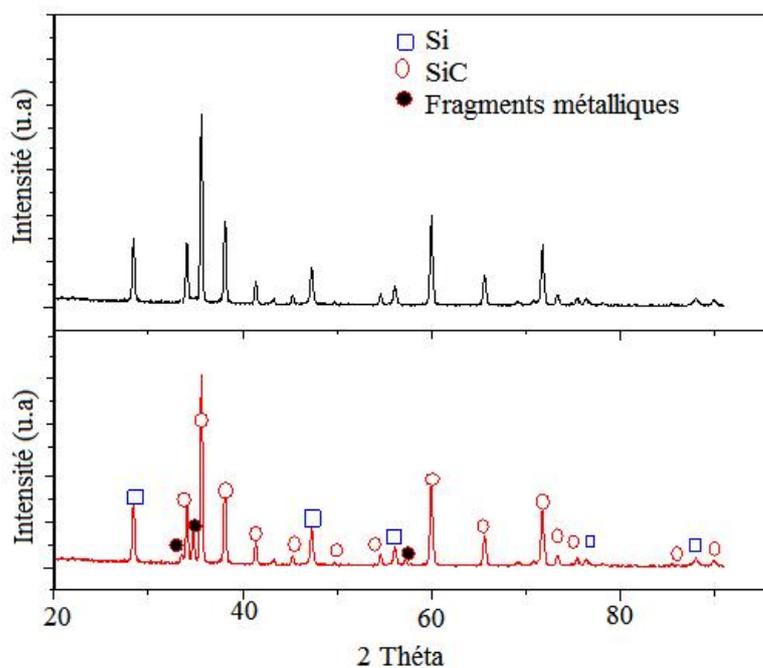


Figure 4.6: Diagramme DRX après élimination des fragments métalliques.

Les observations au MEB de la poudre (SiC+Si) comme nous pouvons les voir sur la figure 4.7, nous montrent que les grains de SiC (de taille moyenne de 12 μm) sont recouverts de petits copeaux de silicium de l'ordre du micron.

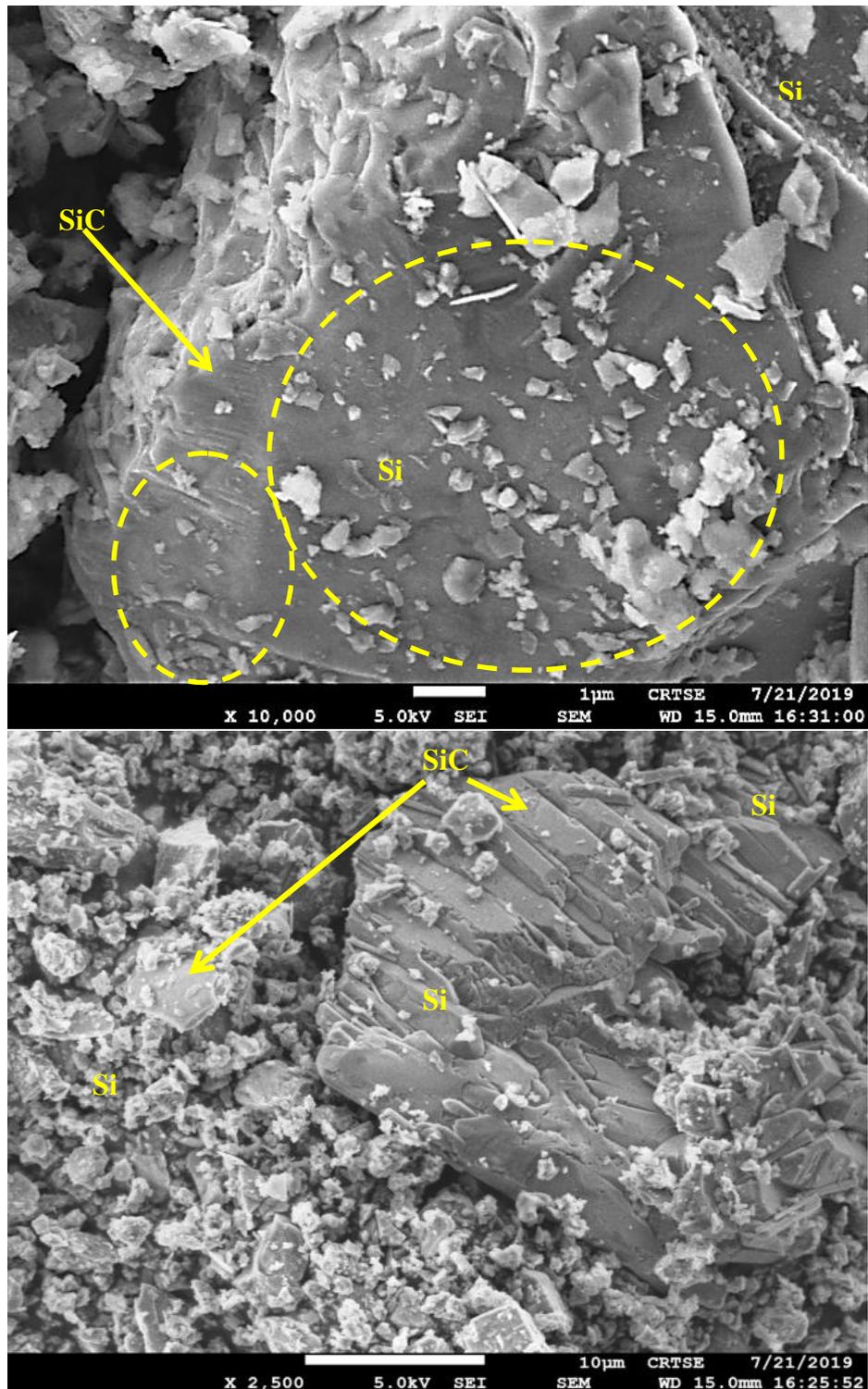


Figure 4.7 : Imagerie MEB de la poudre (SiC+Si) [55].

4.3. Synthèse du précurseur Na₂SiO₃

Le silicium présent dans la poudre (SiC+Si) a été traité avec du NaOH pour produire une solution liquide de Na₂SiO₃.

Par dissolution alcaline du silicium dans du NaOH, on a constaté que l'extraction du silicium et la formation de Na₂SiO₃ ne commencent à prendre effet qu'au-delà de 60°C, la réaction est caractérisée par un dégagement d'hydrogène gazeux. Après filtration sous vide, à l'aide d'une membrane en cellulose (0,45µm), on obtient une solution de Na₂SiO₃ de pH très basique aux alentours de 12.56 plus un résidu qui est le SiC recyclé.

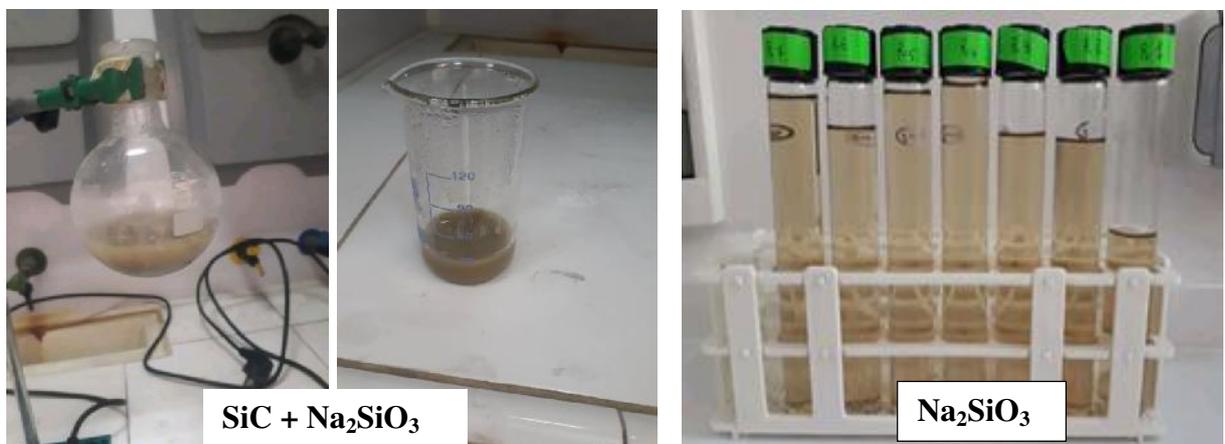


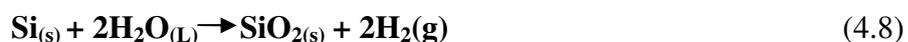
Figure 4.8 : Solution de Na₂SiO₃ + SiC avant la filtration.

➤ Mécanisme réactionnel de dissolution du silicium dans NaOH

L'équation (4-7) donne la réaction globale de dissolution du silicium dans NaOH suivie de la formation de Na₂SiO₃.

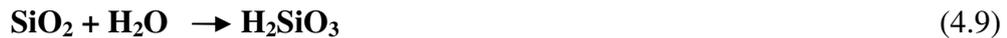


Dans un milieu aqueux, le silicium s'oxyde en présence d'eau, formant du SiO₂ et libérant de l'hydrogène [56,57] selon l'équation (4-8):



Le silicium n'est généralement pas ionisé lorsqu'il est dissous, il est présent sous forme d'acide orthosilicique (H_4SiO_4 ou $Si(OH)_4$). Ces composés sont le résultat d'une lente dissolution de la silice en solution alcaline.

Il s'agit de la dissolution en conditions hyper-alcalines ($pH \geq 12$) à chaud ($> 60^\circ C$) de la silice hydratée (acide silicique), (acide silicique selon la notation choisie: H_2SiO_3 , H_4SiO_4 ou $Si(OH)_4$ selon les réactions (4-9 et 4-10).



Ce sont les ions hydroxydes (OH^-) en solution responsables du pH élevé et sont les principaux agents responsables de la réaction alcaline-silice. Il s'agit d'une réaction acide-base entre l'acide silicique et les ions OH^- .

La solubilité de la silice est faible en solution neutre mais augmente avec la concentration en ions alcalins et le pH [36,58]. Cette solubilité significative au-dessus du $pH = 10$ a été étudiée en détail par Dent Glasser et Tataoka [59].

En général, la réaction de dissolution de la silice par NaOH peut s'écrire comme suit :



Un **sol** est une dispersion stable de particules colloïdales (1-1000 nm) au sein d'un liquide. Ces colloïdes sont animés d'un mouvement brownien qui les maintient en suspension et sont principalement soumis aux forces d'interaction de Van der Waals et électrostatiques [12,13].

Les résultats de plans d'expérience sont illustrés dans le tableau des matrices des réponses.

Tableau N°4.1 : Matrice des réponses

N°	a_0	Facteur 1	Facteur 2	Facteur 3	Réponse 1 Silice résiduel mg/l	Réponse 2 Silicium résiduel mg/l
1	1	-1	-1	-1	-	-
2	1	1	-1	-1	0,08	0,04
3	1	-1	1	-1	0,04	0,02
4	1	1	1	-1	0,04	0,02
5	1	-1	-1	1	0,08	0,04
6	1	1	-1	1	0,03	0,01
7	1	-1	1	1	0,04	0,02
8	1	1	1	1	-	-

Remarque : Par cause du confinement et l'arrêt brusque des manipulations, les résultats d'optimisation n'ont pas été achevés.

L'étape suivante de précipitation acide et de gélification a été réalisée pour un rapport NaOH/poudre de 1,6, une température de 95°C pendant 180min.

4.4. Synthèse de gels de silice à partir de solutions de silicate alcalin

Dans ce travail, la silice a été synthétisée à l'aide de Na_2SiO_3 en milieu acide par précipitation selon la méthode de Stöber [32].

Dans une solution catalysée par un acide HCl, l'ion silicate réagit avec les ions hydrogènes pour former de l'acide silicique, qui quand il est chauffé et grillé forme le gel de silice.

Une solution de Na_2SiO_3 obtenue pour un rapport NaOH/poudre de 1,6 à une température de 95°C pendant 180min a été testée pour la synthèse de gel et précipité de silice. La concentration résiduelle de la silice et du silicium étant respectivement 0,02 mg/L et 0,01mg/L. Ces conditions ont été élaborées lors des essais et des tests préliminaires avant d'entamer le plan d'expérience.

Le gel de silice est un produit inorganique formé par hydrolyse rapide du précurseur Na_2SiO_3 suivie d'une condensation immédiate de tétraèdres de silicate pour former des particules, la croissance des particules suivie d'union des particules en chaînes ramifiées qui s'étendent dans toute la solution, augmente la viscosité et forme un gel.

Dans notre cas (Figure.4.9 et 4.10), trois gels de couleur blanche et de morphologies différentes ont été formés : G1, G2 et G3 pour des valeurs de pH, basique (10,22), neutre (5,5-7) et acide 3,5.



Figure 4.9 : Formation de gel et précipité de silice (hydrolyse + condensation).

- Pour une concentration d'HCl faible de 2,5%(v), la réaction de formation d'hydrolyse et de condensation était lente. Ce qui nous a conduits à augmenter la concentration du HCl.
- En milieu basique (G1), le gel commence à se former à un pH inférieur à 11 le temps de gélification était rapide et ne dépend guère de la température. Les gels formés sont irréversibles et ils ne sont pas détruits par l'ajout d'eau (Figure 4.10).
- Pour des valeurs de pH neutres (G2) (Figure.4.10), le temps de gélification est lent et les gels sont irréversibles et non détruits par l'ajout d'eau.
- En milieu acide (G3) (Figure.4.10), on a eu la formation d'un semi-gel sous forme de précipité.

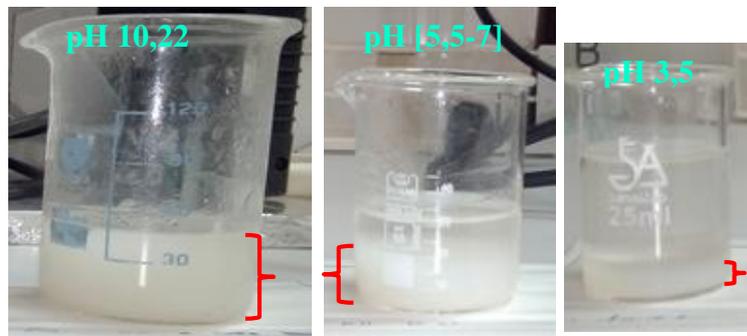


Figure 4.10 : Forme de silice humide à différents pH.

Pour des pH acides (Figure 4.11), selon Bonino et al [60] Ding et al [12], le gel obtenu après Sol-Gel est défini comme une structure tridimensionnelle, résulte d'une agrégation homogène de sorte que macroscopiquement ce milieu renfermant du solvant semble monophasé. Lorsque dans une étape ultérieure le solvant est éliminé par un étuvage à basse température (60°C), l'architecture du gel est détruite et le composé hybride obtenu est sous forme de dépôt en couche mince dense appelé précipité de silice fonctionnel. Leur état colloïdal lors de l'élaboration par Sol-Gel permet de produire des films et couches très minces et ainsi, augmenter considérablement l'anisotropie initiale du matériau, tout en améliorant très largement la réactivité chimique [12].

Pour des pH basiques et neutres (Figure 4.11), les gels obtenus juste après la transition sol-gel sont appelés hydrogel ou aquagel (l'eau était utilisée comme solvant) [38].



Figure 4.11 : Formation d'hydrogel de silice .

L'utilisation d'un catalyseur est une voie efficace pour contrôler les transformations sol-gel puisque les taux d'hydrolyse et de condensation peuvent être influencés sélectivement.

4.5. Séchage de la silice

Dans notre travail, on a pu réaliser qu'un séchage traditionnel le plus simple et aussi le plus intéressant en termes de coût. Un des objectifs de cette étude est de synthétiser des xérogels (film dense et gel). Cette méthode se résume à laisser simplement sécher l'échantillon lentement à l'air pendant 24h, ce qui permet l'évaporation de l'eau utilisée sans fragmentation et sans dégradation des porosités du gel, suivi d'un séchage dans une étuve à pression atmosphérique conduisant à un monolithe dense connu sous le nom de xérogel (G1 et G2) (Figure 4.12).



Figure 4.12 : Gel de silice après séchage classique .

Lors de ce séchage à pression et température ambiante ou dans des conditions très inférieures au point critique de l'eau, le liquide s'évapore à partir de la surface et un ménisque liquide se forme au niveau de chaque pore. Une pellicule de liquide de faible

épaisseur reste alors à la surface du solide tandis que le liquide contenu dans la porosité commence à s'évaporer (Figure 4.13) [50].

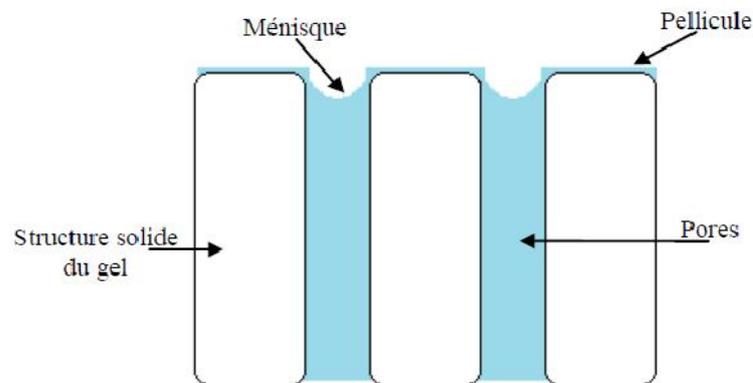


Figure 4.13. Représentation de la formation de ménisque et de la pellicule de liquide à la surface d'un gel soumis à évaporation.

Par contre, la vitesse de séchage et le taux de vapeurs saturantes des solvants utilisés, influencent grandement la stabilité mécanique des gels secs obtenus. L'eau encore présent dans le gel est une source d'importante force de capillarité qui tend à détruire la macroporosité et conduisent à l'apparition de structures vitreuses.

Un séchage rapide impliquera un grand flux de matière au travers des pores déjà rétrécit par la synérèse, d'où une dégradation de ceux-ci impliquant de nombreuses fractures.

Dans le but de conserver l'état monolithique du xerogel, l'évaporation dans un four à micro-ondes a été réalisée par Wei et al [61].

Selon Abou Rida et al [62], une poudre de silice bien structurée avec des propriétés texturales améliorées, en particulier sur la distribution granulométrique (étroite avec une taille d'agglomérats réduite) a été obtenue suite à un séchage combiné à l'aide d'une micro-onde à pression atmosphérique (230V, fréquence 2450 MHz) pendant 70 min suivi d'un séchage dans une étuve à pression atmosphérique.

Le schéma illustré sur la figure 4.14, résume les conditions conduisant à la formation de xerogel (pH neutre et basique) et la formation d'un film xerogel (pH acide). La méthode sol-gel en solution liquide nous a permis l'élaboration de nombreux composés

inorganiques dans une large variété de structures telles que des films minces, des xerogel monolithiques ou encore des nanopoudres .

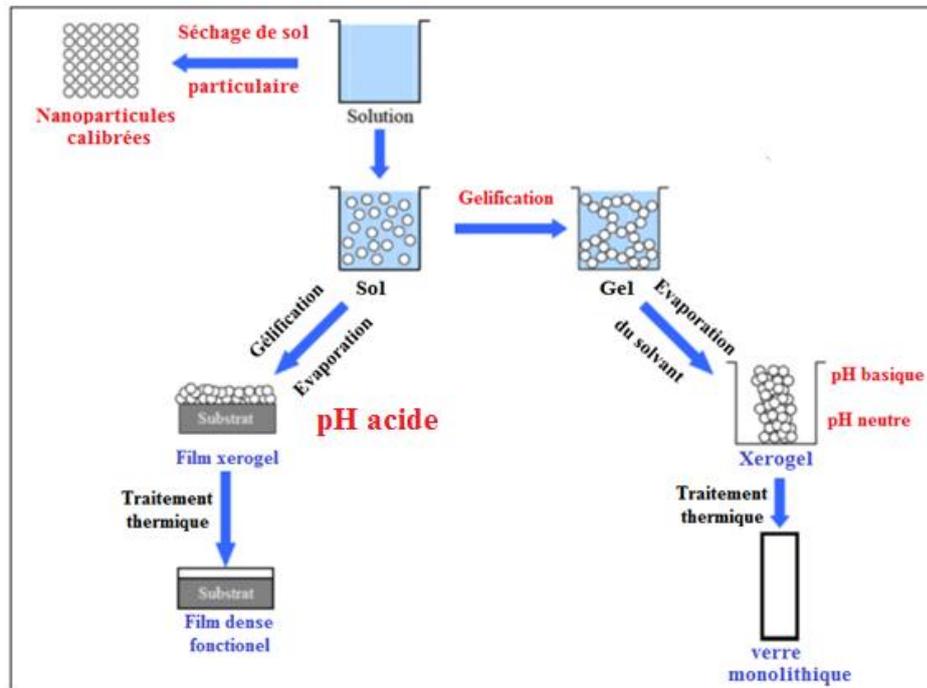
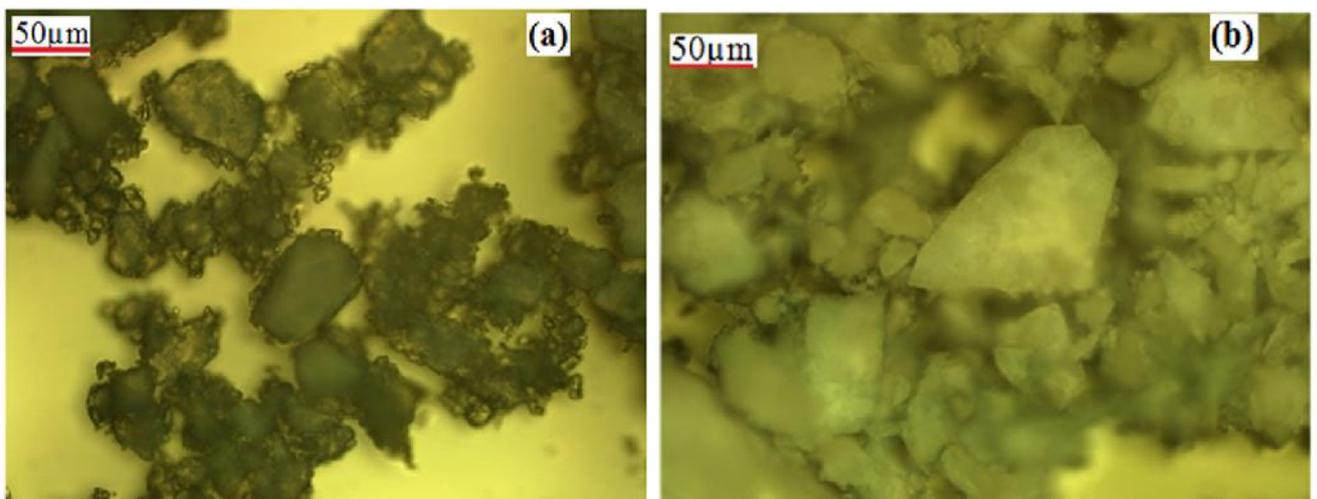


Figure.4.14 : Formation d'un xerogel (pH basique et neutre) et d'un film xerogel (pH acide).

Une structure ouverte du gel est obtenue après gélification [46-45]. Donnant naissance à la liaison siloxane (Si-O-Si) et finalement à des particules de taille nanométrique. Les groupes siloxanes sont à l'intérieur des particules et la surface est composée de groupes silanols (Si-OH) [12, 13, 39].

La figure 4.15 donne la morphologie des différentes silices obtenues par Sol-gel en fonction du pH. Le retrait total de solvant s'accompagne de la formation de nouvelles liaisons entre les différentes branches du réseau oxyde polymérique (ramification).



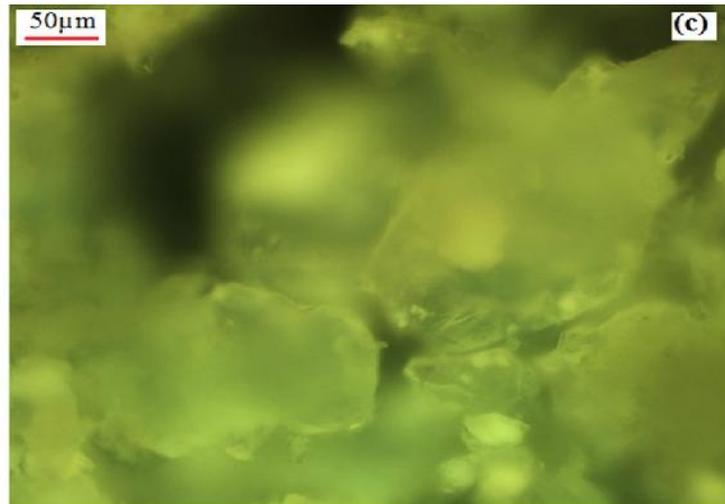


Figure 4.15: Microscopie optique de gel formé (a) milieu basique (b) neutre et (c) milieu acide.

Le 2^{ème} objectif de notre travail qu'il fallait atteindre, était d'étudier la réactivité de surface de nanoparticules de silice au travers des propriétés physico-chimiques du matériau élaboré sous forme de suspensions xerogel dense ou de couches minces.

La densité de distribution des sites actifs (silanols, siloxanes) sont très variable en fonction du type de silice et de son mode de préparation. La température, la concentration du silicium, le degré d'hydratation ont aussi un rôle important. D'où l'intérêt de la caractérisation de ces matériaux (FTIR, BET, MEB..).

Conclusion générale

Conclusion générale

Dans ce travail, du SiC a été récupéré et recyclé avec succès à partir slurry en utilisant un procédé de dissolution alcaline. Le silicium contenu dans le mélange de poudre a été exploité comme matière première pour la préparation d'un précurseur « Na_2SiO_3 » par procédé de dissolution alcaline dans du NaOH.

Par procédé sol-gel et précipitation acide, le Na_2SiO_3 a été utilisé comme précurseur pour la synthèse de matériaux de silice.

Les propriétés des matériaux de silice (gel ou précipité de silice) dépendent fortement des conditions de leur synthèse (temps et température de gélification, pH, temps de précipitation, catalyseur) mais fortement du pH et du mode séchage. Ces facteurs ont une grande influence sur la taille des particules de la silice, leur surface spécifique ou (surface active), leur morphologie et leur agrégation.

En se basant sur des données bibliographiques, on a pu synthétiser des structures type « xerogel dense » ainsi que des structures type « film dense » ou « couche mince » fonctionnel.

Une structure ouverte de la silice a été obtenue après gélification. Donnant naissance à la liaison siloxane (Si-O-Si) et finalement à des particules de taille nanométrique. Les groupes siloxanes sont à l'intérieur des particules et la surface est composée de groupes silanols (Si-OH) actifs.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] A. Burns, H. Owet U. Wiesner, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 1028-1042.
- [2] S. Liu, H-L. Zhang, T-C. Liu, B. Liu, Y-C. Cao, Z-L. Huang, Y-D. Zhao et Q-M. Luo, *J. Biomed. Mater. Res., Part A* (2006) 752-757.
- [3] M. Hecini, N. Drouiche, O. Bouchelaghem, *J. Cryst. Growth.* 453 (2016) 143–150.
- [4] N. Drouiche, P. Cuellar, F. Kerkar, S. Medjahed, N. Boutouchent-Guerfi, M. Ouldhamou, *Renew Sust Energ Rev.* 32 (2014) 936–943.
- [5] P. Araichimani, K.M. Prabu, G. Suresh Kumar, Gopalu Karunakaran, N. Van Minh, S. Karthi, E.K. Giriya and Evgeny Kolesnikov, *Ceram. Int.* 46 (2020) 18366.
- [6] K.T. Tong, R. Vinai, M. Soutsos, *J. Clean. Prod.* 201 (2018) 272–286.
- [7] R.R. Zaky, M.M. Hessien, A.A. El-Midany, M.H. Khedr, E.A. Abdel-Aal K.A. El-Barawy. *Powder Technol.* 185 (2008) 31–35.
- [8] S. Affandi, H. Setyawan, S. Winardi, A. Purwanto, R. Balgis, *Adv. Powder Technol.* 20 (2009) 468–472.
- [9] G. Gao, H. Zou, S. Gan, Z. Liu, B. An, J. Xu, G. Li, *Powder Technol.* 191 (2009) 47–51.
- [10] E. Akhayere, D. Kavaz, A. Vaseashta, *Pol J Environ Stud.* 28 (2019) 2513– 2521.
- [11] H. Zamani, A. Jafari, S. Mohammad Mousavii, E. Darezereshki, *J Petrol Sci Eng.* 190 (2020) 107002.
- [12] H. Ding, J. Li, Y. Gao, D. Zhao, D. Shi, G. Mao, S. Liu, X. Tan, *Powder Technol.* 284 (2015) 231-236.
- [13] Z-Y. Shen, Z-C.Lu, Y-C.Liu, M-T.Lee, *Key Eng. Mater.* 765 (2018) 79-82.
- [14] N. Drouiche, P. Cuellar, F. Kerkar, S. Medjahed, T. Ouslimane, M. OuldHamou *Renew Sust Energ Rev* 52(2015) 393–399.
- [15] A. Bidiville, I. Neulist, K. Wasmer, and C. Ballif, "Effect of Debris on the Silicon Wafering for Solar Cells. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 95 (2011) 2490-2496
- [16] D. Kim, H. Kim, S. Lee and H. Jeong, Effect of initial deflection of diamond wire on thickness variation of sapphire wafer in multi-wire saw, *Int. J. Precis. Eng. Manuf. - Green Tech*, 2 (2015) 117-121
- [17] ITRPV, "International Technology Roadmap for Photovoltaics", 2017.
- [18] <https://www.lelementarium.fr/product/silices-synthetiques/>

- [19] E.F. Vansant P. Van DerVoort K.C.Vrancken, *Characterization and Chemical Modification of the Silica Surface*. 1st Edition, 93 (3-556)1995.
- [20] J.-L.Vignes, G. André, F. Kapala, *Données industrielles, économiques, géographiques sur les principaux produits chimiques, métaux et matériaux* 11^{ème} édition.
- [21] E. M. Yeatman. Sol-Gel and Polymer Photonic Devices. SPIE Crit. Rev. Proc., CR 68 (1997)119-142.
- [22] Otto W. Flörke, Heribert A. Graetsch, Fred Brunk, Leopold Benda, Siegfried Paschen, Horacio E. Bergna, William O. Roberts, William A. Welsh, Cristian Libanati, Manfred Ettlinger, Dieter Kerner, Monika Maier, Walter Meon, Ralf Schmoll, Hermann Gies et Dietmar Schiffmann, « Silica », *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 15 2008
- [23] Babayan, S. E; Jeong, J. Y; Tu, V. J; Park, J.; Selwyn, G. S.; Hicks, R. F. Deposition of Silicon Dioxide Films with an Atmospheric-Pressure Plasma Jet. *Plasma Sources Sci. Technol* 7 (1998) 286–288.
- [24] P.-A .Bourque, *Minéraux de l'écorce terrestre* (accessed Feb 22, 2018).
- [25] Makowski, P.; Deschanel, X.; Grandjean, A.; Meyer, D.; Toquer, G.; Goettmann, F. *Mesoporous Materials in the Field of Nuclear Industry: Applications and Perspectives*. *New J. Chem.* 36 (2012) 531.
- [26] Larry L.HENCH and Jon K.WEST. The sol-gel process. *Chem. Rev.* 90 (1990)33-72.
- [27] Aegerter MA, Leventis N, Koebel MM. *Aerogels Handbook. Advances in sol-gel derived materials and technologies*. Springer-Verlag, New York Inc., 2011.
- [28] Fischer F, Rigacci A, Pirard R, Berthon-Fabry S, Achard P. Cellulose-based aerogels. *Polymer*, 47 (2006) 7636-7645.
- [29] O .Aaltonen, O .Jauhiainen. The preparation of lingocellulosic aerogels from ionic liquid solutions. *Carbohydrate Polymers*, 75 (2009) 125-129.
- [30] H . Lei, A. Pizzi, P .Navarrete, S. Rigolet, A .Redl, A .Wagner. Gluten Protein Adhesives for Wood Panels. *Journal of Adhesion Science and Technology*, 24(2010) 1583-1596.
- [31] C.J. Brinker and G.W. Sherer. *Sol-Gel Science*. Academic Press, New-York, 1989.
- [32] W. Stober, *J Colloid Interf Sci.* 26 (1968) 62.
- [33] J.P. Jolivet. *De la solution à l'oxyde*. Inter Éditions / CNRS éditions, 1994.
- [34] I.G. Khaskin. Application of Deuterium and Heavy Oxygen in Silicon Chemistry. *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 129, 1952.

- [35] E.R. Pohl and F.D. Üsterholtz. Molecular characterization of composite interfaces, page 157. I. Ishida et G. Kumar, Plenum, New York, 1985
- [36] R.K. Iler. The Chemistry of Silica. Wiley, New York, 1979.
- [37] C. Ükkerse. Physical and chemical aspects of adsorbent and catalysts. ed. B. G. Linsen, Academic Press, New York, 1970.
- [38] Al-Muhtaseb SA, Ritter JA. Preparation and Properties of Resorcinol–Formaldehyde Organic and Carbon Gels. *Advanced Materials*, 15 (2003) 101-114.
- [39] N. Job, F. Panariello, J. Marien, M. Crine, JP. Pirard, A. Leonard. Synthesis optimization of organic xerogels produced from convective air-drying of resorcinol–formaldehyde gels. *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 24–34.
- [40] C.A. García-González, M.C. Camino-Rey, M. Alnaief, C. Zetzl, I. Smirnova. Supercritical drying of aerogels using CO₂: Effect of extraction time on the end material textural properties. *Journal of Supercritical Fluids*, 66 (2012) 297-306.
- [41] Wei YZ, Fang B, Iwasa S, Kumagai M. A novel electrode material for electric double-layer capacitors. *J. Power Sources*. 141 (2005) 386-391.
- [42] N. Job, R. Pirard, J. Marien, JP. Pirard. Porous carbon xerogels with texture tailored by pH control during sol-gel process. *Carbon*, 42 (2004) 619-628.
- [43] K. Kraiwattanawong, H. Tamon, P. Praserttham. Influence of solvent species used in solvent exchange for preparation of mesoporous carbon xerogels from resorcinol and formaldehyde via subcritical drying. *Microporous and Mesoporous Materials*, 138 (2011) 8-16.
- [44] N. Job, A. Théry, R. Pirard, J. Marien, L. Kocon, JN. Rouzaud, F. Béguin, JP. Pirard. Carbon aerogels, cryogels and xerogels: Influence of the drying method on the textural properties of porous carbon materials. *Carbon*, 43 (2005) 2481-2494.
- [45] N. Job, F. Sabatier, JP. Pirard, M. Crine, A. Léonard. Towards the production of carbon xerogel monoliths by optimizing convective drying conditions. *Carbon*, 44 (2006) 2534-2542.
- [46] C. Despas, Analyse des propriétés de sorption de la silice vis-à-vis des bases et des espèces cationiques par des méthodes diélectriques et électrochimiques, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, 1998.
- [47] S. Kondo, M. Igarashi, K. Nakai, The properties of silica surfaces treated at high pH, *Colloid. Surface*. 63 (1992) 33.
- [48] T.I. Titova, L.S. Kosheleva, IR spectroscopic study of silica-triethylamine interaction, *Colloid. Surface*. 63 (1992) 97.

- [49] A. Walcarius, J. Devoy, J. Bessiere Electrochemical Recognition of Selective Mercury Adsorption on Minerals, *Environ. Sci. Technol.* 33 (1999) 4278.
- [50] C. Kantipuly, S. Katragadda, A. Chow, H.D. Gesser, Chelating polymers and related supports for separation and preconcentration of trace metals, *Talanta.* 37(1990) 491.
- [51] X. Zhang, Z. Zhao, G. Ran, Y. Liu, S. Liu, B. Zhou, Z. Wang, Synthesis of lignin-modified silica nanoparticles from black liquor of rice straw pulping, *Powder Technol.* 246 (2013) 664-668.
- [52] Z. Jiangshan, J. Zhengyi, G. Jing, Z. Jingwei, C. Zhixin, *J Powder Metall. Min.* 6 (2017)167.
- [53] Jacques GOUPY les plans d'expériences, *Revue MODULAD*, 2006 - 74 - Numéro 34 Tutoriel.
- [54] M. Pourbaix . *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions*, 2nd ed, Houston,1974.
- [55] M.Hecini, M. Tablaoui, S. Aoudj, B. Palahouane, O. Bouchelaghem, S. Beddeka, N. Drouiche, Recovery of silicon carbide and synthesis of silica materials from silicon ingot cutting fluid waste. *Sep Purif Technol* 254 (2021) 117556.
- [56] Y. Kobayashi, S. Matsuda, K. Imamura, H. Kobayashi, *J Nanopart Res* (2017) 19:176.
- [57] R. G. Stephen and F. L. Riley, *J Eur Ceram Soc.* 5 (1989) 219-222.
- [58] R. Dupuis, R. Pellenq, J-B. Champenois, A. Poulesquen, *J Phys Chem C.* 124 (2020) 8288-8294.
- [59]L.S. Dent Glasser, N. Kataoka, "The Chemistry of A.A.R.". *Conf. On A.A.R. in Concrete*, Cape Town, South-Africa, S252/23, 1981.
- [60] J.-P. Bonino, E. Xuereb, J. Esteban et F. Ansart, *Matériaux & Techniques*, 99 1(2011)41-50
- [61] Wei YZ, Fang B, Iwasa S, Kumagai M. A novel electrode material for electric double-layer capacitors. *Journal of Power Sources*, 141 (2005) 386-391.
- [62]M. ABOU RIDA1 and F. HARB . *J. Met. Mater. Miner.* 24 (2014) 37-42.