

SYNTHÈSE SOL-GEL : APPLICATION À LA SILICE

E. EL ALOUI *, G. M. PAJONK **

* LCE, ENI Gabes, Route de Médenine, 6029 Gabès, Tunisie

** LACE, Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, France

(Soumis en janvier 1998, accepté en octobre 1999)

RESUME: La synthèse des matériaux à haute valeur ajoutée tels que l'Aérogel de Silice monolithique et transparente, utilise la méthode Sol-gel qui conduit en premier lieu à la fabrication d'un gel dans un milieu alcoolique ou acétonique. Dans cette revue il est décrit le processus Sol-gel et pour une meilleure illustration on a choisi de traiter l'exemple de la préparation de la Silice. Ce travail met l'accent sur l'influence des paramètres de préparation et surtout la catalyse acido-basique qui gouverne les deux étapes du procédé Sol-gel. Pour les différents précurseurs utilisés (TMOS, TEOS et PEDS-Px) des mécanismes réactionnels ont été proposés. L'optimisation de ce procédé est faite par le suivi du temps de gélification et le vieillissement des gels.

Mots clés: procédé Sol-gel, Silice, catalyse, précurseurs

ABSTRACT: To prepare Silica Aerogel the Sol-gel process is used. The chemical step is the first one to obtain a gel in alcoholic or acetonic medium. The aim of this work is the study of the influence of such physico-chemical parameters on gel preparation and specially the acido-basic catalyst which governs the two steps of sol-gel process. For all precursors used (TMOS, TEOS et PEDS-Px) a reactionnal mechanism was given. Eventually the gelation time and the ageing of the gel were studied.

Key words: Sol-gel process, Silica, catalyst, precursors

I - INTRODUCTION

Le procédé Sol-Gel a connu un essor important depuis quelques années, en effet les scientifiques s'intéressent de près à ce procédé dans le domaine de l'élaboration des verres, des céramiques, des argiles, des encres ou encore dans celui des matériaux vivants comme la vitrée de l'oeil, le sérum ou le lait [1].

L'originalité vient du fait qu'il y a création progressive d'un réseau d'oxyde (dans le domaine minéral) ou d'un squelette carboné (dans le domaine organique) par simple polymérisation du précurseur en solution. Par enchaînement de réactions on peut passer par des espèces de plus en plus grosses : Solution, Sol puis Gel, d'où le nom du procédé : Sol-Gel.

Historiquement les spécialistes en Sol-Gel considère Graham comme le fondateur de la science des colloïdes dès 1861, mais cela ne veut pas dire qu'il n'y a pas eu des synthèses avant cette date, pour cela on peut citer les travaux de Faraday [2] en 1853 d'Ebelman [3] sur la silice en 1846 et Cossa [4] a publié en 1870 ses travaux sur le gel d'alumine. Au début du vingtième siècle, on peut citer les travaux de Kistler [5] et ceux de White [6] sur le gel de silice.

II - DÉFINITIONS

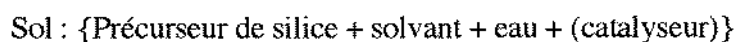
Pour mieux comprendre le phénomène gouvernant le procédé Sol-Gel qui est la transition de gélification il est intéressant de rappeler les définitions des différentes étapes constituant ce procédé.

Pour commencer un mélange de précurseur, solvant, eau et éventuellement un catalyseur ou un autre additif est préparé : c'est la solution de départ.

Le sol se définit comme étant une dispersion stable de particules colloïdales dans un liquide [7]. Pour que des particules plus denses que le liquide restent dispersées il est nécessaire que leurs tailles soient petites pour que les forces responsables de la dispersion puissent contrer celles de la gravitation. Ces particules doivent comporter un nombre statistiquement significatif d'atomes pour les distinguer des molécules en solution. En pratique, l'ordre de grandeur des tailles de particules doit être compris entre 100 nm et 1 nm pour parler de sol.

Le gel est un réseau tridimensionnel solide qui renferme à l'intérieur de ses pores une phase liquide. Ce réseau solide est stable. Si le gel est constitué de particules colloïdales on parlera de gel colloïdal, par contre s'il est formé d'unités chimiques sub-colloïdales, il est dit polymérique.

La confection d'un gel de silice suivant le procédé Sol-Gel consiste en la préparation d'un sol à partir du précurseur choisi, en présence ou non d'un solvant, auquel on ajoute de l'eau et éventuellement un catalyseur. Il s'ensuit une gélification qui est le produit de la réaction, après hydrolyse du précurseur en un acide orthosilicique ($\text{Si}(\text{OH})_4$), de la polymérisation de cet acide. Cette polymérisation conduit à un squelette de SiO_2 qui emprisonne dans ses pores les produits secondaires de la réaction dissous dans le solvant. Cette méthode peut se résumer par le schéma suivant :



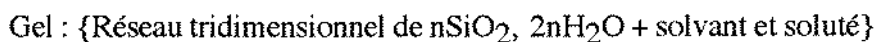
/

/

Acide orthosilicique

/

/



III - CONSTITUANTS DU PROCÉDÉ SOL-GEL

Les réactifs chimiques mis en jeu pour la synthèse d'un gel sont principalement : un précurseur, un solvant, de l'eau, un catalyseur et des additifs. Les caractéristiques du gel vont dépendre étroitement de la nature de ces composés.

III-1) Précurseur

Le précurseur de silice peut appartenir à deux familles. Il peut être inorganique (silicates ou dérivés de silicium comme SiCl_4) ou organométallique (ester orthosilicique ou alcoxysilane).

a) Précurseur inorganique

C'est souvent le métasilicate de sodium (Na_2SiO_3) qui est pris comme précurseur de type silicate pour former le gel de silice [5, 8, 9, 10]. Les autres dérivés de silicium utilisés sont le chlorure de silicium (SiCl_4) [11, 12] ainsi que les sulfures [13] et les fluorures [9].

b) Précurseur organométallique

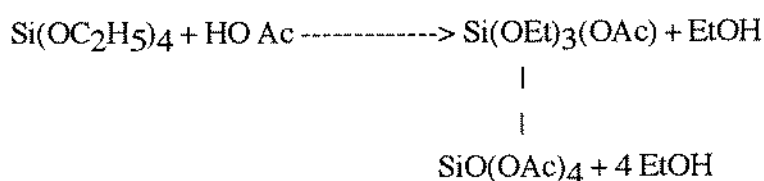
Ils sont obtenus par action du précurseur inorganique SiCl_4 sur les alcools [14]. On obtient des précurseurs de type $\text{Si}(\text{OR})_4$ appelés alcoxysilanes. Ces précurseurs peuvent être des monomères comme le TMOS "Tétraméthoxysilane" ($\text{Si}(\text{OCH}_3)_4$) [14], TEOS "Tetraéthoxysilane" ($\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$) [15,16] ou encore des précurseurs ayant un groupement alkoxy (OR) plus encombrant : OC_4H_9 ou OC_6H_{13} [17]. Ces alcoxysilanes peuvent se trouver à l'état polymérisé formant ainsi des ponts siloxanes (-Si-O-Si-) et partiellement hydrolysés [18, 19]. Ces précurseurs sont commercialisés par la société PCAS à Longjumeau, France et on les appelle "Polyéthoxydisiloxanes" et notés PEDS-Px.

III-2) Solvant

Au début du siècle, le solvant utilisé était essentiellement l'eau pour former des aquagels ou des hydrogels comme l'indiquent les travaux de Kistler [5] et White [6]. Ce solvant avait l'avantage d'être abondant et doté d'un pouvoir de solubilité intéressant vis à vis des précurseurs minéraux (Na_2SiO_3). Avec la découverte des précurseurs organométalliques [15], l'eau est devenue principalement un réactif d'hydrolyse et le solvant utilisé est le plus souvent l'alcool parent du précurseur : le méthanol pour le TMOS et l'éthanol pour le TEOS etc ... Les gels ainsi obtenus sont appelés des alcogels.

Le diagramme ternaire précurseur, alcool et eau ne permet pas d'avoir des solutions homogènes à toutes les proportions (problème de démixion), certains auteurs [20] ont proposé l'utilisation d'autres solvants tel que l'acétone, ces gels sont alors appelés des acétogels [18]. L'équipe de Lyon [21] a utilisé avec succès un nouveau solvant associé à la mise en oeuvre des polyéthoxydisiloxanes PEDS-Px, qui est l'éthylacétoacétate d'éthyle (ETAC) qui conduit à des gels de silice transparents et monolithiques.

On peut citer les travaux de Sanchez et coll [22] qui ont utilisé l'acide acétique comme solvant avec le TEOS en vue d'obtenir une entité plus hydrolysable [23] que l'ester comme l'indique l'équation suivante :



III-3) Catalyseur

Pour former le gel par la méthode Sol-Gel, deux réactions principales sont mises en jeu : l'hydrolyse et la polycondensation [24]. Ces deux réactions sont assistées par la catalyse homogène (acido-basique). Dans la littérature plusieurs acides minéraux usuels sont cités [8, 9] et organiques (acide formique, oxalique et acétique) [10]. Rao et coll [25] ont étudié l'influence du type du catalyseur sur la gélification en utilisant des acides forts (NH_4OH , HCl et H_2SO_4) et d'autres plus faibles (HF , $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ et CH_3COOH). La même étude a été faite avec des bases fortes (KOH et NaOH) et des bases faibles (NH_4OH et $\text{C}_6\text{H}_{19}\text{NSi}_2$), dans le même travail des sels issus des mélanges d'acides forts ou faibles avec de l'ammoniaque ont été testés.

Certains auteurs rapportent l'utilisation de la catalyse "à deux étapes", une pour chaque réaction principale : l'hydrolyse par un catalyseur acide, souvent HCl, et la polycondensation par une base, généralement l'ammoniaque [24]. Il a été fait récemment appel à une double étape de catalyse acide avec les précurseurs polymérisés qui sont préparés à partir des monomères par ajout d'acide sulfurique (H₂SO₄) alors que pour la gélification un autre catalyseur est ajouté comme HF.

-Acide-Acide (H₂SO₄-HF) [18]

-Acide-Base (H₂SO₄-NH₄OH) [18]

III-4) Autres additifs

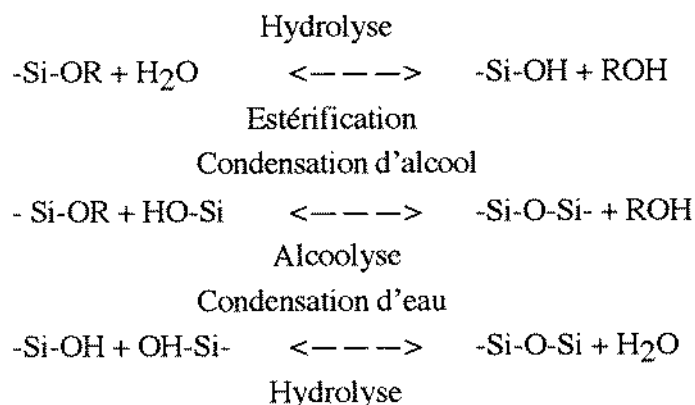
Pour améliorer la qualité du gel préparé, des additifs sont ajoutés lors de sa synthèse. Des composés organiques du type amides, acétamides et glycols, connus sous le nom DCCA (Drying Chemical Compound Additive) peuvent, par leurs fonctions chimiques aider à l'obtention d'une uniformité de tailles de pores, ce qui donne une rigidité mécanique au gel [26, 28]. Aussi ces DCCA facilitent le séchage non destructif des gels [29, 32]. Pour rendre hydrophobe le gel on peut ajouter des composés qui réagissent avec les groupements hydroxyles de la surface pendant la gélification. Ces additifs sont du type mono ou dichlorométhylsilanes [Cl_x(CH₃)_{4-x}Si] ou encore [(CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃].

IV- MÉCANISME RÉACTIONNEL

Pour résumer le procédé Sol-Gel, on parlera uniquement des deux réactions principales qui sont l'hydrolyse du précurseur suivie par la polymérisation de l'hydroxyle métallique formé (M(OH)_x). Pour optimiser le procédé Sol-Gel, plusieurs auteurs ont étudié ces deux réactions séparément dans le but de cerner les facteurs influents (température, pH, type du précurseur, etc ...).

Mais comme l'hydrolyse et la polymérisation ne sont pas les deux seules réactions qui gouvernent la formation du gel, d'autres réactions se produisant en même temps que les deux principales sont à signaler. Ainsi, il y a lieu de citer :

- *L'interaction entre le précurseur et le solvant*



- *L'interaction entre le solvant et le catalyseur*

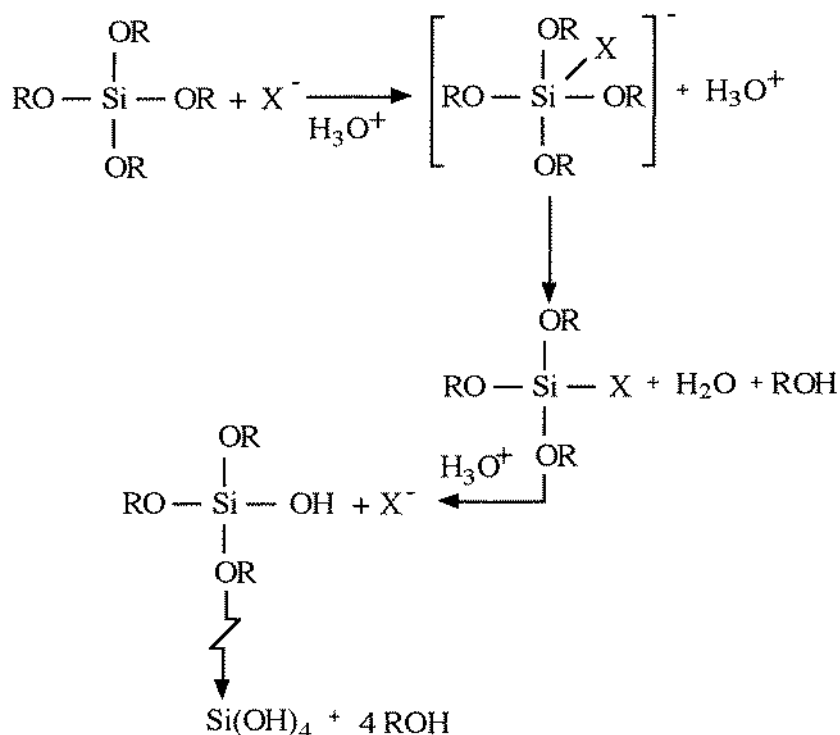
Lorsque le solvant utilisé est l'acétone, on peut avoir avec les deux types de catalyse (acide HF, basique NH₄OH) une polymérisation de l'acétone accompagnée par le développement

d'une coloration brune du gel [18]. Cette coloration est plus intense et apparemment plus rapide en milieu basique.

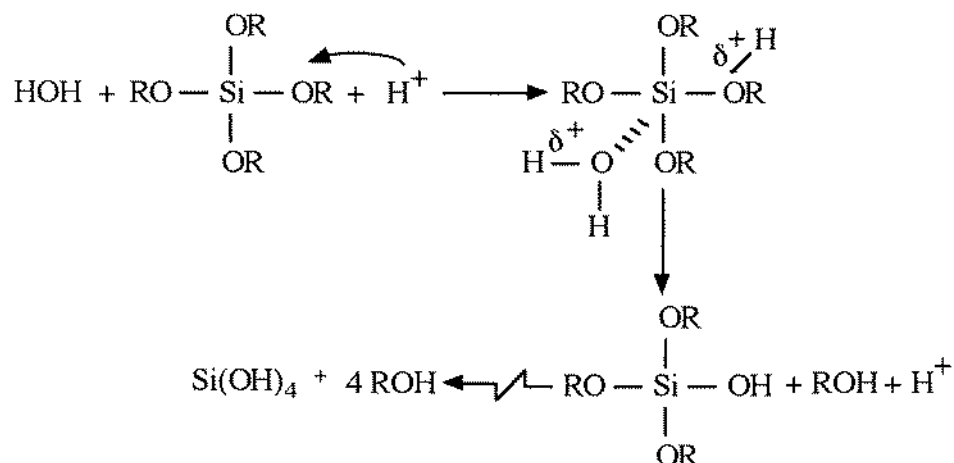
IV-1) Réaction d'hydrolyse

C'est la première étape du procédé Sol-Gel. En présence de l'eau et d'un catalyseur, le précurseur échange ses groupements alkoxy par des hydroxyles pour former l'acide orthosilicique Si(OH)_4 dans le cas du silicium ou l'hydroxyle métallique M(OH)_4 pour un métal M. Cette réaction peut se dérouler suivant trois mécanismes différents selon la nature du réactif d'attaque, comme l'a résumé Brinker [24], pour l'obtention du monomère Si(OH)_4 à partir d'un ester du silicium. Ces groupements d'attaque peuvent être un halogénure X^- (F^- , Cl^- , etc ...), un proton H^+ ou un hydroxyle OH^- .

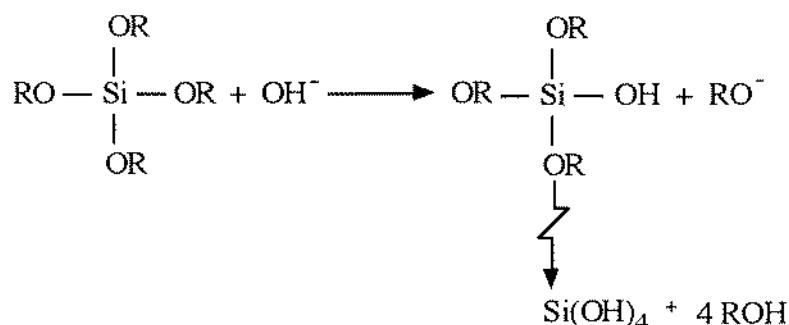
a)- Attaque par X^- ($\text{X} = \text{F}$ ou Cl)



b) - Attaque par H^+ (milieu acide)

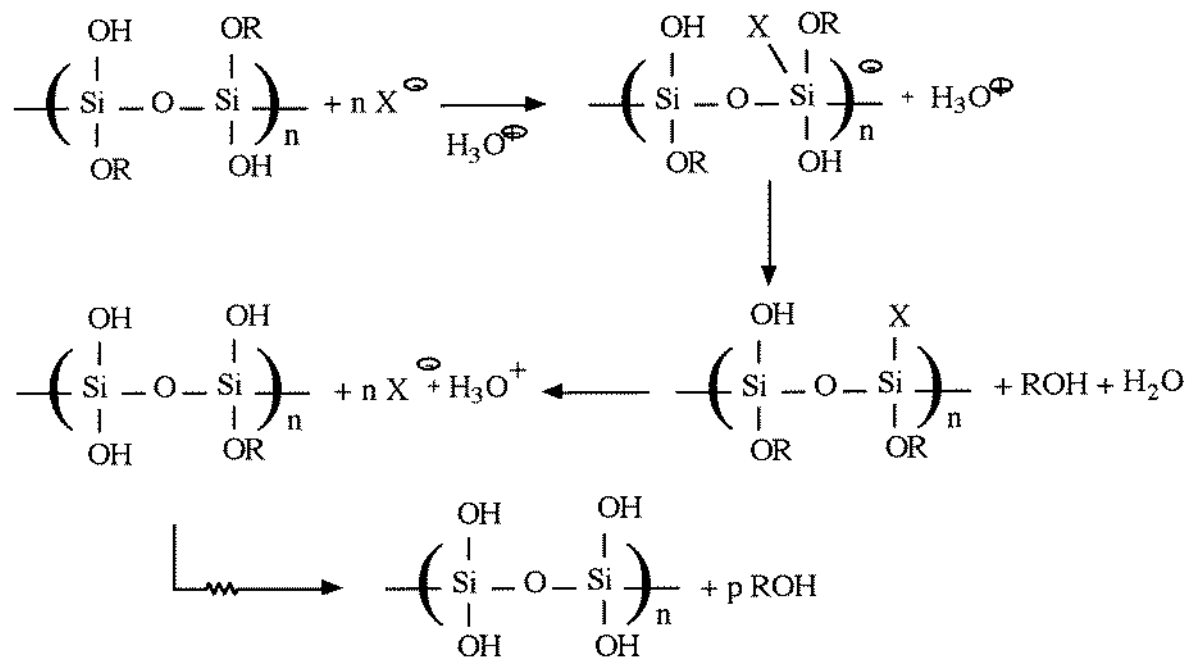


c)- *Attaque par OH⁻ (milieu basique)*

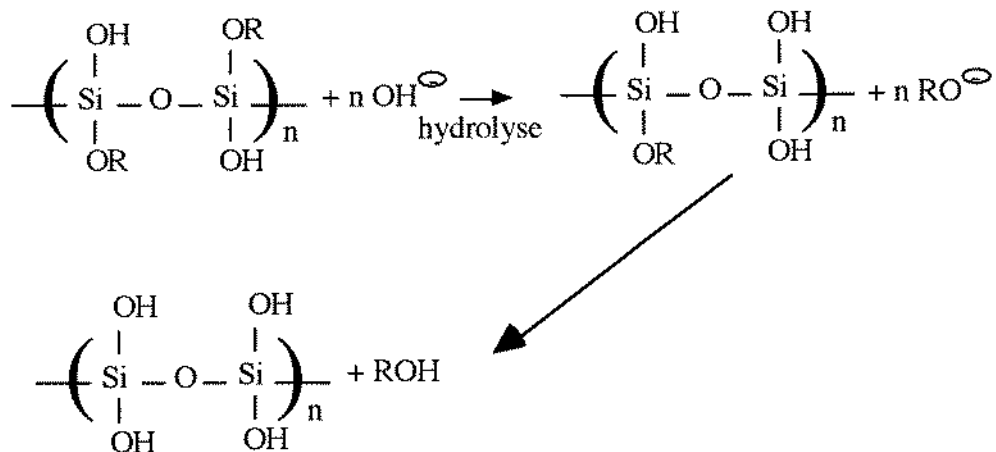


En considérant le modèle de Brinker [24] on peut imaginer un schéma analogue pour l'hydrolyse des précurseurs prépolymérisés PEDS-Px [18, 19] :

Attaque par X⁻

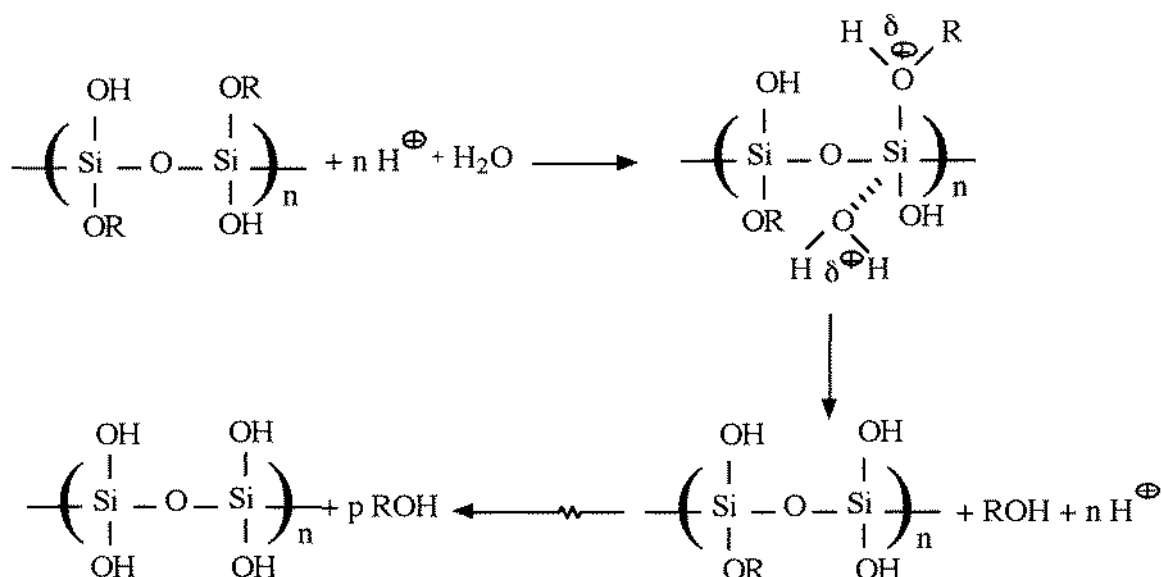


Attaque par OH⁻



Attaque par H⁺:

- En présence d'eau



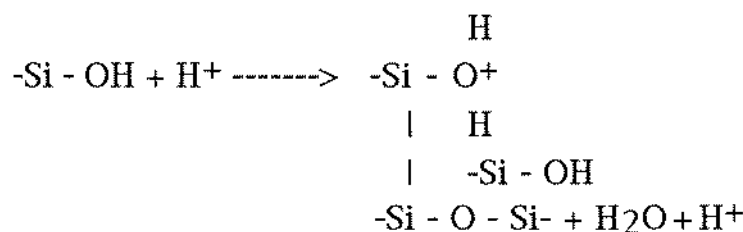
La vitesse de cette réaction d'hydrolyse dépend de plusieurs facteurs cités dans la bibliographie. Elle est plus rapide en milieu acide [33] et dépend de la concentration en H⁺ [34] ainsi que du rapport H₂O/précurseur [35], en tenant compte aussi de la nature du précurseur, qui est d'autant moins réactif que ses groupements alcoxy sont encombrants (et hydrophobes).

IV-2) Réaction de polymérisation

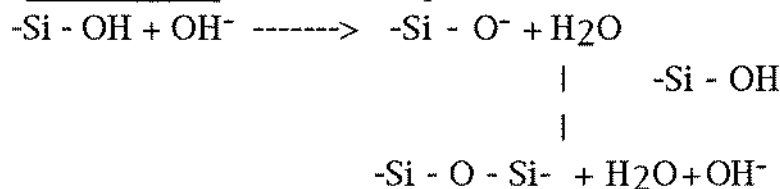
C'est la deuxième étape du procédé Sol-Gel, elle est responsable de la formation des ponts siloxanes qui forment le réseau tridimensionnel de la silice. Cette réaction peut se faire à la suite de la réaction d'hydrolyse tout comme elle peut se développer en parallèle à cette dernière.

Dans la littérature deux modèles mécanistiques sont proposés par Zerda et coll [36] qui indiquent que la polymérisation de l'acide orthosilicique instable commence par son oligomérisation.

- 1er modèle : milieu acide

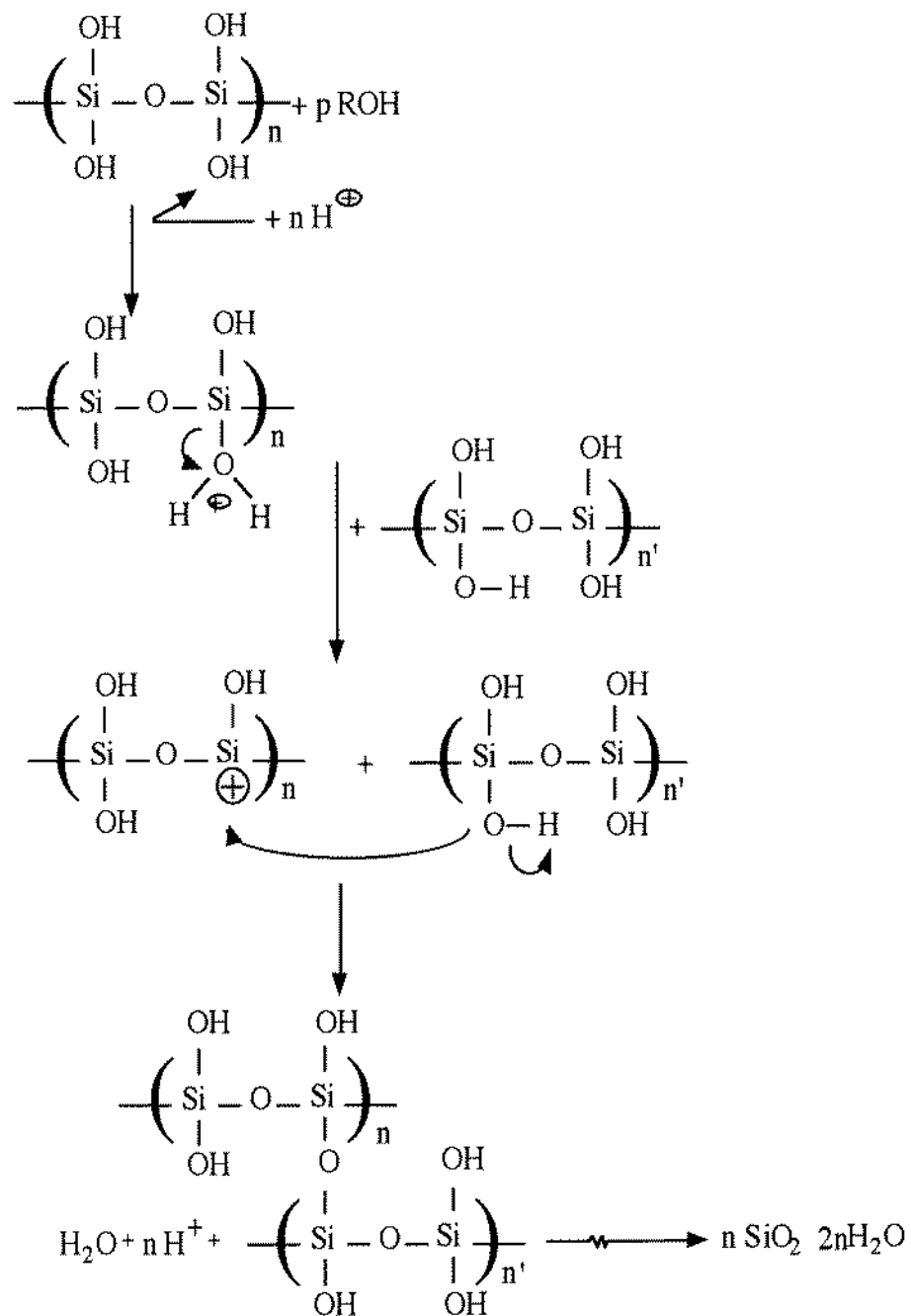


- 2ème modèle : milieu basique



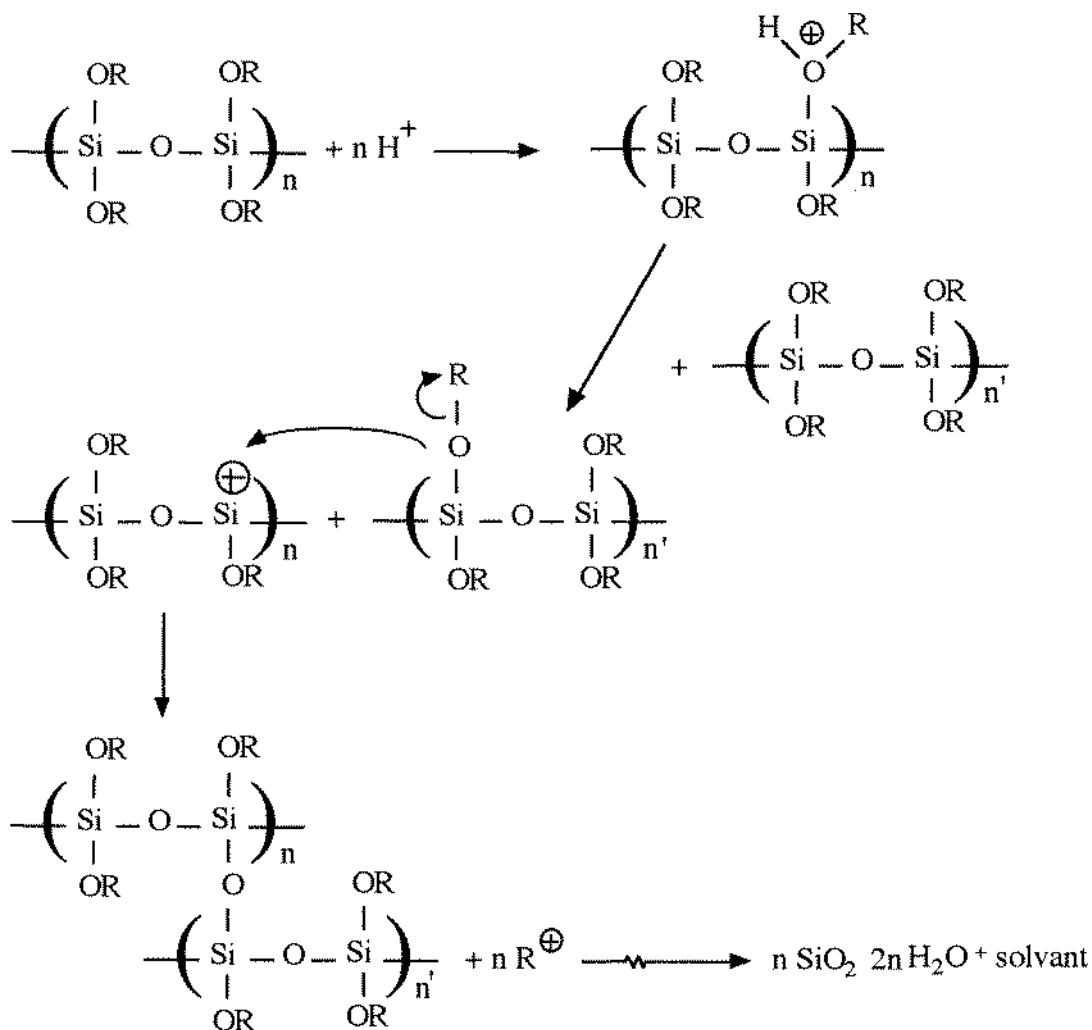
Ces deux modèles ont été proposés pour des monomères $\text{Si}(\text{OR})_4$, par analogie on peut s'inspirer de ces deux modèles mécanistiques quand il s'agit des précurseurs prépolymérisés selon la nature du milieu réactionnel :

- **1er modèle : milieu acide**



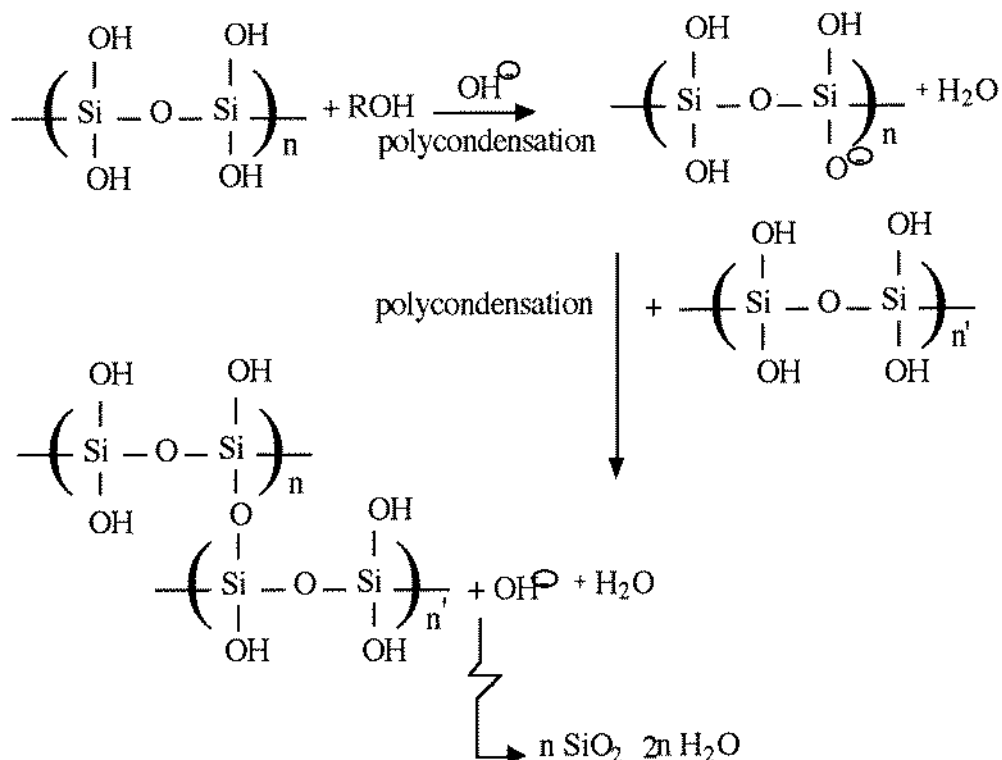
- **Sans ajout d'eau (R = alkyl ou H)**

Comme les PEDS-Px sont déjà hydrolysés, on peut considérer que l'étape d'hydrolyse n'existe plus ici et que le précurseur commence par faire des ponts siloxane avec condensation d'eau [19]. L'eau est issue des quelques groupements hydroxyles restant dans le précurseur.



R⁺ = H⁺ ou C₂H₅⁺

- **2^{ème} modèle: milieu basique**



V- TEMPS DE GÉLIFICATION

Cette grandeur est difficile à mesurer exactement puisqu'elle exprime une transition qui n'est pas toujours franche. Ce temps de gélification est toutefois important à connaître. Dans la littérature un certain nombre d'articles sont consacrés à la détermination de cette grandeur et surtout à l'étude de sa variation en fonction des multiples paramètres mis en jeu au cours du processus sol-gel. Le temps de gélification dépend du précurseur comme l'indiquent Bernards et coll. [37] qui ont étudié sa variation en fonction de la nature des groupements alkoxy (OR) du précurseur. Ils rapportent que plus ce groupement est encombrant ($\text{OC}_3\text{H}_7 > \text{OC}_2\text{H}_5 > \text{OCH}_3$) plus ce temps est long.

D'autres études consacrées à l'examen de la variation du temps de gélification en fonction du pH [33, 41] ont montré que cette variation est sigmoïdale et présente un minimum pour pH = 5 ou 6. La gélification peut être d'ailleurs instantanée pour des milieux à forte concentration acide ou basique [42].

La proportion d'eau ajoutée au sol (stoechiométrique ou non) exerce une grande influence sur la gélification. Ainsi Colby et coll. [43] ont observé la variation du temps de gélification en fonction du rapport molaire $R = \text{H}_2\text{O}/\text{précurseur}$; ils concluent que lorsque R augmente, le temps de gélification diminue et passe par un minimum pour $R = 8$, puis augmente. D'autre part, il est connu que la réaction de polycondensation est souvent activée. En conséquence on doit s'attendre à une variation du temps de gélification en fonction de la température comme cela a été montré par

Mc Kenzie [44] qui a noté que le temps de gélification du système TEOS/H₂O/HF passe de 49 heures à 4°C à 20 minutes à 70°C.

Compte tenu du nombre important des paramètres expérimentaux qui agissent sur le temps de gélification, auxquels il faut ajouter comme le remarquent West et Hench [42], les dimensions géométriques du récipient qui contient le sol à gélifier, il s'avère difficile de connaître l'évolution du temps de gélification en fonction de l'ensemble de tous ces paramètres. L'optimisation du processus sol-gel est donc relativement aléatoire.

Il est clair d'après cette étude que le temps de prise en masse (gélification) est une grandeur qui renseigne d'abord sur le déroulement du processus du sol-gel aussi bien sur le plan cinétique que sur le plan de l'optimisation du protocole de production des gels. Malgré l'importance de cette grandeur, elle reste difficile à bien cerner étant donné le nombre important de paramètres qui agissent sur elle. Ainsi on a pu noter que le pourcentage volumique des précurseurs, la nature des solvants, la température de gélification, le volume global de la solution, le type de la catalyse et la nature du précurseur exercent une influence plus ou moins marquée sur ce temps. L'influence de la catalyse est primordiale ; ceci se traduit par la variation des mécanismes d'hydrolyse et de polycondensation qui fixent le mode d'influence des autres paramètres. On a pu proposer trois schémas réactionnels en se basant sur les travaux publiés par Brinker [24], ils permettent une interprétation relativement simple de la variation du temps de gélification en fonction des paramètres étudiés. En général on peut dire que le temps de prise en masse reste une grandeur difficile à définir rigoureusement mais sa connaissance même approximative reste indispensable puisque dans la mise au point de la fabrication des monolithes de silice, au moment de la gélification, on doit couvrir le gel par un liquide pour éviter le phénomène d'évaporation et donc sa fissuration (condition de monolithicité).

VI- VIEILLISSEMENT

Le gel qui emprisonne dans ses pores du ou des liquide(s) n'est pas chimiquement stable dans le temps. En effet, on trouve dans la littérature beaucoup de travaux consacrés au vieillissement du gel qui est la durée qui sépare la gélification du séchage proprement dit. Iler [41, 45, 46] et Scherer [47] ont étudié ce phénomène au plan théorique. Scherer [48] représente l'évolution du gel pendant cette période de vieillissement comme une prolongation des réactions de polymérisation et dépolymérisation. Celles-ci ont pour effet d'augmenter le nombre des ponts siloxanes (-Si-O-Si-) accompagnée par un ré-estérification des groupements silanols (-Si-OH) en (-Si-OR). Cette combinaison de réactions donne naissance à un nouveau phénomène appelé synérèse [49] qui se traduit par la contraction du réseau de silice (SiO₂) provoquant ainsi l'expulsion du liquide contenu dans les pores du gel. Ce liquide est constitué, d'après Hdach, [50] d'eau, de solvant et d'une partie du précurseur qui n'a pas réagi. Cette synérèse dépend de plusieurs paramètres comme la température [51], le pourcentage volumique du précurseur [52] et le pH [50]. Pour limiter ce phénomène, certaines propositions sont avancées comme l'utilisation de solvants organiques capables de créer des liaisons hydrogène avec les groupements silanols

(Si-OH) [53]. Il est encore conseillé de travailler à un $\text{pH} \approx 2$ correspondant au point isoélectrique de la silice dans l'eau [52, 54]. Un autre phénomène est aussi observé au cours du vieillissement : le grossissement des particules dû au regroupement des petites particules (mûrissement d'Ostwald) et la disparition des micropores au profit des pores de taille plus importante selon Scherer [48], il en découle une importante modification de la texture du gel.

De cette étude il est possible de conclure que, pendant le vieillissement des gels, ces derniers continuent à évoluer parce que les réactions d'hydrolyse et surtout de polycondensation se poursuivent. Ceci peut engendrer un rétrécissement appréciable des dimensions des gels, le taux de retrait peut être accompagné ou non par l'apparition de fissures au sein des gels dans le cas des gels monolithiques.

Ces phénomènes de retrait sont fonction des paramètres suivants :

- % volumique en précurseur dans le solvant
- solvant utilisé
- nature du précurseur
- et - type de catalyse

En particulier, on a pu noter que c'est au cours de la catalyse basique, que le rétrécissement des gels est le plus important, sans doute parce que la réaction de polycondensation est favorisée. Le gel se réticule davantage et plus rapidement (SiO_2 de type colloïdal). En milieu acide, par contre, l'hydrolyse est favorisée ; le gel se constitue en chaînes plus longues et moins réticulées (SiO_2 de type polymérique). Il a été aussi remarqué que plus le temps de prise en masse est rapide, plus le gel a tendance à se craqueler rapidement.

Il a déjà été signalé dans le cas de la catalyse impliquant un ion ammonium NH_4^+ , l'apparition d'une coloration brune avec le temps en milieu acétonique. Cette coloration est plus importante et intervient plus rapidement lorsque cet ion est présent en milieu basique (NH_4OH). En milieu neutre (NH_4F et $\text{NH}_4\text{COOCH}_3$), malgré la présence de l'ion ammonium, la coloration tarde à apparaître.

VI- CONCLUSION

La compréhension des phénomènes qui gouvernent le procédé Sol-Gel appliqué à SiO_2 permet d'avoir une idée globale sur l'enchaînement des réactions qui se produisent depuis la solution jusqu'à la transition Sol-Gel et qui se poursuivent au sein du gel tant qu'il n'a pas été séché.

D'après l'étude mécanistique un facteur important apparaît, il s'agit de la catalyse, certes il n'est pas le seul et la liste est pas exhaustive : température, % V et nature du précurseur, solvant, etc ... mais il constitue un paramètre très influent et facile à étudier.

Une fois le gel formé, une période de vieillissement est observée au cours de laquelle le gel continue son évolution en changeant d'aspect (forme et couleur) ce qui indique la continuité du procédé Sol-Gel. Cette période est intéressante à étudier car elle précède directement l'étape de séchage ou de l'utilisation du gel frais.

L'étude cinétique (temps de gélification) et du vieillissement permet d'avoir des données pouvant aider à optimiser le procédé Sol-Gel, qui par sa complexité offre à la fois l'avantage d'obtenir des produits très purs et à caractéristiques contrôlées et paradoxalement aussi, l'inconvénient de devoir maîtriser un très grand nombre de paramètres.

Bibliographie :

- [1] J. Livage et J. Lemerle , *Ann. Rev. Mater.* **1982**, 12, 103
- [2] E. Matijevic : Conférence présentée à l'Université de Bordeaux 1 Fr 9-10 Juin **1977**
- [3] Ebelmen, *Annales de Chimie et de Physique.* **1846**, 57, 319
- [4] A. Cossa , *Il nuvo Cimento* 3 (**1870**)
- [5] S.S. Kistler , *J. Phys. Chim.* 36, **1936**, 52-54, US Patent 2093454, 2188007, 2249767
- [6] J.F. White , *Industrial and Engineering Chemistry.* July **1939**, 827
- [7] P.C. Heimenz , "Principales of Colloid and Surface Chemistry" Marcel Dekker, NY **1977**
- [8] G.A. Nicolaon et S.J. Teichner , *Bull. Soc. Chim. Fr.* **1968**, n°8, 3107
- [9] H. Bachelor , *J. Phys. Chim.* **1938**, 42, 575
- [10] J.E. Neimark et M. Piontkowskoya , *Kolloid Zhur.* **1956**, 22, 61
- [11] P. Pascal : *Nouveau traité de Chimie Minérale*, Tome II, Le Silicium, Masson, Paris
- [12] M. Langlois , *Ann. Chim. Phys.* **1858**, 53, 33
- [13] R. Fermi , *Ann. Chim. Phys.* **1858**, 38, 341
- [14] G. Braner , *Handbook of preparative inorganic chemistry*, Vol. I, Acad Pres NY **1963**
- [15] G.A. Nicolaon et S.J. Teichner , *Bull. Soc. Chim Fr.* **1968**, n°5, 1906
- [16] J. Fricke , *Scientific American*, May **1988**
- [17] D. Maret , G.M. Pajonk et S.J. Teichner , "Catalyse on Energy Scene", S. Kaliaguine et Mahay, Eds Elsevier Sci. Pub. Co., Amsterdam **1984**, p. 347
- [18] E. Elaloui , Thèse 47-94, Université Claude Bernard Lyon I
- [19] G.M. Pajonk, E. Elaloui, J.L. Chevalier , B. Chevalier , P. Achard et M. Durant , *J. Non. Cryst. Solid*, **1995**, 186 , 1
- [20] M. Pauthe et J. Phalippou , *Revue de Phys. Appli.*, **1989**, 215
- [21] Brevet Français déposé le 7/07/1995 sous le numéro 9508573
- [22] C. Sanchez et J. Livage , *J. Non. Cryst. Solid*, **1988**, 100 , 31
- [23] R.C. Mehrotra , *J. Non. Cryst. Solid*, **1984**, 63, 13
- [24] C.J. Brinker , *J. Non. Cryst. Solid*, **1988**, 100, 31
- [25] A.V. Rao , G.M. Pajonk , N.N. Parvathy et E. Elaloui , *Sol-Gel Processing and Application*, **1994**, Plenum Press, 237
- [26] G. Orcel , L.L. Hench , J. Artaki , J. Jonas et T.W. Zerda , *J. Non. Cryst. Solid*, **1988**, 105, 223
- [27] G. Orcel et L.L. Hench , *J. Non. Cryst. Solid*. **1986**, 79, 177
- [28] G. Orcel , J. Phalippou et L.L. Hench , *J. Non. Cryst. Solid*, **1986**, 104, 170
- [29] T. Katigiri et Y. Maekawa , *J. Non. Cryst. Solid*, **1991**, 134, 183
- [30] T. Horiuchi , *J. Non. Cryst. Solid*, **1992**, 144, 227
- [31] Chan J.B. et Jonas J. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1990**, 126, 79
- [32] Boonstra A.H., Bernardis T.N.M. et Smith J.J.T. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1989** , 109, 141
- [33] Yamane M., Inoue S. et Yasumouri A. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1984**, 63, 13
- [34] Pouxviel J.C., Boilot J.P., Beloeil J.C. et Lallemand J.Y. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1987**, 89, 345
- [35] Yoldas B.E. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1984**, 63, 145
- [36] Zerda T.W., Artaki J. et Jonas J. , *J. Non. Cryst. Sol*, **1981**, 81, 365
- [37] Bernardis T.N.M., Van Bommel M.J. et Boonstra A.H. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1991**, 134, 1
- [38] Brinker C.J. et Scherer G.W. , *Sol-Gel Science*, Academic Pres. Inc., **1990**
- [39] Sanchez C. et Livage J. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1988**, 100, 65
- [40] Sacks M.D. et Shen R.S. , *Science of Ceramic Chemical Processing*, L.L. Hench et D.R. Ulrich, Eds Willey, NY, **1986**, 102
- [41] Iller R.K. , *The Chemistry of Silica*, Ed. Willey, NY, **1955**

- [42] West J.K. et Hench L.L. , *Chemical Reviews* , **1990**, 90, 33
- [43] Colby M.W., Osaka A. et McKenzie J.D. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1986**, 82, 37
- [44] McKenzie J.D. , *Science of Ceramic Chemical Processing*, L.L. Hench et D.R. Ulrich, Eds Willey, NY, **1986**, 113
- [45] Iler R.K., *The Chemistry of Silica*, Eds Willey, NY, **1979**
- [46] Iler R.K. , “*Soluble Silicates*”, Eds J.S. Falcone, Symposium Series, n° 194, American Chemical Society, Washington DC, **1982**
- [47] Scherer G.W. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1989**, 108, 28
- [48] Scherer G.W. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1988**, 100 , 77
- [49] Scherer G.W. et Swiatek R.M. , *J. Non. Cryst. Solid*, **1989**, 113, 119
- [50] Hdach H. , Thèse Montpellier II, **1992**
- [51] Ponomareva T.P., Kontorovitch S.I. et Vysotskii Z. , *Ukr. Khim. Zh.* , **1984**, 46 (1), 118
- [52] Klimentova Y.P., Kirichenko L.F. et Vysotskii Z.Z. , *Ukr. Khim. Zh.* , **1970**, 36 (1), 49
- [53] Sheinfain R.Y. et Neimark E.I. , “*Adsorption and Adsorbents*”, n°1, Ed D.N. Strazhesko, Willey, NY, **1973**, 87
- [54] Sheinfain R.Y. et Neimark E.I. , “*Adsorption and Adsorbents*”, n°1, Ed D.N. Strazhesko, Willey, NY, **1973**, 55