

## **Chap 3 : Application du SeO<sub>2</sub>**

### **3-1. Introduction :**

Les matériaux peuvent être dopés pour en devenir des composites ayant des propriétés différentes de ces matériaux initiaux. Les composites sont des assemblages qui ont au moins deux composants non miscibles. Nous verrons le comportement de  $\text{SeO}_2$  dans les céramiques, dans les verres et dans les plastiques au cours de la formation de ces matériaux. Le dopage du dioxyde de sélénium ( $\text{SeO}_2$ ) par le dioxyde de manganèse ( $\text{MnO}_2$ ) conduit à un matériau du nom de manganèse de sélénite ( $\text{MnSeO}_4$ ). D'après les études portées sur le  $\text{SeO}_2$  au premier chapitre, la connaissance des propriétés structurelles, les propriétés optiques et les propriétés électriques du matériau  $\text{MnSeO}_4$  permettent de connaître l'apport du  $\text{MnO}_2$  sur le  $\text{SeO}_2$ .

#### **3-2. Le $\text{SeO}_2$ dans les céramiques, dans les verres et dans les plastiques :**

Nous voulons connaître dans ce sillage le rôle joué par le  $\text{SeO}_2$  dans la fabrication des matériaux à savoir les céramiques, les verres et les plastiques.

##### **3-2-1. Le $\text{SeO}_2$ dans les céramiques :**

Les céramiques sont composés de multiservices à savoir les céramiques de grande diffusion, les céramiques disperses et les céramiques techniques massives. Les céramiques sont des matériaux inorganiques, composés d'oxydes, de carbones, de nitrures et de borures [36]. Les céramiques présentent des liaisons chimiques fortes de nature ionique ou covalente. Elles sont constituées de 2 phases distinctes: une phase amorphe et une phase cristalline. Pour leurs propriétés physiques, les céramiques présentent une bonne isolation thermique, leur conductivité thermique est très faible, elle est de l'ordre de  $0,01 \text{ W.m}^{-1}.\text{°C}^{-1}$  [37]. Elles sont des isolants électriques et empêchent toute diffusion ionique et donc toute charge électrique. Elles sont appelées des diélectriques, sont des matériaux dont la résistivité est très élevée. Les principaux agents de détérioration de la céramique sont nombreux et variétés telles on peut citer les forces physiques, l'eau, les polluants, une humidité relative inadéquate et les défauts de fabrication. Le  $\text{SeO}_2$  agit comme un colorant dans certains matériaux comme les céramiques. On note deux sortes de manières pour colorer les matériaux à savoir :

- Une coloration directe : après que les matériaux ont été bien fabriqués, la couleur est obtenue en décolorant sur les surfaces et sur les parois des matériaux.
- Une coloration indirecte : les matériaux sont chauffés en même temps avec le  $\text{SeO}_2$  qui permet de déterminer la couleur avec des proportions bien définies.

### **3-2-2. Le $\text{SeO}_2$ dans les verres :**

De nombreuses variétés de verres existent tels que les verres d'oxydes, d'halogénures, métalliques, organiques. Les verres d'oxydes sont généralement constitués d'un mélange plus ou moins complexe d'oxyde comme  $\text{A}_n\text{O}_m$ . Des verres répondant à de nombreuses fonctions techniques (verres d'ampoules, fibres optiques, verre de scellement, fibre de verre) ont été ensuite mis en œuvre. Un verre est un composé minéral fabriqué, à base de silice, qui possède une structure vitreuse. Les verres possèdent une très grande stabilité du fait des liaisons de types covalentes ou ioniques qui unissent les atomes. On peut obtenir des verres à travers des matériaux comme le  $\text{SiO}_2$ , le  $\text{GeO}_2$ , le  $\text{P}_2\text{O}_5$ , le  $\text{SeO}_2$ , le  $\text{V}_2\text{O}_5$  [38] etc tout simplement en les chauffant au delà de la température de fusion  $1500\text{ }^\circ\text{C}$ . Ils se fondent et se mélangent, après on les laisse refroidir pour donner du verre. Les verres sont des matériaux très fragiles et à faible possibilité de les déformer. Les paramètres qui peuvent détériorer les verres sont les suivants : les forces physiques, l'eau, les polluants, la lumière, le rayonnement ultraviolet, une humidité relative inadéquate. En tant que colorant, le dioxyde de sélénium confère au verre une couleur rouge. Il est utilisé en petite quantité pour neutraliser la couleur due aux impuretés de fer, cela créera un verre incolore. En utilisant une grande quantité, il vire la couleur du verre au rouge rubis profond. À des concentrations plus élevées, le  $\text{SeO}_2$  produit une couleur proche du violet.

### **3-2-3. Le $\text{SeO}_2$ dans les plastiques :**

Plus de 250 millions de tonnes de plastiques sont produits chaque année à partir du pétrole. Après avoir extrait du sous-sol, le pétrole est envoyé dans une raffinerie pour séparer les différents constituants. La séparation des constituants du pétrole conduit du fioul, du gazole, du kérosène, de l'essence et du naphta. Le naphta subit une importante étape de transformation permettant d'obtenir de petites molécules, les monomères qui seront la matière de base des matériaux plastiques. Selon les procédés de fabrication et les constituants de départ, la famille des plastiques est composée en 3 catégories: les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères.

- Les thermoplastiques : à température ambiante les thermoplastiques sont solides, sous l'effet de la chaleur ils ramollissent et deviennent souples, on peut leur donner une forme qu'ils

garderont en refroidissant. Ils sont fabriqués à travers le naphta dont les liaisons sont faibles et faciles à rompre sous l'effet de la chaleur ou de fortes contraintes.

- Les thermodurcissables: ces plastiques prennent une forme définitive au premier refroidissement, ils deviennent durs et ne se ramollissent plus une fois moulés. La technique de fabrication est difficile à mettre en œuvre mais elle produit des matériaux très solides et très résistants aux agressions chimiques et à la chaleur.
- Les élastomères: ils sont des polymères ou des caoutchoucs élastiques, se déforment, tendent à reprendre leur forme initiale et supportent de très grandes déformations avant leur rupture. Ils sont liquides et collant si on les chauffe, puis dur et cassant si on les refroidit. Comme le  $\text{SeO}_2$  colore et décolore les verres et les céramiques d'une manière générale alors dans la fabrication des plastiques, on n'utilise pas le  $\text{SeO}_2$  du fait que les plastiques sont des polymères et des matériaux déformables construites dans la base du pétrole.

### **3-3. Le dopage du $\text{SeO}_2$ par $\text{MnO}_2$ :**

Les physiciens utilisent le dopage afin d'améliorer les performances des matériaux. Le dopage permet de modifier les propriétés physico-chimiques des matériaux, il consiste à introduire, dans ma matrice, des atomes d'un autre matériau ou c'est lui ajouter des charges électriques. Le dopage de  $\text{SeO}_2$  par le  $\text{MnO}_2$  {dioxyde de manganèse ou l'oxyde de manganèse (IV)} donne un matériau du nom de manganèse de sélénite ( $\text{MnSeO}_4$ ). Sur ceux, les propriétés optiques, les propriétés structurelles et les propriétés électriques d'une couche de minces du  $\text{MnSeO}_4$  permettent de comprendre le comportement de ce matériau pour en déduire le changement que le  $\text{MnO}_2$  a apporté sur le matériau dioxyde de sélénium.

#### **3-3-1. Les propriétés structurelles du $\text{MnSeO}_4$ :**

La connaissance des propriétés structurelles du manganèse de sélénite permet de comprendre l'apport du  $\text{MnO}_2$  dans la structure cristalline du  $\text{SeO}_2$ . La diffraction du  $\text{MnSeO}_4$  permet d'obtenir le tracé du spectre de  $\text{MnSeO}_4$  sur le spectromètre comme le montre sur la figure 3-1. Les valeurs des distances interréticulaires, les indices de Miller, les intensités et l'angle sont données dans l'annexe 3-1.

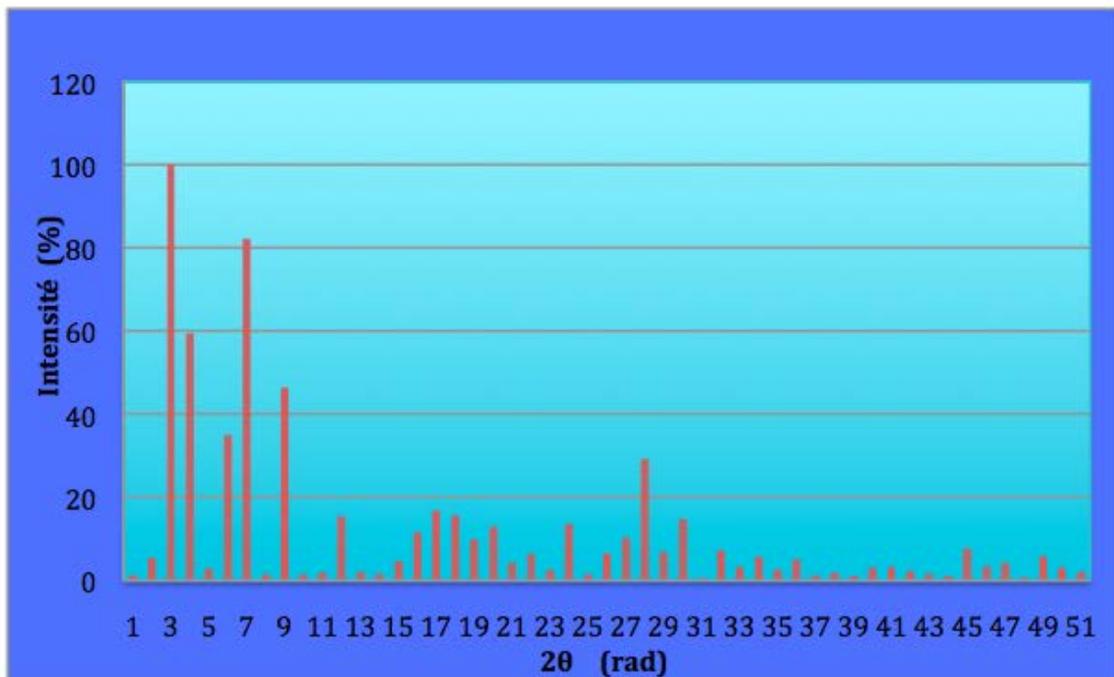


Figure 16 : Spectre de diffraction du MnSeO<sub>4</sub>

On observe sur la figure 14 des pics qui correspondent à des plans réticulaires, on voit sur le spectre qu'un seul pic dont son intensité est atteinte à 100%, il y a tant autres pics dont leurs intensités n'atteignent pas 20%. La variation des bandes du spectre du MnSeO<sub>4</sub> montre que le matériau est amorphe. Un composé amorphe est un solide dont les molécules ou atomes qui le composent ne sont pas ordonnés suivant une structure bien définie (structure cristalline) mais sont aléatoirement distribués dans l'espace.

Pour rappel le SeO<sub>2</sub> a une structure cristalline quadratique composée de 24 atomes dont 16 oxygènes et 8 séléniums. Le MnSeO<sub>4</sub> a une structure cristalline orthorhombique dont les paramètres sont affichés dans le tableau 3-1. Dans un système cristallin orthorhombique, les paramètres varient de la manière suivante  $a \neq b \neq c$  et  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ .

La distance interréticulaire  $d_{hkl}$  peut être déterminée par la relation suivante :

$$d_{hkl} = \frac{1}{\sqrt{\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}}} \quad (3-1)$$

Les paramètres	a (Å)	b (Å)	c (Å)	$\alpha$ (rad)	$\beta$ (rad)	$\gamma$ (rad)	V (Å <sup>3</sup> )
Les valeurs	4,93	9,13	7,02	90°	90°	90°	315,976

Tableau 3:1 Les paramètres de la structure du MnSeO<sub>4</sub> [38]

A partir de ces paramètres, on peut obtenir la structure cristalline du composé MnSeO<sub>4</sub> comme la montre la figure 15.

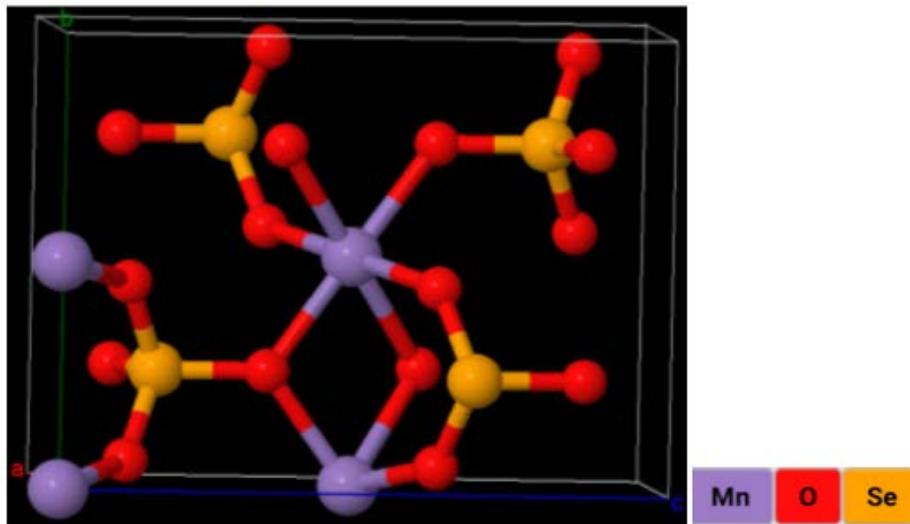


Figure 17 : Structure cristalline du MnSeO<sub>4</sub> [38]

La maille contient vingt quatre atomes dont seize oxygènes, quatre manganèses et quatre séléniums. C'est comme on a substitué quatre atomes de sélénium par quatre atomes de manganèse dans la structure cristalline du SeO<sub>2</sub>. Mais plutôt c'est un arrangement des atomes dans la structure cristalline du MnSeO<sub>4</sub> qui fait que les quatre autres atomes de sélénium ne figurent pas dans la structure cristalline. On constate qu'un atome de manganèse est au centre de la maille de coordonnées (1/2, 1/2, 1/2), un autre atome de manganèse est sur l'un des sommets de la maille dont on considère comme l'origine du repère de coordonnées (0, 0, 0). Les deux autres atomes de manganèses restants se situent comme suit: sur l'une des faces de la maille de coordonnées (1/2, 0, 1/2) et au milieu de l'un des arêtes de la maille de coordonnées (0, 1/2, 0).

On calcule la compacité (C) de la structure cristalline du MnSeO<sub>4</sub> puisque le volume de la maille (V) est connu et est égal à 342,335 Å<sup>3</sup>. On calcule d'abord le volume (V\*) occupé par les atomes dans la structure cristalline. L'expression générale d'un volume d'une sphère est donnée par la relation (3-2)

$$V = \frac{3}{4} \pi R^3 \quad (3-2)$$

$$V^* = V^* (\text{Se}) + V^* (\text{O}) + V^* (\text{Mn}) \quad (3-3)$$

$$V^* = 4 \frac{3}{4} \pi (120 \cdot 10^{-12})^3 + 16 \frac{3}{4} \pi (60 \cdot 10^{-12})^3 + 4 \frac{3}{4} \pi (126 \cdot 10^{-12})^3 \quad (3-4)$$

$$V^* = 43,282 \text{ \AA}^3 \quad (3-5)$$

$$C = \frac{V^*}{V} \quad (3-6)$$

$$C = \frac{43,282}{315,976} \quad (3-7)$$

$$C = 0,136 \quad (3-8)$$

Soit 13,6% espace occupé par les différents atomes dans la maille donc 86,4% espace non occupé par les atomes.

Les coordonnées de chaque atome de manganèse, de sélénium et de l'oxygène dans la structure cristalline sont répertoriées dans le tableau 3-2 (voir annexe).

### 3-4. Conclusion :

Notre matériau  $\text{SeO}_2$  joue de multiples rôles, il permet de faire une coloration et une décoloration des verres, des céramiques et mais n'apparaît pas dans les plastiques. A travers le spectre de diffraction du  $\text{MnSeO}_4$  permet de dire ce matériau est amorphe et sa structure est orthorhombique.