

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION DE GELS MONOLITHIQUES COLORÉS DE Si DOPÉS AU Co(II)

F. TOUATI, N. GHARBI

*Laboratoire de chimie des matériaux, Département de chimie,
Faculté des sciences, Campus universitaire, 1060 Tunis, Tunisie.*

(Soumis en avril 1994, accepté en juin 1994)

Résumé

Des gels de silicium dopés au Cobalt(II) sont préparés par un procédé sol-gel à partir de tétraméthoxysilane ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) et de chlorure de cobalt hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) dans le méthanol en présence d'acide chlorhydrique. L'influence de divers paramètres sur la transparence, la monolithicité et la couleur des gels est étudiée. L'étude I.R. montre que les ions $\text{Co}(\text{II})$ ne sont pas engagés dans le réseau d'oxyde de silicium par des liaisons. Ils y restent plutôt enfermés à l'état aquo ou chloro complexés. L'étude de la désinsertion des ions $\text{Co}(\text{II})$, par mise en contact des gels avec l'eau ou le méthanol, montre que 95% de ces ions ont migré dans le solvant.

Abstract

Silicium gels doped with cobalt(II) are prepared by a sol-gel process. Starting materials, $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ and $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, are dissolved in CH_3OH in presence of HCl . Influence of several parameters on the transparency, monolithicity and color of gels is studied. Drying gels at room temperature leads to various colored glasses. I.R. studies show that $\text{Co}(\text{II})$ ions are not engaged in the Si-O-Si network, but keep outside this network in complexed forms with water molecules and chloride ions. This result is in agreement with the migration experiment 95% of $\text{Co}(\text{II})$ ions are left off the prepared materials when these are brought in contact with water or methanol.

I - Introduction

Les procédés sol-gel permettent l'obtention de matériaux de haute pureté et d'homogénéité élevée (1-3). Les précurseurs moléculaires utilisés sont souvent des alcoxydes qui subissent des réactions d'hydrolyse-polycondensation. Il est possible d'élaborer des matériaux multiéléments répondant à des exigences bien déterminées telles que la transparence, la monolithicité, la microstructure... Ils présentent des propriétés physiques améliorées par rapport à celles des matériaux préparés par les méthodes conventionnelles des poudres (4-11).

Le présent travail rapporte l'élaboration de gels de silicium-cobalt par voie sol-gel. Les conditions optimales d'obtention de gels de couleur donnée sont déterminées. Les verres colorés issus de ces gels sont caractérisés par spectroscopie IR et par ATD-ATG. L'étude de la désinsertion des ions Co(II) est réalisée.

II - Résultats expérimentaux et interprétation

A) Elaboration

Les gels de silicium dopés au cobalt (II) sont préparés à partir de tétraméthoxysilane ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ - Fluka), dissous dans le méthanol (CH_3OH - Fluka), et de chlorure de cobalt (II) ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ - Fluka). Les deux réactifs sont mélangés dans des proportions bien déterminées pour obtenir les rapports molaires $\frac{n_{\text{Co(II)}}}{n_{\text{Si}}}$ désirés.

L'eau d'hydrolyse est apportée par le sel de cobalt hexahydraté et par la solution aqueuse d'acide chlorhydrique 5M. Le rapport molaire d'hydrolyse est défini par $h = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Si}}}$

Toutes les préparations des gels ont été réalisées dans des piluliers identiques, à la température ambiante en présence d'acide chlorhydrique comme catalyseur.

Cette étude montre l'influence déterminante des proportions des paramètres régissant l'obtention des gels sur l'aspect, la couleur et le temps de gélification.

a) Influence de la quantité d'alcool

Les nombres de moles de Co(II), de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ et de HCl sont maintenus constants alors que celui de CH_3OH ajouté est variable. Nous avons choisi les valeurs suivantes:

$n_{\text{Co(II)}} = 10^{-3}$, $n_{\text{Si}(\text{OCH}_3)_4} = 10^{-2}$, $n_{\text{HCl}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$ et $h = \frac{n_{\text{H}_2\text{O}}}{n_{\text{Si}}} = 0,62$.

Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau I.

Tableau -I : Influence de la quantité d'alcool sur le temps de gélification, l'aspect et la couleur du gel

$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$	Temps de gélification: t _g	Aspect du gel	couleur du gel
10^{-2}	30 min	translucide	violet
$3 \cdot 10^{-2}$	90 min	"	"
$5 \cdot 10^{-2}$	3 h	"	"
$7 \cdot 10^{-2}$	6 h	"	"
10^{-1}	1 jour	"	"

On constate que seul le temps de gélification varie lorsque $n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ augmente, alors que l'aspect et la couleur du gel sont inchangés.

b) Influence de la quantité d'acide

Une série d'essais est réalisée avec un mélange de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ de $\text{Co}(\text{II})$ et de MeOH de compositions:

$n_{\text{Co}(\text{II})} = 10^{-3}$, $n_{\text{Si}(\text{OCH}_3)_4} = 10^{-2}$ et $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5 \cdot 10^{-2}$. Ce mélange est additionné d'acide chlorhydrique en quantité variable; ce qui implique une variation inévitable de h . Par conséquent, cette étude ne peut traduire seulement l'effet de la quantité d'acide, celle de l'eau pourrait aussi avoir une influence remarquable. Le tableau II montre les résultats obtenus.

Tableau - II : Influence de la quantité d'acide chlorhydrique sur le temps de gélification, l'aspect et la couleur du gel

$10^3 \cdot n_{\text{HCl}}$	h	t_g	Aspect du gel	Couleur du gel
2	0,62	1 jour	translucide	violet
4	0,64	15h	"	"
8	0,68	8h	"	"
16	0,76	3h	"	violet-bleuâtre
20	0,80	2h	"	"
28	0,88	1h 30 min	"	bleuâtre
48	1,08	50 min	"	"

Contrairement au cas précédent, le temps de gélification t_g diminue quand n_{HCl} augmente. On remarque d'autre part que l'aspect du gel ne change pas, alors que sa couleur passe du violet au bleuâtre. Ce changement de couleur est lié à la coordinence du $\text{Co}(\text{II})$ (13,14,15).

c) Influence de la quantité de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

Les nombres de mole de $\text{Co}(\text{II})$, de CH_3OH et de HCl étant maintenus constants ($n_{\text{Co}(\text{II})} = 10^{-2}$; $n_{\text{CH}_3\text{OH}} = 5 \cdot 10^{-2}$, $n_{\text{HCl}} = 1,6 \cdot 10^{-2}$), nous faisons varier le nombre de moles de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$. Le tableau III donne les résultats obtenus.

Tableau - III : Influence de la quantité de $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$ sur le temps de gélification, l'aspect et la couleur du gel

$n_{\text{Si}(\text{OCH}_3)_4}$	h	$\frac{n_{\text{Co}(\text{II})}}{n_{\text{Si}}}$	t_g	Aspect du gel	Couleur du gel
10^{-3}	6	10	2 j	opalescent	bleu
10^{-2}	$6 \cdot 10^{-1}$	1	8 h	"	"
$1,5 \cdot 10^{-2}$	$4 \cdot 10^{-1}$	0,7	6 h	translucide	violet-bleuâtre
$2 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-1}$	0,5	5 h	"	"

On constate que le temps de gélification diminue lorsque le nombre de moles de tétraméthoxysilane augmente et que l'aspect et la couleur du gel changent à partir de $1,5 \cdot 10^{-2}$ mole de $\text{Si}(\text{OMe})_4$.

d) Influence de la quantité de Co(II)

Nous avons préparé une série de gels à partir de mélanges renfermant chacun 10^{-2} mole de $\text{Si}(\text{OMe})_4$, $5 \cdot 10^{-2}$ mole de CH_3OH , $1,6 \cdot 10^{-2}$ mole de HCl mais des quantités variables en Co(II). Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau IV.

Tableau - IV : Influence de la quantité de Co(II) sur t_g , l'aspect et la couleur du gel

$n_{\text{Co(II)}}$	h	$\frac{n_{\text{Co(II)}}}{n_{\text{Si}}}$	t_g	Aspect du gel	Couleur du gel
10^{-3}	0,6	0,1	3h 30 min	translucide	violet
$2 \cdot 10^{-3}$	1,2	0,2	4 h	"	"
$4 \cdot 10^{-3}$	2,4	0,4	4 h 50 min	"	"
$6 \cdot 10^{-3}$	3,6	0,6	5 h 20 min	"	"
$8 \cdot 10^{-3}$	4,8	0,8	6 h 30 min	"	violet bleuâtre
10^{-2}	6	1	7 h 40 min	opaque	bleu
$1,5 \cdot 10^{-2}$	9	1,5	15 h	"	"
$2 \cdot 10^{-2}$	12	2	22 h	"	"

Ces résultats montrent que le temps de gélification augmente et la couleur ainsi que l'aspect du gel changent lorsque la valeur du rapport molaire $\frac{n_{\text{Co(II)}}}{n_{\text{Si}}}$ est modifiée.

Cette étude met en jeu l'influence déterminante des concentrations des réactifs et du taux d'hydrolyse h sur le temps de gélification, sur l'aspect et la couleur des gels. Moyennant les résultats obtenus, On peut élaborer des gels de caractéristiques bien définies à l'avance du point de vue aspect et couleur. Il est possible également de maîtriser le temps de gélification.

B) Caractérisation

a) Spectroscopie IR

Les spectres d'absorption infra-rouge des solutions et des gels sont réalisés en utilisant deux lames de AgCl . Les solides sont dispersés dans du KBr puis pastillés. L'appareil utilisé est du type Perkin Elmer 983 fonctionnant dans l'intervalle $200 - 4000 \text{ cm}^{-1}$.

Les figures (1-a et 1-b) représentent respectivement les spectres I.R du méthanol et du tétraméthoxysilane $\text{Si}(\text{OMe})_4$ donnés à titre de référence. On constate sur le spectre b, l'existence de deux bandes situées à 800 cm^{-1} et à 640 cm^{-1} que nous assignons aux vibrations de Si-O-Si dans le

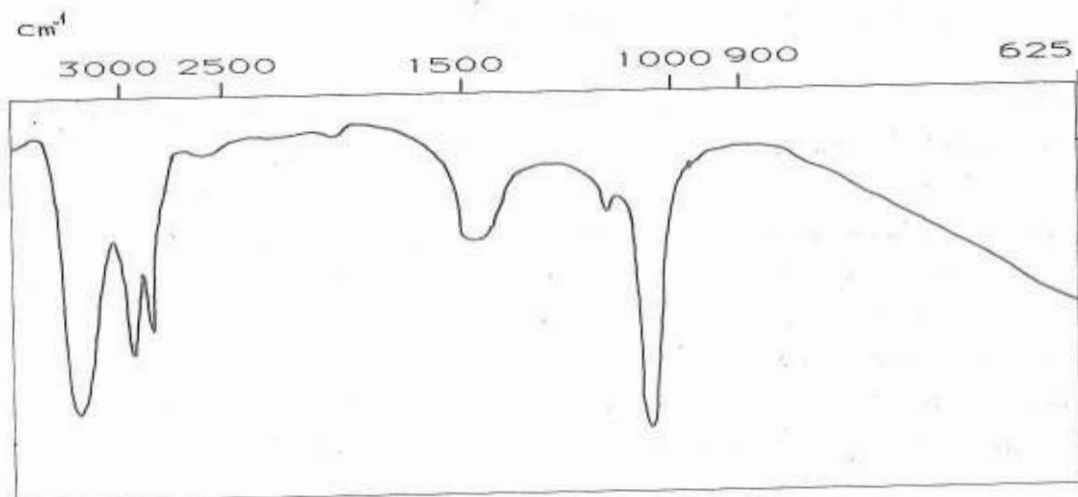


fig. 1- a spectre I.R du méthanol

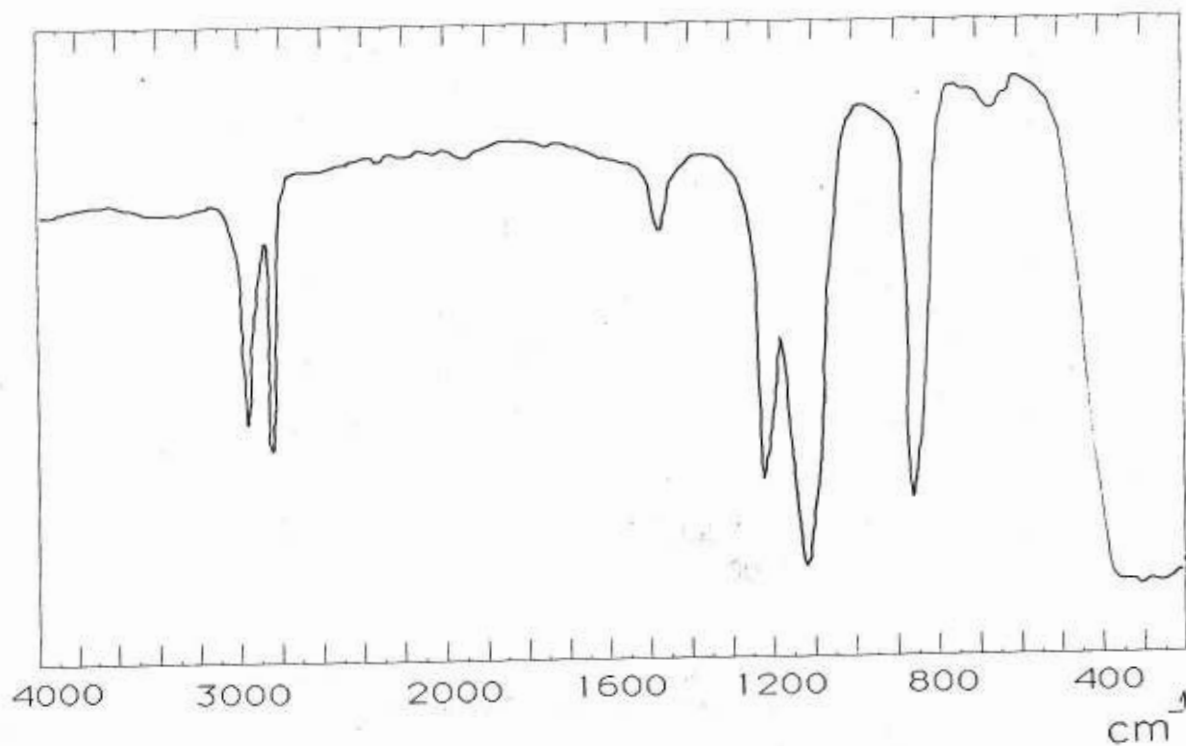


fig. 1- b spectre I.R du $\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$

tétraméthoxysilane. Ces deux bandes suggèrent que l'alcoxyde de silicium serait partiellement condensé, comme l'a déjà montré une étude par RMN(12).

Le spectre IR du gel exempt de cobalt et chauffé à 50°C (xérogel Si) sous air (Figure 2-a) présente une bande large à 3477 cm⁻¹ et une autre relativement fine à 1633 cm⁻¹. Ces bandes sont attribuées respectivement à l'élongation des groupements OH associés par liaison hydrogène et à la déformation de la liaison O-H. Une bande large située dans l'intervalle 1200-1050 cm⁻¹, attribuée aux vibrations de Si-O-C et de Si-O-Si. Cela montre qu'il reste des groupements Si-OCH₃ non hydrolysés. Trois autres bandes sont observées à 963 cm⁻¹, 763 cm⁻¹ et à 465 cm⁻¹. La première est attribuée à la vibration d'allongement symétrique de la liaison Si-O-Si. Les deux dernières aux vibrations de déformation de Si-O-Si.

Les figures (2-b et 2-c) représentent les spectres I.R du gel de silicium dopé au Co(II) dans un rapport molaire $\frac{n_{Co(II)}}{n_{Si}} = 0,1$ chauffé à 50°C (xérogel SiCo) puis à 700°C sous air pendant 2 heures.

La comparaison de ces spectres à celui du xérogel Si montre qu'il n'y a pas apparition de nouvelle bande. Le cobalt se trouve donc dans la matrice sous forme ionique sans former des chaînes de type -Co-O-Co-O- ou -Si-O-Co-.

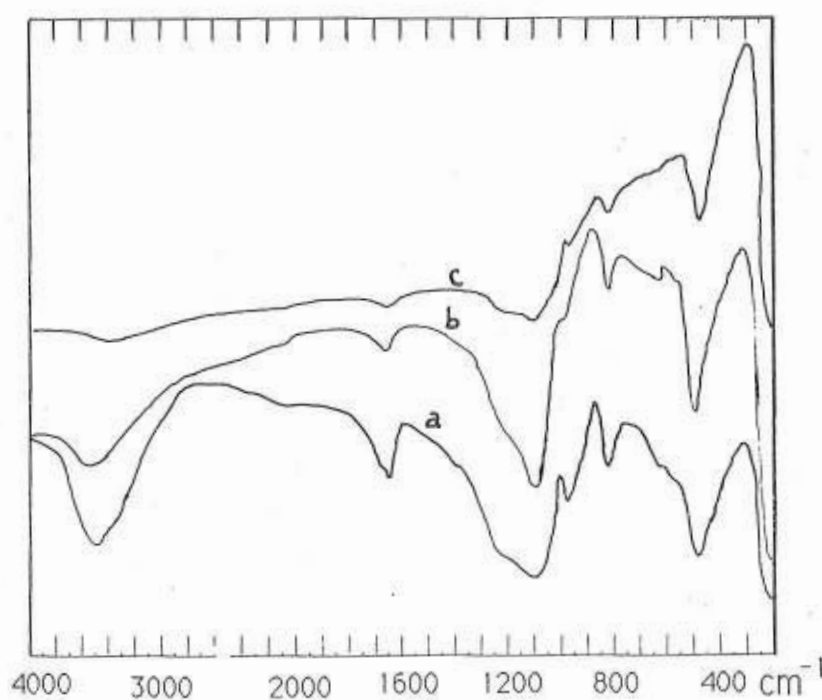


fig. 2: - a) spectre I.R. du gel de silicium chauffé à 50°C sous air.
 - b) spectre I.R. du gel de silicium dopé au Co(II) avec $\frac{n_{Co(II)}}{n_{Si}} = 0,1$ chauffé sous air à 50°C .
 - c) spectre I.R. du gel de silicium dopé au Co(II) , $\frac{n_{Co(II)}}{n_{Si}} = 0,1$, chauffé sous air à 700°C.

b) Analyses thermiques

L'évolution des gels en fonction de la température est suivie par analyses thermiques (A.T.D et A.T.G). La figure (3- a) représente la courbe A.T.D sous air d'un xérogel SiCo. On observe sur cette courbe:

- un premier pic endothermique intense, qui commence dès la température ambiante et prend fin vers 300°C. Son maximum se situe à 145°C. Ce pic est attribué au départ des molécules d'eau et d'alcool faiblement liées.

- Un deuxième pic exothermique, moins intense que le premier et dont le maximum se situe aux alentours de 344°C. Ce pic correspondrait à la combustion des molécules organiques liées à la matrice du matériau .

- Deux autres pics endothermiques de faible intensité présentant les maxima vers 746°C et 973°C. Nous les attribuons au départ de molécules organiques fortement liées ou piégées dans les pores et aux groupements OH qui se condensent vers les hautes températures selon le schéma:



L'analyse thermogravimétrique couplée à l'analyse thermique différentielle (fig. 3-b) met en évidence une perte de masse importante qui commence dès la température ambiante et se poursuit jusqu'à environ 200°C. Cette perte est liée au phénomène expliquant le premier pic observé en ATD. Au delà de 200°C, on constate une poursuite et un ralentissement de la perte de masse jusqu'à une température voisine de 1000°C. Cette allure suggère le départ progressif des molécules organiques restées piégées dans le réseau et celui des groupements OH superficiels. Nous n'observons pas de perte de masse pour les températures supérieures à 1000°C.

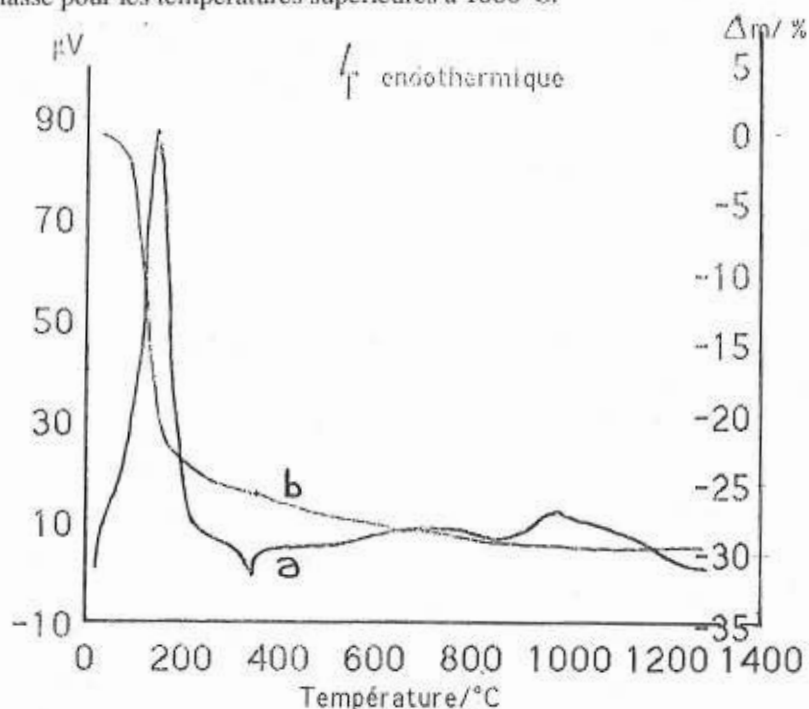


fig. 3 : courbes d'analyse thermique du xérogel de silicium dopé au Co(II) avec $\frac{n_{\text{Co(II)}}}{n_{\text{Si}}} = 0,1$; a) A.T.D et b) A.T.G

C) Désinsertion des ions Co(II)

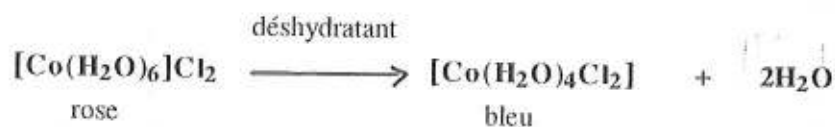
Des xérogels SiCo bleus sont imprégnés dans différents solvants (eau et alcool). On constate qu'au cours du temps les solvants incolores deviennent roses. En effet, la couleur rose est caractéristique des ions hexahydratés $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{++}$, alors que la couleur bleue est celle des ions cobalteux complexés par un nombre de molécules d'eau inférieur à 6 (13,14,15).

L'addition d'une faible quantité de AgNO_3 à une prise d'essai de la solution rose, donne lieu à un précipité blanc de AgCl . Ceci prouve que des ions Cl^- accompagnent les ions $\text{Co}(\text{II})$ lors de leur migration du gel vers la solution. On pourrait admettre que ces ions Cl^- font partie de la sphère de coordinence du cobalt incorporé dans le gel de départ : la couleur bleue de ce gel milite bien vers cette hypothèse.

Les ions cobalteux sont dosés par une solution aqueuse d'E.D.T.A 0,05 M, apporté sous forme de sel $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}$, à $\text{pH} = 4,5$ et à une température de l'ordre de 60°C . L'indicateur coloré utilisé est une solution aqueuse de sel tétrasodique de xylénol 0,2% qui vire du violet au jaune (16). Il se forme un complexe stable selon la réaction suivante:



La figure (4- a) représente le pourcentage du $\text{Co}(\text{II})$ libéré au cours du temps pour trois solvants. L'analyse de ces résultats montre qu'on atteint un taux d'extraction d'environ 90% dès la première heure, alors que ce pourcentage n'est que de 36,5% dans le cas de l'éthanol. Cela semble être dû à l'action des déshydratants comme l'éthanol ou HCl concentré sur les solutions diluées de cobalt (II), qui font passer la couleur rose au bleu par suite de la déshydratation des ions complexés par substitution de coordinaat H_2O par Cl^- et du changement de la symétrie locale du cobalt(II) (13,14,15)



La figure (4- b) représente le taux de $\text{Co}(\text{II})$ libéré au cours du temps par des xérogels SiCo chauffés à différentes températures pendant 48 heures puis introduits dans 50 ml d'eau. On remarque que le pourcentage de $\text{Co}(\text{II})$ extrait par le solvant diminue lorsque la température de traitement du xérogel SiCo augmente. Cela peut être lié au réseau constituant le xérogel qui devient de plus en plus rigide à mesure que la température de calcination du matériau augmente, donnant lieu à un rétrécissement des pores(17), et empêchant ainsi les ions $\text{Co}(\text{II})$ à se dégager de leur piège. Ce résultat confirme ceux obtenus par spectroscopie infra-rouge.

Le phénomène d'insertion d'ions $\text{Co}(\text{II})$ hydratés est étudié. On plonge une pastille de xérogel Si dans 50 ml d'une solution aqueuse de chlorure de $\text{Co}(\text{II})$ $4,4 \cdot 10^{-3}$ M. On constate que seulement 6% de $\text{Co}(\text{II})$ sont introduits dans le xérogel Si. Ces ions cobalteux seraient complexés par les molécules du solvant, leur rayon ionique moyen est probablement supérieur aux dimensions des

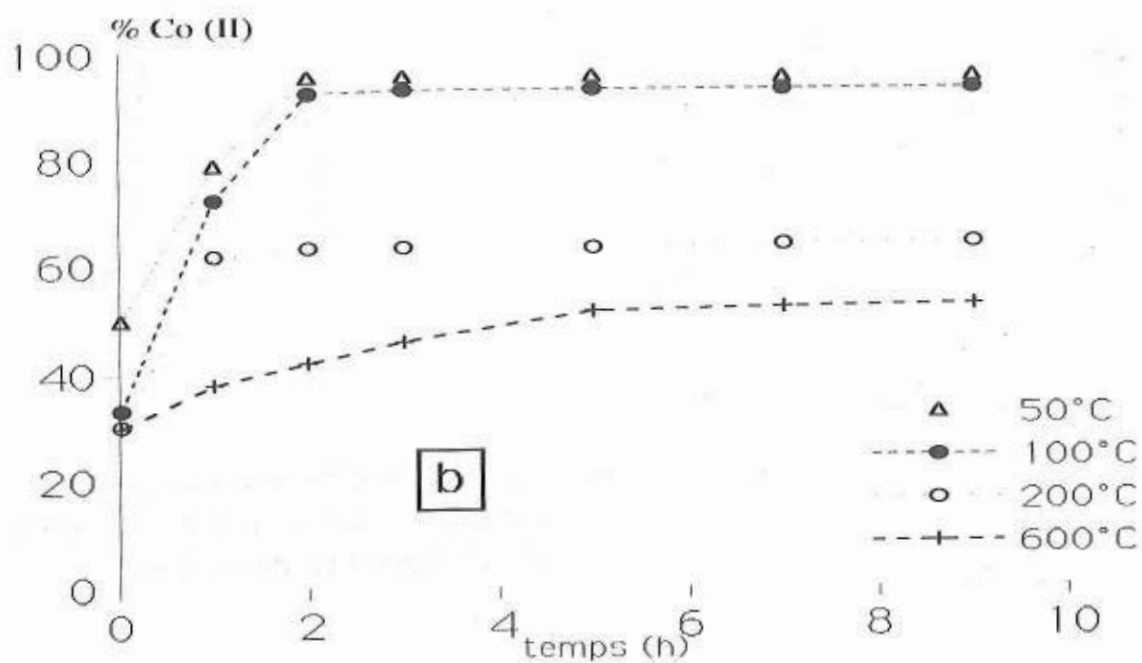
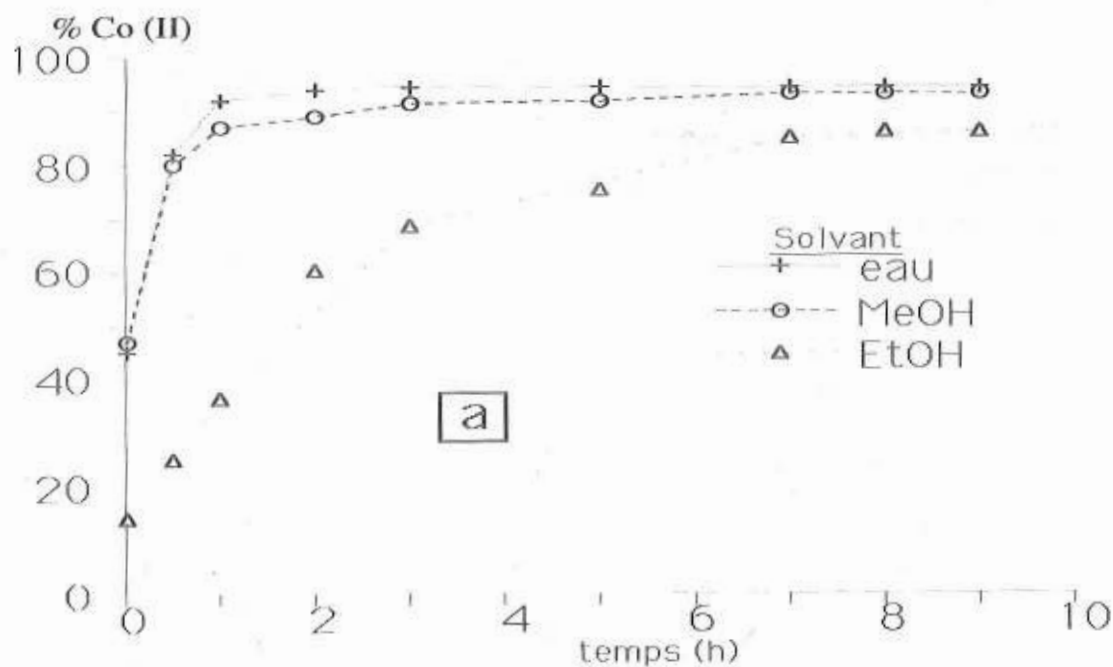


fig. 4 : courbes du taux de Co(II) extrait au cours du temps en fonction :
 -a) du solvant -b) de la température

fig. 5 : spectres d'absorption optique de la solution aqueuse de CoCl_2 (a) et du gel rose (b)

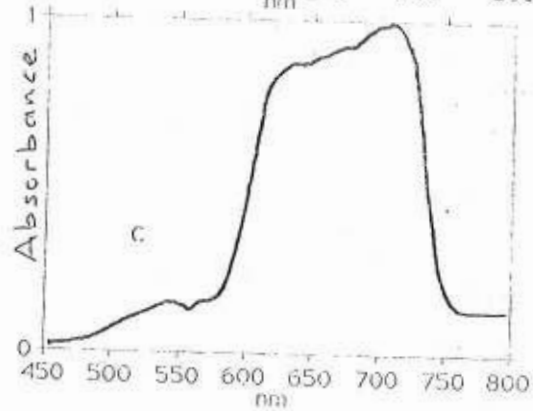
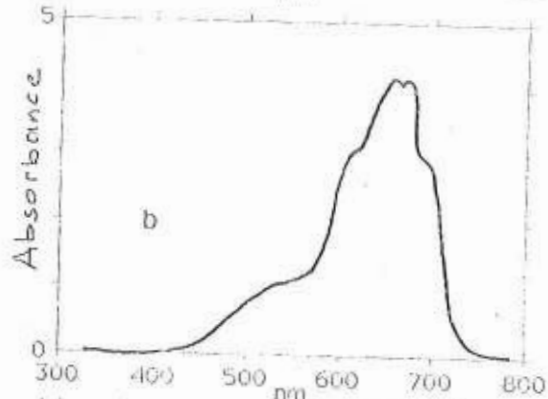
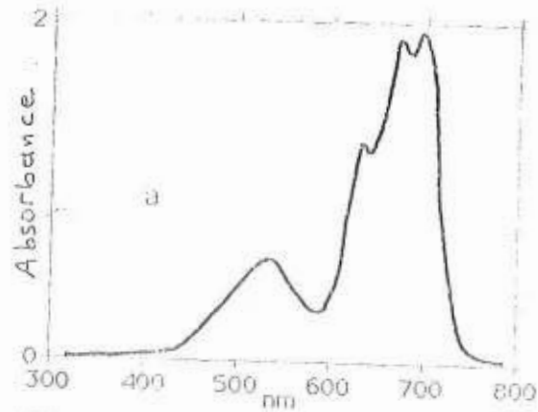
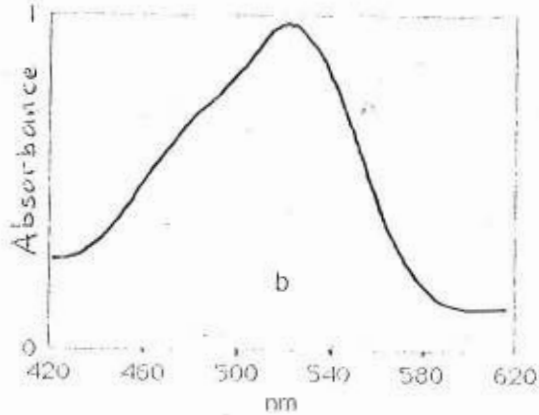
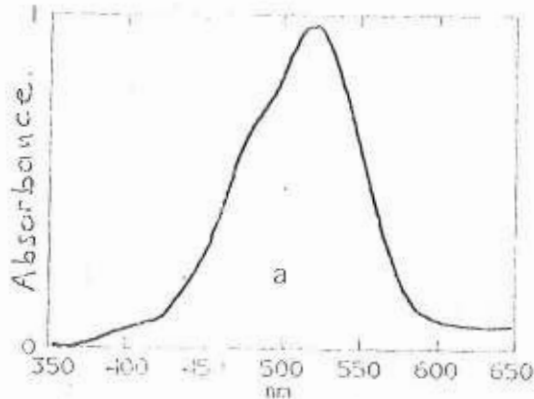


fig. 6 : spectres d'absorption optique des solutions de Co(II) dans HCl concentré (a) dans l'éthanol (b) et du gel bleu (c)

des pores. Cela les empêcherait de diffuser dans le solide. Les 6% introduits dans le xérogel Si sont en rapport avec le pourcentage des protons de OH, existant dans la matrice. Il y a eu échange des ions Co hexahydratés avec les protons des groupements OH, ce qui confirme les résultats de l'analyse thermique.

D) Spectroscopie optique

Pour avoir des informations sur l'environnement des ions Co(II) incorporés dans les gels colorés et les comparer aux solutions de Co(II) dans l'eau (rose), dans HCl concentré (bleue) et dans l'éthanol (bleue), nous avons utilisé la spectroscopie optique dans le domaine du visible réalisée à l'aide d'un spectromètre Perkin-Elmer Lambda 2.

Les spectres d'absorption optique de la solution aqueuse de chlorure de Co(II) et du gel rose sont représentés par la figure 5. La figure 6 représente ceux des solutions de Co(II) dans HCl concentré, dans l'éthanol et du gel bleu.

L'analyse de ces spectres montre que les gels et les solutions de Co(II) de même couleur présentent des allures et des maximums d'absorption similaires. Il semble que l'environnement du Co(II) est quasiment identique dans les gels et les solutions ayant la même couleur. Les ions Co(II) sont donc simplement "dissous" dans le gel de Si.

On constate cependant, que le changement du rose au bleu est accompagné par un changement de l'allure et par un déplacement du spectre vers les longueurs d'onde élevées. La comparaison de ces résultats à ceux rapportés dans la littérature (13) laisse penser que les ions Co(II) incorporés dans les gels roses sont hexahydratés. Par contre l'effet bathochrome observé pourrait correspondre au remplacement de certaines molécules d'eau par des ions Cl^- plus riches en électrons, dans la sphère de coordinence du Cobalt (II). Ces résultats confirment ceux obtenus par spectroscopie IR et l'étude de la désinsertion des ions Co(II).

III - Conclusion

Des gels monolithiques peuvent être préparés dans le système Silicium - Cobalt (II) - Oxygène par les procédés sol-gel. La détermination des conditions optimales, pour ajuster la coordinence du Co(II), permet l'obtention de gels de couleur allant du rose au bleu.

Des verres colorés transparents, translucides ou opaques sont obtenus par séchage des gels.

La spectroscopie IR et l'étude du phénomène de désinsertion du Co(II) montrent qu'il ne se forme pas de réseau mixte de type -Si-O-Co-O-Si ni de type -Co-O-Co-O-, c'est à dire que le cobalt reste sous forme ionique complexé par des molécules d'eau et des ions chlorures. Ces résultats sont confirmés par spectroscopie optique dans le domaine du visible. En effet, l'étude optique montre que l'environnement des ions Co(II) est similaire dans les gels et les solutions de Co(II) présentant la même couleur.

L'étude du phénomène de désinsertion montre que le pourcentage des ions Co(II) dépend du solvant utilisé et de la température de calcination du xérogel Si. L'insertion des ions Co(II) par imprégnation ne donne qu'un pourcentage de l'ordre 6%. Nous avons lié ce pourcentage à celui des protons des groupements OH dans le matériau.

REFERENCES

- 1 S.P.Mukherjee, J.Zarzycki and J.P.Traverse, *J. Mater. Sci.*, 1976, **11**, 341.
- 2 Hiroshi Hirashima and Kazumi Sudo, *J. of Non cryst. solids.*, 1990, **121**, 68-71.
- 3 G. Battaglin, S. Lorusso, *J. of Non cryst. solids.*, 1990, **123**, 427-431.
- 4 J.D; Mackenzie, *J. Non Cryst. Solids.*, 1982, **48**, 1.
- 5 J. Wenzel, *J. Non Cryst.Solids.*, 1985, **73**, 693.
- 6 S. Sakka, *Amer. Ceram. Soc. Bull.*, 1984, **63**, 1136.
- 7 George B. et coll., *Inorg. Chem.*, 1990, **29**, 1216-1220.
- 8 M. Lecompte, B. Viana and C. Sanchez, *J. Chem. phys.*, 1989, **88**, 39.
- 9 J. Livage, P. Barboux, M. Nabari, *Mat. Res. Symp. Proc.*, 1991, **135**, 131.
10. J. Livage, *Chem. Mat.*, 1991, **3**, 578.
11. M. Nabavi, S. Doeuff, C. Sanchez and J. Livage, *Materials Science and Eng.*, 1989, **88**, 203.
12. J.C.Pouxviel et col. *J.non crystalline solids*. 1987, **89**, 345-360.
13. J. Amiel, P. Pascal, *nouveau traité de chimie minérale*. Ed. Masson et Cie., 1963, **XVII**, 109, 143 - 235.
14. R.B.Heslop et P.L.Robinson, *Chimie inorganique*, Ed. Flammarion Sciences, 1973, 589-641.
15. D. Nicholls, *Comprehensive Inorganic Chemistry*, Ed. Pergamon Press, 1973, **3**, chap. 41, 1071-1093
16. *A text Book of Quantitative Inorganic Analysis*. Ed. Arthur I.Vogel 1961, 417-420,
17. T. Sei, H.Takeda, T.Tsuchiya, T.Kineri, *Ann. Chim. Fr.* 1993, **18**, 329-336