

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة أمحمد بوقرة بومرداس

Université M'hamed Bougara de Boumerdès



Faculté des Sciences
Département de Chimie



Polycopié de cours

CHIMIE DOUCE

Spécialité : Chimie des matériaux

MASTER I

Présenté par :

Dr SEDDIKI Nesrinne épouse KHINOUCHE

Maître de conférences A

2022-2023

TABLE DES MATIERES

	Pages
Avant-propos	
Introduction.....	1
CHAPITRE I : ASPECT SCIENTIFIQUES DE LA METHODE SOL-GEL	
I-1-Historique	2
I-2-Définition de procédés sol-gel	2
I-3-Principaux états du système lors de la transition sol-gel.....	5
I-3-1- Le sol	5
I-3-2- Le gel	5
I-3-3- La transition sol-gel.....	7
I-4-Paramètres influençant la vitesse de réaction.....	10
I-4-1-La température	10
I-4-2- Le type et la concentration en alcoxyde	10
I-4-3-Le solvant	10
I-4-4- Le pH du sol (choix du catalyseur).....	11
I-4-5- le rapport molaire R_w	13
I-5- Mécanismes réactionnels.....	13
I-5-1- L'hydrolyse	14
I-5-2-La condensation.....	17
I-6- Réactifs à mettre en œuvre dans la formulation.....	20
I-6-1-Les précurseurs	21
I-6-2-Influence du catalyseur.....	22
I-6-3-Influence de l'eau	23
I-6-4- Influence du solvant.....	23
I-7-Vieillessement des gels.....	25
I-8-Séchage des gels	26
I-8-2-Séchage supercritique.....	27
I-9-Différentes méthode de dépositions de couches minces	29
I-9-1-Le Dip-Coating ou Trempage-Tirage	29
I-9-2- Centrifugation ou Spin-Coating	30
I-10-Avantages et Inconvénients du procédé sol-gel.....	32
I-10-1-Avantages.....	32

TABLE DES MATIERES

I-10-2-Inconvénients.....	32
II- APPLICATIONS ET METHODES	33
II-1- Application dans le secteur métallurgique	33
II-1-1- Revêtement de tôles métalliques par Coil-Coating ou Roll-Coating	33
II-1-2-Revêtement de petites pièces métalliques.....	34
II-2-Revêtement protecteur pour avions, camions, voitures et motos	36
II-3-Revêtements anti-abrasifs sur surface polymérique pour applications ophtalmiques	37
II-3-1-Préparation des verres de lunette avant coating.....	39
II-3-2- Les vernis sol-gel classiques.....	40
II-3-3- Les vernis sol-gel « nanocomposites ».....	40
II-3-4-Le dépôt du vernis par trempage “dip-coating”.....	41
II-3-5- Le dépôt de vernis sol-gel par “spin-coating”.....	42
II-3-6-Le contrôle des performances anti-abrasion.....	43
II-4- Secteur verrier : synthèse de gel et revêtement sur du verre.....	44
II-4-1-Perle en verres.....	44
II-4-2-Vitres « anti-feu » : les vitrages Pyrobel.....	44
II-4-3-Matériaux autonettoyants.....	45
II-4-4-Revêtements anti-rélecteurs et interférentiels.....	47
II-5- Applications pour la synthèse de poudres	47
II-6- Applications biomédicales et cosmétiques	49
II-6-1-Délivrance d’actifs pour application cosmétique	49
II-6-2-Délivrance d’actifs pour application biomédicale	50
II-7- Applications en électronique	52
II-7-1-Pérovskites.....	52
II-7-2-Diélectrique.....	53
II-8- Applications dans le secteur horeca et agroalimentaire.....	54
II-8-1-Revêtement de meubles de cuisine en aluminium.....	54
II-8-2-Revêtement de photoréacteurs en aluminium pour conservation des fruits et légumes en chambres froides	55
II-9- Les aérogels isolants : des nanotechnologies au service des économies d’énergie	56
-Références	58

Avant-propos

La Chimie Douce est la science qui étudie les notions du procédé Sol-Gel, permet d'appréhender une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement

Ce polycopié de cours, s'adresse aux étudiants de première année Master, spécialité Chimie des matériaux, domaine sciences de la matière, ainsi qu'aux chercheurs dont les travaux font appel aux notions de base de la chimie douce.

Ce cours se compose de deux chapitres. Le premier chapitre est consacré à la description du procédé sol-gel, en développant les principaux états de système lors de transition sol gel, les paramètres influençant la vitesse de réaction, les réactions et les mécanismes de procédé sol-gel, la formulation et le vieillissement.

Par la suite nous citons les méthodes de séchage et les différentes techniques de dépositions de couches minces, en fin de ce chapitre nous présentons les avantages et les inconvénients de ce procédé.

Le deuxième chapitre est consacré pour les applications de la chimie douce dans différents domaines, tels les secteurs métallurgie : revêtement de tôles métalliques, revêtement protecteur pour avions, camions, voitures et motos, revêtements anti-abrasifs sur surface polymérique pour applications ophtalmiques, pour la synthèse de poudres, dans le domaine médical et biomédical pour la délivrance des principes actifs.

INTRODUCTION

-INTRODUCTION

Qu'elle soit « douce » ou « écologique », la chimie des matériaux du futur vise à économiser l'énergie tout en protégeant l'environnement. Alors que les verres et céramiques « traditionnels » sont élaborés par fusion de matières premières à très haute température (supérieures à 1000°C), la chimie douce met en jeu des réactions à des températures plus proches de la température ambiante (20-200°C).

Le terme de chimie douce date des années 80, il est né de la volonté de réussir à synthétiser des matériaux à température ambiante en s'inspirant de ce que font certains êtres vivants. Le cas des diatomées est typique, ces algues unicellulaires microscopiques produisent du verre à partir de silicates dissous pour s'en faire une coquille protectrice.

L'évolution de l'Homme est intimement liée à sa maîtrise des matériaux, l'art de copier la nature, de transformer la matière, de lui donner une forme, à la recherche d'une utilité pratique ou esthétique. C'est donc en observant la créativité des microorganismes planctoniques qui savent fabriquer des verres et des céramiques à température ambiante, à partir d'espèces dissoutes dans les eaux de mer, que les scientifiques ont eu l'idée de pratiquer la « chimie douce », en modifiant des procédés pour que les températures de réaction soient plus proches de la température ambiante

La Chimie Douce permet l'élaboration de matériaux par des réactions de polymérisation inorganique en solution à partir de précurseurs moléculaires. Ce procédé aussi connu sous le nom de "procédé sol-gel" est à l'origine de développement industriel dans le domaine des revêtements d'oxyde de titane pour vitrages antireflet, des fibres d'alumine pour les tuiles de la navette Columbia... Cette chimie minérale compatible avec la chimie organique ouvre ainsi une voie de synthèse de Matériaux Hybrides très originaux, dans lesquels les composantes organique et minérale sont mélangées à l'échelle moléculaire. Ils couvrent toute la gamme allant du verre cassant au polymère plastique. La versatilité de la méthode est telle qu'il est possible d'obtenir des matériaux sous des formes diverses (nanoparticules, composites, films, fibres...) et avec des compositions extrêmement variées permettant d'accéder à des propriétés remarquables au cœur des développements actuels de matériaux innovants et multifonctionnels.

CHAPITRE I :

ASPECT SCIENTIFIQUES DE LA METHODE SOL-GEL

I-ASPECT SCIENTIFIQUES DE LA METHODE SOL-GEL

I-1-Historique :

La première polymérisation sol-gel a été réalisée par Ebelmen, qui décrit dès 1845 « la conversion en verre solide de l'acide silicique exposé à l'air humide ». Le procédé sol-gel était né mais il fallut attendre près d'un siècle pour que cette idée soit reprise par l'industrie verrière. Dans les années 1930, la firme allemande Schott Glaswerke utilise pour la première fois le procédé de polymérisation sol-gel pour la fabrication de récipients en verre puis de rétroviseurs. Le premier brevet sol-gel a été déposé en 1939.

Le principe du procédé sol-gel, autrefois appelé « *chimie douce* », repose sur l'utilisation d'une succession de réactions d'hydrolyse-condensation, à température modérée, proche de l'ambiante, pour préparer des réseaux d'oxydes, qui peuvent être à leur tour traités thermiquement. Il s'agit d'un processus de conversion en solution d'alcoxydes métalliques, tels que les alcoxydes de silicium, zirconium, aluminium, titane, ... L'espèce métallique soluble peut aussi contenir des constituants organiques qui peuvent être ajustés selon les applications.

I-2-Définition de procédés sol-gel :

Le terme sol-gel correspond à l'abréviation « solution-gélification ». Brièvement, un « sol » est une suspension colloïdale d'oligomères dont le diamètre est de quelques nanomètres seulement. Par la suite, on peut faire évoluer ce « sol », par le biais de réactions chimiques, en un réseau à viscosité infinie, appelé « gel ».

Le principe de base du procédé sol-gel est donc le suivant : une solution à base de précurseurs en phase liquide, les précurseurs sont généralement des alkoxydes (organométalliques) de formule générale $M(OR)_n$, où M est le métal (Si, Ti, Zr,...) et R un groupe organique alkyle (C_nH_{2n+1}), se transforme en un solide par un ensemble de réactions chimiques (hydrolyse et condensation), le plus souvent à température ambiante, d'où le terme de chimie « douce ».

Le gel est constitué d'un réseau d'oxyde gonflé par le solvant, avec des liaisons chimiques assurant la cohésion mécanique du matériau en lui donnant un caractère rigide, non déformable (un gel peut présenter un caractère élastique, mais pas de viscosité macroscopique). Le gel correspond à la formation d'un réseau tridimensionnel de liaisons de Van der Waals.

Le temps nécessaire au « sol » pour se transformer en « gel » est appelé temps de gel (ou point de gel).

La méthode sol-gel permet l'élaboration d'une grande variété d'oxydes sous différentes configurations (monolithes, films minces, fibres, poudres). Cette grande diversité, tant du côté des matériaux que de la mise en forme, a rendu ce procédé très attractif dans des domaines technologiques tels que l'optique, l'électronique, les biomatériaux, les senseurs (détection), les supports de séparation (chromatographie). Elle présente, en outre, l'avantage d'utiliser une chimie douce et de pouvoir conduire à des matériaux très purs ou dopés selon l'application visée.

Il existe deux voies de synthèse sol-gel qui sont :

-Voie inorganique ou colloïdale : obtenue à partir de sels métalliques (chlorures, nitrates, oxychlorures) en solution aqueuse. Cette voie est peu chère mais difficile à contrôler, c'est pour cela qu'elle est encore très peu utilisée. Toutefois, c'est la voie privilégiée pour obtenir des matériaux céramiques.

-Voie métallo-organique ou polymérique : obtenue à partir d'alcoxydes métalliques dans des solutions organiques. Cette voie est relativement coûteuse mais permet un contrôle assez facile de la granulométrie

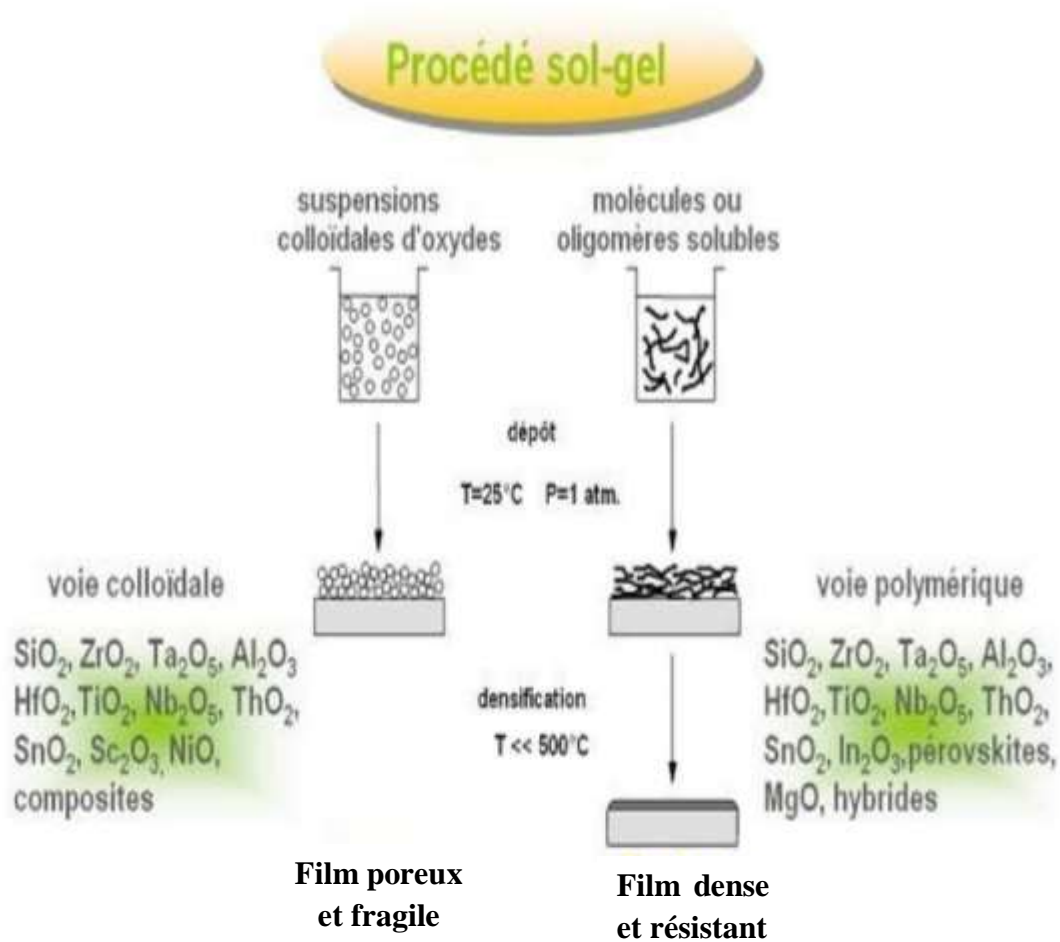


Figure I.1 : procédé Sol-Gel

Dans les deux cas, la réaction est initiée par hydrolyse (ajout d'eau pour la voie alcoxy et changement de pH pour former des hydroxydes pour la voie inorganique) permettant la formation de groupes M-OH puis intervient la condensation permettant la formation de liaisons M-O-M.

I-3-Principaux états du système lors de la transition sol-gel :

I-3-1- Le sol :

On définit le sol comme une dispersion stable de précurseurs organométalliques dans le solvant étant constituée de particules (métaux) solides en suspension dans un solvant. Les particules sont donc dispersées par le solvant. Si une espèce est en solution dans un solvant et que la taille de ses particules est de l'ordre de grandeur de la molécule, on dit que l'on est en présence d'un sol vrai. Si les particules sont plus grosses, c'est-à-dire de l'ordre de la dizaine de nanomètres, on est alors en présence d'un sol colloïdal.

Ces particules ne vont pas rester à l'état libre et elles vont s'entourer de molécules de solvant (solvatation) formant ainsi un ensemble volumique plus important. La stabilité du sol sera conditionnée par un certain nombre d'interactions : électrostatiques, chimiques (liaisons hydrogène, complexation du soluté par le solvant) et physiques faibles (forces de Van der Waals).

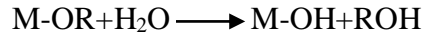
I-3-2- Le gel :

Le gel est défini comme étant une structure tridimensionnelle renfermant du solvant de sorte que, macroscopiquement, le milieu semble monophasé. Cet état résulte de l'agrégation des particules et ce phénomène est dû aux collisions de ces dernières à la suite de leur mouvement brownien. Les agrégats, alors formés, emprisonnent le solvant dans un réseau en trois dimensions et on parle alors de cage de solvant. Si le réseau solide est constitué de particules colloïdales, le gel est dit colloïdal. Si le réseau est constitué de macromolécules, le gel est dit polymérique.

La synthèse sol-gel conduit à des poudres d'excellente qualité (chimiquement et géométriquement homogène) mais ce procédé est coûteux et difficile à mettre en œuvre.

La polymérisation fait intervenir deux réactions successives :

-Une réaction d'initiation, l'hydrolyse qui forme les groupements M-OH :



- Des réactions de polycondensation qui conduisent à la formation de ponts « oxo » par élimination de molécules d'eau ou d'alcool :

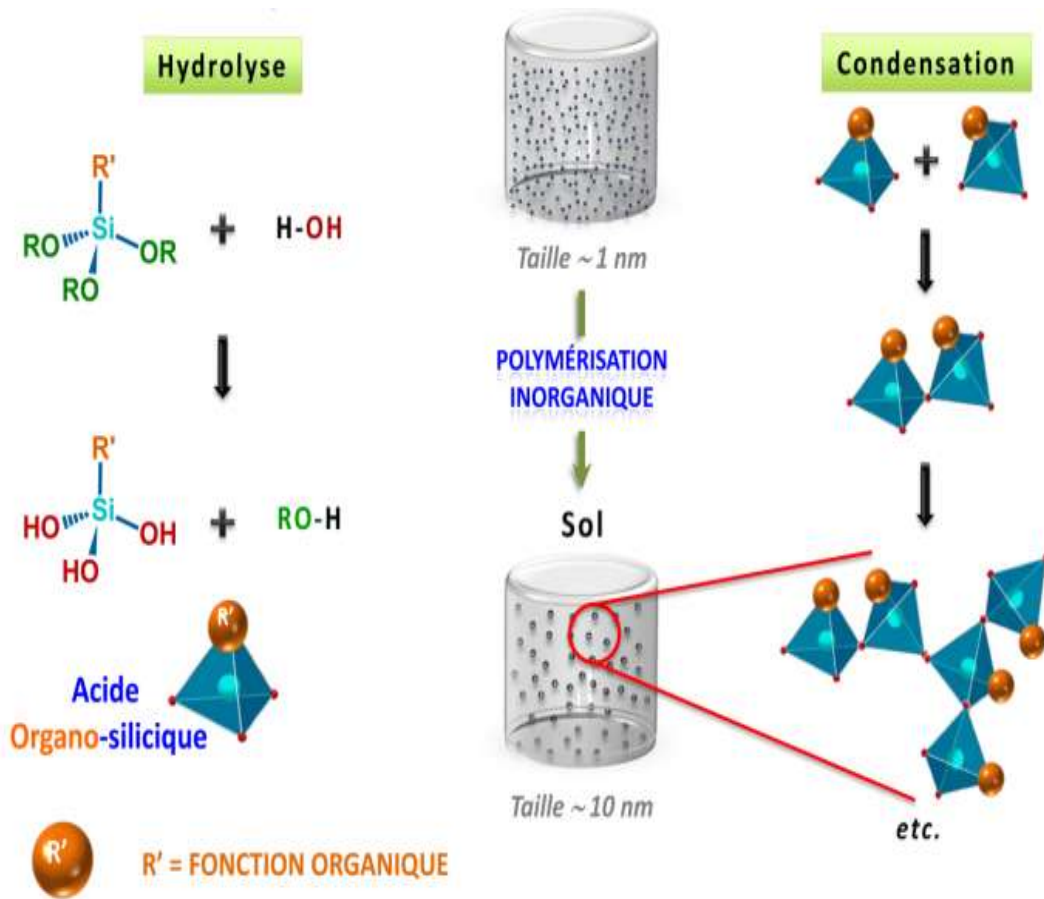
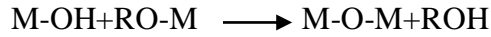
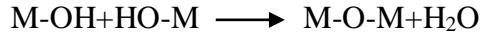


Figure I.2 : Etapes de synthèse par voie Sol-Gel

L'un des intérêts principaux de cette voie alcoxyde est de permettre la mise en forme du matériau directement à partir de la solution, sans passer par les poudres. Cette propriété a conduit à des applications importantes pour la réalisation de revêtements, de poudres mono dispersées ou de fibres minérales. Elle permet aussi, et peut être surtout, la synthèse de matériaux hybrides organominéraux, véritables nanocomposites où molécules organiques et entités minérales sont intimement mélangées à l'échelle moléculaire. Ces matériaux transparents ouvrent de nombreuses possibilités dans le domaine de l'optique en stabilisant un colorant organique au sein d'un verre de silice.

Après évaporation du solvant dans des conditions normales de température et de pression, il y a effondrement de la structure et on obtient un xérogel. La distribution homogène des éléments au niveau du sol est conservée lors de la transition sol-gel. La calcination du gel permet ainsi d'obtenir une poudre de l'oxyde désiré.

1-3-3- La transition sol-gel :

On appelle transition sol-gel le changement d'état d'un système qui passe d'une phase unique, le sol, à une biphasse sol-gel.

Le schéma généralement adopté pour la gélification est celui de chaînes polymériques en croissance qui s'agglomèrent par condensation et forment des amas. Au cours de l'avancement des réactions d'hydrolyse et de condensation, des amas polymériques, dont la taille croît avec le temps, sont créés. Lorsque l'un de ces amas atteint la dimension du contenant réactionnel, la viscosité devient infinie : c'est le point de transition sol-gel. A partir de cet instant, l'amas infini appelé «fraction gel » continue à grossir en incorporant des groupes polymériques plus petits. Lorsque toutes les liaisons ont été utilisées, le gel est formé.

D'un point de vue macroscopique, la transition peut être suivie par l'augmentation de la viscosité de la solution. L'amas solide formé à partir de la solution de base peut alors être vu comme une imbrication des chaînes polymériques formant une structure solide désordonnée.

Cette structure contient encore des masses liquides emprisonnées. Leur élimination se fait par évaporation. Comme toute réaction chimique, la transition sol-gel est sensible à son

environnement, la température, l'humidité, de même que la réactivité des parois du contenant réactionnel, qui peuvent en effet modifier la vitesse des réactions.

Généralement, l'état du processus de gélification est caractérisé par son degré d'avancement p , où p varie entre zéro et un entre le début et la fin du processus.

Au point de gélification, la valeur du degré d'avancement est p_c .

Ainsi, pour $0 < p < p_c$, le bain de réaction est un liquide dont la viscosité η croît jusqu'à p_c .

Pour $1 \geq p > p_c$, c'est un corps élastique dont le module de cisaillement μ croît

Alors que la transition sol-gel se manifeste par un changement d'état, du liquide ($p < p_c$) au solide ($p > p_c$), les propriétés mécaniques d'un gel, sa viscosité et son élasticité sont encore très mal comprises. Un effort de recherche devrait pouvoir apporter des réponses supplémentaires à ces phénomènes méconnus

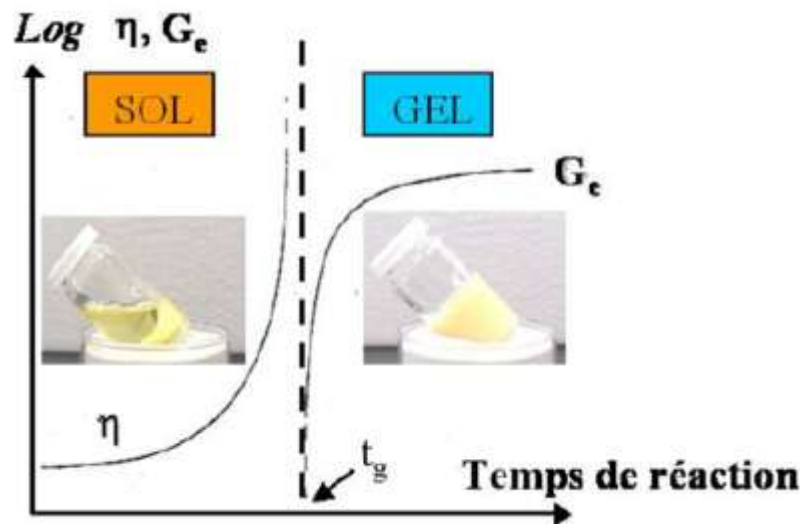


Figure I.3 : Caractérisation macroscopique de la transition sol-gel.

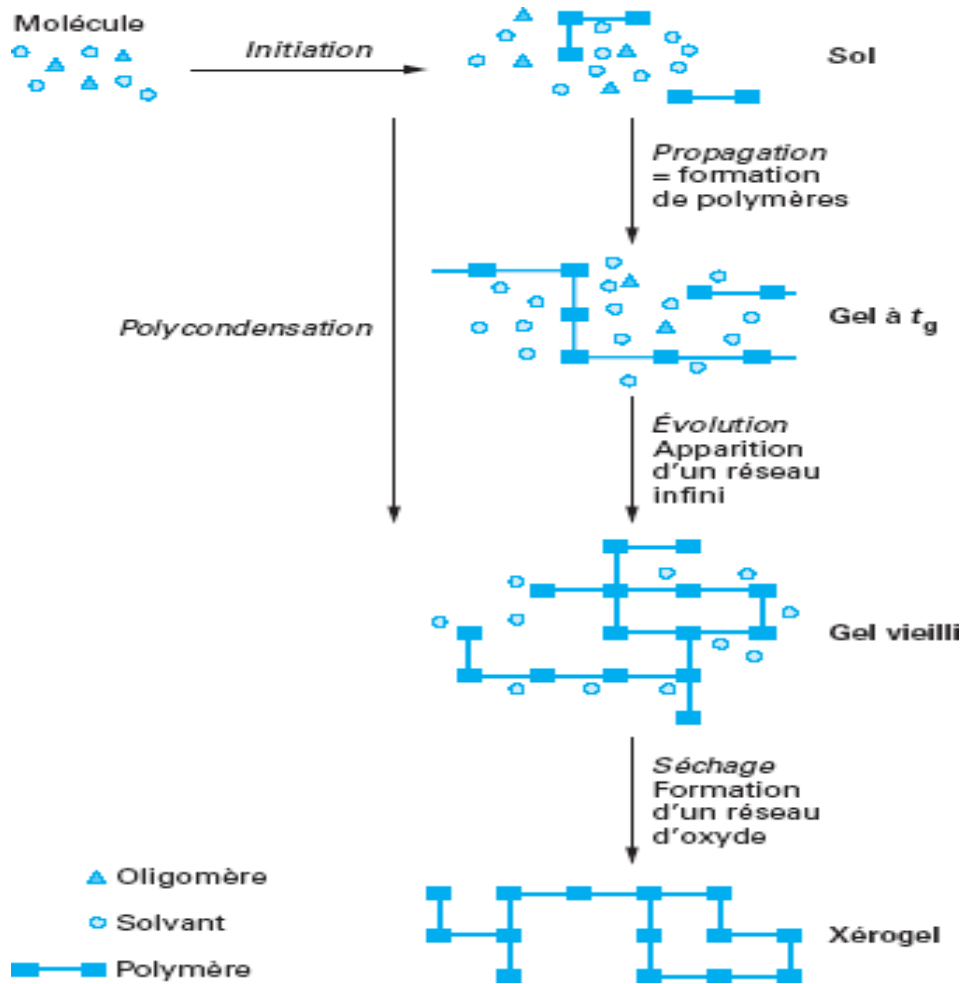


Figure I.4 : Principales étapes du procédé Sol-Gel

I-4-Paramètres influençant la vitesse de réaction :

Nombreux sont les paramètres qui gouvernent les réactions chimiques du procédé sol-gel.

Ces paramètres sont liés à la structure de l'alcoxyde métallique utilisé, mais aussi aux conditions expérimentales de la synthèse.

Les paramètres structuraux sont : la nature du métal ou du métalloïde, les substituants du métal, les effets stériques et les effets inductifs. Les paramètres de synthèse sont principalement le catalyseur, le pH, la stœchiométrie, la nature du solvant, la température et la pression. Cependant, les plus importants sont le pH et le rapport molaire $[H_2O]/[Si(OR)_4]$.

1-4-1-La température :

C'est le premier paramètre à considérer, qui intervient dans toute réaction chimique. Dans notre cas, elle a une influence sur les vitesses d'hydrolyse et de condensation dès la préparation du sol, puis pendant le vieillissement ou le stockage. Plus elle est élevée, plus les réactions sont rapides.

1-4-2- Le type et la concentration en alcoxyde :

Ce choix se fait en fonction de la réactivité de l'alcoxyde (ou précurseur) et du type d'échantillon que l'on veut élaborer.

La concentration dans le sol, quant à elle, est surtout importante lors de la condensation : plus elle est faible, plus les molécules aptes à se lier sont éloignées les unes des autres, ce qui retarde les réactions. Les précurseurs commerciaux les plus répandus sont les Tétraméthoxy- et Tétraéthoxysilanes (en abrégé TMOS et TEOS respectivement).

1-4-3-Le solvant :

Les alcoxydes ne sont en général peu ou pas miscibles dans l'eau. Il est donc nécessaire de mélanger ces précurseurs, l'eau (et éventuellement le catalyseur) dans un solvant commun.

Il est alors préférable d'utiliser comme solvant l'alcool correspondant au ligand $-OR$ de l'alcoxyde, ceci afin d'éviter d'éventuelles réactions entre les différents composants susceptibles de modifier les cinétiques de réaction.

Le sol de départ est donc généralement une solution alcoolique. Le choix du solvant est également dicté par des impératifs de procédé (facilité de séchage, intégrité du matériau final), de toxicité éventuelle ou de contraintes environnementales (émission de composés organiques volatils).

I-4-4- Le pH du sol (choix du catalyseur) :

Vu des mécanismes mis en jeu lors de la gélification, le pH va jouer un rôle important dans l'évolution des réactions : les ions H_3O^+ et OH^- n'ont pas la même influence sur les deux types de réaction.

Le cation H_3O^+ , attiré par l'oxygène, facilite la substitution des groupes OR et donc l'hydrolyse, tandis que l'anion OH^- , attiré par le métal M électro-négatif, privilégie la formation de liaison M-O-M par condensation. Donc un pH acide accélère l'hydrolyse et ralentit la condensation contrairement au pH basique.

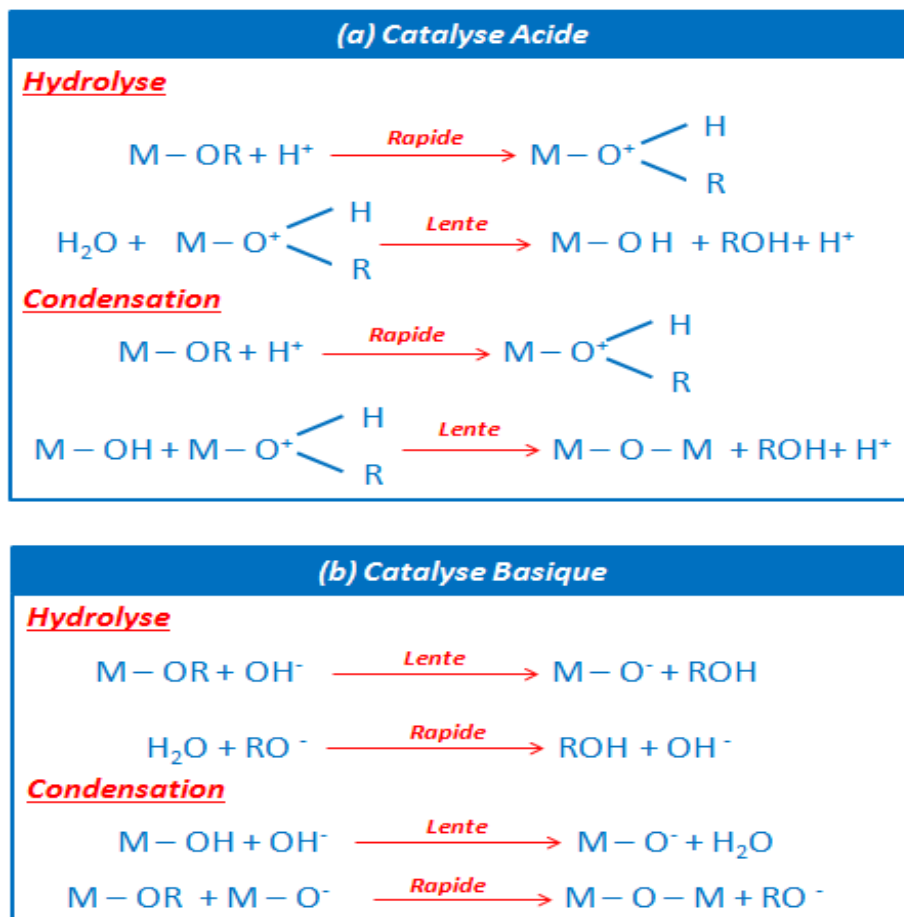


Figure I.5 : Réactions (d'hydrolyse et de condensation en présence d'une catalyse : (a) acide et (b) basique

Un fort taux d'hydrolyse (pH acide) favorise donc la croissance du réseau et conduit à une solution polymérique. Sous catalyse acide, qui est la voie de synthèse la plus rapide, le gel formé est appelé « gel polymérique » : on obtient après gélification une structure ouverte.

Un taux faible d'hydrolyse (pH basique) favorise plutôt la nucléation et conduit à la formation d'une solution colloïdale. Dans le cas de la catalyse basique, la taille des pores est contrôlable (contrairement à la catalyse acide). Le gel formé est appelé « gel colloïdal » et possède une structure à larges pores (clusters).

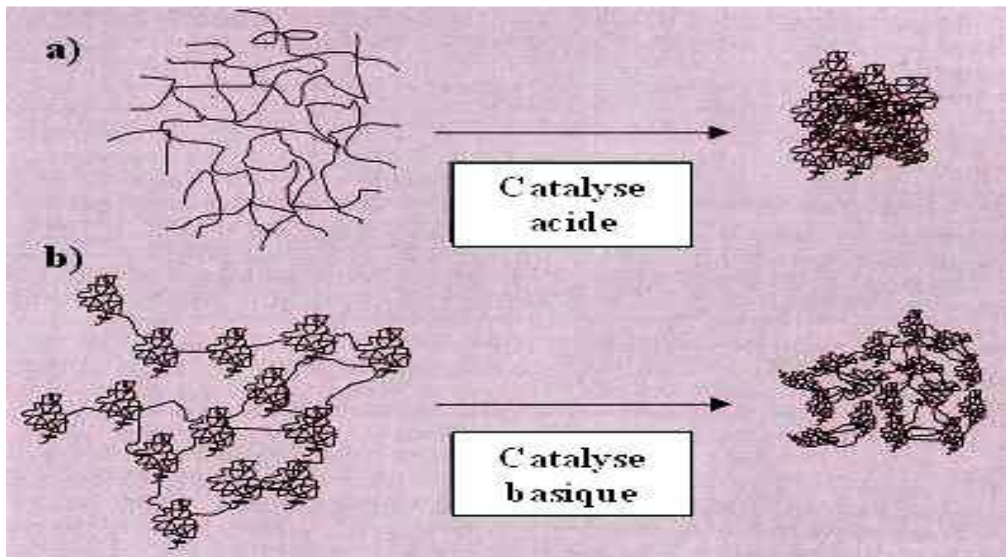


Figure I.6 : Structure schématisée des gels en fonction de catalyse :

(a) catalyse acide (b) catalyse basique

La catalyse agit donc directement sur la forme du matériau élaboré. Ce facteur interviendra également de façon importante sur la porosité du matériau final, ce qui conditionnera partiellement les propriétés physiques.

Par exemple, l'hydrolyse de la silice, selon qu'elle a lieu en milieu acide ou basique, donne des produits totalement différents. En milieu acide, on obtient une structure polymérique en chaîne qui conduit à des films denses, tandis qu'en milieu basique on forme des particules colloïdales qui donnent des films poreux.

I-4-5- le rapport molaire R_w :

Un autre paramètre très important dans la réaction sol-gel est le rapport molaire entre le réactif (H_2O) et le précurseur l'alcoxyde ($M(OR)_n$) défini par:

$$R_w = [H_2O] / [M(OR)_n]$$

Ce rapport joue un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. Selon la nature du précurseur, on observe trois principaux domaines :

- Quand $R_w < 1$, il est rare d'obtenir un réseau infini car aucune gélification ni précipitation ne peuvent se produire tant que l'hydrolyse reste limitée puisque l'eau est en défaut.
- Quand $1 < R_w < n$, les chaînes de polymères se lient suivant le modèle linéaire simplifié ci-dessous qui conduit ainsi à un réseau relativement réticulé.
- Quand $R_w \geq n$: on assiste à la formation de polymères réticulés ou gel. Cependant il est important de souligner qu'avec une hydrolyse plus poussée, la charge partielle des groupements alcoxyde OR devient de plus en plus positive. Le transfert du proton peut dans ce cas devenir l'étape qui limite la réticulation du réseau. L'hydrolyse peut alors être totale lorsque R_w est au moins égal à 4.

I-5- Mécanismes réactionnels :

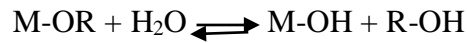
Le mécanisme chimique de transformation se décompose en deux étapes :

- L'hydrolyse qui correspond à la réaction d'activation.
- La condensation - polymérisation qui est l'étape de croissance des chaînes.

Afin d'obtenir une vitesse de réaction appropriée, on ajoute à la formulation un catalyseur ou, au contraire, un inhibiteur de réaction.

I-5-1- L'hydrolyse :

Il s'agit d'une réaction entre une molécule d'eau et un alcoxyde, permettant l'apparition d'une molécule d'alcool. Pour que les alcoxydes puissent condenser à température ambiante, l'hydrolyse des groupes OR s'effectue par un processus réactionnel équilibré, en condition neutre.



Il s'agit d'une attaque nucléophile d'une molécule d'eau sur l'atome métallique. Une molécule d'alcool est éliminée avec réarrangement électronique et formation d'un groupement hydroxyde (OH⁻). L'hydroxyalcoxyde formé est instable et l'étape de condensation peut avoir lieu.

Exemple :

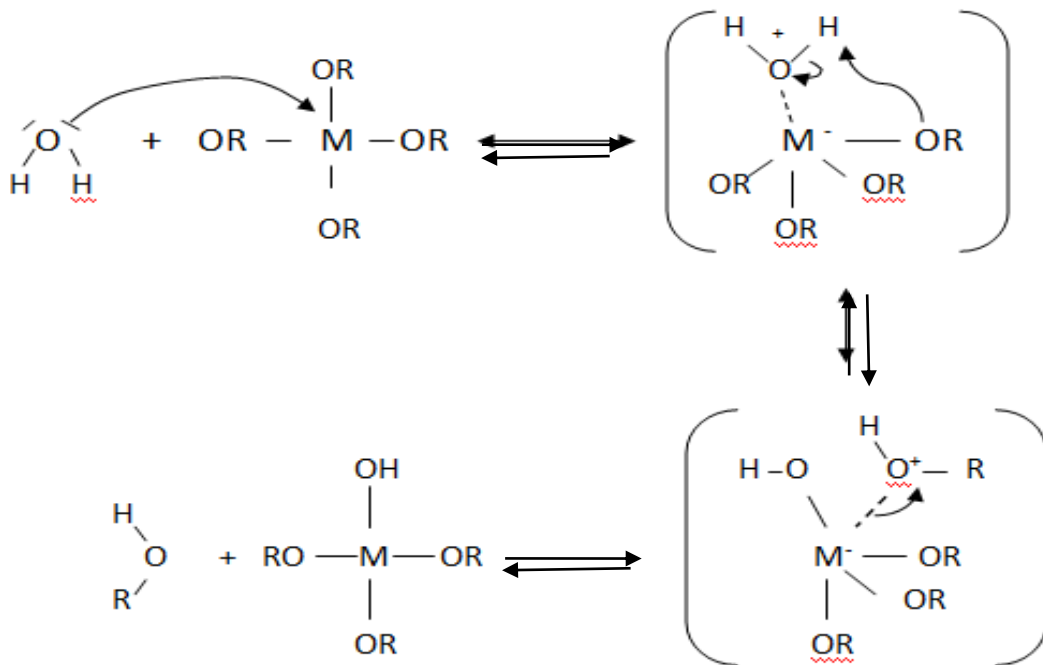
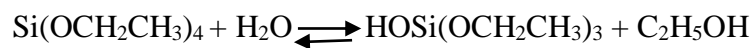
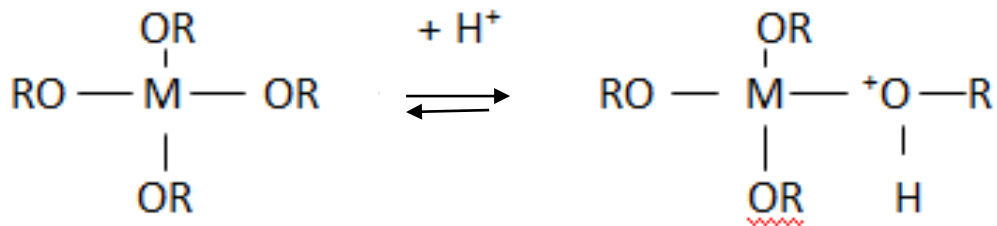


Figure I.7 : Mécanisme d'hydrolyse des alcoxydes métalliques $M(OR)_n$ (milieu neutre, sans catalyseur)

La réaction d'hydrolyse est facilitée par l'ajout d'un catalyseur, acide ou basique, de nature organique ou inorganique.

Dans le cas de la catalyse acide, un groupe alcoxyde est facilement protoné. La densité électronique du centre métallique est diminuée ce qui le rend plus électrophile. La protonation augmente ainsi le caractère nucléofuge du groupe partant. Au niveau cinétique, le transfert de proton entre le groupe entrant et le groupe partant n'est plus nécessaire.



L'acide induit la protonation des groupes alcoxydes OR en raison du caractère nucléophile de l'atome d'oxygène. La liaison O – Si se trouve affaiblie et le départ de ROH est favorisé

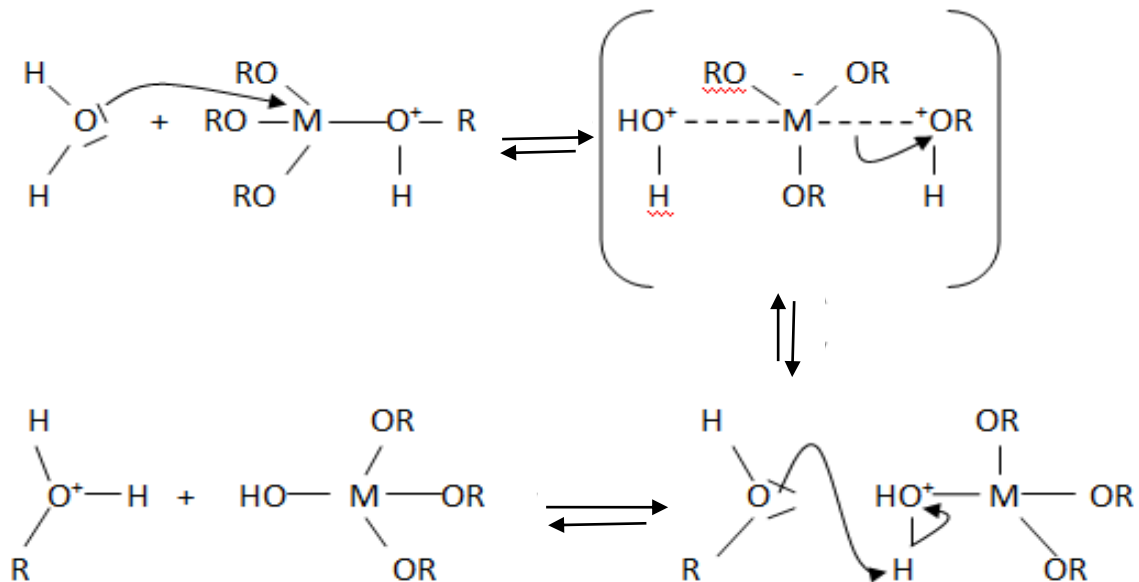


Figure I.8 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse acide des alcoxydes métalliques

Pour les catalyses basiques, l'ion hydroxyde remplace l'eau comme agent nucléophile car il est bien plus réactif, la première étape se retrouve accélérée :

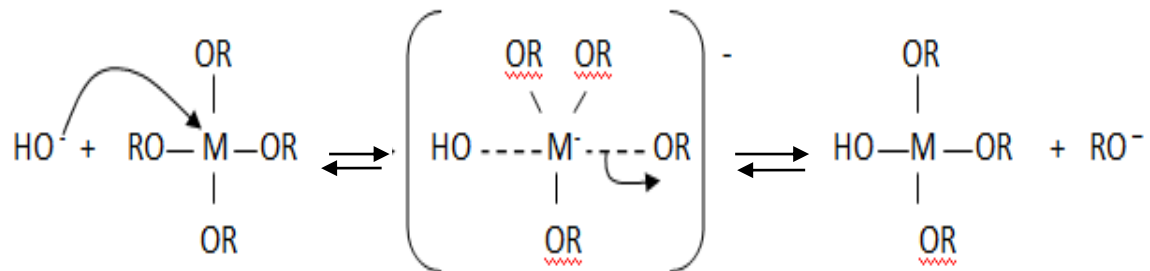


Figure I.9 : Mécanisme d'hydrolyse par catalyse basique des alcoxydes métalliques $M(\text{OR})_n$

Le principal impact des catalyseurs acido-basiques pour les hydrolyses successives des tetraalcoxysilanes porte sur les effets électroniques :

- Dans le cas des catalyses acides, l'intermédiaire réactionnel étant chargé positivement, plus les groupes alcoxydes sont remplacés par des groupes hydroxydes, moins l'intermédiaire réactionnel devient stable et plus la vitesse de la réaction d'hydrolyse diminue.
- Au contraire pour les catalyses basiques, l'intermédiaire réactionnel étant chargé négativement, plus il y a de groupements hydroxydes, plus l'intermédiaire réactionnel est stable et plus les réactions d'hydrolyse successives seront rapides.

I-5-2-La condensation :

Une condition à la condensation est généralement l'hydrolyse au moins partielle des précurseurs.

Cette hydrolyse génère un groupe hydroxyle bien meilleur nucléophile que le groupe alcoxyde. Il s'ensuit que le groupe hydroxyle réagit par substitution nucléophile avec un mécanisme analogue à l'hydrolyse. Il va se former un pont « métalloxane » (M-O-M) avec une augmentation provisoire de la coordinence du métal.

La condensation, rendue possible grâce à l'hydrolyse de l'alcoxyde qui peut se dérouler selon trois mécanismes :

- **Condensation par alcoxylation (désalcoylation) :**

Cette réaction se produit entre deux alcoxydes métalliques dont l'un seulement a été partiellement hydrolysé. Cette réaction est favorisée lorsque le rapport molaire H₂O/alcoxyde de la formulation de départ est inférieur à l'unité. Son mécanisme réactionnel est semblable à celui de l'hydrolyse.



Exemple :

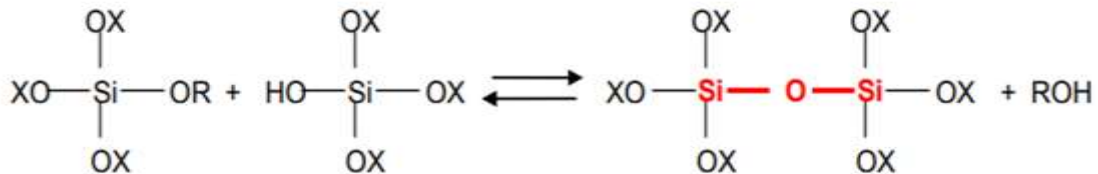


Figure I.10 : Réaction de condensation par alcoxylation d'un précurseur partiellement hydrolysé (X=R ou H)

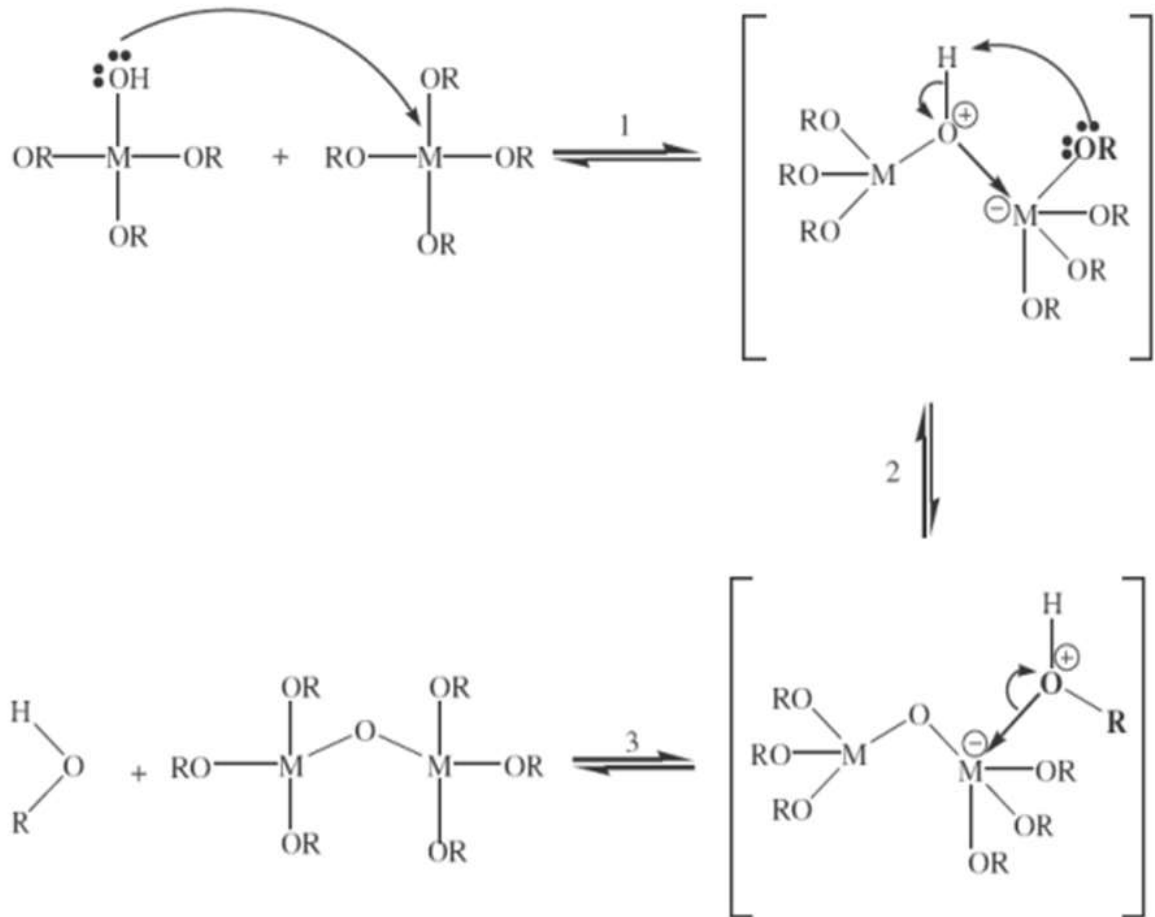


Figure I.11 : Mécanisme d'alcoxylation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$

- *Condensation par oxolation (avec deshydratation) :*

Ce mécanisme se produit entre deux alcoxydes partiellement hydrolysés. Le mécanisme reste le même, si ce n'est que le groupe partant est une molécule d'eau.



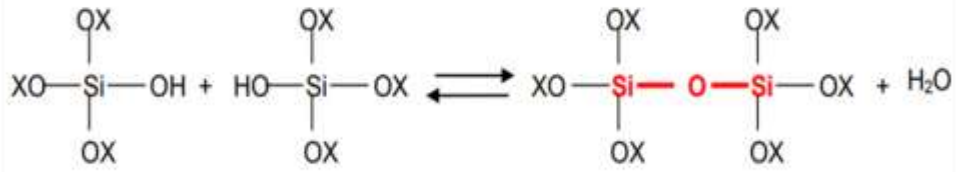


Figure I.12 : Réaction de condensation par oxolation d'un précurseur partiellement hydrolysé (X=R ou H)

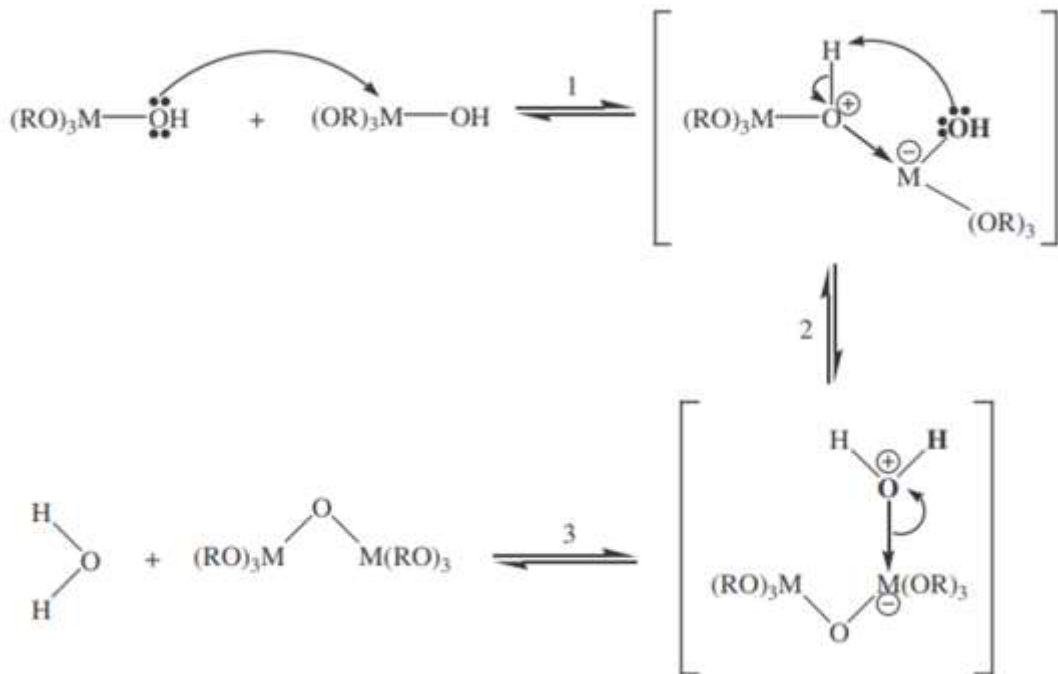
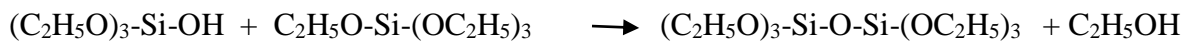


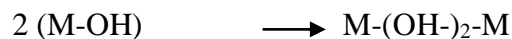
Figure I.13 : Mécanisme d'oxolation des alcoxydes métalliques $\text{M}(\text{OR})_n$

Les groupes –OH générés au cours de l’hydrolyse sont de bons nucléophiles et vont au cours de la condensation, entraîner la création des ponts métaloxane M-O-M.

Exemple de condensation pour le silicium



- *Condensation par olation (avec formation de ponts hydroxo) :*



Cette voie de synthèse a été mise en œuvre en vue de l’élaboration du revêtement céramique constituant une barrière thermique.

I-6- Réactifs à mettre en œuvre dans la formulation :

La solution de départ est constituée en général par :

- Un ou plusieurs précurseur(s)
- Un solvant (en général un alcool)
- Eventuellement un catalyseur (acide, basique, ou des ions fluor)
- l’eau.

Chaque composé doit être dosé précisément pour aboutir aux propriétés du gel désirées. La nature du matériau souhaité impose le précurseur.

Le choix du solvant et du catalyseur est alors dicté non seulement par les propriétés chimiques du précurseur, mais aussi par des contraintes environnementales.

Le précurseur est le composé central de la formulation et est également celui qui dicte le coût du produit réalisé.

A cela s'ajoute d'autres éléments dans la formulation tels que des surfactants ioniques ou non-ioniques, des agents à greffer ou à encapsuler (médicament, pigments, arômes), des complexants (acide acétique ou acide citrique) qui permettent au formateur de moduler les vitesses de gélification.

I-6-1-Les précurseurs :

On peut distinguer 2 méthodes pour la préparation de nanoparticules (le « sol ») :

- ***Préparation de précurseurs par voie minérale***

C'est la méthode « traditionnelle » qui part de composés minéraux abondants et bon marché. Bien que cet ancien procédé ait le désavantage de former des précurseurs instables, leur préparation est peu coûteuse mais les produits obtenus ne sont pas de grande pureté et difficile à contrôler.

- ***Les alcoxydes :***

La méthode « moderne » qui utilise des composés organo minéraux (ex. : le TEOS, silanes...) plus chers mais qui donnent des particules mieux définies et plus pures. Afin d'améliorer la maîtrise du procédé de synthèse, on peut utiliser non plus des "sels" mais des composés hydrolysables, tels que le tétrachlorure de silicium (SiCl_4) ou le tétraéthyl orthosilicate (TEOS, $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$).

Le contrôle de la taille des particules est plus précis. Les tailles des particules (« sols ») peuvent avoir un diamètre de l'ordre de 1 à 5 nm.

Un avantage essentiel du silicate d'éthyle ou de ses homologues est de pouvoir maîtriser la préparation de sols, donc de gels, complexes, en incorporant volontairement des espèces métalliques, par exemple, en quantité mesurée.

Actuellement, les précurseurs les plus souvent utilisés dans le procédé sol-gel sont les alcoxydes métalliques de formules générale $M(OR)_n$ où : M désigne un métal de valence n et R une chaîne alkyle de type $(-C_nH_{2n+1})$.

Les autres métaux rencontrés sont très nombreux. Citons, entre autres, l'aluminium, le chrome, le fer, l'indium, le molybdène, le nickel, l'étain, le tantale, le titane, le tungstène, le zirconium, etc

Exemple : le trisebutyl d'aluminium ($Al(O-sBu)_3$), le triisopropyl d'aluminium ($Al(O-iPr)_3$), $Bi(OEt)_3$ ou $Ca(OEt)_2$, $Nb(OEt)_5$, $Ti(OiPr)_4$, $Zr(OiPr)_4$ ou $Zr(OnPr)_4$, des alcoxydes mixtes tels $ZnM_2(OR)_8$ avec $M = Al$ ou Ga ; $[Ba_2TiZr(OiPr)_{12}]$, $[BaZr(OH)(OiPr)_5(iPrOH)_3]_2$ et des alcoxydes fonctionnalisés, des acétates, par exemple de cobalt, de magnésium, de plomb, de zinc

Ils peuvent être d'une très grande pureté et présentent une solubilité élevée dans une grande variété de solvants organiques.

1-6-2-Influence du catalyseur :

Les catalyseurs des réactions d'hydrolyse et de condensation sont de trois sortes :

-Acides (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , CH_3CO_2H , HF), Basiques (NH_4OH , $NaOH$) et Agents nucléophiles (KF , NH_4F , DMP)

Selon le catalyseur, la réaction va être activée de différentes manières. Ceci se traduit par des vitesses de réaction et de gélification du milieu différentes. De même, la morphologie du matériau final sera spécifique à la voie de synthèse utilisée.

Plusieurs modèles ont été proposés pour décrire la croissance des réseaux. La catalyse basique se caractérise par une structure fortement réticulée. Celle-ci est décrite par un modèle appelé Monomer-Cluster. La catalyse acide aboutit une structure plutôt analogue à celle d'un polymère linéaire ramifié décrit par un modèle Cluster-Cluster.

I-6-3-Influence de l'eau :

Il a été observé que l'eau peut jouer un rôle important dans la cinétique de réaction et dans la morphologie finale du matériau. La vitesse de réaction est du premier ordre par rapport à la concentration en eau sous condition acide, et d'un ordre zéro (donc indépendante) sous catalyse basique.

D'autres études ont confirmé que la concentration en eau a effectivement un effet sur la cinétique du procédé sol-gel, sous catalyse acide le temps de gel diminue jusqu'à un minimum avant d'augmenter ensuite en fonction de la quantité d'eau introduite.

Cette valeur de minimum varie en fonction de la dilution du milieu, mais ce minimum est toujours observé pour un rapport H₂O/TEOS supérieur à 4, donc pour une quantité d'eau permettant l'hydrolyse complète de l'alcoxysilane.

Il a aussi été montré que les structures changeaient en fonction de la concentration en eau. Ainsi de faibles concentrations en eau (H₂O/TEOS < 2) favorisent une structure de réseau linéaire, et les fortes concentrations (H₂O/TEOS > 2) conduisent plutôt à une structure ramifiée et réticulée.

I-6-4- Influence du solvant :

L'influence du solvant sur les vitesses de réaction et la nature des particules synthétisées sans catalyseur ont été étudiées par plusieurs chercheurs. De plus, certains solvants doivent être manipulés avec précaution pour des raisons de toxicité (dioxane ou THF).

Ils sont classés en trois catégories :

- les solvants protiques et polaires (méthanol, formamide) (un solvant qui est susceptible de donner un proton)
- les solvants aprotiques et polaires (diméthylformamide, acétonitrile) (solvant ne donne pas de proton)
- les solvants aprotiques et apolaires (dioxane)

Le Tableau suivant présente les temps de gel (pour le TEOS) en fonction du solvant employé :

Tableau 1 : Temps de gélification d'une solution de TEOS en fonction du catalyseur (à concentration constante)

Solvant	Densité (g/cm³)	Temps de gel (h)	Type
Méthanol	1.3	8	Polaire-protique
Formamide	0.8	6	Polaire-protique
Diméthyl formamide	1.5	28	Polaire-aprotique
Acétonitrile	1.7	23	Polaire-aprotique
Dioxane	1.6	41	Apolaire-aprotique

Les solvants les plus favorables à la formation d'une phase silice sont les solvants polaires et protiques. En effet, en catalyse acide, ces solvants stabilisent d'autant mieux les intermédiaires, qu'ils forment avec eux des liaisons hydrogènes.

Par contre, en catalyse basique, ils inhibent la réactivité des nucléophiles en les protonant. Dans ces conditions, les solvants les plus appropriés sont donc les aprotiques polaires qui stabilisent l'état de transition chargé et qui solvatent les réactifs.

Les plus mauvais solvants sont les aprotiques apolaires qui ne stabilisent pas les intermédiaires réactionnels et qui solvatent mal les catalyseurs.

Il a été montré que la morphologie des réseaux créés était différente selon le solvant. Les solvants polaires donnent des structures plus linéaires et les solvants apolaires des structures plus denses et sphériques.

I-7-Vieillessement des gels :

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. Trois processus peuvent se produire :

- La polymérisation (étape de renforcement du réseau grâce à de nouvelles liaisons)
- Le mûrissement (processus de dissolution et de reprecipitation : La taille moyenne des particules élémentaires et des agrégats formant le réseau solide augmente par dissolution des petites particules dans les plus grosses)
- La transformation de phase ou synérèse (En raison de la poursuite des réactions d'hydrolyse et de condensation, la connectivité de la structure augmente et la taille des particules élémentaires et des agrégats évolue, le phénomène de réticulation conduit au rétrécissement du matériau avec expulsion du solvant.

La distribution de tailles de pores, la surface spécifique ainsi que la perméabilité des gels sont ainsi modifiées.

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.

I-8-Séchage des gels :

Le séchage est un traitement thermique à basse température ($< 200^{\circ}\text{C}$) pour faire évaporer les solvants piégés dans la structure du gel humide et ce séchage peut entraîner un rétrécissement de volume.

Le procédé de séchage permettant l'obtention du matériau sol-gel nécessite que l'alcool ou l'eau puisse s'échapper en même temps que le gel se solidifie. Le procédé d'évaporation se produit grâce aux trous et aux canaux existants dans le matériau sol-gel poreux.

Il existe plusieurs types de séchage permettant d'obtenir des types de matériaux différents :

I-8-1-Séchage évaporatif :

La méthode de séchage «naturelle» est le séchage évaporatif en atmosphère contrôlée (généralement, chauffage à pression atmosphérique ou sans chauffage sous une pression réduite) entraînant une réduction de volume allant de 5 à 10%.

L'évaporation du solvant permet la formation d'un xérogel auquel on peut faire subir un traitement thermique à température modérée afin de densifier le matériau. Les températures de densification dépendent fortement du type de matériau et des propriétés recherchées, le séchage du gel constitue une étape délicate.

Il est important que le solvant s'évapore très lentement afin d'éviter la fragmentation du Xérogel.

La réalisation d'un matériau solide est donc difficile en raison des tensions internes apparaissant lors du séchage et pouvant entraîner la fissuration du matériau.

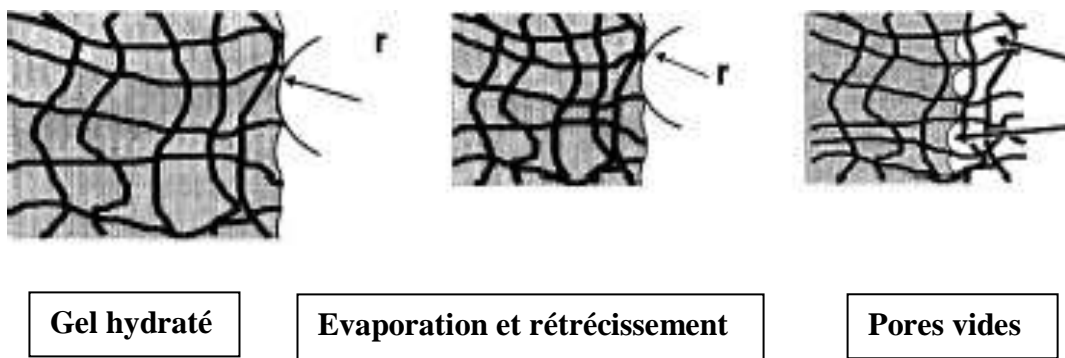


Figure I.14 : Schéma d'un Xérogel

I-8-2-Séchage supercritique :

L'évacuation du solvant dans des conditions supercritiques conduit à la formation d'un aérogel n'ayant subi aucune densification (dans un autoclave sous pression élevée, dans des conditions critiques n'entraînant pas ou peu de rétrécissement de volume).

On obtient ainsi un matériau très poreux avec des propriétés d'isolation exceptionnelles. Le passage du " sol " au " gel ", dont la viscosité peut être contrôlée, permet également la réalisation de fibres et de films sur divers supports par trempage ou vaporisation.

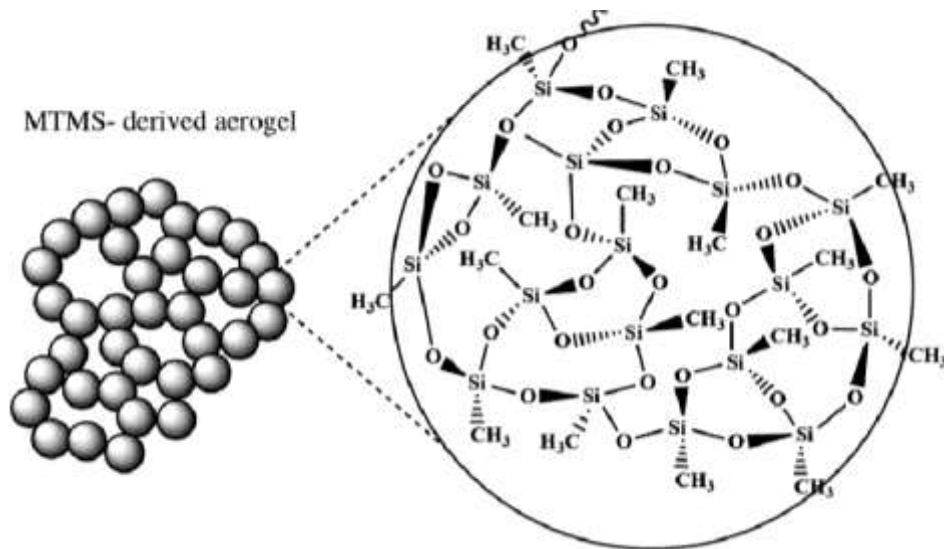


Figure I.15 : Structure d'un aérogel

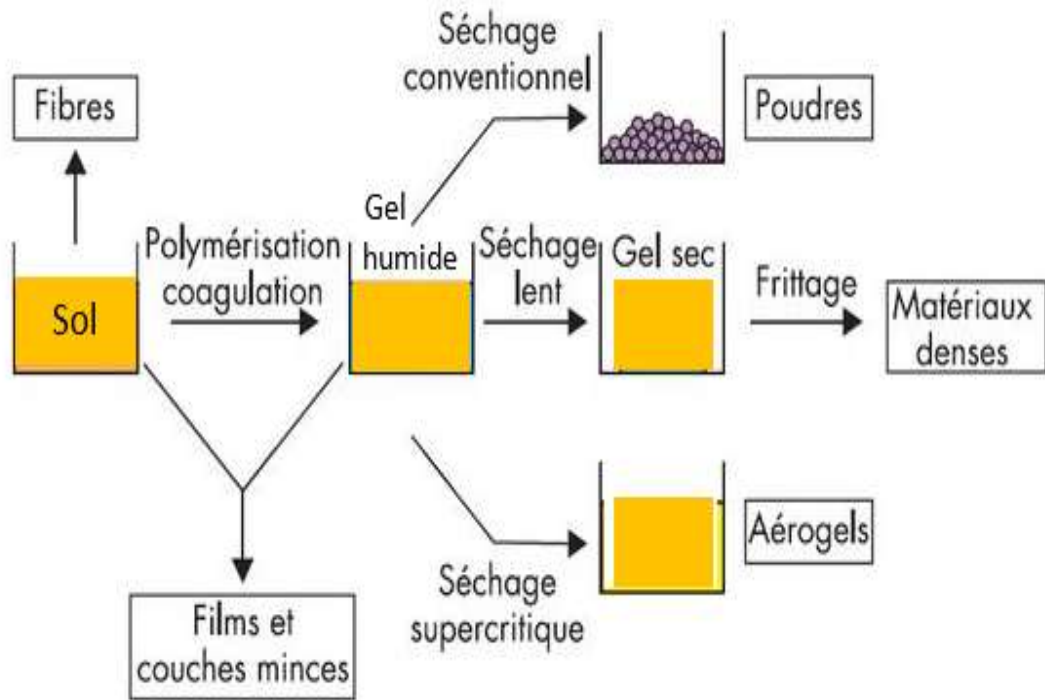


Figure I.16 : Différentes méthode de séchage par voie Sol-Gel

I-9-Différentes méthodes de déposition de couches minces :

Les deux procédés les plus connus pour la réalisation de couches minces avec contrôle de l'épaisseur déposée sont le trempage-retrait (dip-coating) et l'enduction centrifuge (spin-coating).

Tous deux sont utilisés à température ambiante et pression ordinaire. Les épaisseurs des films sont contrôlées par variation de la vitesse de dépôt.

I-9-1-Le Dip-Coating ou « Trempage–Tirage » :

Le trempage consiste à plonger la pièce à revêtir directement dans un bain d'alcoxyde et à le retirer dans des conditions très contrôlées et stables pour obtenir un film d'épaisseur régulière. Les réactions d'hydrolyse-condensation se produisent ensuite spontanément à l'air. Cette technique permet de réaliser, en une seule opération, des dépôts sur les deux faces d'un vitrage de plusieurs m². L'épaisseur des films peut varier de 100 nm à quelques micromètres.

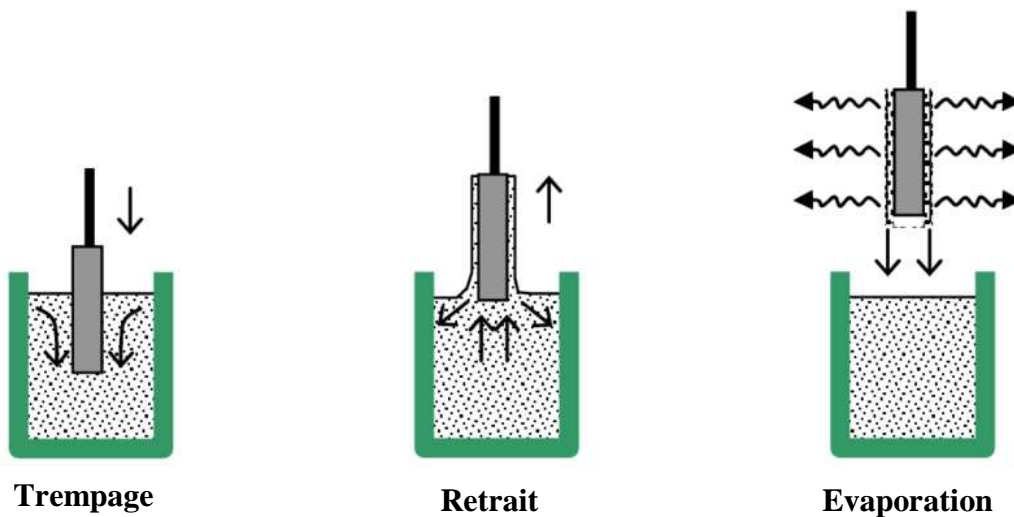


Figure I.17 : Dépôt de couches minces par dip-coating

I-9-2- Centrifugation ou Spin-Coating :

Cette méthode consiste à centrifuger une solution déposée en excès sur un substrat, les processus sont similaires à ceux intervenant pour le trempage et l'état xérogel est atteint en quelques minutes.

Le sol n'étant souvent pas très visqueux, il est possible d'obtenir des dépôts fins et uniformes, qui peuvent être ensuite transformés en verres par traitement thermique. Cette technique a l'avantage d'être facilement mise en œuvre, pour des investissements modérés.

Elle donne d'excellents résultats sur les substrats plans de petites surfaces (quelques cm²). Cette méthode de dépôt peut être décomposée en quatre phases schématisées sur la Figure I.18

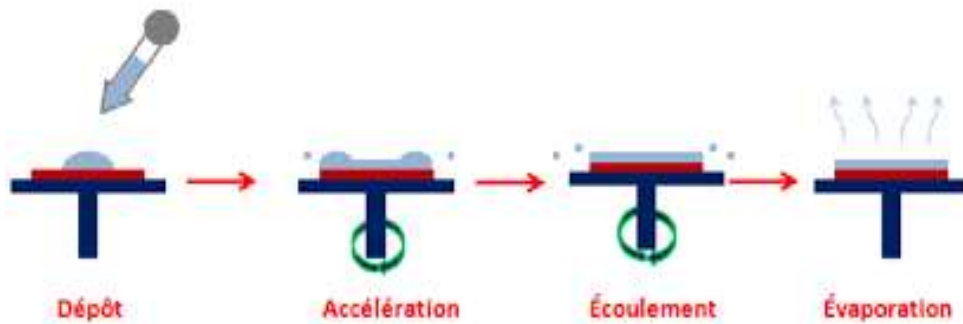


Figure I.18 : Schéma de spin coating

- a) Dépôt de la solution
- b) Début de la rotation : la phase d'accélération provoque l'écoulement du liquide vers l'extérieur du support
- c) Rotation à vitesse constante permet l'éjection de l'excès de liquide sous forme de gouttelettes et la diminution de l'épaisseur du film de façon uniforme
- d) Evaporation des solvants les plus volatils qui accentue la diminution de l'épaisseur du film déposé

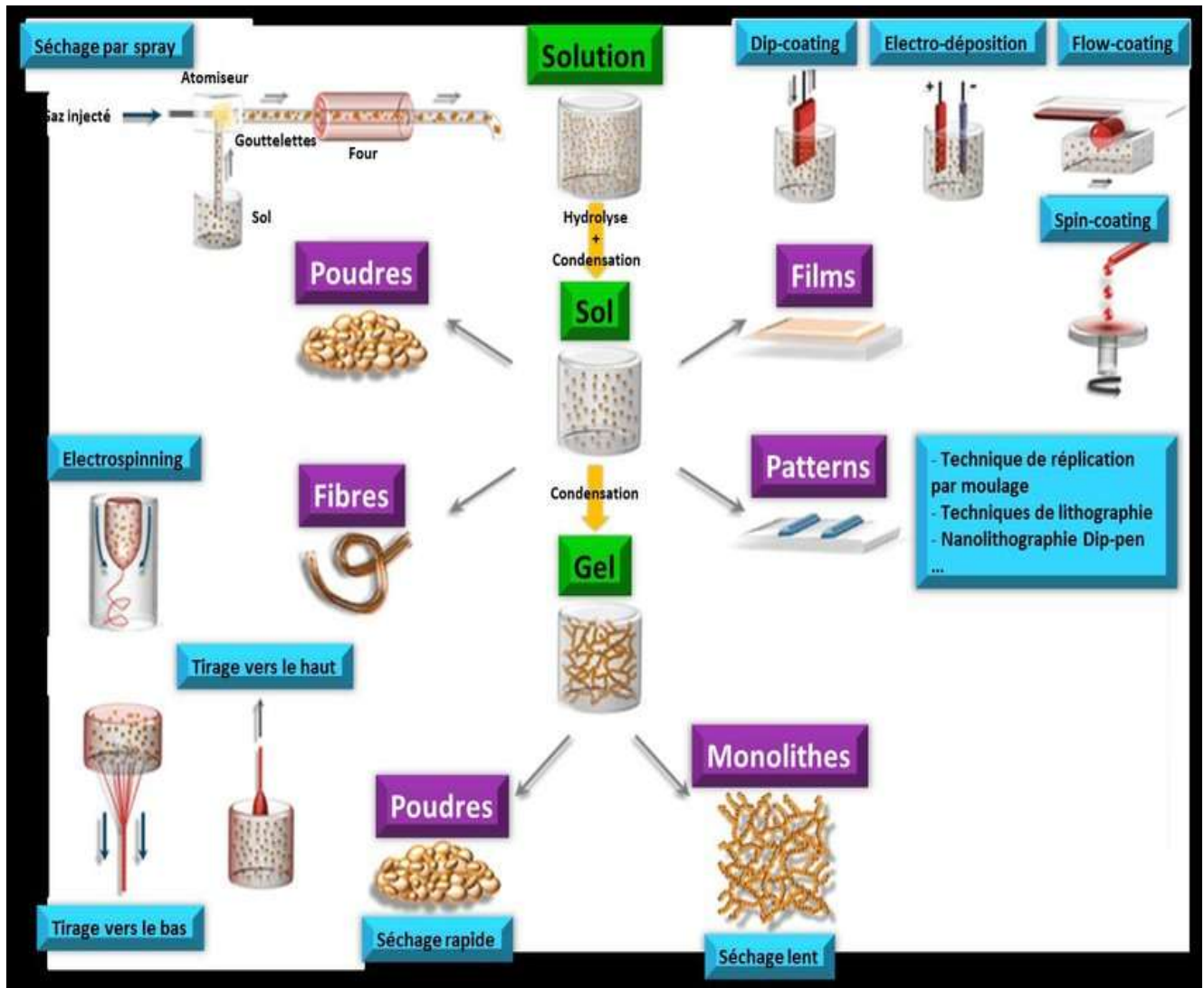


Figure I.19 : Schéma récapitulatif du procédé Sol-Gel

I-10-Avantages et Inconvénients du procédé sol-gel :

I-10-1-Avantages :

- Possibilité de réaliser des couches minces d'oxydes minéraux à basse température sur des supports sensibles à la chaleur
- Possibilité de réaliser des matériaux hybrides organo-minéraux (véritables nanocomposites dans lesquels les espèces minérales et organiques sont mélangées à l'échelle moléculaire) sous forme de couches minces ou monolithique avec des propriétés spécifiques
- Dépôt de couches minces sur les deux faces du support en une seule opération
- Réalisation de dépôts multicomposants en une seule opération
- Pureté des précurseurs,
- Bonne homogénéité de la distribution des précurseurs,
- Basses températures de préparation,
- Accès à de nouvelles compositions, dopage aisé,
- Possibilité d'obtenir un matériau "sur mesure" par le contrôle de la chimie du procédé

I-10-2-Inconvénients :

- Séchage délicat
- Changement volumique important durant l'élaboration du matériau,
- Procédés longs et complexes.
- Coût des précurseurs alcoxydes élevé
- Maîtrise délicate du procédé et temps de processus longs

CHAPITRE II :

**APPLICATIONS ET
METHODES**

II- APPLICATIONS ET METHODES

II-1- Application dans le secteur métallurgique :

La solution sol-gel se développe de plus en plus pour le traitement de surface de matériaux métalliques. Ce procédé pourrait remplacer la chromatisation comme traitement anticorrosion. Il peut également conférer des propriétés de protection contre les rayures, anti-salissures, éduction des frictions et par conséquent la diminution de l'usure.

II-1-1- Revêtement de tôles métalliques par Coil-Coating ou Roll-Coating :

Le revêtement par des solutions sol-gel sur des tôles métalliques (en acier inox ou en aluminium) s'effectue industriellement en continu suivant deux méthodes : le coil-coating (revêtement de bobine) ou roll-coating (revêtement en rouleau) sur de l'acier ou de l'aluminium.

Dans la pratique industrielle, ce procédé nécessite un environnement de travail propre (absence de poussières dans l'air) et exige que le substrat métallique soit correctement dégraissé (absence de retour de colle). Il ne nécessite toutefois pas un environnement de type « salle blanche » Techniquement on parle de « roll-coating » lorsque le rouleau applicateur tourne grâce au déplacement de la feuille métallique et de « reverse roll-coating » lorsque le rouleau applicateur tourne dans le sens opposé à celui que lui imposerait le film.



a



b

Figure II.1 : Technique Roll coating (a) et Coil coating (b)

La méthode générale de revêtement des coils est la suivante :

Le substrat en métal (acier ou aluminium) est donc livré sous forme enroulée (coil) à la sortie des laminoirs.

La masse d'un coil est de 5-6 tonnes pour l'aluminium et jusqu'à 20 tonnes pour l'acier.

La feuille de métal enroulée est placée au début de la ligne, puis est déroulée à une vitesse constante, en passant par des zones de prétraitement, puis par la zone de revêtement proprement dite et ensuite par un processus de post-traitement avant d'être ré-enroulée. La gamme de vitesse de déroulement est de 20 à 200 mètres par minute.

II-1-2-Revêtement de petites pièces métalliques :

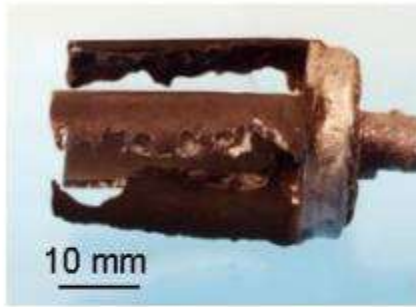
Exemple : *protection contre la corrosion agressive d'un mélange en fusion Sn/Pb*

Le développement et l'intérêt porté aux films de ZrO_2 réalisés par sol-gel s'explique par leurs propriétés mécaniques, thermiques et chimiques. L'oxyde de zirconium est également un matériau réfractaire, les films de zircone ont une grande dureté, ils sont très résistants aux acides et aux bases et supportent de très hautes températures.

Par exemple, la zircone stabilisée par de l'oxyde de calcium pourrait être utilisée de façon prolongée jusqu'à 2200°C en milieu oxydant et jusqu'à 1800°C en milieu réducteur.

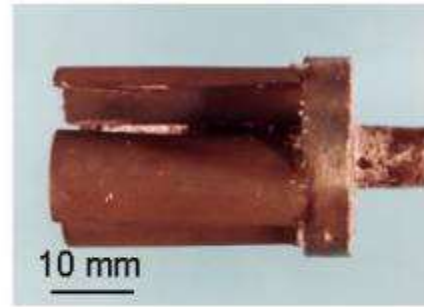
La zircone pure présente une très grande stabilité par rapport aux métaux en fusion telles que le Chrome ($T_f = 1875^\circ C$), le Manganèse ($T_f = 1245^\circ C$), le Fer ($T_f = 1536^\circ C$), le Nickel ($T_f = 1453^\circ C$) ainsi que par rapport au verre à l'état liquide. Le coefficient de dilatation de la zircone est relativement important pour un matériau céramique ($11 \text{ à } 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) et s'allie bien avec les aciers à base de Chrome ou Chrome-Nickel.

Pour la réalisation de certaines soudures en milieu industriel, un alliage à base d'étain et de plomb en fusion (400°C) est acheminé à l'aide des pompes spécifiques. Des agitateurs en acier inoxydable (X4CrNi18-10) se trouvent dans ces pompes. Après six semaines d'utilisation au contact de l'alliage en fusion, les agitateurs sont extrêmement corrodés ce qui diminue les performances de la pompe. Grâce à une couche de ZrO_2 déposée sur l'agitateur, l'attaque corrosive est nettement réduite (Figure II.2).



Agitateur (acier inox) après 6 semaines à 400°C dans une solution Sn/Pb pour le brasage

Forte attaque corrosive



Agitateur recouvert d'une couche ZrO₂ Sol-gel après 12 semaines à 400°C dans une solution Sn/Pb pour le brasage

Pas de corrosion visible

Figure II.2 : Petit agitateur en inox revêtu ou non d'un coating de ZrO₂ réalisé par sol-gel

Ces petits objets sont revêtus par dip-coating, la vitesse de retrait varie de 1 à 50 cm/min

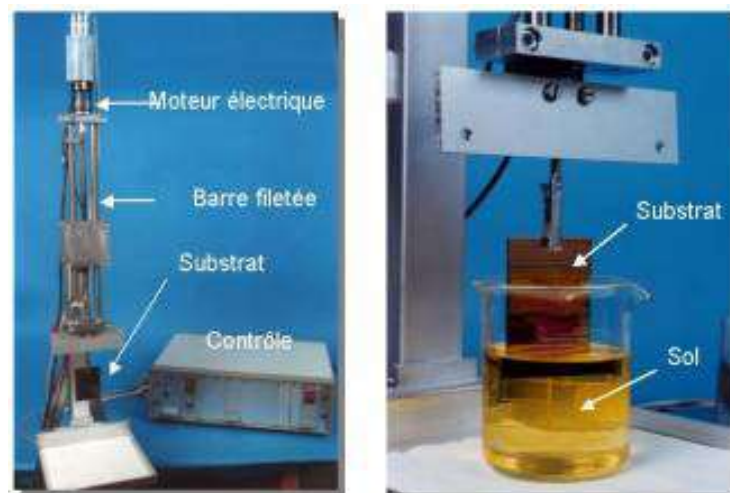


Figure II.3 : Dip-coater pour la réalisation de revêtement sol-gel sur de petites pièces métalliques

La formulation de la solution, les vitesses de dépôts, les conditions du traitement thermique (température, temps, vitesse de refroidissement) influencent les propriétés du film.

L'épaisseur des films céramiques exempts de fissures et de défauts ne dépasse pas le micron.

II-2-Revêtement protecteur pour avions, camions, voitures et motos :

La société Nalco propose des revêtements basés sur les nanotechnologies sol-gel pour la protection contre la corrosion de surfaces en aluminium.

La formulation comporte les produits suivants : eau, acide acétique, méthanol, isopropanol et un organosilane breveté. Ces molécules ont été conçues afin de pénétrer profondément dans les nanopores de la couche d'oxyde d'aluminium de surface et ce, afin d'auto-réticuler et assembler jusqu'à 100 couches de polymères. Ce polymère sol-gel est extrêmement hydrophobe, il ne présente pas de pores qui acheminent l'humidité de l'atmosphère vers la surface métallique. Ce type de revêtement est une alternative à l'utilisation de chrome VI (cancérogène) utilisé comme agent anti-corrosion.

La méthode de coating conseillée est l'utilisation d'un pistolet de peinture (spray-coating) (par pulvérisation) mais le dip-coating et le wipe-coating peuvent aussi être utilisés.

L'avantage de l'application de cette solution par rapport aux procédés classiques est la réduction du temps et des coûts de production.

En effet, les procédés de revêtements traditionnels impliquent 5 à 13 étapes (en incluant les multiples rinçages).

Le procédé de revêtement de surface en aluminium par le xérogel proposé ici n'implique plus que quatre à cinq étapes pour obtenir un revêtement protecteur.

- 1) le lavage ; 2) le rinçage ; 3) un second rinçage à l'eau déminéralisée
- 4) le revêtement proprement dit, 5) la cuisson : 10 minutes à 200°C ou 20 minutes à 135°C.

Ces xérogels répondent à des spécifications militaires, aérospatiales, automobiles et architecturales pour les revêtements de surfaces en aluminium.

En résumé, par rapport à un traitement de chromatation, cette technique est plus respectueuse de l'environnement et permet d'économiser entre 25 et 50% des coûts opérationnels totaux.

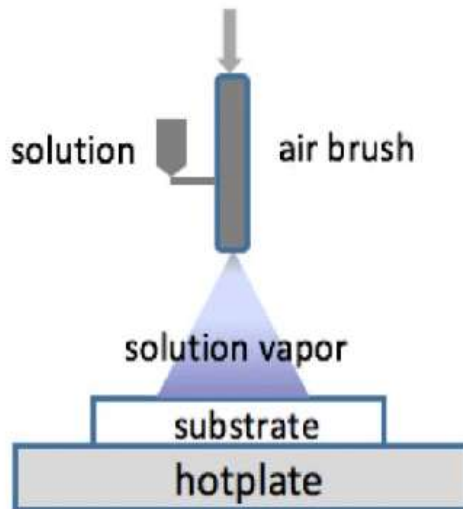


Figure II.4 : Schéma de la technique de revêtement par pulvérisation.

II-3-Revêtements anti-abrasifs sur surface polymérique pour applications ophtalmiques :

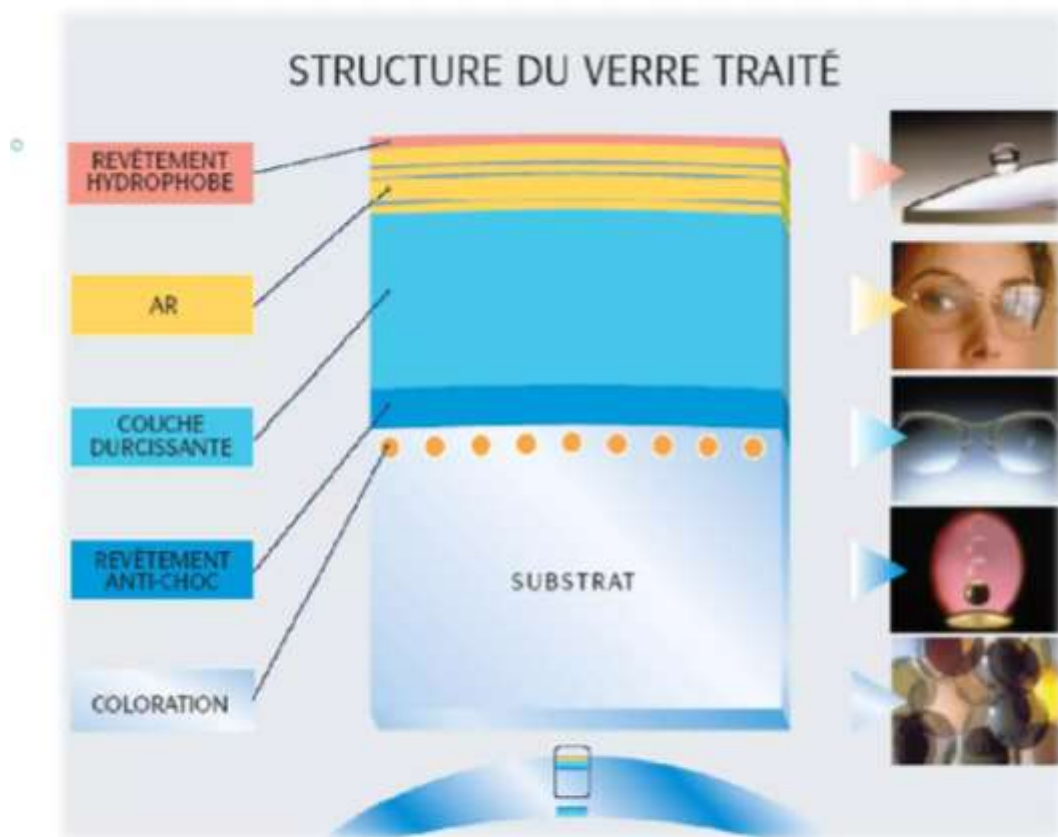
Avant d'aborder la description de dépôt sol-gel pour la fabrication de verres de lunettes, il faut rappeler que le verre ophtalmique est un produit très élaboré et complexe car il résulte de l'imbrication de matériaux variés et de nombreux traitements aux fonctions spécifiques.

Le matériau ophtalmique n'est donc qu'un des éléments constitutifs du « verre » de lunette : son rôle est, non seulement de participer à la fonction correctrice du verre, mais, également de servir de support à l'empilement d'un ou plusieurs revêtement(s).

Depuis leur apparition, les matériaux organiques se sont développés et se sont substitués progressivement aux matériaux minéraux.

Le Diéthylène Glycol bisAllyl Carbonate (ou « CR 39 ») est le matériau organique de base utilisé pour la fabrication de la très grande majorité des verres organiques vendus aujourd'hui.

Les matières thermoplastiques (Plexiglas ou PMMA) connaissent aussi un nouvel essor avec le développement du polycarbonate. Comme tous les matériaux organiques d'indice de réfraction élevé, le polycarbonate est un matériau tendre qui doit être systématiquement revêtu d'un vernis anti-rayure.



La couche durcissante et le revêtement anti-choc Résultent d'une application sol-gel (la couche « AR est une couche « antireflet »).

Figure II.5 : Revêtements anti abrasifs sur surface polymérique

En effet, parmi les ennemis quotidiens du verre de lunettes, les agressions par le frottement d'objets divers et par les particules abrasives de poussière (constituée essentiellement de silice) entraînées par l'essuyage sont certainement les plus redoutables.

Ceci concerne tous les verres, minéraux et organiques, mais, en général, le verre minéral est plus résistant aux rayures que les matériaux organiques. Pour cette raison, un revêtement sol-gel est réalisé pour protéger la matrice organique contre les rayures.

Pour des raisons techniques inhérentes à l'optique, les revêtements antireflets et anti-salissures sont réalisées par « évaporation sous vide ».

Les verres organiques représentent la majorité des verres vendus dans les pays industrialisés, leur succès, essentiellement fondé sur leurs qualités de légèreté et de résistance aux chocs, grâce à des revêtements sol-gel.

- amélioration de leur résistance aux rayures,
- développement du photochromisme,
- l'augmentation de leur indice de réfraction,
- la mise au point de multiples traitements.

II-3-1-Préparation des verres de lunette avant coating :

Avant de déposer les couches minces du traitement sur les verres, il est nécessaire d'en nettoyer la surface afin d'éliminer tous les résidus des étapes de fabrication antérieures et d'obtenir une surface d'une pureté quasi-parfaite à l'échelle moléculaire.

Ce nettoyage est réalisé dans des cuves de produits détergents activés par des ultrasons (leur action repose sur le phénomène de cavitation, qui consiste à faire varier fortement et à haute fréquence, la pression du liquide, ce qui revient un peu au même qu'un brossage énergétique).

Cela s'effectue en "atmosphère blanche" afin d'éliminer tout dépôt de poussières qui feraient écailler le traitement, créant ainsi un point brillant.

II-3-2- Les vernis sol-gel classiques :

Les vernis polysiloxanes présentent des performances très intéressantes pour renforcer la surface des « verres » organiques :

- la présence du silicium confère une dureté de surface intermédiaire entre celle de la silice et celle du polymère pur
- l'existence de longues chaînes hydrocarbonées maintient l'élasticité et le coefficient de dilatation nécessaires à la cohésion de l'ensemble "couche/polymère".

L'application de ces vernis est réalisée par trempage (« dip-coating ») ou par centrifugation ("spin-coating").

II-3-3- Les vernis sol-gel « nanocomposites » :

Vers la fin des années 80, la résolution du problème particulier des verres traités antireflet a donné naissance à une nouvelle génération de revêtements durcisseurs.

Le principe est le suivant : il s'agit de combler l'écart entre les propriétés mécaniques des verres en polymère et celles des couches minces antireflets en intercalant entre les deux une structure présentant une loi de comportement intermédiaire.

Les vernis sol-gel « nanocomposites » ont apporté une réponse. Leur structure originale a pour effet d'assurer une transition mécanique, en quelque sorte un effet "amortisseur" entre l'antireflet (dur et cassant) et le polymère (souple et déformable).

Ces matériaux nouveaux sont constitués d'une matrice organo-siliciée dans laquelle sont dispersées des nanoparticules de 10 à 20 nm. Il s'agit essentiellement de particules de silice colloïdale très stables, la taille de ces particules ne permet pas de diffuser la lumière et leur nature minérale confère les propriétés mécaniques intéressantes d'un composite au verre final.

Les nanoparticules de silice sont mises en suspension dans un sol contenant des polysiloxanes. Le mélange homogène obtenu a les propriétés d'un vernis et est déposé sur les verres soit par "dip-coating", soit par "spin-coating".

Le film liquide est ensuite polymérisé par une cuisson aux alentours de 100°C, pour donner naissance à un polymère organosilicié, dans lequel des nanoparticules minérales "flottent" en quelque sorte dans une matrice organique.

Ce revêtement nanocomposites possède des propriétés remarquables :

- grande résistance à l'enfoncement qui empêchera le traitement antireflet déposé par-dessus de se déformer au-delà de sa limite de rupture
- souplesse assez élevée pour suivre, sans rupture, le polymère dans ses déformations
- coefficient de frottement extrêmement bas, procurant un accroissement de la résistance à l'abrasion : les particules anguleuses n'ont pas de "mordant" sur une telle surface.

II-3-4-Le dépôt du vernis par trempage "dip-coating" :

C'est un processus de trempage, au cours duquel les verres reçoivent une couche de vernis simultanément sur les deux faces. Les verres sont préalablement nettoyés par ultrasons, puis immergés dans le bain de vernis liquide d'où ils sont extraits à vitesse constante afin de contrôler l'épaisseur du revêtement final (3 à 4 microns), régie également par la viscosité du liquide.

Toutes ces opérations sont effectuées dans une atmosphère propre (salle blanche), à température et degré hygrométrique contrôlés.

Le vernis est ensuite polymérisé par cuisson à une température voisine de 100°C. Il se transforme alors en un film solide et dur qui procure au verre ainsi revêtu des performances de résistance à la rayure plus ou moins élevées selon sa composition et son épaisseur.

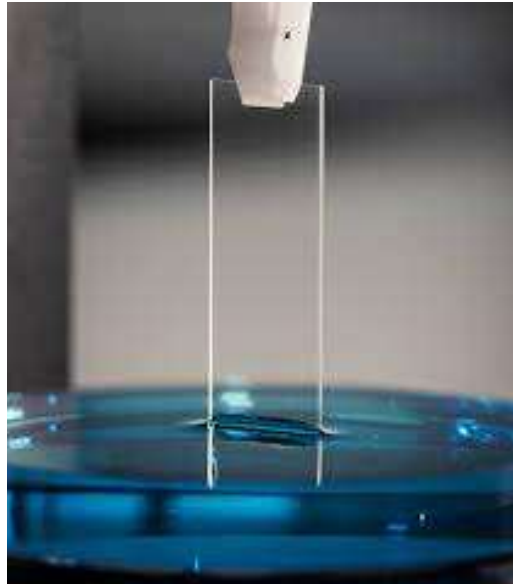


Figure II.6 : Illustration d'un revêtement sol-gel réalisé par dip-coating sur des verres

II-3-5- Le dépôt de vernis sol-gel par “spin-coating” :

Ce procédé est simple et son principe le destine particulièrement à de petites pièces ayant une symétrie de révolution : la pièce est fixée sur un support rotatif à vitesse contrôlable, une goutte du vernis liquide à étaler est déposée au centre de la pièce dont on accélère la vitesse de rotation jusqu'à obtenir, par centrifugation, le recouvrement par un film uniforme (Voir chapitre I).

Il peut être adapté facilement à la fabrication en petite série et devrait permettre, grâce à une durée de mise en œuvre très courte, de déposer des vernis moins stables et plus complexes qu'avec le procédé “dip-coating”.

Il est aussi utilisé pour le vernissage de la face concave dans les laboratoires de surfacage d'Essilor aux Etats-Unis, à cause de sa simplicité et de sa rapidité de mise en œuvre (la polymérisation y est souvent effectuée par quelques minutes d'exposition à un rayonnement ultraviolet). Cependant, les performances anti-abrasion des revêtements ainsi déposés sont souvent médiocres.

II-3-6-Le contrôle des performances anti-abrasion :

Le contrôle de la performance de résistance à l'abrasion d'un verre traité est difficile, il doit être rapide de mise en œuvre et simple à interpréter : les fabricants ont mis au point des méthodes de test qui consistent à faire subir à des échantillons représentatifs d'un lot de fabrication des simulations d'abrasion ou de rayure.

Les tests les plus utilisés :

- **Test Bayer** : le verre est agité d'un mouvement alternatif déterminé dans un bac contenant une poudre abrasive (sable) de granulométrie définie. La mesure de diffusion "avant / après" d'un verre étalon et du verre échantillon sont comparées
- **Test de l'abrasimètre** : un ruban incrusté de fines particules abrasives (Carborundum par exemple) est passé un certain nombre de fois, sous une charge donnée, sur l'échantillon. La lumière diffusée en transmission est comparée à celle d'un étalon
- **Test de la laine d'acier** : il existe plusieurs méthodes pour frotter, de façon mécanique et reproductible ou manuelle et démonstrative, un verre avec un tampon de laine d'acier fine. On compare échantillon et étalon visuellement ou à l'aide d'un appareil normalisé de mesure de la diffusion
- **Test "Taber"** : on applique avec une certaine charge une roue en gomme de type "Taber" formée à la courbure du verre, mesure de diffusion en comparaison avec un étalon
- **Test du tonneau** : les verres sont mis en mouvement dans un tonneau rempli d'ingrédients variés précisément spécifiés et calibrés, la diffusion en transmission est mesurée à intervalles réguliers.

II-4- Secteur verrier : synthèse de gel et revêtement sur du verre :

II-4-1-Perle en verres :

Le revêtement de petits objets sphériques en verre s'effectue industriellement dans une bétonneuse (Société Sigmund Lindner, en Allemagne).

Le mode opératoire est le suivant :

1-les objets en verre sont placés dans la bétonneuse puis d'abord nettoyés par exemple avec une solution de potasse alcoolique (de KOH et isopropyl alcool), puis de l'eau de ville, puis avec une solution acide diluée (esprit de sel ou vinaigre technique).

2-les billes sont ensuite lavées à l'eau puis avec de l'alcool à brûler technique.

3-on ajoute la solution sol-gel à 50% du volume occupé par les billes.

4-on fait tourner la bétonneuse

5-lorsqu'il n'y a plus de liquide apparent entre les billes on applique un flux d'air comprimé dans la bétonneuse pour évaporer les solvants ainsi que l'eau résiduelle.

II-4-2-Vitres « anti-feu » : les vitrages Pyrobel®

Le vitrage résistant au feu Pyrobel® est un verre feuilleté transparent, sans maille métallique interne, assemblé à l'aide de deux ou plusieurs intercalaires intumescentiels qui foisonnent en cas d'incendie. Ces intercalaires qui donnent les propriétés anti-feu sont en fait un sol-gel composé d'un rapport Si/Na (ou K) de 3,5, de pH 11-12, ayant des pourcentages massiques en eau et glycérine de 28 et 12%, respectivement.

La réaction d'intumescence se déclenche dès que la température de la paroi atteint un niveau voisin de 120° C, jusqu'à ce stade, la vision est conservée ; au-delà, le vitrage réagit progressivement en formant un complexe cellulaire rigide, réfractaire et opaque. Trois fonctions fondamentales sont ainsi assurées :

- La stabilité : le vitrage ne s'effondre pas
- L'étanchéité aux flammes, gaz chauds et fumées : l'incendie ne se propage pas
- L'isolation thermique : la température moyenne du vitrage côté protégé reste inférieure à 140° C, ce qui élimine tout risque d'auto-inflammation tant par rayonnement que par convection des matériaux exposés et permet une évacuation sans danger et sans panique du bâtiment.

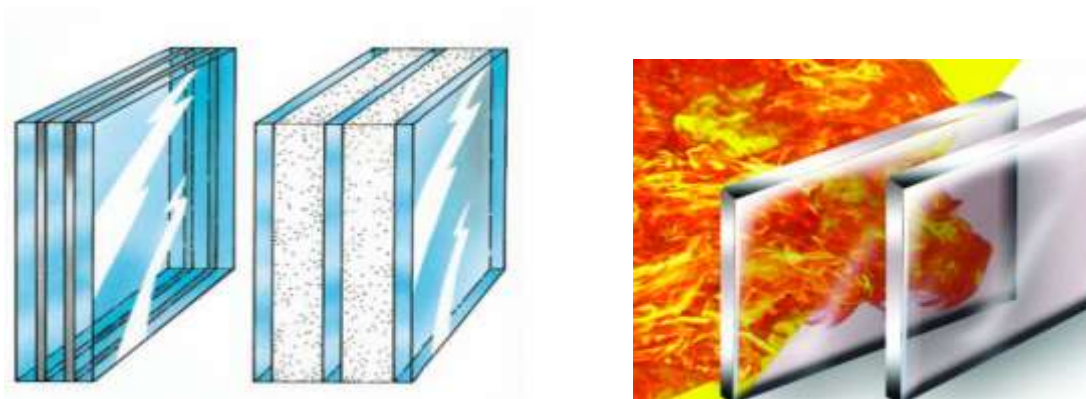


Figure II.7 : Schéma d'un verre anti-feu avant puis après exposition à un incendie.

II-4-3-Matériaux autonettoyants :

La maîtrise des différentes techniques de dépôt de couches sur verre, permet d'apporter toute sorte de fonctionnalités : antireflet, hydrophilie ou hydrophobie, antibuée...

Actuellement trois grands principes peuvent conférer à une surface de verre des propriétés « Autonettoyantes » :

- Des couches hydrophobes, constituées de molécules organiques auto-assemblées et souvent fluorées, sont d'ores et déjà en service sur les pare-brise d'avion, sur certains vitrages latéraux automobiles, ainsi que sur les lunettes ophtalmiques.
- L'effet lotus ou « super-hydrophobie » : en s'appuyant sur l'analyse microscopique des feuilles de lotus, bien connues pour leur aptitude à ne jamais se mouiller sous la pluie, on a pu montrer qu'une structuration de la surface d'un matériau, à l'échelle d'une centaine de nanomètres, diminuait de façon spectaculaire la mouillabilité de cette surface. Réalisée à la surface d'un verre, cette structure lui confère une caractéristique super-hydrophobe tout à fait remarquable.
- Finalement, le revêtement d'une fine couche invisible d'oxyde de titane sur un verre peut donner des propriétés autonettoyantes au vitrage.

Ces produits sont actuellement commercialisés. Suivant la nature exacte du dépôt obtenu, cette couche est efficace sous rayonnement ultraviolet.

Ce phénomène chimique, appelé photocatalyse, est semblable à la photosynthèse et permet à ces matériaux de construction intelligents de rester propres très longtemps et même de purifier l'air qui est en contact avec eux.

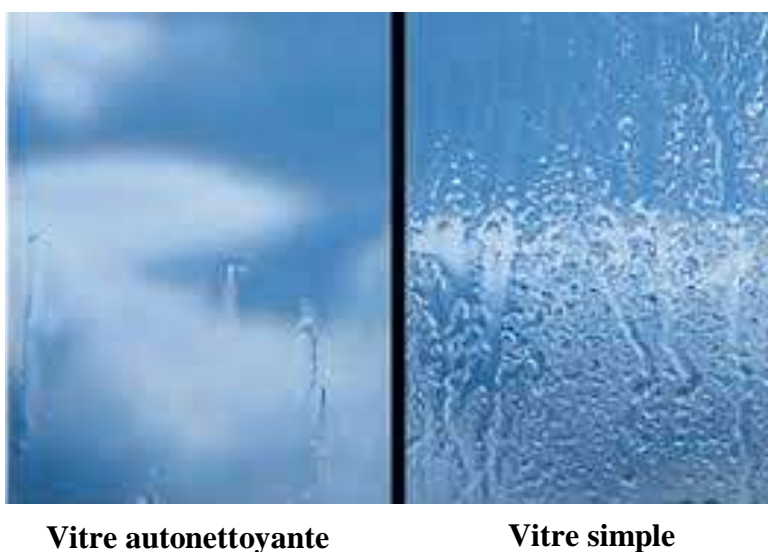


Figure II.8 : Transparences comparées d'un verre ordinaire et d'un verre autonettoyant

II-4-4-Revêtements anti-rélecteurs et interférentiels :

Cette technique réalise des revêtements interférentiels par déposition successive de couches minces ayant de bas et haut indices de réfraction. Selon l'épaisseur ($\sim \lambda/4$ à $\lambda/2$), la géométrie et le nombre des couches, il est possible d'obtenir des revêtements anti-reflets.

La société Schott applique des couches anti-rélectrices par dip-coating sur certains de leurs produits.

Elle applique aussi des couches interférentielles qui apportent un effet de couleur à certaines vitres, plusieurs couches minces de différentes épaisseurs sont également déposées par dip-coating.

La technique sol-gel utilisant des sols conventionnels de silice et de titane présente le désavantage que chaque couche doit être calcinée (densifiée) après déposition, ce qui augmente considérablement le temps et le coût de la production.

L'INM à Sarrebruck a développé des sols en y incorporant des nanoparticules cristallines fonctionnalisées dans des matrices qui sont polymérisables par irradiation UV.

II-5-Applications pour la synthèse de poudres :

L'obtention de poudres « par voie humide » se réalise classiquement à partir des cations contenus dans une solution liquide. Différentes méthodes sont utilisées seules ou combinaison : le sol-gel bien sûr, mais aussi la coprécipitation, la lyophilisation, le séchage par atomisation.

Dans la coprécipitation, différents composés sont précipités de la solution par un changement soudain du pH par l'addition d'une base ou d'un acide, des hétérogénéités au niveau moléculaire peuvent surgir en raison de la ségrégation pendant la précipitation, des hétérogénéités tant au niveau moléculaire qu'au niveau des tailles des cristaux élémentaires peuvent aussi se rencontrer dans le cas du séchage par atomisation.

Dans la technique sol-gel, l'homogénéité du mélange des précurseurs dans la solution est maintenue dans les produits finis, la solution est transformée en gel qui est ensuite transformé en poudre par décomposition.

Des agents complexants sont parfois ajoutés à la solution afin d'empêcher des précipitations durant la transition sol-gel. Il est évident que la stabilité de l'agent complexant avec les divers cations et dans une large gamme de pH est très importante.



Figure II.9 : Synthèse des poudres par voie Sol-Gel

II-6- Applications biomédicales et cosmétiques :

L'utilisation industrielle de la technique sol-gel pour des applications biomédicales constitue actuellement un marché en pleine expansion. Bien sûr, la part de marché des applications biomédicales est encore relativement modeste (2% en 2006) mais est appelé à avoir un taux moyen annuel de croissance à deux chiffres (15%).

Les applications biomédicales incluent les matériaux bio compatibles (verres bioactifs pour os artificiels), les « plombages » et antifissurants dentaires, les phosphates « bioactifs » (hydroxyapatite, $(\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2)$), des thérapies anti-cancer, l'encapsulation de cellules vivantes, délivrances d'actifs....

II-6-1-Délivrance d'actifs pour application cosmétique :

La société « Sol-Gel Technologies » a mis au point des crèmes solaires destinées à protéger des rayons UV. Ces crèmes sont formées d'une suspension aqueuse de petites billes de silice creuses (quelques microns environ) qui encapsulent le produit organique anti-UV.

Ces nanobilles servent de microréservoir qui évite que les molécules organiques, ou leurs produits de décomposition, pénètrent dans la peau provoquant ainsi des effets secondaires néfastes. Ces billes creuses en silice sont amorphes et inertes.

Pour information, la silice amorphe a été notamment approuvée par la FDA comme ingrédient inactif pouvant être utilisé en pharmacopée.

L'encapsulation peut être adaptée à de nombreux types de composés tels que

- les huiles : écrans solaires, rétinyl palmitate, trétinoïne dissoute, huiles occlusives ou non occlusives
- Solides insolubles : BPO, trétinoïne, pigments fluorescents ou non
- Composés solubles : acide azélaïque, hydroquinone, métronidazole, acide glycolique et acide salicylique

Il est bien possible que de nouveaux produits "sol-gel" se développent dans le domaine des cosmétiques.

Les procédés sol-gel s'ouvrent aussi à la biologie. Il est par exemple possible d'encapsuler au sein d'un gel de silice des structures biologiques assez volumineuses telles que des stéroïdes, des peptides, des enzymes, des levures, des cellules végétales ou des bactéries. L'enzyme conserve son activité biologique et se trouve protégée par la matrice de silice poreuse.

La « bioencapsulation » par voie sol-gel se développe donc actuellement afin de synthétiser des biocapteurs et même des bioréacteurs.

Des études récentes ont ouvert le sol-gel au domaine de l'immunologie. Des réactions antigène-anticorps ont pu être réalisées au sein de gels de silice permettant de réaliser des dosages biologiques, des tests sanguins ou de détecter la présence de parasites dans les eaux destinées à la consommation.

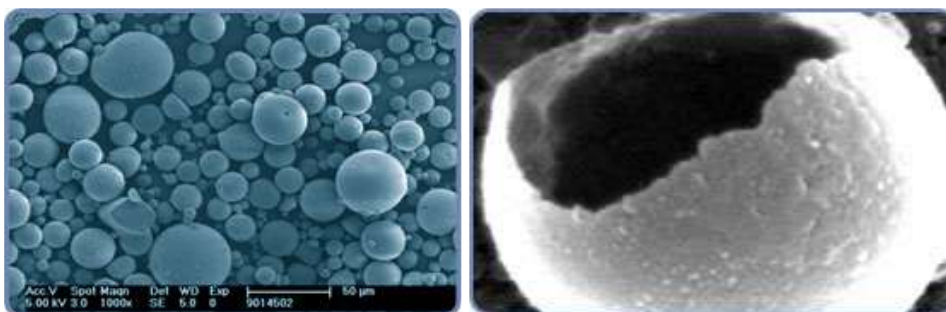


Figure II.10 : Nanobilles creuses de silice pour délivrance d'actif

II-6-2-Délivrance d'actifs pour application biomédicale :

La société Nanobiotix (France123) synthétise des médicaments anticancer particulièrement innovants qui permettra la destruction sélective de certaines cellules tumorales, le traitement du Glioblastome124(Le glioblastome ou gliomemalin est un cancer du cerveau, c'est une tumeur maligne du cerveau provoquée par une multiplication anarchique des cellules gliales,

cette anarchie se traduit dans le nombre des cellules mais aussi dans leur structure), en laissant intacts les tissus sains.

Cette société utilise un procédé sol-gel pour encapsuler les molécules actives, dont le principe de fonctionnement est : les « NanoBiodrugsTM » sont des nanoparticules de diamètre inférieur à 100 nanomètres, le cœur de chaque nanoparticule est un « NanoProdrug » sous une forme inactive qui est activée plus tard pour produire l'effet thérapeutique désiré.

La surface de la nanoparticule contient une identification spécifique appelée « Bioagent » qui permet un ciblage moléculaire spécifique vers les cellules tumorales. Après que ce « nanobiomédicament » se soit accumulé dans les tissus ciblés, une activation physique externe est appliquée.

Cette activation produit un effet thérapeutique local qui détruit les cellules cancéreuses. L'activation est réalisée via soit un champ magnétique semblable à celui d'une machine de MRI, soit par un laser (ou tout type d'ondes énergétiques). Ce mécanisme offre l'avantage d'un contrôle total de l'action thérapeutique.

Les avantages technologiques sont :

- L'activité spécifique qui permet la réduction d'effets secondaires.
- L'utilisation de molécules connues et naturelles pour éviter des problèmes toxicologiques.
- Une diffusion sans interférence avec le système immunitaire.
- Une thérapie de type « ON-OFF » dont l'efficacité est réglable in situ.

Cet exemple d'application de la technique sol-gel dans des biomédicaments est encore en cours d'évaluation (phase clinique).



Figure II.11 : Différentes formes pour applications biomédicale

II-7- Applications en électronique

Les céramiques oxydes métalliques sont largement utilisées en électronique, que ce soit pour leurs propriétés diélectrique, isolante, conductrice, supraconductrice, ferroélectrique...

II-7-1-Pérovskites :

La classe des oxydes pérovskites ferroélectriques sont particulièrement intéressantes pour leurs propriétés exceptionnelles : forte constante diélectrique, fort coefficient piézoélectrique, effet pyroélectrique, effet d'optique non linéaire.

Les techniques sol-gels sont particulièrement bien adaptées à cette famille de matériaux. Les mélanges des différents précurseurs en solution permettent une très grande homogénéité de composition et par conséquent, une grande homogénéité des structures et donc des caractéristiques du matériau final.

La présence de précurseur oligomérique ayant la bonne composition permet aussi l'abaissement des températures de cristallisation par rapport aux techniques partant de mélange de poudre. Un tel abaissement de température rend ces matériaux compatibles avec d'autres matériaux comme le silicium.

Enfin, les sols permettent de préparer par des techniques bien industrialisées des couches allant de quelques dizaines de nanomètres à quelques microns.

II-7-2-Diélectrique :

Les diélectriques intercouches isolants dans les puces sont un autre domaine de forte activité pour les sol-gels par le passé, mais aussi à fort potentiel pour le futur.

Les SOG (spin on glass) sont des solutions de précurseurs organométalliques, type sol-gel en général, déposées à la tournette pour préparer des couches minces principalement à base de SiO_2 afin d'isoler les pistes conductrices, en aluminium par exemple, dans les puces. Ces SOG sont utilisés industriellement depuis des années et c'est une technologie mature. Mais la silice a atteint ses limites pour les applications les plus pointues.

La diminution de la taille des puces a rendu nécessaire l'utilisation de métaux plus conducteurs que l'aluminium et d'avoir des couches isolantes de plus en plus fines, donc avec une constante diélectrique la plus faible possible.

Le passage de l'aluminium au cuivre dans certaines applications est déjà en cours. Par contre, pour le diélectrique isolant, la bataille fait rage entre les diverses solutions possibles, à base de résines ou à base d'oxyde métallique isolant, avec toutes les solutions intermédiaires typiquement hybrides.

Une classe particulière des matériaux sol-gel est étudiée plus spécifiquement pour cette application, ce sont les matériaux mésoporeux. Ils sont préparés par formulation de sol, de silice entre autres, avec des tensioactifs.

Selon la nature et le taux de tensioactifs, ces derniers forment des phases lyotropes qui structurent la phase organique et donc donnent au gel qui se forme dans cette phase une structure tridimensionnelle très précise en terme de taille, d'espacement et de forme des pores.

Une fois éliminée la phase contenant le tensioactif, et le gel bien séché et réticulé, il reste un matériau stable mécaniquement et ayant un taux de porosité bien déterminé. Or l'air qui constitue en fait la matière de ces pores est le matériau ayant la plus basse constante diélectrique possible, si bien que dans son ensemble, de telles couches peuvent avoir des permittivités bien inférieures à 2.

II-8- Applications dans le secteur horeca et agroalimentaire :

II-8-1-Revêtement de meubles de cuisine en aluminium :

Le revêtement « anti-traces » de doigts (Nanoxid, Belgique) pour l'ameublement en aluminium d'une cuisine s'effectue industriellement en vaporisant une solution sol-gel (Spray-Coating).

Le xérogel appliqué combine la dureté et la transparence du verre avec les avantages des laques organiques sans modifier la technique d'application. On peut créer des couches transparentes, dures et dont l'épaisseur ne varie qu'entre 1 et 3 μm , laissant la surface et la structure du métal visible.

Vu que l'épaisseur d'une couche sol-gel n'est que de 1 à 3 μm , contrairement aux 5 à 15 μm des laques polyuréthanes et aux 20 à 30 μm des laques 2K, les coûts peuvent être réduits.

Le milieu dans lequel cette opération se réalise est une cabine de peinture.

Le mode opératoire peut être résumé comme suit :

- Nettoyage approprié de la surface en aluminium
- Application au spray de la solution par des techniciens chevronnés. Il faut éviter d'appliquer des couches épaisses sinon des gouttes et des traînées apparaissent et des craquelures peuvent surgir lors de la cuisson et le coating peut se détacher du substrat.
- Cuisson des éléments laqués à 150°C – 170 °C pendant 15 à 30 minutes. Si la température est trop basse, des problèmes d'adhésion peuvent apparaître. Si la température est trop élevée, une mauvaise distribution de la couleur ou une décomposition des composants organiques peuvent arriver.
- Cuire à plus de 200°C doit être absolument évité car cela peut mener à la décomposition de certains pigments de couleurs et cela peut provoquer la formation de certaines amines aromatiques.

Cela peut aussi provoquer le décollage de la laque, la couche continue à se durcir après la cuisson, la dureté finale n'est atteinte qu'après quelques semaines. Le matériel d'application de la laque sol-gel peut être nettoyé à l'aide d'alcool ou d'acétone.

II-8-2-Revêtement de photoréacteurs en aluminium pour conservation des fruits et légumes en chambres froides :

La plupart des fruits et légumes doivent être stockés dans des chambres froides à atmosphère contrôlée, dans un gaz pauvre en CO₂, oxygène et éthylène pour une longue durée de conservation.

L'éthylène est une hormone de croissance pour les plantes, Il favorise également le mûrissement des fruits. Pour conserver fruits et légumes plus longtemps il est donc nécessaire d'éliminer l'éthylène.

Une alternative aux chambres froides à atmosphère contrôlée, très coûteuses pour les petits producteurs, consiste à oxyder complètement l'éthylène à 0°C dans un réacteur photocatalytique, où une peinture à base de nanocristaux de TiO₂ insérés dans une matrice poreuse est irradiée par des rayons UV. Cette matrice poreuse est obtenue par « sol-gel ».

Le revêtement photocatalytique, qui contient la poudre de TiO₂ dans un sol d'oxyde de silicium, est appliqué par spray-coating sur la tôle interne du réacteur.

Le recouvrement du cœur des réacteurs se fait pas voie sol-gel, à température ambiante, suivi d'un séchage modéré à 60°C.

Les étapes sont les suivantes :

- Dispersion de la phase active dans le solvant aqueux
- Addition précurseur sol-gel et additifs
- Déposition par spray
- Séchage modéré à 60°C.

II-9- Les aérogels isolants : des nanotechnologies au service des économies d'énergie :

Aspen Aérogels (USA) propose une nanotechnologie sol-gel qui offre un changement révolutionnaire dans le domaine de l'isolation thermique et de la conservation de l'énergie à un large éventail de marchés industriels et de consommation.

Le produit est un aérogel de silice et contient plus de 90% d'air. Il est vendu sous la forme de tapis flexible. Il est composé d'un aérogel de silice et est renforcé avec de l'ouate ou de la fibre de verre



Figure II.12 : Isolant flexible à usage industriel, commercial ou résidentiel

Le processus clé de cette innovation réside en un échange très rapide du solvant contenu dans le gel par du CO₂ supercritique. Des ondes de pression sont appliquées au CO₂ supercritique afin d'améliorer l'échange et l'évacuation du solvant de la solution mère dans les pores.

Le matériau qui en résulte possède d'imbattables propriétés isolantes.

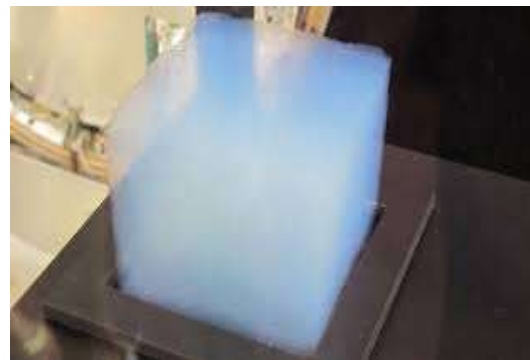


Figure II.13 : Différentes formes d'isolants industriels

REFERENCES

Références

1. Tawara. T, Suemune. S , Kumano H, Physica E :Low-dimensional systems and nanostructures, 13, 403 (2002)
2. Artemyer. M V , Woggon. U , Wannemacher. R, Jaschinski. H, Langbein. W, Nano letters. 1, 6, 309 (2001)
3. Banyai. L, Koch. S.W, World Scientific Publishing, Singapore (1993)
4. Ptatschek.V, Schmidt. T, Lerch. M, Müller. G, Spanhel. L, Emmerling.A , Fricke. J, Foitzik. A, Lang. E, Bunsenges. B. Phys. Chem, 102, 85 (1998)
5. Piléni. M.P, Adv. Funct.Mater. 11, 323 (2001)
6. Kayanuma. Y, Phys. Rev. B: covering condensed matter and materials physics, 38, 14 (1988)
7. Xu. L, Chen. K, Zhu. J, Chen. H, Huang. H, Xu. J, Huang. X, Super lattices and Microstructures, 29, 67 (2001)
8. Brinker C.J., Sherrer G.W., Sol-Gel Science, the Physic and Chemistry Sol-Gel Processing, Academic Press, San Diego, (1989).
9. LIVAGE. J, Chimie de la matière condensée, Académie des Sciences, Équipe de Chimie de la Matière Condensée (2002)
10. Bazine .A, Elaboration par sol-gel et caractérisation d'oxyde métallique (type : α -Fe₂O₃) aux propres photocatalytiques (2017).
11. Garcia. D, Fougeray. S, Garenc. P, Skaper. M.A, le verre en chimie douce, Centre européen de recherches et de formation aux arts (2011)
12. Hamam .A, Etude des propriétés physico-chimiques des oxydes de titane obtenus par voie sol-gel (2012).
13. Bounouira. F, Les gels, aspects théoriques et applications (2015).
14. Sébastien. S, Etudes électrochimiques de cinétiques de Polycondensation sol-gel et de la fractalité des xérogels (2007).
15. Benjamin. C, Nanostructuration par séparation de phases et cristallisation à faible température dans des oxydes amorphes élaborés par voie sol-gel (2019).

16. Benachour M.C, Elaboration et caractérisation des couches minces de TiO₂ dopées à l'erbium, à différentes températures et épaisseurs (2011).
17. Pierre .R, Les matériaux sol-gels pour l'électronique, l'actualité chimique (2002)
18. Shrawan J, Xuhua W, Hendrik F, sensor application of spray deposited ZnO films, 26th International Symposium on Industrial Electronics (2017)
19. Birch W, Corning, France (<http://www.solgel.com/Tutorials/tutframe.htm>)
20. Mennig M., Ouviera, D W, Schmidt H., Thin Solid Films, 351, 99 (1999)
21. Ouviera, D.W., Krug, H., Frantzen, A., Mennig, M., Schmidt, H., SPIE, 3136, 452 (1997)
22. Arfsten, N.J., Eberle, A., Otto, J., Reich, A., J. Sol-Gel Science and Technology, 8, 1099 (1997)