



Fiche : Synthèse de silice

Table des matières

1	Introduction	1
2	Protocole	2
2.1	Matériel	2
2.2	Protocoles expérimentaux	2
2.3	Préparation d'une silice de précipitation	2
2.4	Synthèse d'une silice mésostructurée	2
2.5	Traitement de la silice mésoporeuse obtenue	2
2.5.1	Calcination de la silice : traitement chimique	3
2.5.2	Lavage : séparation de la silice par méthode physique	3
2.5.3	Elucidation de la structure moléculaire du matériau	3
3	Résultats obtenus	3
4	Autour de la manipulation	4
4.1	Généralités	4
4.2	Autour du TEOS	5
4.3	Ajout du CTAB	5
4.4	Les test caractéristiques	8
4.5	Comparaison chimie de la silice et chimie du carbone	8
5	Annexe	10

1 Introduction

Cette manipulation comporte plusieurs sous-parties qui peuvent être faites séparément. Ces manipulations peuvent être mises en oeuvre dans le cadre d'un montage avec pour thème les matériaux ou les polymères inorganiques. Ces manipulations sont tirées du photocopié de L3 de travaux pratiques de chimie inorganique. Elles vont permettre la synthèse et la caractérisation de différents types de silices : une silice de précipitation et une silice mésostructurée SBA-3. Il peut être néanmoins long de faire les deux et on préférera donc s'intéresser à la silice mésostructurée permettant de réaliser plus de caractérisation.

Gestes manipulateurs : Séchage, filtration, réalisation de tests caractéristiques, IR, manipulation d'une burette et d'un pH-mètre, utilisation du four à moufle.

2 Protocole

2.1 Matériel

Produit	Concentrations	Remarques
Acide chlorydrique	1 mol.L ⁻¹	Manipuler sous hôte
Acide chlorydrique orthosilicate d'éthyle Si(OC ₂ H ₅) ₄ (TEOS)	12 mol.L ⁻¹ (37%)	
Hydroxyde de sodium	5 mol.L ⁻¹	
bromure de cetyltriméthylammonium (CTAB)		
Ethanol	95%	
Nitrate d'argent		
Ammoniac		

TABLE 1 – Produits nécessaires

Pour cette réaction on a besoin de béchers en plastique jetables (justification plus tard). Prévoir d'utiliser l'étuve ou le four à moufle.

2.2 Protocoles expérimentaux

2.3 Préparation d'une silice de précipitation

Remarques : Cette manipulation est principalement qualitative. Elle marche bien néanmoins en l'état faut réfléchir à quoi faire dessus.

- Dans un bécher (taré) *en plastique* de 250 mL, placer un barreau magnétique et introduire **100 mL** d'acide chlorydrique à **1 mol.L⁻¹**
- Introduire goutte-à-goutte **10.0 mL** de TEOS. *Proposition* : je l'ai fait à la pipette, néanmoins le faire à la burette peut être intéressant
- Laisser agiter 30 min (*ce temps peut être réduit à environ 20 min, le temps de préparer la burette*)
- Préparer une burette de soude à **5 mol.L⁻¹** *On peut prendre une concentration de 10 mol.L⁻¹*
- Plonger le pH-mètre dans le bécher et ajouter la soude jusqu'à ce que le pH du mélange soit d'environ 7.
- Tout retirer, bien nettoyer les électrodes et laisser agiter.
- Le gel se forme, on peut peser la masse pour avoir la densité apparente.
- *Proposition* : on peut récupérer le gel, le mettre dans sur une plaque asséchante, mettre au four à moufle jusqu'à ce que l'eau soit évaporée. Peser avant et après.
- On peut faire les spectres IR aux différentes étapes (voir Fig. 1).

2.4 Synthèse d'une silice mésostructurée

Remarque : Je pense que c'est sur cette manipulation là qu'il faut se concentrer. Il y a plus de gestes et plus de choses à dire.

- Introduire **3.28 g** de CTAB dans un erlenmeyer de 250 mL puis 130 mL d'eau distillée. Agiter.
- Ajouter **70 mL** d'acide chlorydrique à **12 mol.L⁻¹** en deux fois (*ça peut être violent, garder un bain de glace à proximité*), une première fois on ajoute **10 mL** et ensuite le reste.
- Introduire 130 mL de ce mélange dans un bécher en **plastique** de 250 mL. Agiter.
- Ajouter goutte-à-goutte (lentement) **11.2 mL** de TEOS.
- Laisser agiter pendant 1h (*Peut être réduit à 45 min à partir du moment où on voit du solide*)
- Filtrer sur un fritté. Rincer 4 fois avec de l'acide chlorydrique à **1 mol.L⁻¹**
- Séparer la silice en deux.
- Mettre un des échantillons à l'étuve pour sécher et garder l'autre.
- Faire un spectre IR (voir Fig. 2)

2.5 Traitement de la silice mésoporeuse obtenue

On a deux traitements possibles. On sépare donc le milieu en deux. On garde une toute petite partie **100 mg** pour une dernière partie.

2.5.1 Calcination de la silice : traitement chimique

Remarque : Cette méthode n'a pas été testée, on peut essayer de faire une espèce d'ATG "à la main".

- Peser une masse **m** de silice non séchée à l'étuve à l'instant $t=0$.
- Mettre au four à mouffle à une température de 773 K.
- Peser à intervalle régulier pendant 10 min.
- Quand la masse ne varie plus, sortir le récipient du four.

2.5.2 Lavage : séparation de la silice par méthode physique

Remarque : Cette méthode a beaucoup de chances de marcher et je pense doit être privilégiée dans un premier temps.

- Peser une masse **m** = **1.5 g** de silice séchée. Ajouter **100 mL** d'éthanol 95% et laisser la suspension sous agitation pendant 15-20 min.
- Filtrer le mélange en conservant le filtrat.
- Faire un IR *Proposition : Si on voit qu'on n'a plus de CTAB, on passe à l'étape du second lavage directement.*
- Re-ajouter **40 mL** d'éthanol, agiter pendant 10-15 min.
- Filtrer et laver avec **10 mL** d'éthanol. Conserver le filtrat et le fusionner avec le premier. On note ce filtrat A_1 .
- Faire un IR.
- Dans une nouvelle fiole à vide laver deux fois le résidu avec **15 mL** d'éthanol. On conserve le filtrat et on le note A_2 Mettre à l'étuve pendant une heure et peser à la fin.

2.5.3 Elucidation de la structure moléculaire du matériau

On effectue ici une série de test sur le solide mésoporeux brut.

- Prélever **100 mg** de silice mésoporeuse brut (donc avant le traitement) et introduire dans un tube à essai avec **2 mL** d'acide chlorydrique à **c** = **1 mol.L⁻¹**.
- Faire de même dans un autre tube à essai mais ajouter **2 mL** d'eau. Agiter et comparer.
- Filtrer et prélever quelques gouttes du filtrat.
- Ajouter quelques gouttes de nitrate d'argent. Observer.
- Eliminer le surnageant et ajouter sous hôte **1 mL** d'une solution d'ammoniac à **7 mol.L⁻¹**
- Faire les tests sur les filtrats A_1 et A_2 en mettant **0.5 mL** de filtrat dans 5 mL d'eau.

3 Résultats obtenus

On n'a pu réaliser que les synthèses des deux silices et un début de caractérisation. Nous avons observé dans les deux cas la formation des solides. Ceux-ci avaient bien des allures différentes. Nous avons réalisé les spectres IR.

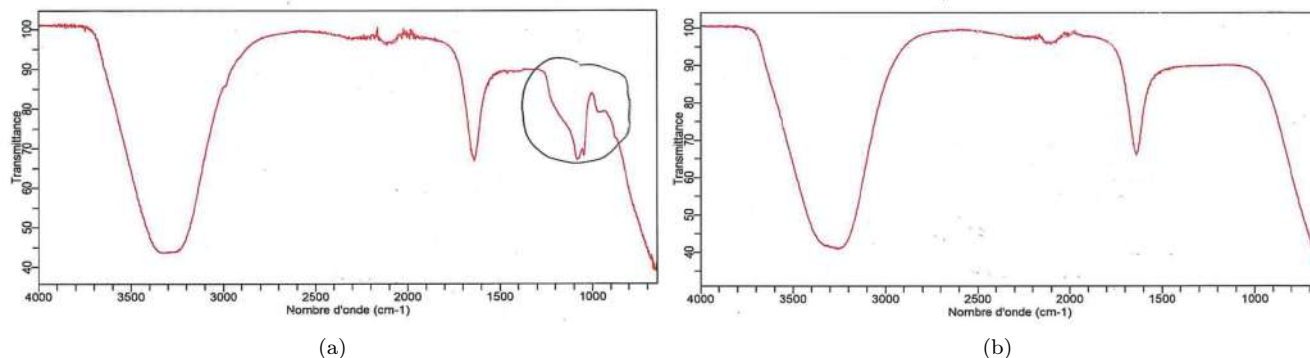


FIGURE 1 – (a) Spectre IR de la silice de précipitation (b) Spectre de l'eau

Ce spectre a été réalisé avant de passer la silice à l'étuve, donc on voit principalement l'eau. Néanmoins, quelques bandes vers 1100 cm^{-1} semblent indiquer la présence de la silice. Une table d'IR pour la silice est présentée dans la Fig. 14. Les bandes observables à 1100 cm^{-1} sont des bandes caractéristiques des vibrations d'élongations associées à Si-O-Si ou Si-O aliphatique. La bande de forte intensité vers 700 cm^{-1} pourrait correspondre à des liaisons SiCH_2

ce qu'on a sur le TEOS.

On a également réalisé le spectre IR de la silice SBA-3 avant tout traitement. On peut voir sur le spectre IR de

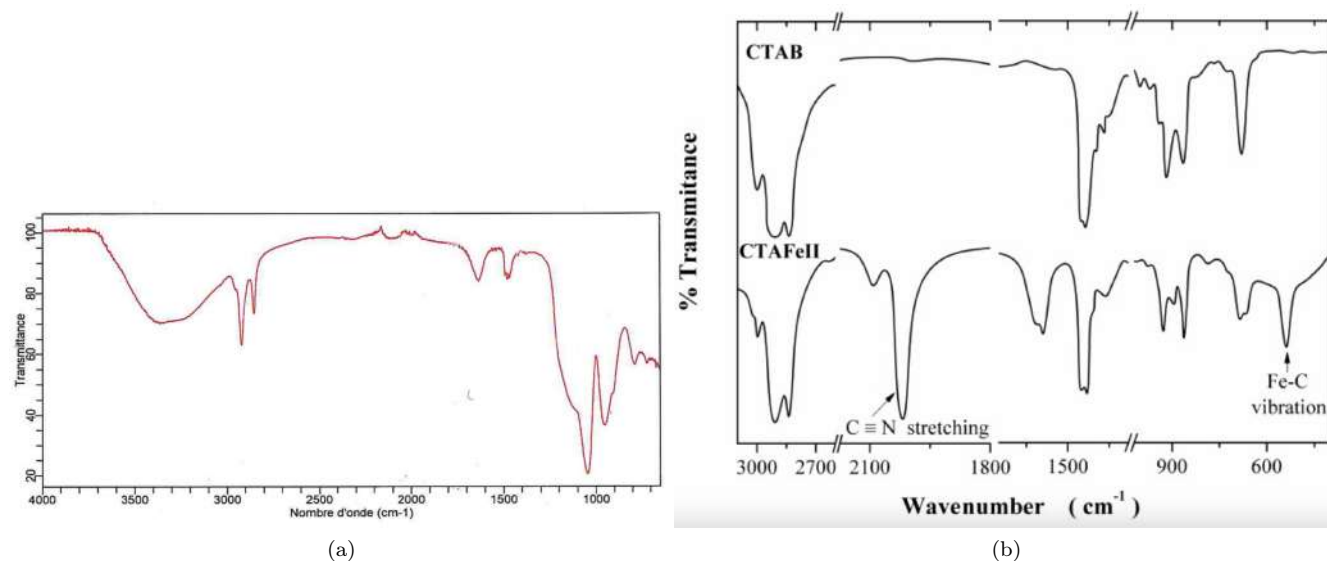


FIGURE 2 – (a) Spectre IR de la silice SBA-3 synthétisée (b) Spectre IR du CTAB , source : https://www.researchgate.net/figure/Surfactant-characterization-Infrared-spectra-of-CTAB-above-and-CTAFelII-below_fig4_221765755

SBA-3 les bandes caractéristiques de la silice qu'on a déjà noté pour la silice de précipitation. On voit également des nouvelles bandes vers 2900 cm⁻¹ et 1600 cm⁻¹ qui semblent correspondre à celles du CTAB. On peut voir qu'on a bien le CTAB à l'intérieur de la silice et qu'il nous reste de l'eau à l'intérieur également.

4 Autour de la manipulation

4.1 Généralités

Qu'est-ce qu'un matériau ? C'est finalement une notion assez floue. On peut néanmoins souligner quelques notions importantes : en chimie des matériaux, on cesse de considérer un objet chimique uniquement du point de vue de la molécule. On tient en compte de la mise en forme méso et macroscopique et des propriétés physico-chimiques en découlant. Tout matériau considéré a vocation à pouvoir devenir, à terme, un matériau fonctionnel, défini par l'utilisation qui peut en être faite (source : *Polycopié de TP de L3*).

Lorsque plusieurs matériaux sont associés on parle alors de matériaux composites.

On trouve des matériaux dans la nature, par exemple les carapaces de tortue, les coquilles des escargots donc il faut je pense décorréliser la notion de matériau avec l'intervention humaine. Les deux peuvent être disjointes.

Si on doit dire quelques mots autour de la silice : l'oxygène (46% en masse) et la silice (28% en masse) sont les éléments les plus abondants dans la croûte terrestre, par exemple le quartz SiO₂ est très abondant. On trouve un très grand nombre de minéraux silicatés. Lors du refroidissement rapide de laves, on peut observer l'apparition d'un matériau désordonné, le verre. C'est un matériau très important dans nos sociétés (BUP vie de verre). On mélange de la silice et d'autres éléments à des températures d'environ 1273 K et on obtient du verre. Sa caractéristique principale est sa transparence. C'est une des utilisations très importantes de la silice.

Dès les années 1850 une synthèse douce de matériau comportant de la silice, transparents, capable de rayer le verre. Cette synthèse est maintenant connue sous le nom "sol-gel". Ce nom est maintenant un nom d'une méthode de synthèse à part entière. L'objectif est le suivant, générer une solution qui évolue en gel. Un schéma d'une telle méthode est présenté dans la Fig. 3.

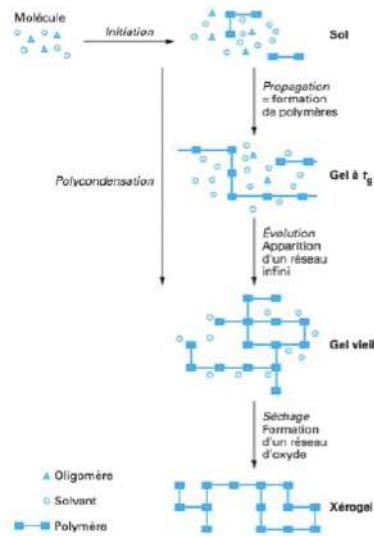


FIGURE 3 – Méthode de formation d'un gel

4.2 Autour du TEOS

Dans ces synthèses on met en jeu le précurseur TEOS dont la structure est présentée à la Fig. 4.

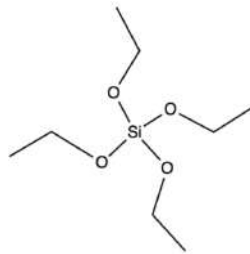


FIGURE 4 – Structure du TEOS

Les mécanismes associés sont présentés en milieu acide et en milieu basique sont présentés dans les Fig. 5 pour l'hydrolyse en milieu acide et la Fig. 6 pour la condensation dans ce même milieu.

On peut également proposer les mécanismes en milieu basique Fig. 7 et Fig. 8

Quelques considérations sont à prendre en compte lorsqu'on parle de cela.

- L'addition goutte à goutte du TEOS correspond à l'activation du groupe partant méthanol. On ajoute goutte à goutte car c'est une réaction acide base elle peut donc être exothermique. De plus l'ajout goutte à goutte évite d'obtenir des mélanges de produit. Notamment une polymérisation du TEOS. Si on a simultanément en solution une présence de $(\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_3)^+$ et de $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_4)_4$, ils peuvent polymériser.
- On obtient un gel lorsque le pH est abaissé car on obtient des $(\text{SiO}_4)^{4-}$ ou $(\text{SiO}_4\text{H})^{3-}$. Ils peuvent alors réagir les uns sur les autres suivant leurs charges et former un gel de silice. Au cours de l'étape de neutralisation la viscosité du mélange évolue. Après la neutralisation le mélange est un gel, sa viscosité est donc plus élevée que celle de la solution.
- La solution obtenue n'est à proprement parler pas une solution on a en réalité un solide (le polymère de silice) non dissout dans un liquide qui est l'eau, ainsi c'est ce qu'on appelle dans la classification de la partie 1 un sol. Soit un solide dispersé dans un liquide

4.3 Ajout du CTAB

Le CTAB ou bromure de cetyltriméthylammonium est un tensio-actif dont la structure est présentée dans la Fig. 9.

Si on place dans un volume d'eau un grand nombre de molécules de CTAB, on remarquera l'apparition de structures sphériques appelées micelles (Fig. 10). Si on regarde la structure de celles-ci, on observera qu'à la surface

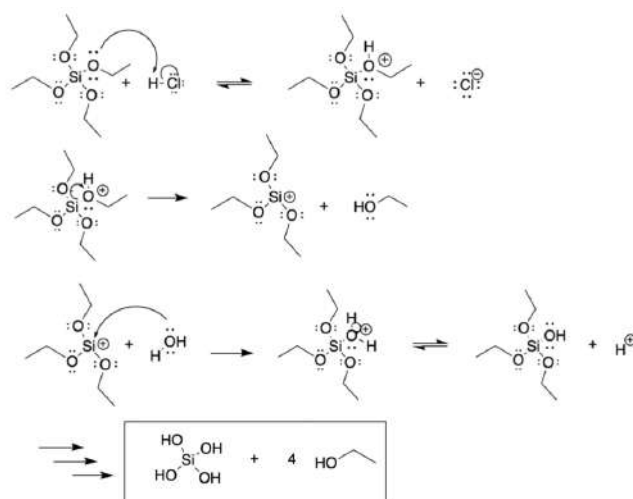


FIGURE 5 – Hydrolyse du TEOS en milieu acide *Attention, je pense qu'on passe par l'intermédiaire pentavalent et qu'on élimine après*

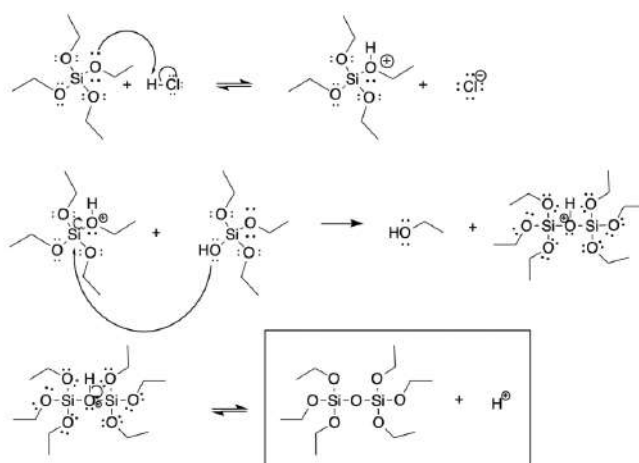


FIGURE 6 – Condensation du TEOS en milieu acide

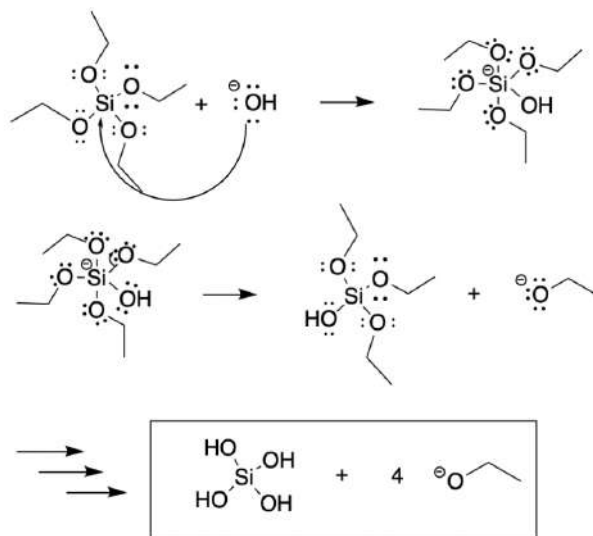


FIGURE 7 – Hydrolyse du TEOS en milieux basique

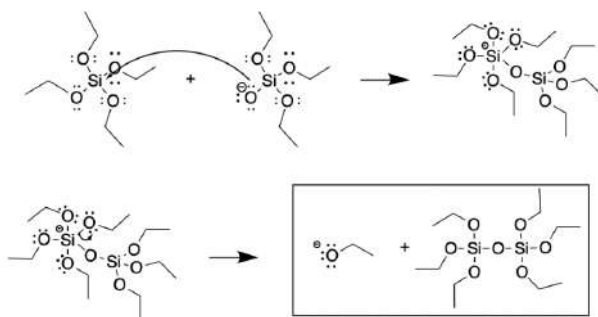


FIGURE 8 – Condensation en milieux basique

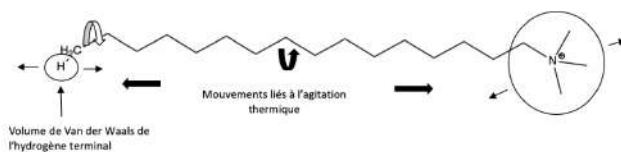


FIGURE 9 – Structure CTAB

on retrouve la tête hydrophile et à l'intérieur les queues hydrophobes. En effet, de cette façon les parties hydrophiles du CTAB seront en contact avec le solvant qui ici est polaire protique (eau) et non les queues, ceci diminuant les interactions soluté-solvant défavorables



FIGURE 10 – Micelle : en rouge on a la tête polaire et qui est au contact du solvant, en gris à l'intérieur, ce sont les queues hydrophobes

Une fois qu'on a formé les micelles, on ajoute le TEOS. (Le schéma général de synthèse est présenté dans la Fig. 11.)

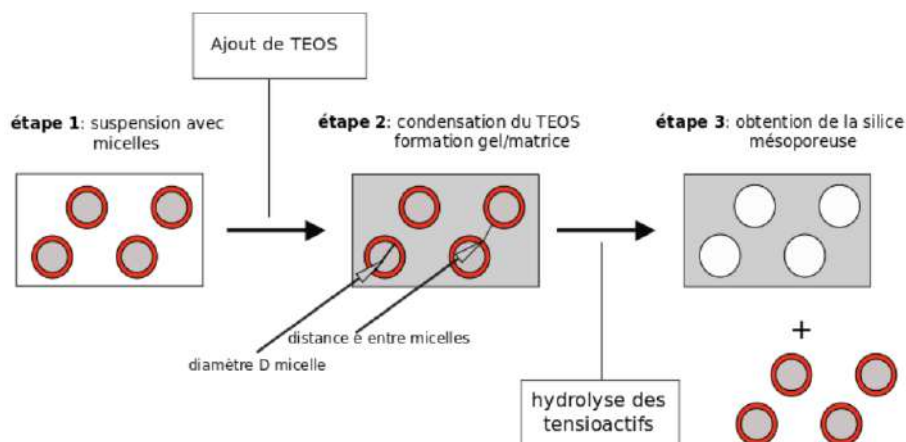


FIGURE 11 – Schéma général de la formation de mésosilice

Une vision à l'échelle moléculaire de l'interaction entre la silice et le CTAB est présentée dans la Fig. 12.

C'est ainsi qu'est formé la silice mésoporeuse. En contrôlant la quantité de tensioactif et la taille de celui-ci on peut changer les caractéristiques des pores du matériau et ainsi créer des silices avec une surface spécifique plus ou moins grande. La tête polaire (voir Fig. 15) a une grande importance pour la taille de la micelle.

4.4 Les test caractéristiques

Le test au nitrate d'argent permet de notifier la présence ou pas d'ions chlorure. En fonction de la couleur du précipité (voir Fig. 13) on peut déterminer s'il y a du bromure et donc vérifier l'hydrolyse du CTAB.

Le test à l'ammoniac permet de redissoudre le précipité d'AgBr sans toucher à celui d'AgCl, ce qui permet de prouver que les deux sont présents dans la structure en tant qu'intercalaires de charge entre tête du tensioactif et surface de silice. Test pas forcément concluant d'après Bruno.

4.5 Comparaison chimie de la silice et chimie du carbone

On peut lister quelques différences et similitudes entre ces deux éléments qui sont dans la même colonne 2. Dans l'optique d'un montage polymères inorganiques ça peut être intéressant de comparer les deux propriétés.

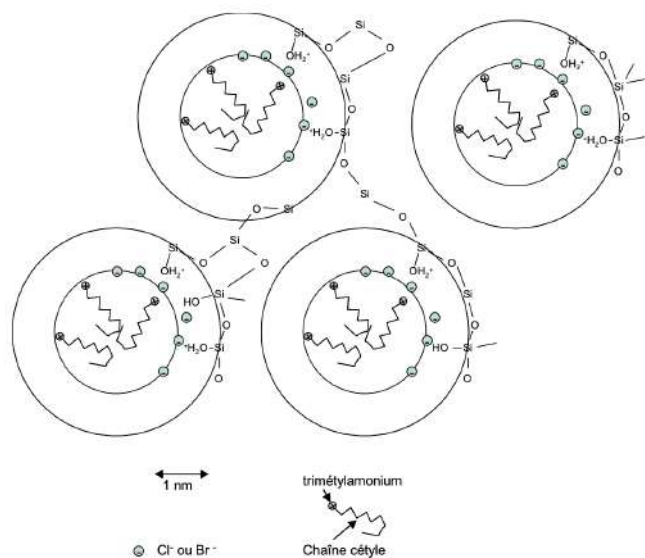


FIGURE 12 – Interaction entre le CTAB et le TEOS. Formation du gel

Ion mis en évidence	Formule				
	Réactif testeur utilisé				
	Schéma de l'expérience				
	Observation effectuée				
Ion Cuivre II	Hydroxyde de sodium (Soude) (Na ⁺ + OH ⁻)				
	Précipité bleu				
Ion Fer II (Ferreux)	Hydroxyde de sodium (Soude) (Na ⁺ + OH ⁻)				
	Précipité Vert				
Ion Fer III (Ferrique)	Hydroxyde de sodium (Soude) (Na ⁺ + OH ⁻)				
	Précipité Rouille				
Ion Zinc	Hydroxyde de sodium (Soude) (Na ⁺ + OH ⁻)				
	Précipité Blanc				
Ion chlorure	Nitrate d'Argent (Ag ⁺ + NO ₃ ⁻)				
	Précipité blanc qui noircit à la lumière				

FIGURE 13 – Tests au nitrate d’argent

	Carbone	Silice
Catégorie	non-métal	métalloïde
Configuration électronique	2s ² 2p ²	3s ² 3p ² (donc orbitales plus hautes en énergie et plus diffuse -> plus grande polarisabilité)
Hypervalence	Non	Oui (on passe par un intermédiaire pentavalent en réaction)[on peut l’expliquer par l’aptitude à former des liaisons à 3 centres et 4 électrons]
Réactivité	+	-
Formes naturelles	pur (graphite diamand)	oxydes (SiO ₂)
Electronégativité (Pauling)	2.55	1.9
Coordination	≤4	≤6

TABLE 2 – Tableau comparatif du carbone et de la silice

5 Annexe

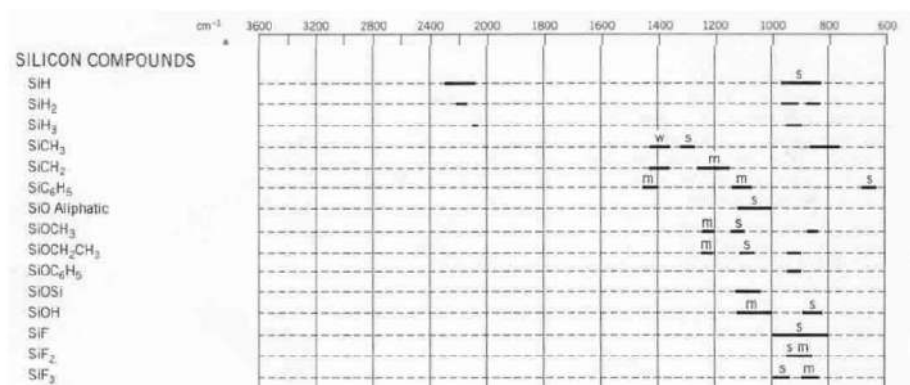


FIGURE 14 – Table IR pour la silice

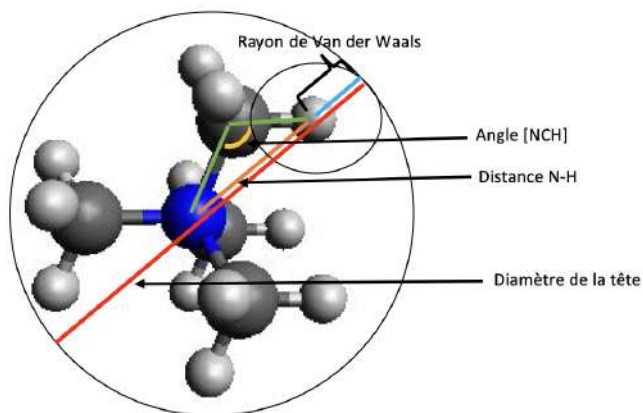


FIGURE 15 – Schéma de la tête polaire